

Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins; application à la mise en oeuvre par soudure

Jean-Florent Lamethe

▶ **To cite this version:**

Jean-Florent Lamethe. Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins; application à la mise en oeuvre par soudure. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT : . tel-00008449

HAL Id: tel-00008449
https://theses.hal.science/tel-00008449

Submitted on 11 Feb 2005

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.

THESE DE DOCTORAT

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris VI- Pierre et Marie Curie

Spécialité :

Physico-Chimie des Polymères

Par

Jean-Florent LAMÈTHE

Sujet :

Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins ; Application à la mise en œuvre par soudure

Soutenue le 8 décembre 2004 devant le jury composé de

Mme F. BROCHARD	Professeur à Paris VI, Institut Curie	Présidente
Mme L. LEGER	Professeur à Paris-sud XI, Collège de France	Directrice de thèse
M. D. DELAUNAY	Directeur de recherche CNRS, Polytech'Nantes	Rapporteur
M. J.-F. GERARD	Professeur à l'INSA Lyon	Rapporteur
M. P. BEAUCHENE	Ingénieur de recherche, ONERA	Examinateur
M. C. CRETON	Directeur de recherche CNRS, ESPCI	Examinateur

« Les plus belles découvertes cesseraient de me plaire si je devais les garder pour moi. »

Sénèque

REMERCIEMENTS

Ce travail représente l'aboutissement de trois années de recherche, accomplies au sein de l'unité d'Etude et de Modélisation des Composites Organiques (EMCO) du Département Matériaux et Systèmes Composites (DMSC) de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA). Je tiens, en premier lieu, à remercier M. le Dr. Daniel Abbé, directeur du département et M. le Dr. Fabrice Boust, chef de l'unité EMCO pour avoir proposé ce sujet novateur, pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe et pour avoir financé ce travail.

Je suis très reconnaissant à M. le Professeur Jean-François Gérard, et M. le Dr. Didier Delaunay qui avec leur regard de spécialiste, chacun dans leur domaine, ont accepté de porter un regard critique sur ce travail qui fait appel à des compétences transversales. Je suis sensible également à l'honneur qui m'est fait par Madame le Professeur Françoise Brochard, d'accepter de présider ce jury. Je remercie vivement M. le Dr. Costantino Creton de sa présence dans le jury et de m'avoir initié à la science de l'adhésion des polymères lors de ses cours dispensés pendant mon DEA.

Je souhaiterais également exprimer ma sincère admiration et ma reconnaissance à Madame le Professeur Liliane Léger du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée du Collège de France. Elle a dirigé cette thèse pendant ces trois années et resté très présente malgré la difficulté due à l'éloignement géographique, tout en m'accordant une grande autonomie. Elle m'a aidé, lors de nos rencontres régulières, par ses grandes compétences théoriques, par sa clairvoyance scientifique et par sa précieuse expérience de la science de l'adhésion. Je la remercie également de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour la réalisation des premières expériences de clivage.

J'aimerais exprimer ma gratitude à M. le Dr. Pierre Beauchêne. Toujours disponible, il a co-encadré ma thèse à l'ONERA et a été un appui de taille grâce à ces talents multiples en physique, en électronique, en informatique… C'est avec respect que je le remercie de m'avoir accordé sa confiance, de m'avoir laissé une autonomie importante, tout en étant présent quotidiennement au travers de nos enrichissantes discussions. J'apprécie toujours de me replonger trois ans en arrière et de revoir les différentes étapes franchies ensemble depuis le début de ma thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Michel Bejet, pilier du bureau d'études du département DMSC, sans qui le nouveau dispositif de soudage, dont provient une grande partie des résultats de ce travail, n'aurait pas vu le jour. Non avare de son temps, il a l'art de transformer une idée dessinée sur un bout de papier en une réalisation concrète.

Je tiens à remercier également M. le Dr. Frédéric Léonardi du Laboratoire de Physique de Matériaux Industriels de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. J'ai découvert dans ce laboratoire, dirigé par M. le Professeur Gérard Marin, un univers dans lequel tout le monde parle en « G', G'' ». L'aide de Frédéric Léonardi et son savoir-faire ont permis la réalisation d'expériences de qualité dans le temps relativement court, imparti à chacun de mes séjours, qui m'ont permis aussi de renouer avec le Béarn.

Je suis également reconnaissant envers M. le Dr. Nicolas Carrère, avec qui j'ai partagé quelques souvenirs américains, de son aide pour la modélisation mécanique du test de clivage avec Zebulon.

Les représentants des sociétés partenaires de ce projet ont témoigné leur intérêt pour ce travail : Mme Carole Coiffier-Colas de Dassault Aviation, Mme Hélène Sibois d'Eurocopter et M. Jacques Cinquin d'EADS-CCR. Je les en remercie.

Mes remerciements s'adressent également aux bibliothécaires de l'ONERA, par les mains desquelles est passée la très grande majorité des articles référencés dans ce travail. Je voudrais, en particulier, remercier Mme Chantal Appriou pour son dévouement et pour sa gentillesse.

Je voudrais également exprimer toute ma sympathie aux chercheurs rencontrés, avant mon doctorat, qui m'ont donné le goût de la recherche et encouragé dans cette voie. M. le Professeur Jean-Louis Halary et M. le Dr. Antoine Chateauminois ont dirigé mon stage de DEA au laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire (PCSM) à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie de la Ville de Paris (ESPCI). M. le Dr. Chris DeArmitt a encadré un stage de « Master of Sciences » à l'Institut de Chimie de Surface de Stockholm en Suède.

Merci également à Jean-Claude Daux pour son soutien à la résolution de problèmes techniques, et pour me tenir informé des dernières nouvelles du département. Merci au Dr. Jacques Ancelle, chimiste et spécialiste de la DSC dans le département. Merci à Patrick Caro pour sa participation au montage du dispositif expérimental et pour les nombreuses modifications et retouches apportées.

J'ai eu le plaisir également de partager des moments de convivialité avec les membres du département, Dr. Georges Désarmot, Dr. Christian Marais, Dr. David Lévêque, Dr. François-Henri Leroy, Dr. Chris Ewels, Cédric Huchette, Anne Mavel, Philippe Nuñez, Isabelle Daulny, Edouard Flavin, Bertrand Laine, Monique Raffestin, Dr. Roger Valle… Je n'oublie pas également Raul Arenal de la Concha, doctorant du Laboratoire d'Etudes des Microstructures (LEM) de la même année et voisin de couloir pour nos discussions tardives et au Dr. Mathieu Fèvre, devenu temporairement américain, et maintenant embauché au LEM.

Que toute ma famille, mes parents, ma sœur jumelle, mes amis, Marie-Pierre, reçoivent ma plus grande reconnaissance pour leur soutien constant et leurs conseils avisés tout au long de ce travail. Je regrette la disparition de ma grand-mère qui, à peu de mois près, n'aura pas pu assister à la soutenance de ma thèse.

RESUME

Cette étude a permis d'améliorer la compréhension des principaux phénomènes (interdiffusion et cristallisation) impliqués dans l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins (PEEK ou PPS renforcés de fibres de carbone). Elle peut permettre d'optimiser le procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu. L'utilisation d'un nouveau dispositif expérimental de soudage a permis de découpler les paramètres du procédé (temps, température, pression) et d'explorer leurs effets sur la qualité des assemblages réalisés, évaluée par clivage en coin. Les cinétiques de cristallisation, dans des conditions similaires aux essais de soudage, ont été déterminées expérimentalement puis modélisées. Les temps de relaxation des polymères ont été caractérisés par rhéologie pour évaluer les cinétiques d'interdiffusion. Finalement, l'évolution de la température d'interface lors du procédé a été étudiée expérimentalement et modélisée pour expliquer les différences d'énergie d'adhésion mesurées.

ABSTRACT

This study contributes to a better understanding of the main phenomena (healing and crystallisation) that are involved in the adhesion of semi-crystalline thermoplastic composites (PEEK or PPS carbon fibre reinforced composites). It can be useful to optimise the thermoplastic tow placement process. A new experimental welding device has made possible to separate process parameters such as time, temperature and pressure, and to explore its effects on welded sample quality, which was measured by wedge test (DCB). Crystallisation kinetics under the same processing conditions were investigated experimentally and then were modelled. Polymer relaxation times were characterised by rheology to evaluate healing kinetics. Finally, interface temperature evolution during the process was studied experimentally and was modelled in order to explain measured adhesion energy differences.

REMERCIEMENTS V

RESUME VII

ABSTRACT VII

INTRODUCTION 1

1. INTRODUCTION A L'ADHESION DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS 5

1.1 Généralités sur les polymères 5

1.2 Les polymères à l'état liquide 6
1.2.1 Statistique d'une chaîne *6*
1.2.2 La théorie de la reptation *7*
1.2.3 La viscoélasticité linéaire *10*
1.2.3.1 Généralités 10
1.2.3.2 Le principe de superposition temps-température 11
1.2.3.3 Modélisation phénoménologique de la zone terminale 12
1.2.3.4 Evaluation de la viscosité et complaisance limite 13

1.3 Les polymères à l'état solide 13
1.3.1 Les polymères amorphes *13*
1.3.2 Les polymères semi-cristallins *14*
1.3.2.1 Structure des polymères semi-cristallins 14
1.3.2.2 La cristallisation d'un polymère 15
1.3.2.3 La fusion des polymères 15
1.3.2.4 Cinétique de cristallisation 16

1.4 Mécanique de la rupture des polymères 19
1.4.1 Rappels généraux sur la mécanique des matériaux polymères *19*
1.4.2 Approche énergétique : Griffith et Williams *20*
1.4.3 Approche locale *21*
1.4.4 Forme et taille de la zone plastique : le modèle de Dugdale *22*
1.4.5 Modèles de rupture avec craquelures d'un polymère amorphe *24*
1.4.5.1 Description des craquelures 24
1.4.5.2 Le modèle de Brown 24
1.4.5.3 Rupture par désenchevêtrements 26

1.5 Adhésion des polymères 27
1.5.1 Adhésion de deux polymères incompatibles avec des agents à l'interface *27*
4.1.1.1 L'extraction des chaînes. 28
4.1.1.2 La scission des chaînes. 29
4.1.1.3 Rupture de l'interface avec apparition de craquelures 29
1.5.2 Adhésion des polymères semi-cristallins avec un agent à l'interface *30*
1.5.3 Cas de l'auto-adhésion ou de la soudure des polymères *31*

1.5.3.1 Soudure dans le cas des polymères amorphes 31
1.5.3.2 Soudure dans le cas des polymères semi-cristallins 33

1.6 Conclusions 35

2. CONTEXTE INDUSTRIEL : ETAT DE L'ART SUR L'EMPILEMENT AVEC SOUDAGE ET CONSOLIDATION EN CONTINU 37

2.1 Rappels sur les différentes méthodes de soudage 38
2.1.1 Le soudage avec chauffage en volume 38
2.1.2 Le soudage avec chauffage par friction 38
2.1.3 Le soudage avec chauffage électromagnétique 39
2.1.4 Le soudage en deux étapes 39

2.2 Le procédé d'empilement par soudage et consolidation en continu 40
2.2.1 Principe du procédé et variantes technologiques 40
2.2.2 Les matériaux utilisés 41

2.3 Description des mécanismes impliqués dans ce procédé 42
2.3.1 Le contact intime 43
2.3.2 La cicatrisation (« healing ») 43
2.3.3 Les modèles couplés 44
2.3.4 Phénomènes annexes 45
2.3.4.1 Dégradation thermique du polymère 45
2.3.4.2 La consolidation et la présence de porosités 45

2.4 Etude thermique dans le procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu 46
2.4.1 Modélisation thermique 46
2.4.2 Validation des modèles par des mesures expérimentales 47
2.4.3 Optimisation des conditions thermiques et de soudage en fonction de certains paramètres du procédé 48
2.4.4 Corrélation entre histoire thermique et qualité du soudage 48

2.5 Contraintes résiduelles 49

2.6 Conclusions 50

3. MATERIAUX ETUDIES ET TECHNIQUES EMPLOYEES 53

3.1 Les matériaux étudiés 53
3.1.1 Le poly-éther-éther-cétone (PEEK) 53
3.1.1.1 Propriétés moléculaires 54
3.1.1.2 Morphologies cristallines 54
3.1.1.3 Caractéristiques thermiques 55
3.1.1.4 Cristallisation 58
3.1.1.5 Propriétés mécaniques 61
3.1.1.6 Dégradation 61
3.1.2 Le composite à matrice PEEK renforcée de fibres de carbone 63
3.1.2.1 Caractéristiques générales 63
3.1.2.2 Caractéristiques thermiques 64

3.1.2.3 Cristallisation 65
3.1.2.4 Propriétés mécaniques 66
3.1.2.5 Dégradation 67
3.1.3 Le polyamide 12 (PA12) *68*
3.1.3.1 Caractéristiques générales 68
3.1.3.2 Caractéristiques thermiques et de cristallisation 68
3.1.3.3 Caractéristiques mécaniques 69
3.1.4 Le poly(sulfure de phénylène) (PPS) et le composite PPS renforcé de fibres de carbones *69*
3.1.4.1 Caractéristiques générales 69
3.1.4.2 Caractéristiques thermiques 69
3.1.4.3 Cristallisation 71
3.1.4.4 Dégradation 72
3.1.4.5 Caractéristiques mécaniques 72

3.2 Techniques employées 73
3.2.1 Dispositifs expérimentaux de soudage *73*
3.2.1.1 Elaboration des éprouvettes pour des temps longs 73
3.2.1.2 Cahier des charges du dispositif expérimental de soudage pour des temps courts 73
3.2.1.3 Description du dispositif expérimental de soudage aux temps courts 74
3.2.1.4 Caractéristiques techniques du dispositif expérimental de soudage 77
3.2.1.5 Elaboration d'une éprouvette dans des conditions de soudage court 79
3.2.1.6 Autres fonctionnalités du dispositif développé 81
3.2.2 Caractérisation mécanique de l'adhésion par le test de clivage en coin *83*
3.2.2.1 Choix du clivage en coin 83
3.2.2.2 Principe du test du clivage en coin 84
3.2.2.3 Calcul de l'énergie stockée dans les bras 85
3.2.2.4 Détermination du module de flexion 88
3.2.3 Caractérisation thermique *89*
3.2.3.1 Caractéristiques thermiques des matériaux : analyse par DSC 89
3.2.3.2 Détermination des températures de surfaces 90
3.2.3.3 Détermination des températures d'interfaces 91
3.2.4 Caractérisation optique de la cristallisation *91*
3.2.5 Caractérisation rhéométrique des temps de relaxation *91*

3.3 Conclusions 93

4. RESULTATS EN TERMES D'ADHESION 95

4.1 Adhésion dans le cas de conditions isothermes 95

4.2 Adhésion des interfaces de polymères semi-cristallins en fonction des paramètres de mise en oeuvre 96
4.2.1 Influence de la température de préchauffage des fours pour le PEEK *97*
4.2.2 Influence du temps de maintien du four IR pour le PEEK *97*
4.2.3 Autres polymères semi-cristallins étudiés *99*
4.2.3.1 Le sulfure de polyphénylène (PPS) 99
4.2.3.2 Le Polyamide 12 101

4.3 Effets des paramètres temps et températures sur l'auto-adhésion de composites renforcés de fibres de carbone. 101
4.3.1 Différence entre le composite APC2 et Tifline (PEEK) 101
4.3.2 Influence de la température des fours haut et bas 102
4.3.2.1 Cas du composite PEEK renforcé de fibres de carbone 102
4.3.2.2 Cas du composite PPS renforcé de fibres de carbone 103
4.3.3 Influence de l'épaisseur de l'échantillon composite 104
4.3.3.1 Influence de la température du four IR 105

4.4 Effets liés à la pression 106
4.4.1 Délai d'application de la pression dans le cas de polymères semi-cristallins 106
4.4.1.1 Cas du poly-éther-éther-cétone 106
4.4.1.2 Autres polymères semi-cristallins 108
4.4.2 Date d'application de la pression pour le composite PEEK renforcé de fibres de carbone 110
4.4.3 Durée d'application de la pression. 111
4.4.3.1 Expériences sur les polymères purs 111
4.4.3.2 Expériences sur le PEEK renforcé de fibres de carbone. 112

4.5 Conclusions 113

5. ETUDE THERMIQUE DE L'INTERFACE 115

5.1 Mesures expérimentales de la température d'interface lors du soudage 115
5.1.1 Température de l'interface de soudure pour des polymères semi-cristallins 115
5.1.1.1 Cas du PEEK 115
5.1.1.1 Cas du PA12 118
5.1.2 Influence des paramètres procédé 119
5.1.2.1 Influence de la température des fours côtés 119
5.1.2.2 Influence du temps de maintien 121
5.1.2.3 Influence de la trempe à l'eau 123

5.2 Refroidissement de la surface du PEEK par pyrométrie 124
5.2.1 Thermoplastiques semi-cristallins fixés sur une plaque de cuivre à l'aide d'un adhésif double face 124
5.2.2 Composites thermoplastiques semi-cristallins fixés sur une plaque de cuivre à l'aide d'un adhésif double face 128
5.2.3 Thermoplastiques collés directement sur une plaque en aluminium 130
5.2.3.1 Cas du Poly-éther-éther-cétone (PEEK) 130
5.2.3.2 Cas du Poly(sulfure de phénylène) 136
5.2.4 Composites thermoplastiques collés directement sur une plaque en aluminium 136

5.3 Conclusions 137

6. ETUDE LA MOBILITE DES CHAINES MACROMOLECULAIRES PAR RHEOLOGIE 139

6.1 Comportement rhéologique des polymères semi-cristallins étudiés 139
6.1.1 Cas du poly-éther-éther-cétone (PEEK) 139
6.1.2 Cas du sulfure de polyphénylène (PPS) 142

6.2 La cristallisation : phénomène limitant la fenêtre d'exploration des mesures rhéologiques.....143

6.3 Comportement des thermoplastiques semi-cristallins étudiés vers les fréquences les plus basses.....145
6.3.1 Cas du poly-éther-éther-cétone (PEEK).....145
6.3.2 Cas du sulfure de polyphénylène (PPS).....147

6.4 Détermination de la viscosité limite h_0 et de la complaisance élastique limite J_e^0 148
6.4.1 Détermination de la viscosité limite h_0.....148
6.4.1.1 Cas du polyéther-éther-cétone (PEEK).....148
6.4.1.2 Cas du sulfure de polyphénylène (PPS).....150
6.4.2 Détermination de la complaisance élastique limite J_e^0 151

6.5 Détermination de la distribution des temps de relaxation 151
6.5.1 Utilisation du modèle simple de Maxwell généralisé.....151

6.6 Comparaison des courbes expérimentales avec les courbes simulées à l'aide de modèles moléculaires.....154

6.7 Conclusions.....155

7. MODELISATION ET DISCUSSION..... 157

7.1 Introduction.....157

7.2 Rôle de la cristallisation dans le phénomène d'adhésion 158

7.3 Rôle de la recristallisation depuis l'état fondu dans le phénomène d'adhésion 160

7.4 Modélisation thermique 162
7.4.1 Géométrie du problème.....162
7.4.2 Mise en équations du problème.....162
7.4.2.1 Approche simplifiée.....162
7.4.2.2 Modèle avec prise en compte de la cristallisation 163
7.4.2.3 Cinétique de cristallisation lors de refroidissements rapides 164
7.4.2.4 Méthodes de résolution 165
7.4.3 Conditions aux limites.....166
7.4.3.1 Cas d'un échantillon collé directement sur l'aluminium, chauffé par le four IR puis refroidi naturellement.....166
7.4.3.2 Cas d'un échantillon collé avec l'adhésif sur le cuivre, chauffé par le four IR puis refroidit naturellement 167
7.4.3.3 Conditions aux limites pour une éprouvette lors du soudage.....168
7.4.3.4 Coefficients des conditions aux limites.....168
7.4.4 Sensibilité des différents paramètres du modèle 171
7.4.4.1 Echantillon fixé directement sur l'aluminium.....171
7.4.4.2 Echantillon collé à l'aide d'un adhésif double face sur le cuivre.....177
7.4.4.3 Interface d'un échantillon de matrice PEEK lors du refroidissement.....178
7.4.4.4 Cas du composite.....179
7.4.5 Validation du modèle.....183
7.4.5.1 Essais sur les échantillons fixés directement sur l'aluminium 183

7.4.5.2 Essais sur les échantillons collés à l'aide de l'adhésif double face 185
7.4.5.3 Mesures avec un thermocouple pendant le soudage 188

7.5 Interprétation des résultats d'adhésion avec les courbes de thermique 189
7.5.1 Discussion des résultats d'adhésion obtenus sur les thermoplastiques semi-cristallins 189
7.5.2 Explication des résultats d'adhésion obtenus sur les composites 193

7.6 Fenêtre des paramètres du procédé 198

7.7 Conclusions 200

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 203

RÉFÉRENCES 207

INTRODUCTION

L'utilisation de matériaux composites à matrice organique dans l'industrie aéronautique s'impose progressivement comme l'illustrent les futurs avions commerciaux (50% en poids pour le Boeing 7E7, 20 % en poids dans l'Airbus A 380 et l'Airbus A 350). En effet, ces matériaux permettent un gain de poids et une réduction des problèmes de corrosion par rapport à des pièces fabriquées avec des matériaux métalliques. Actuellement, les pièces en composites sont limitées aux structures secondaires mais les nouvelles perspectives d'application visent les structures primaires telles que les parties de fuselage ou les ailes dont la taille et la complexité augmentent. Les procédés de mise en forme utilisés actuellement (par autoclave par exemple) ne permettent pas la fabrication de telles pièces avec des coûts de production raisonnables. Les procédés de mise en œuvre en continu semblent être une solution pour pallier ce problème et particulièrement l'empilement avec soudage et consolidation en continu. Le principe de ce procédé consiste à ajouter progressivement un nouveau pli de préimprégné de composites thermoplastiques semi-cristallins par fusion locale de la matrice. La qualité de la pièce finale dépend fortement de l'adhésion entre les deux préimprégnés composites thermoplastiques assemblés et de la disparition des interfaces successives. Les polymères utilisés pour ce type de composites sont semi-cristallins car leurs propriétés thermo-mécaniques sont meilleures que celles des polymères amorphes.

Cependant, les pièces actuellement élaborées avec ce procédé possèdent des propriétés mécaniques inférieures à celles fabriquées par autoclave. Cette différence est attribuée à une mauvaise maîtrise de l'étape de soudage. L'adhésion du nouveau préimprégné composite n'est pas maximale et pas toujours reproductible. Le besoin d'une compréhension approfondie des mécanismes physiques activés thermiquement à l'origine de cet assemblage, c'est-à-dire l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins se fait donc sentir.

L'adhésion de deux polymères amorphes, étudiée depuis les années 1980, a suscité l'intérêt de nombreux travaux [1-9] et est actuellement bien comprise. Le phénomène d'interdiffusion des chaînes macromoléculaires de part et d'autre de l'interface, modélisé par la théorie de la reptation de De Gennes[10] permet la réparation de l'interface. L'influence de la structure moléculaire des chaînes macromoléculaires (longueur des chaînes, masse entre

enchevêtrements…) sur l'efficacité de la tenue de l'interface a été clairement démontrée[9]. En revanche, les études sur l'adhésion de deux polymères semi-cristallins sont plus récentes et moins nombreuses [11-23]. La cristallisation interagit avec l'interdiffusion et son rôle n'est pas clairement établi. D'autre part, les fenêtres de temps explorées dans ces différentes études ne sont pas représentatives des conditions industrielles où les temps nécessaires pour souder sont de l'ordre de quelques secondes et même inférieures à la seconde dans le cas du procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu. Certains auteurs [24-29] ont abordé la problématique de l'adhésion de composites polymères semi-cristallins en travaillant directement sur l'optimisation des paramètres du procédé d'empilement avec soudage en continu. Leur démarche présente l'avantage de travailler directement sur une machine industrielle. Cependant, elle ne permet pas une indépendance et une fenêtre d'exploration très large des variables physiques (temps, température, pression) pilotant les phénomènes d'adhésion. Ces auteurs se sont intéressés à mesurer les propriétés mécaniques globales de pièces fabriquées, sans quantifier l'adhésion d'une seule interface de deux plis de préimprégnés. En effet, les pièces sont constituées d'un empilement de plusieurs couches de préimprégnés et l'histoire thermique du matériau est complexe du fait des déposes successives qui réchauffent le matériau. L'objectif de ce travail est d'identifier les paramètres physiques pertinents pour étudier l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins, puis de comprendre l'effet des différents mécanismes et tout particulièrement la cristallisation, et d'évaluer l'effet d'une histoire thermique relativement simple pour estimer le temps minimum nécessaire à une réparation optimale de l'interface.

Le premier chapitre introduit les notions nécessaires à la compréhension de l'adhésion des polymères semi-cristallins. Celle-ci intervient dans de nombreux procédés de soudage de matériaux composites. Le chapitre 2 présentera l'état de l'art de ces procédés en insistant plus particulièrement sur l'empilement avec soudage et consolidation en continu.

Le chapitre suivant est consacré à une présentation détaillée des matériaux étudiés et les techniques expérimentales employées. Nous décrirons en particulier de façon détaillée le dispositif expérimental de soudage développé spécifiquement pour cette étude, ses caractéristiques techniques et les possibilités qu'il offre.

La démarche a consisté ensuite à montrer l'influence des différents paramètres procédés sur la qualité de la tenue mécanique de l'interface d'éprouvettes fabriquées à l'aide du dispositif expérimental de soudage dans le chapitre 4. Afin de comprendre plus précisément, les phénomènes interfaciaux, nous avons étudié la thermique de l'interface. Les résultats pour différentes valeurs des paramètres procédé sont regroupés au chapitre 5 et montrent clairement l'incidence des procédés de cristallisation sur la température de surface. Une étude des cinétiques de cristallisation en fonction des conditions d'essais a donc été conduite. Enfin, au chapitre 6, nous présenterons les résultats de mesures rhéologiques conduites afin de caractériser les temps de relaxation des matériaux, qui sont directement liés à la mobilité moléculaire des macromolécules et donc aux cinétiques d'interdiffusion.

En se basant sur une modélisation thermique de l'ensemble du procédé, présentée au chapitre 7, nous avons pu cerner l'origine des différences d'énergies d'adhésion mesurées pour les interfaces de polymères semi-cristallins et leurs composites associés, pour une gamme de paramètres du procédé. Le rôle de la cristallisation est mis en évidence comme phénomène bloquant l'interdiffusion. Finalement, nous avons construit une carte des paramètres procédé pour obtenir une adhésion maximale, utile pour optimiser les procédés industriels de soudage.

Nous concluons ce mémoire en résumant les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail et utiles à l'amélioration de la compréhension de l'adhésion des composites thermoplastiques semi-cristallins.

CHAPITRE I

1. INTRODUCTION A L'ADHESION DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

L'objet de ce chapitre est d'introduire toutes les notions indispensables à la compréhension des phénomènes d'adhésion des composites à base de polymères semi-cristallins. Les phénomènes physiques sont directement liés au polymère lui-même et non aux fibres qui le renforcent. En conséquence, nous ne détaillerons pas dans ce chapitre les aspects liés aux matériaux composites. Pour plus d'informations sur les propriétés et comportements des matériaux composites, on pourra se reporter à Hull et Clyne[30]. Après une brève présentation de la façon dont sont constituées les macromolécules, nous aborderons les matériaux polymères à l'état fondu, c'est-à-dire lorsque la mobilité des chaînes est importante. La théorie de la reptation permet de décrire correctement cette mobilité lorsque les macromolécules sont suffisamment longues pour être enchevêtrées. Nous aborderons l'état solide en insistant sur les spécificités liées aux polymères semi-cristallins comparativement aux polymères amorphes. Quelques rappels de la mécanique de la rupture des polymères nous permettront d'aborder l'adhésion des polymères. Les études sur l'adhésion entre polymères incompatibles en présence d'un agent d'interface ont permis d'identifier les mécanismes physiques développés à l'interface et responsables de l'adhésion. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée au cas précis de l'auto-adhésion des polymères, c'est-à-dire à la soudure des polymères. Nous traiterons le cas des polymères amorphes, puis nous délimiterons le cadre de cette étude, axée sur la soudure de polymères semi-cristallins.

1.1 GENERALITES SUR LES POLYMERES

Un polymère comme l'explique son étymologie grecque est constitué de molécules comprenant un nombre important de même entité chimique. Les motifs élémentaires, les monomères sont associés par des liaisons covalentes pour former des macromolécules. Dans notre cas, les macromolécules étudiées sont des homopolymères, c'est-à-dire que les entités

chimiques sont toutes identiques, neutres et enchaînées de façon linéaire. Si les macromolécules sont constituées de plusieurs monomères différents, on parle de copolymères. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons à la famille des polymères thermoplastiques qui présentent une phase liquide à haute température. Les polymères sont constitués de macromolécules de taille différente. Ils sont ainsi définis par la distribution de masse caractérisée par les moyennes appelées masse molaire moyenne en nombre et en poids :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i n_i} \qquad \text{et} \qquad M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \tag{1. 1}$$

où N_i est le nombre total de molécules de masse M_i dans l'échantillon.

On définit également l'indice de polydispersité I, qui caractérise la largeur de la distribution :

$$I = \frac{M_w}{M_n} \tag{1. 2}$$

1.2 LES POLYMERES A L'ETAT LIQUIDE

1.2.1 Statistique d'une chaîne

Une chaîne seule idéale peut être représentée comme une succession de segments, de longueur a et capables d'adopter de manière équiprobable toutes les orientations dans l'espace de manière indépendante les unes des autres, Figure 1. 1. La chaîne de polymère suit alors une statistique gaussienne[31,32]. On définit la longueur du vecteur bout-à-bout, R_0:

$$\left\langle R_0^2 \right\rangle = Na^2 \tag{1. 3}$$

où a est la longueur d'un monomère, N le nombre de monomères de la macromolécule.

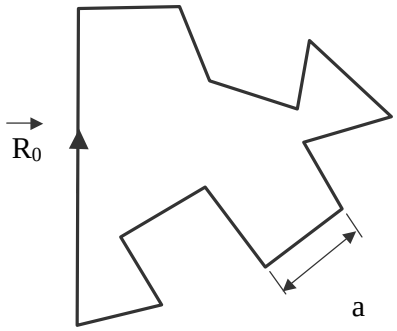


Figure 1. 1 : Représentation de la chaîne gaussienne

Toutefois, pour une chaîne réelle, les contraintes dues aux orientations des liaisons chimiques, si elles ne changent pas la loi d'échelle liant le vecteur bout-à-bout, imposent des distances plus grandes à la chaîne non perturbée. La distance quadratique moyenne devient :

$$\left\langle R^2 \right\rangle_r = C_\infty N a^2 \qquad (1.\ 4)$$

où C_∞ est le rapport caractéristique de la chimie du polymère, qui rend compte de la rigidité locale de la chaîne.

On peut ramener la présentation de la chaîne réelle à celle de la chaîne idéale sans contrainte en admettant que la première est constituée de Ñ maillons de longueur b tels que : Ñ= N/ C_∞ , avec b= C_∞a. On retrouve bien que $\left\langle R^2 \right\rangle_r$ =Na^2 et que la longueur totale est Ñb=Na. On appelle b la longueur de Kuhn[31,32]. On définit le rayon de giration de la chaîne, Rg, comme la racine carrée moyenne entre toutes les paires de segments de la chaîne :

$$\left\langle R_g^2 \right\rangle = \frac{1}{6}\tilde{N} b^2 \qquad (1.\ 5)$$

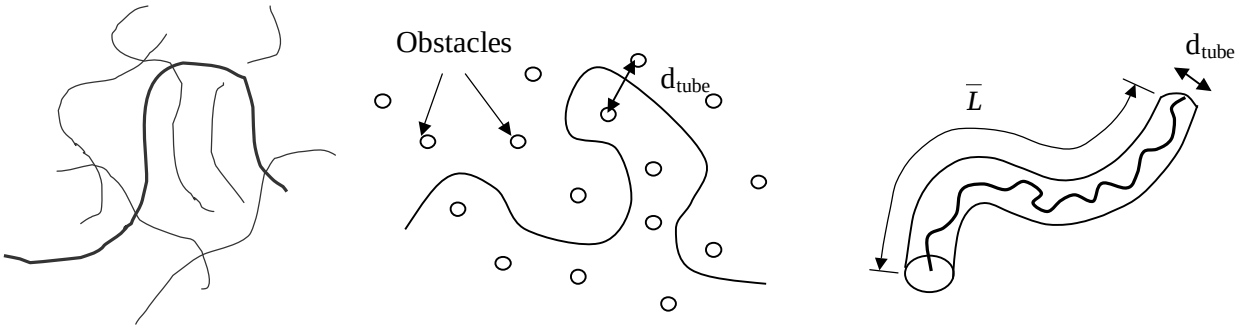
Dans la réalité, en phase liquide, les chaînes sont interpénétrées les unes dans les autres. En effet, en admettant la validité de l'approche gaussienne, le volume dans lequel s'inscrit une chaîne, $R_0^3 \sim N^{3/2}a$ est beaucoup plus grand que le volume occupé par les monomères de cette chaîne. Pour assurer l'empilement compact des monomères, plusieurs chaînes pénètrent dans le volume balayé par une chaîne. En réalité, les chaînes ne peuvent ni se traverser, ni traverser d'autres chaînes. Cependant, l'écrantage des intéractions intra-chaînes par les intéractions inter-chaînes autorise la conformation gaussienne dans le fondu comme montré par Flory [31] et vérifié expérimentalement par Cotton et coll. [33].

1.2.2 La théorie de la reptation

Les mouvements des chaînes dans un fondu sont contraints par la présence des autres chaînes puisque les chaînes ne peuvent se traverser mutuellement. Localement, des mouvements diffusifs browniens des monomères sont libres, mais lorsque l'excursion est suffisamment grande, ces mouvements deviennent bloqués par les autres chaînes. La théorie de la reptation introduite par de Gennes[10] prend en compte cette notion de manière simplifiée. Dans une première approche, la chaîne est entourée d'obstacles fixes. Puis, dans le fondu, on prend en compte l'effet moyen des centres des chaînes, les obstacles sont alors fixes et distants de $N_e^{1/2}$a. Il postule un mouvement de la chaîne fortement anisotrope : les mouvements latéraux, perpendiculaires à l'axe local de la chaîne sont limités, tandis que ceux le long du contour de la chaîne sont libres. On peut alors se représenter la chaîne comme piégée dans un tube de diamètre $d_{tube,}$ Figure 1. 2b. Dans cette vision due à Edwards [34], d_{tube} est équivalent à la distance entre deux enchevêtrements successifs, séparé par N_e monomères, soit :

$$d_{tube} = N_e^{1/2} a \qquad (1.\ 6)$$

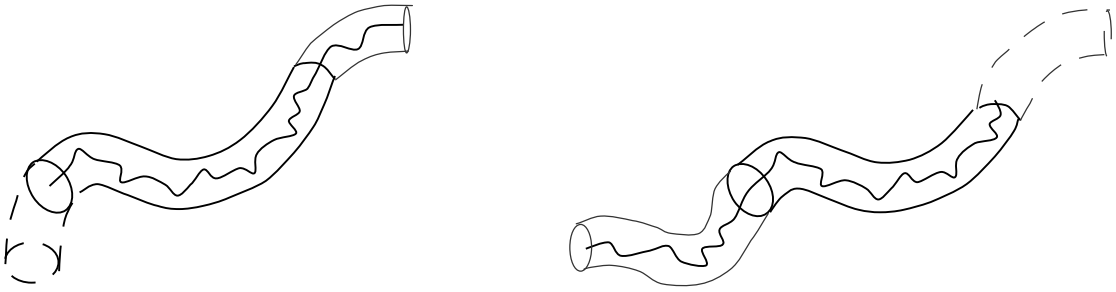
où a est la taille d'un segment (un « monomère ») et N_e le nombre de monomères entre enchevêtrements.



(a) (b) (c)

Figure 1. 2 : Le modèle de la reptation : (a) chaînes enchevêtrées dans le fondu, (b) contraintes topologiques des chaînes voisines limitant le mouvement de la chaîne, (c) géométrie du tube où est limité le mouvement de la chaîne

Le mouvement de la chaîne est associé aux déplacements de certains défauts le long de celle-ci. La chaîne se déplace par un mouvement de va-et-vient dans son tube. Lorsqu'un bout de chaîne atteint une extrémité du tube, elle peut choisir un chemin au hasard, créant ainsi une nouvelle portion de tube qui correspondent aux contraintes topologiques dans les nouvelles régions explorées. A son autre extrémité, la chaîne en se dégageant abandonne une partie du tube, Figure 1. 3a. Pour des temps longs la chaîne renouvelle entièrement son tube.



(a) (b)

Figure 1. 3 : Etapes successives du déplacement d'une chaîne dans un fondu ; (a) la chaîne initialement confinée dans un tube se déplace à droite, explore de nouvelles zones et abandonne une partie du tube (b) la chaîne se déplace vers son autre extrémité

Le mouvement global de la chaîne est une diffusion unidimensionnelle le long de l'axe curvilinéaire de la chaîne; elle est pilotée par le coefficient de diffusion curvilinéaire le long du tube, D_{tube} :

$$D_{tube} = \frac{k_B T}{N\zeta} \propto N^{-1} \qquad (1.\ 7)$$

Dans cette expression, k_B est la constance de Boltzmann, T la température. N désigne le nombre de monomères de la chaîne et ζ le coefficient de frottement monomère-monomère.

Pour s'échapper du tube initial, le centre de gravité de la chaîne doit parcourir une distance quadratique moyenne égale à L, la longueur du tube, ce qui prend le temps t_{rep}. Ainsi, on a[35] :

$$L^2 = 2D_{tube}t_{rep} \quad (1.\ 8)$$

ou bien

$$t_{rep} = \frac{1}{2}\frac{L^2}{D_{tube}} \cong t_0 \frac{N^3}{N_e} \quad (1.\ 9)$$

où N et Ne sont respectivement le nombre de monomères de la chaîne et le nombre de monomères entre enchevêtrements. τ_0 représente l'échelle de temps caractéristique de la diffusion dans un fluide de monomères, caractéristique des mouvements moléculaires au niveau des monomères : il est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-11} s pour un fondu. τ_0 dépend de la température et peut être relié au coefficient de friction monomère-monomère ς par la relation suivante [36] :

$$t_0 \cong \frac{V.a^2}{p^2 k_B T} \quad (1.\ 10)$$

Il faut remarquer que comme les polymères sont des grandes molécules qui comportent un nombre de monomères de l'ordre de 10^4 et que le temps de reptation varie comme le cube du nombre de monomères, le temps de reptation est long et très largement supérieur au temps τ_0.

Le coefficient d'autodiffusion est défini en considérant que le centre de gravité de la chaîne pendant un temps t_{rep} n'a diffusé dans le référentiel du laboratoire que sur une distance R_g ; le tube ayant une configuration gaussienne, ceci se traduit par :

$$D_{rep} = \frac{\frac{1}{6}R_g^2}{t_{rep}} \propto N^{-2} \quad (1.\ 11)$$

Le mouvement d'un monomère peut être résumé par la Figure 1. 4 en fonction des différentes échelles de temps.

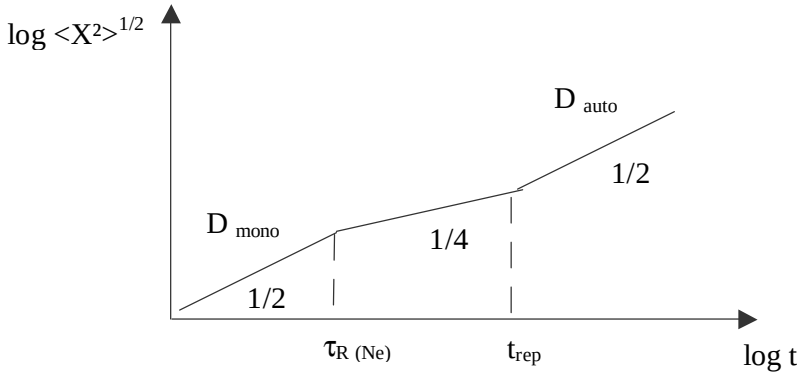


Figure 1. 4 : Déplacement quadratique moyen d'un segment de chaîne en fonction du temps pour une représentation en log-log

Pour des temps courts et inférieurs au temps τ_{Rousse}, le monomère suit un mouvement diffusif piloté par D_{mono} et ainsi log $<X^2>^{1/2} \sim t^{1/2}$. Lorsque le monomère explore des zones plus lointaines, il ressent les contraintes des chaînes et se déplace le long du tube, donc log

$<X^2>^{1/2} \sim t^{1/4}$. Ceci est valable jusqu'au t_{rep}. Pour des temps supérieurs au temps de reptation, on retrouve un comportement diffusif piloté par D_{rep}.

Des raffinements du modèle de la reptation ont été proposés par la suite. Les obstacles initialement fixes ne le sont plus, une chaîne renouvelle son tube du fait du mouvement collectif des autres chaînes[37-39]. La chaîne est alors considérée par rapport aux chaînes moyennes qui l'entourent. Doi[40] a introduit le fait que les fluctuations thermiques de la chaîne dans son tube accélèrent le processus ; Des Cloizeaux [41] a développé le modèle de double reptation basé sur le même principe.

De nombreux travaux expérimentaux ont testé la validité du modèle de la reptation pour des chaînes assez enchevêtrées (10 enchevêtrements par chaîne), la fluctuation de la longueur du contour et le renouvellement du tube. Les techniques employées sont diverses : DSIMS (Dynamic Secondary Ion Mass Spectroscopy)[42], FRES (Forward Recoil Elastic Spectroscopy), Nuclear Reaction Analysis, Microdensitométrie par infrarouge (IRMD), diffusion de traceur[43,44], réflexion de neutron (SNR), FTIRD (Fourrier Transform Infrared Dichroism)[45].

1.2.3 La viscoélasticité linéaire

1.2.3.1 Généralités

Doi et Edwards[36] ont relié le comportement macroscopique d'un polymère monodisperse fondu aux paramètres microscopiques des chaînes dans le cadre de la viscoélasticité linéaire en s'appuyant sur le modèle de la reptation. Dans une expérience de relaxation de contraintes, par exemple, l'application de la déformation macroscopique à t=0 entraîne une déformation de chacun des tubes autour de chaque chaîne. Considérons une chaîne particulière. Elle se retrouve piégée dans son tube déformé à t=0, et met un temps t_{rep} à s'en désengager, en recréant un nouveau tube, isotrope, à partir des diffusions de bouts de chaînes (reptation). Tant qu'il reste une portion de tube (central) encore déformé, le système reste sous contrainte. Le module élastique de relaxation G(t) peut alors être relié à la fonction mémoire du tube M(t) qui caractérise la fraction de tube à l'instant t restant commun avec le tube initial déformé. Dans l'approche de la reptation, cette fonction mémoire relaxe exponentiellement comme $\exp(-t/t_{rep})$ à temps long [10]. Le module de relaxation linéaire G(t), représenté de manière théorique dans la Figure 1. 5 est caractéristique des matériaux polymères de longues chaînes. Après une chute aux temps courts, le module se stabilise aux temps intermédiaires au plateau $G_N^{(0)}$. Dans cette gamme de temps, le fondu se comporte comme un caoutchouc, d'où l'appellation de plateau caoutchoutique. La largeur de ce plateau dépend de la longueur des chaînes de polymères. Pour les temps longs dans la zone terminale, G(t) décroît vers zéro comme c'est le cas pour un liquide.

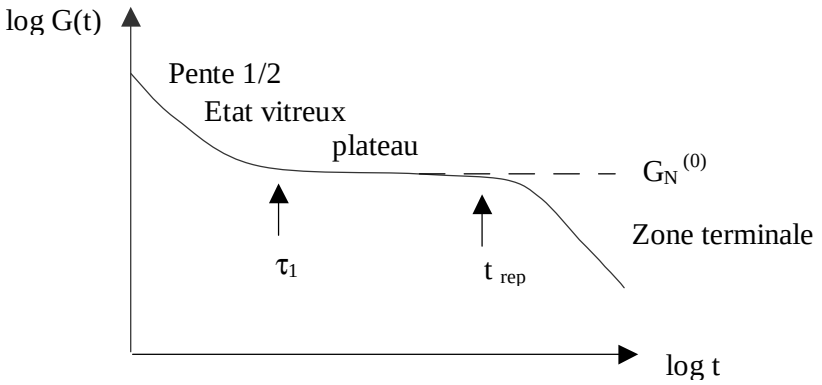


Figure 1. 5 : Résultats théoriques de G(t)

En réponse à une excitation sinusoïdale, on mesure un module de relaxation G(ω) qui possède une partie en phase et une partie en quadrature de phase avec l'excitaion. C'est ainsi qu'on définit un module de relaxation G*(ω) dans le domaine fréquenciel, déduit de G(t) par transformée de Fourrier qui se décompose en deux parties. La partie réelle G' (ω) de G*(ω), réponse élastique du matériau, est appelée module de conservation. La partie imaginaire de G'' (ω), réponse visqueuse du matériau, est appelée module de perte. Dans le domaine caoutchoutique, le module de conservation reste constant et le module de perte chute puisqu'il n'y a pas de dissipation. La Figure 1. 6 présente l'évolution des modules de conservation et de perte d'un polymère monodisperse. Aux basses fréquences, le comportement de tout système non réticulé dans la zone terminale est caractérisé par :

$$G' \sim \omega^2 \text{ et } G'' \sim \omega \qquad (1.\ 12)$$

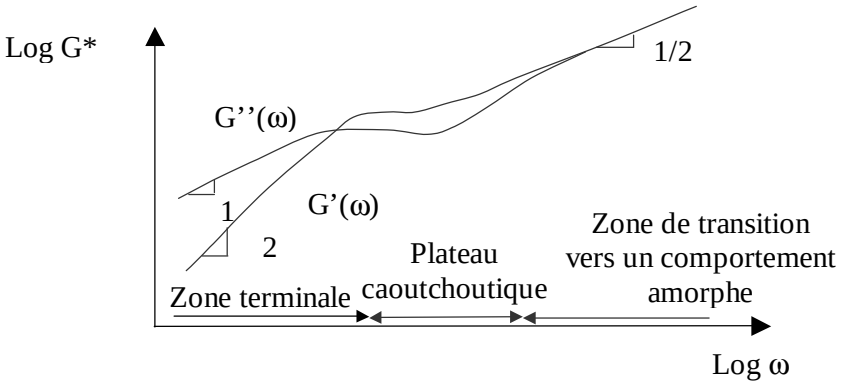


Figure 1. 6 : Evolutions schématiques des modules G'(ω) et G''(ω)

1.2.3.2 Le principe de superposition temps-température

Pour obtenir une courbe comme celle de la Figure 1. 6, il faut explorer une gamme de fréquence très large de plusieurs décades. Les appareils disponibles ne peuvent explorer une telle gamme de fréquences. Pour construire cette courbe, on utilise le principe temps-température. Cela signifie que le comportement obtenu à une fréquence ω_1 à la température T_1 peut être reproduit à la pulsation ω_2 à la température T_2 telle que :

$$\omega_1 a_{T1/Tref} = \omega_2 a_{T2/Tref} \quad (1.\ 13)$$

où T_{ref} correspond à une température de référence, à laquelle il est possible de construire une courbe maîtresse. Les coefficients $a_{T/Tref}$ sont les facteurs de translation, identiques pour les fonctions G'(ω) et G''(ω). On suppose généralement dans le cas des polymères à l'état fondu que ces facteurs de translation thermiques peuvent s'écrire selon la formulation suivante :

$$a(T)=exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (1.\ 14)$$

1.2.3.3 Modélisation phénoménologique de la zone terminale

Dans la zone terminale, on peut représenter le module G*(ω) par un modèle de Maxwell généralisé constitué de l'association en parallèle de n systèmes composés d'un ressort de module G_p et d'un amortisseur η_p (Figure 1. 7). Le temps de relaxation τ_p correspond alors à G_p/η_p.

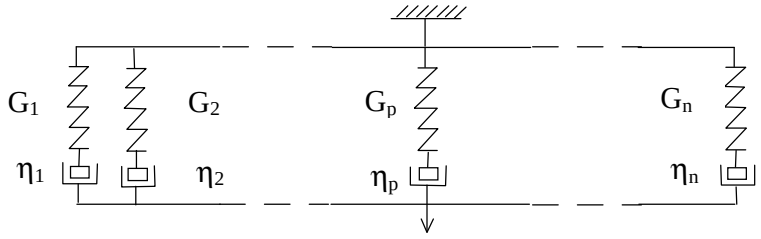


Figure 1. 7 : Représentation schématique d'un modèle de Maxwell généralisé

Les modules de conservation G'(ω) et de perte G''(ω) sont donnés par :

$$G'(w) = \sum_{p=1}^{p=n} \frac{G_p(wt_p)^2}{\left(1+(wt_p)^2\right)} \text{ et } G''(w)=\sum_{p=1}^{p=n}\frac{Gpwt_p}{\left(1+(wt_p)^2\right)} \quad (1.\ 15)$$

Dans le cas d'une distribution continue d'éléments de Maxwell, la fonction de distribution de logarithmes des temps de relaxation est définie par une transformée de Stieltjes :

$$G^*(w) = jw\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{tH(t)}{1+jwt}d\ ln\ t \quad (1.\ 16)$$

L'utilisation du modèle de Maxwell généralisé permet de caractériser les comportements, à partir d'une distribution des temps de relaxation. A partir de cette distribution, dans le cas d'un système polydisperse, on peut déterminer deux temps moyens :

- le temps correspondant aux chaînes les plus courtes, temps moyen d'ordre 1 :

$$t_n=\frac{\sum_{p=1}^{n}G_p t_p}{\sum_{p=1}^{n}G_p} \quad (1.\ 17)$$

- le temps correspondant aux chaînes les plus longues, temps moyen d'ordre 2 :

$$t_w = \frac{\sum_{p=1}^{n} G_p t_p^2}{\sum_{p=1}^{n} G_p t_p} \qquad (1.\ 18)$$

1.2.3.4 Evaluation de la viscosité et complaisance limite

A partir de G(t), on peut calculer la viscosité limite η_0 et la complaisance élastique limite J_e^0 définies par :

$$h_0 = \int_0^\infty G(t)dt = \frac{p^2}{12} G_N^0 t_{rep} \sim M^3 \quad \text{ou} \quad h_0 = \lim_{w \to 0} \frac{G''(w)}{w} \qquad (1.\ 19)$$

et $$J_e^0 = \frac{1}{h_0} \int_0^\infty tG(t)dt = \frac{6}{5G_N^0} \sim M^0 \quad \text{ou} \quad J_e^0 = \frac{1}{h_0^2} \lim_{w \to 0} \left[\frac{G'(w)}{w^2} \right] = \lim_{w \to 0} \left[\frac{G'(w)}{G''(w)^2} \right] \qquad (1.\ 20)$$

Le modèle de reptation prédit une variation de la viscosité limite η_0 comme le cube de la masse molaire. Expérimentalement, la loi en puissance obtenue est en $M^{3,4}$, ce qu'on explique lorsqu'on prend en compte des effets additionnels comme la fluctuation du tube[40,46] et le renouvellement du tube[37-39], la relaxation du tube[47].

1.3 LES POLYMERES A L'ETAT SOLIDE

A basse température, les matériaux polymères adoptent un comportement de solide. On distingue deux familles de polymères, les polymères amorphes et les polymères semi-cristallins.

1.3.1 Les polymères amorphes

Les polymères à l'état solide amorphe se caractérisent par une absence d'ordre de position des monomères à longue distance. Les polymères amorphes à l'état solide peuvent être considérés comme des polymères dans lesquels les mouvements moléculaires du liquide sont gelés, mais avec une organisation de type liquide. La température à laquelle le changement de comportement entre l'état solide et l'état liquide a lieu est appelée température de transition vitreuse, T_g. La transition vitreuse n'est pas une transition au sens thermodynamique, l'état amorphe n'étant pas un état d'équilibre; c'est une transition à caractère cinétique et non thermodynamique. La température T_g dépend de la fréquence de sollicitation. La transition vitreuse s'accompagne d'un ensemble de changement des propriétés du matériau : volume spécifique, coefficient d'expansion thermique, capacité calorifique.
Pour certains polymères, les dynamiques sont très lentes, les temps de relaxation sont très longs de sorte que l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint, d'où leur état amorphe (désordonné).

1.3.2 Les polymères semi-cristallins

Un polymère ne peut pas cristalliser entièrement, il reste toujours des parties amorphes d'où l'appelation de polymères semi-cristallins. La stéréorégularité des chaînes de certains polymères permet une organisation locale sous forme de structures cristallines lors du refroidissement depuis l'état fondu. Les structures cristallines dépendent fortement de l'histoire thermique. On peut faire varier le taux de cristallisation, fraction de polymère cristallisé par rapport à la masse totale du polymère, la morphologie des structures cristallines par des effets de recuit (maintien du matériau à une température inférieure à la température de fusion). Dans la majorité des cas, les défauts de régularité, les extrémités de chaînes se retrouvent rejetés dans les parties amorphes.

1.3.2.1 Structure des polymères semi-cristallins

Dans le cas de polymères semi-cristallins, lorsque la cristallisation a lieu à partir de l'état fondu, les zones cristallisées sont très anisotropes, et constituent les lamelles cristallines, Figure 1. 8.

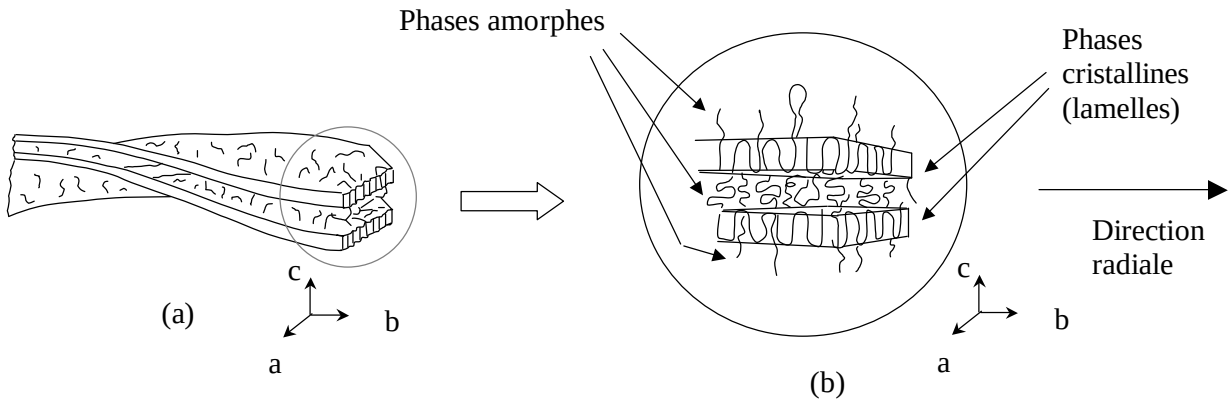


Figure 1. 8 : Représentation de la structure cristalline de polymère (a) lamelles ; (b) détail de lamelles montrant le repliement des chaînes

Celles-ci sont formées de chaînes repliées sur elles-mêmes sur une épaisseur de l'ordre de 10 nm et dont les monomères se placent aux noeuds du réseau cristallin. L'axe des chaînes (axe c) est perpendiculaire aux grandes facettes de la lamelle. Entre les lamelles cristallines, il reste des zones amorphes, dans lesquelles les monomères n'ont pas réussi à s'organiser, soit à cause d'une vitesse de refroidissement trop rapide, soit à cause de défauts d'enchaînements des monomères (ramifications) ne permettant pas l'ordre cristallin. Un nombre non négligeable de chaînes est impliqué dans plusieurs lamelles ; ces chaînes sont appelées molécules-liens. D'autres sont fortement enchevêtrées dans les parties amorphes. Les différentes lamelles sont donc fortement inter-connectées. Les lamelles s'organisent au sein de structures plus importantes, les sphérolites. Leur taille, de l'ordre de 1 à quelques micromètres, dépend fortement du polymère et des conditions de refroidissement. La

sphérolite naît à partir d'un centre nucléant d'où croissent radialement les lamelles, Figure 1. 9. Bien que la sphérolite rappelle les grains dans les métaux, celle-ci en diffère car elle n'est pas entièrement cristalline comme expliqué précédemment. Les parties non cristallines, constituées des chaînes ou portions de chaînes à l'état amorphe, sont soit intra-sphérolitiques ou soit inter-sphérolitiques.



Figure 1. 9 : Représentation d'une sphérolite

1.3.2.2 La cristallisation d'un polymère

Comme pour tout cristal, la cristallisation d'un polymère s'accomplit par deux mécanismes distincts, la nucléation et la croissance. La nucléation est l'étape où les chaînes de polymère s'organisent en s'alignant pour former des germes de cristallisation ou nuclei. On distingue deux types de nucléations : la nucléation homogène (ou primaire) et la nucléation hétérogène (ou secondaire). La nucléation homogène correspond à la formation d'un germe sans intervention d'un agent extérieur. Dans le cas de nucléation hétérogène, un agent extérieur facilite l'alignement des chaînes. La plupart des polymères cristallise de manière hétérogène. Le nombre de germes dépend de la vitesse de refroidissement dans le cas d'une cristallisation non-isotherme ou de la température de cristallisation dans des conditions isothermes.

Les germes grossissent lors de la phase de croissance par addition de nouvelles chaînes individuelles ; le rayon des sphérolites augmente donc. Cette croissance radiale correspond à la cristallisation primaire. La cristallisation secondaire est liée à l'épaississement des lamelles, à la formation de lamelles supplémentaires et au perfectionnement du cristal. Dans des conditions isothermes, la vitesse de développement dépend de la température et passe par un maximum. Elle dépend également de la masse molaire du polymère. De façon générale, plus on refroidit vite, plus on crée de germes et moins on favorise la croissance des sphérolites. Et inversement, une vitesse de refroidissement faible entraîne un accroissement de la taille des sphérolites. Il faut donc faire un compromis entre quantité de germes formés et grossissement des domaines cristallins.

1.3.2.3 La fusion des polymères

La température de fusion T_m correspond à la température de fusion des cristaux. Leurs tailles et morphologies étant variées, elle s'étend sur une large gamme de température comparativement à une transformation solide-liquide plus classique comme on peut le rencontrer dans les métaux purs. La fusion dépend principalement du passé thermique du matériau. L'équation de Thompson-Gibbs permet de relier la température de fusion à

l'épaisseur des lamelles. Elle repose sur une minimisation de l'énergie libre et s'écrit de la façon suivante :

$$T_m = T_m^0 - \frac{2g_e T_m^0}{l\Delta H_u} \qquad (1.\ 21)$$

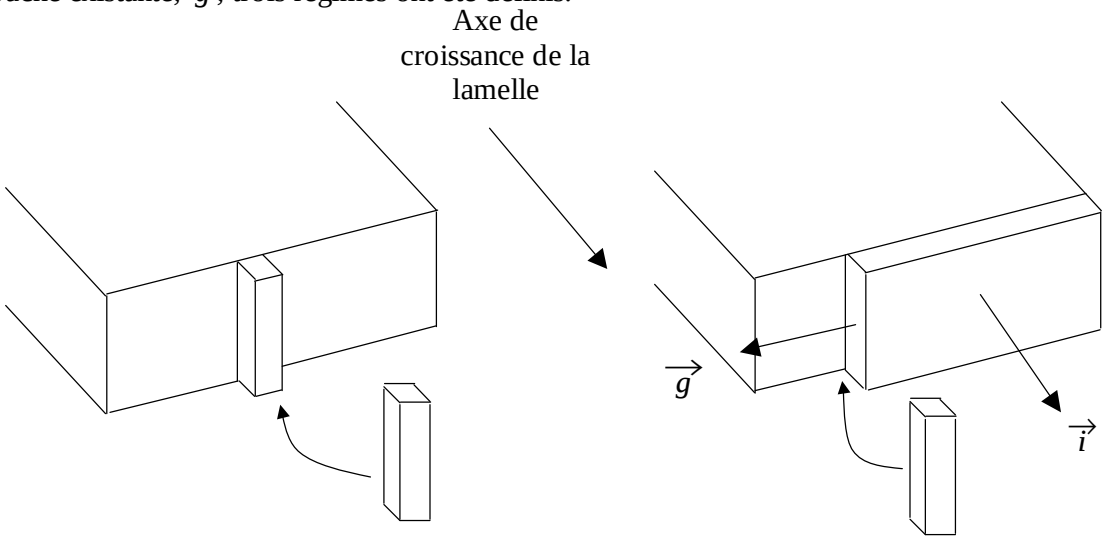
où T_m^0 est la température de fusion thermodynamique d'équilibre (d'un cristal parfait), γ_e est l'énergie interfaciale des grandes faces des lamelles cristallines, ΔH^0 est l'enthalpie libre de fusion d'un cristal parfait et enfin l est l'épaisseur d'une lamelle.

1.3.2.4 Cinétique de cristallisation

Les cinétiques de cristallisation peuvent être décrites de deux manières différentes, soit à une échelle microscopique en cherchant à décrire au niveau moléculaire l'incorporation de nouvelles chaînes à la lamelle cristalline, soit à une échelle macroscopique.

1.3.2.4.1 Echelle microscopique

La théorie de Lauritzen-Hoffman [48] décrit le mécanisme de croissance des sphérolites à une échelle microscopique. Celle-ci a lieu par addition de segments de macromolécules sur les faces latérales des lamelles. La Figure 1. 10 présente une vue schématique de la croissance d'une lamelle cristalline d'un polymère. L'ajout peut se faire, soit sur une face ne possédant aucun segment au préalable (on parle alors de germe secondaire), Figure 1. 10a, soit en complétant une couche déjà existante (on parle de germe tertiaire), Figure 1. 10b. En fonction du rapport entre les vitesses de croissance de la lamelle, $\vec{i}$, et de la vitesse pour compléter une couche existante, $\vec{g}$, trois régimes ont été définis.



(a) (b)

Figure 1. 10 : Mécanismes de croissance de germes

Une équation générique, incluant un terme de transport basé sur la reptation parce que la portion de chaîne doit diffuser vers la face et un terme d'énergie libre, décrit le taux de croissance linéaire d'une sphérolite G par :

$$G = G_0 exp\left(-\frac{U}{R(T-T_\infty)}\right) exp\left(-\frac{K_G}{TDT}\right) \quad (1.\ 22)$$

où U est l'énergie d'activation de la mobilité d'une chaîne de polymère dans le régime stable de reptation (J/m²),

G_0 est une constante, R est la constante des gaz parfaits,

T la température de cristallisation (K), $\Delta T = T - T_f^0$ est la surfusion, avec T_f^0 représentant la température de fusion à l'équilibre du polymère, $T_\infty \approx T_g - 30°C$ pour la plupart des polymères,

K_G est une constante caractérisant le taux de croissance thermodynamique et dépend des énergies de surface latérale et d'extrémité du segment et de sa largueur.

1.3.2.4.2 Echelle macroscopique

L'approche globale des cinétiques de cristallisation s'appuie sur les effets de la cristallisation sur les propriétés physiques du matériau, tels que la génération ou l'absorption de chaleur. Les modèles sont généralement ajustés sur des valeurs expérimentales de l'évolution du taux de cristallisation obtenue par DSC (analyse calorimétrique différentielle) ou aux rayons X.

De façon générale, les différents modèles de cinétiques de cristallisation reposent sur des hypothèses de bases similaires :

- existence de germes potentiels répartis aléatoirement dans le fondu,
- chaque germe a la possibilité d'être activé,
- la croissance des zones cristallines est immédiate et la vitesse de croissance ne dépend que de la température,
- la collision entre les zones cristallines bloquent leur croissance sur le point de rencontre,
- ces théories ne considèrent pas la cristallisation secondaire.

Les modèles diffèrent, cependant, par leur traitement mathématique.

Conditions isothermes

Kolmogorov[49] et Evans[50] calculent la probabilité qu'un point représentatif du milieu soit transformé. L'hypothèse est que cette probabilité représente le taux de transformation X(t). La théorie d'Avrami[51-53], la plus utilisée, suppose que la cristallisation est amorcée en des sites particuliers, uniformément distribués, dans un volume supposé constant. Une fréquence d'activation, c'est-à-dire une probabilité de nucléation par unité de temps est associée aux germes. Ceux-ci croissent alors immédiatement avec une vitesse constante qui dépend de la température et s'arrêtent lorsqu'ils sont en contact avec une autre entité. La forme des objets varie en fonction des contraintes géométriques (sphère dans l'espace, disque dans le plan et

bâtonnet en une dimension). La fraction volumique transformée X(t) s'exprime par rapport à la fraction occupée si tous les germes étaient activés (notion de germes fantômes) et s'écrit:

$$X(t) = 1 - exp(-k_I.t^n) \quad (1.\ 23)$$

où k_I est la constante de vitesse de cristallisation (déterminée expérimentalement), t le temps et n le coefficient d'Avrami.

Tobin[54], quand à lui, a redéfini le volume réel par rapport au volume déjà occupé par les germes en croissance, il ne prend pas en compte la notion de germes fantômes d'Avrami et considère que la présence de germes excluent la croissance de nouveaux germes.

Conditions non-isothermes

Nakamura[55] a repris le formalisme d'Avrami pour l'appliquer aux conditions non-isothermes. Nakamura suppose une succession d'étapes quasi-isothermes et dérivent l'équation suivante pour décrire le processus de cristallisation dans des conditions non-isothermes :

$$\frac{X_c(t)}{(X_c)_\infty} = 1 - exp\left[-\left(\int_0^t K(T)dt' \right)^n \right] \quad (1.\ 24)$$

où X_c et $(X_c)\infty$ sont le taux de cristallisation à un instant t et lorsque la cristallisation est finie.

De nombreux auteurs tels que Phillips et coll.[56] ou Ding et Spruiell[57] ont enrichi le mécanisme d'Avrami/Nakamura en intégrant de nouveaux paramètres microscopiques ou liés à la nucléation. Phillips et coll.[56] utilisent ainsi 18 paramètres, ce qui limite son utilisation dans une simulation.

Ozawa[58] reprend le formalisme probabiliste d'Evans dans le cas particulier d'une vitesse de refroidissement constante, $\dot{T}$. La description de la cristallisation dépend directement de la température et indirectement du temps à travers la vitesse de refroidissement. La fraction volumique transformée s'écrit :

$$X(t) = 1 - exp\left(-\frac{k(T)}{\dot{T}^n} \right) \quad (1.\ 25)$$

où n est le coefficient d'Avrami et k (T) une fonction dépendant uniquement de la température et déduite des expériences DSC. Hammami[59] décrit la fonction k(T) de l'équation d'Ozawa en fonction de la vitesse de croissance radiale des sphérolites donnée par la théorie de Hoffman-Lauritzen (Equation (1. 23)).

Malkin et coll.[60,61] décrivent la fraction volumique comme la somme d'un terme relatif à la germination et d'un terme relatif à la croissance à partir d'expériences d'analyse enthalpique différentielle (DSC) en conditions isothermes et l'étendent à des mesures non-isothermes. Tous les modèles de cinétiques de cristallisation présentés dépendent de la température et ne prennent pas en compte des mécanismes additionnels tels que la cristallisation secondaire. Ding et coll.[62] et Supaphol et coll.[63] attribuent la non concordance des modèles cinétiques

avec l'expérience sur les valeurs maximales du taux de cristallisation à la cristallisation secondaire. Pour tenter d'en rendre compte, Hillier [64] combine deux équations d'Avrami, la première est associée à la cristallisation primaire et la seconde est associé à la cristallisation additionnelle au sein de la sphérolite. Vesilaris et Seferis [65] ont également proposé une combinaison de deux équations d'Avrami dans laquelle ils introduisent des temps d'induction différents pour les deux cristallisations. Choe et Lee[66] utilisent une forme modifiée de l'équation de Tobin qui inclue une nucléation homogène et hétérogène.

Globalement, les cinétiques de cristallisation restent mal comprises dans le cas de polymères semi-cristallins. Dans des conditions isothermes, les différents modèles permettent à peu près de rendre compte de manière correcte l'évolution des cinétiques de cristallisation. En revanche, dans des conditions non-isothermes, les modèles décrivent les cinétiques dans des domaines de températures faibles. Ces modèles utilisent de nombreux paramètres déduit de valeurs expérimentales par DSC. Cette technique, limitée en terme de vitesses de refroidissement donne des informations énergétiques globales mais ne décrit pas les mécanismes microscopiques. Les paramètres des modèles n'ont ainsi pas toujours de sens physique. Par ailleurs, l'ajout de charges telles que des fibres de carbone peut modifier les cinétiques de cristallisation. Les fibres sont des lieux de germination plus favorables et des phénomènes de transcristallinité perpendiculairement à l'axe des fibres ont été mis en évidence.

1.4 MECANIQUE DE LA RUPTURE DES POLYMERES

L'étude de l'adhésion consiste à comprendre l'efficacité de l'assemblage de deux objets. La façon de qualifier son efficacité consiste à séparer les deux objets et à mesurer l'énergie nécessaire à effectuer cette séparation. Le problème est donc directement apparenté à la mécanique de la fracture. La présence de l'interface complique l'analyse en introduisant des discontinuités de propriétés mécaniques.

1.4.1 Rappels généraux sur la mécanique des matériaux polymères

D'un point de vue mécanique, on peut distinguer plusieurs type de comportements en fonction des efforts exercés sur le matériau. Le premier régime correspond au régime élastique, caractérisé par le module d'Young E, lorsque le matériau est soumis à de faibles contraintes. A partir d'un seuil de contrainte σ_y, le matériau se déforme plastiquement et ne peut revenir ainsi à son état initial. Puis, le matériau s'écoule plastiquement à une contrainte σ_d inférieure à σ_y. Lorsque la déformation plastique s'est étendu à tout le matériau, on observe un durcissement de l'éprouvette. La contrainte augmente à nouveau jusqu'à la rupture de l'échantillon à la contrainte σ^*.

1.4.2 Approche énergétique : Griffith et Williams

Griffith[67] a analysé dès les années 1920, le problème de propagation d'une fissure dans un matériau. Il considère un matériau homogène de module élastique E soumis à une contrainte σ et dans lequel il existe une fissure elliptique de longueur 2a. Il considère que l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure dans un matériau fragile tel que le verre correspond à l'énergie nécessaire à la formation des nouvelles surfaces. Il obtient ainsi un critère de rupture en terme de contraintes de la forme :

$$s \geq \frac{2gE^*}{p.a} \qquad (1.\ 26)$$

où γ est l'énergie de surface du matériau et E* est le module du matériau qui vaut E en contraintes planes et $E/(1-\nu^2)$ en déformations planes.

Le critère de Griffith n'est pas applicable à un matériau ductile où se développent des déformations plastiques. L'approche de Williams[68] permet de pallier ce problème. En supposant un système isotherme recevant une énergie dU_1 de l'extérieur, l'évolution de l'aire dA d'une fissure contenue dans ce système produit des déplacements et des variations d'énergie. En utilisant le principe de conservation de l'énergie, on peut écrire qu'à l'équilibre :

$$\frac{dU_1}{dA} = \frac{dU_2}{dA} + \frac{dU_3}{dA} + \frac{dU_4}{dA} \qquad (1.\ 27)$$

où U_2 est l'énergie dissipée (de manière plastique ou visqueuse) par la propagation de la fissure, U_3 est l'énergie élastique emmagasinée, U_4 est l'énergie cinétique du système.

La quantité $\frac{dU_2}{dA}$ correspond donc à l'énergie dissipée lorsque la fissure progresse d'une aire dA. Celle-ci est donc appelée résistance à la rupture du matériau et notée R :

$$R = \frac{dU_2}{dA} \qquad (1.\ 28)$$

Par ailleurs, on définit le taux de restitution d'énergie élastique G comme l'énergie disponible (U_e) pour faire propager la fissure d'une unité de surface :

$$G = \frac{dU_e}{dA} = \frac{dU_1}{dA} - \frac{dU_3}{dA} \qquad (1.\ 29)$$

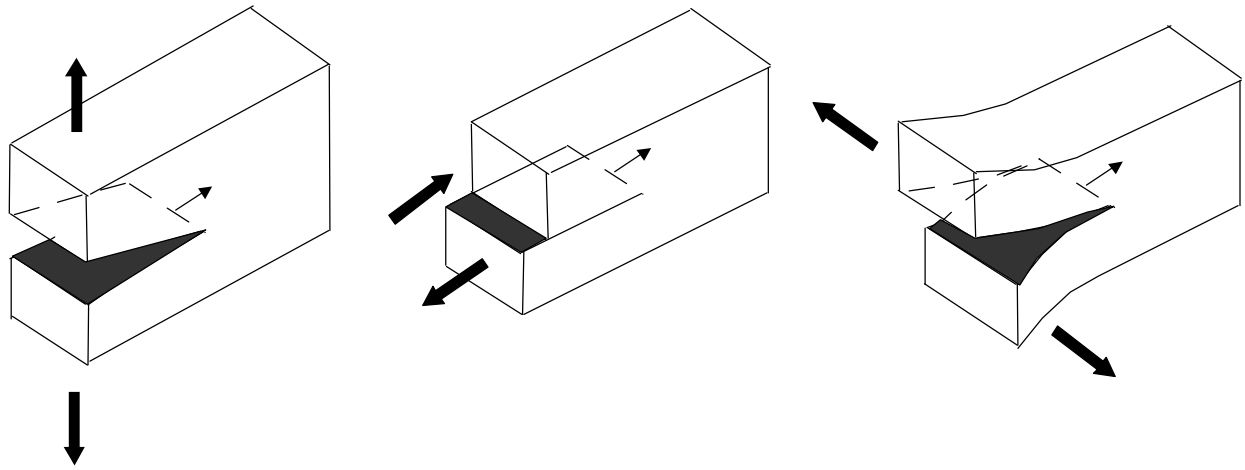
Lorsque la fissure se propage à des vitesses faibles par rapport à la vitesse du son, on peut négliger le terme cinétique et on obtient ainsi directement, à partir de l'équation (1. 27), l'expression qui définit l'équilibre et la stabilité de la fissure :

$$G = R \qquad (1.\ 30)$$

Lorsque l'équilibre de la fissure est réalisé, G est habituellement noté G_c. Le critère de propagation de la fissure est donc : $G \geq G_c$. De façon analogue, dans le cas de deux matériaux assemblés, ceux-ci vont se désolidariser lorsque G dépasse une valeur critique G_c que l'on appelle parfois énergie d'adhésion.

1.4.3 Approche locale

On peut également établir un critère de rupture permettant la propagation de la fissure à l'aide d'une analyse locale des contraintes élastiques à la pointe de la fissure. Ceci repose sur l'hypothèse que le matériau possède un comportement linéaire élastique, caractérisé par son module d'Young, E. On distingue trois modes de propagation d'une fissure suivant le mode de sollicitations, Figure 1. 11. Ainsi, des contraintes normales à la fracture donnent naissance au mode I. Le mode II correspond au mode de glissement et le mode III au mode de glissement transversal ou de torsion.



Mode I Mode II Mode III

Figure 1. 11 : Différents modes de propagation d'une fissure

Dans le cadre de ce travail, le mode d'ouverture de la fissure qui nous intéresse est le mode I. La Figure 1. 12 présente le champ de contraintes présent en tête de fissure. Il peut être décrit au point P de la manière suivante, pour un milieu élastique :

$$s_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2pr}} f_{ij}(f), \text{ (i,j=x,y,z)} \qquad (1.\ 31)$$

où $f_{ij}(\phi)$ est une fonction angulaire que l'on peut déterminer analytiquement et K_I est une constante appelée facteur d'intensité des contraintes.

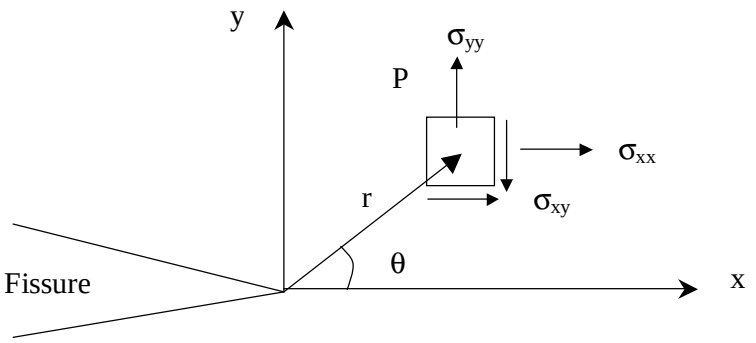


Figure 1. 12 : Champ de contraintes en pointe de fissure

Dans le cas d'une fissure dans un solide infini, les contraintes normales σ_{yy} dans le plan de la fissure (ϕ=0) sont données par :

$$s_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2pr}} \qquad (1.\ 32)$$

L'équation (1. 32) n'est pas acceptable physiquement au voisinage de la tête de fracture, puisque elle entraîne une divergence des contraintes lorsque r tend vers zéro. A partir de cette approche locale, on peut également définir un critère de rupture, en postulant que la fissure ne se propage que lorsque K atteint une valeur critique notée K_c, appelée ténacité.

L'approche en contrainte (locale) peut être reliée à l'approche en énergie au moyen de la relation d'Irwin[69] :

$$G = \frac{K_I^2}{E} \text{ en contraintes planes} \quad \text{et} \quad G = \frac{K_I^2.(1-u^2)}{E} \text{ en déformations planes} \qquad (1.\ 33)$$

1.4.4 Forme et taille de la zone plastique : le modèle de Dugdale

Comme on l'a vu précédemment, le matériau ne peut pas rester constamment dans le domaine élastique, ce qui entraînerait une divergence des contraintes en tête de fissure (1. 32). Dans le cas d'un matériau ductile, au-delà d'un certain seuil de contraintes, appelé limite de plasticité σ_y, le matériau se déforme plastiquement. Ce phénomène irréversible dissipe de l'énergie. Il prendra place au voisinage de la pointe de fissure. Dugdale[70] a pris en compte la présence de cette zone plastique en introduisant deux zones plastiques aux extrémités de la fissure elliptique de Griffith, Figure 1. 13.

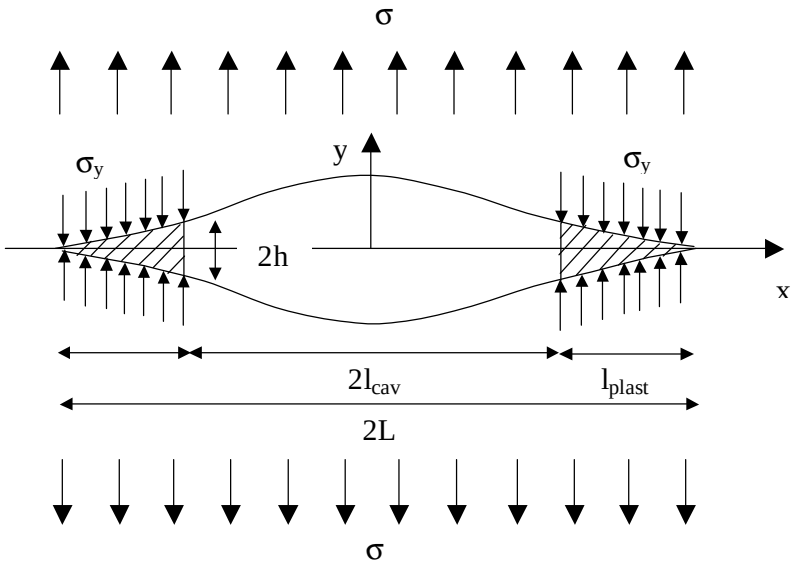


Figure 1. 13 : Description du modèle de Dugdale qui prend en compte la zone plastique aux extrémités de la fissure

Celles-ci sont soumises, par l'équilibre statique, à des contraintes de compression opposées à celles trouvées pour la solution élastique (paragraphe précédent) et correspondant à la contrainte du seuil de plasticité, σ_y. La singularité due à la solution purement élastique est ainsi éliminée. En équilibrant les deux facteurs d'intensité de contraintes, Dugdale détermine la longueur de la zone plastique :

$$l_{plast} = 2L\sin^2\left(\frac{p}{4}\frac{s}{s_d}\right) = l_{cav}\left(\left(\cos\left(\frac{p}{2}\frac{s}{s_y}\right)\right)^{-1} - 1\right) \qquad (1.\ 34)$$

Pour $\sigma << \sigma_y$, ce qui correspond à une zone plastique de petite taille par rapport aux dimensions de l'échantillon et localisée en tête de fracture, l'équation (1. 34) se simplifie et s'écrit :

$$l_{plast} = \frac{p}{8}\frac{K_I^2}{s_y^2} \qquad (1.\ 35)$$

En se plaçant dans le repère de la Figure 1. 12, c'est-à-dire en prenant l'origine du repère au niveau de la pointe de la fissure, Rice[71] a calculé le déplacement du bord de la zone plastique, u(x) qui s'écrit de la manière suivante :

$$2u(x) = \frac{8 s_y l_{plast}}{pE^*}\left(x - \frac{x}{2l_{plast}}\right)\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right) \quad \text{où} \quad x = \sqrt{1 - \frac{x}{l_{plast}}}, \ x>0 \qquad (1.\ 36)$$

Cette prédiction est en bon accord avec les résultats expérimentaux de mesures des dimensions de la zone plastique obtenus par interférométrie dans le cas de matériaux amorphes[72]. On peut obtenir une relation entre l'écartement de la fissure $2\delta = 2\ u(0)$ et sa longueur à partir de l'expression de l'équation (1. 36) en x=0 :

$$2d = \frac{8 s_y}{pE^*} l_{plast} \qquad (1.\ 37)$$

L'écartement des lèvres de la fissure δ peut être relié à l'ouverture de la fissure h définie dans la Figure 1. 13 :

$$d = h\left(1 - \frac{1}{l}\right) \qquad (1.\ 38)$$

où λ désigne le taux d'extension de la zone plastique.
Plusieurs auteurs[68,73] ont montré que dans le cas d'une zone cohésive de Dugdale, on obtient toujours :

$$G = 2d s_y \qquad (1.\ 39)$$

On peut ainsi déterminer un nouveau critère de rupture :

$$G_C = 2d_C s_y = 2h\left(1 - \frac{1}{l}\right)s_y \qquad (1.\ 40)$$

L'équation (1. 40) permet de relier la quantité macroscopique G_c à des paramètres microscopiques liés à la zone plastique : h et l_{plast}. Néanmoins, le modèle de Dugdale ne contient pas de critère de rupture de la zone plastique qui peut ainsi s'étendre indéfiniment. Il devient nécessaire d'introduire de nouveaux critères à une échelle microscopique pour décrire la rupture de la zone plastiquement déformée. Les modèles de de Gennes[3] et de Brown[74], que nous allons développé, permettent de relier le taux de restitution d'énergie critique G_{IC} aux paramètres moléculaires de l'interface.

1.4.5 Modèles de rupture avec craquelures d'un polymère amorphe

1.4.5.1 Description des craquelures

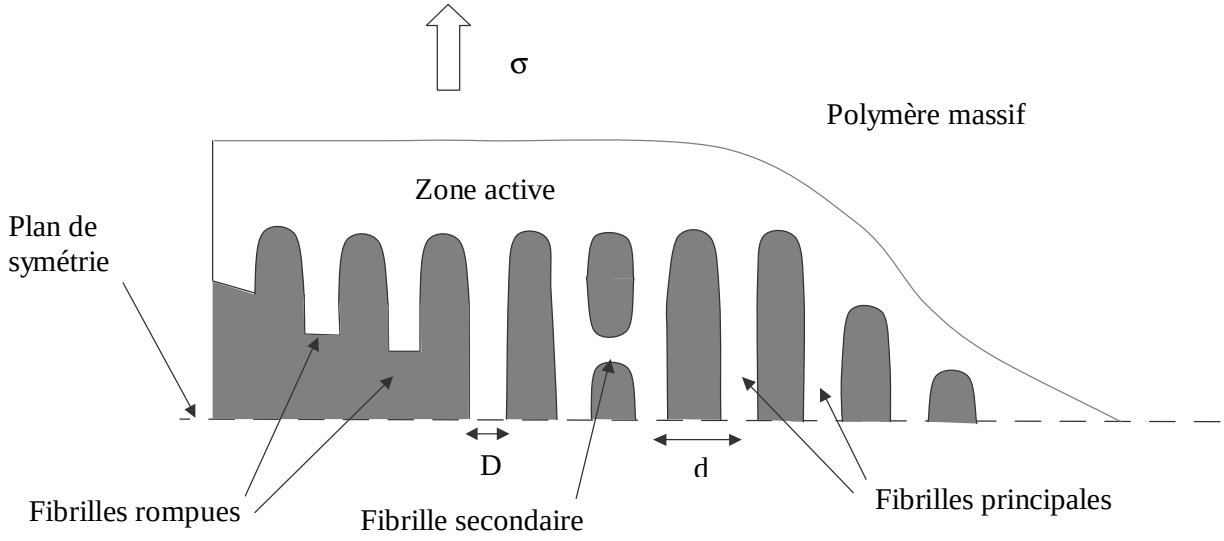


Figure 1. 14 : représentation schématique d'une zone de craquelures contenant des fibrilles de diamètre D et espacées de d

Les craquelures (crazing) apparaissent lorsqu'un polymère amorphe, sollicité en traction possède une masse entre enchevêtrements suffisamment importante. Elles correspondent aux petites zones de déformation plastique localisées et orientées perpendiculairement à l'axe de tension en formant un réseau de fibrilles[75], Figure 1. 14 . Ces structures de petites tailles (0.1-1 µm de haut et quelques microns de longueur) sont capables de transmettre les contraintes grâce à des fibrilles. On observe également des fibrilles transverses qui relient deux fibrilles principales.

1.4.5.2 Le modèle de Brown

Le modèle de Brown[74] donne une description phénoménologique de la rupture de la zone plastique en tête de fissure, constituée de craquelures. Il considère que la zone plastique peut transférer une certaine partie des contraintes latéralement du fait de l'existence de fibrilles transverses, observées expérimentalement[76]. En effet, lorsqu'une fibrille principale proche de

la pointe de fissure cède, elle ne relâche pas entièrement les contraintes et reste légèrement maintenue par les fibrilles transverses qui transfèrent les contraintes sur les fibrilles non rompues ; une nouvelle concentration de contraintes en tête de fissure prend place dans le milieu élastique anisotrope qu'est la zone fibrillaire, Figure 1. 15. Ce milieu finit par céder, par rupture complète des fibrilles.

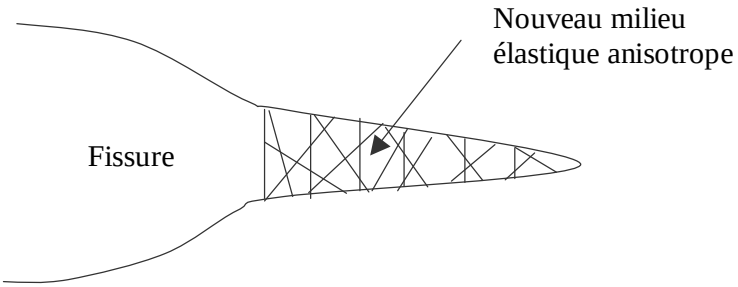


Figure 1. 15 : Représentation schématique de la zone plastique par un matériau élastique anisotrope dans le modèle de Brown[74]

Ce modèle permet ainsi de comprendre que la fissure peut se propager à partir d'un critère à l'échelle moléculaire bien qu'à une échelle macroscopique la contrainte reste de l'ordre de σ_y dans toute la zone plastique, justifiant ainsi l'approche de Dugdale. Brown obtient un critère en énergie qui s'écrit de la façon suivante :

$$G_c = \frac{2pD(1-1/l)s_f^2}{s_y l^2}\sqrt{\frac{C_{22}}{C_{66}}} \qquad (1.\ 41)$$

où D et λ sont respectivement le diamètre et l'extension de la fibrille, σ_f la contrainte à rupture de la fibrille la plus proche de la tête de fissure, σ_y la contrainte au seuil de plasticité, C_{22} et C_{66} sont les constantes élastiques du matériau anisotrope modélisant la zone des craquelures.

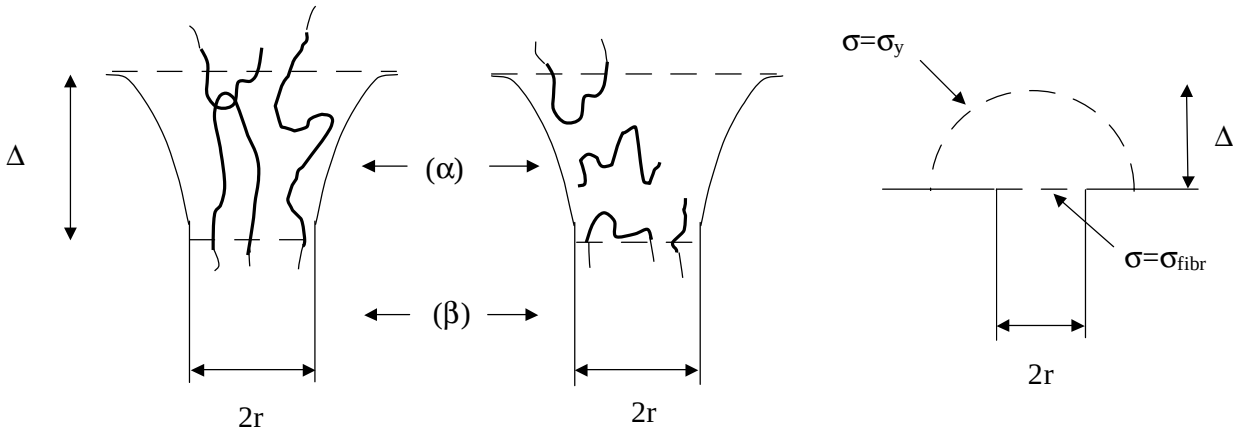
Brown suppose un mode de rupture de la fibrille par scission des chaînes de polymère, c'est-à-dire qu'il considère que :

$$\sigma_f = \lambda \Sigma_{eff} f_b \qquad (1.\ 42)$$

où f_b est la force nécessaire pour rompre une chaîne, Σ_{eff} est la densité surfacique de chaînes enchevêtrées. Brown obtient une évolution de Gc $\propto \Sigma_{eff}^2$ .Cette formulation est en bon accord avec des résultats expérimentaux sur l'adhésion entre polystyrène (PS) et polyméthyl-métacrylate (PMMA) renforcée par des copolymères diblocs. Ces résultats lui permettent d'évaluer la force de scission d'une chaîne de PMMA (1,4 nN) qui sont en accord avec les résultats connus de la rupture cohésive de ce polymère[9,77-79]. Des améliorations du modèle de Brown ont été réalisées par la suite par Hui et coll.[80], Sha et coll.[81] et Creton et coll.[8].

1.4.5.3 Rupture par désenchevêtrements

De Gennes[3] développe un modèle dans le cas où la rupture de la fibrille a lieu par désenchevêtrement (dans la fibrille ou dans la zone active, Figure 1. 16). Cette situation se produit pour des chaînes courtes mais dont le nombre de monomères N reste néanmoins supérieur au nombre de monomères entre enchevêtrements N_e.



(a) $\Delta < lR_O$ (b) $\Delta > lR_O$ (c)

Figure 1. 16: Présentation de la zone active (α): (a) la zone active peut transmettre les contraintes ; (b) la zone active rompt sous la contrainte par désenchevêtrement ; (c) Vue simplifiée de la distribution des contraintes σ dans la zone active (modèle de de Gennes[3])

En partant d'une approche simplifiée de mécanique sur la frontière extérieure de la région α, représentée sur la Figure 1. 16, de Gennes définit la contrainte limite de rupture de la fibrille par désenchêvetrements lorsque la hauteur Δ de la zone active (α) atteint la taille d'une chaîne étirée. Le modèle de De Gennes conduit à l'expression suivante :

$$G_c = d s_y \left(\frac{R_0 l}{(D/2)} \right)^4 \propto N^2 \qquad (1.\ 43)$$

R_0 est la taille de la molécule non perturbée, $R_0=N^{1/2}a$ (Equation (1. 3)), d la distance entre fibrille, D le diamètre de la fibrille, λ est le rapport d'élongation de la chaîne, σ_y le seuil de plasticité.

L'équation (1. 43) est valable jusqu'à ce que les chaînes soient assez longues pour que la fibrille se rompe par scission des chaînes, c'est-à-dire $\sigma_f<\lambda\Sigma f_b$ ou N< N* avec

$$N^* = \frac{l \Sigma f_b}{s_y} \left(\frac{r}{a} \right)^2 . \qquad (1.\ 44)$$

1.5 ADHESION DES POLYMERES

Avant d'aborder le paragraphe qui concerne spécifiquement le problème de l'adhésion entre deux polymères identiques (c'est-à-dire la problématique du soudage), nous passons en revue brièvement les travaux relatifs à l'adhésion de deux polymères amorphes incompatibles en présence d'agents d'interface. Ces systèmes, bien compris actuellement, ont permis d'identifier les différents mécanismes moléculaires mis en jeu lors de l'assemblage des deux polymères. En particulier, ils ont permis de mettre en évidence trois régimes différents de renforcement de l'interface par des molécules connectrices et de relier les valeurs du taux de restitution de l'énergie G_{IC}, aux paramètres moléculaires du système. Nous présenterons, ensuite, les travaux relatifs à l'adhésion de polymères semi-cristallins incompatibles, toujours avec des agents d'interface. Dans ce cas, l'efficacité des chaînes connectrices peut augmenter lorsque le copolymère cocristallise avec les matrices polymères. Nous aurons les outils pour faire le point des connaissances en ce qui concerne les mécanismes de soudure.

1.5.1 Adhésion de deux polymères incompatibles avec des agents à l'interface

Les travaux relatifs à l'étude des interfaces entre des polymères amorphes immiscibles renforcés à l'aide de chaînes connectrices ont été récapitulés dans une revue de Creton et coll.[9]. Ces travaux ont permis une meilleure compréhension des relations entre l'énergie d'adhésion et la structure moléculaire de l'interface et tout particulièrement en mettant en évidence les différents modes de rupture d'une interface. Il est important de comprendre les différents mécanismes car il est facile de faire l'analogie entre les copolymères diblocs assurant le lien à l'interface (schématisé sur la Figure 1. 17) et les chaînes pontantes dans le cas de l'assemblage de deux polymères semblables (soudure).

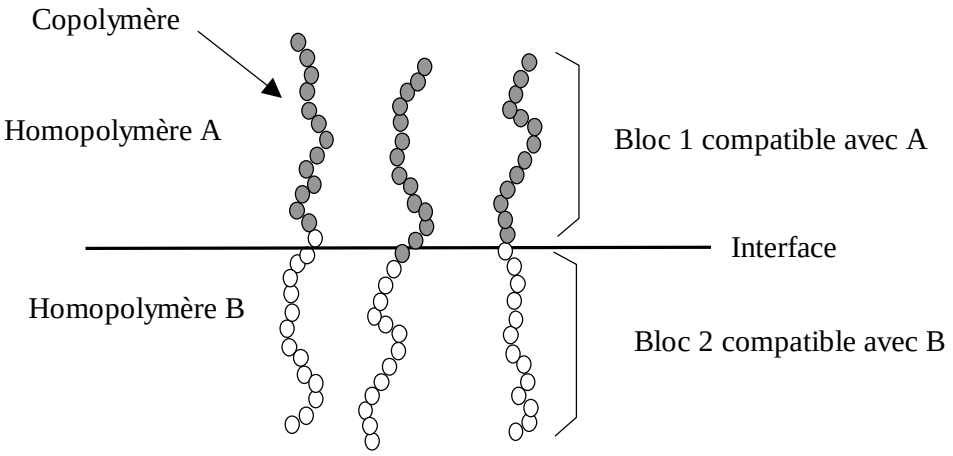


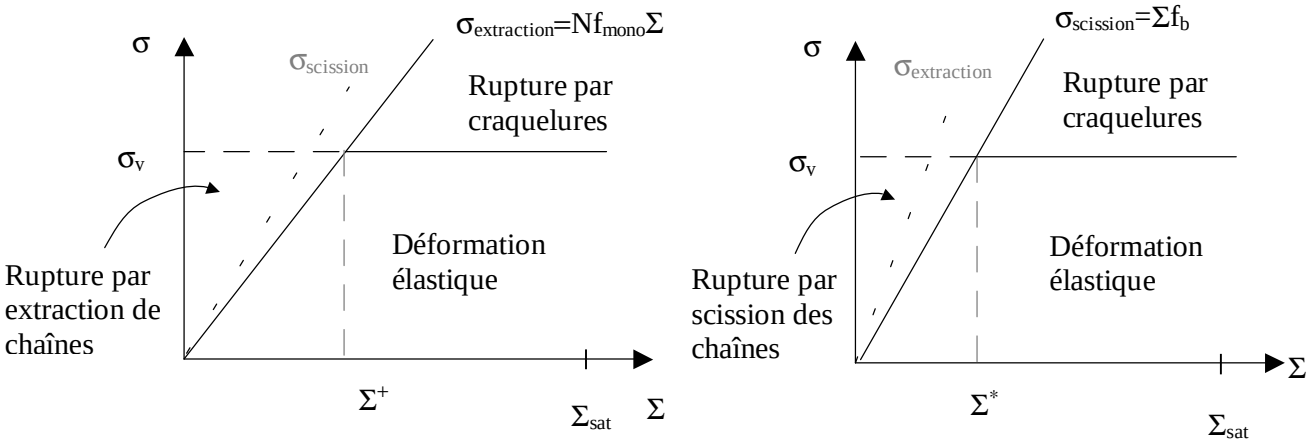
Figure 1. 17: Représentation schématique de chaînes connectrices à l'interface dans le cas de diblocs

L'énergie d'adhésion de deux polymères amorphes incompatibles, dont l'interface est renforcée au moyen de copolymères diblocs, est directement liée aux paramètres moléculaires

des chaînes connectrices tels que leurs densités surfaciques et leurs longueurs (nombres de monomères dans chaque bloc). Les différents modes de rupture, validés expérimentalement, sont : l'extraction de chaînes, la scission des chaînes, les craquelures. Ces trois modes dans l'ordre présenté précédemment conduisent à des valeurs de G_{IC} de plus en plus grandes. Le mode de rupture est directement lié à la contrainte transmise en pointe de fissure aux chaînes connectrices, Figure 1. 18. En fonction de la longueur et/ou de la densité de chaînes connectrices, les contraintes nécessaires pour extraire les chaînes $\sigma_{extraction}$, ou pour rompre les chaînes $\sigma_{scission}$, sont plus ou moins grandes l'une par rapport à l'autre et par rapport à la contrainte de plasticité σ_y , nécessaire à l'ouverture par craquelures. Le mode de rupture, et ainsi la valeur de G_{IC} est donc piloté pour une densité et une longueur de chaînes données par le minimum des contraintes suivantes : $\sigma_{extraction}$, $\sigma_{scission}$, σ_y. La densité de chaînes connectrices Σ^* de la Figure 1. 18 est définie de la manière suivante :

$$S^* = \frac{s_y}{f_b} \qquad (1.\ 45)$$

où σ_y est le seuil de plasticité, f_b la force pour rompre une liaison de la chaîne principale C-C.



(a) N faible :
transition extraction /craquelures

(b) N grand :
transition scission /craquelures

Figure 1. 18: Carte montrant les différents domaines de déformation et de modes de rupture pour un point à l'interface soumis à une contrainte σ[82]

4.1.1.1 L'extraction des chaînes.

Ce mode est observé lorsque $\sigma_{extraction} < \sigma_{scission} < \sigma_y$. La rupture par extraction des chaînes connectrices conduit à des énergies d'adhésion faibles (1-6 J/m²)[9,77,78]. Xu[82] a modélisé ce mode de rupture. L'extraction ne pourra avoir lieu que si la contrainte σ, à l'interface en pointe de fissure est supérieure à :

$$s_{extraction} = f_{mono} NS \qquad (1.\ 46)$$

où f_{mono} est le coefficient de frottement d'un monomère, N le nombre de monomère de la chaîne connectrice, Σ la densité de chaînes connectrices.

Xu[82] démontre que lorsque la fissure se propage suffisamment lentement, le taux de restitution critique d'énergie s'écrit :

$$G_c = \frac{s_{extraction} \cdot l}{2} = \frac{f_{mono}\, a}{2} N^2 S \qquad (1.\ 47)$$

où l=Na avec a est la longueur d'un monomère. La variation linéaire de G_c avec $N^2\Sigma$ a été validée expérimentalement [78].

4.1.1.2 La scission des chaînes.

Lorsque $\sigma_{extraction} > \sigma_{scission}$ et pour des faibles valeurs de densité surfacique de connecteurs, l'interface s'ouvre par scission des chaînes de copolymères. $\sigma_{scission}$ est indépendant de N et de la structure moléculaire de la chaîne et est définie par :

$$\sigma_{scission} = f_b \Sigma \qquad (1.\ 48)$$

où f_b est la force nécessaire pour rompre une liaison principale de la chaîne C-C et est de l'ordre de $2x10^{-9}$ N [77,81,83].

Les énergies d'adhésion, lorsque ce type de mécanismes est activé sont, en général, plus élevées que dans le cas d'une simple extraction des chaînes. $\sigma_{scission}$ dépend de la densité de connecteurs. Ainsi à partir d'une densité surfacique Σ^*, le mode de scission n'est plus favorable car $\sigma_{scission}$ devient plus grand que σ_y ; on passe alors à un mode de rupture par craquelures [77,83].

4.1.1.3 Rupture de l'interface avec apparition de craquelures

La fissure se propage avec apparition de craquelures lorsque la densité du copolymère dibloc est supérieure à Σ^+. Lorsque la longueur du copolymère n'est pas trop importante de l'ordre de Ne, on observe que G_c ne varie pas lorsque la densité de connecteurs augmente. Les craquelures cèdent par désenchevêtrements des chaînes[79]. On peut associer à ce mode de rupture, le modèle de De Gennes étendu aux interfaces partiellement cicatrisées présenté précédemment [3]. De Gennes montre que dans ce cas $G_{IC} \sim N^2$ (Equation (1. 43)). Lorsque le copolymère dibloc est suffisamment long pour s'enchevêtrer dans les deux polymères, et à partir d'une densité surfacique de connecteurs supérieure à Σ^* , les craquelures rompent par scission des chaînes. Le modèle de Brown s'applique et on a une variation de $G_{IC} \propto \Sigma^2$, validée expérimentalement[77]. Ce dernier mode de rupture conduit à des énergies d'adhésion les plus fortes.

1.5.2 Adhésion des polymères semi-cristallins avec un agent à l'interface

L'utilisation de polymères semi-cristallins est plus courante que celles des polymères amorphes. Néanmoins, les études concernant l'adhésion des polymères semi-cristallins sont beaucoup plus récentes que celles sur les matériaux amorphes du fait de la complexité d'interprétation avec ce type de matériau. En effet, les cinétiques de cristallisation et la microstructure interviennent dans leurs propriétés de déformations élastiques et plastiques. Wool[7] a étudié l'adhésion entre deux polymères semi-cristallins incompatibles, le polyéthylène haute densité (HDPE) et le polypropylène (PP) sans ajouter d'agents à l'interface et montre que la résistance de l'interface est directement liée au phénomène de cristallisation puisqu'elle dépend de paramètres tels que la température de cristallisation et le temps de cristallisation. L'utilisation de copolymères diblocs permet de compatibiliser les polymères semi-cristallins différents et d'étudier de manière plus fine les phénomènes comme dans le cas de l'adhésion des polymères amorphes incompatibles (paragraphe § 1.5.1) en montrant l'influence des chaînes connectrices.

Dans l'optique de comprendre les interfaces de polymères semi-cristallins, certains auteurs[84-86] se sont d'abord intéressés aux interfaces entre un polymère amorphe et un polymère semi-cristallin. Cho et Li[84] ont montré que non seulement la densité de chaînes connectrices est importante mais également la température de recuit. L'efficacité est maximale lorsque le copolymère et la matrice semi-cristalline peuvent cristalliser au même moment. Benkoski et coll. [85] mettent en évidence que la longueur critique pour obtenir un renforcement efficace dans le cas d'un semi-cristallin n'est plus liée à la distance entre enchevêtrements mais à la distance typique entre deux lamelles. Dans le cas de polymères semi-cristallins, le comportement de la zone plastique en tête de fracture est le même que dans le cas d'interface de polymères amorphes et une structure fibrillaire a été mise en évidence pour quelques couples de polymères [86-88].

Le couple de polymères semi-cristallins incompatibles renforcés par des copolymères diblocs le plus étudié concerne l'interface polypropylène isotactique (iPP) et polyamide 6 (PA6) [11-16,88-94]. La contribution du caractère cristallin pour l'adhésion dans ce type d'assemblage est montré, par exemple, dans les travaux de Bidaux et coll. [11]. En effet, pour des temps de recuit fixes, l'énergie d'adhésion mesurée augmente au passage de la température de fusion du polypropylène isotactique (iPP) puis celle du polyamide 6 (PA6). Boucher et coll. [90,91] et Kalb et coll. [88,92,93] ont montré que pour des températures de recuit en dessous de la température de fusion du PA6 ($T_{f\ PA6}$), l'énergie d'adhésion varie comme le carré de la densité de chaînes connectrices Σ et indépendamment de la longueur du copolymère. Sous ces conditions spécifiques, le modèle de Brown qui décrit la rupture de polymères amorphes s'applique également aux polymères semi-cristallins. Plummer et coll. [88] ont observé un mode de déformation similaire à celui observé pour les polymères amorphes, avec apparition d'une zone de craquelures en tête de fissure. En revanche, dès que la température de recuit est supérieure à $T_{f\ PA6,}$ l'énergie mesurée est quintuplée pour ce type d'assemblage dans le cas de

copolymères diblocs suffisamment longs. Ces échantillons présentent en plus de la zone fibrillaire des zones de déformations diffuses dans tout le iPP. La zone plastique n'est plus localisée uniquement en tête de fissure. Le modèle de Brown n'est alors plus valable. Laurens et coll.[13,15,16,94] ont montré que la densité interfaciale n'est plus le seul paramètre à prendre en compte et ont mis en évidence l'existence de relations d'épitaxie entre les deux matrices iPP et PA6 par des mesures de rayons X sous incidence rasante. Néanmoins, la simple épitaxie entre les deux polymères PA/iPP, où les régions amorphes de l'un des polymères pontent les lamelles cristallines du second, ne permet pas d'expliquer à elle seule l'augmentation des propriétés d'adhésion observée. Laurens et coll.[13,15,16,94] envisagent également une co-cristallisation du copolymère avec la matrice. Certains copolymères réalisent des connections interlamellaires, soit par pontage directement des lamelles cristallines, soit indirectement par l'intermédiaire des enchevêtrements dans la zone amorphe interlamellaire. Ceci permet de transmettre les contraintes à des distances plus importantes de l'interface.

1.5.3 Cas de l'auto-adhésion ou de la soudure des polymères

Dans le cas de la soudure entre deux polymères identiques, l'agent d'interface reliant les deux matériaux est le polymère lui-même.

1.5.3.1 Soudure dans le cas des polymères amorphes

Lorsque deux pièces similaires d'un matériau polymère amorphe massif sont mises en contact à une température supérieure à la température de transition vitreuse T_g, les mouvements moléculaires sont possibles et l'interface disparaît, petit à petit, par diffusion des chaînes. Une résistance mécanique se développe alors progressivement et rejoint la résistance à la rupture du matériau massif lorsque la ligne de soudure est totalement cicatrisée. Voyutskii et Vakula[95] sont les premiers à s'être intéressés à ce phénomène et ont introduit la notion d'interpénétration des chaînes ou de leurs segments de chaque côté de l'interface. Jud et coll.[1] ont pu montrer expérimentalement la cicatrisation progressive de l'interface. En effet, ils ont procédé à des tests mécaniques de ténacité sur des échantillons de polymères amorphes (polyméthylméthacrylate et styrène acrylonitrile), de surfaces bien planes, assemblés avec des temps de contact de plus en plus importants. Wool et O'Connor[6] ont réalisé le même type d'expériences sur du polystyrène. Ils trouvent ainsi que la résistance à la fracture K_I croît en $t^{1/4}$ où t est le temps pendant lequel les deux surfaces ont été maintenues collées et déduisent que l'énergie de séparation G_{IC} varie en $t^{1/2}$ avant l'obtention d'un plateau correspondant à la rupture cohésive du matériau. Jud et coll.[1] et Kausch et Tirrell[96] proposent d'associer cette variation au mécanisme de reptation expliquée précédemment[10]. De Gennes[2] l'a modélisé à une échelle microscopique, il suppose que la pénétration d'une chaîne repliée en épingle à cheveux (Figure 1. 19) est une situation très improbable. La chaîne pénètre par une extrémité, Figure 1. 19b. Le trajet AA' correspond à une marche aléatoire de longueur, l. Le point A se doit se trouver dans une tranche d'épaisseur e au dessous de la surface et le point A' dans une tranche équivalent en-dessus.

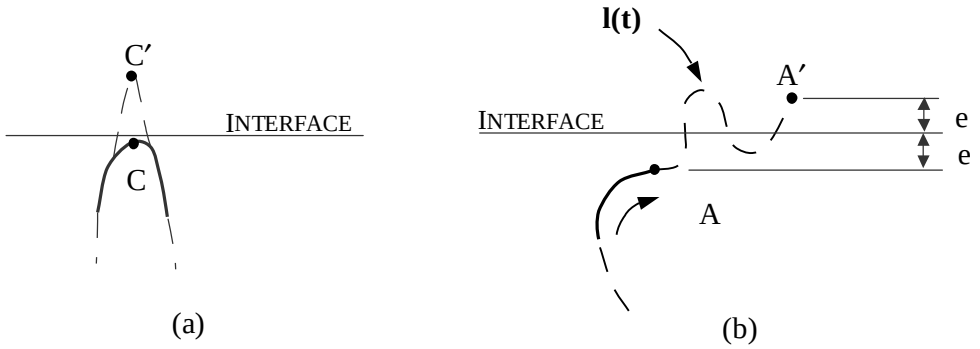


Figure 1. 19 : Modélisation de la pénétration dans la région opposée[2]: (a) Situation improbable d'un point quelconque de la chaîne ; (b) Pénétration par un bout de chaîne sur une distance l

De Gennes suppose ensuite que G_{IC} est proportionnel à la densité de ponts à l'interface ; il obtient donc :

$$\frac{G_{IC}(t)}{G_{IC}(\infty)} \cong \frac{l(t)}{L} \cong \left(\frac{t}{t_{rep}}\right)^{1/2} \qquad (1.\ 49)$$

où $t_d < t < t_{rep}$ avec t_d ($\sim L^2$) est le temps d'équilibrage des défauts le long d'une chaîne,

l est la longueur que la chaîne a exploré au temps t de l'autre côté de l'interface, et L est la longueur pour renouveler entièrement le tube.

Une autre approche consiste à considérer plutôt la densité de chaînes pontantes qui diffère simplement par le fait que chaque chaîne n'est comptée qu'une fois même si l'interface est traversée par plusieurs ponts. Ceci permet une analyse plus facile lors de la fracture de l'assemblage puisque les efforts sont transmis au niveau microscopique aux chaînes qui créent des liens mécaniques pour unir les deux côtés de l'interface. Si, les bouts de chaînes sont supposés répartis de façon uniforme dans le volume de chacun des fondus, avec une densité moyenne Σ_0 par unité de volume. La densité de chaînes surfacique s'écrit donc :

$$\Sigma(t) \cong \Sigma_0 l(t) \cong \Sigma_0 R_0 \left(\frac{t}{t_{rep}}\right)^{1/4} \qquad (\tau_R < t < t_{rep}) \qquad (1.\ 50)$$

où l(t) est la longueur parcourue par un segment de chaîne et $R_0 = aN^{1/2}$, τ_R est le temps de Rousse. Cette expression n'est valable que dans le régime de temps inférieurs au temps de reptation. Au delà de ce temps, les chaînes ont parcouru une distance supérieure à leur rayon de giration, elles perdent ainsi toute intéraction avec l'interface et ne sont plus à considérer comme chaînes pontantes. En revanche, si on considère une ségrégation des bouts de chaînes à la surface des fondus, la densité de chaînes pontantes atteint directement sa valeur à saturation proportionnelle à $\Sigma_0 R_0$.

En utilisant le modèle de Brown[74] de rupture de l'interface par formation de craquelures (paragraphe §1.4.4.2), on obtient la formulation suivante $Gc \sim \Sigma^2 \sim t^{1/2}$ en accord avec les mesures expérimentales.

Des calculs plus détaillés donnant la statistique complète de l'interdiffusion ont été publiés par la suite dans plusieurs articles théoriques[4,5,97] et repris dans l'ouvrage de Wool[7]. Kim et Wool[97] ont repris la démarche développée par de Gennes en modifiant le formalisme et utilisent plutôt la longueur d'interpénétration des chaînes. Ils posent comme hypothèse que la force d'adhésion de l'assemblage σ est directement proportionnelle à la distance d'interpénétration des chaînes, χ et retrouvent la dépendance en $t^{1/4}$ observée expérimentalement[6] :

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \left(\frac{t}{t_{rep}} \right)^{1/4} \qquad (1.\ 51)$$

Des approches expérimentales ont permis de valider l'application de la théorie de la reptation au cas de l'interdiffusion de polymères amorphes en utilisant des polystyrènes triblocs marqués (hydrogènes deutérés) suivis pendant le soudage en utilisant un spectromètre de masse d'ions secondaires (DSIMS) et par réflectivité de neutrons (SNR) [98]. Schnell et coll. [99,100] ont montré expérimentalement le lien existant entre l'énergie d'adhésion d'homopolymères amorphes et la longueur d'interpénétration mesurée par réflectivité de neutrons à partir d'échantillons de polymères à base styrène. Ils distinguent trois régimes différents en fonction de la longueur d'interpénétration, a_i. Lorsque a_i est inférieure à 6 nm l'énergie d'adhésion mesurée est très faible (<10J/m²). Pour des valeurs de a_i comprises entre 6 et 12 nm, l'énergie d'adhésion croît continûment avec l'augmentation de a_i de 50 à 500 J/m². Au delà de 12 nm, la valeur maximale d'adhésion est atteinte, elle correspond à celle du matériau massif, l'interface est totalement réparée. Ils ont également associé trois modes de rupture différents (paragraphe § 1.5.1) : la scission de chaînes, l'apparition de craquelures en tête de fissure et la rupture fibrillaire indépendante de la largeur interfaciale.

1.5.3.2 Soudure dans le cas des polymères semi-cristallins

Les études concernant l'autoadhésion des polymères semi-cristallins sont peu nombreuses. Les polymères étudiés sont le polyéthylène haute densité[101], le polypropylène[19] et le polyamide 12[17,18]. Ces auteurs ont montré le rôle de la co-cristallisation pour un soudage isotherme en dessous de la température de fusion du polymère. Smith et coll.[19] observe que pour un chauffage isotherme des échantillons pendant 600s, lorsque la température d'interface est supérieure à la température de fusion du polypropylène, la valeur maximale du G_{IC} est atteinte. Smith et coll.[19] et Zanetto et coll.[18] ont réalisé des soudages dans des conditions non-isothermes, c'est-à-dire que les deux échantillons sont maintenus à des températures différentes et considèrent la température d'interface comme la moyenne des deux températures. L'assemblage sous conditions non-isothermes (avec l'un des échantillons en dessous de la température de fusion) semble plus favorable qu'un soudage isotherme à une température équivalente située en dessous de la température de fusion. Il faut cependant être vigilant quant aux valeurs absolues des énergies d'adhésion que Smith et coll. [19] et Zanetto et

coll.[18] ont obtenu par le test de clivage. Ces auteurs ne se situaient probablement pas dans les conditions expérimentales appropriées pour que les essais soient valides, c'est-à-dire avec une longueur de fissure au moins six fois supérieure à l'épaisseur du coin, comme expliqué par Boucher et coll.[90] (voir chapitre 3).

Smith et coll.[19] ont également caractérisé la morphologie cristalline de plusieurs interfaces. Pour une température d'interface faible, peu de changements de la morphologie initiale sont observés. En revanche, pour les échantillons recuits sous conditions non-isothermes, du côté de la plaque où la température est supérieure à la température de fusion du polymère, des sphérolites de phase α sous forme colonnaire partant de l'interface ont été observés. Derrière cette phase, des sphérolites de phase β ont également eu le temps de se développer. Lorsque la température de la plaque la plus froide se rapproche de la T_f (140°C), la zone cristalline colonnaire se déforme tout d'abord puis disparaît pour établir une zone lamellaire continue à travers l'interface. La co-cristallisation est donc un phénomène important à prendre en considération dans le cas polymères semi-cristallins. Plus la température est élevée, plus l'énergie d'adhésion est importante et plus on observe de déformations plastiques sur les faciès de rupture des éprouvettes. Dans le cas de l'assemblage par fusion du PA12, Zanetto et coll.[18], les observations optiques ne permettent pas de réveler clairement l'interface et particulièrement pour les essais avec une forte énergie d'adhésion car la structure sphérolitique est très fine. L'analyse au microscope électronique à transmission (MET) montre la structure complexe multicouches au voisinage de l'interface.

Jarrousse et coll.[20,102] ont également travaillé sur l'autoadhésion pour une série de copolymères statistiques de polybutylène téréphtalate (PBT) et polybutylène isophtalate (PBI) en isotherme pour des températures en dessous de la température de fusion du copolymère. La proportion relative de PBT/PIB dans les copolymères permet de faire varier le taux de cristallinité. Il ressort que pour les polymères avec un fort taux de cristallinité, il faut se rapprocher de la température de fusion pour observer une adhésion qui passe brutalement d'une valeur quasiment nulle à une valeur forte. Les parties cristallines bloquent la mobilité des chaînes au dessous de T_f. Pour les copolymères possédant un faible taux de cristallinité, des parties amorphes restent disponibles pour interdiffuser et l'écart à la température de transition vitreuse joue un rôle important comme c'est le cas pour les polymères amorphes.

1.6 CONCLUSIONS

Ce chapitre nous a permis d'introduire les notions nécessaires pour appréhender le problème d'adhésion des composites à base de polymères semi-cristallins. Dans un premier temps, nous avons rappelé les caractéristiques des polymères à l'état fondu et la théorie de la reptation qui décrit le mouvement des chaînes dans cet état. Puis, nous avons développé les spécificitées liés aux matériaux polymères semi-cristallins. La description de la mécanique de la rupture des polymères a permis d'aborder les phénomènes d'adhésion des polymères. Les différents mécanismes de rupture d'interface de polymères (extraction de chaînes, scission de chaînes et craquelures), caractéristiques de l'adhésion, ont été établis dans le cas des polymères amorphes grâce aux études sur l'adhésion des polymères amorphes incompatibles renforcés à l'aide de copolymères à l'interface. Dans ce cas précis, des modèles permettent de relier l'énergie macroscopique aux paramètres moléculaires. Le cas de la soudure de matériaux polymères amorphes dans des conditions isothermes est bien compris actuellement et modélisé à partir de la théorie de la reptation de de Gennes[10]. Le cas de la soudure des polymères semi-cristallins est bien moins expliqué. Le rôle de la co-cristallisation, lié à ce type de matériaux, est établi comme agent de renforcement de l'interface lors de soudages isothermes en dessous de la température de fusion. Néanmoins, ce phénomène reste secondaire par rapport à l'interdiffusion. Quel est le rôle de la cristallisation pris dans sa globalité dans le processus d'adhésion ? On s'attend à ce que les parties cristallines viennent bloquer les chaînes de polymères aux températures comprises entre T_g et T_f. Dans la réalité du procédé de soudage de polymères semi-cristallins, les conditions sont fortement non isothermes, ce qui ajoute également une autre difficulté par rapport aux cas idéaux d'études actuellement disponibles sur cette thématique. De nouvelles recherches sont donc nécessaires pour comprendre le développement de l'adhésion lors du soudage de matériaux polymères semi-cristallins ou de composites à base de ces matériaux. Notre travail s'inscrit dans ce cadre précis. Avant d'en décrire les étapes et les résultats, nous allons brièvement passer en revue les études existant sur le procédé d'empilement par soudage.

CHAPITRE II

2. CONTEXTE INDUSTRIEL : ETAT DE L'ART SUR L'EMPILEMENT AVEC SOUDAGE ET CONSOLIDATION EN CONTINU

Le chapitre précédent nous a permis d'introduire les notions théoriques nécessaires à la compréhension du soudage des polymères semi-cristallins et de leurs composites associés et de citer quelques approches expérimentales, conduites sur des systèmes modèles, ayant contribué à étayer ces notions. D'un point de vue industriel, les applications, actuelles et potentielles, basées sur ce principe sont nombreuses et concernent différents secteurs industriels. Nous les passons en revue dans ce chapitre, ainsi que les tentatives de modélisation des procédés auxquelles elles ont donné naissance. Dans un premier temps, nous expliquerons les différents méthodes de soudage utilisées actuellement, avant de nous concentrer sur le soudage en continu. Cette dernière technique est très prometteuse dans le secteur aéronautique pour mettre en œuvre des pièces de composites de grandes tailles par empilement et soudage de couches de préimprégnés successives. Cette technique présente l'avantage d'être automatique et permet de réduire les coûts par rapport au procédé sous autoclave. Cette technique s'inscrit dans la continuité de procédés de mise en œuvre de matériaux composites par dépose automatique de préimprégnés, tels que le placement de fibres ou la dépose automatique de rubans[103,104], déjà industrialisés pour les composites à base de thermodurcissables (epoxy ou BMI (bismaléimide)). Nous expliquerons les différents mécanismes physiques impliqués lors du procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu et la manière dont ils ont été traités dans la littérature. Ces mécanismes dépendent directement des conditions thermiques de l'interface. C'est pourquoi nous conclurons par une brève synthèse des différents travaux qui concernent l'étude thermique de ce procédé et les contraintes internes d'origine thermique qui peuvent apparaître.

2.1 RAPPELS SUR LES DIFFERENTES METHODES DE SOUDAGE

Ageorges[105] a réalisé récemment une revue détaillée des différentes méthodes d'assemblage pour les composites thermoplastiques (en particulier dans le cas de composites PEEK (Poly-ether-ether-cétone) renforcé de fibres de carbone) et a répertorié les travaux associés. Il a classé les différentes techniques d'assemblage par fusion suivant quatre classes.

2.1.1 Le soudage avec chauffage en volume

Le soudage avec chauffage en volume inclut les techniques suivantes : la co-consolidation, l'utilisation de colles à chaud, l'assemblage à l'aide d'un film amorphe. La co-consolidation consiste à mettre en contact deux pièces sous pression et à maintenir l'ensemble à une température constante. Ceci peut être accompli par autoclave, moulage par compression, formage à diaphragme. La co-consolidation présente l'avantage de ne pas ajouter d'éléments à l'assemblage, et de permettre une réparation totale de l'interface. En revanche, elle implique que l'ensemble de la pièce doit être fondu ce qui peut engendrer des difficultés d'outillage par exemple. L'utilisation de colle à chaud peut améliorer la soudure de deux pièces. L'usage de films amorphes peut également faciliter le soudage de polymères semi-cristallins en dessous de la température de fusion.

Par opposition aux méthodes de chauffage en volume, on peut chauffer localement les pièces à souder. Nous allons présenté ces différents modes de chauffage.

2.1.2 Le soudage avec chauffage par friction

Pour cette catégorie de soudage, l'énergie nécessaire à la fusion du polymère à l'interface des deux pièces à souder est générée par frottement. On peut citer le soudage par rotation, par vibrations ou par ultrasons. Dans le soudage par ultrasons (Figure 2. 1a), les pièces à souder sont maintenues sous pression et subissent des vibrations sous l'excitation d'ultra-sons perpendiculairement à l'aire de contact à une fréquence élevée (20 à 50 kHz) sur de faibles amplitudes (15 à 60 µm). Le principe est le même pour le soudage par vibrations (Figure 2. 1b), avec une sollicitation parallèlement à l'aire de contact et avec une fréquence plus faible (120-240 Hz) et des amplitudes de l'ordre de 1-5 mm.



(a) (b)

Figure 2. 1 : Représentation schématique : (a) du soudage par ultrasons, (b) du soudage par vibrations

2.1.3 Le soudage avec chauffage électromagnétique

Ce type de soudage comprend le soudage par induction, le soudage par chauffage micro-ondes, par résistance, chauffage diélectrique. Dans le cas du soudage par induction (Figure 2. 2a), les matériaux à souder sont soumis à un champ d'induction produit par une bobine. Le champ d'induction génère un courant de Foucault dans le matériau conducteur. Les fréquences du champ d'induction varient de 60 Hz à 10 MHz. Lors du soudage par micro-ondes (Figure 2. 2b), l'interface est excitée à des fréquences allant de 1 à 100 GHz. Une couche interfaciale permet de concentrer à l'interface la chaleur générée. Dans le soudage par résistance (Figure 2. 2c), un courant électrique parcourt, soit une grille conductrice implantée à l'interface à souder (qui doit être électriquement isolante), soit directement les fibres du matériau lorsqu'elles sont conductrices. La température augmente par effet joule et le polymère fond, ce qui permet d'assembler les deux pièces.

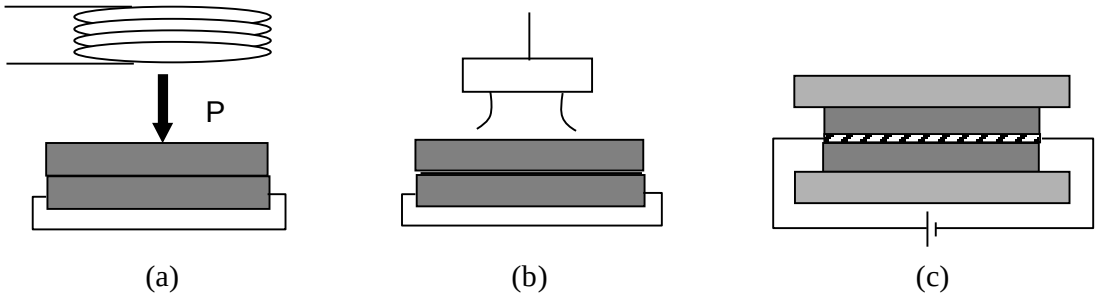


Figure 2. 2 : Représentation schématique : (a) du soudage par induction, (b) du soudage par résistance, (c) du soudage par résistance

2.1.4 Le soudage en deux étapes

Une source de chaleur externe au système est utilisée et permet de chauffer la surface des pièces à mettre en contact. La source de chaleur peut être un miroir chauffant, un gaz chaud ou une source rayonnante (laser, infrarouge).

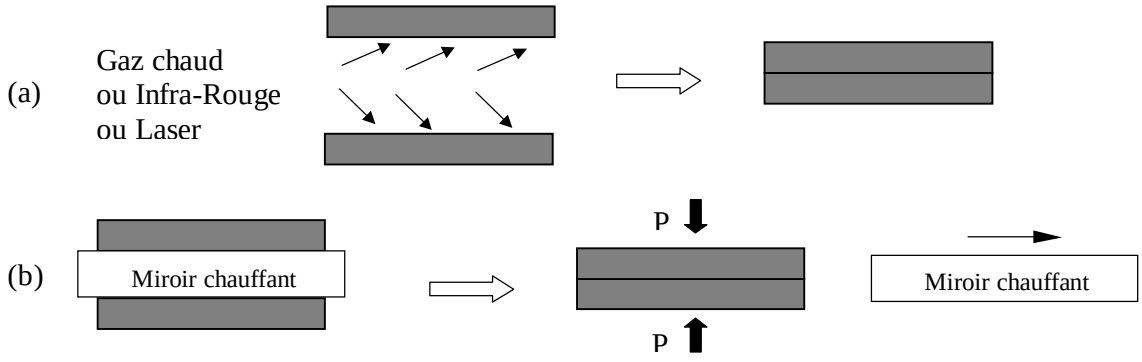


Figure 2. 3 : Représentation schématique du soudage: (a) par gaz chaud, IR ou laser, (b) par miroir chauffant

Ageorges[105] considère que les techniques les plus prometteuses sont le soudage par ultrasons, le soudage par induction et par résistance, au moins dans le cas d'applications ponctuelles d'assemblage. En revanche, ces techniques sont difficilement applicables à une mise en œuvre en continu de matériau, surtout si les pièces à souder sont importantes. Dans cette optique, les techniques en deux étapes (soudage par gaz chaud ou par rayonnement) semblent à l'heure actuelle les mieux adaptées et permettent un gain de temps appréciable en supprimant l'étape en autoclave par exemple.

2.2 LE PROCEDE D'EMPILEMENT PAR SOUDAGE ET CONSOLIDATION EN CONTINU

Ce procédé est à l'étude aux Etats-Unis, en Europe (France, Allemagne, Angleterre, Irlande, Espagne, Hollande…) et en Asie (Japon, Corée du sud…) aussi bien dans le milieu universitaire qu'industriel. Les principaux avionneurs mondiaux s'intéressent à ce nouveau procédé, développé à la NASA en vue de son industrialisation; on peut ainsi citer Bell Helicopter, Lockeed Martin, Agusta Helicopter, Dassault, EADS (Airbus), Eurocopter, Boeing et probablement ses partenaires. Ce procédé de mise en œuvre de matériaux composites est une solution potentielle pour fabriquer des pièces structurales de grandes tailles comme des parties de fuselage avec des coûts de production réduits.

2.2.1 Principe du procédé et variantes technologiques

Dans ce procédé, le composite est fabriqué progressivement par assemblage par fusion locale d'une nouvelle couche de préimprégné sur la précédente en chauffant les deux surfaces juste avant contact et en appliquant la pression, Figure 2. 4.

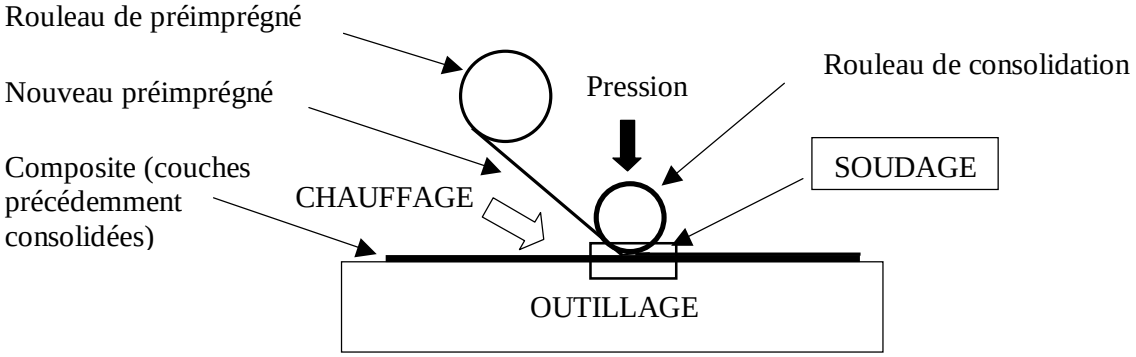


Figure 2. 4: Représentation du schéma de principe du procédé industriel

Aucune cuisson ou consolidation postérieure n'est nécessaire. Le chauffage local des deux préimprégnés peut être réalisé avec un laser [24,106,107] ou à l'aide de buses injectant un gaz chaud, technique qui a été le plus étudiée [26-29,108-111]. Le centre des matériaux composites (CCM) de l'université du Delaware aux Etats-Unis a développé une tête disposant de deux torches (Figure 2. 5), l'une servant à préchauffer le matériau, et l'autre servant de chauffage principal[25,110,112]. La consolidation in-situ est assurée grâce à un rouleau qui peut être chauffé.

D'autres systèmes d'application de la pression ont été étudiés [108,109] (Figure 2. 6) ou développés récemment [113].

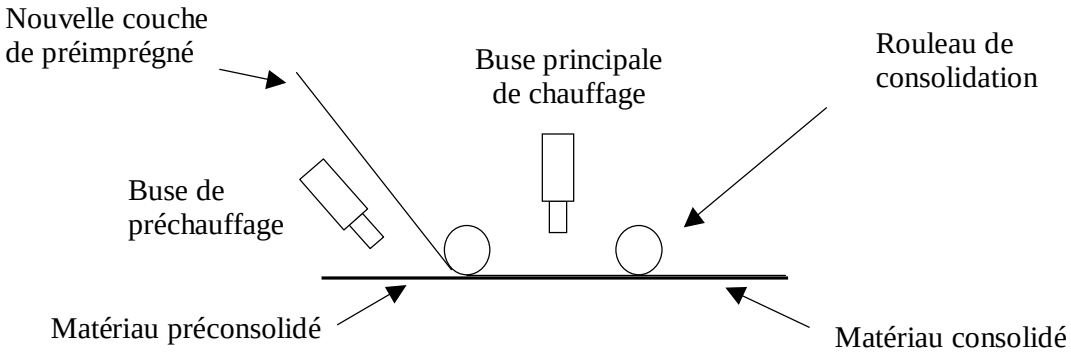


Figure 2. 5: Tête de placement de l'université du Delaware (Etats-Unis) avec l'utilisation d'une torche supplémentaire pour préchauffer

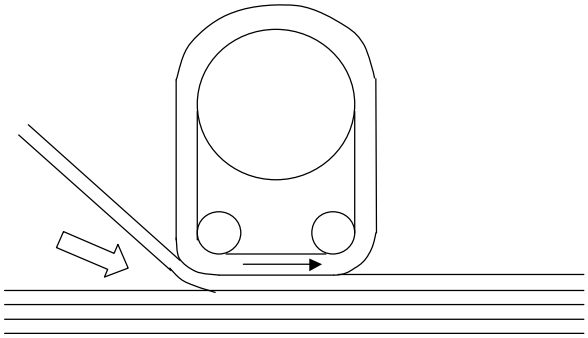


Figure 2. 6: Tête du NASA Langley Research Center[108,109]

Lamontia et coll.[114] ont également développé une tête permettant de consolider 12 plis en même temps à l'aide de buses alignées les unes à côtés des autres, pour la réalisation de pièces de géométrie simple, c'est-à-dire plate. Gruber et coll.[115] ont également utilisé plusieurs torches de préchauffage de l'outillage nu, des couches de composites préalablement déposées et du nouveau pli de préimprégné avant son passage sous la torche principale.

2.2.2 Les matériaux utilisés

Les matériaux potentiels pour ce type de procédé sont des polymères à hautes performances renforcés de fibres de carbone longues. Les fibres de carbone sont utilisés pour les bonnes propriétés mécaniques qu'elles apportent au matériau. Les composites se présentent sous forme de rubans de plis unidirectionnels qui permettent d'assurer à la structure des propriétés mécaniques souhaitées en fonction de la séquence d'empilement. Les polymères constituant la matrice des composites doivent résister à des températures élevées du fait de leur utilisation pour des structures aéronautiques. Ce sont des polymères semi-cristallins pour assurer de

bonnes propriétés mécaniques aux pièces finales et une bonne résistance aux solvants. Ainsi, les polymères envisagés sont le PEEK (poly-éther-éther-cétone), le PPS (sulfure de polyphénylène), le PEKK (poly-éther-cétone-cétone) aux propriétés de résistance thermique intermédiaire. Certains auteurs[114,116] ont également utilisé des matériaux encore plus exotiques tels que les composites à base de PIXA, polyimide thermoplastique développé par Mitsui Toatsu au Japon qui possède une meilleure résistance thermique que celle du PEEK. Nous reviendrons plus en détails dans le chapitre suivant sur le PEEK et le PPS étudiés dans ce travail. Pour des applications à plus basses températures, Toso[27,28] a étudié le cas de composites fibres de verres/polypropylène.

2.3 DESCRIPTION DES MECANISMES IMPLIQUES DANS CE PROCEDE

L'étape de soudage entre les deux plis de préimprégné est une étape déterminante pour le procédé. En effet, les propriétés mécaniques de la pièce finale dépendent fortement de la qualité des interfaces successivement formées. Pour optimiser le procédé d'empilement par soudage et consolidation en continu, les différents mécanismes mis en jeu lors de la formation de l'interface doivent être compris et maîtrisés.

Le composite, initialement à l'état solide, doit être chauffé pour fondre le polymère. Il faut ensuite établir le contact entre les deux surfaces à souder. C'est alors que les chaînes peuvent interdiffuser de part et d'autre de l'interface pour la cicatriser progressivement. Ces différentes étapes sont schématisées sur la Figure 2. 20. L'histoire thermique de l'interface est fortement non-isotherme et le temps pendant lequel les chaînes peuvent diffuser est court (inférieur à quelques secondes). Dans le cas des matériaux étudiés qui sont des polymères semi-cristallins, il faut également ajouter au phénomène d'interdiffusion, la cristallisation qui a lieu lors du refroidissement du polymère fondu. Il faut également s'assurer que le polymère chauffé à hautes températures ne se dégrade pas.

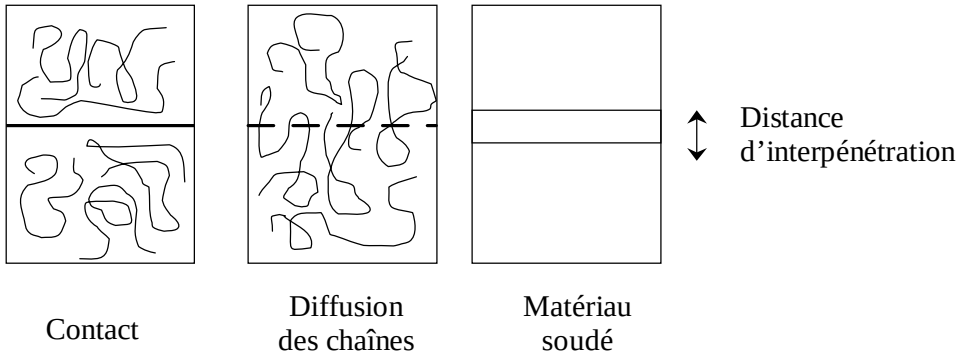


Figure 2. 20 : Description des différentes étapes du soudage

D'autres phénomènes connexes peuvent également être pris en compte comme l'écoulement du polymère fondu contenu dans le composite sous l'effet de la pression. Des porosités peuvent également apparaître ou demeurer à l'interface.

2.3.1 Le contact intime

Les auteurs justifient la prise en compte d'un tel phénomène dans le procédé par le fait que les surfaces de matériaux ne sont jamais parfaitement lisses dans la réalité et contiennent des aspérités de surface[117-120]. La présence de ces aspérités ne permet pas un contact parfait entre les deux surfaces amenées en contact. Il est donc nécessaire de définir à un instant donné, la proportion d'aire de surface qui est physiquement en contact, d'où l'appellation de contact intime. Ce phénomène se résume à un problème hydrodynamique puisqu'il faut étudier l'écoulement du polymère sous l'application de la pression. Le taux de surfaces en contact augmente lorsque les aspérités se déforment sous l'application de la pression. Loos et Dara[120] ont idéalisé les aspérités de surfaces comme des rectangles. Lee et Springer[121] ont repris la même approche en considérant des rectangles de taille identique. Mantell et Springer[118] prennent en compte les variations des propriétés en fonction du temps. Yang et Pitchumani [122] décrivent la surface sur la base des fractales comme un ensemble de Cantor, c'est-à-dire que chaque aspérité rectangulaire est définie par rapport à une aspérité plus grande.

2.3.2 La cicatrisation (« healing »)

Comme nous l'avons montré au chapitre 1, ce phénomène pilote le développement d'une adhésion entre deux polymères ou deux composites à matrice organique. La cicatrisation de l'interface a lieu par interdiffusion des chaînes de polymères de part et d'autre de l'interface, (chapitre 1 (§ 1.5)), processus dont la cinétique est gouvernée par la reptation de de Gennes[10]. Le phénomène est bien compris dans le cas des polymères portés à l'état liquide fondu et dans des conditions isothermes, pour un matériau amorphe. L'interface est totalement réparée lorsque le temps de reptation s'est écoulé. Dans les procédés de soudage, plusieurs complications apparaissent : les conditions sont non-isothermes, on n'a pas un temps de reptation mais un t_{rep} (T), les effets de polydispersités entraînent une distribution des temps et finalement, il faut également intégrer la cristallinité. La guérison de l'interface n'a pas été étudiée de manière détaillée dans le cas de polymères semi-cristallins et dans des conditions fortement non-isothermes.

Pour modéliser le soudage de composites PEEK renforcé de fibres de carbone à l'aide d'un film amorphe de PEI (Poly-ether-imide), Bastien et Gillespie[123] ont discrétisé le profil de température non-isotherme en une succession d'intervalles isothermes T_i^* pendant un temps Δt. Ils ont alors calculé l'évolution de la cicatrisation de l'interface D_h au temps t_p de la manière suivante :

$$D_h = \frac{G_c}{G_{c\infty}} = \sum_{i=1}^{t_p/Dt} \left[\frac{t_{i+1}^{1/2} - t_i^{1/2}}{\left(t_{rep}^* \right)^{1/2}} \right] \qquad (2.1)$$

où $G_{c\infty}$ est le taux de restitution d'énergie maximale, c'est-à-dire celle du matériau massif, t_{rep}^{*} est le temps de reptation à la température T_i^{*} et suit une loi d'Arrhénius en fonction de la température.

L'équation (2. 1) est une simplification de la réalité puisque ne prenant pas en compte la distribution des temps de relaxation des chaînes liée à la polydispersée. Agarwal[24] a repris la formulation de l'équation (2. 1) pour des polymères semi-cristallins (PEEK et PEKK) pour des températures variant de la température maximale atteinte jusqu'à 280°C où il estime que les chaînes sont bloquées (par les phénomènes de cristallisation). Cette démarche a été reprise par de nombreux auteurs[24,26,110,112,119] pour modéliser le procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu. La principale difficulté par rapport aux paramètres de l'équation (2. 1) est d'évaluer le temps de reptation qui est fonction de la température. Agarwal[24] détermine un temps de soudage de 0.1s à 400°C pour le PEEK 150G à partir d'essais mécaniques d'échantillons soudés sous différentes conditions et en tentant de décrire l'expérience non-isotherme par un équivalent isotherme, conduisant au même temps de soudage. Sonmez et Hahn[29] utilisent une expression continue, analogue à l'équation (2. 1), dérivée de l'expression de Kim et Wool[97] pour décrire l'évolution du degré de cicatrisation $D_h(t)$ en fonction de l'histoire thermique non-isotherme. L'expression de Yang et Pitchumani[124,125] pour décrire l'évolution du degré de contact en fonction d'une histoire thermique non-isotherme est incorrecte. En effet, Yang et Pitchumani introduisent un temps de soudage maximal inférieur au temps de reptation. Or, il a été montré expérimentalement et théoriquement que l'interface est totalement cicatrisée lorsque le temps de reptation s'est écoulé (§ 1.5.3).

2.3.3 Les modèles couplés

Butler et coll. [20] ont développé un modèle pour décrire la qualité de l'assemblage au cours du temps qui prend en compte simultanément les évolutions de la cicatrisation et du degré de contact. La cicatrisation des surfaces assemblées est, en effet, directement liée au développement du contact intime. Ainsi, le degré d'assemblage pendant le procédé, $D_{ic}(t)$ quelque soit le temps t peut s'exprimer par un produit de convolution :

$$D_b(t)=D_{ic}(0)D_h(t)+\int_0^t D_h(t-t')\frac{dD_{ic}(t')}{dt'}dt' \qquad (2.\ 2)$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation (2. 2) correspond à la cicatrisation de la surface initialement en contact, $D_{ic}(0)$. La dérivée de D_{ic} par rapport au temps correspond à la nouvelle surface qui est mise en contact entre l'intervalle t' et t'+dt'. La quantité $D_h(t-t')$ est le taux de cicatrisation qui a eu lieu de part et d'autre de la nouvelle aire en contact pour le temps t-t'. Butler et coll. expriment la prédominance de l'un ou de l'autre phénomène à l'aide d'un paramètre adimensionnel Ω définit par :

$$\Omega = \left(\frac{P t_{rep}}{m(T)} \right)^{1/5} R_C \qquad (2.\ 3)$$

où P est la pression appliquée, t_{rep} le temps de reptation moyen, μ(T) la viscosité du polymère et R_c un paramètre caractérisant la rugosité. Si Ω<1, c'est la cinétique d'établissement du contact intime qui pilote la montée en adhésion ; en revanche si Ω>1, c'est la cinétique de la cicatrisation qui impose la réparation de l'interface.

Certains auteurs ont repris la formulation de l'équation (2. 2) pour décrire les phénomènes à l'interface [17,27,28,110]. Yang et Pitchumani [125] ont repris l'équation (2. 2) et définissent une nouvelle expression du paramètre adimensionnel Ω en définissant Rc par rapport aux paramètres de fractales[122] et le temps de soudage t_w dont nous avons déjà expliqué qu'il n'a aucun sens physique.

2.3.4 Phénomènes annexes

2.3.4.1 Dégradation thermique du polymère

Lorsque le composite est exposé longtemps à des températures élevées, le polymère peut se dégrader. Les chaînes peuvent se rompre ou réticuler avec d'autres chaînes, l'adhésion peut se détériorer. Ptichumani et coll.[25] ont pris en considération ce phénomène pour optimiser le procédé en se basant sur le modèle de Nam et Seferis[126] qui considère la perte de poids suite à la dégradation du polymère. Sonmez et Hahn[29] ont également pris en compte le phénomène de dégradation dans leur optimisation du procédé en fixant comme critère que la perte de poids maximale due à la dégradation ne doit pas excéder 1%. Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre 3 sur les limites d'utilisation dues à la dégradation des polymères étudiés dans le cadre de ce travail.

2.3.4.2 La consolidation et la présence de porosités

Pitchumani et coll.[25,112] ont développé un modèle macroscopique pour rendre compte de la déformation du préimprégné lors de l'application de la pression par le rouleau, Figure 2. 7.

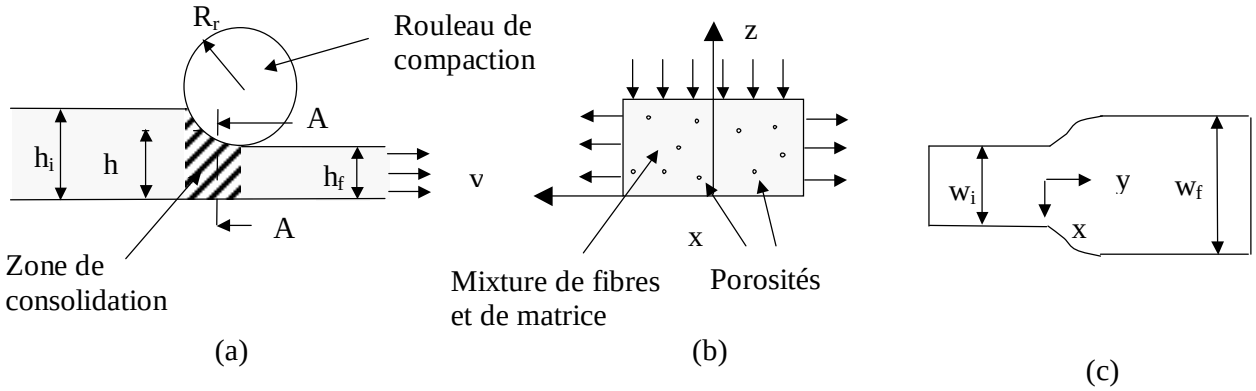


Figure 2. 7: Différentes vues agrandies de la région du rouleau de compaction qui montre l'étape de consolidation : (a) vue de côté, (b) vue de face, (c) vue de dessus [25]

Le préimprégné d'une hauteur initiale h_i donnée se réduit à une hauteur finale h_f sous l'application d'une force F. Le problème est traité comme un problème d'écoulement sous pression et l'ensemble matrice, fibres et porosités est modélisé en l'assimilant à un fluide homogène équivalent. Il faut donc résoudre les équations de continuité et d'équilibre de la mécanique des milieux continus en utilisant le principe de conservation de la masse. La densité du fluide équivalent prend en compte le taux de fibres dans le composite et les porosités. Le modèle Pitchumani et coll.[25,112] prédit également l'évolution du taux de porosités moyen en fonction de la pression appliquée. Tierney[110,127] a utilisé le modèle de Pitchumani et coll.[25] pour comparer le taux de porosités prévu à celui mesuré expérimentalement par micrographie et mesures de densité pour des échantillons de PEKK renforcé de fibres de carbone fabriqués par le procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu. Tierney[110,127] obtient un bon accord entre les deux et le taux de porosités varie entre 2 et 8% en fonction des conditions d'élaboration. Tierney observe également une augmentation du taux de porosités dans les plis proches de l'outillage et ceux de surface dus aux différences des profils thermiques.

2.4 ETUDE THERMIQUE DANS LE PROCEDE D'EMPILEMENT AVEC SOUDAGE ET CONSOLIDATION EN CONTINU

Les phénomènes qui pilotent la soudure sont activés thermiquement, il est donc important de connaître l'évolution de la température d'interface.

2.4.1 Modélisation thermique

Un grand nombre d'auteurs[24-28,106,107,110,112,128,129] ont réalisé une modélisation thermique adaptée à leur moyen de soudure. Une comparaison de leurs résultats est donc difficile.

Méthodes utilisées

Différentes méthodes numériques ont été utilisées pour modéliser le procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu d'un point de vue thermique. Costen et Marchello [109] ont développé une solution analytique en deux dimensions pour résoudre l'équation thermique appliquée à ce procédé. Tierney[110] utilise une méthode explicite par différences finies en une dimension et ne prend pas en compte la cristallisation. Beyeler et Güçeri[130] ont développé un programme pour résoudre le problème par différences finies en deux dimensions en régime stationnaire, en se plaçant dans le repère mobile du rouleau de compaction. Beyeler et Güçeri utilisent deux types de maillage différents pour le substrat composite et le nouveau pli. Agarwal[128] a repris la formulation de Beyeler et Güçeri[130]. Pitchumani et coll.[25,112] utilisent également une résolution en régime stationnaire en deux dimensions et ne prennent pas en compte la cristallisation. Pitchumani et coll. ont simplifié la géométrie du problème à un simple rectangle en considérant que le nouveau préimprégné est instantanément appliqué sur toute la longueur du substrat. Sonmez et Hahn[131] résolvent de la

même manière le problème en incorporant un terme de fusion et cristallisation, démarche reprise par la suite par Guan et Pitchumani[129]. Nejhad[132] utilise une modélisation similaire à celle de Sonmez et Hahn où le nouveau pli et le substrat sont préalablement chauffés. Nejhad obtient une solution analytique au problème qu'il compare à la solution numérique.

Grove[106] développe un code par éléments finis en deux dimensions pour résoudre le problème en régime stationnaire en se plaçant dans un repère mobile. En revanche, Shih[26] a utilisé un code d'éléments finis commercial, ABAQUS, pour développer un modèle en régime transitoire bi-dimensionnel pour l'enroulement filamentaire de thermoplastiques, basé sur le même principe sauf que l'outillage est cylindrique. Shi a intégré la géométrie de l'outillage du roller et a inclus le mouvement de l'outillage. Néanmoins, son modèle ne prend pas en compte le nouveau pli de préimprégné. Finalement, Toso[27,28] a développé un modèle tri-dimensionnel dans un autre code d'éléments finis commercial, ANSYS. Son modèle prend en compte le nouveau pli, supposé droit. Les équations sont appliquées respectivement en coordonnées cylindriques et cartésiennes pour le substrat et pour le nouveau pli. Toso[27,28] utilise un maillage adaptatif : large pour le substrat et fin à l'endroit où le nouveau pli de préimprégné est ajouté.

Conditions aux limites

L'un des aspects déterminants de la modélisation thermique est le choix des conditions aux limites. Dans le cas d'un chauffage laser, Beyeler et Güçeri[130] représente l'apport de chaleur par un flux au point de contact entre le substrat et la nouvelle couche de préimprégné. Agarwal et coll.[128] ont affiné le flux reçu par laser à l'interface en prenant en compte les effets de l'angle d'incidence et la réflectivité de la surface. Dans le cas d'un chauffage à l'aide de gaz chauds, certains auteurs[25,112] ont d'abord considéré une condition aux limites convective simple après réduction de la géométrie du problème à un rectangle. Toso[27,28] a estimé les coefficients de convection sur le substrat et le nouveau pli de composite en fonction de la distance par rapport au point de contact par analyse du flux de gaz chaud turbulent. Pour définir plus précisément le coefficient d'échange thermique en surface, certains auteurs[110,129] ont également analysé l'écoulement du gaz face à deux surfaces perpendiculaires de façon analytique. Ils ont montré les effets de l'inclinaison et du diamètre de la torche, la distance par rapport au substrat, la présence éventuelle de plusieurs rouleaux de compaction. Dans la même optique, Kim et coll.[111] ont étudié les phénomènes de convection du gaz chaud en trois dimensions à l'aide d'un code d'éléments finis commercial, Star-CD.

2.4.2 Validation des modèles par des mesures expérimentales

Plusieurs auteurs ont réalisé des mesures de températures à l'interface à l'aide de thermocouples [24,26]. La difficulté avec ce type de mesures est que la valeur obtenue est représentative de la température du matériau qu'à partir du moment où le thermocouple est

bien noyé dans celui-ci, c'est-à-dire lorsqu'une couche a déjà été placée. De plus, le thermocouple est un élément qui perturbe l'environnement du matériau. La valeur maximale obtenue par ce type de mesure avant la mise en contact des deux plis de préimprégné est donc à prendre avec précaution. D'autres auteurs ont opté pour des mesures de surface non perturbatrices (pyromètre ou caméra infrarouge). Ce type de mesures n'est pas toujours facile à réaliser du fait de l'encombrement de la tête. Toso et coll.[28] ont réalisé des mesures au niveau du point de contact à l'aide d'un pyromètre. L'utilisation d'un tel appareil nécessite tout d'abord une bonne calibration et la connaissance de l'émissivité du matériau pour obtenir des mesures valides. Il semble que les valeurs de Toso et coll.[28] soient sous-évaluées puisque la température mesurée est toujours inférieure à la température de fusion de la matrice qu'ils ont étudiée (180°C pour le polypropylène). Par ailleurs, Toso et coll.[28] ont utilisé une caméra infrarouge pour estimer la distribution de température du gaz chaud, et déterminer les coefficients d'échange thermique à introduire dans les simulations. Tierney[110] a, quant à lui, déterminé la température de surface du préimprégné le long du processus de soudage à l'aide d'une caméra infrarouge qui permet la visualisation d'un champ large dans le plan de soudage.

2.4.3 Optimisation des conditions thermiques et de soudage en fonction de certains paramètres du procédé

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence des paramètres de la source de chaleur sur les profils de température de la surface du préimprégné. Ainsi, Agarwal a fait varier la puissance du laser $C0_2$ utilisé, entre 50 et 75 watts[24]. L'influence de la vitesse d'avancée de la torche à gaz chaud et de la température des torches ont été également étudiées[27,112]. Certains auteurs[26,110] ont pris en compte également, en plus des paramètres précédemment cités, la distance des torches au substrat composite. Shih[26] prend également en compte la pression du gaz injecté. Guan et coll.[129] ont également pris en compte le diamètre et l'angle de la torche. D'autres auteurs ont considéré de nouveaux paramètres comme la température de préchauffage du substrat, la longueur de la zone chauffée, le diamètre du rouleau de compaction[29]. Tierney[110] et Toso[27] ont également fait varier la température de l'outillage. Le numéro de la couche déposée a également une influence puisque Pitchumani et coll.[25] et Sonmez et Hahn[29] ont montré qu'il fallait réduire la vitesse de dépose lors des premières couches déposées du fait de la variation des pertes thermiques avec le nombre de couches déjà placées.

2.4.4 Corrélation entre histoire thermique et qualité du soudage

L'objectif de l'étude des différents paramètres du procédé est de modifier le profil thermique subi par les deux imprégnés à souder, afin d'analyser l'influence de ces paramètres sur les propriétés d'interface de la soudure réalisée. Plusieurs approches ont été adoptées. Certains auteurs[25] ont choisi de réaliser cette optimisation de façon numérique à l'aide d'un programme qui incorpore une modélisation thermique et les différents mécanismes de soudure expliqués précédemment. Pitchumani et coll.[25] ont considéré les paramètres de qualité du produit suivant : le degré de dégradation du polymère, le taux de porosités

intralaminaire dans le composite, les changements de dimension des préimprégnés pendant la compaction. Tierney[110] a défini les paramètres du procédé optimaux pour réduire le taux de porosités du produit final dans le cas du PEKK renforcé de fibres de carbone. Sonmez et Hahn[29] ont considéré d'autres paramètres de qualité tels que la résistance au cisaillement interfacial, la perte de poids et la cristallinité. D'autres auteurs ont choisi une approche expérimentale pour obtenir la sensibilité des différents paramètres sur la qualité de la pièce finale. Les éprouvettes sont fabriquées sous différentes conditions d'élaboration, puis sont testées à l'aide de tests mécaniques. Plusieurs types de tests ont été utilisés : le test de flexion 3 points (Short Beam Shear)[24,26,27,107,110,119], le test des doubles poutres encastrées (DCB) [24], le test de pelage à l'aide d'un coin [24,133]. Le premier donne une résistance en MPa, le deuxième donne un taux de restitution d'énergie en J/m² et le dernier donne une force en newtons. L'interprétation des résultats sur les éprouvettes testées par le test DCB par Agarwal[24] est délicate car la géométrié des éprouvettes est complexe du fait d'un fort rayon de courbure. Les tests choisis ne sont pas forcément les mieux adaptés pour étudier les phénomènes d'interface ou bien ne sont pas conduits dans des conditions suffisamment contrôlées. Il apparaît donc nécessaire de reprendre une étude plus systématique. Nous reviendrons plus en détail sur ces aspects dans le chapitre 3.

2.5 CONTRAINTES RESIDUELLES

Un aspect important dans le procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu est de connaître l'état des contraintes internes dans la pièce en cours et à la fin d'élaboration. Ces contraintes peuvent être néfastes et peuvent dans certains cas fragiliser les interfaces formées successivement. Leur origine est due aux forts gradients de température imposés lors de l'élaboration et à la différence des propriétés des constituants (matrice et fibres) du matériau composite. Feltman et Santare[134] ont développé un modèle thermo-élastique pour évaluer l'état de contraintes dans le procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu avec un chauffage laser. Ils ont présenté des résultats de simulations dans le cas de deux couches mises en contact. Par une modélisation par éléments finis, Sonmez et coll.[135] déterminent les contraintes résiduelles dans l'épaisseur de l'échantillon en ramenant le problème à un phénomène quasi-statique en se plaçant dans le repère de la tête de dépose du nouveau préimprégné. Tierney[110] prend en compte la localisation du chauffage dans le cas de l'empilement avec soudage et consolidation en continu et ajoute une contrainte locale dans les équations de la théorie des stratifiés pour calculer les contraintes internes. Tierney évalue également le rôle du changement d'état du polymère (fusion/cristallisation) qui induit une contraction du matériau. Tierney[110] mesure expérimentalement la déformation de plaques, de PEEK renforcé de fibres de carbone, réalisées avec ce procédé en fonction des séquences d'empilement.

Des auteurs[26,136] ont simulé les contraintes internes dans le cas de l'enroulement filamentaire, procédé très proche du procédé étudié. Shih[26] a utilisé un logiciel par éléments finis

commercial ABAQUS pour modéliser les contraintes internes. Schlottermüller et coll.[136] ont résolu les équations couplées thermiques et mécaniques par une méthode numérique implicite par différences finies et ont comparé les résultats obtenus à des mesures expérimentales.

2.6 CONCLUSIONS

Les différents phénomènes mis en jeu sont clairement identifiés mais restent, néanmoins, mal compris. De nombreuses modélisations des différents phénomènes ont été réalisées mais celles-ci reposent sur certaines hypothèses qui n'ont pas toujours été validées, par exemple, l'application directe de la théorie de la reptation dans le cas de polymères semi-cristallins polydisperses dans des conditions non-isothermes. C'est pourquoi des recherches supplémentaires sont nécessaires pour maîtriser et optimiser ce nouveau procédé. On peut noter que la majorité des auteurs ayant travaillé sur ce procédé ont des démarches très proches les unes des autres. En effet, ils s'appuient sur une machine semi-industrielle pour analyser les différents phénomènes mis en jeu. Ceci présente l'inconvénient de ne pas permettre un maîtrise des différents paramètres et de rendre difficile voir impossible de découpler les différents phénomènes mis en jeu. Il est à noter que beaucoup d'auteurs ont porté une forte attention au degré de contact. En revanche, moins de travaux ont été consacré au mécanisme prédominant dans la formation progressivement du composite thermoplastique semi-cristallin, la cicatrisation de l'interface (healing). La mobilité des chaînes dans le cas de polymère haute performance n'a pas été étudié de manière détaillée. Les modèles actuels ne permettent pas de savoir si ce phénomène est réellement limitant pour une utilisation du procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu à hautes vitesses de déplacement. On ne dispose pas actuellement de modèles prédictifs corrects de l'apparition de la cristallisation, qui correspond à la fin d'interdiffusion dans le cas de vitesses de refroidissement élevées (>>100°C/min). Les modélisations thermiques du procédé présentées ne prennent pas en compte de manière satisfaisante le phénomène de cristallisation et dépendent fortement des conditions aux limites complexes dues à l'utilisation de chauffage par gaz chaud. Pour finir, l'adhésion des assemblages soudés n'est pas mesurée de manière fiable dans l'ensemble des études.

L'objectif de ce travail est d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes physiques mis en jeu dans l'adhésion des composites polymères semi-cristallins ; ce qui permettra par la suite d'optimiser le procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu pour fabriquer des pièces de qualité reproductible.
Ainsi, nous présenterons dans le chapitre 3, le dispositif expérimental de soudage qui permet un bon contrôle et une plus grande variabilité des différents paramètres par rapport à des machines semi-industrielles. Dans ce même chapitre, nous rappelerons le principe du test de clivage en coin utilisé pour quantifier l'adhésion des composites polymères semi-cristallins.

Dans le chapitre 4, les résultats d'énergie d'adhésion d'éprouvettes soudées avec des paramètres procédé différents seront présentés. Le chapitre 5 sera consacré à l'étude

expérimentale de l'évolution de la température de l'interface dans le cas des polymères purs et des composites sous différentes conditions de procédé. Dans ce chapitre, nous montrerons l'effet de la cristallisation sur la température d'interface dans les conditions de soudage des éprouvettes testées, caractérisées par des vitesses de refroidissement élevées (>> 100°C/min.). Les cinétiques d'interdiffusion seront mieux appréhendées grâce à l'estimation des temps de relaxations des polymères haute performances étudiés, déduite des mesures rhéologiques.

Enfin, au chapitre 6, nous présenterons les résultats de mesures rhéologiques conduites afin de caractériser les temps de relaxation des matériaux, qui sont directement liés à la mobilité moléculaire des macromolécules et donc aux cinétiques d'interdiffusion.

A l'aide d'une modélisation thermique de l'ensemble du procédé, qui inclut la cristallisation, et présentée dans le chapitre 7, nous expliquerons l'origine des différences d'énergie d'adhésion mesurées pour les interfaces de polymères semi-cristallins et leurs composites associés, pour une gamme de paramètres du procédé.

CHAPITRE III

3. MATERIAUX ETUDIES ET TECHNIQUES EMPLOYEES

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des différents matériaux étudiés et en particulier des propriétés qui nous intéressent dans le cadre de ce travail. Les matériaux sont des polymères semi-cristallins et à hautes performances : le Poly-éther-éther-cétone (PEEK), le sulfure de polyphénylène (PPS) et le polyamide 12 (PA12). Les composites à matrices PEEK et PPS et renforcés de fibres de carbone sont présentés. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous intéressons aux différentes techniques expérimentales utilisées. Tout d'abord, nous présentons le nouveau dispositif expérimental de soudage, conçu spécialement pour cette étude, ainsi que ses caractéristiques. Le test de clivage en coin, utilisé pour caractériser les échantillons soudés sera discuté. Nous avons caractérisé expérimentalement la thermique du processus de soudage à l'aide de pyromètres et de thermocouples. La mobilité des chaînes de polymères a été évaluée à partir des caractéristiques rhéologiques d'échantillons fondus.

3.1 LES MATERIAUX ETUDIES

3.1.1 Le poly-éther-éther-cétone (PEEK)

Le poly-éther-éther-cétone (PEEK) est un polymère thermoplastique semi-cristallin à hautes performances qui a été développé et commercialisé par la société Imperial Chemical Industries (I.C.I.) au début des années 1980. Actuellement, il est produit principalement par la société Victrex, mais un concurrent est apparu en 2003, Gharda Chemical Ltd. en Inde. Le PEEK utilisé dans cette étude provient de la société Goodfellow qui transforme le PEEK de Victrex à Cambridge en Angleterre sous forme de plaques de 1 mm d'épaisseur et de rugosité inférieure à 2µm.

3.1.1.1 Propriétés moléculaires

Le PEEK est un polymère aromatique à chaîne linéaire dont la formule chimique est indiquée dans la Figure 3. 1. Daoust et coll.[137] ont répertorié les différents modes de synthèse de ce polymère.

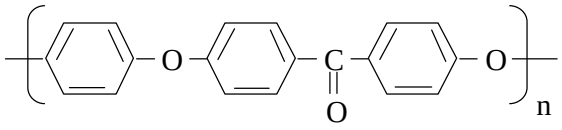


Figure 3. 1 : structure chimique du PEEK

L'une des principales caractéristiques de ce polymère est sa non-solubilité dans les solvants organiques classiques. Cette haute résistance chimique est un avantage important pour ses applications. En revanche, ceci complique fortement sa caractérisation. Il est donc assez difficile d'obtenir ses caractéristiques moléculaires à l'aide de techniques expérimentales classiques comme la GPC (Chromatographie de Perméation de Gel) ou Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC). Cependant, Devaux et coll.[137,138] ont sulfoné les chaînes de PEEK dans des acides forts pour en déterminer les masses moléculaires et conformations. Plusieurs grades de PEEK sont commercialisés par la société Victrex. Les propriétés moléculaires associées aux différents grades sont répertoriées dans le Tableau 3. 1. Des informations complémentaires sur les caractéristiques du PEEK peuvent être obtenues dans la revue de Daoust[137]. Le grade que nous utilisons est le grade 450.

Paramètres	PEEK 150	PEEK 450
Viscosité (MPa.s)	150	450
M_w (g/mole)	28 000	40 000
M_w/M_n	2.7	2.7

Tableau 3. 1: Caractéristiques moléculaires du matériau[137,138]

Cogswell[139] a calculé à partir de modèles moléculaires les différentes caractéristiques d'une chaîne étirée et sous forme de pelote. On trouve ainsi qu'une chaîne d'un poids moléculaire de M_w=40 000 g/mol a une longueur étirée de 208 nm sachant que la longueur d'un monomère est d'environ 1,5 nm. Le rayon de giration, calculé à partir de l'équation (1.5), est de 19.2 nm. Le rapport entre les volumes de la chaîne en pelote et de la chaîne étirée est de 560. Le paramètre de tortuosité, rapport entre la longueur et le double du rayon de giration, est de 5.4.

3.1.1.2 Morphologies cristallines

Le caractère semi-cristallin du PEEK implique la présence de structures cristallines organisées en sphérolites qui ont une taille de 1 à 10 µm, voire plus, en fonction de l'histoire thermique du matériau et de la densité de sites de nucléation. L'épaisseur des lamelles est comprise entre

1 et 4 nm et l'espace entre les lamelles est de l'ordre de 10 nm [139]. L'étude de diffraction X aux grands angles a montré que la cellule unitaire est orthorhombique, Figure 3. 2. Les valeurs reportées des axes a, b, c de la cellule varient, suivant les sources bibliographiques, pour a entre 0.773 à 0.788 nm, pour b entre 0.584 à 0.594 nm, et c entre 0.988 à 1.007 nm[140-144].

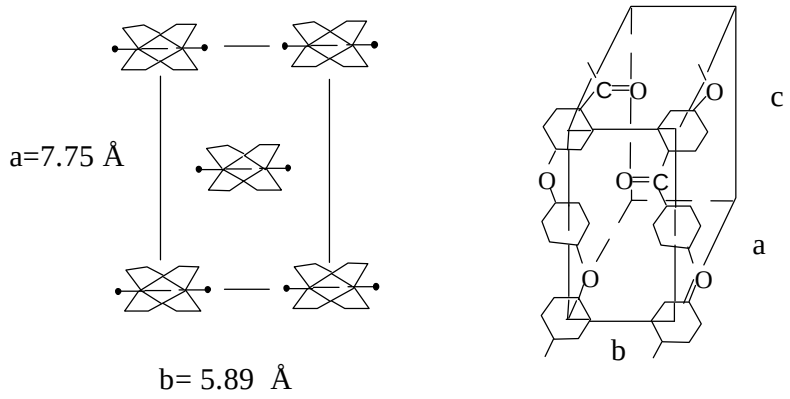


Figure 3. 2 : Structure cristalline du PEEK [145]

On peut en déduire la valeur théorique de la densité d'un PEEK qui serait entièrement cristallisé. Le Tableau 3. 2 reporte les différentes valeurs de densité du matériau pour les différents états et pour différents niveaux de cristallinité.

PEEK amorphe (kg/m^3)	1.264 (1.080 à 380°C)
PEEK 20% cristallin (kg/m^3)	1.291
PEEK 40% cristallin (kg/m^3)	1.318
PEEK Entièrement cristallin (théorie) (kg/m^3)	1.400

Tableau 3. 2 : Densité du PEEK en fonction de sa cristallinité[139]

3.1.1.3 Caractéristiques thermiques

Le PEEK possède d'excellentes propriétés thermiques. En effet, il conserve ses propriétés mécaniques jusqu'à 250°C. La Figure 3. 3 présente le thermogramme de PEEK que nous avons obtenu à partir d'une pastille de 6 mm de diamètre extraite d'une plaque directement reçue, à partir d'une MDSC (analyse calorifique différentielle modulée) Dupont 2920. Les différents changements d'état du matériau sont clairement mis en évidence. La température de transition vitreuse apparaît à 143°C. On pourra noter que nous avons réalisé des expériences en torsion rectangulaire qui donne une température de transition vitreuse de 150°C. Le pic obtenu à 165°C correspond au pic de cristallisation froide, c'est-à-dire la cristallisation qui apparaît depuis l'état solide, étudiée par Ivanov et coll. et Fougnies et coll. [146-148].

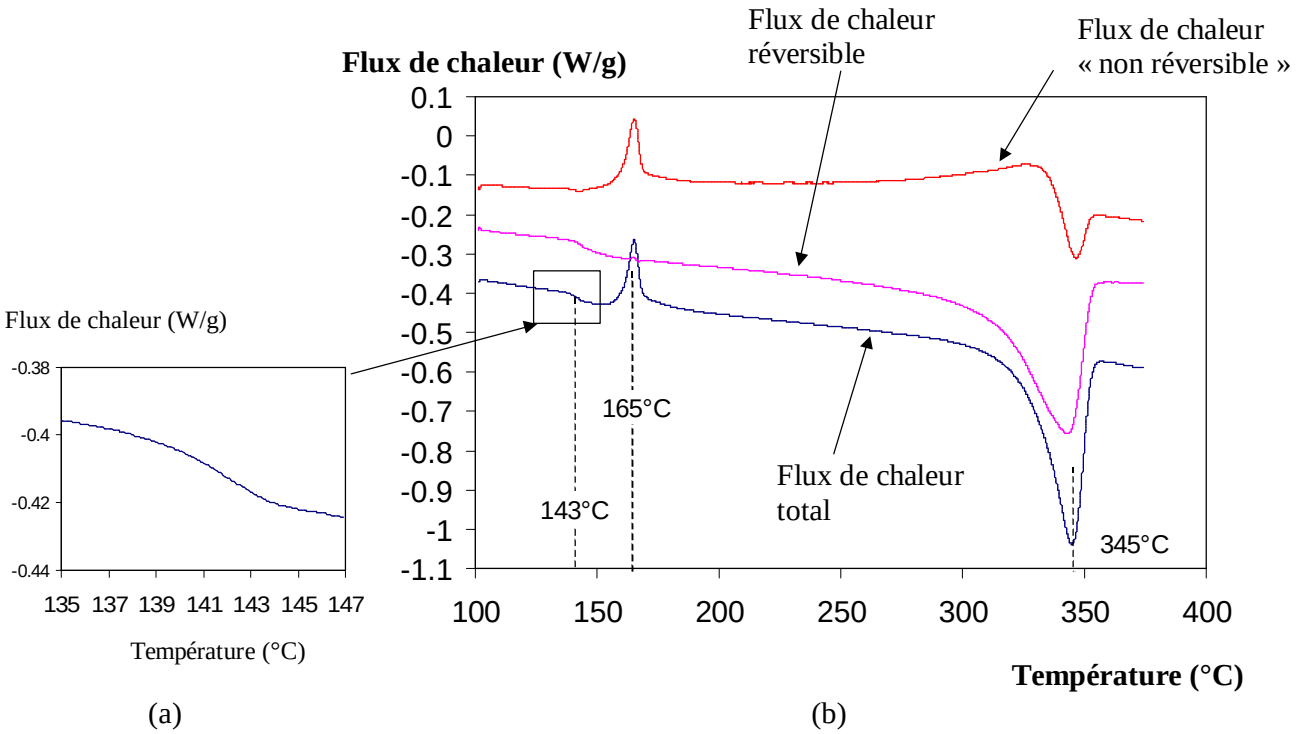


Figure 3. 3: Thermogramme obtenu par MDSC d'une plaque de PEEK brute (a) zoom sur la Tg (b) vue globale

Ceci met en évidence le fait que la plaque obtenue par calandrage[149] n'est pas totalement cristallisée. L'un des côtés a été refroidi beaucoup plus vite que l'autre et on peut observer une couche marbrée qui est beaucoup moins cristalline. Le dernier changement de phase correspond à la fusion et son pic est à 345°C. On remarquera deux choses : d'une part, le pic de fusion est dissymétrique et s'étend sur une gamme de température large et, d'autre part, on observe une réaction exothermique dans le signal non réversible lors de la fusion. Ce phénomène est associé à une recristallisation qui a lieu pendant la fusion. Les chaînes ont le temps de se réorganiser au cours de l'analyse calorimétrique. Le comportement à la fusion du PEEK par DSC a reçu une large attention [121,144,150-157].

L'enthalpie de fusion estimé du PEEK entièrement cristallisé DH_m^0 est de 122 J/g pour Hay et coll.[141] et 130 J/g pour Blundell et coll.[144]. L'enthalpie des pics de cristallisation froide et de fusion de la Figure 3. 3 sont respectivement de 6 J/g et 40 J/g. On peut en déduire un taux de cristallisation globale. Le taux de cristallisation global de la plaque, calculé à partir de l'équation (3. 15) (§ 3.2.3.1) est donc de 15 %. La DSC ne permet pas d'obtenir les informations sur les variations du taux de cristallisation suivant l'épaisseur.

Diffusivité thermique

La diffusivité thermique est une variable importante à connaître dans la mise en œuvre de matériau. Les mesures de diffusivité ont été réalisées par méthode flash[158]. Les mesures ont

été effectuées dans la plage de températures de 20 à 300°C sous atmosphère neutre par paliers de température de 15 minutes. Les résultats sont représentés dans la Figure 3. 4 et sont en accord avec les valeurs de la littérature [139,159]. Le montage mécanique du dispositif expérimental de mesures ne permet pas de tenir correctement l'échantillon cylindrique de PEEK au dessus de 300°C, d'autant que l'échantillon a tendance à fluer.

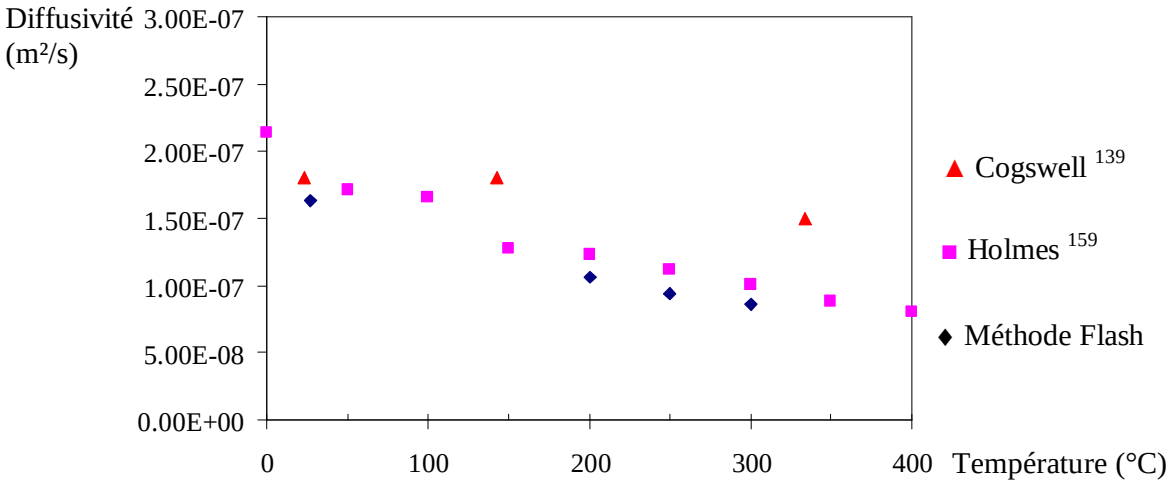


Figure 3. 4 : Diffusivité thermique du PEEK en fonction de la température [139,159]

L'évolution de la chaleur spécifique C_p en fonction de la température a été déterminée à l'aide de la MDSC, en prenant la ligne de base de la courbe en chauffant et en refroidissant pour s'affranchir du problème de cristallisation. On obtient l'équation suivante, en bon accord avec la littérature[139]:

$$Cp\ (J/kg/°C) = 2.5\ T(°C) + 1250 \qquad (3.\ 1)$$

La diffusivité thermique a est définie de la manière suivante : $$a = \frac{k}{rC_p} \qquad (3.\ 2)$$

où k est la conductivité du matériau ($W.m^{-1}.°C^{-1}$), ρ la densité ($kg.m^{-3}$) et Cp la chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.°C^{-1}$). On peut en déduire l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température à partir de nos mesures de diffusivité, Figure 3. 5. Celles-ci sont légèrement inférieures aux valeurs obtenues par Holmes et coll.[159] mais sont en accord avec les valeurs de conductivité mesurées dans les polymères [160]. Les coefficients d'expansion thermiques sont indiqués dans le Tableau 3. 3.

Gamme de température	23-143°C	143- 343°C	343-420°C
Coefficient d'expansion thermique ($°C^{-1}$)	47 x 10^{-6}	108 x 10^{-6}	120 x 10^{-6}

Tableau 3. 3: Propriétés thermiques du PEEK[139]

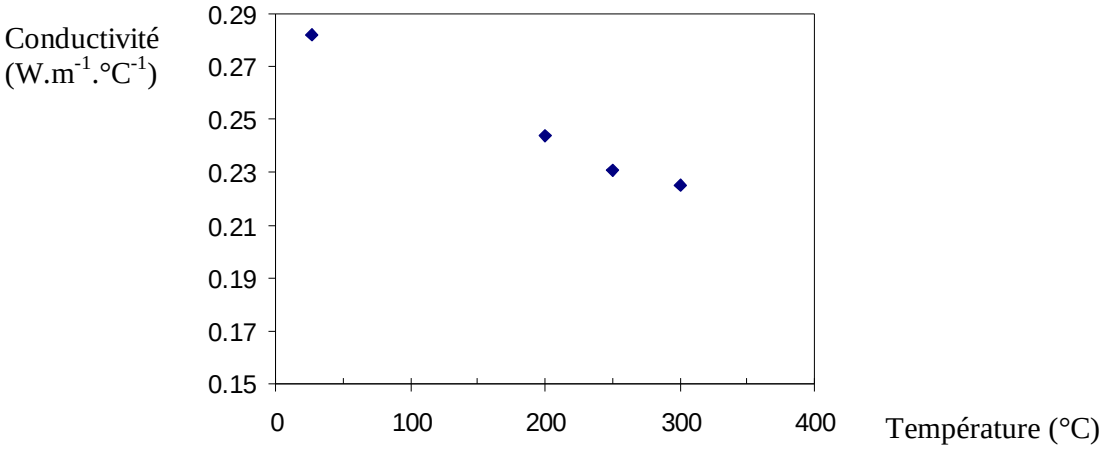


Figure 3. 5 : Conductivité thermique du PEEK déduite à partir des valeurs de diffusivité obtenues par méthode flash

3.1.1.4 Cristallisation

La cristallisation est un phénomène important qu'il faut prendre en compte puisque les propriétés mécaniques du matériau en dépendent très fortement. Le taux de cristallisation et la morphologie des sphérolites dépendent fortement de l'histoire thermique du matériau à partir du fondu. La cristallisation est très différente si elle a lieu dans des conditions isothermes ou non isothermes.

Cristallisation isotherme

De nombreux auteurs[150-152,161-166] se sont intéressés à la cristallisation du PEEK dans des conditions isothermes pour des températures variant de 230°C à 320°C. L'objectif est de mieux comprendre les cinétiques associées à la cristallisation et les mécanismes de croissance des sphérolites. Ces différentes études s'appuient sur des mesures expérimentales réalisées par DSC, par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS), par diffraction aux petits angles (SAXS).

Ko et Woo [162] ont interprété et modélisé les expériences de DSC réalisées en isotherme à 290°C, 300°C, 310°C. Ils considèrent tout d'abord une seule équation d'Avrami (Equation (2.6)) puis au bout d'un temps τ, le taux de cristallisation correspond à la somme pondérée de l'équation d'Avrami précédente et d'une autre équation d'Avrami. Ils associent cette deuxième étape à la cristallisation secondaire pendant laquelle les lamelles s'épaississent. Marand et coll.[164] ont également étudié l'influence dans le temps du processus de cristallisation secondaire à l'aide de mesures DSC sur du PEEK 450G. Ils obtiennent un coefficient d'Avrami (n=0,5) pour ce processus inférieur à celui de Ko et Woo (n=1). Wei et coll.[150] ont également distingué deux exposants d'Avrami pour décrire l'évolution de la cristallisation isotherme du PEEK 150G. Verma et coll.[167] ont étudié l'évolution de la morphologie cristalline du PEEK 450G lors de la fusion et de la cristallisation isotherme par

diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Wang et coll.[166] ont travaillé sur du PEEK 150G et ont montré par diffraction aux grands angles (WAXS) que les changements des paramètres de la maille cristalline sont réversibles au chauffage et au refroidissement. Par SAXS, Wang et coll.[166] ont déterminé les distributions des tailles et épaisseurs des lamelles principales sous le même type de cristallisation lors d'une cristallisation isotherme à 280°C. Bas et coll.[152] ont expliqué les mécanismes de nucléation et de croissance pour des cristallisations isothermes et ont synthétisé leurs résultats sur des diagrammes basés sur les concepts de métallurgie en représentant l'évolution du taux de cristallisation relatif en fonction de la température et du temps (diagramme temps-température-transformation). Bas et coll.[152] ont également montré l'importance de l'influence de l'histoire thermique à l'état fondu. Jenkins et coll.[165] ont étudié plus particulièrement le mécanisme de nucléation lors de cristallisations isothermes entre 290 et 320°C par WAXS et SAXS et ont modélisé le phénomène de nucléation avec le modèle de Hoffman et Lauritzen (équation 1.26). Par ailleurs, à partir de l'approche de Cahn-Hilliard, ils obtiennent un coefficient de diffusion effectif de l'ordre de 2 $Å^2.s^{-1}$. Chen et coll. [168] se sont intéressés à la vitesse de croissance des sphérolites à l'aide d'un microscope optique équipé d'un système d'acquisition vidéo lors de cristallisations isothermes entre 325 et 260°C et déterminent ainsi les différents facteurs de l'équation de Hoffman-Lauritzen.

Cristallisation non-isotherme

La Figure 3. 6 présente les exothermes de cristallisation obtenues pour différentes vitesses de refroidissement par MDSC et normalisés par rapport à la hauteur du pic. Les échantillons ont été maintenus dix minutes à 380°C afin d'effacer tous les germes existants. Ainsi, plus la vitesse de refroidissement est faible et plus la température de cristallisation, pic de l'exotherme, apparaît à haute température.

La cristallisation non-isotherme a reçu une attention particulière dans la littérature. Ces conditions de cristallisation sont en effet particulièrement importantes lors de la mise en œuvre de matériaux. Bas et coll.[169,170] ont réalisé sur des films PEEK K200 (de polymolécularité proche de celle du PEEK 450G) des expériences similaires par DSC pour des vitesses de refroidissement comprises entre 15°C/min et 100°C/min en enregistrant les exothermes de cristallisation. Puis, Bas et coll.[169,170] ont construit un diagramme du taux de transformation en refroidissement continu (TRC). Bas et coll.[169,170] observent également une légère diminution du taux de cristallisation lorsque la vitesse de refroidissement augmente dans la gamme de vitesse de refroidissement étudiée (15-100 °C/min). Bas et coll. [169,170] décrivent par un processus d'Avrami (Equation 1.27) les premiers stades de la cristallisation non isotherme car le modèle d'Ozawa ne permet pas de décrire l'évolution du taux de cristallisation sur l'ensemble du processus de cristallisation.

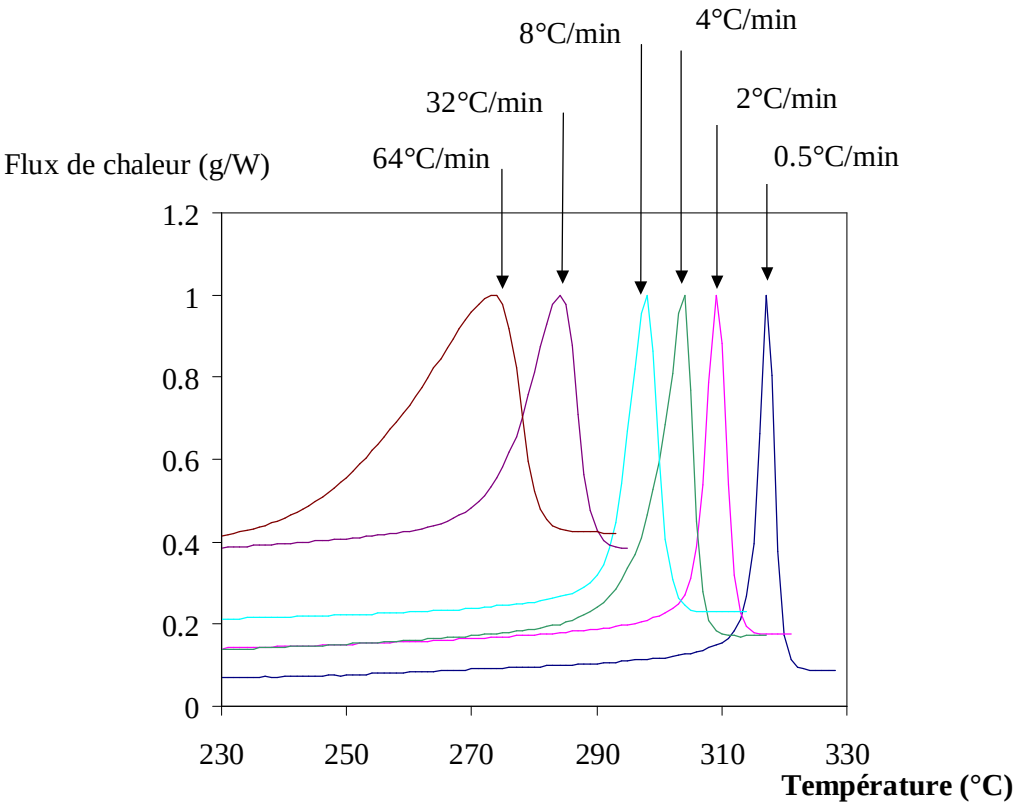


Figure 3. 6 : Exothermes de cristallisation normalisés depuis l'état fondu pour différentes vitesses de refroidissement et obtenus par MDSC Dupont 2920

Velisaris et Seferis[65] ont également étudié la cristallisation non-isotherme du PEEK 450P. Ils ont modélisé la cristallisation en considérant deux modes de nucléation et combinent deux équations d'Avrami pondérées. Les paramètres des équations sont ajustés par rapport à des expériences de DSC jusqu'à 60°C/min. Velisaris et Seferis[65] ont également mesuré le taux de cristallisation par mesures de densité sur des échantillons trempés de 0.5 à 4 mm d'épaisseur pour atteindre des vitesses de refroidissement plus importantes. Le modèle de cristallisation de Velisaris et Seferis[65] est totalement empirique et contient de nombreux paramètres d'ajustement dont certains, intégrés dans des fonctions exponentielles sont de l'ordre de 10^{10}. Choe et Lee[66] sont partis d'une expression de type Tobin[54] pour modéliser la cristallisation non-isotherme. Phillips et coll.[56] ont utilisé une combinaison de deux expressions d'Avrami modifiées, de type Tobin, associées au processus de nucléation homogène et hétérogène. Leur modèle ne prend pas en compte la cristallisation secondaire. Il est ajusté par rapport à des mesures de DSC entre 3 et 50°C/min et contient 18 paramètres différents. Seo et Kim[171] ont également étudié la cristallisation du PEEK 450G dans des conditions non-isothermes avec des vitesses de refroidissement comprises entre 1°C/min et 10°C/min. Ils modélisent les cinétiques à partir d'une équation d'Ozawa modifiée, qui n'est valable que sur une faible gamme de température.

La plupart des auteurs utilise des mesures de DSC pour définir les paramètres de leurs modèles. Ceci limite les vitesses de refroidissement accessibles à 60°C/min. Vu les difficultés

rencontrées pour modéliser de façon acceptable dans ces gammes de vitesses de refroidissement, il semble un peu hasardeux d'extrapoler directement ces modèles vers des vitesses de refroidissement beaucoup plus fortes.

3.1.1.5 Propriétés mécaniques

La Figure 3. 7 présente la courbe d'un essai de traction de PEEK 450G avec une éprouvette diabolo à 25 °C[172,173]. On distingue plusieurs zones : la déformation élastique jusqu'à 4%, la zone de déformation plastique à partir de σ_y=116 MPa avec apparition de la striction, puis propagation de la striction le long de l'éprouvette avec un durcissement du matériau dû à la déformation des structures cristallines.

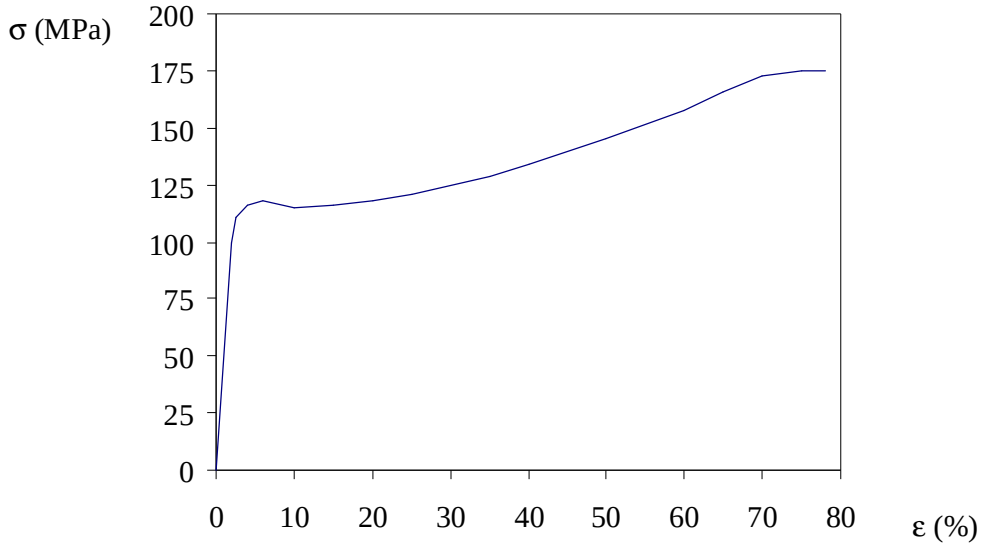


Figure 3. 7 : Courbe de traction contrainte vraie/ déformation vraie d'une éprouvette diabolo cylindrique en PEEK à 25°C[172,173]

Le module de flexion du PEEK a été obtenu par un essai de flexion trois points après un recuit à 250°C pour cinq éprouvettes. Il est de 3.69 (± 0.09) GPa.

La ténacité du PEEK à 25°C est de l'ordre de 5-8 MPa/√m suivant les auteurs [139,172]. Cogswell[139] indique un taux de restitution critique en mode I, G_{IC} de 6,6 kJ/m². Le lecteur intéressé par d'autres propriétés mécaniques du PEEK pourra consulter par exemple la thèse de Cottenot[172].

3.1.1.6 Dégradation

Connaître les limites jusqu'auxquelles le polymère peut être porté afin d'éviter sa dégradation par oxydation est un aspect important lors de la mise en œuvre de matériau. Dans notre étude, nos échantillons sont soudés à des températures relativement élevées.

Chen et coll.[163] ont observé la dégradation du PEEK par thermogravimétrie sous un flux d'azote et d'air avec une vitesse de chauffe de 1°C/min. Aucune dégradation du PEEK n'a été observée jusqu'à 415°C pour des temps de chauffe allant jusqu'à une demi-heure sous flux d'azote. Une perte de poids notable s'observe seulement au dessus de 510°C sous azote. Le taux de perte augmente graduellement jusqu'à un taux maximum de 540°C, puis chute rapidement en laissant 57% de résidu. L'augmentation de la température jusqu'à 900°C (à 1°C/min) ne cause seulement que 10% de réduction de poids supplémentaire. Dans l'air, le PEEK apparaît stable jusqu'à 450°C et s'est totalement décomposé à 570°C.

Jonas et Legras[174] ont montré que des phénomènes de branchements peuvent être observés lorsque le polymère est porté au dessus de 385°C au bout de plusieurs minutes dans une atmosphère oxydante, ce qui est préjudiciable pour les propriétés de cristallisation. Le branchement apparaît suite à un processus de scission de chaînes qui deviennent réactives avec des chaînes proches[174].

Afin de réaliser nos essais de rhéologie, nous avons vérifié la non-dégradation du PEEK sous atmosphère contrôlée à 420°C, Figure 3. 8. Dès que le flux d'azote est supprimé, on observe une montée des deux modules du matériau de conservation et de perte (respectivement G' et G'').

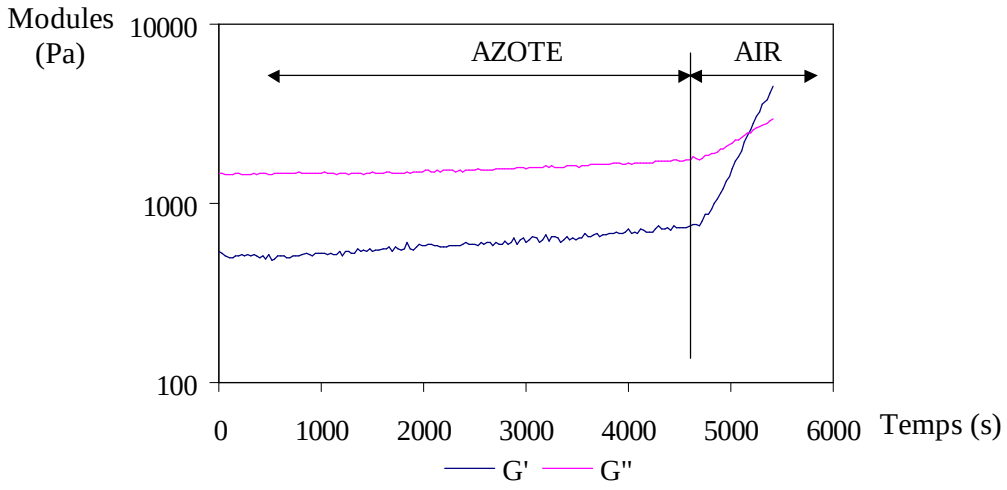


Figure 3. 8 : Suivi cinétique d'un échantillon de PEEK sous azote puis sous air à 420°C sur un rhéomètre ARES.

Au vu de ces différents travaux, nous négligerons les phénomènes liés à la dégradation du polymère. En effet, nos essais sont réalisés, soit sous une atmosphère non oxydante en dessous de la fusion, soit sous air à des températures hautes mais avec des temps courts (de l'ordre de la seconde).

3.1.2 Le composite à matrice PEEK renforcée de fibres de carbone

3.1.2.1 Caractéristiques générales

Le composite à matrice PEEK utilisé provient de la société Cytec-Fiberite, il est fourni sous forme de préimprégnés unidirectionnels sous le nom commercial APC2 (Aromatic Polymer Composites). Il est fabriqué par imprégnation sur les fibres de la matrice fondue[139]. Nous avons également utilisé des rubans de composites TIFF(PEEK) de 2,6 cm de large. Celui-ci provient d'une autre ligne de production située en Arizona (TIFF : Thermoplastic Intermediate Forms Facility) de la même société et est plus spécifiquement utilisé pour les procédés, tel que l'empilement avec soudage et consolidation en continu car la rugosité est beaucoup mieux contrôlée des deux côtés. Une étude par analyse d'images sur des coupes enrobées (Figure 3. 9) a permis de déterminer la rugosité (écart type des épaisseurs) des deux types de préimprégnés : 24 µm pour l'APC2 classique et 2 µm pour le Tiff(PEEK)[175]. Les fibres employées sont des fibres à haute résistance AS4 fabriquées à partir d'un précurseur polyacrylonitrile (PAN). Leur diamètre moyen, déterminé par analyse d'images est de 7 µm. De la même façon, la fraction volumique de fibres a été déterminée à 60% pour le Tiff(PEEK).

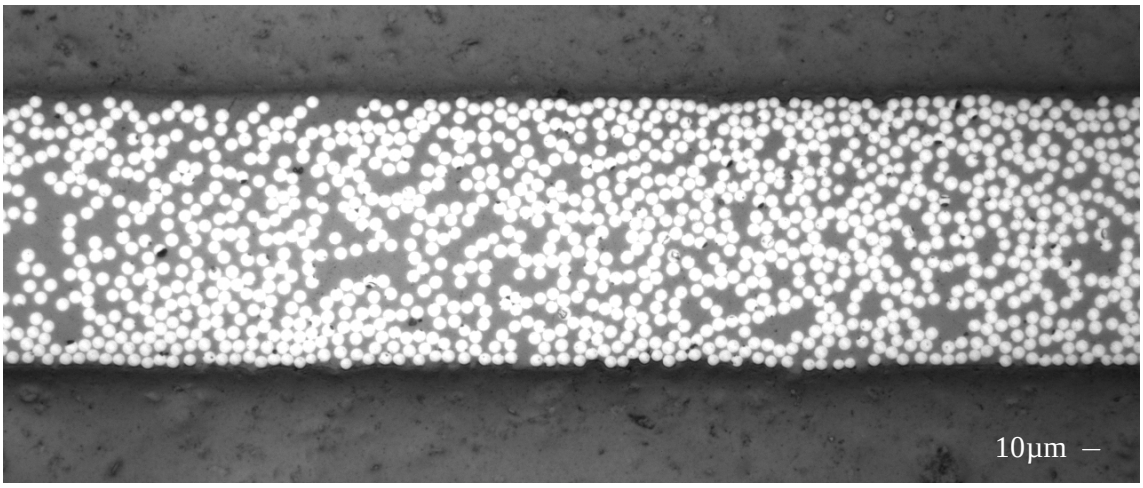


Figure 3. 9 : Coupe transverse de Tiff(PEEK)

Les caractéristiques moléculaires de l'APC2 ont été déterminées par Daoust et coll. [137]. Ils ont extrait le PEEK par dissolution du composite dans de l'acide sulfurique H_2SO_4 et filtration et obtiennent les caractérisations moléculaires répertoriées dans le Tableau 3. 4.

M_w	M_n	I_p
25 500	11 500	2.3

Tableau 3. 4 : Propriétés moléculaires du composite APC2 [137]

Les caractéristiques moléculaires de l'APC2 montrent que le PEEK utilisé est très probablement le grade PEEK 150 de Victrex. Celui-ci est d'ailleurs plus facile à mettre en œuvre car il a une viscosité plus faible.

3.1.2.2 Caractéristiques thermiques

La Figure 3. 3 présente les thermogrammes de composites PEEK renforcé de fibres de carbone, l'APC2 et le Tiff(APC2). Il est important de remarquer que la matrice pour les deux composites est la même puisque la T_g apparaît à la même température à 141°C. On observe également les autres phases : la température de cristallisation froide à 166-167°C et la température de fusion à 348°C.

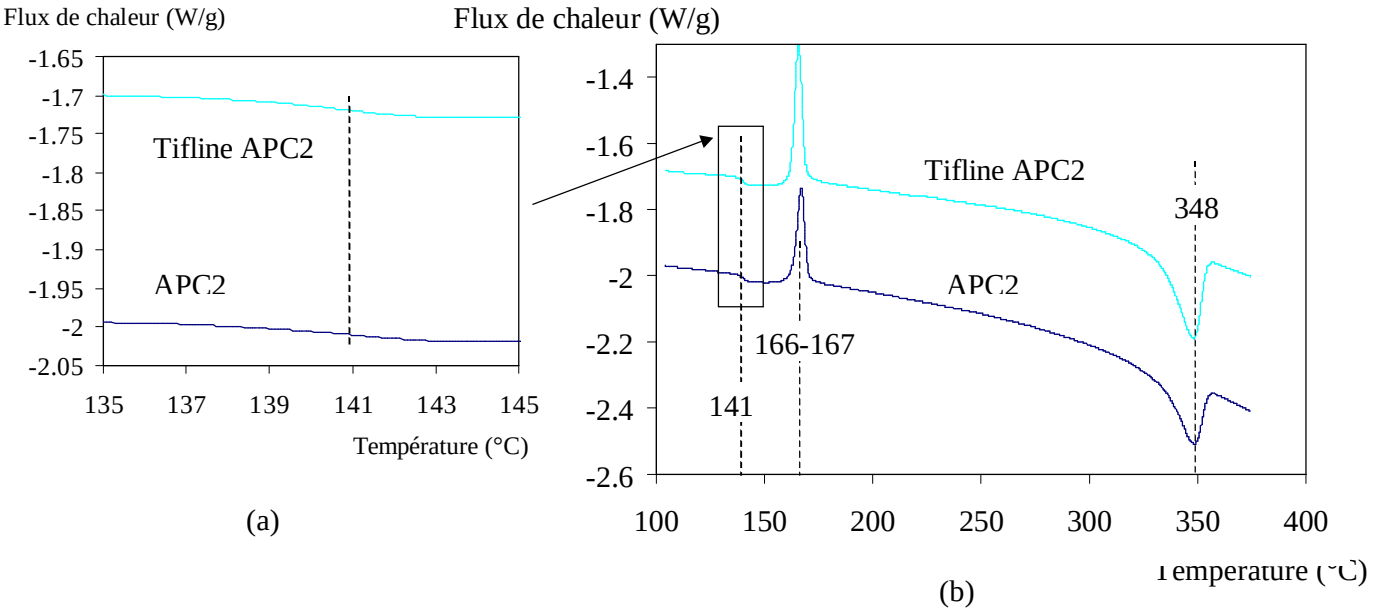


Figure 3. 10: Thermogrammes obtenus par MDSC (2°C/min) des échantillons de PEEK/Fibres de carbone (APC2 et Tifline) : (a) Zoom sur la T_g ; (b) Représentation sur toute la gamme de températures

La présence des fibres, très conductrices, dans la matrice isolante PEEK modifie totalement les propriétés thermiques du composite formé. Elles sont répertoriées pour le composite PEEK/AS4 dans le Tableau 3. 5.

k_L, conductivité longitudinale (dépend de la température) (W/m °C)	6.0
k_T, conductivité transverse (dépend de la température) (W/m °C)	0.72
C_p chaleur spécifique (dépend de la température) (J/kg °C)	1425
Emissivité ε	0.85
Densité (kg/m^3)	1560

Tableau 3. 5: Propriétés thermiques du composite APC2 [139]

Les valeurs de diffusivité du composite de l'APC2 ont également été mesurées par la méthode flash [158]. Elles sont en bon accord avec les mesures de la littérature et sont représentées sur la Figure 3. 11.

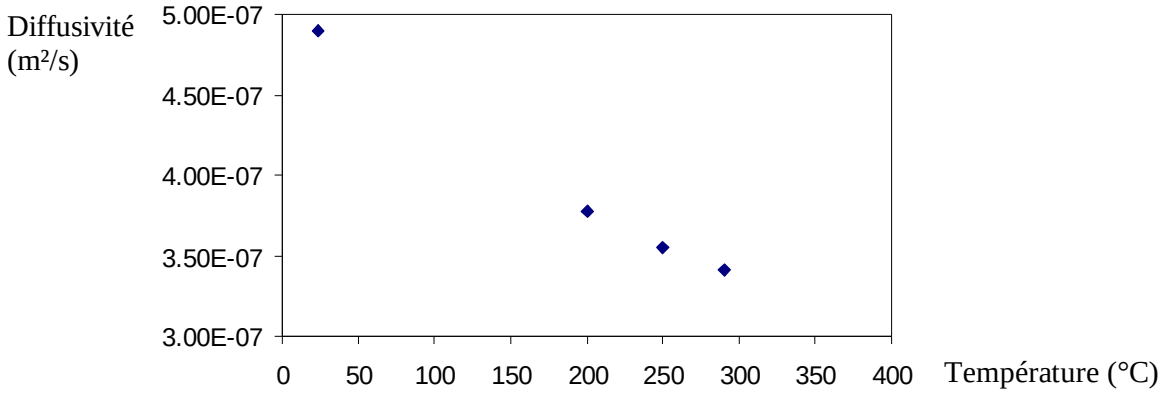


Figure 3. 11 : Diffusivité de l'APC2 en fonction de la température dans la direction perpendiculaire aux fibres

3.1.2.3 Cristallisation

La présence de fibres influence les morphologies des sphérolites. Les théories sur la transcrystallinité ont démontré que, bien que la nucléation puisse apparaître de façon aléatoire dans la matrice ou à la surface du fibre, les sites prédominants de nucléation des sphérolites sont situés là où deux fibres se touchent ou sont très proches l'une de l'autre[139]. Vu-Khanh et coll.[176] ont mesuré la largeur de la zone transcristalline en fonction de la vitesse de refroidissement.

Comme dans le PEEK seul, la température de cristallisation du composite dépend fortement des conditions de mise en œuvre et diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente, Figure 3. 12.

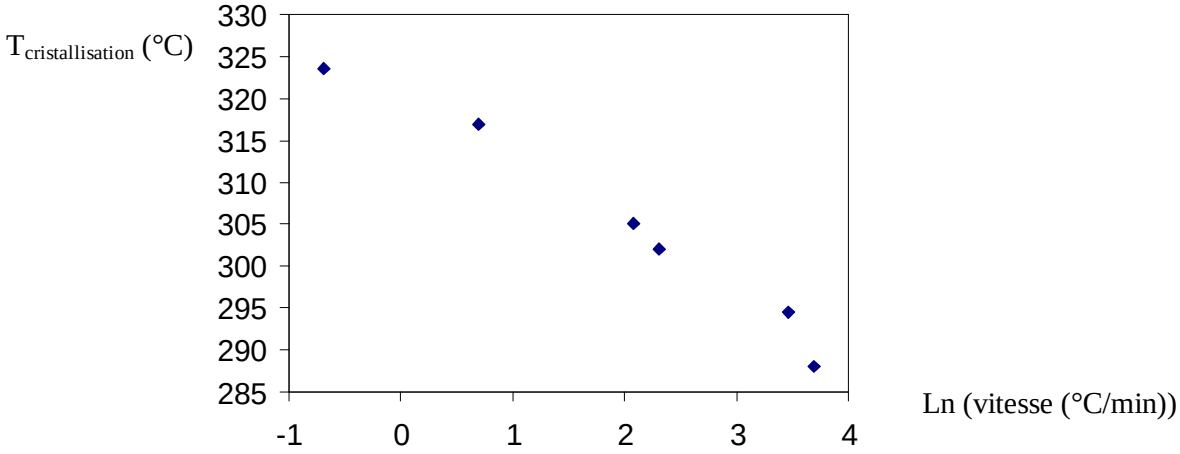


Figure 3. 12 : Evolution de la température de cristallisation depuis l'état fondu en fonction de la vitesse de refroidissement pour le Tiff(APC2)

Le taux de cristallinité final pour les composites PEEK/ Fibres de carbone dépend également de la vitesse de refroidissement. La Figure 3. 13 montre la dispersion obtenue par les différents auteurs[168,177-181] qui se sont intéressés à la cristallinité dans le composite PEEK/Fibres de carbone en fonction de la vitesse de refroidissement. Le taux maximum de cristallisation est obtenu pour les vitesses de refroidissement les plus faibles, de l'ordre de 0.5 °C/min et correspond à environ 40%. Pour des vitesses de 1°C/min à 200°C/ min, on observe une légère diminution de 35% à 28%. Au delà de 600°C/min, on observe une chute brutale du taux de cristallinité.

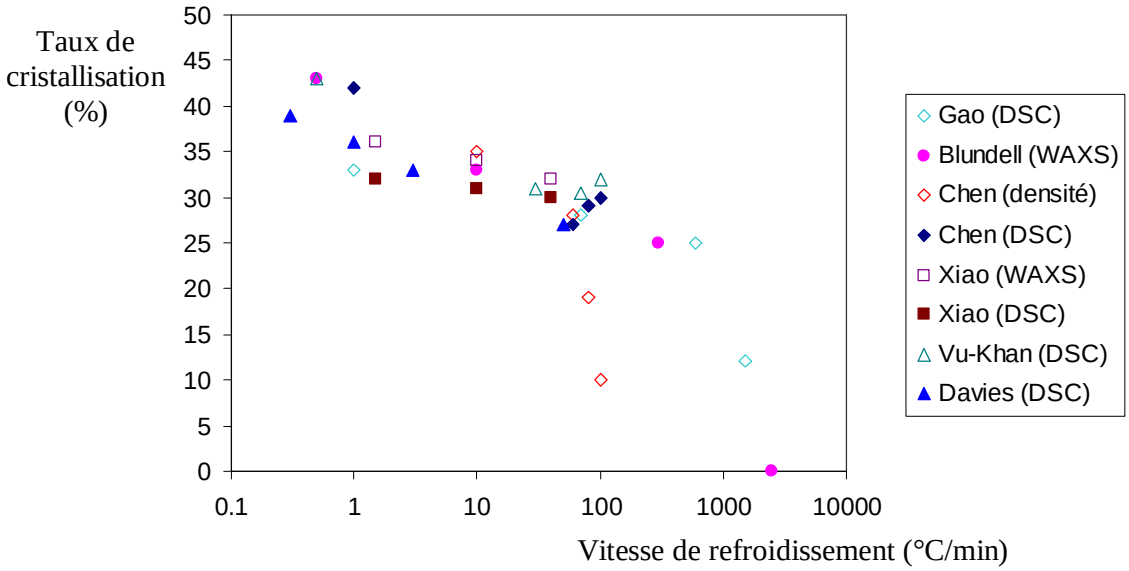


Figure 3. 13 : Evolution de la cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement suivant plusieurs auteurs[168,177-181]

Le diagramme de temps-température-transformation construit par Chen et Chung[168] permet d'avoir une estimation des moments d'apparition et de fin de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement allant jusqu'à 100°C/min. Tierney et Gillespie[182] ont repris récemment le modèle de Vesilaris et Seferis[65] développé dans le cas de matrice seule pour l'appliquer au procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu. Aux vitesses supérieures à 100°C/min, ils ne considèrent qu'une seule équation d'Avrami pour modéliser la cinétique de cristallisation.

3.1.2.4 Propriétés mécaniques

Les fibres de carbone possèdent d'excellentes propriétés mécaniques rappelées dans le Tableau 1. La présence des fibres dans la matrice de PEEK modifie le comportement mécanique du matériau. Les propriétés finales du composite varient en fonction de l'empilement des préimprégnés et peuvent être calculées par la théorie des plis[30]. On ne s'attardera pas sur les différentes propriétés mécaniques du matériau composite APC2, bien que très importantes pour l'application finale car ceci sort du cadre de cette étude. Le lecteur intéressé par des informations complémentaires peut se référer à la littérature[139,183-185].

E_1 module de traction longitudinal (GPa)	227
E_2 module de traction transverse (GPa)	15
Force à la rupture (MPa)	3600
Allongement à la rupture (%)	1.7

Tableau 1: Propriétés mécaniques de la fibre de carbone AS4 d'Hercules[139]

Module de flexion

La mesure du module de flexion a été réalisée sur cinq échantillons de composite APC2 ayant une épaisseur d'environ 1mm, préalablement moulés par compression en empilant plusieurs couches de préimprégnés. Les échantillons ont été refroidis de manière lente afin de favoriser la cristallisation. Le module ainsi obtenu est de 108 ± 11 GPa.

Résistance interlaminaire

La résistance interlaminaire à la fracture en mode I du composites APC2 est une des propriétés importantes dans le cadre de notre étude. Celle-ci est testée classiquement par un test de DCB (Double Cantilever Beam) mais les propriétés du composite dépendent de nombreux paramètres comme les conditions de mise en œuvre ou la géométrie des échantillons mais aussi des conditions de l'essai et particulièrement la vitesse de déformation[186]. En effet, dans la littérature, les valeurs de G_{IC} varient de 1500 à 3000 J/m^2 pour l'APC2 [184]. L'adhésion fibres/matrice est également un paramètre important qui influence la résistance interlaminaire des composites unidirectionnels. Il existe un lien direct entre la cristallinité et l'adhésion interfaciale entre fibres et matrice qui décroît avec la vitesse de refroidissement[178,187]. Ceci est associé à un changement de mode de rupture passant d'une rupture adhésive à l'interface fibre/matrice à hautes vitesses de refroidissement à une rupture cohésive de la matrice à basses vitesses de refroidissement. Gao et Kim[188] ont fait une synthèse des différents travaux de la littérature qui concernent l'étude de l'évolution de la rupture interlaminaire en fonction de la vitesse de refroidissement pour des vitesses de 1 à 80°C/min. Dans l'ensemble, G_{Ic} diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente. L'adhésion entre les fibres et la matrice est moins bonne et la matrice a tendance à être plus ductile.

3.1.2.5 Dégradation

Phillips et coll.[189] ont étudié la stabilité thermique du composite PEEK renforcé de fibres de carbone à l'aide de mesures rhéologiques dans l'air et de mesures de DSC sur des échantillons maintenus pendant plusieurs minutes pour des températures comprises entre 360 et 420°C. Phillips et coll.[189] ont observé une augmentation du module complexe lorsque la température augmente et une diminution des températures de fusion et de transition vitreuse, d'enthalpie de fusion. Phillips et coll.[189] ont montré que la consolidation du composite est détériorée en raison du phénomène de dégradation. Néanmoins, la limite d'une chute de la qualité de la

consolidation est fixée à 350 secondes à 420°C. L'échelle de temps à hautes températures pour nos expériences est très largement inférieure.

3.1.3 Le polyamide 12 (PA12)

3.1.3.1 Caractéristiques générales

Le polyamide 12 est également un polymère haute performance utilisé de plus en plus dans le domaine automobile pour des applications nécessitant une tenue en température supérieure à celle du polypropylène. Nous avons décidé de procéder à quelques essais sur ce polymère pour pouvoir comparer les résultats obtenus à ceux de Zanetto[17,18] qui a également étudié le soudage de ce polymère. Le PA12 est un polymère aliphatique semi-cristallin dont la formule chimique est représentée sur la Figure 3. 14.

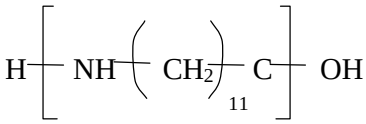


Figure 3. 14 : Formule chimique du polyamide 12

Ems Chemie AG nous a fourni le polyamide 12 (grade L20G), utilisé dans les travaux de Zanetto et coll.[17,18], sous forme de plaques de 1 mm d'épaisseur avec une rugosité inférieure à 2µm en écart-type. Les propriétés de polymolécularité sont représentées dans le Tableau 3. 6.

M_w	M_n	I_p
36 000	18 000	2

Tableau 3. 6 : Propriétés moléculaires du PA12 (grade L20G) [17]

3.1.3.2 Caractéristiques thermiques et de cristallisation

La température de transition vitreuse est observée à 42°C et le point de fusion à 178°C. L'enthalpie de fusion du PA12 100% cristallin est de 130 J/mol. Zanetto[17] a procédé à une analyse de la cristallisation dans des conditions isothermes et non-isothermes à l'aide de mesure par analyse calorifique différentielle. Zanetto[17] a déterminé en mode isotherme, à l'aide d'une platine chauffante couplée à un microscope optique, la vitesse de croissance cristalline et la densité de nucléation par couplage avec les courbes de DSC. Pour modéliser la cristallisation isotherme, Zanetto[17] a utilisé l'approche de Hillier[64] qui combine deux équations d'Avrami en supposant également un temps d'induction. Dans le cas de cristallisation non-isotherme, il a construit un diagramme temps/température/transformation qui donne une indication de la température de cristallisation et du taux de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement, obtenu à partir des expériences de DSC, avec des corrections pour les fortes vitesses de refroidissement. Les températures de cristallisation varient entre 158 et 138°C pour des vitesses allant de 2°C/min à 40 °C/min.

Les équations C_p que a obtenues par Zanetto[17] en fonction de l'état du matériau (solide ou fondu) sont les suivantes :

$$C_{p\ solide} = 10.8 \times 10^{-3} T + 0.83 \ J/g/°C \quad (3.\ 3)$$

$$C_{p\ fondu} = 3.9 \times 10^{-3} T + 2.06 \ J/g/°C \quad (3.\ 4)$$

3.1.3.3 Caractéristiques mécaniques

Zanetto[17] a réalisé des essais de traction sur le polyamide 12. Il obtient un seuil de plasticité du matériau de 43 MPa. Le module de flexion du polyamide 12 qu'il a mesuré est de 1.15 ± 0.1 GPa.

3.1.4 Le poly(sulfure de phénylène) (PPS) et le composite PPS renforcé de fibres de carbones

3.1.4.1 Caractéristiques générales

Le poly (sulfure de phénylène) (PPS) est un polymère semi-cristallin linéaire dont la formule chimique est indiquée dans la Figure 3. 15. Ce polymère a été synthétisé pour la première fois par Grenvesse[190] en 1897, époque où son intérêt n'était pas encore évalué. Cependant, le développement de procédé à une échelle commerciale est bien plus récent. Lopez et Wilkes ont réalisé une revue détaillée expliquant les différentes voies de synthèse[191]. Gioan a repertorié dans sa revue sur ce matériau les différents producteurs mondiaux[192]. Le PPS utilisé dans cette étude a été obtenu sous forme de plaques injectées de 1 mm d'épaisseur fourni par la société Chevron Phillips Chemical Company LP. Le grade utilisé est un grade d'évaluation non chargé et utilisé pour l'élaboration de préimprégnés. Selon le producteur, la masse moléculaire en nombre est de l'ordre de 55 000 à 65 000 $g.mol^{-1}$. Nous avons également utilisé un préimprégné de PPS renforcé de fibres de carbone de Phillips, dénommé Ryton AC 40-60. Il contient 60% en poids de fibres de carbone. Les fibres de carbone sont des fibres de type AS4. Nous disposions au laboratoire de ce grade qui n'est plus commercialisé actuellement.

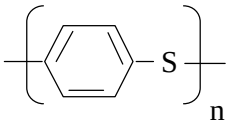


Figure 3. 15 : Structure chimique du poly (sulfure de phénylène) (PPS)

3.1.4.2 Caractéristiques thermiques

Le PPS possède une bonne résistance thermique, il peut être utilisé jusqu'à 200°C en continu et présente l'avantage d'être plus économique que le PEEK. Les différents changements d'état du matériau sont représentés sur les thermogrammes obtenus par DSC pour le PPS pur (plaque de 1 mm) sur la Figure 3. 16a et pour le composite PPS renforcé de fibres de carbone sur la Figure 3. 16b.

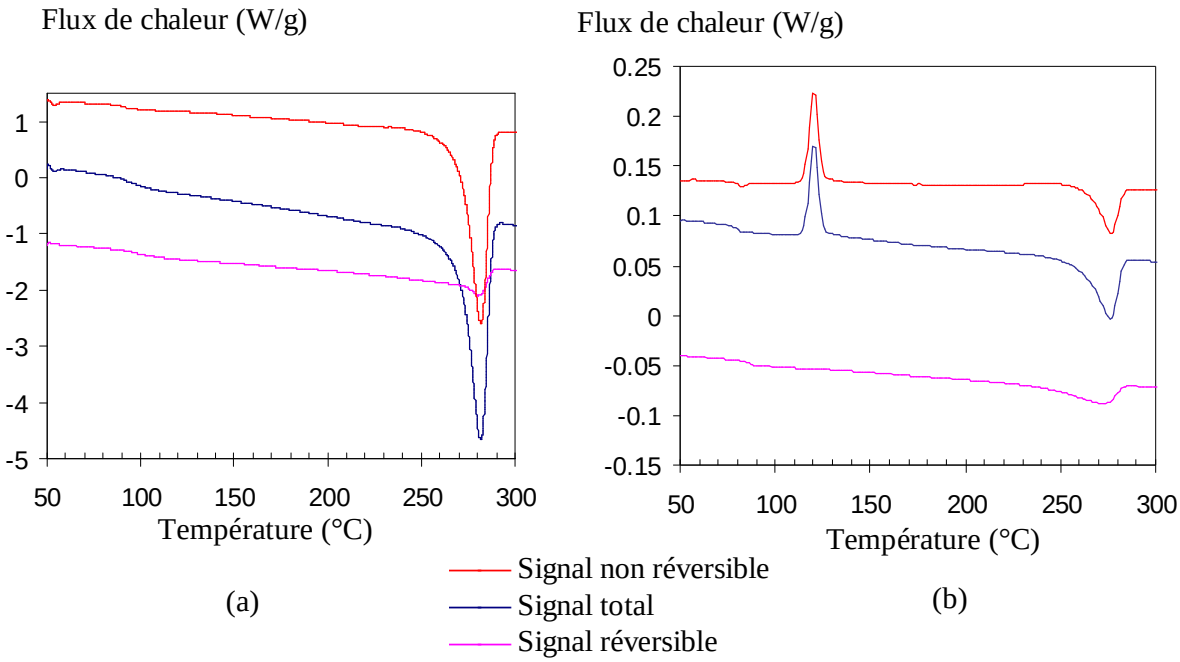


Figure 3. 16 : Thermogramme de DSC sur les échantillons dans leur état initial de : (a) PPS pur ; (b) composite PPS renforcé de fibres de carbone

Les températures de transition vitreuse sont respectivement, pour le PPS pur et le composite PPS renforcé de fibres de carbone, de 85°C et de 100°C. Le préimprégné composite contient initialement une partie amorphe puisque à 120°C apparaît un pic exothermique de cristallisation froide. Ce changement d'état n'est pas observé dans le cas du PPS pur, ce qui nous indique que la plaque est totalement cristallisée dans son état initial. En revanche, sur un échantillon de PPS pur, trempé au préalable, la température de cristallisation froide est également de 120°C, Figure 3. 17.

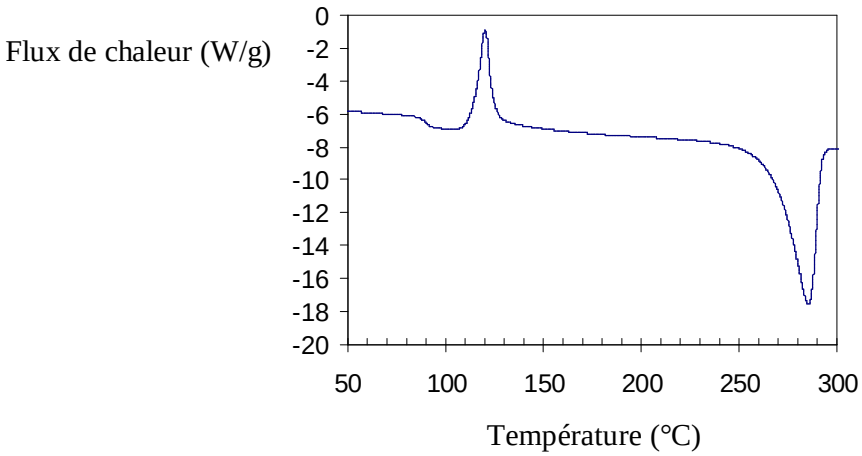


Figure 3. 17 : Thermogramme de DSC sur un échantillon de PPS de 1 mm ayant subi une trempe au préalable

La température de fusion du PPS pur est de 282°C. Celle-ci est légèrement supérieure à celle du composite PPS renforcé de fibres de carbone (277°C). Les écarts observés sur les T_g et T_f entre le PPS non chargé et chargé de fibres de carbone peuvent être attribués à une différence de grades utilisés.
L'évolution de la chaleur spécifique, Cp en fonction de la température, déterminée à partir de la DSC est la suivante : $C_p(T) = 2.2 * T(°C) + 711$ (J/kg/°C) (3. 5)

3.1.4.3 Cristallisation

L'enthalpie de fusion d'un PPS cristallisé idéalement à 100% est de l'ordre de 80 J/g pour Desio[193] et 105 J/g pour Gioan [192]. La Figure 3. 18 montre l'évolution de la température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement mesurée par DSC du PPS pur et du PPS renforcé de fibres de carbone. Les cinétiques de cristallisation du PPS ont été étudiées par plusieurs auteurs[193-197] en utilisant l'équation de type Avrami ; les coefficients n de l'équation sont différents suivant les auteurs. Ces différences peuvent être attribuées à des différences entre les grades utilisés. Chung et Cebe[198,199] ont étudié la cristallisation isotherme du PPS et observent des endothermes de fusion multiples en fonction de la température de cristallisation. Ils ont attribué ceci à des cristaux de morphologie et de taille différentes comme dans le cas du PEEK. Maffezzoli et coll.[200] ont présenté un modèle de cristallisation du PPS dans des conditions non-isothermes qui inclut un terme de temps d'induction. Maffezzoli et coll.[200] ont validé leur modèle sur des expériences de DSC jusqu'à 30°C/min.

Dans le cas des composites, plusieurs études ont montré que la nucléation des sphérolites a lieu à partir ou très près des fibres et conduit à des zones transcrystallines[201]. Desio et Rebenfeld[193] ont travaillé sur différents types de fibres pour renforcer le PPS et ont montré que le taux de cristallisation diminue en présence des fibres.

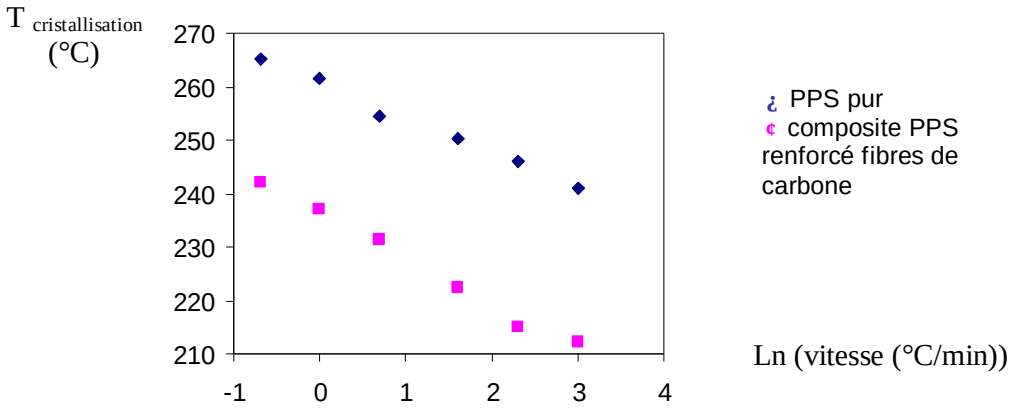


Figure 3. 18 : Evolution de la température de cristallisation, depuis l'état fondu du PPS et du composite PPS renforcé de fibres de carbone, mesurée par DSC en fonction de la vitesse de refroidissement

3.1.4.4 Dégradation

Le suivi cinétique sous air d'échantillons de PPS à 320°C montre une dégradation rapide de l'échantillon. Au bout de 8 minutes, on atteint le point de croisement des modules de conservation et de perte du matériau : Figure 3. 19.

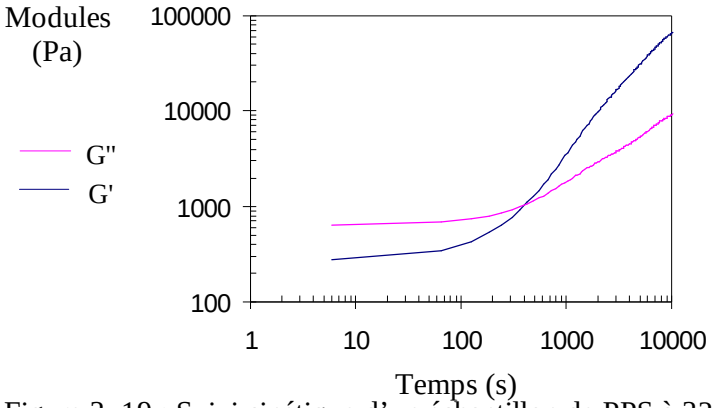


Figure 3. 19 : Suivi cinétique d'un échantillon de PPS à 320°C sous air

Peter et Still[202] ont montré que le PPS se dégrade dans l'air par des réactions de branchements dès 300°C et les produits de décomposition n'apparaissent qu'à partir de 450°C. Budgell et Cooney[203] ont analysé les produits de pyrolyse. Day et Budgell[204] ont étudié la dégradation thermique par thermogravimétrie : ils ont observé que la perte de poids apparaît à partir de 380°C et atteint son maximum à 490°C. Ils ont aussi déterminé les énergies d'activation de la dégradation.

3.1.4.5 Caractéristiques mécaniques

Le ténacité du PPS est beaucoup plus faible que celle du PEEK. En effet, les valeurs de G_{IC} du PPS non renforcé obtenu dans la littérature sont de l'ordre de 650 J/m² [205,206]. Les valeurs de taux de restitution d'énergie en mode I pour les composites PPS renforcé de fibres de carbone AS4, indiqués dans la littérature varient entre 830 et 1400 J/m² [201]. Nous avons déterminé le module de flexion sur quatre échantillons de 1 mm pour le PPS pur et pour le PPS renforcé de fibres de carbone. Nous avons obtenu respectivement un module de 3.6 GPa ± 0.1 pour le PPS et de 86 ± 12 GPa pour le PPS renforcé de fibres de carbone, en accord avec la littérature[207].

3.2 TECHNIQUES EMPLOYEES

3.2.1 Dispositifs expérimentaux de soudage

3.2.1.1 Elaboration des éprouvettes pour des temps longs

Les deux échantillons du même polymère à assembler ou de la matrice renforcée de fibres de carbone sont mis en contact et placés dans un moule en acier inox spécialement conçu pour ce type d'expérience. Il est constitué d'un poinçon et de parties détachables pour faciliter le démoulage. Le poinçon est maintenu fermé sous légère pression à l'aide de six vis réparties sur toute sa longueur et serrées de manière constante (couple de 2N/m) avec une clé dynamométrique pour assurer un bon contact. Pour les assemblage de matrice seule, une couche d'Upilex® (polyimide résistant à hautes températures) de la société Ube permet d'éviter toute adhésion entre l'acier inox et le polymère et ainsi de faciliter le démoulage. De même, pour les assemblages de composite, un agent démoulant Frekote 44 NC de la société Loctite est utilisé pour éviter l'adhésion au moule. En effet, lorsqu'on utilise le film de polyimide, on peut ouvrir l'interface sans le vouloir lorsqu'on enlève l'échantillon du fait d'une différence importante des coefficients de dilatation thermique.

Les échantillons sont ensuite recuits, dans un four argon Pyrox pour éviter une oxydation à haute température, en faisant varier le temps et la température de recuit, tout en restant à une température inférieure à la température de fusion totale du polymère. A la fin du recuit, les moules sont simplement déposés sur une plaque métallique et refroidis naturellement jusqu'à la température ambiante.

3.2.1.2 Cahier des charges du dispositif expérimental de soudage pour des temps courts

Le cahier des charges du dispositif impose des aspects thermiques, temporels et de simplicité d'utilisation. Du point de vue thermique, il faut pouvoir chauffer rapidement (en quelques secondes) les deux surfaces à mettre en contact, c'est-à-dire atteindre des températures supérieures à 350°C. Une source de chaleur puissante est donc nécessaire. De plus, celle-ci doit être homogène en température pour assurer un soudage équivalent en tout point de l'échantillon. Les pertes thermiques sur le côté doivent être également contrôlées. Le dispositif doit être modulable pour pouvoir réaliser des mesures de température et étudier des phénomènes fins tels que la cristallisation.

Les phénomènes étudiés lors du soudage ont une forte dépendance temporelle et sont relativement rapides, de l'ordre de quelques secondes. Il faut donc avoir une précision importante sur le temps d'exposition de la source de chaleur par exemple ou l'évolution temporelle de la température. La pression est également un paramètre qui doit être modulable, bien contrôlée pour en assurer la reproductibilité, et applicable avec un retard par rapport au temps de mise en contact. Le dernier aspect essentiel pour ce dispositif est sa simplicité

d'utilisation. Son dimensionnement doit également être adapté à la fabrication d'éprouvettes soudées relativement rapidement, testées ultérieurement par l'essai mécanique de clivage en coin.

3.2.1.3 Description du dispositif expérimental de soudage aux temps courts

Le dispositif expérimental de soudage est présenté sur les photos des Figure 3. 20 et Figure 3. 21, et schématisé sur la Figure 3. 22. C'est une presse à chaud avec un four central amovible. Lorsque le four amovible est placé entre les deux fours haut et bas, il est situé à équidistance des deux à 7,5 mm. La surface de contact des éprouvettes soudées est de 15 mm X 50 mm, ce qui correspond à la taille choisie pour l'essai de clivage en coin. Ceci a conditionné le dimensionnement du dispositif. Ainsi les fours (four central et fours des mors) ont une surface de chauffe adaptée aux échantillons de 120 mm x 30 mm, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de bords.

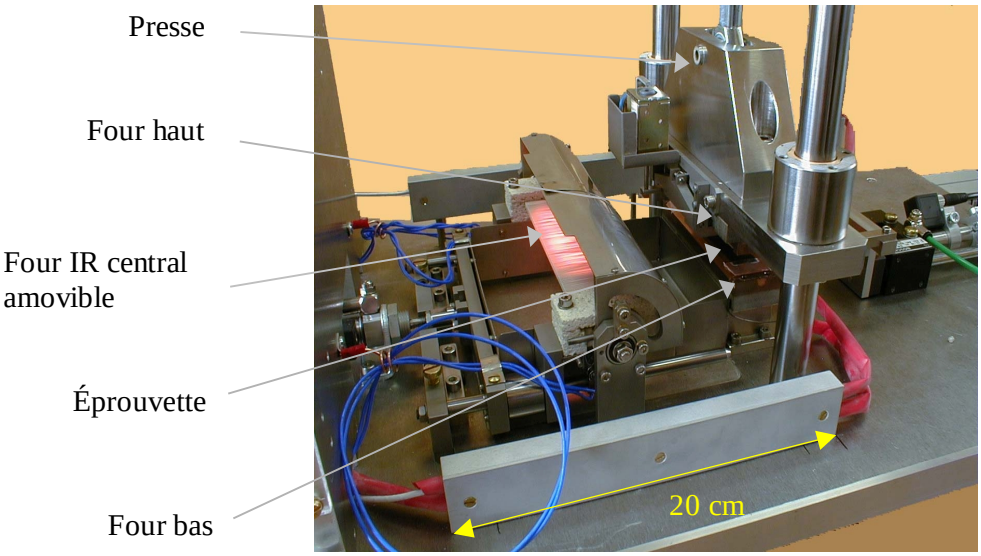


Figure 3. 20 : Photo du dispositif expérimental de soudage développé à l'ONERA

La température des échantillons rectangulaires est donnée par la température des mors qui les tiennent. La surchauffe nécessaire à la soudure est fournie par le four amovible aux seules surfaces destinées à être soudées. Le four amovible est de type infrarouge ; il est en fait constitué de deux fils de platine enroulés sur une plaque en alumine avec un espacement des spires de 1 mm. L'un permet de chauffer le centre de l'alumine tandis que l'autre permet de chauffer les bords de l'alumine. Ils sont alimentés de façon indépendante par une tension pouvant aller jusqu'à 110V. Ceci permet de chauffer plus les bords pour compenser les pertes sur les côtés et ainsi obtenir une meilleure homogénéité de température. L'angle solide du four IR est suffisamment grand pour chauffer entièrement l'échantillon. Ce type de chauffage a été préféré à la torche de gaz chauds pour des raisons d'homogénéité et de contrôle. La

solution chauffage laser malgré la qualité de son contrôle, a été écartée dans un premier temps pour des raisons de coûts et de la méconnaissance de l'interaction laser/PEEK. Enfin, avec le chauffage par ultrason qui est souvent utilisée dans l'industrie, le couplage source préimprégné n'a pas de réponse satisfaisante.

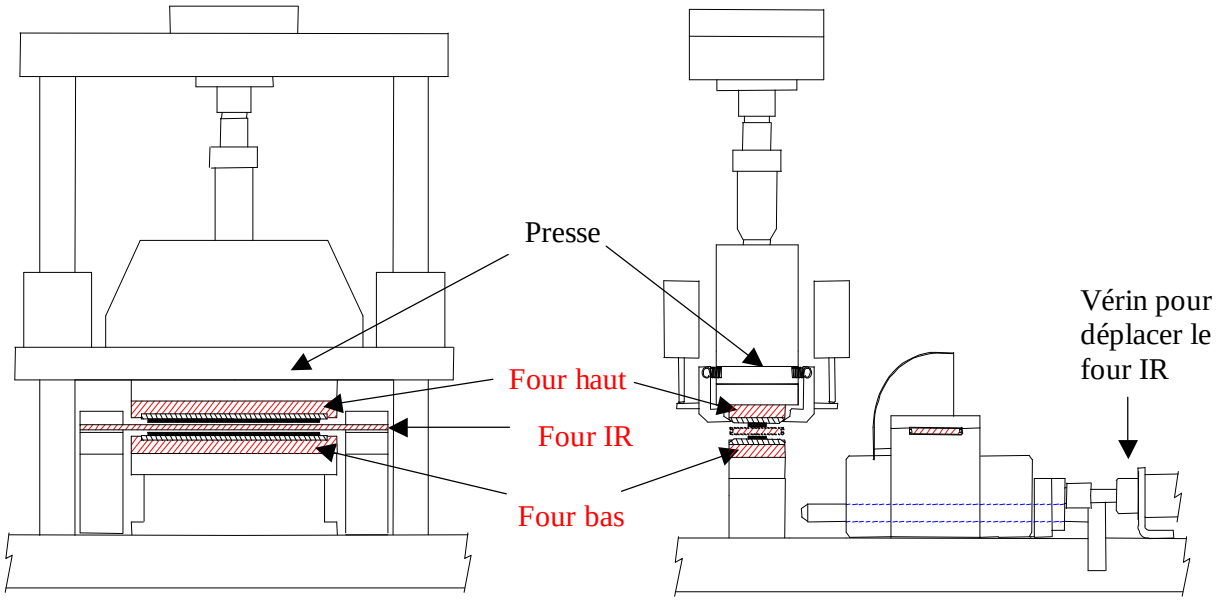


Figure 3. 21 : Dessins techniques du dispositif de soudage développé : (a) coupe transverse, (b) coupe longitudinale

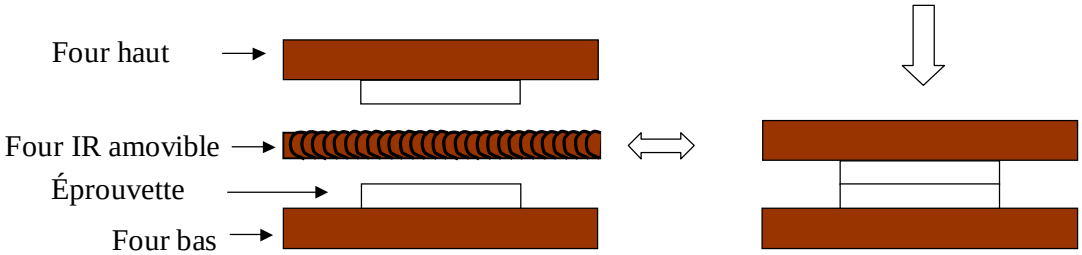


Figure 3. 22 : Représentation schématique du dispositif expérimental de soudage

Les mors sont chauffés à l'aide de résistances chauffantes de la société Thermocoax noyées et brassées dans du cuivre pour assurer une bonne conduction. Leurs températures sont contrôlées à l'aide de régulateurs de température de la société Eurotherm 2204e couplés à des thermocouples Thermocoax de 1 mm de diamètre insérés dans les fours. Ils sont pilotés par un ordinateur PC par l'intermédiaire d'une centrale d'acquisition Agilent 34970A.

Une vue fonctionnelle du dispositif est présentée sur la Figure 3. 23. Trois vérins pneumatiques Bosch ont été utilisés pour assurer les différents déplacements représentés sur cette même figure et nécessaires pour souder deux éprouvettes: un pour le four infrarouge, un autre pour l'éventuelle éjection de l'échantillon et enfin un autre pour appliquer la pression.

Des fins de course permettent de connaître leurs positions et leurs temps de déplacements avec une précision de l'ordre de quelques ms.

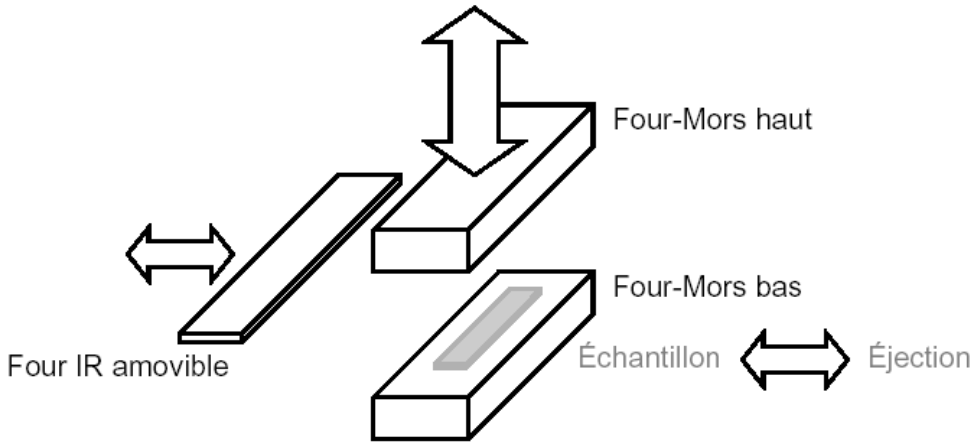


Figure 3. 23 : Vue fonctionnelle du dispositif de soudage développé

Les mesures de températures (thermocouples et pyromètres) sont réalisées à l'aide d'une carte d'acquisition avec conditionnement, National Instruments SCXI-1102B. Celle-ci possède une soudure froide qui sert de référence de température. L'ensemble (régulateurs de température des fours haut et bas, puissance du four infrarouge, mesures de température, vérins) est piloté par un ordinateur PC. Un synoptique du dispositif expérimental de soudage est présenté dans la Figure 3. 26 pour une meilleure compréhension. Le programme utilisé a été developpé en C++ avec une interface en Visual Basic pour assurer la convivialité de l'utilisateur, Figure 3. 24.

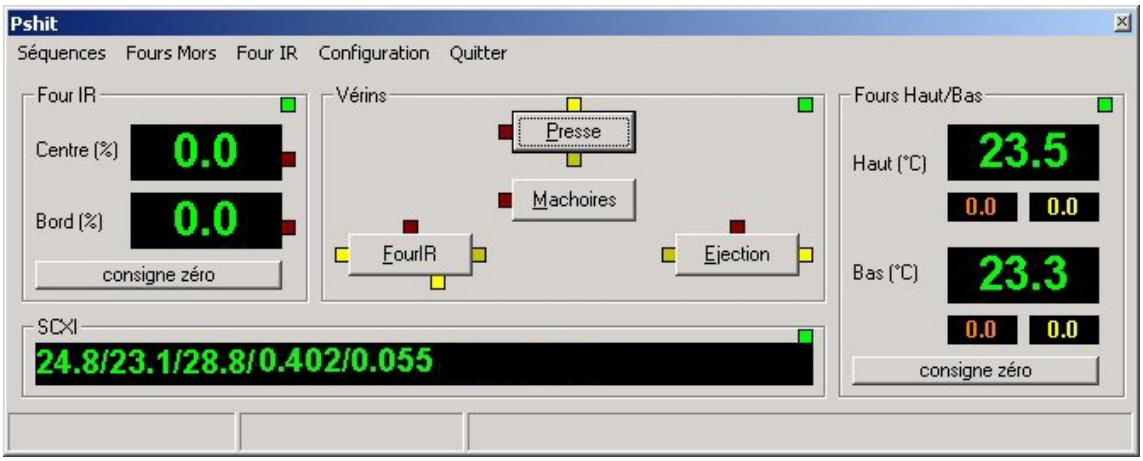


Figure 3. 24 : Interface graphique du pilotage du dispositif de soudage.

3.2.1.4 Caractéristiques techniques du dispositif expérimental de soudage

a/ Caractéristiques thermiques

Les deux fours (haut et bas) où sont fixés les échantillons à souder ont une gamme de température d'utilisation de 20 à 500°C. La vitesse de rampe de montée en température varie de 1°C/min à 100°C/min. Le four amovible infrarouge quand à lui peut être utilisé entre 20 et 1400°C. La température du four IR est de 730°C à ± 10 °C sur sa longueur et au cours du temps, Figure 3. 25.

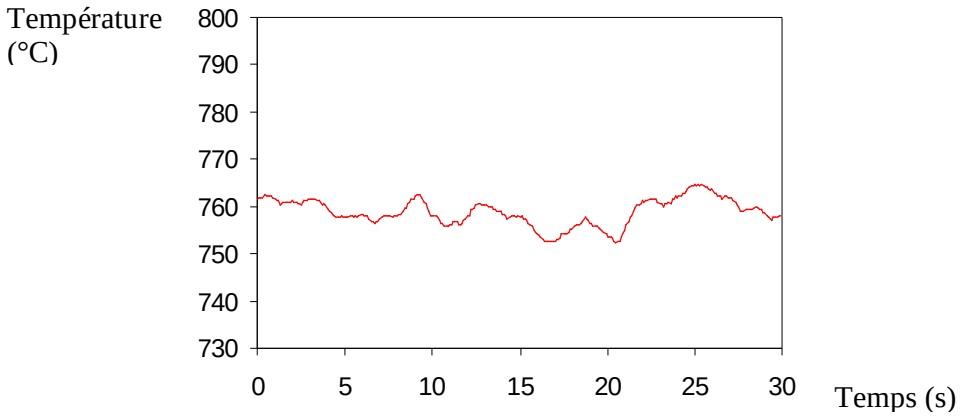


Figure 3. 25 : Stabilité de la température du four IR

b/ Caractéristiques temporelles

La vitesse de transfert du four infrarouge peut varier entre 50 mm/s et 125 mm/s. Pour nos essais, elle a été fixée à 100 mm/s.

Un élément important pour caractériser la qualité des mesures thermiques est également temporel. La précision des mesures de température est définie principalement par le temps de réponse des thermocouples (de l'ordre de 50ms) et du pyromètre (de l'ordre de 10 ms). Le contrôle par ordinateur permet une bonne reproductibilité des mesures à 10 ms près, ce qui est bien inférieur aux durées considérées. La limitation est due au système d'exploitation de l'ordinateur qui permet un séquencement des tâches de l'ordre de 10 ms. La datation des événements est très inférieure à la ms puisque la succession des différentes étapes est calée sur l'horloge de quartz de l'ordinateur PC avec une précision de 2ns. Par ailleurs, la carte d'acquisition National Instruments NI SCXI 1102B possède une précision d'environ 5ms.

La pression de la presse peut varier de 0.1 MPa à 100 MPa avec l'utilisation de plusieurs vérins.

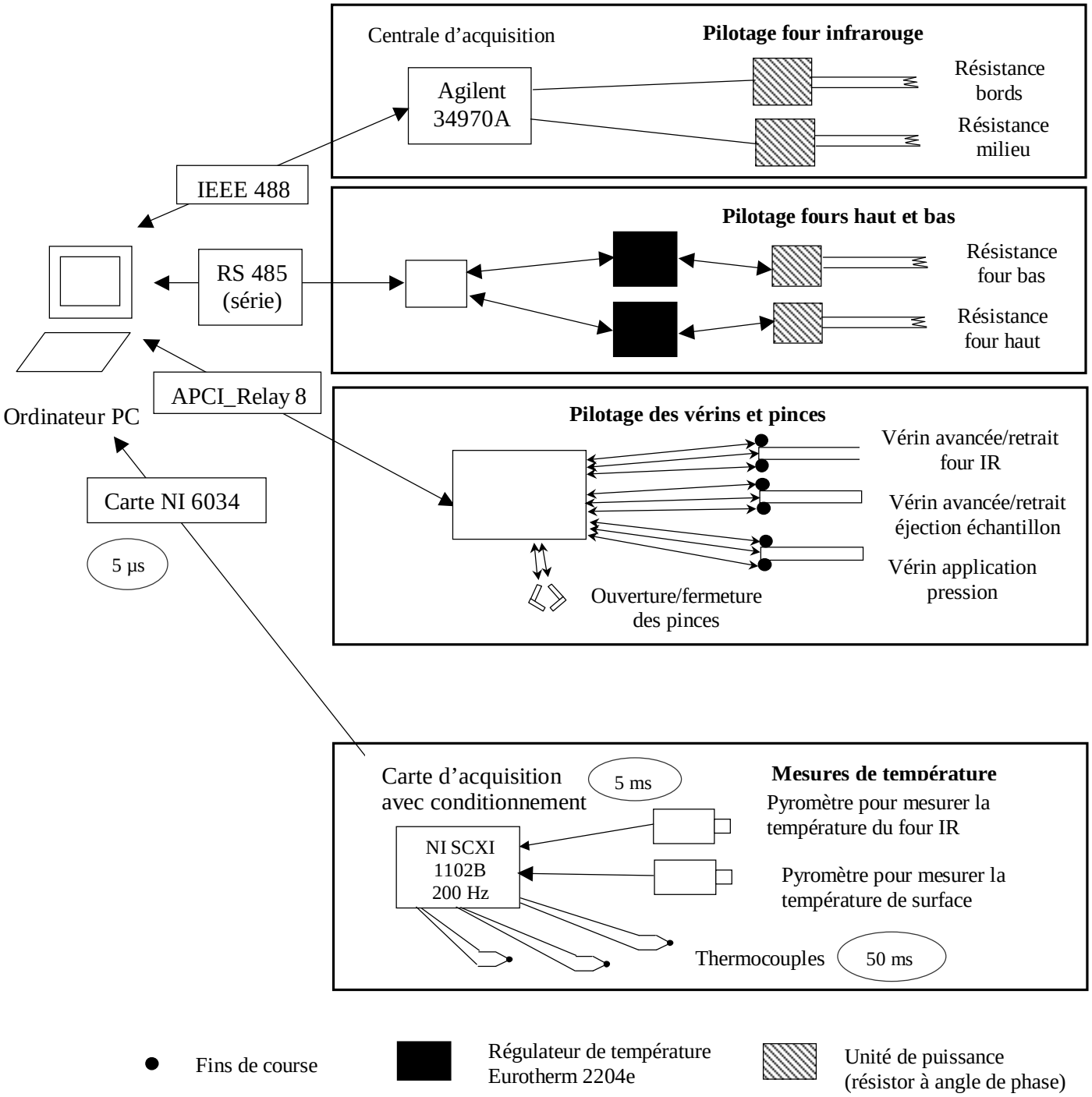


Figure 3. 26 : Synoptique du dispositif expérimental

Les caractéristiques générales du dispositif expérimental sont synthétisées dans le Tableau 3. 7.

Températures four haut et bas (°C)	20-500
Température four IR (°C)	20-1400
Vitesse de transfert du four IR (mm/s)	50-125
Pression (MPa)	0.1-100
Réponse thermocouples (ms)	50
Réponse pyromètre (ms)	10

Tableau 3. 7 : Synthèse des caractéristiques du dispositif expérimental de soudage

3.2.1.5 Elaboration d'une éprouvette dans des conditions de soudage court

Les échantillons de matrice seule (15 x 50 x 1 ou 2 mm^3) ou de composite (15 x 50 x 0.140 ou 0.280 mm^3) sont préalablement nettoyés avec de l'acétone qui n'a pas d'effet sur les polymères étudiés même après une semaine d'exposition à température ambiante[139]. Ils sont collés ensuite à l'aide d'un adhésif acrylique double face de Beiersdorf (référence Tesa 7158), résistant à haute température, pour assurer leur maintien, sur des plaques en cuivre choisi pour sa bonne conductivité thermique. Les deux plaques sont ensuite placées sur les deux fours du dispositif de soudage. Un dispositif mécanique constitué de pinces permet de maintenir l'une des plaques sur le four haut. Les différentes étapes nécessaires à l'obtention d'un échantillon soudé sont expliquées dans la Figure 3. 27.

Les variables du dispositif de soudage aux temps courts sont donc les suivantes :

- la température du four-mors bas,
- la température du four-mors haut,
- la température du four infrarouge,
- le temps de maintien du four infrarouge,
- la vitesse de déplacement du four IR,
- la pression de contact,
- la trempe éventuelle.

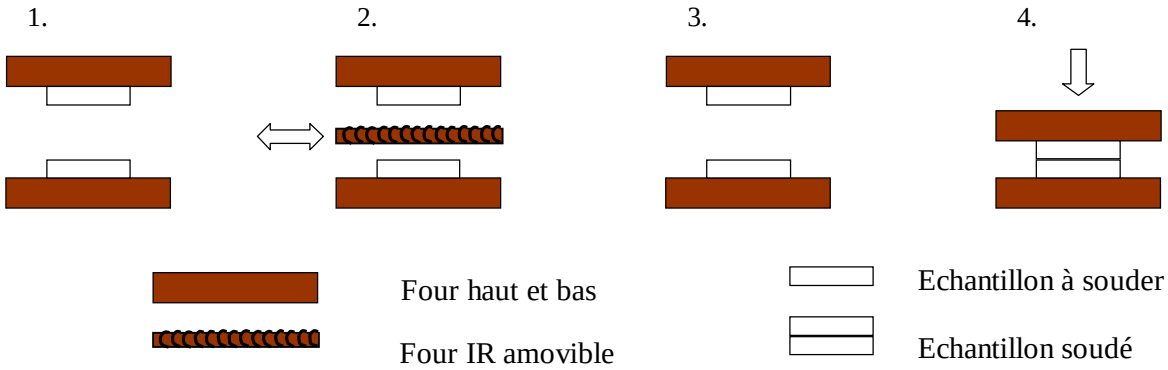


Figure 3. 27: Principe du dispositif expérimental : 1. Préchauffage des mors et du four infrarouge; 2. Avancée et maintien du four central entre les deux éprouvettes à souder ; 3. Retrait du four infrarouge ; 4. Application de la pression

3.2.1.5.1 Premier mode

Un cycle typique d'élaboration d'éprouvettes soudées est présenté sur la Figure 3. 28. Tout d'abord, les fours haut et bas sur lesquels sont fixés les deux matériaux à souder sont chauffés à une température stabilisée comprise entre 50 et 300°C suivant les conditions d'essais. Dans le même temps, le four infrarouge est amené à la température désirée et maintenu pendant 600s pour que l'alumine soit homogène et stabilisée en température. La deuxième étape consiste à surchauffer les surfaces de l'échantillon à souder ; le four infrarouge amovible est alors inséré et maintenu quelques secondes en fonction des conditions de l'essai. Enfin, le four infrarouge est retiré et finalement la pression est appliquée. Le temps de maintien de la pression peut varier de quelques secondes à plusieurs minutes. Les fours des mors sont coupés et l'échantillon refroidit. Lorsque la température de transition vitreuse (143°C) est passée, on peut retirer les plaques de cuivre de la presse. L'échantillon soudé peut être retiré des plaques par dissolution du scotch dans l'acétone.

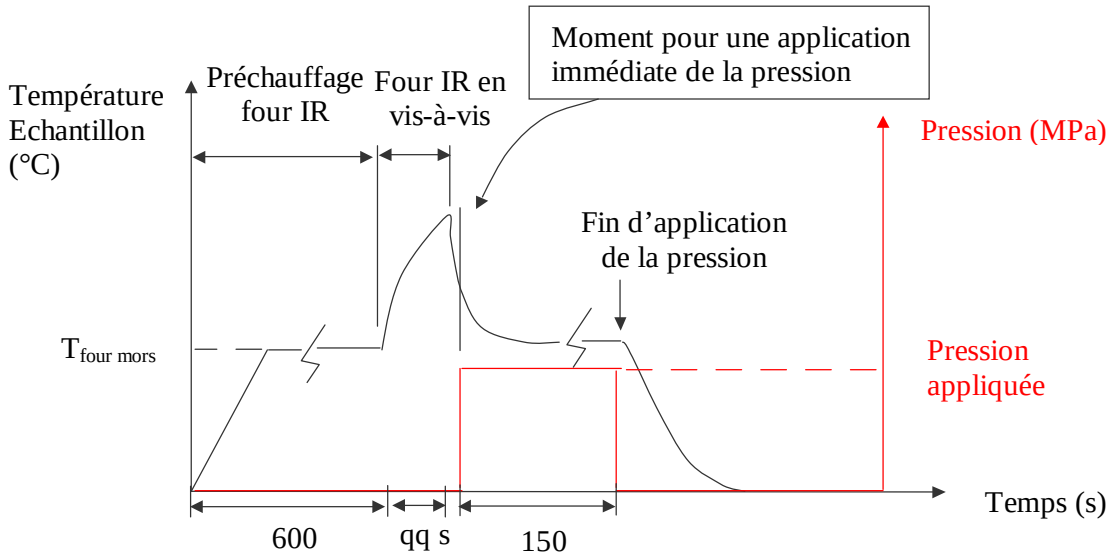


Figure 3. 28: Cycle type d'élaboration d'éprouvettes soudées sur le dispositif expérimental développé pour souder avec des temps courts

3.2.1.5.2 Autres modes

Le dispositif expérimental de soudage développé est adaptable et permet la réalisation d'éprouvettes sous d'autres modes. Ainsi, il est possible de décaler le moment d'application de la pression. Le cycle associé est représenté sur la Figure 3. 29.

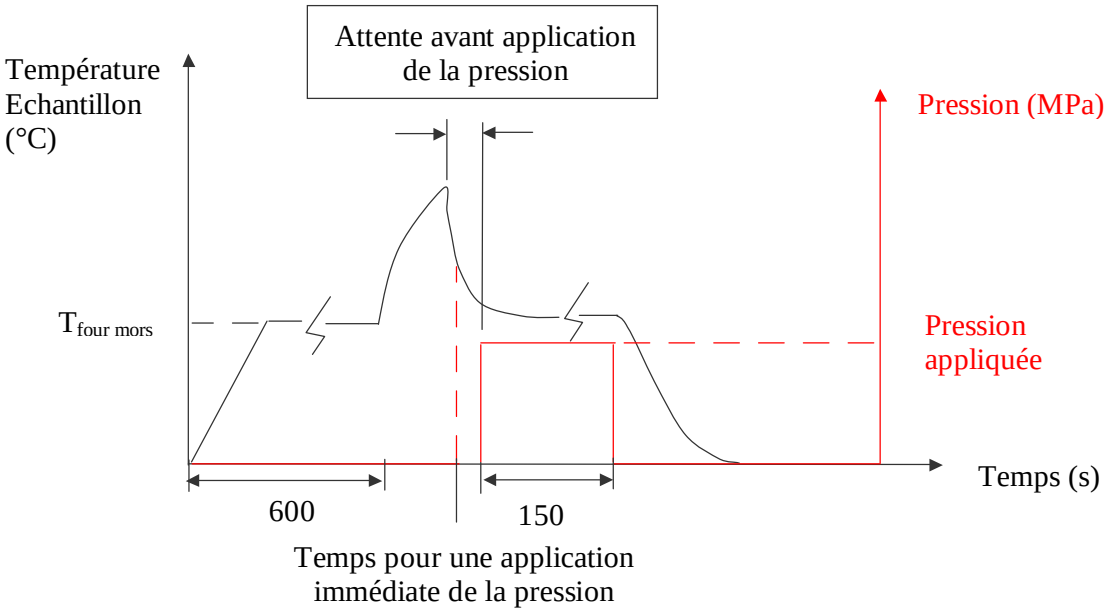


Figure 3. 29 : Cycle d'élaboration d'éprouvettes soudées lorsque la pression est appliquée avec un temps de retard

Il est également possible de réduire le temps d'application de la pression jusqu'à un quart de seconde puis de procéder à une trempe à l'air ou à l'eau (à l'aide d'une baignoire placée juste à côté des mors) grâce à la fonctionnalité d'éjection de l'échantillon soudé. Le cycle est schématisé sur la Figure 3. 30.

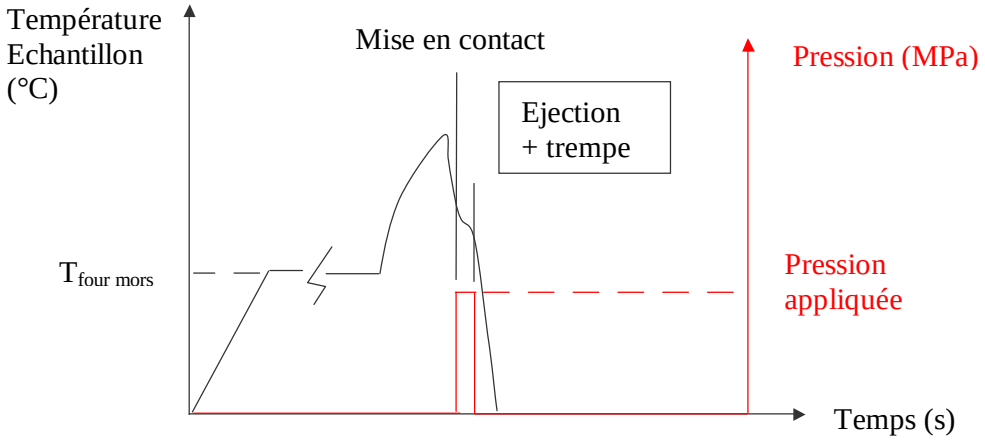


Figure 3. 30 Cycle d'élaboration d'éprouvettes soudées lorsque la pression est appliquée

3.2.1.6 Autres fonctionnalités du dispositif développé

3.2.1.6.1 Utilisation comme une simple presse

Le dispositif de soudage peut être utilisé comme une simple presse. Les deux parties à souder sont placées dans un moule avec un poinçon sous une faible application de pression pour éviter une perte trop importante de matière. Une rampe en température est appliquée, puis la

température est maintenue constante. Dans cette configuration, le dispositif permet des vitesses de chauffage relativement élevées et de réaliser des éprouvettes dont on maîtrise bien la température. Des thermocouples sont effet ajoutés dans le moule. Ceci permet d'accéder à des temps de soudage de l'ordre d'une minute à quelques minutes.

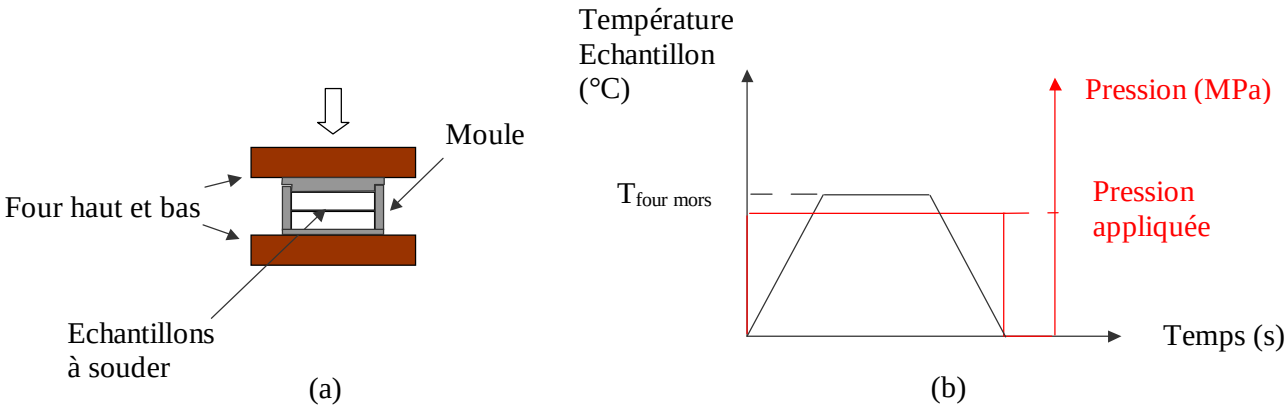


Figure 3. 31 : (a) Positionnement dans le dispositif de soudage ; (b) Cycle typique appliqué

3.2.1.6.2 Utilisation pour mesurer la température de surface

Le dispositif de soudage est modulable et peut être utilisé suivant une autre configuration en supprimant sa partie supérieure (mors et four), Figure 3. 32a et Figure 3. 33. Ceci présente le grand avantage de pouvoir placer au dessus un pyromètre pour enregistrer la température de surface lors du refroidissement du polymère ou du composite après la surchauffe due au four IR et ainsi observer la cristallisation, Figure 3. 32b. Il faut rappeler que le pyromètre ne pouvait pas être utilisé dans la configuration de soudage du fait du faible espacement entre les deux fours. Ceci ne permet pas de viser correctement et avec un angle suffisamment grand la surface des matériaux à souder à l'aide d'un pyromètre.

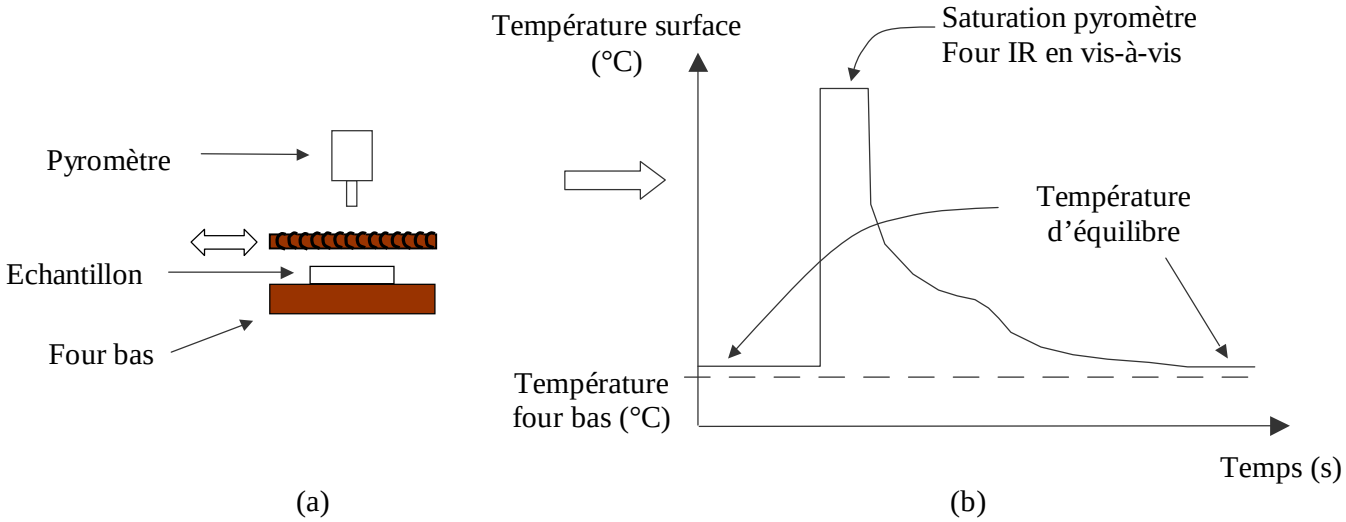


Figure 3. 32 : (a) Configuration du dispositif expérimental mesurer la température de surface de l'échantillon lors du refroidissement ; (b) Exemple de profil de température

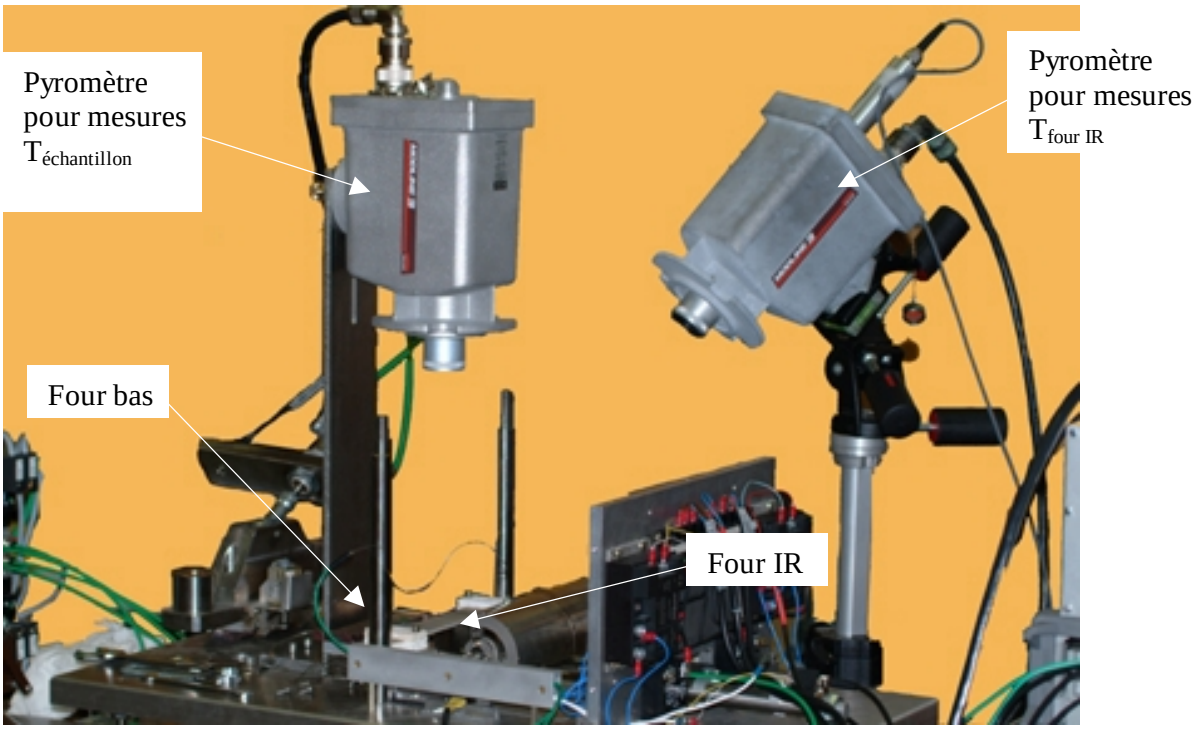


Figure 3. 33 : Présentation du dispositif expérimental dans sa configuration pour mesurer la température de surface

3.2.2 Caractérisation mécanique de l'adhésion par le test de clivage en coin

3.2.2.1 Choix du clivage en coin

La résistance à la rupture d'une interface dépend des propriétés des polymères utilisés, des propriétés de l'interface proprement dite, de son organisation au niveau moléculaire mais aussi de la géométrie du test qui peut induire des dissipations volumiques indépendantes de l'interface. Pour bien comprendre le phénomène physique à l'origine de l'adhésion d'un système donné, il est important de distinguer les contributions de l'interface de celles dépendant du test et de sa géométrie. Il faut donc choisir un test dans lequel toute l'énergie est dissipée par des processus liées à l'interface, restant localisés au voisinage de la tête de la fracture. Ceci justifie que le test de clivage en coin semble mieux adapté que le test de pelage ou le test de cisaillement plat (lap-shear), Figure 3. 34. En effet, dans le cas du test de pelage, très utilisé dans l'industrie, on voit apparaître des zones plastiques dans la zone du ruban où la courbure est la plus forte[89]. Les informations fournies par ce test sont très dépendantes des conditions expérimentales (angle de pelage, épaisseur du ruban…). Enfin, le test de clivage ne dépend pas de la géométrie ni de la concentration de contraintes microscopiques dans la zone d'initiation de fissure, comme cela est le cas dans le test du joint plat. A titre indicatif, on pourra noter que beaucoup d'auteurs ayant travaillé sur l'empilement avec soudage et

consolidation en continu ont utilisé le test de flexion trois points pour comparer la qualité d'échantillons soudés bien que ce test ne soit pas un test d'adhésion (§ 1.4.3).

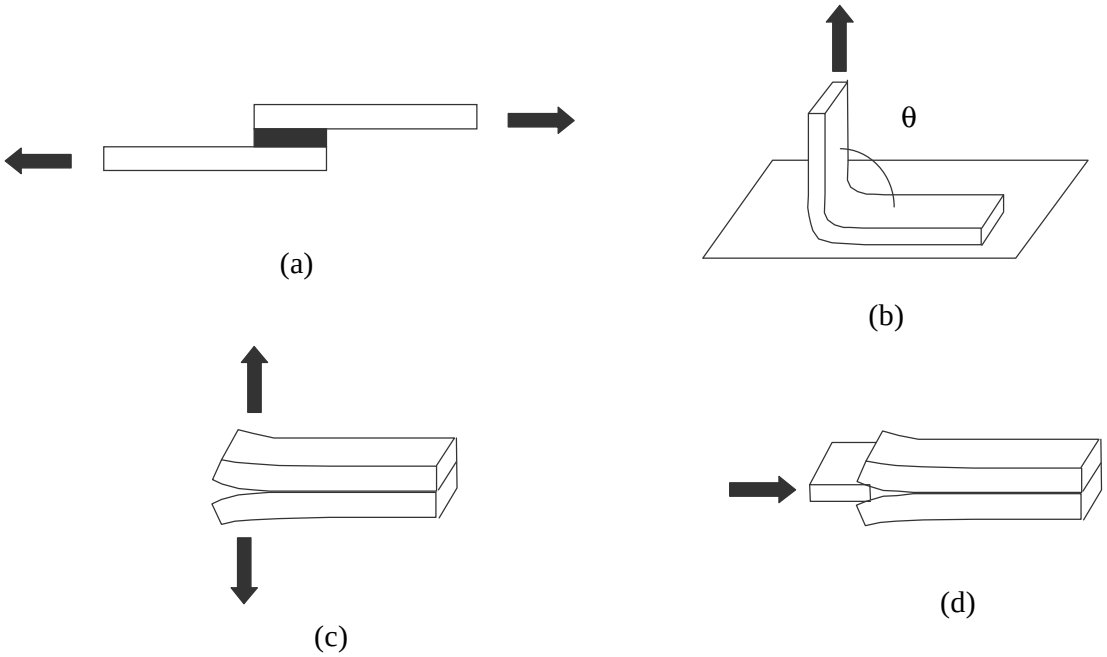


Figure 3. 34 : Tests d'adhésion couramment utilisés : (a) test d'un joint plat ; (b) test de pelage ; (c) clivage à force imposée ; (d) clivage à déformation imposée

3.2.2.2 Principe du test du clivage en coin

Le principe consiste à introduire un coin d'épaisseur connue entre les deux bras soudés de façon à propager une fracture, Figure 3. 35. Les deux bras sont alors déformés élastiquement. Lorsque la fracture n'avance plus, on peut écrire que la variation d'énergie du système par unité de surface ouverte est nulle et donc que la dérivée par rapport à la surface de l'énergie élastique stockée dans les bras de l'échantillon est égale à la dérivée par rapport à la surface de l'énergie nécessaire à propager la fracture. On peut évaluer l'énergie élastique stockée dans les bras en fonction de la géométrie de l'assemblage, de Δ (épaisseur du coin) et de a, longueur ouverte de la fracture.

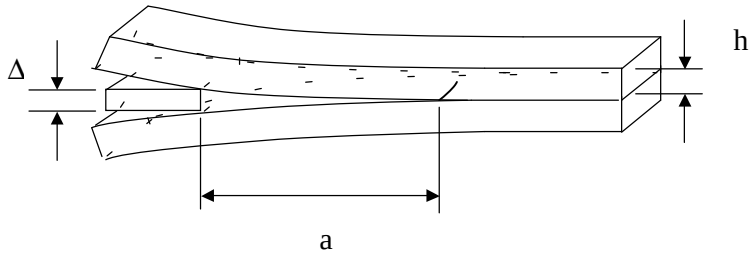


Figure 3. 35 : Principe du test de clivage

Les expériences de clivage en coin ont été réalisées avec des coins d'épaisseur comprise entre 0.25 et 3 mm. La fracture est visualisée sur la tranche de l'échantillon. Avant de cliver les échantillons, les tranches sont polies des deux côtés avec du papier abrasif de granulométrie allant de 30 à 5 µm pour faciliter la visualisation de la pointe de la fissure et s'affranchir des effets de bords. Les images sont obtenues grâce à une caméra vidéo pilotée par un ordinateur et enregistrées à intervalles réguliers. La Figure 3. 36 montre un exemple d'image prise. Le coin avance à une vitesse de 0.785 mm/s et une image est acquise environ chaque millimètre. Environ vingt cinq images sont acquises sur chaque échantillon. Un logiciel d'analyse d'images a été développé pour mesurer de manière automatique la longueur de la fissure.

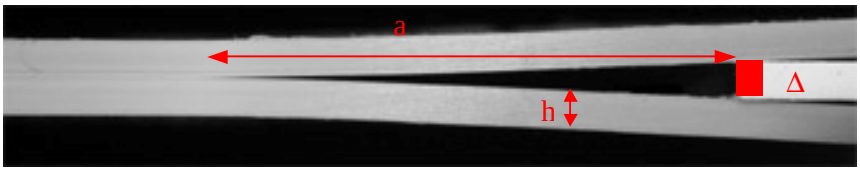


Figure 3. 36 : Exemple de photo réalisée sur la tranche d'un échantillon en cours de test

3.2.2.3 Calcul de l'énergie stockée dans les bras

L'énergie d'adhésion correspond à l'énergie stockée dans les bras. On s'appuie sur le calcul de l'énergie élastique emmagasinée dans une poutre encastrée en flexion dans la limite des petites déformations ; c'est un calcul classique de la théorie des poutres[208].

Soit une poutre simple mécaniquement encastrée de longueur a, d'épaisseur h et de largeur b, de moment d'inertie $I=bh^3/12$, de module de flexion E, Figure 3. 37. Si celle-ci est fléchie sur une hauteur δ sous l'effet d'une force F appliquée à son extrémité libre, l'énergie élastique emmagasinée s'écrit:

$$U_{el}=\frac{3}{2}\frac{EId^2}{a^3}=\frac{1}{8}\frac{Ebh^3d^2}{a^3} \qquad (3.\ 6)$$

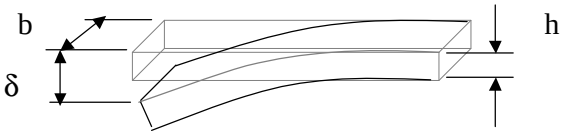


Figure 3. 37 : Poutre encastrée en flexion et de module E

Le taux critique de restitution de l'énergie élastique peut être déduit de la dérivée de l'énergie élastique emmagasinée grâce à l'expression :

$$G_c=-\frac{1}{b}\frac{dU_{el}}{da}\bigg|_d \qquad (3.\ 7)$$

Ce qui donne pour la poutre simple encastrée, dans des conditions de déplacement imposé :

$$G_c = \frac{3}{8}\frac{Eh^3 d^2}{a^4} \qquad (3.\ 8)$$

Dans le cas de deux poutres encastrées soumises à un déplacement de Δ/2 (où Δ correspond à l'épaisseur du coin), G_c est la somme des taux de restitution des deux poutres :

$$G_c = G_c^1 + G_c^2 = 2 \times \frac{3}{8}\frac{Eh^3}{a^4}\frac{\Delta^2}{4} = \frac{3}{16}\frac{Eh^3\Delta^2}{a^4} \qquad (3.\ 9)$$

Approche de Kanninen[209]

L'énergie stockée dans les bras peut être également calculée en utilisant l'approche de Kanninen[209]. Cette théorie initialement développée sur les métaux a été validée par Brown[210], Creton et coll.[77] puis Boucher et coll.[91] dans le cas des polymères amorphes et semi-cristallins. La théorie de Kanninen suppose une poutre élastique reposant sur une fondation élastique pour décrire l'effet des déformations en tête de fissure comme illustré sur la Figure 3. 38.

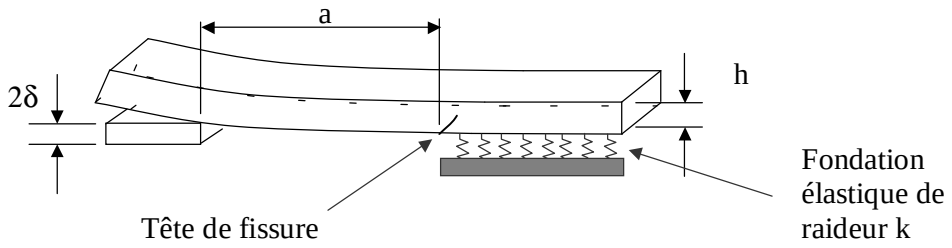


Figure 3. 38 : Modèle de poutre en équilibre sur fondation élastique

La résolution des équations mécaniques en tenant compte de la force supplémentaire donne l'expression du taux de restitution d'énergie critique pour une poutre simple :

$$G_c = \frac{3}{8}\frac{Eh^3 d^2}{a^4}\alpha^2 \qquad (3.\ 10)$$

avec $$\alpha = \frac{1+3/\lambda a+3/(\lambda a)^2+3/2(\lambda a)^3}{1+1/\lambda a} \qquad (3.\ 11)$$

a étant la longueur de fissure, et $$\lambda^4 = \frac{k}{4EI} = \frac{k}{Ebh^3} = \frac{6}{h^4}. \qquad (3.\ 12)$$

L'expression du taux de restitution d'énergie critique dans le cas de deux poutres encastrées de même matériau et de même hauteur h devient alors :

$$G_c = \frac{3}{16}\frac{Eh^3 D^2}{a^4}\alpha^2 \qquad (3.\ 13)$$

Néanmoins, nous utiliserons dans notre cas simplement l'équation (3. 9) car ce type de mesures mécaniques restent dispersées du fait de l'essai en lui-même et de l'élaboration des éprouvettes avec le dispositif de soudage.

3.2.2.3.1 Validation de la formule utilisée pour l'essai de clivage et de la non plasticité des bras

Nous avons utilisé un code de calculs par éléments finis Zebulon pour valider dans un premier temps qu'on ne dépasse pas le domaine d'élasticité du matériau même dans des cas relativement sévères. La Figure 3. 39 montre le maillage utilisé et les conditions aux limites imposées à l'un des côtés d'une éprouvette soudée de PEEK de 1 mm d'épaisseur en supposant une longueur de fissure de 6 mm. L'essai de clivage consiste à imposer un déplacement constant au matériau. Un déplacement correspondant à la demi-épaisseur du coin est imposé en un nœud du maillage. La poutre est encastrée à l'un des côtés, c'est-à-dire qu'aucun déplacement n'est possible. L'interface non rompue est représentée par un déplacement nul suivant l'axe 1.

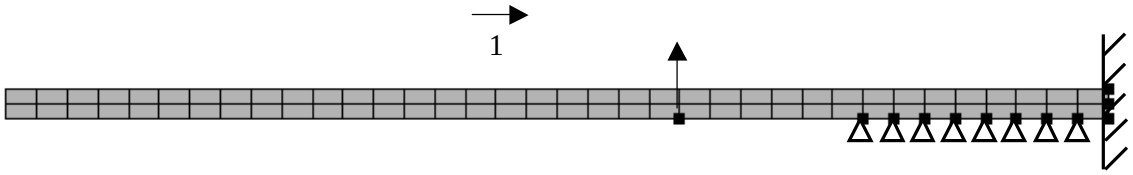


Figure 3. 39 : Maillage et conditions aux limites utilisées d'une éprouvette de PEEK de 1 mm d'épaisseur

L'état des contraintes est également représenté sur la Figure 3. 40. La contrainte maximum atteinte est de 40 MPa ; le seuil de plasticité de 110 MPa n'est donc pas dépassé.

La simulation permet également de vérifier la validité de l'équation 3.7 utilisée pour estimer le taux de restitution critique d'énergie. Nous avons choisi le cas du composite de 280 µm d'épaisseur présentant une énergie maximale, c'est-à-dire qu'on obtient une fissure de 6 mm pour un coin de 3 mm. L'équation 3.7 donne un taux de restitution critique d'énergie de 3100 J/m². Le calcul réalisé par le code Zebulon en utilisant une méthode de perturbations donne une énergie comparable.

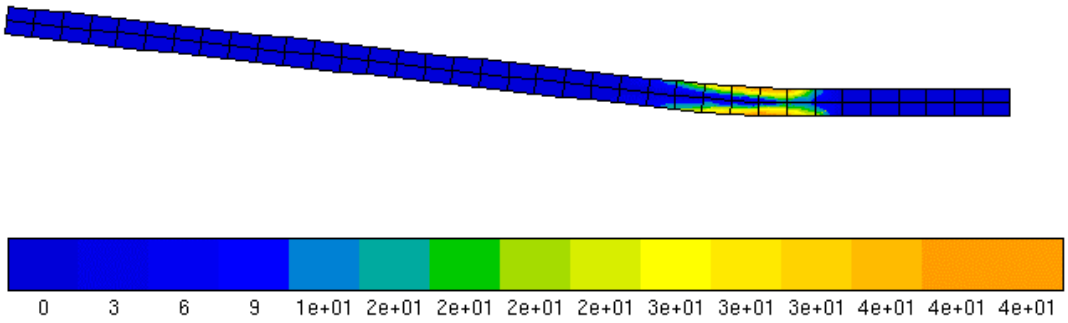


Figure 3. 40 : Etat des contraintes au sein d'une éprouvette de PEEK de 1 mm sollicitée par un coin de 1 mm d'épaisseur

On peut également utiliser une approche inverse, c'est-à-dire calculer la longueur sur laquelle la fissure doit se propager pour pouvoir atteindre une énergie donnée pour un déplacement donné. Il faut donc introduire les modèles dit de « zone cohésive » [211]. Ceci consiste à introduire de nouveaux éléments à l'interface (deux nœuds sans épaisseur). Ces éléments sont régis par une loi de comportement qui permet une séparation de l'interface au delà d'un certain seuil. Par cette méthode, pour obtenir une énergie de 2000 J/m², la fissure se propage de 5,96 mm, ce qui donne un accord relativement bon avec la formule utilisée.

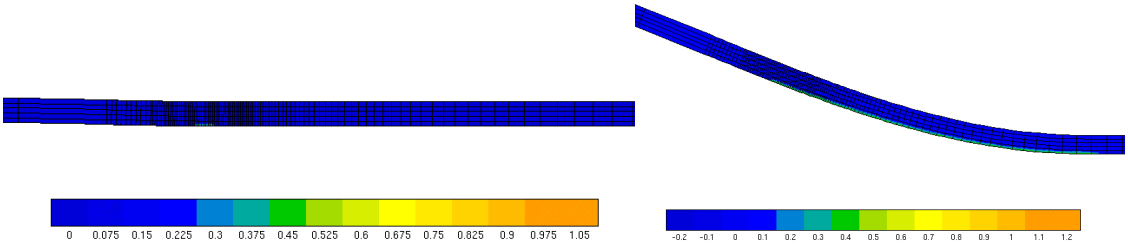


Figure 3. 41 : Evolution de l'endommagement dans le cas du composite de 280 µm d'épaisseur.

3.2.2.4 Détermination du module de flexion

Les modules d'Young en flexion, nécessaire au calcul du taux de restitution d'énergie en mode I G_{IC}, ont été mesurés en utilisant la méthode de flexion 3 points (Figure 3. 42). Cette méthode est mieux adaptée dans notre cas que le test de traction car il permet de reproduire la courbure subie par l'échantillon lors du test de clivage en coin utilisé pour tester les éprouvettes en adhésion. Ce test est normalisé et les recommandations concernant la taille des éprouvettes peuvent être trouvées par exemple dans les Techniques pour l'ingénieur[212,213] pour les polymères et les composites.

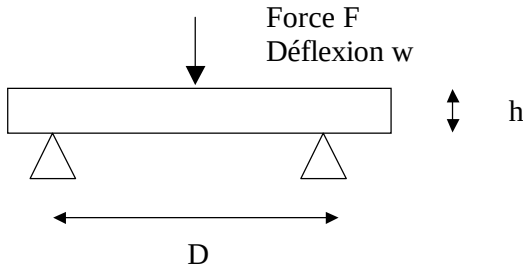


Figure 3. 42: Principe du test de flexion 3 points

L'expérience consiste à faire avancer un poinçon à une vitesse v et à mesurer la force F en fonction du déplacement, pour en déduire le module de flexion. La relation entre la force et la déflexion peut être déduite d'un calcul de poutre. De cette relation linéaire, on peut en déduire E :

$$E = \frac{D \quad F}{4bh^3 \, w} \tag{3. 14}$$

3.2.3 Caractérisation thermique

3.2.3.1 Caractéristiques thermiques des matériaux : analyse par DSC

Les propriétés thermiques de nos échantillons (température de transition vitreuse, de fusion et cristallisation, taux de cristallinité, cinétique de cristallisation…) ont été caractérisées par analyse calorimétrique différentielle sur une DSC modulée (MDSC) Dupont 2920.

Le principe de la DSC consiste à mesurer la différence de flux de chaleur à fournir à un échantillon et à une référence suivant un cycle thermique spécifique. La DSC modulée consiste à moduler la rampe de température par l'ajout d'un signal sinusoïdal. Ceci présente l'avantage de pouvoir décomposer le flux de chaleur totale en deux flux, celui dû aux phénomènes à la composante calorifique (le signal irréversible) et celui dû aux composantes cinétiques des transitions observées.

Le taux de cristallinité a été calculé en soustrayant à l'enthalpie de fusion, l'enthalpie due à la cristallisation froide comme indiqué ci-après :

$$X = \frac{(H_m - H_a).r_{amorphe}}{(H_f - H_m).r_{crist.100\%} + (H_m - H_a).r_{amorphe}} \tag{3. 15}$$

où H_m, H_a, H_f, sont respectivement les enthalpies de fusion, de cristallisation froide et de fusion estimées du polymère entièrement cristallisé, calculées à partir des aires des pics sur le diagramme de D.S.C,

$r_{amorphe}$, $r_{crist.\,100\%}$ sont les masses volumiques respectivement du polymère amorphe et du polymère supposé cristallisé à 100%.

3.2.3.2 Détermination des températures de surfaces

Pour nos expériences, deux types de pyromètres infrarouge à poste fixe de Ircon série Modline 3 ont été utilisés. L'un est un pyromètre bichromatique correspond au modèle 3R-14C05. La gamme des températures mesurées s'étend de 700 à 1400 °C. Le détecteur utilisé est en silicium. Il est donc utilisé pour mesurer la température du four IR en alumine. La réponse spectrale s'effectue de 0.7 à 1.08 µm et à 1.08 µm. Il doit être placé entre 229 et 381 mm de la cible à observer. Le spot minimum est de 4.57 mm.

Le second pyromètre monochromatique, identifié suivant le modèle 33-08C10, travaille à la longueur d'ondes de 3.43 µm ±0.07 µm. Cette longueur d'onde correspond exactement à la bande d'absorption fondamentale de la liaison carbone-hydrogène. Le détecteur est en arséniure d'indium (InAs). Il est donc particulièrement adapté pour les mesures de température de polymère. Sa gamme d'exploration des températures s'étend de 200 à 800°C. Il est utilisé pour mesurer la température de surface lors du refroidissement des échantillons étudiés. La distance de travail est de 25 à 308 mm et le spot minimum est donc de 2.54 mm.

Le lecteur intéressé par le principe de fonctionnement peut consulter la notice du constructeur [214] ou les techniques de l'ingénieur [215].

Calibration du pyromètre bichromatique

Pour le pyromètre bichromatique, une étape importante pour l'obtention de mesures fiables est la calibration de celui-ci par rapport au matériau visé. En effet, le matériau visé (l'alumine du four IR) n'est pas un corps noir et peut donc avoir une émissivité qui n'est pas la même aux deux longueurs d'ondes détectées. Il faut donc régler une pente E. Pour déterminer cette pente, l'expérience représentée sur la Figure 3. 43 a été réalisée. Le spot du pyromètre est centré sur l'extrémité d'une tige d'alumine, mise dans un four isotherme, dans laquelle est inséré un thermocouple. Puis, la pente a été ajustée pour obtenir la même température mesurée par le pyromètre et le thermocouple. La valeur de la pente obtenue est alors de 1.107.

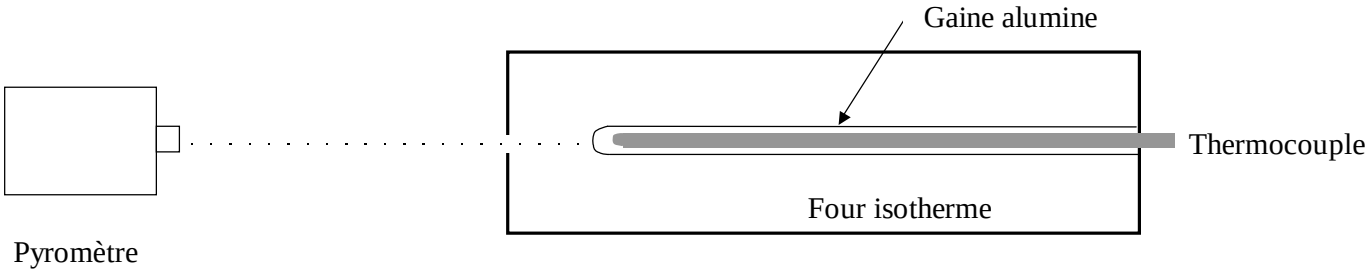


Figure 3. 43: Expérience pour déterminer la pente de calibration du pyromètre bichromatique

Calibration du pyromètre monochromatique

Dans le cas du pyromètre monochromatique, le paramètre à régler est l'émissivité du matériau à analyser. Dans notre cas, l'émissivité des polymères (PEEK ou PPS) a été fixée à 0.95 car le pyromètre employé travaille à 3,43 µm, longueur d'absorption des liaisons carbone-hydrogène. Dans le cas du composite, l'émissivité a été fixée à 0.9.

3.2.3.3 Détermination des températures d'interfaces

L'utilisation de thermocouple est l'une des façons les plus simples pour mesurer une température. Le thermocouple est en fait simplement la jonction de deux matériaux conducteurs différents soudés entre eux. Lorsque cette soudure chaude est chauffée, on génère une force électromotrice (f.é.m) qui augmente quasiment linéairement avec la température[216]. La sensibilité du thermocouple est la somme des pouvoirs thermoélectriques des deux conducteurs. Les thermocouples utilisés proviennent de la société Thermocoax et sont de type K c'est-à-dire qu'ils sont constitués des couples Nickel-Chrome (Chromel) et Nickel-Aluminium (Alumine). Le diamètre des thermocouples utilisés est de 0.5 mm. Certaines mesures à l'interface ont également été réalisées avec des thermocouples de 0.25 mm pour induire le minimum de perturbation dans la mesure.

L'utilisation de thermocouples commerciaux a été retenue plutôt que de fabriquer nos propres thermocouples car ceux-ci sont étalonnés et la soudure froide est beaucoup plus reproductible que si nous l'avions faite.

3.2.4 Caractérisation optique de la cristallisation

Nous avons également déterminé le moment d'apparition de la cristallisation depuis l'état fondu à l'aide de mesures optiques. En effet, le polymère change de couleur lorsqu'il est amorphe (teinte marron) et lorsqu'il est cristallisé (teinte blanc cassé). Une caméra, Eurocam 21 de résolution 1240 x 1024 pixels, équipée d'un objectif longue focale macro, permet l'acquisition de photos toutes les 0.2s. La caméra est pilotée par un ordinateur PC grâce à un programme en C++ avec une interface en Visual Basic qui permet le traitement des images. Le déclenchement de la première image s'effectue au passage du four IR, identifié par un relais qui s'active. Ceci permet une bonne reproductibilité et, précision des expériences, le temps étant fixé par l'horloge de l'ordinateur.

3.2.5 Caractérisation rhéométrique des temps de relaxation

Les expériences de rhéologie ont été réalisées au laboratoire de physique des matériaux industriels (LPMI) de l'université de Pau et des Pays de l'Adour en collaboration avec Dr. F. Léonardi. Les rhéomètres utilisés sont des rhéomètres rotatifs à plateaux parallèles de deux types : l'un à déformation imposée, l'autre à contrainte imposée, Figure 3. 44.



(a) (b)

Figure 3. 44: Présentation du dispositif plan-plan : (a) rhéomètre à déformation imposée ; (b) rhéomètre à contrainte imposée

Le rhéomètre ARES-RDA de la société Rheometric Scientific travaille à déformation imposée. Le rhéomètre DSR de Rheometric Scientific quand à lui travaille à contrainte imposée. Les échantillons testés de PEEK et de PPS ont un diamètre de 25 mm et de 2 mm d'épaisseur. Les rhéomètres ARES-RDA et DSR et peuvent être utilisés respectivement pour des gammes de fréquences variant de 5.10^{-3} à 100 rad.s^{-1} 10^{-4} et de 500 rad.s^{-1}.

Procédure utilisée

Plusieurs précautions sont à prendre pour obtenir une bonne qualité de mesures rhéologiques. Tout d'abord, le zéro entre les deux plateaux en contact doit être réalisé à la température de l'essai pour prendre en compte la déformation des plateaux en acier inoxydable de 25 mm de diamètre. L'échantillon est posé sur le plateau inférieur. Lorsqu'il est fondu, on observe qu'il gonfle de manière importante. Le plateau supérieur est alors baissé jusqu'au contact avec l'échantillon et légèrement comprimé pour générer un bourrelet. Les matériaux étudiés adhèrent bien aux plateaux à l'état fondu. L'excédent de polymère doit être homogène sur toute la circonférence des plateaux pour assurer une mesure fiable. Ce dernier doit être bien contrôlé pour assurer une mesure de qualité. Les expériences sont réalisées sous un flux d'azote de 70 psi pour éviter sa dégradation.

Une autre précaution importante consiste à s'assurer qu'on se situe dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Cela signifie que les modules observés, rapports de la contrainte à la déformation ne sont pas fonction de l'amplitude de celle-ci. Le domaine de viscoélasticité linéaire est limité au cas des petites déformations. Il faut donc réaliser un balayage en déformation pour le rhéomètre à déformation imposée (en contrainte pour le rhéomètre à contrainte imposée) à fréquence fixe pour s'assurer que les modules de conservation G' et de perte G'' du polymère sont stables. Un exemple est présenté sur la Figure 3. 45. On peut alors procéder au balayage en fréquence à la température donnée.

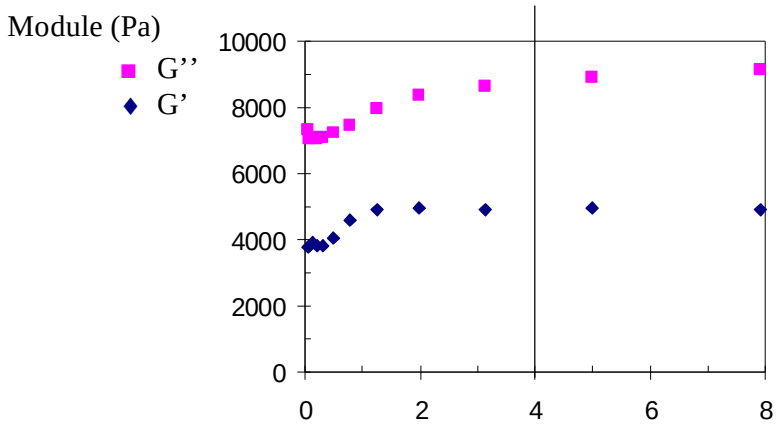


Figure 3. 45: Balayage en déformation à fréquence fixe (5 rad/s) et à 400°C pour du PEEK GoodFellow

3.3 CONCLUSIONS

A ce stade, les différentes caractéristiques moléculaires, thermiques, physiques, mécaniques des polymères semi-cristallins et de leurs composites associés ont été présentés pour pouvoir aborder la compréhension des phénomènes liés aux mécanismes d'adhésion lors du processus de soudage.

D'autre part, nous avons présenté les techniques employées pour ce travail : le dispositif expérimental spécialement conçu pour mieux maîtriser le processus de soudage pour des temps courts, les instrumentations thermiques et optiques associées, le test de clivage en coin qui permet une mesure quantitative de l'adhésion d'éprouvettes soudées, les rhéomètres pour caractériser la mobilité des chaînes.

CHAPITRE IV

4. RESULTATS EN TERMES D'ADHESION

Dans ce chapitre, nous présentons les mesures obtenues à l'aide du test de clivage en coin pour des éprouvettes soudées (matrice seule et composites) à l'aide du dispositif expérimental de soudage qui a été décrit dans le chapitre précédent. Les polymères étudiés sont le PEEK, le PPS et le PA12. Les composites étudiés sont des composites unidirectionnels renforcés de fibres de carbone pour les matrices PEEK et PPS. Les éprouvettes soudées sont réalisées en faisant varier les paramètres procédés : température et temps de maintien de la source IR, températures des fours côtés, pression, durée d'application de la pression.

4.1 ADHESION DANS LE CAS DE CONDITIONS ISOTHERMES

Avant d'utiliser le dispositif expérimental de soudage avec le four IR, nous avons réalisé des essais préliminaires utilisant le dispositif comme une simple presse chauffante. Deux échantillons de PEEK étaient placés dans un moule entre les fours haut et bas du dispositif sous pression. Ces fours permettent des montées en température rapides (de l'ordre de 100°C/min). Nous avons essayé de réaliser des soudages en isotherme dans la zone de fusion et au dessus. La Figure 4. 1 présente quelques exemples de cycles thermiques imposés aux deux échantillons de PEEK en contact. Les courbes sont les températures enregistrées par un thermocouple placé dans le moule au niveau de l'interface des deux échantillons. Le cycle 1 où on réalise un maintien de température à 343°C pendant environ 1 minute, conduit à une adhésion nulle des deux échantillons. Pour le cycle 3, la température a dépassé 350°C pendant une minute et la température maximale de 363°C a été atteinte. Dans ce cas, l'interface est totalement réparée. L'éprouvette a perdu quand même un peu de matière. Comme le polymère a fondu, il devient suffisamment liquide pour s'écouler à l'extérieur du moule. Pour le cycle 2, où les deux échantillons en contact ont subi une température supérieure à 350°C pendant 80 secondes avec une température maximale de 354°C, le soudage est maximal au milieu de l'éprouvette mais n'est pas homogène sur toute la longueur de l'échantillon. Nous avons

essayé de réaliser des isothermes entre 343 et 350°C, mais la qualité de l'assemblage n'est pas homogène. Le même type de problème a été rencontré pour des cycles en visant une isotherme au dessus de 350°C avec des temps inférieurs à la minute. Les résultats sont alors difficilement exploitables. Néanmoins, ces premières expériences mettent clairement en évidence qu'il existe une transition de comportement pour des températures supérieures à 350°C et que la montée en adhésion s'accomplit alors pour un temps bien inférieur à la minute.

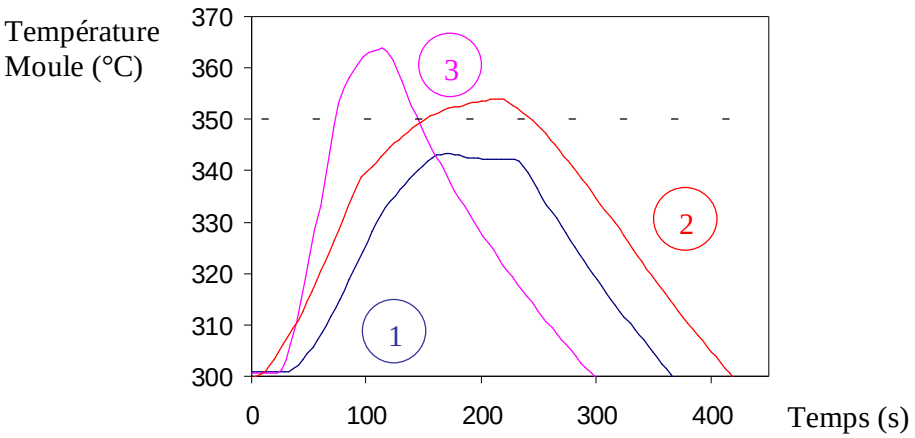


Figure 4. 1 : Cycles de température imposés à des assemblages de PEEK
1 : Echantillons non soudés
2 : Soudage maximum au centre mais pas homogène suivant toute la longueur de l'échantillon
3 : Interface réparée totalement ; soudure bien homogène

Par ailleurs, ce type d'expériences montre bien la limitation de l'utilisation d'une simple presse pour comprendre les phénomènes de soudage. L'utilité du développement du dispositif de soudage pour permettre l'accès à des temps courts est clairement mis en évidence.

4.2 ADHESION DES INTERFACES DE POLYMERES SEMI-CRISTALLINS EN FONCTION DES PARAMETRES DE MISE EN OEUVRE

Les paragraphes § 3.2.1.4 et 3.2.1.5 ont montré la flexibilité du dispositif de soudage développé pour souder des échantillons à temps courts. Les paramètres variables sont nombreux : température du four bas, température du four haut, température de la source IR, temps de maintien du four IR, vitesse de déplacement du four IR, pression de contact, date et durée d'application de la pression.

Il est donc nécessaire de réduire les paramètres d'études pour ne pas multiplier inutilement les expériences et pour pouvoir interpréter correctement les résultats. Pour symétriser le problème les températures de préchauffage des mors haut et bas ont été choisies égales dans toute

l'étude. La pression est appliquée le plus rapidement possible après le retrait du four, ce qui correspond à 1,3 s. La pression est ensuite appliquée pendant 150 secondes.

L'énergie nécessaire à la fusion des surfaces à mettre en contact est apportée par le four amovible IR. La température du four infra-rouge est comprise entre 600 et 800°C et nous avons fait varier la durée du temps d'exposition du four infra-rouge.

4.2.1 Influence de la température de préchauffage des fours pour le PEEK

Des essais préliminaires sur le PEEK pur ont été réalisés pour montrer l'influence de la température de préchauffage des fours côtés. Pour différentes températures de préchauffage, nous avons déterminé expérimentalement le temps de maintien du four IR nécessaire pour obtenir une légère énergie d'adhésion (une dizaine de J/m^2) des éprouvettes soudées, Figure 4. 2. On observe une diminution rapide du temps de maintien nécessaire à un début d'adhésion lorsque la température de préchauffage des fours haut et bas augmente. En effet, plus l'échantillon est porté à une température élevée, moins il faut d'énergie pour surchauffer les surfaces à mettre en contact.

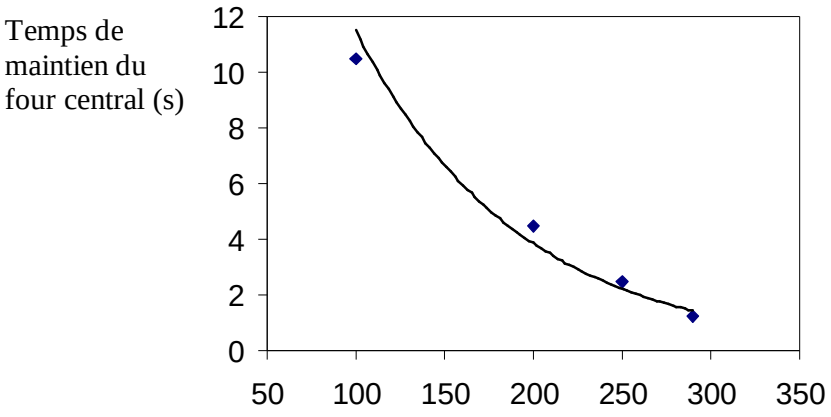


Figure 4. 2: Temps de maintien du four central nécessaire pour observer une énergie d'adhésion de quelques J/m2 en fonction de la température de préchauffage pour du PEEK pur de 1 mm d'épaisseur ; T four IR= 760°C

4.2.2 Influence du temps de maintien du four IR pour le PEEK

A partir de la Figure 4. 2, nous avons choisi la température de préchauffage des fours haut et bas à 250 °C, afin d'évaluer l'influence d'un autre paramètre, le temps de maintien du four IR. Cette température permet d'obtenir un début d'adhésion pour un temps relativement court (2,5 s), mais suffisamment long par rapport au temps nécessaire au déplacement du four IR. Le temps de maintien du four IR a un effet direct sur l'énergie fournie pour surchauffer les surfaces à mettre en contact. La Figure 4. 3 présente l'évolution du taux de restitution

d'énergie en mode I, taux mesuré par le test de clivage en coin en fonction du temps de maintien du four IR. On observe une augmentation lente de l'énergie d'adhésion mesurée par le test de clivage en coin dans un premier temps, lorsque le temps de maintien augmente entre 2,5 secondes et 3,7 secondes. Il est important de noter que l'énergie d'adhésion mesurée est inférieure à 200 J/m², ce qui reste faible. Ensuite, à 4 secondes de temps de maintien du four IR, on a un changement de comportement brutal. En effet, la fissure ne se propage plus à l'interface, ce qui est représenté par les flèches sur la Figure 4. 3. On peut donc considérer que l'interface a été totalement réparée et que l'énergie du matériau massif a été atteinte. Au delà, de 4 s, le même comportement est observé. Il faut rappeler que dans le test de clivage en coin, l'énergie est dissipée uniquement au voisinage de la tête de fracture, si aucune plastification des bras a lieu. On atteint ainsi des valeurs maximales de G_{IC} mesurée de 700 J/m².

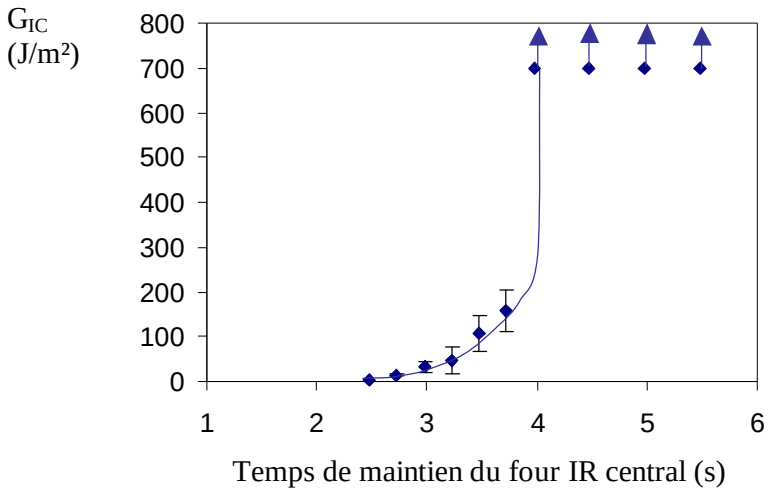


Figure 4. 3 : Evolution de l'énergie d'adhésion d'éprouvettes de PEEK de 1 mm d'épaisseur, soudées en faisant varier le temps de maintien du four IR (T=760°C) pour une température de préchauffage de 250°C.

Pour d'autres températures des fours, on observe le même type de comportement avec un changement brutal de l'énergie d'adhésion mesurée lorsqu'on augmente le temps de maintien. La Figure 4. 4 présente les résultats obtenus pour les températures de 50, 100 et 200°C pour une température de four IR de 795°C. Dans ces essais, la température du four IR est supérieure à la température du four IR dans le cas de la Figure 4. 2, ce qui a pour conséquences de réduire le temps de maintien nécessaire au début d'adhésion. La température du four IR est donc un paramètre important.

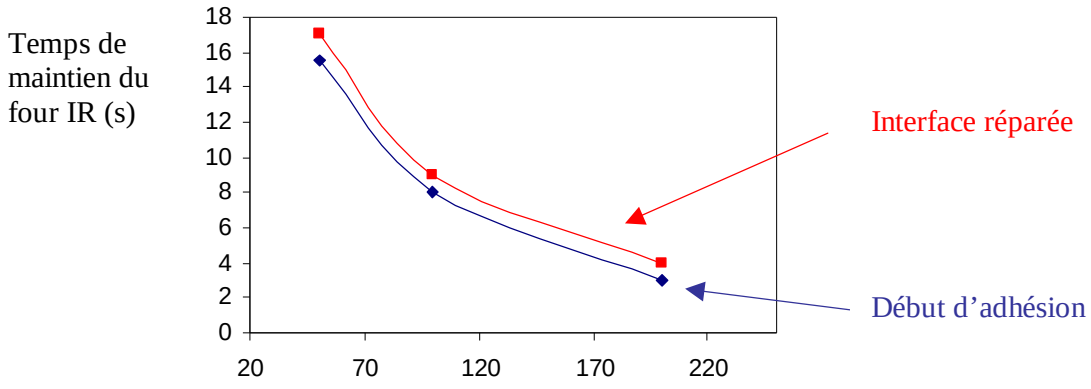


Figure 4. 4 : Zone de soudabilité du PEEK de 1 mm d'épaisseur en fonction du temps de maintien du four IR fixé à 795°C et de la température de préchauffage des fours.

4.2.3 Autres polymères semi-cristallins étudiés

4.2.3.1 Le sulfure de polyphénylène (PPS)

Le PPS a également été testé pour les mêmes conditions de température de four IR à 795°C et des fours haut et bas à 100°C, Figure 4. 5. On observe le même type de comportement que pour le PEEK. Les énergies d'adhésion augmentent légèrement jusqu'à 6 secondes de temps de maintien pour atteindre des valeurs inférieures à 200 J/m², puis on observe une transition brutale pour atteindre une valeur maximale de l'énergie puisque la fissure ne se propageait plus à l'interface (représenté par les flèches). De plus, il faut remarquer qu'il existe un décalage de la courbe de montée en adhésion vers des temps de maintien plus courts entre le PEEK et le PPS. Ceci est conforme à ce qu'on pouvait attendre puisque la température de fusion du PPS est inférieure à la température de fusion du PEEK de 60°C environ.

Sur le PPS pur, nous avons également fait varier la température des fours hauts et bas, Figure 4. 5. De la même façon que sur le PEEK, plus on augmente la température des fours haut et bas, c'est-à-dire plus on se rapproche de la température de fusion du polymère et plus le temps de maintien du four IR nécessaire à souder le matériau est faible. L'énergie pour surchauffer les deux surfaces à mettre en contact est moins importante. On remarquera également sur la Figure 4. 6 que plus la température des fours haut et bas est élevée et plus la transition, entre un état où l'adhésion est faible et un état où l'adhésion est maximale, est brutale. Un autre problème apparaît pour les éprouvettes soudées avec une température des fours haut et bas à 50°C. En effet, après clivage, les éprouvettes présentent une courbure non négligeable due à des contraintes résiduelles existantes dans le matériau, Figure 4. 7.

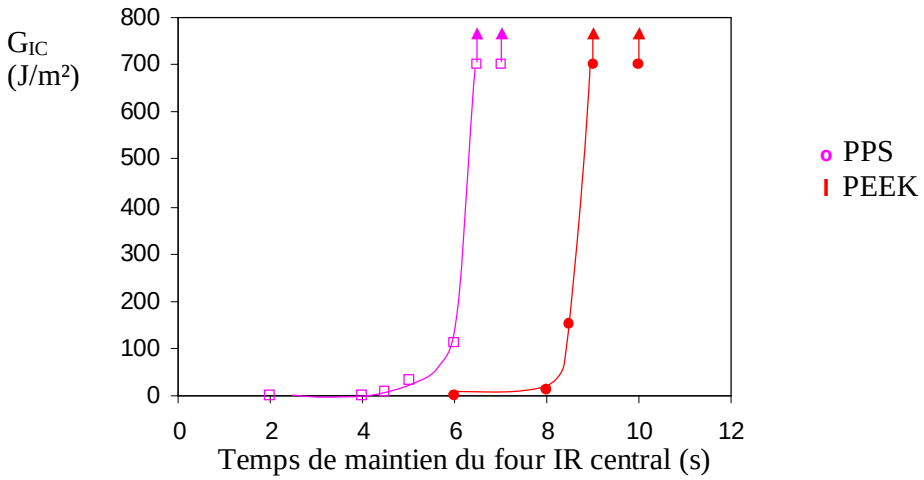


Figure 4. 5 : Comparaison entre le PPS et le PEEK (1mm d'épaisseur) des énergies d'adhésion mesurées en fonction du temps de maintien du four IR à 795°C et des fours côtés fixés à 100°C

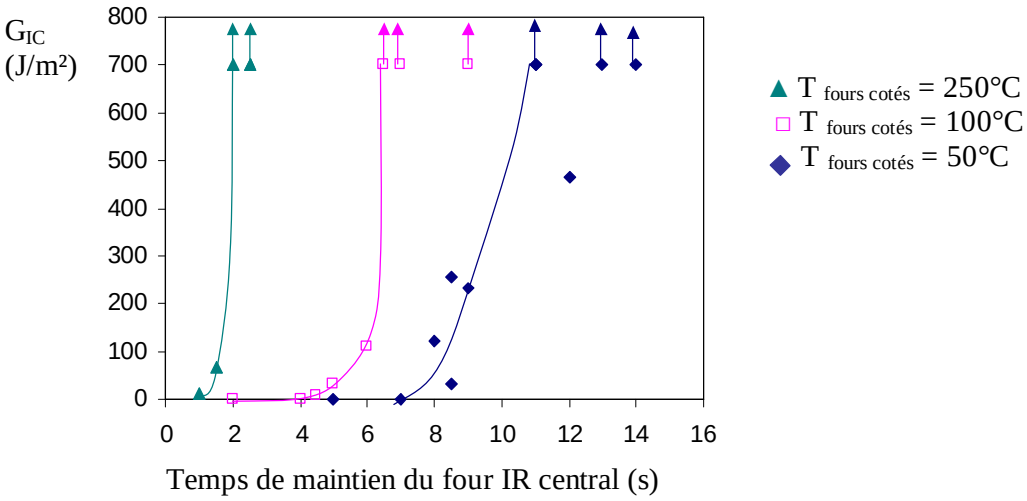


Figure 4. 6 : Effet de la température des fours haut et bas sur les courbes de montée en adhésion pour le PPS (1 mm) pour un four IR à 795°C et en fonction du temps de maintien du four IR

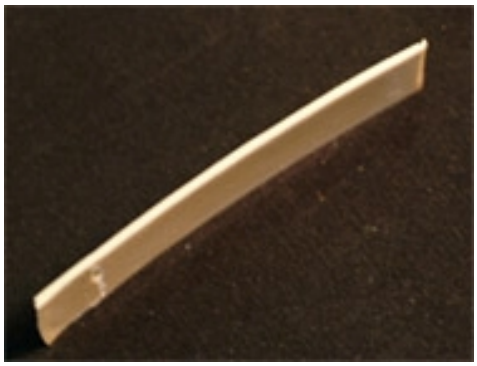


Figure 4. 7 : Profil d'une éprouvette de PPS (1 mm) ayant subi les conditions suivantes : $T_{\text{four IR}}$=795°C, $t_{\text{maintien four IR}}$ = 11s , $T_{\text{fours côtés}}$ =50°C

4.2.3.2 Le Polyamide 12

L'approche adoptée sur le PEEK semble donc être généralisable à d'autres polymères semi-cristallins. Nous avons également testé le soudage du polymère PA 12. Ce dernier polymère ne constitue pas un polymère candidat potentiel comme matrice de composites pour l'aéronautique, mais il a été choisi en raison d'une thèse à l'EPFL sur le soudage de composites semi-cristallins[17]. Ceci permet de comparer nos résultats è ceux de cette étude. La température de fusion de ce polymère est encore plus basse que celle du PPS. Ainsi, la température du four IR a été fixée à 630°C et la température de préchauffage des fours haut et bas a été fixé à 100°C. Comme pour le PEEK et le PPS, lorsqu'on augmente le temps de maintien du four IR, on observe un saut, très marqué, dans l'énergie d'adhésion entre 3 et 4 secondes pour le PA12, Figure 4. 8. En dessous de 3 secondes de temps de maintien du four IR, l'énergie d'adhésion mesurée est négligeable. A partir de 4 secondes, l'interface est entièrement réparée, la fissure ne peut se propager à l'interface.

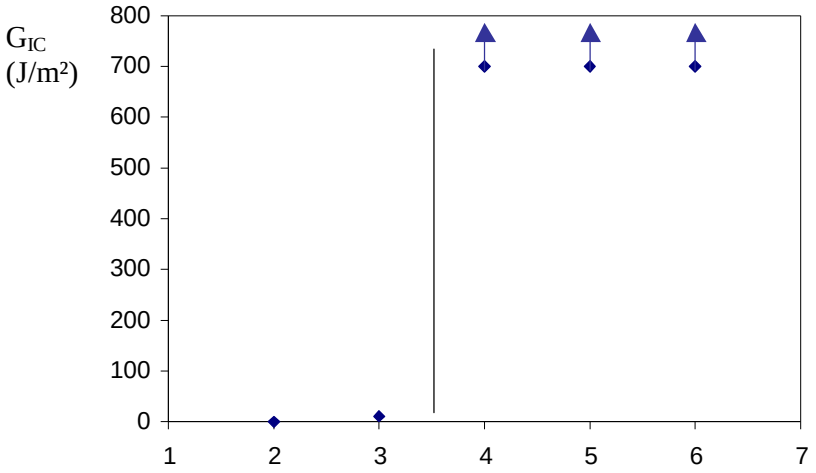


Figure 4. 8 : Evolution de l'énergie d'adhésion d'éprouvettes soudées en faisant varier le temps de maintien du four IR (T=630°C) pour une température de préchauffage de 100°C, échantillon de PA12 de 1mm d'épaisseur

4.3 EFFETS DES PARAMETRES TEMPS ET TEMPERATURES SUR L'AUTO-ADHESION DE COMPOSITES RENFORCES DE FIBRES DE CARBONE.

4.3.1 Différence entre le composite APC2 et Tifline (PEEK)

Les deux composites à base de PEEK renforcé de fibres de carbone ont été testés, l'APC2 et le Tifline (PEEK) en se plaçant dans les mêmes conditions que pour le PEEK, c'est-à-dire avec un four IR à 760°C et une température des fours haut et bas à 250°C. La Figure 4. 9 présente les résultats obtenus. On observe un comportement très différent entre les deux composites. Dans le cas de l'APC2, on observe une énergie d'adhésion à partir de 5 secondes, mais celle-ci reste très faible, même après 8 secondes de temps de maintien (G_{IC} inférieur à

100 J/m²). Le comportement du Tifline (PEEK) est, quand à lui, bien différent. En effet, on observe une énergie d'adhésion beaucoup plus forte, qui croît avec le temps de maintien du four IR passant de 500 à 900 J/m² pour des temps de maintien du four IR variant de 3 à 5 secondes. Il est important d'indiquer que le taux de restitution critique d'énergie en mode I est beaucoup plus important que dans le cas de la matrice seule, puisque les fibres assurent une rigidité et donc un module de flexion du matériau beaucoup plus important. Les expériences de DSC (§ 3.1.2.2) n'ont pas montré de différences au niveau de la matrice contenue dans les deux types de composite. La différence principale provient de la différence de rugosité entre les deux composites. L'APC2 est, d'une part, plus rugueux que le Tifline et, d'autre part, présente un côté beaucoup plus rugueux que l'autre. Le Tifline possède une rugosité équivalente des deux côtés. Lors des expériences de soudage, les échantillons d'APC2 ont été collés à l'aide de l'adhésif sur la plaque du côté le plus rugueux. Le côté le plus lisse, de rugosité proche de celle du Tifline correspond à celui formant l'interface. De la sorte, on peut attribuer cette différence à un contact thermique moins bon dans le cas de l'APC2 que du Tifline (PEEK).

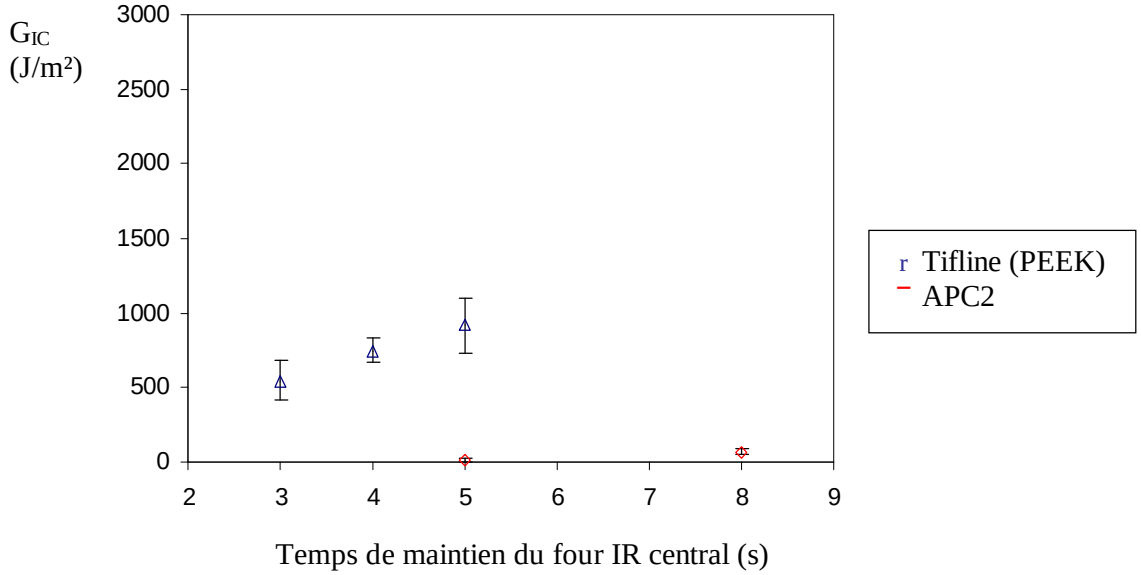


Figure 4. 9 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction du temps de maintien du four IR fixé à 760°C et avec les fours haut et bas à 250°C pour les composites PEEK renforcé de fibres de carbone, d'épaisseur correspondant à celle d'une couche de préimprégné (175 µm)

4.3.2 Influence de la température des fours haut et bas

4.3.2.1 Cas du composite PEEK renforcé de fibres de carbone

Comme dans le cas du PEEK seul, on observe que la température des fours haut et bas possède également une influence importante dans l'énergie d'adhésion mesurée pour les assemblages de PEEK renforcé de fibres de carbone. La Figure 4. 10 montre les résultats obtenus dans le cas où les échantillons d'une couche de préimprégnés composites sont fixés

sur des fours maintenus à 290°C avec un four IR à 760°C. Les taux de restitution d'énergie critique G_{IC} sont supérieurs à ceux obtenus lorsque les fours sont maintenus à 250°C (Figure 4. 9). On retrouve également les mêmes tendances observées précédemment entre les deux préimprégnés (Figure 4. 9), les valeurs d'énergie obtenues par l'APC2 sont inférieures à celles du Tifline (PEEK). Ceci s'explique comme précédemment par la rugosité plus importante du côté en contact avec le scotch adhésif maintenant l'échantillon sur les fours. Dans le cas de l'APC2, le taux de restitution critique d'énergie augmente légèrement lorsque le four est maintenu plus longtemps entre les surfaces à mettre en contact, puis semble se stabiliser. Dans le cas du Tifline (PEEK), l'énergie d'adhésion augmente fortement entre 4 et 5 secondes pour atteindre une énergie presque maximale pour l'assemblage.

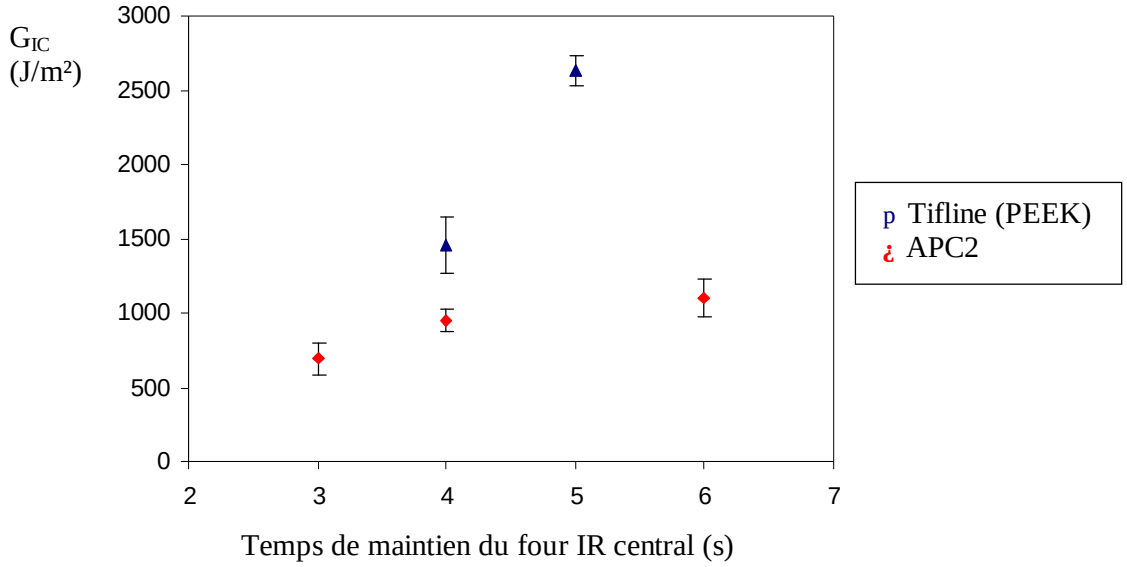


Figure 4. 10 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction du temps de maintien du four IR à 760°C avec des fours haut et bas fixés à 290°C pour les composites PEEK renforcé de fibres de carbone, d'épaisseur correspondant à celle d'une couche de préimprégné (175 µm)

4.3.2.2 Cas du composite PPS renforcé de fibres de carbone

Les quelques essais de soudage réalisés sur des composites PPS renforcé de fibres de carbone de 0.37 mm d'épaisseur ont montré une amélioration de la qualité des assemblages, comme dans le cas des composites PEEK renforcé de fibres de carbone, lorsque la température des fours haut et bas augmente, Figure 4. 11. Lorsque la température des fours haut et bas est maintenue à 100°C, quelque soit le temps de maintien du four IR, il n'est pas possible de souder les échantillons de composites. Pour des fours à 200°C, on obtient une valeur non négligeable du taux de restitution d'énergie critique G_{IC}. Néanmoins, lorsque le temps de maintien du four IR augmente, G_{IC} diminue. Ceci peut être associé à des problèmes de dégradation de la matrice. Le PPS, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, se dégrade dès 300°C et possède une tenue en température beaucoup moins bonne que le PEEK. Le maintien des fours à 250°C permet d'atteindre des énergies d'adhésion de l'assemblage

des échantillons variant de 700 à la valeur maximale de 1400 J/m² en accord avec les valeurs mentionnées dans la littérature[201], lorsque le temps de maintien du four IR augmente de 1 à 8 secondes.

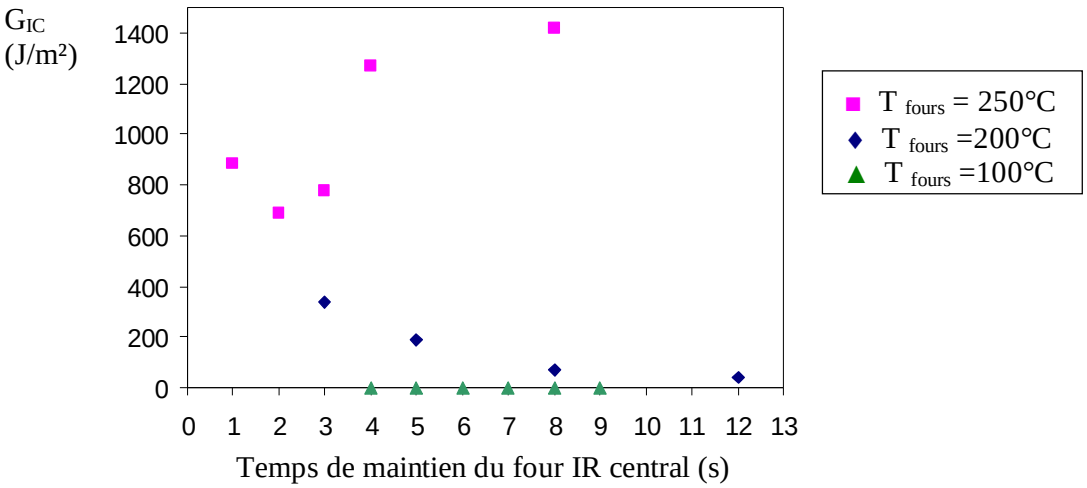


Figure 4. 11 : Evolution du taux de restitution critique en mode I en fonction du temps de maintien du four IR à 795°C et pour différentes températures des fours haut et bas pour les composites PPS renforcé de fibres de carbone de 370 µm d'épaisseur

4.3.3 Influence de l'épaisseur de l'échantillon composite

Des éprouvettes ont été extraites de plaques moulées à partir de deux préimprégnés sous presse entre deux films d'Upilex® pour réaliser des essais avec des échantillons plus épais. Le film d'Upilex permet d'obtenir un état de surface très lisse et équivalent pour les deux préimprégnés. La Figure 4. 12 récapitule les résultats obtenus pour les éprouvettes de 280-300 µm d'épaisseur pour les composites PEEK/Fibres de carbone, APC2 et Tifline (PEEK). Il faut remarquer qu'on a un rapprochement des valeurs obtenues pour les deux préimprégnés. Ceci confirme donc que seul l'effet de la rugosité intervenait dans la Figure 4. 9 et la Figure 4. 10. Lorsque les deux fours haut et bas sont maintenus à 250°C, on observe une légère augmentation de l'énergie d'adhésion mesurée pour les éprouvettes soudées lorsque le temps de maintien du four IR augmente. On reste à des seuils d'énergie légèrement inférieurs à ceux observés pour le préimprégné Tifline (PEEK) d'une épaisseur de 180 µm. Il faut être vigilant vis-à-vis de ce type de comparaison. En fait, l'épaisseur de l'échantillon à souder n'a qu'une influence indirecte sur le taux de restitution critique d'énergie mesuré. En effet, l'épaisseur change l'histoire thermique subie par l'échantillon et particulièrement la température de la surface qui va être mise en contact. L'augmentation de la température des fours haut et bas de 250 °C à 290 °C comme dans le cas précédent a un effet bénéfique sur les énergies d'adhésion mesurées. Pour les essais réalisés avec une température des fours haut et bas fixée à 290°C, l'énergie n'est pas tellement importante dans le cas de 2 secondes de temps de maintien. En revanche, pour 5 secondes, on atteint la valeur maximale autour de 3000 J/m², ce qui est en accord avec la littérature pour ce type de matériau[184]. L'interface doit être totalement réparée.

Augmenter le temps de maintien du four IR n'a aucun effet, puisqu'on maintient la valeur du G_{IC} mesurée à l'interface à son maximum.

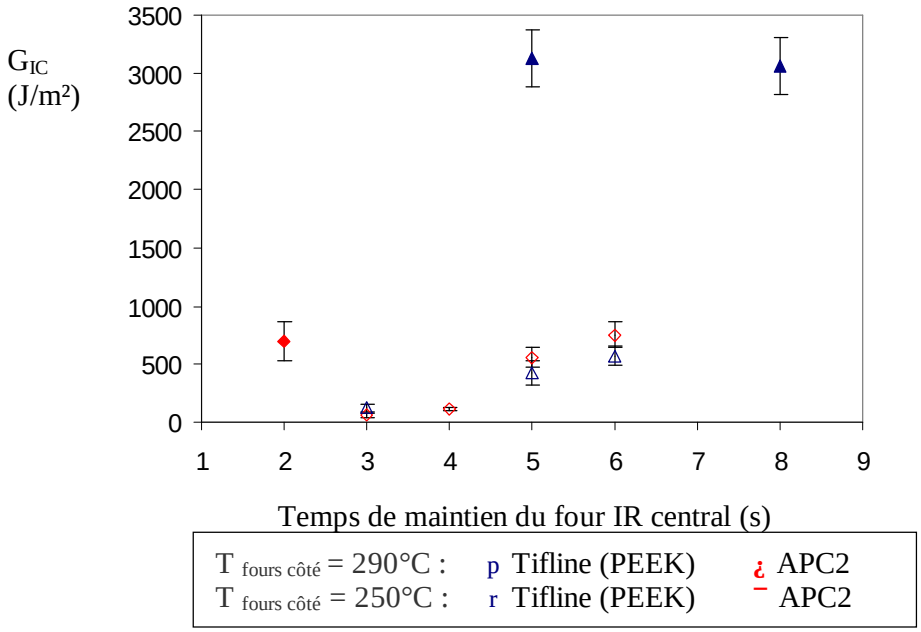


Figure 4. 12 : Evolution du taux de restitution critique d'énergie en fonction du temps de maintien du four IR dans le cas du PEEK renforcé de fibres de carbone en fonction du type de préimprégné avec $T_{four\ IR}$ = 760°C; échantillon de deux couches de préimprégnés unidirectionnels soudés au préalable (280 µm)

4.3.3.1 Influence de la température du four IR

Nous avions indiqué au début de ce paragraphe que le temps de maintien du four IR et la température du four IR étaient des paramètres liés. Nous nous sommes intéressés à ce deuxième paramètre, qui est d'ailleurs très sensible. En effet, l'augmentation de 50°C de la température du four IR conduit à une très forte augmentation de l'énergie d'adhésion, puisqu'on passe de 500 J/m² à 2000 J/m², comme représenté sur la Figure 4. 13. C'est donc un paramètre clé dans l'obtention d'éprouvettes de qualité.

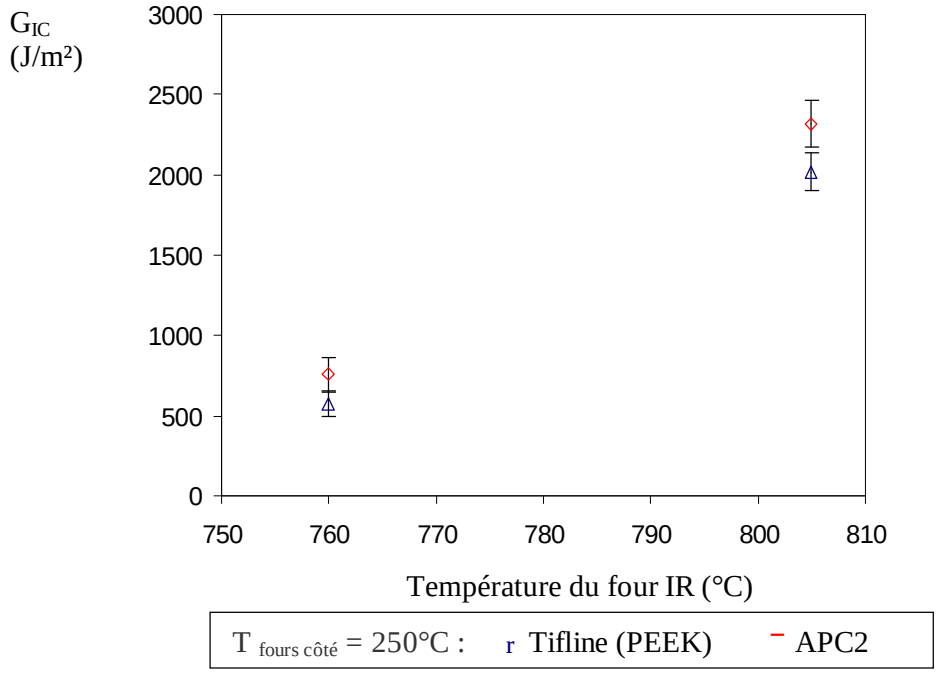


Figure 4. 13 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la température du four IR dans le cas du PEEK renforcé de fibres de carbone en fonction du type de préimprégné pour un temps de maintien de 6s du four IR; échantillon de deux couches de préimprégnés unidirectionnels soudés au préalable (280 µm)

4.4 EFFETS LIES A LA PRESSION

Les paragraphes précédents ont montré l'importance de la thermique (température du four IR, temps de maintien du four IR, température des fours côtés) sur l'adhésion de polymères semi-cristallins pour des temps d'études de l'ordre de quelques secondes. De manière intuitive, on peut attendre que la pression influe aussi sur les propriétés d'adhésion de l'assemblage. Nous avons donc étudier l'effet du délai avant l'application de la pression et également la durée d'application de la pression.

4.4.1 Délai d'application de la pression dans le cas de polymères semi-cristallins

4.4.1.1 Cas du poly-éther-éther-cétone

Dans le paragraphe § 4.1, nous avons réussi à trouver des conditions expérimentales où la soudure est optimale dans le cas de soudage du PEEK, c'est-à-dire que l'interface est totalement réparée. Les conditions étaient les suivantes :

- Température du four IR = 760°C,
- Temps de maintien du four IR = 5 secondes,

- Température des fours côtés = 250°C,
- Temps avant l'application de la pression = 1,3 secondes,
- Temps d'application de la pression = 150 s.

Nous allons utiliser ces conditions pour déterminer l'influence du temps d'attente avant l'application de la pression après le retrait du four IR dans le processus de soudage. C'est le seul paramètre que nous avons fait varier. La Figure 4. 14 montre clairement l'effet de ce paramètre sur les propriétés d'adhésion de polymères semi-cristallins.

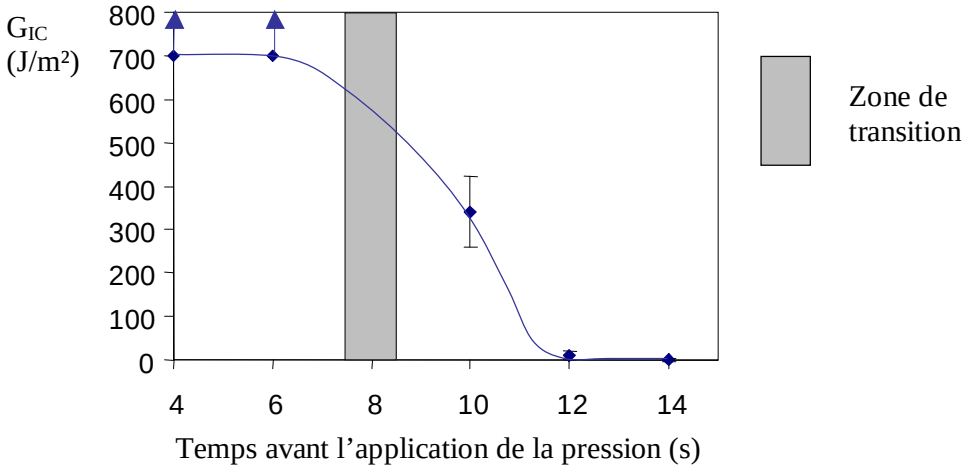


Figure 4. 14: Evolution du taux de restitution d'énergie critique en mode I en fonction du temps d'attente avant l'application de la pression dans le cas d'échantillons de PEEK de 1 mm; $T_{four\ IR}$=760°C ; $T_{fours\ côtés}$= 250°C ; $t_{maintien\ four\ IR}$= 5.5 secondes

Jusqu'à un retard de 6s, on observe aucun effet de ce retard. Tandis qu'à partir de 12 secondes, l'effet est important puisque le taux de restitution d'énergie critique en mode I devient négligeable. Vers 8 secondes de décalage de l'application de la pression, une zone grisée est représentée sur la Figure 4. 14. Ceci correspond à une zone de transition. En effet, à ce moment, on observe un comportement différent suivant la largueur des échantillons soudés. Sur l'un des bords de l'échantillon, l'interface est totalement réparée et on ne peut pas propager la fissure. Sur l'autre bord, on peut propager la fissure. Dans ce cas particulier, l'asymétrie des énergies observées ne permet donc pas de mesurer une énergie à l'aide du test de clivage en coin. Cette asymétrie est reproductible et liée au mouvement d'aller-retour du four. Le bord qui « colle » le plus correspond au côté qui a été un peu plus exposé au four IR puisque celui-ci fait un aller-retour comme représenté sur la Figure 4. 15. Ce comportement vient confirmer l'observation faite sur la Figure 4. 3 où la transition est très brutale. En effet, une légère différence de température entre les deux côtés de l'échantillon modifie le comportement. La ligne représentée sur la Figure 4. 14 est juste un guide pour les yeux.

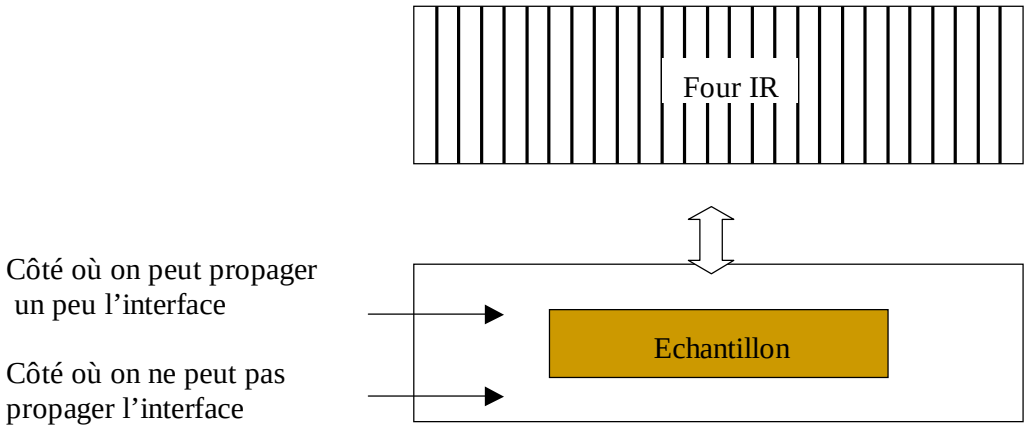


Figure 4. 15 : Vue de dessus de l'échantillon pour expliquer la zone de transition de la Figure 4. 14

4.4.1.2 Autres polymères semi-cristallins

Cas du polyamide 12

Afin de donner une portée plus générale aux résultats trouvés pour le PEEK, nous avons réalisé le même type d'essais dans le cas du PA12. Les conditions, où le taux de restitution d'énergie critique en mode I était maximal, sont les suivantes :

- température du four IR =630°C,
- temps de maintien du four IR =6 s,
- température du four côté =100°C,
- temps avant l'application de la pression= 1,3 s,
- temps d'application de la pression= 630 s.

Ces conditions nous servent donc de référence pour étudier un autre paramètre, le temps d'attente avant l'application de la pression. La Figure 4. 16 présente l'évolution du taux de restitution d'énergie critique en mode I en fonction du temps d'attente avant l'application de la pression. Attendre l'application de la pression pour des temps inférieurs à 4 secondes n'a pas d'effet sur l'énergie d'adhésion qui reste maximale. En revanche, on observe une chute progressive pour des temps supérieurs à 4 secondes. Comme pour le PEEK, certains échantillons indiqués par la zone de transition sur la Figure 4. 16 possèdent des énergies d'adhésion variables suivant la largeur. A partir de 8 secondes, l'énergie d'adhésion mesurée chute brutalement et devient alors négligeable.

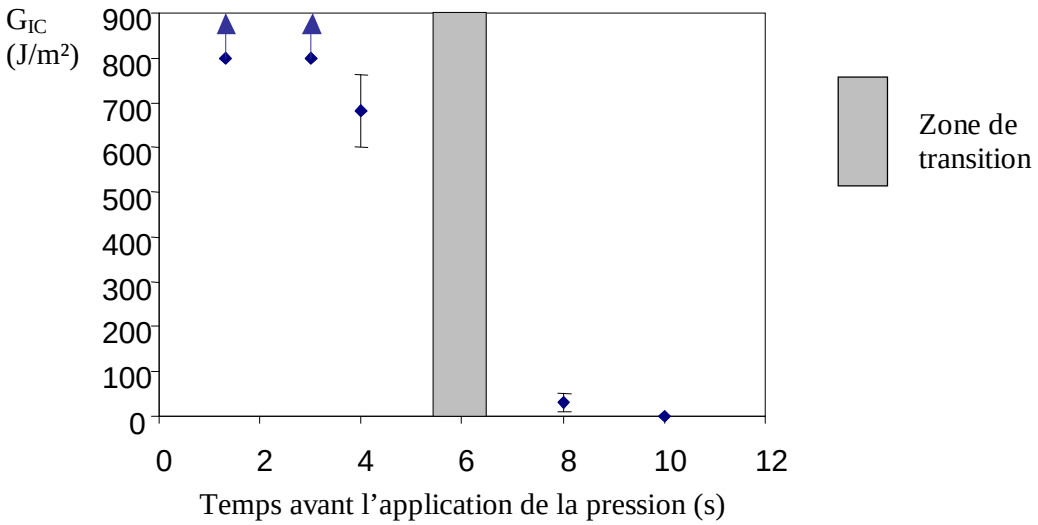


Figure 4. 16 : Evolution du taux de restitution d'énergie critique en mode I en fonction du temps d'attente avant l'application de la pression dans le cas d'échantillons de PA12 de 1mm d'épaisseur ; $T_{four\ IR}$=630°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=6s, $T_{four\ côtés}$=100°C

Cas du sulfure de polyphénylène (PPS)

Le retard de la mise en contact des deux échantillons de PPS conduit aux mêmes résultats que ceux du PEEK ou du PA12. En effet, on observe une chute de l'énergie d'adhésion mesurée lorsque la mise en contact a lieu 2 secondes après le retrait du four IR et l'énergie est quasiment nulle au bout de 5 secondes de temps d'attente, Figure 4. 17. L'étude de l'effet du retard de la mise en contact a été faite en conservant les autres paramètres fixes suivants :

- température du four IR =795°C,
- temps de maintien du four IR =3 s,
- température du four côté =200°C,
- temps d'application de la pression=150 s.

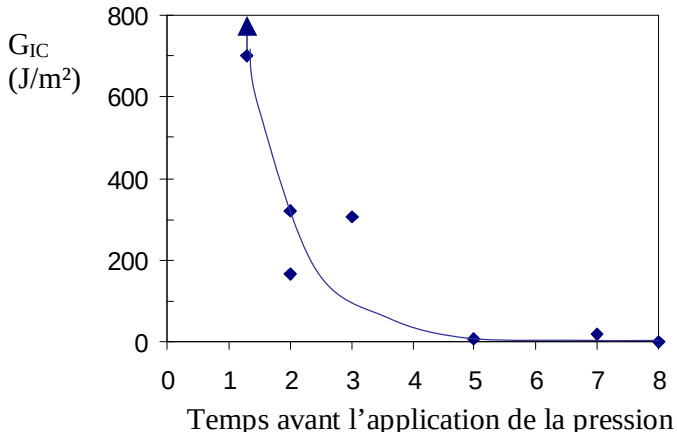


Figure 4. 17 : Evolution du taux de restitution d'énergie critique en mode I en fonction du temps d'attente avant l'application de la pression dans le cas d'échantillon de PPS de 1mm d'épaisseur ; $T_{four\ IR}$= 795°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 3 s, $T_{four\ côtés}$= 200°C

4.4.2 Date d'application de la pression pour le composite PEEK renforcé de fibres de carbone

Les conditions expérimentales où l'énergie d'adhésion du composite PEEK renforcé de fibres de carbone sont maximales sont les suivantes :

- température du four IR =760°C,
- temps de maintien du four IR =5 s,
- température du four côté =290°C,
- temps avant l'application de la pression= 1,3 s.
- temps d'application de la pression= 630 s.

Comme pour les matrices pures, ces conditions sont le point de départ pour étudier l'influence du délai d'application de la pression sur les propriétés des échantillons soudés. La Figure 4. 18 montre que de la même façon que dans le cas du PEEK, on observe une chute des propriétés lorsque le temps d'application de la pression est retardée. Néanmoins, cette chute est moins marquée que dans le cas de la matrice seule. Enfin, après 14 secondes, on s'aperçoit que l'adhésion entre les deux échantillons devient négligeable.

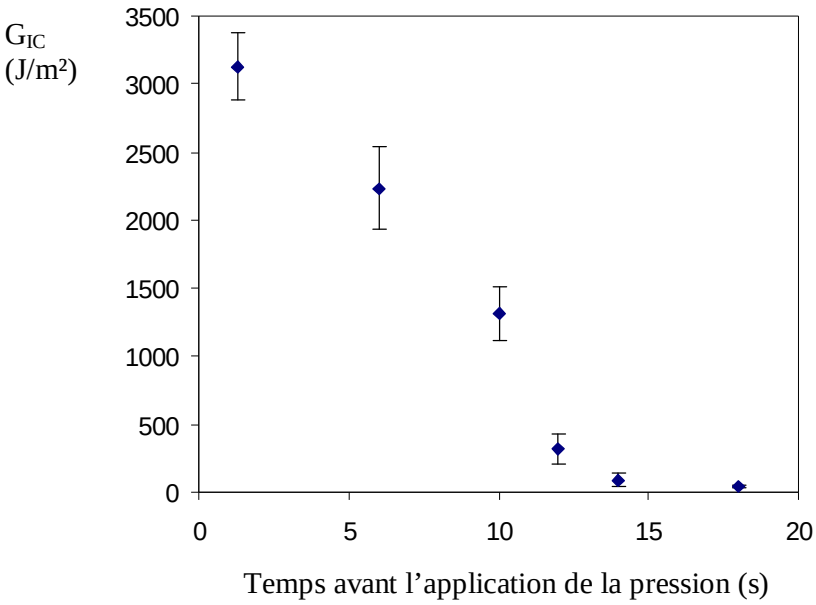


Figure 4. 18: Evolution du taux de restitution d'énergie critique en mode I en fonction du temps d'attente avant l'application de la pression dans le cas d'échantillon de PEEK/ Fibres de carbone de 280 µm d'épaisseur ; $T_{four\ IR}$=760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, $T_{four\ côtés}$=290°C

Le moment d'application de la pression est donc un paramètre important dans l'obtention d'une soudure de qualité. Il est à noter qu'on s'est placé dans des conditions de soudage qui étaient optimales. Si on cumule les deux effets, conditions de température et de temps d'exposition de la source IR peu favorables, auxquelles on ajoute une pression appliquée avec un léger retard, on peut s'attendre à ce que la tenue de l'assemblage des deux éprouvettes devienne catastrophique. Pour cerner l'origine des phénomènes observés, des expériences

complémentaires de mesures thermiques ont été réalisées et seront présentées dans le chapitre suivant.

4.4.3 Durée d'application de la pression.

Le paragraphe précédent a mis en évidence l'importance du moment de la mise en contact des deux échantillons. Dans ce paragraphe, on présente les expériences étudiant l'influence du temps d'application de la pression sur les propriétés d'adhésion. Les conditions de soudage optimales obtenues dans le paragraphe 4.1 ont été choisies et seule la durée d'application de la pression a été variée.

4.4.3.1 Expériences sur les polymères purs

Cas du Poly-éther-éther-cétone (PEEK)

Les résultats présentés sur la Figure 4. 19 montrent que les échantillons soudés ayant subi les conditions les plus extrêmes (pression appliquée pendant un quart de seconde, immédiatement suivi d'une trempe) ne sont en rien affectés. En effet, l'énergie d'adhésion est toujours maximale, l'interface est entièrement réparée, la fissure ne peut pas se propager à l'interface de soudure. Un essai a été réalisé en ajoutant une nouvelle contrainte : décaler également le temps d'application de la pression de 5 secondes. Dans le cas d'une application de 150 secondes, on observait toujours une énergie d'adhésion maximale, Figure 4. 14. Cet essai a lui aussi conduit à aucune modification de la valeur du taux de restitution critique d'énergie en mode I.

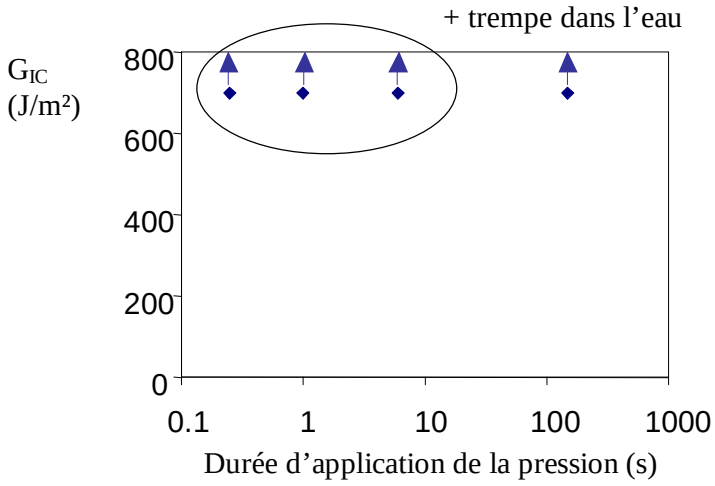


Figure 4. 19: Evolution du taux de restitution critique d'énergie en mode I en fonction de la durée d'application de la pression dans le cas du PEEK de 1mm d'épaisseur ;
T four IR=760°C, t maintien four IR=5s, T four côtés=250°C

Autres polymères semi-cristallins

La Figure 4. 20 montre que de la même façon dans le cas du PEEK, réaliser un assemblage de PPS avec une durée d'application de la pression d'un quart de seconde suivi d'une trempe à l'eau ne réduit en aucun cas le taux de restitution d'énergie critique mesuré en fixant les autres paramètres obtenus précédemment pour une cicatrisation totale de l'interface.

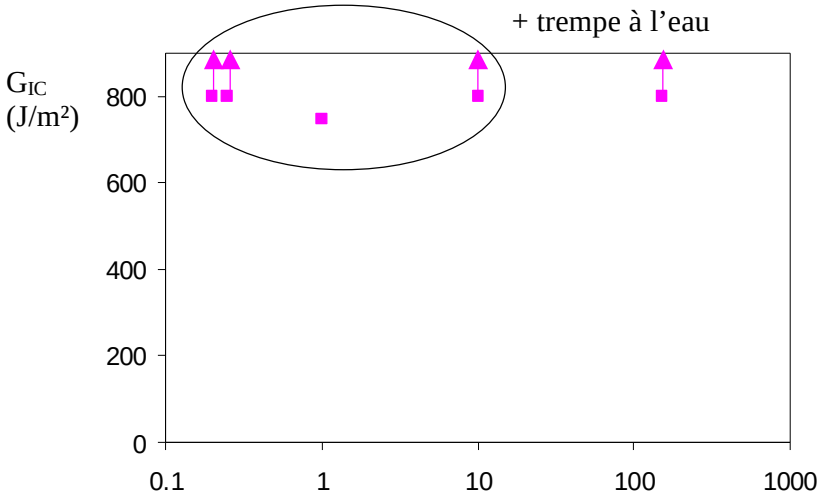


Figure 4. 20 : Evolution du taux de restitution critique d'énergie en mode I en fonction de la durée d'application de la pression dans le cas du PPS de 1mm d'épaisseur ;
$T_{four\ IR}$=775°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 2,5 s, $T_{four\ côtés}$=250°C

Dans le cas du polyamide 12, le même type de comportement a également été observé. La combinaison d'une réduction du temps d'application de la pression jusqu'à 0,2 seconde et d'une trempe à l'eau n'altère pas les caractéristiques de l'interface qui reste réparée totalement.

4.4.3.2 Expériences sur le PEEK renforcé de fibres de carbone.

La Figure 4. 21 présente l'évolution du taux de restitution d'énergie critique en mode I en fonction du temps d'application de la pression. Les échantillons ont subi une trempe à l'eau à posteriori. On observe un comportement très différent par rapport aux échantillons de PEEK pur. La réduction du temps d'application de la pression est néfaste pour obtenir une interface de qualité maximale.

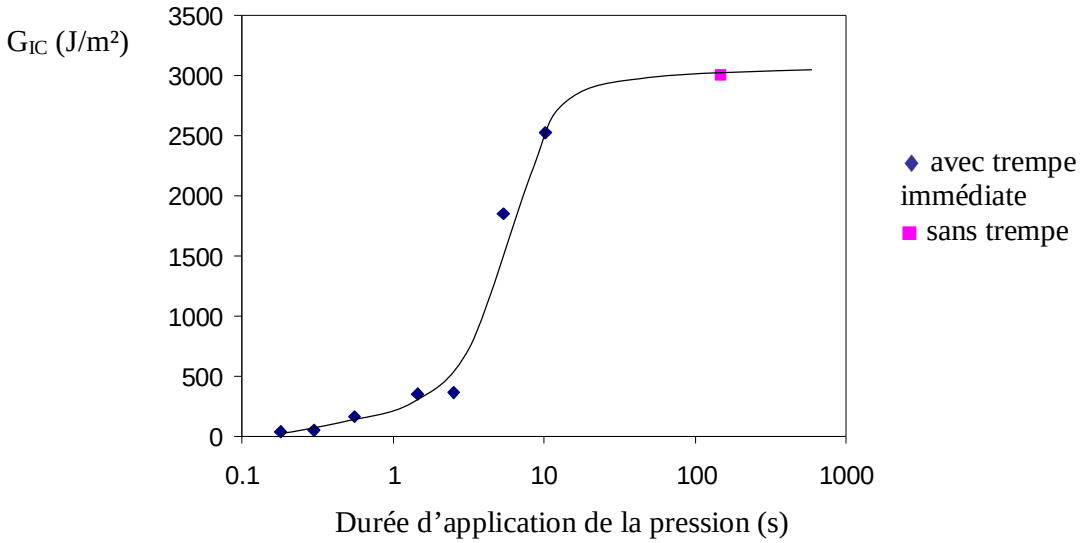


Figure 4. 21 : Evolution du taux de restitution critique d'énergie en mode I en fonction de la durée d'application de la pression dans le cas du PEEK renforcé de fibres de carbone de 280µm d'épaisseur; T four IR=795°C, t maintien four IR= 6 s, T four côtés=290°C

4.5 CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats obtenus montre que le dispositif expérimental de soudage que nous avons conçu permet une grande flexibilité et un bon contrôle des différents paramètres importants pilotant le processus de soudure. A ce stade, plusieurs conclusions peuvent être tirées. Une bonne maîtrise de l'énergie à apporter pour surchauffer les surfaces à mettre en contact est nécessaire. Dans notre cas, les différents paramètres permettant ce contrôle sont la température du four IR (très important), le temps de maintien du four IR, lié au premier paramètre, la température des fours côtés. Dans le cas des polymères purs, le changement entre une adhésion faible et une adhésion maximale est brutale. Dans le cas des composites, cette variation est beaucoup plus progressive et il faut monter plus la température des fours pour atteindre des contraintes de rupture comparables à celles du volume. De plus, dans le cas des composites, la rugosité influe sur la qualité du contact thermique avec le support et peut modifier sérieusement les conditions d'obtention d'une forte adhésion. Il apparaît très nettement que pour approfondir les différents résultats d'adhésion, il est nécessaire de caractériser de façon plus détaillée la thermique des processus, afin de contrôler l'évolution de la température au voisinage de l'interface.

L'autre paramètre important qui intervient dans le procédé est la pression. Le moment de mise en contact des échantillons semble être essentiel. En effet, aussi bien dans le cas des matériaux polymères que dans le cas des composites, une chute importante de l'énergie d'adhésion mesurée a été observée après un temps d'attente de quelques secondes. L'origine de cette chute importante reste à comprendre : est-elle due à des processus purement thermiques ? Comment ceux-ci agissent-ils sur les phénomènes moléculaires ? Un autre

résultat important est qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer la pression très longtemps (un quart de seconde) pour réaliser une soudure où l'interface est entièrement réparée dans le cas de polymères purs. Ce résultat nous conduit à penser que les chaînes des polymères étudiés diffusent très vite pour réparer l'interface. Néanmoins, la réduction de la durée d'application de pression a un effet préjudiciable dans le cas du composite. L'origine de cette différence reste à comprendre.

CHAPITRE V

5. ETUDE THERMIQUE DE L'INTERFACE

Dans ce chapitre sont présentés les résultats expérimentaux obtenus pour mieux comprendre l'histoire thermique de l'interface. Tout d'abord, nous présentons les mesures effectuées à l'aide de thermocouples lors du soudage de polymères semi-cristallins. Elles font apparaître de manière très marquée le phénomène de cristallisation. Dans une deuxième étape, la compréhension de ce phénomène a été approfondi à l'aide de mesures pyrométriques non perturbatrices. L'influence des paramètres procédé sur la cristallisation a été ainsi mise en évidence.

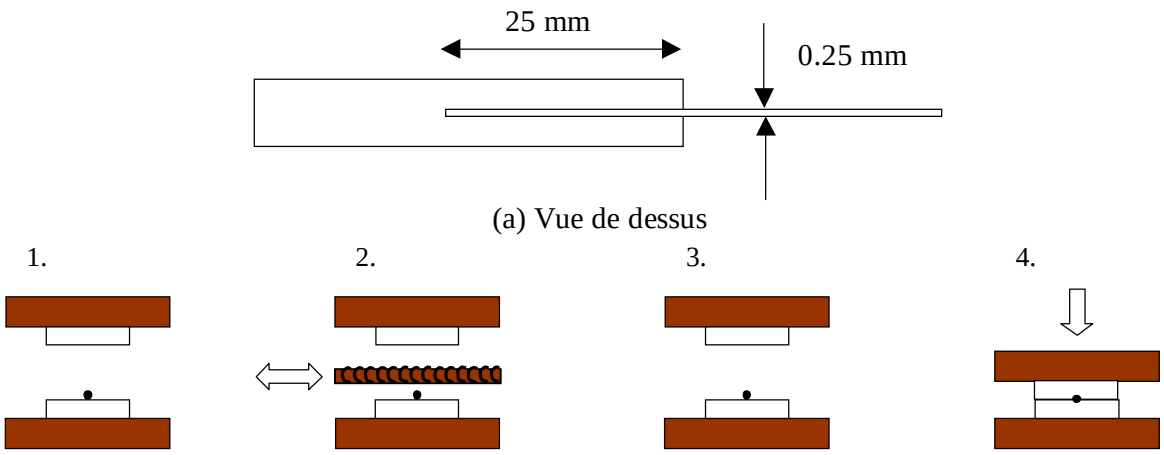
5.1 MESURES EXPERIMENTALES DE LA TEMPERATURE D'INTERFACE LORS DU SOUDAGE

5.1.1 Température de l'interface de soudure pour des polymères semi-cristallins

5.1.1.1 Cas du PEEK

Le thermocouple de 0.5 ou 0.25 mm de diamètre est posé sur la surface de l'échantillon bas dans le sens longitudinal avec une longueur suffisante pour minimiser les perturbations à l'extrémité du thermocouple, Figure 5. 1a. Les différentes étapes du processus en présence du thermocouple sont présentées dans la Figure 5. 1b.

La Figure 5. 2 présente une courbe typique de température enregistrée par le thermocouple lors du processus de soudage. Les conditions de l'expérience correspondent aux conditions pour obtenir une valeur d'énergie d'adhésion maximale (chapitre précédent, paragraphe § 4.1.2). L'acquisition de la température est effectuée toutes les 10 ms. Cette courbe fait apparaître de façon marquée 4 phases différentes qui correspondent aux différentes étapes de soudage de la Figure 5. 1b.



(a) Vue de dessus

- Thermocouple

(b) Coupes transverses

Figure 5. 1: (a) Positionnement du thermocouple sur l'échantillon (b) Différentes phases pour le thermocouple lors des différentes étapes de soudage (Figure 5. 2)

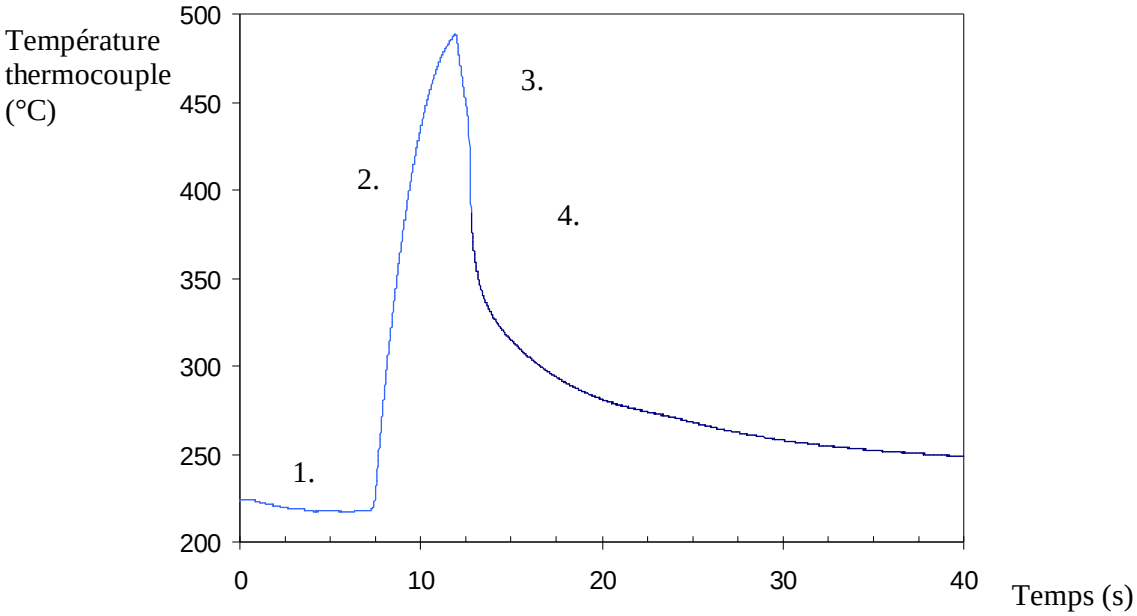


Figure 5. 2 : Profil de températures mesurées par un thermocouple de 0.5 mm lors du refroidissement de l'interface d'échantillons de PEEK soudés de 1 mm d'épaisseur; conditions d'essais : T four IR=770°C, t maintien four IR=5.5 s, T four côtés=250°C

Lors de la phase 1, la température mesurée par le thermocouple correspond à la température à l'équilibre lorsque les fours haut et bas sont maintenus à température constante. Lors de la phase 2, la température augmente fortement avec la présence du four IR en vis-à-vis. Puis, on observe une chute de la température après le retrait du four, dans la phase 3. Finalement, la température chute brutalement lors de la mise en contact des deux parties à souder. Il faut rester vigilant dans l'interprétation de ces mesures. En effet, lors des phases de 1 à 3, le

thermocouple ne mesure pas vraiment la température du matériau puisque il est dans l'air. Ceci peut expliquer le fait que la température à l'équilibre avant le passage du four IR est inférieure à celle après le passage du four IR. Notre intérêt se concentre donc sur l'histoire thermique dans la zone 4, c'est-à-dire lorsque la pression est appliquée et que le thermocouple est noyé dans le matériau au voisinage de l'interface. Le contact thermique entre le thermocouple et le matériau est alors bon et la mesure peut être considérée comme valable.

Il est intéressant de noter qu'on observe un accident dans la courbe de refroidissement de la Figure 5. 2 dans la zone 4. Pour mieux le visualiser, la Figure 5. 3 présente la superposition de la courbe de refroidissement et de la vitesse de refroidissement.

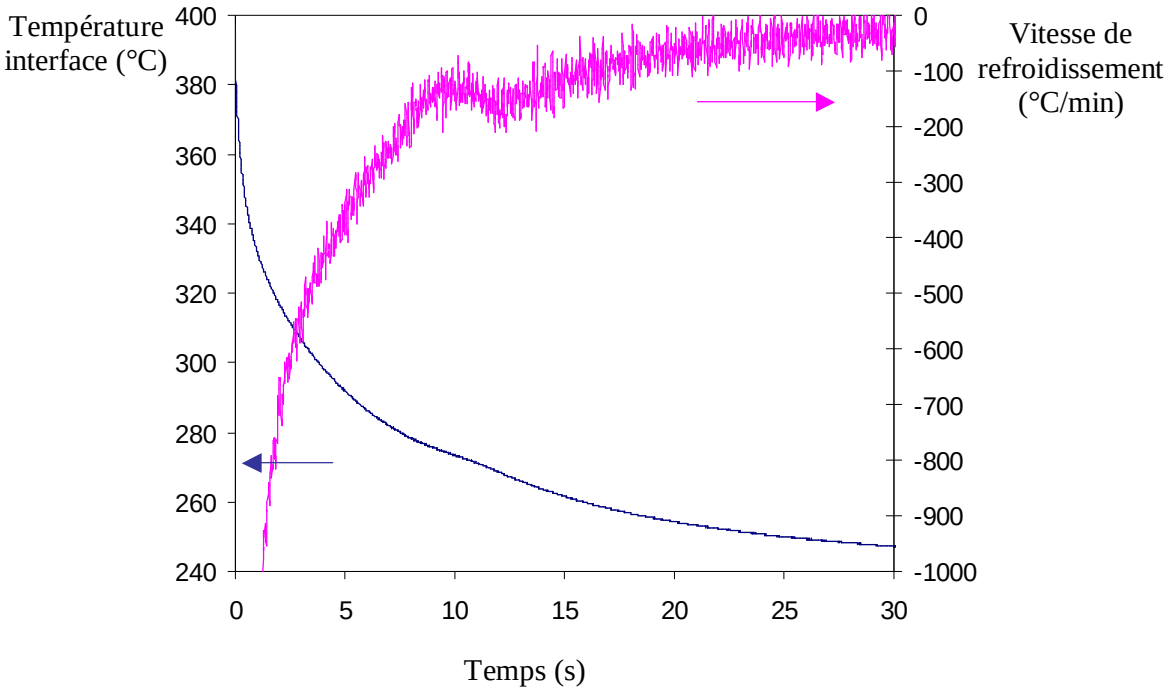


Figure 5. 3: Mise en évidence de l'accident lors du refroidissement de l'interface d'échantillons de PEEK soudés de 1 mm d'épaisseur en superposant le profil de température et la vitesse de refroidissement ;
conditions d'essais : $T_{four\ IR}$=760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5,5 s, $T_{four\ côtés}$=250°C

Celle-ci a été calculée à l'aide de la dérivée instantanée sur 100 ms. La courbe de refroidissement a été initialisée par rapport au moment où les deux échantillons sont mis en contact et que le thermocouple est correctement entouré par la matrice que nous estimons de l'ordre de 100 ms. Pour ceci, nous avons fait un agrandissement de la courbe de refroidissement au moment de la mise en contact pour fixer correctement le zéro, Figure 5. 4. Sur cette Figure 5. 4, après la première cassure dans la courbe de refroidissement, une accélération brutale de la chute de température a lieu sur environ 100 ms. Nous associons cette observation au temps nécessaire pour que le polymère entoure totalement le thermocouple. Dans la Figure 5. 3, on observe que dans un premier temps, la vitesse de

refroidissement diminue rapidement et continûment de 1000°C/min à 130°C/min. Au bout de 9,3 secondes, la vitesse se stabilise vers 130°C/min pendant 1.7 secondes environ. Une accélération soudaine de la vitesse de refroidissement de 130°C/min à 160°C/min pendant une durée de 1,5 secondes est associée. Finalement, la vitesse décroît à nouveau continûment jusqu'à devenir quasiment nulle, c'est-à-dire lorsque la valeur d'équilibre est atteinte. La température au niveau du maximum de la dérivée à 10 secondes est de 273°C.

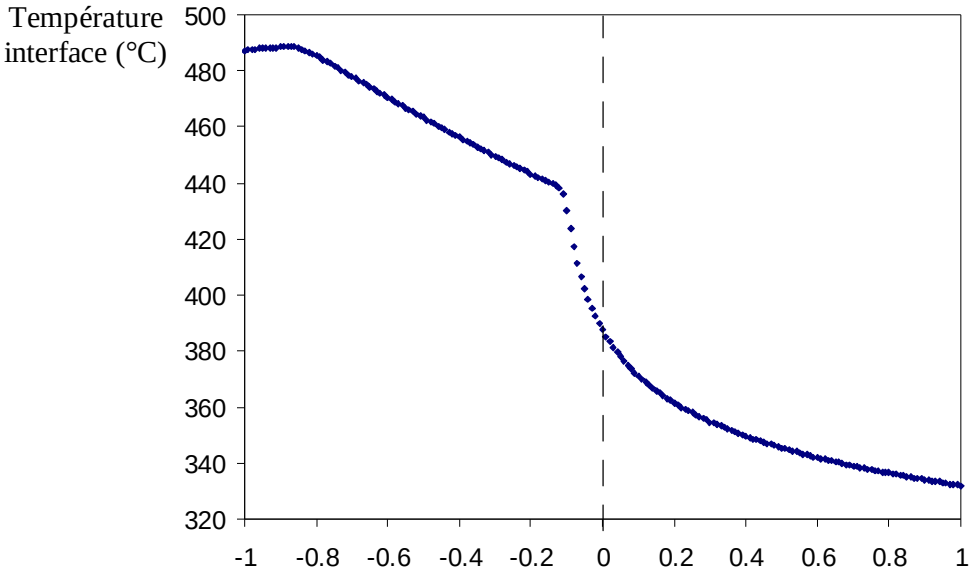


Figure 5. 4: Agrandissement du profil de refroidissement mesuré par le thermocouple lors de la mise en contact d'échantillons de PEEK soudés de 1mm d'épaisseur, conditions d'essais : $T_{four\ IR}$=760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5.5 s, $T_{four\ côtés}$=250°C

Le ralentissement du refroidissement nous indique qu'une certaine quantité d'énergie est donc libérée par le système à ce moment précis. Il vient naturellement à l'idée de l'associer à l'énergie dégagée lors du phénomène de cristallisation.

5.1.1.1 Cas du PA12

Pour valider cette première impression, nous allons voir si on observe le même phénomène pour un autre polymère semi-cristallin dont les propriétés d'adhésion ont été testées, le PA12. Le thermocouple de 0.5 mm est donc placé de la même façon sur un échantillon de PA12 de 1mm d'épaisseur à souder pour mesurer l'évolution de la température. Les conditions expérimentales de soudage choisies correspondent de la même façon que précédemment à celles obtenues pour obtenir un taux critique de restitution d'énergie en mode I maximum (paragraphe § 4.1.3.2). La Figure 5. 5 présente la température de l'interface et sa vitesse de refroidissement sous ces conditions dans le cas du PA12. Pour les mêmes raisons exposées précédemment concernant la fiabilité de la mesure, la courbe de refroidissement de l'interface

est présentée qu'à partir du moment où le thermocouple est totalement noyé à l'interface, c'est-à-dire 100 ms après le contact.

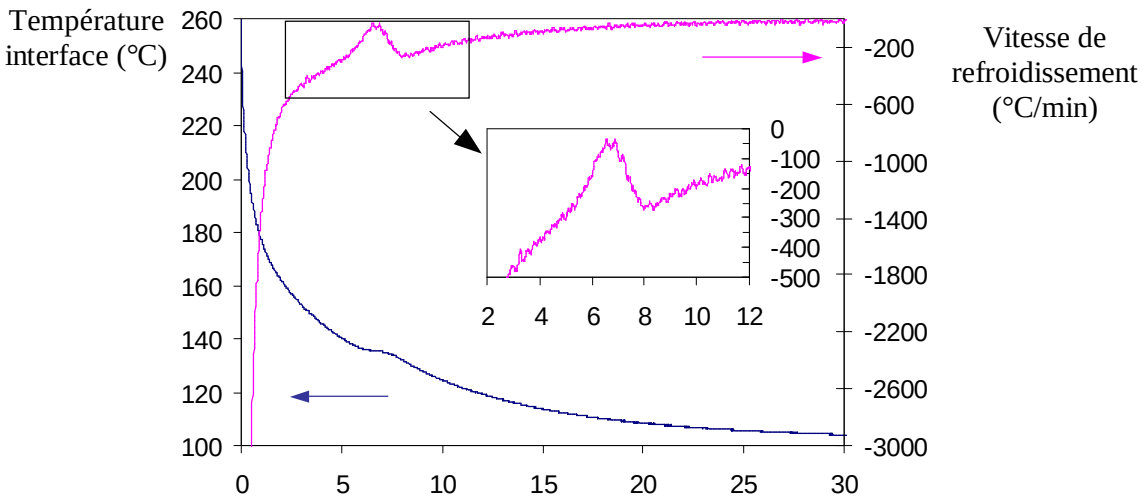


Figure 5. 5 Températures d'interface mesurées par un thermocouple de 0.5 mm et vitesse de refroidissement d'un échantillon de PA12 soudés de 1 mm d'épaisseur; conditions d'essais : $T_{four\ IR}$=630°C, $t_{maintien\ four\ IR}$ = 5 s, $T_{four\ côtés}$ =100°C

On peut faire un parallèle entre la courbe sur le PA12 et celle précédemment obtenue pour le PEEK. En effet, le refroidissement de la température de l'interface est très rapide après la mise en contact (supérieure à 3000 °C/min). Puis, la vitesse diminue de manière exponentielle jusqu'à 4 secondes où elle atteint une valeur de 400 °C/min. A partir de ce moment, le ralentissement s'accélère à nouveau pour atteindre environ 55 °C/min, 6,5 secondes après la mise en contact. La vitesse se stabilise pendant une demi-seconde, ce qui se traduit par un maintien à la température de 135 °C lorsque le polymère cristallise. Puis, la vitesse de refroidissement augmente à nouveau jusqu'à 8 secondes et finalement elle redécroît jusqu'à la stabilisation de la température.

5.1.2 Influence des paramètres procédé

5.1.2.1 Influence de la température des fours côtés

Le choix d'un système d'acquisition de mesures performant couplé à l'utilisation de thermocouples de faible diamètre s'avère concluant puisque les mesures mettent en évidence des phénomènes aussi fins que celui de la cristallisation. Ainsi, il est intéressant de faire varier la température du four bas afin d'accéder à des vitesses de refroidissement plus importantes et d'en observer l'effet sur la cristallisation. Pour moins perturber les mesures, nous avons choisi

d'utiliser des thermocouples de plus faible diamètre, 0.25 mm. La Figure 5. 6 présente la courbe de refroidissement d'interface lorsque la température des fours côtés est fixée à 100°C.

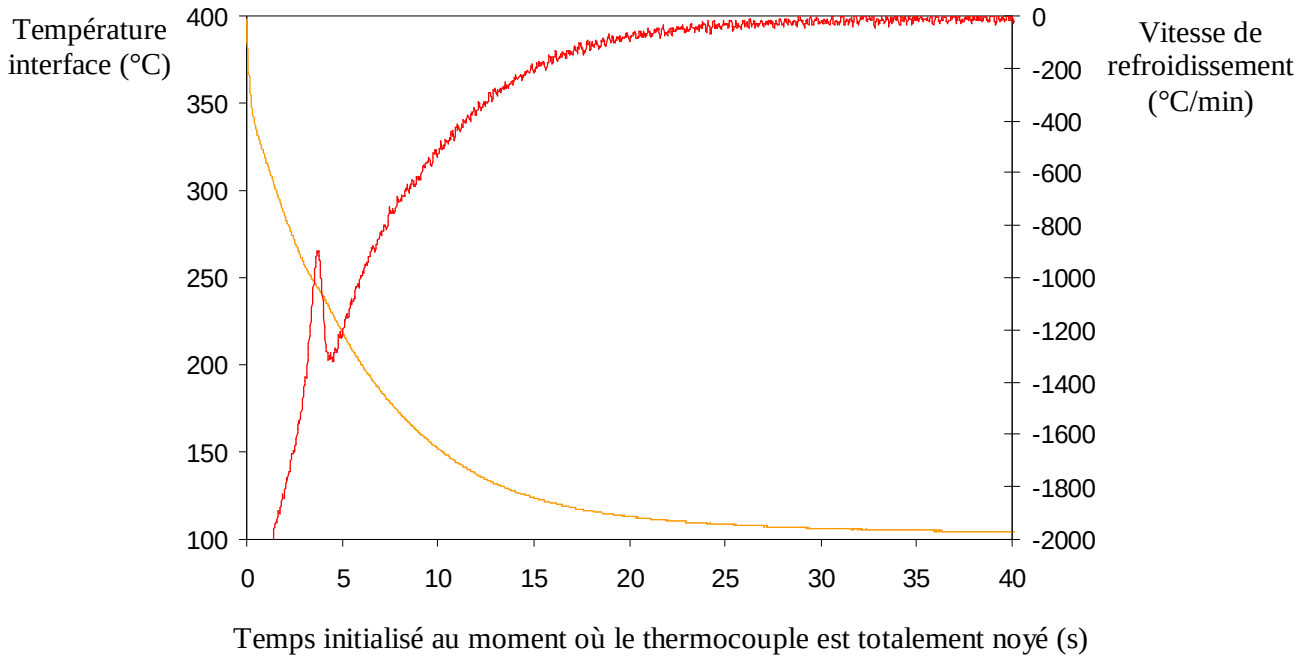


Figure 5. 6: Températures d'interface mesurées par un thermocouple de 0.25 mm pour des échantillons de PEEK soudés de 1 mm d'épaisseur ; conditions d'essais : $T_{four\ IR}$=780°C, $t_{maintien\ four\ IR}$ = 7 s, $T_{four\ côtés}$ =100°C

A nouveau, on observe une légère « bosse » dans le profil thermique due à la cristallisation. La courbe de la vitesse de refroidissement permet de bien visualiser le phénomène. Les changements de pente dans le profil thermique apparaissent de manière précise. De plus, en comparant la Figure 5. 6 à la Figure 5. 5 il apparaît que le pic de cristallisation est beaucoup plus étroit lorsque la température des fours côtés diminue. Lorsque la température des fours côtés est fixée à 250°C, le pic de cristallisation s'étale sur 6 secondes tandis que lorsque la température des fours côtés est fixés à 100°C, le pic de cristallisation ne s'étale que sur 2 secondes. L'énergie associée à la cristallisation est donc libérée beaucoup plus rapidement. Il faut remarquer que cette méthode permet d'atteindre des vitesses de refroidissement extrêmement élevées. La cristallisation apparaît pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1700 et 1300 °C/min. La température est de 243°C au maximum de la dérivée de la courbe de refroidissement.

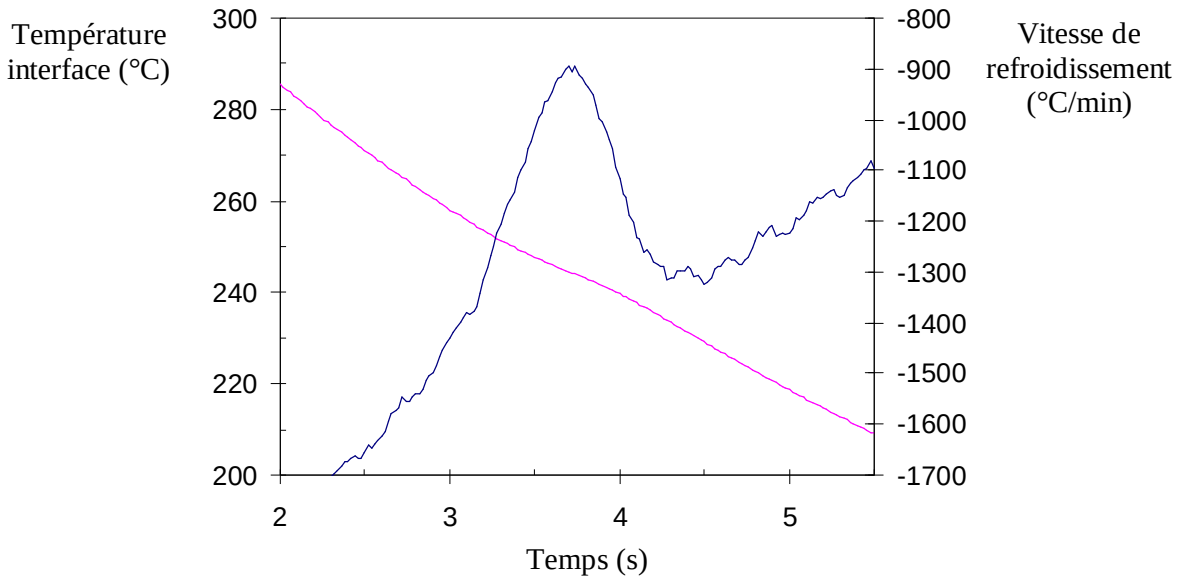


Figure 5. 7 : Zoom sur la zone de transition de la courbe de température de refroidissement de l'interface dans les conditions suivantes : $T_{four\ IR}$=753°C, $t_{maintien\ four\ IR}$ = 7 s, $T_{four\ côtés}$ =100°C

D'une manière générale, on voit apparaître des tendances qui sont cohérentes avec les connaissances sur la cristallisation. Plus la température des fours haut et bas est basse, plus la vitesse de refroidissement est importante. On observe alors que la bosse des courbes de température de refroidissement, qui décrit la cristallisation, apparaît à une température plus basse et plus rapidement après la mise en contact des éprouvettes. Ces deux paramètres, étant bien entendu, liés. Ainsi, il faut respectivement 4,3 et 12,3 secondes lorsque les fours côtés sont respectivement à 100°C et à 250°C.

5.1.2.2 Influence du temps de maintien

La Figure 5. 8 montre la température d'interface mesurée pour plusieurs temps de maintien du four IR pour une température des fours côtés fixés à 250°C. On voit de manière très flagrante qu'un temps de maintien du four IR plus long permet d'atteindre des températures plus élevées au moment du contact entre les deux éprouvettes (341 à 395°C pour des temps de maintien passant de 2,5 à 5,5 secondes). Au surplus, la forme des courbes est la même. Il faut indiquer que la courbe avec un temps de maintien du four IR de 5,5 secondes coupe les autres car le chauffage des fours haut et bas a été coupé juste après l'envoi du four IR. La courbe de refroidissement pour un temps de maintien de 2,5 secondes du four IR coupe celle pour un temps de maintien de 3,5 secondes du four, puisque la valeur à l'équilibre du four haut est légèrement plus haute (265°C et 260°C).

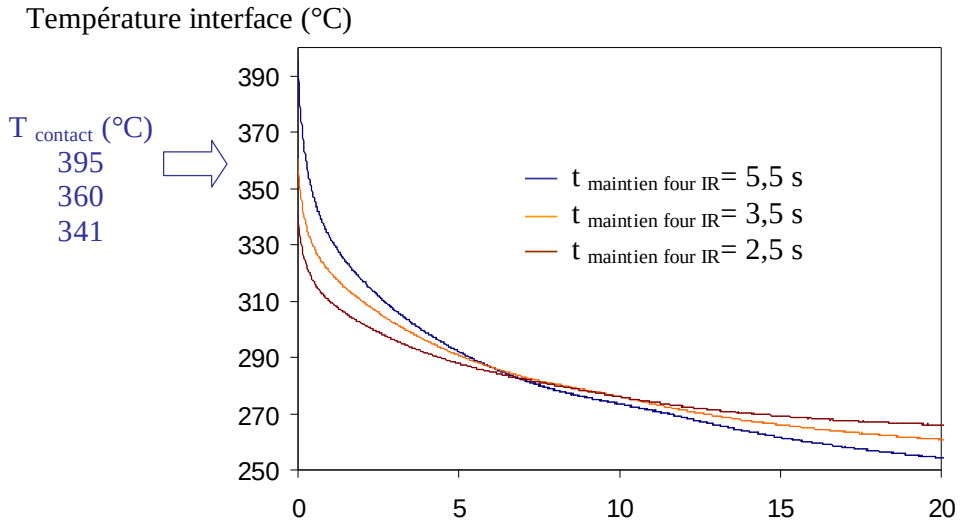


Figure 5. 8 : Refroidissement des interfaces d'éprouvettes de PEEK assemblées pour différents temps de maintien du four IR, les autres paramètres sont fixés comme suit : $T_{four\ IR}$ = 760°C, $T_{four\ côtés}$ = 250°C

La Figure 5. 9 présente les vitesses de refroidissement correspondant aux trois profils représentés sur la Figure 5. 8. On observe que dans les courbes de vitesse de refroidissement ont la même allure et que la remontée due à la cristallisation a lieu pour une vitesse de refroidissement de 150 °C/min et même dans le cas d'un temps de maintien de 2,5 secondes. L'importance du phénomène diminue lorsque le temps de maintien diminue.

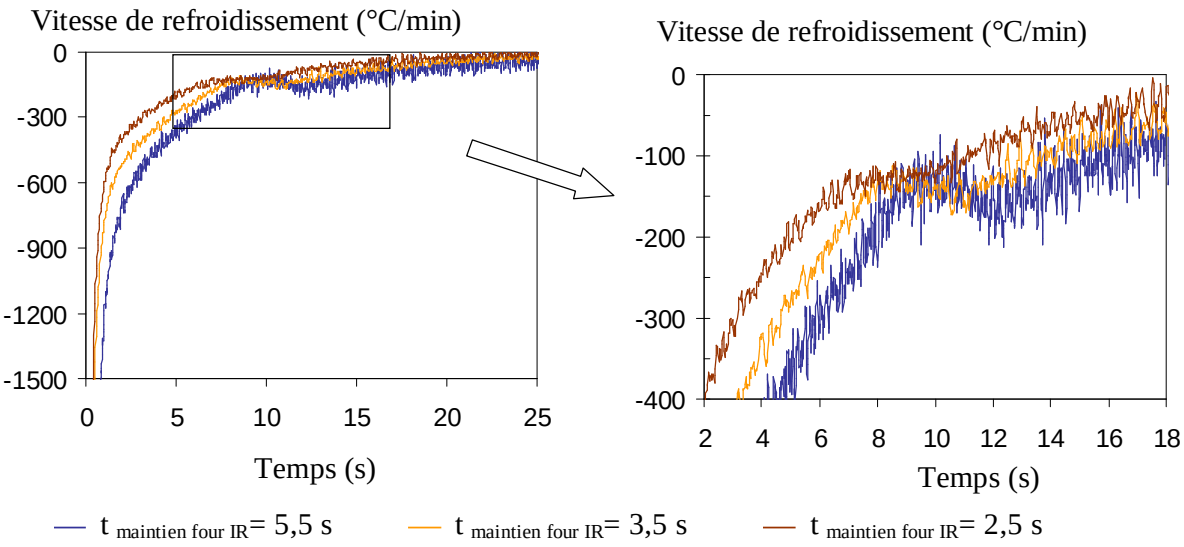


Figure 5. 9 : Vitesse de refroidissement de l'interface d'échantillons de PEEK soudées suivant différentes conditions :
$t_{maintien\ four\ IR}$ variant de 2,5 à 5,5 secondes, $T_{four\ IR}$ = 760°C, $T_{four\ côtés}$ = 250°C

5.1.2.3 Influence de la trempe à l'eau

Nous avons également mesuré la température d'interface de deux échantillons soudés de PEEK d'un millimètre d'épaisseur chacun maintenus sous pression pendant un temps de 0.2s puis trempés dans l'eau, Figure 5. 10. Le temps sur cette figure est initialisé à partir du moment où le thermocouple est complètement noyé à l'interface. Simultanément, sont enregistrées les températures des deux plaques de cuivre où sont collés les échantillons. La trempe intervient immédiatement sur les plaques de cuivre puisque la température chute de 250°C à 100°C en moins d'une seconde. En revanche, la température de l'interface ne diminue pas si rapidement et il faut un temps de quelques secondes pour que l'effet de la trempe atteigne le cœur du matériau. L'évolution de la vitesse de refroidissement de l'interface visualisée sur la Figure 5. 10 révèle de manière évidente la cristallisation qui apparaît au bout de 7,5 secondes à 257°C.

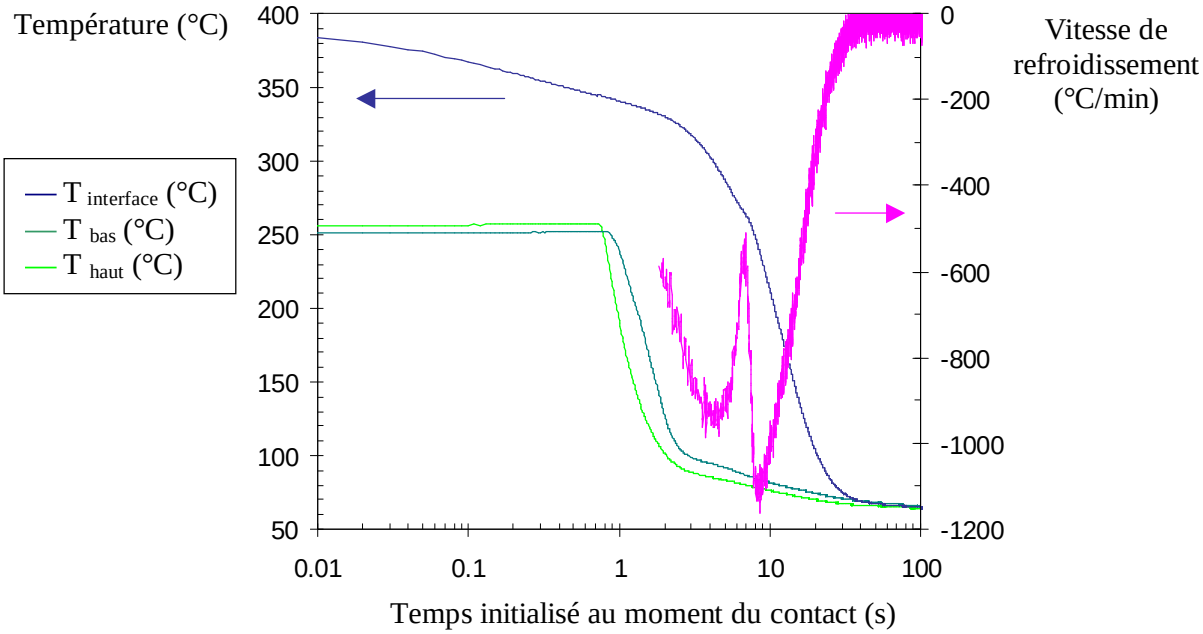


Figure 5. 10 : Superposition des températures de l'interface de soudure et des plaques de cuivres et de la vitesse de refroidissement de l'interface d'échantillons de PEEK soudés puis trempés avec les conditions suivantes :

$T_{\text{four IR}} = 760°C$, $T_{\text{four côtés}} = 250°C$, $t_{\text{maintien four IR}} = 5{,}5$ s, $t_{\text{pression}} = 0{,}2$ s

Ces premières observations ont mis en évidence le phénomène de cristallisation. Il semble intéressant d'essayer de les approfondir par des expériences complémentaires.

5.2 REFROIDISSEMENT DE LA SURFACE DU PEEK PAR PYROMETRIE

L'objet de ce paragraphe est d'utiliser une expérience plus simple afin de dégager des tendances plus larges concernant la cristallisation du polymère semi-cristallin, PEEK. Nous avons supprimé la partie supérieure du dispositif expérimental de soudage (four haut et presse) et nous avons fixé à la place un pyromètre pour mesurer le refroidissement de la surface, comme indiqué dans le chapitre 3 (paragraphe § 3.2.1.6). L'utilisation du dispositif expérimental présente l'avantage de mesurer la température de surface sans perturbation extérieure. Ceci nous permet de nous placer dans des conditions proches de celles du processus de soudage, c'est-à-dire en particulier à des vitesses de refroidissement élevées. Cette configuration du dispositif expérimental permet également de suivre l'évolution du polymère au cours du temps à l'aide d'une caméra. En effet, l'aspect du polymère est totalement différent lorsqu'il est fondu et lorsqu'il est cristallisé. Dans le premier cas, il est de couleur marron, tandis que, dans un état cristallisé, il est de couleur blanc cassé, Figure 5. 11. La caméra permet de suivre donc l'état d'avancement de cristallisation en fonction de l'évolution de l'intensité lumineuse. Ce principe a également été utilisé par d'autres auteurs [57,62,63,217]. Ceci donne une information supplémentaire à la mesure du pyromètre et permet de définir plus précisément le moment du maximum de cristallisation.



(a) (b)

Figure 5. 11 : Aspects du polymère dans :
(a) l'état amorphe ou fondu (T>350°C) et (b) l'état cristallisé

5.2.1 Thermoplastiques semi-cristallins fixés sur une plaque de cuivre à l'aide d'un adhésif double face

Le premier type d'expériences a consisté à surchauffer, grâce au four IR, la surface d'un échantillon de PEEK préalablement préchauffé par le four bas dans des conditions proches de celles des essais de soudage. Puis, on mesure la température de refroidissement de la surface par le pyromètre placé au dessus. L'échantillon de PEEK (15mm x 15mm x 1mm) est collé à l'aide de l'adhésif double face sur une plaque de cuivre posé sur le four bas du dispositif. L'échantillon a été choisi relativement petit car le spot de visée du pyromètre ne fait que 2,5 mm. La Figure 5. 12 montre l'évolution de la température de surface du PEEK enregistrée par le pyromètre et la température de la plaque de cuivre en fonction du temps. Les conditions choisies de l'essai sont les suivantes : $T_{\text{four IR}}$ = 760°C , $t_{\text{maintien four IR}}$=5,4s, $T_{\text{four bas}}$ = 250°C.

Dans un premier temps, l'échantillon est préchauffé (phase 1). Puis, lorsque le four IR est en vis-à-vis, la température augmente immédiatement et on obtient un plateau (zone 2) qui permet de déterminer précisément le temps pendant lequel la source IR est présente. Il est important de noter que pendant cette étape, le pyromètre mesure la température du four IR avec l'émissivité du PEEK et non celle du four IR (combinaison de l'alumine et du platine), la température n'est donc pas interprétable directement. Finalement, dans la dernière phase, on mesure la température de refroidissement de la surface de l'échantillon. On observe que la température de la plaque augmente légèrement lorsque le four IR est en vis-à-vis ; puis, elle décroît jusqu'à retrouver la valeur stabilisée. La température a été acquise toutes les 50 ms.

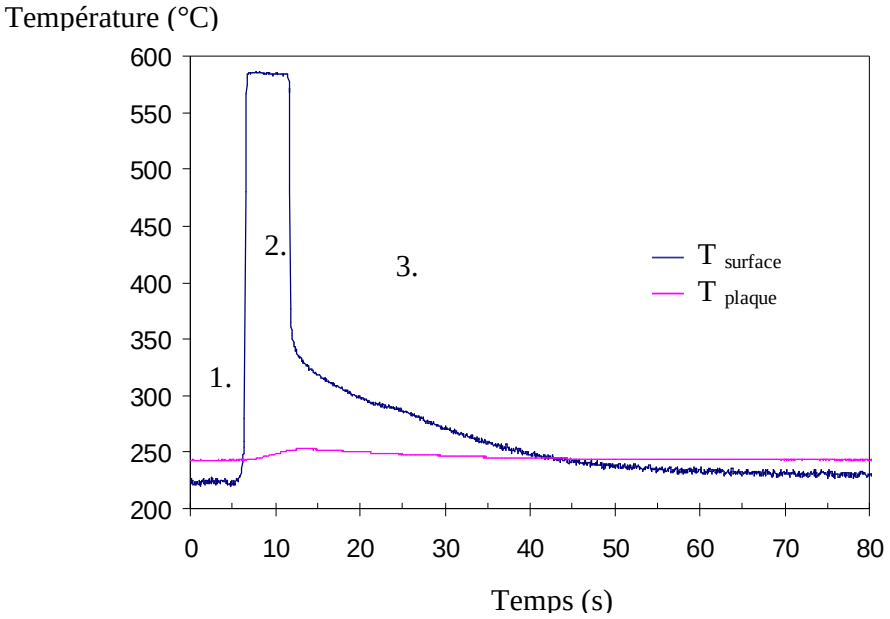


Figure 5. 12 : Profil thermique caractéristique du PEEK, mesuré par le pyromètre durant une séquence avec $T_{four\ IR}$ = 760°C , $t_{maintien\ four\ IR}$ = 5,4s, $T_{four\ bas}$ = 250°C

Lors du refroidissement, on observe, comme dans le cas des mesures réalisées à l'aide du thermocouple, une légère bosse, caractéristique de la cristallisation. Bendada[218] observe également le même type de comportement sur du polypropylène. La Figure 5. 13 permet de confirmer et de mieux visualiser le phénomène. La Figure 5. 13a superpose le profil de refroidissement de la surface de PEEK et la vitesse de refroidissement. On observe un ralentissement de la vitesse de refroidissement vers 21,5 secondes suivi une réaugmentation à partir de 23 secondes. La Figure 5. 13b représente la superposition du même profil de température et de l'évolution de l'intensité lumineuse normalisée acquise par une succession d'images en fonction du temps. Une parfaite correspondance existe entre les deux courbes. En effet, le point d'inflexion de la courbe correspond au moment de l'accident de la courbe de refroidissement de la surface.

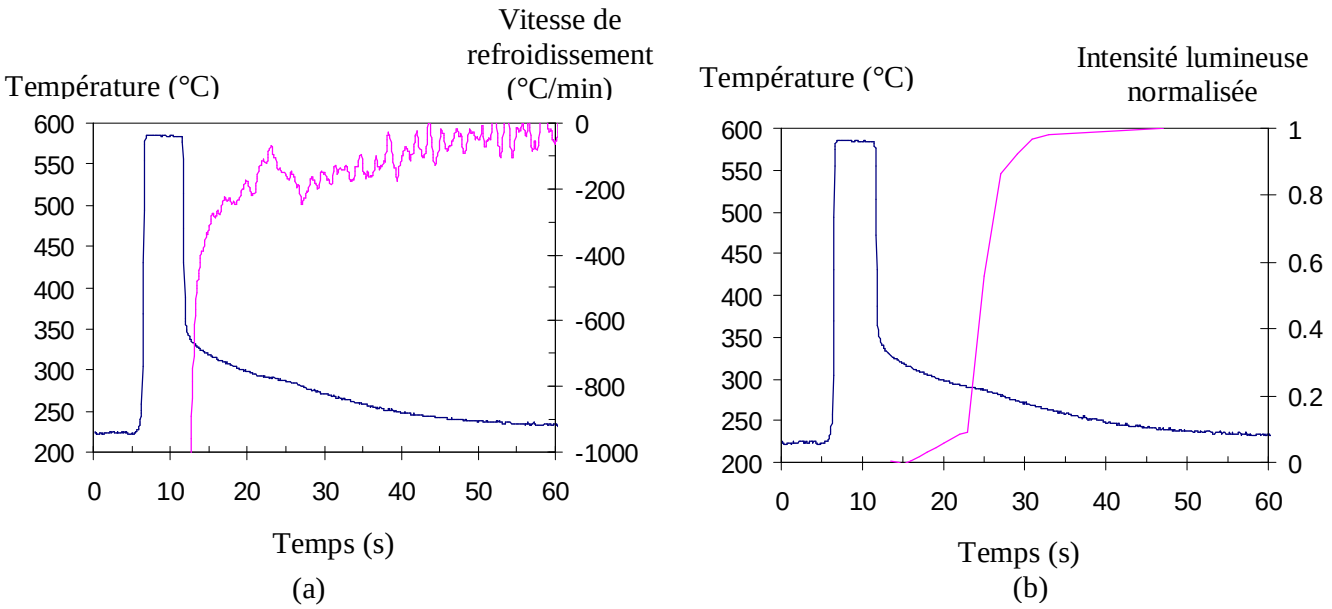


Figure 5. 13: (a) Superposition de la courbe de refroidissement de la Figure 5. 12 et de la vitesse de refroidissement associée,
(b) Superposition de la courbe de refroidissement de la Figure 5. 12 et de l'évolution de l'intensité lumineuse normalisée.

Il semble intéressant donc de connaître l'évolution des différents profils de refroidissement en fonction du temps de maintien du four IR, Figure 5. 14. Les courbes ont été initialisées après le retrait du four. A chaque courbe correspond un nouvel échantillon. Plus le temps de maintien est long, plus le phénomène de cristallisation est marqué car la bosse est accentuée. Ceci est évidemment lié puisqu'un temps de maintien plus long induit une profondeur fondue plus importante et donc un volume à cristalliser par la suite plus grand.

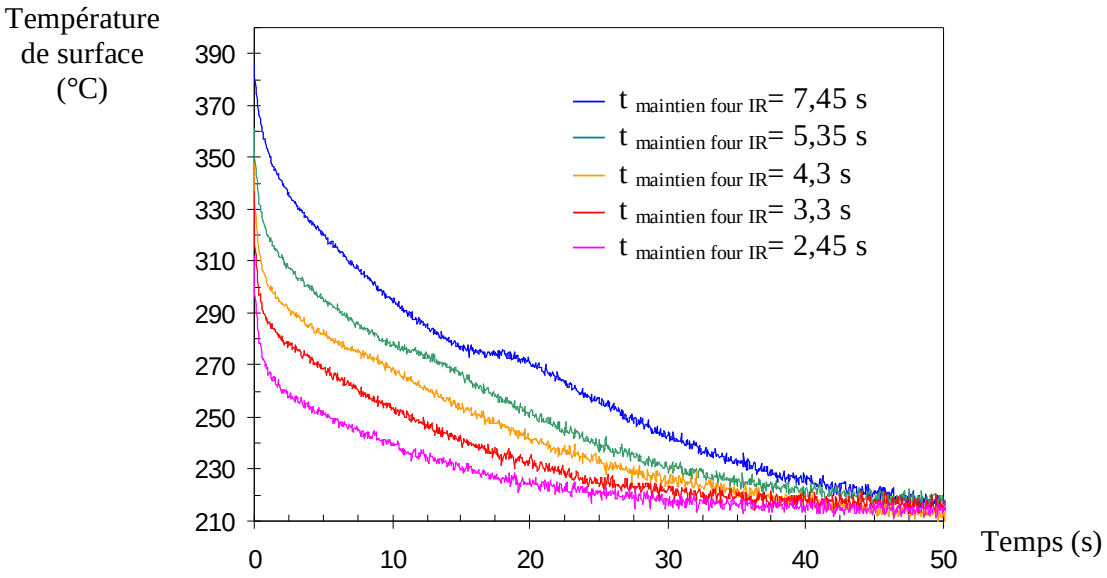


Figure 5. 14 : Courbes de refroidissement du PEEK mesuré à l'aide du pyromètre avec les conditions expérimentales suivantes en fonction du temps de maintien du four IR :
$T_{four\ IR}$=760°C, $T_{four\ bas}$= 250°C

Nous avons souhaité observer si le phénomène est reproductible lorsqu'on fait subir plusieurs cycles au même échantillon, Figure 5. 15 et Figure 5. 16.

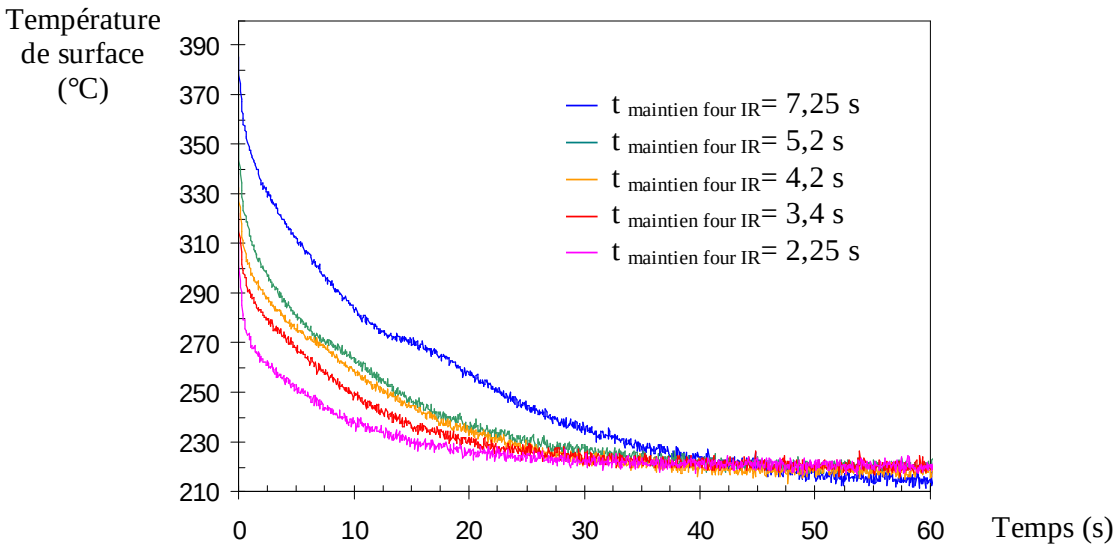


Figure 5. 15 : Courbes de refroidissement du PEEK mesurées à l'aide du pyromètre avec les conditions expérimentales suivantes en fonction du temps de maintien du four IR après un deuxième passage : $T_{four\ IR}$=760°C, $T_{four\ bas}$= 250°C

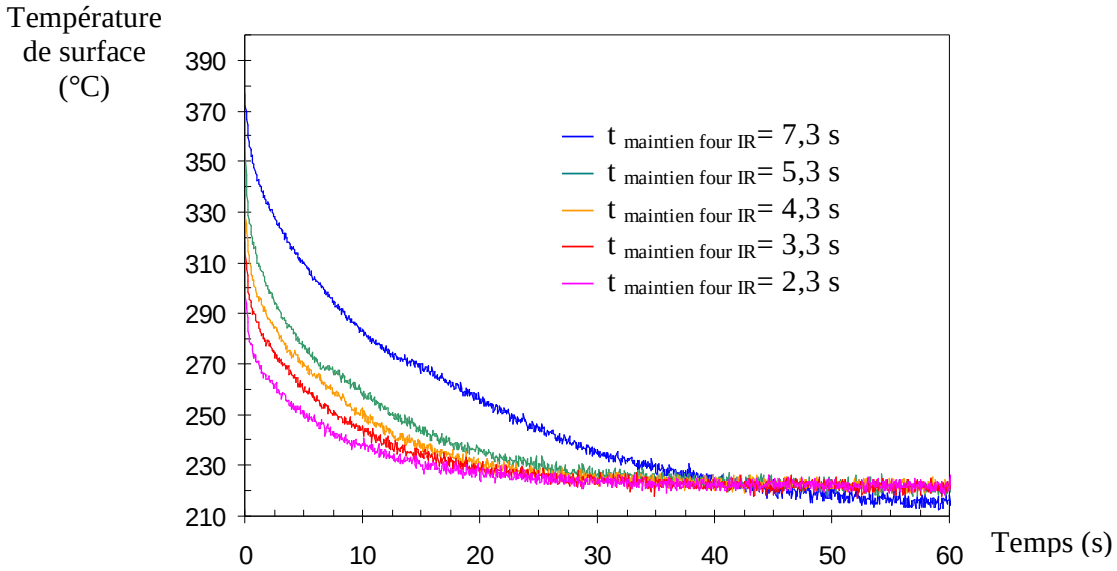


Figure 5. 16: Courbes de refroidissement du PEEK mesurées à l'aide du pyromètre avec les conditions expérimentales suivantes en fonction du temps de maintien du four IR après un troisième passage : $T_{four\ IR}$=760°C, $T_{four\ bas}$= 250°C

Nous avons donc fait subir plusieurs fois le même cycle à des échantillons. A chaque nouvelle séquence, l'échantillon a été modifié. Et on assiste à un changement de comportement entre les différents passages. Nous attribuons ceci à plusieurs phénomènes. Tout d'abord, la surface

observée correspond au côté, initialement moins cristallisé, qui a cristallisé depuis l'état solide. Ensuite, il peut apparaître une déformation de l'échantillon entre les différents passages. Lors du refroidissement, lorsque le polymère cristallise, on a des contraintes au sein du matériau (contraintes résiduelles) qui entraînent la déformation de l'échantillon et donc qui peut se décoller localement et modifier le contact thermique avec le scotch et ainsi la résistance de contact. Un exemple typique où le phénomène est amplifié consiste à utiliser l'adhésif double face uniquement aux deux extrémités de l'échantillon. On observe alors une forte déformation de celui-ci.

Ce type d'expériences n'a pas été réalisé sur le PA12 puisque la gamme de températures mesurées par le pyromètre ne correspond pas à la gamme de cristallisation du PA12 (90-160°C)[17].

5.2.2 Composites thermoplastiques semi-cristallins fixés sur une plaque de cuivre à l'aide d'un adhésif double face

Nous avons procédé également au même type d'expériences sur le composite PEEK renforcé de fibres de carbone pour mesurer l'évolution de la température de surface lors du refroidissement du matériau. La Figure 5. 17 présente les profils de refroidissement de l'APC2 pour différents temps de maintien du four IR lorsque la température du four IR est fixée à 740°C et le four bas à 250°C. Lorsque le temps de maintien augmente entre 4.25 et 6 secondes, la température maximale atteinte augmente. Au delà, la température maximale atteinte est à peu près la même et les profils de refroidissement sont très proches.

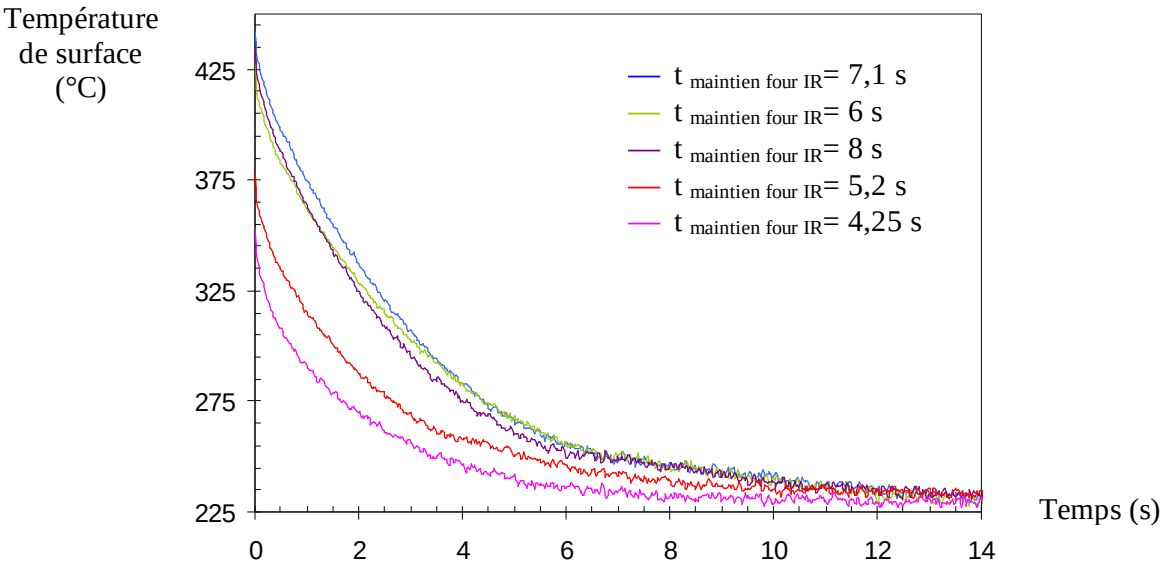


Figure 5. 17 : Courbes de refroidissement d'échantillon d'APC2 de 280 µm d'épaisseur, initialisé après le retrait du four IR pour différents temps de maintien du four IR pour un four IR à 740°C et un four bas fixé à 250°C

La Figure 5. 18 présente les vitesses de refroidissement des profils de température de la Figure 5. 17. Les vitesses de refroidissement sont bien supérieures à celles observées dans le cas de la matrice pure de PEEK. Elles varient entre 1000 et 3000°C/min dans les 4 premières secondes. La valeur à l'équilibre est atteinte après seulement 14 secondes. Du fait de la présence des fibres de carbone, le matériau devient un bon conducteur.

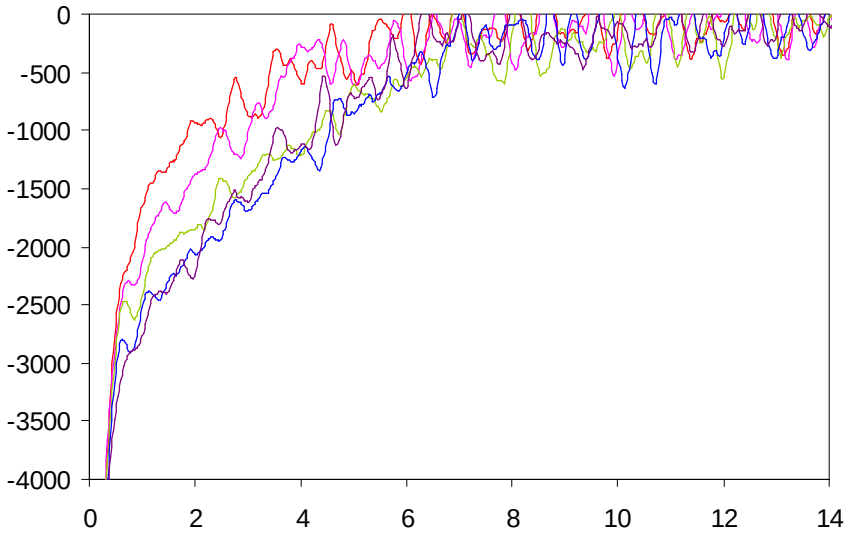


Figure 5. 18 : Vitesse de refroidissement des profils de température de la Figure 5. 17

La Figure 5. 19 présente les courbes de refroidissement des mêmes échantillons que ceux de la Figure 5. 17 après un deuxième et un troisième passage du four IR.

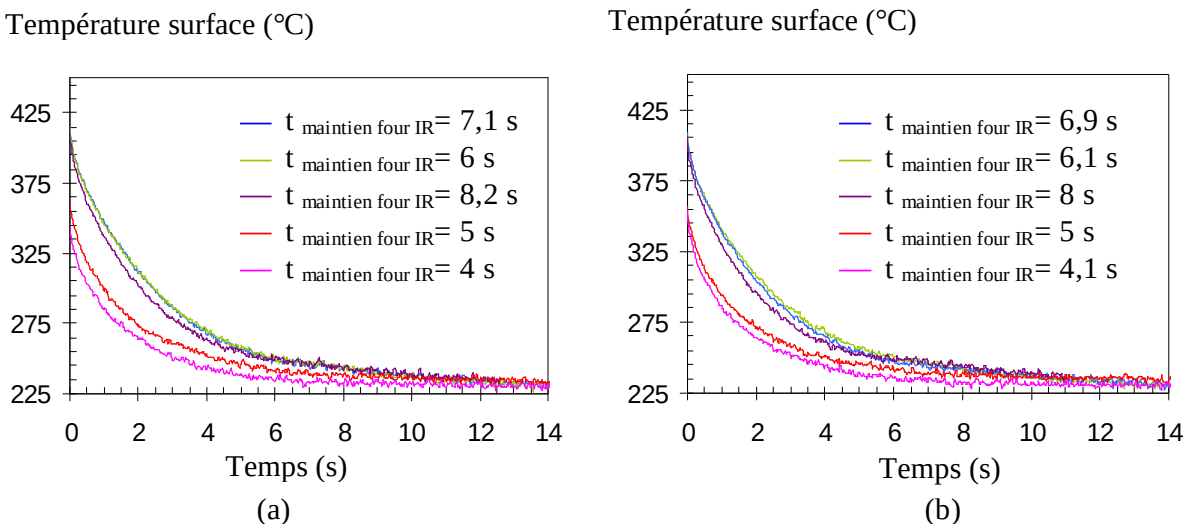


Figure 5. 19 : Courbes de refroidissement d'échantillon d'APC2 de 280 µm d'épaisseur, initialisé après le retrait du four IR pour différents temps de maintien du four IR pour un four IR à 740°C et un four bas fixé à 250°C (a) 2ème passage, (b) 3ème passage

On observe quelques variations sur les profils de température mesurés entre les différents passages mais celles-ci ne sont pas trop importantes. La présence des fibres limite la déformation de l'échantillon.

5.2.3 Thermoplastiques collés directement sur une plaque en aluminium

Les problèmes rencontrés nous ont amené à réfléchir à une autre technique pour mesurer la température de surface des échantillons de manière reproductible.

5.2.3.1 Cas du Poly-éther-éther-cétone (PEEK)

Afin de pallier aux différents problèmes de déformation précédemment exposés, nous avons décidé de ne pas utiliser d'adhésif mais de fixer directement le PEEK sur une plaque de matériau différent. Ce changement n'est pas anodin, le PEEK adhère mal sur le cuivre car le cuivre forme une couche d'oxyde qui se détache très facilement. En revanche, le PEEK adhère très bien sur l'aluminium. Pour assurer une bonne adhésion du PEEK sur la plaque en aluminium, nous avons fondu le polymère en chauffant le four bas jusqu'à 400°C ; une température de surface de l'échantillon d'environ 350°C est indiquée. Le four est maintenu 3 minutes à cette température puis l'échantillon est refroidi à 60°C/min en coupant la température du four bas.

La Figure 5. 20 présente les profils de refroidissement acquis pour les deux configurations utilisées dans des conditions proches. La courbe 1 correspond à l'échantillon collé sur la plaque en cuivre à l'aide de l'adhésif double face. La courbe 2 correspond au profil obtenu lorsque l'échantillon est directement collé sur la plaque d'aluminium.

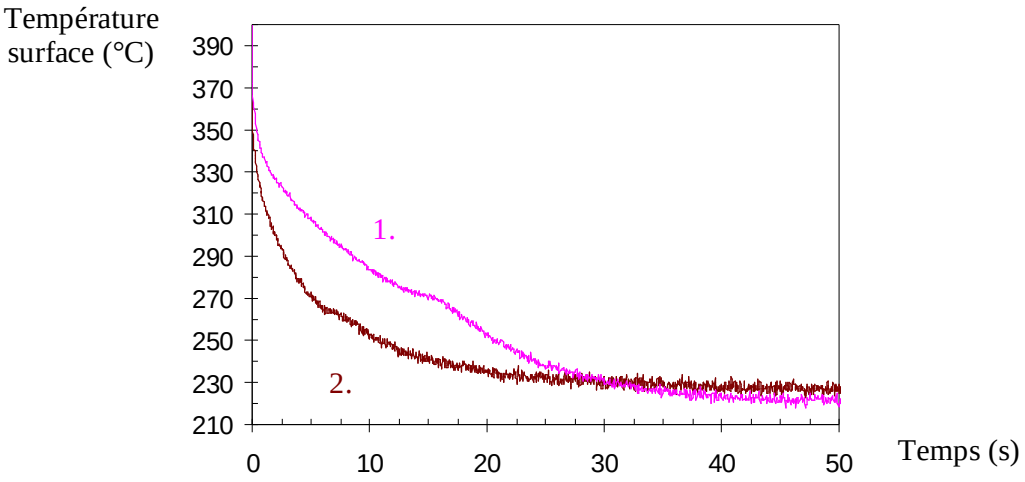


Figure 5. 20 : Superposition des courbes acquises avec les deux types de configuration :
Courbe 1 : Echantillon collé avec l'adhésif double face sur une plaque en cuivre ;
$T_{four\ bas}$ = 250°C, $T_{four\ IR}$ = 750°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 6.3 s (Figure 5. 14)
Courbe 2 : Echantillon collé directement sur une plaque en aluminium ;
$T_{four\ bas}$ = 250°C, $T_{four\ IR}$ = 750°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 6.2 s

On observe qu'en utilisant cette deuxième méthode, la température diminue beaucoup plus rapidement. Ceci s'explique par un bien meilleur contact thermique entre la plaque d'aluminium et le polymère (courbe 2) qu'avec l'adhésif qui joue un rôle d'isolant (courbe 1). Et, cette nouvelle configuration permet d'obtenir des résultats bien reproductibles comme le montre la Figure 5. 21.

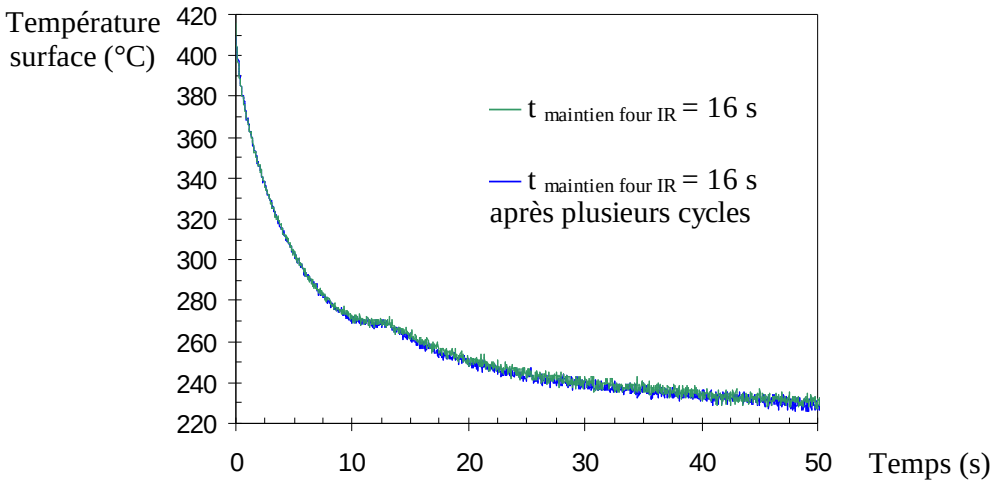


Figure 5. 21: Mesures de températures du PEEK collé sur une plaque d'aluminium dans les mêmes conditions ($T_{four\ bas}$ = 250°C, $T_{four\ IR}$ = 750°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 16 secondes) après avoir subi plusieurs cycles avec d'autres conditions

En effet, on observe une parfaite superposition des deux courbes de refroidissement de la surface mesurée par le pyromètre pour le même échantillon dans les mêmes conditions d'essais mais ayant subi plusieurs autres cycles thermiques entre les deux. D'une part, le contact thermique reste constant entre les différents essais et, d'autre part, le matériau a été préalablement refondu. Cette configuration est donc utilisée afin de dégager des tendances plus larges vis-à-vis de la cristallisation pour ces gammes de vitesses de refroidissement. Nous couplons l'enregistrement des profils de refroidissement par le pyromètre à l'enregistrement de photos à l'aide de la caméra pour voir l'évolution de la teinte de l'échantillon.

Variation du temps de maintien de la source IR

La Figure 5. 22 présente l'évolution de la température de surface d'échantillons de PEEK après le passage du four IR chauffé à 740 °C pour différents temps de maintien du four IR et pour une température du four bas à 250°C. Lorsque le temps de maintien du four IR augmente, le phénomène est de plus en plus visible sur la courbe de refroidissement. Pour le cas à 16 secondes, on obtient même un plateau pendant plusieurs secondes. Un temps de maintien plus long fond un volume plus important de matière à cristalliser par la suite. L'accident dû à la cristallisation intervient légèrement plus haut lorsque le four IR est maintenu plus longtemps.

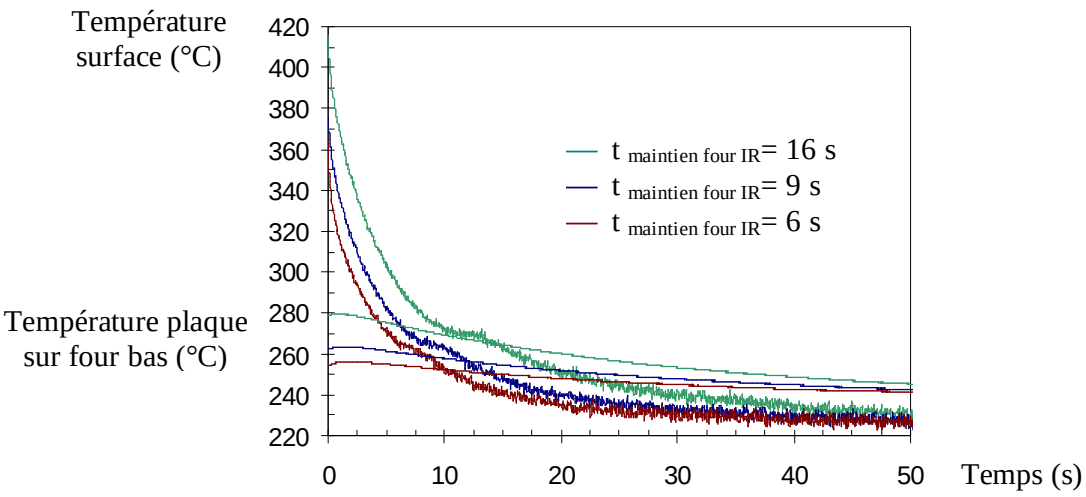


Figure 5. 22 : Profils de refroidissement de la surface d'un échantillon de PEEK en fonction du temps de maintien du four IR dans les conditions expérimentales suivantes : $T_{four\ bas}$ = 250°C, $T_{four\ IR}$ = 750°C

Variation de la température du four bas

La température du four bas est également un autre paramètre intéressant. La Figure 5. 23 montre plusieurs profils de températures obtenus pour des températures du four bas différentes.

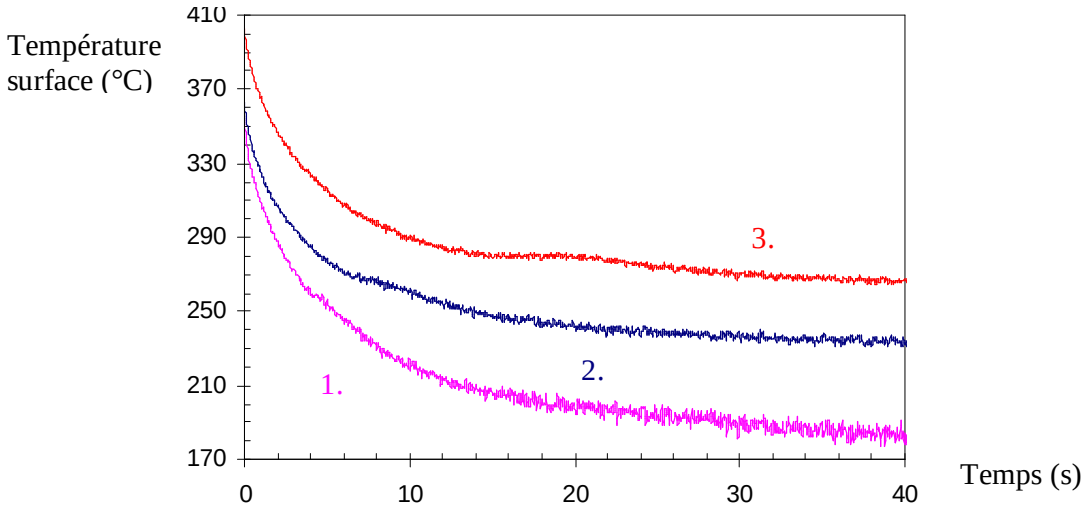


Figure 5. 23 : Profils de refroidissement de la surface d'un échantillon de PEEK pour différentes températures du four bas : (1) $T_{four\ bas}$:180°C, $t_{maintien\ four\ IR}$ =21s; (2) $T_{four\ bas}$:250°C, $t_{maintien\ four\ IR}$ =11s ; (3) $T_{four\ bas}$:290°C, $t_{maintien\ four\ IR}$ =11,2 s

Une température du four bas accrue entraîne une augmentation de la température de cristallisation et une apparition plus tardive de cette dernière. Pendant ces expériences, l'évolution de la teinte de l'échantillon a été également enregistrée pour définir précisément le moment d'apparition de la cristallisation. Ces évolutions sont représentées normalisées sur la Figure 5. 24. Les trois courbes ont un comportement similaire, une évolution faible au début, suivie d'une transition soudaine marquant un changement de comportement brutal. Cette transition se déplace vers des temps plus longs pour une température de four bas plus élevée. Néanmoins, la première partie de la courbe est différente pour les trois courbes. En effet, plus la température du four bas est faible et plus la courbe augmente rapidement. Lorsque le four est fixé à 290°C, l'évolution du niveau de teinte est quasiment nulle tandis qu'elle augmente immédiatement lorsque le four est fixé à 280°C. Ceci nous amène à supposer que le phénomène de cristallisation apparaît immédiatement après le retrait du four dans les couches en profondeur.

L'abscisse du point d'inflexion de la courbe d'évolution de la teinte de l'échantillon définit le moment où le maximum de cristallisation apparaît. De plus, la température mesurée par le pyromètre à cet instant correspond à la température de cristallisation maximale. Il faut remarquer qu'une parfaite correspondance existe entre les temps correspondant aux points d'inflexion des courbes de la Figure 5. 24 et le moment des plateaux sur les profils de refroidissement de surface de la Figure 5. 23.

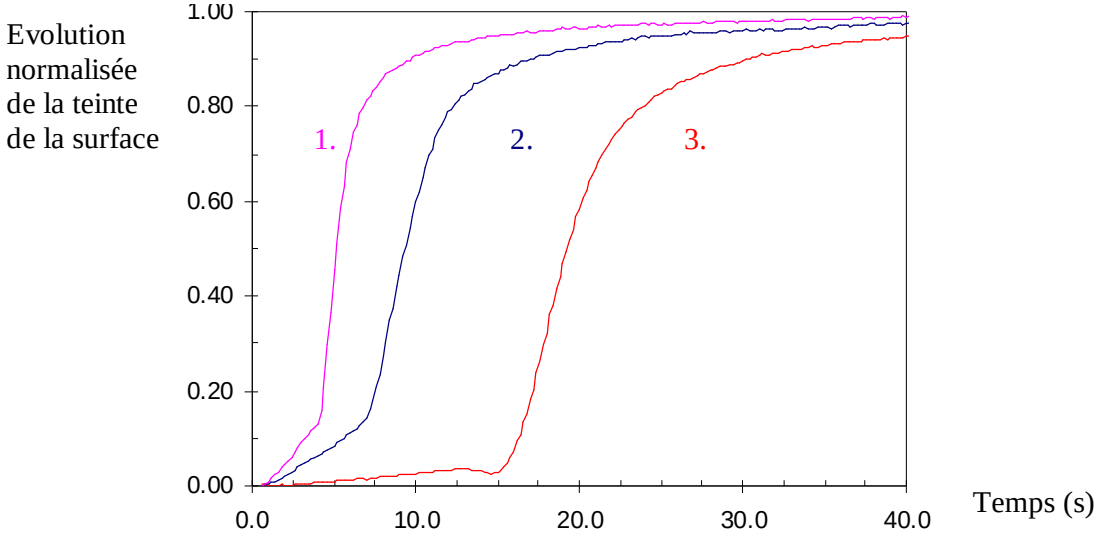


Figure 5. 24 : Evolution de la teinte du PEEK normalisée pour les essais de la Figure 5. 23

D'autres essais ont été réalisés pour d'autres conditions de temps de maintien et de température de four bas. La Figure 5. 25 fait le récapitulatif des températures du maximum de cristallisation obtenues. Les premières tendances annoncées précédemment sont confirmées. Une température de four bas plus haute augmente sensiblement la température du maximum de cristallisation. L'augmentation du temps de maintien du four IR augmente également un peu la température du maximum de cristallisation déterminée. L'idée est alors venue de représenter la température du maximum de cristallisation en fonction de la température maximale atteinte par la plaque au moment du retrait du four IR, Figure 5. 26. En effet,

lorsque le four IR est en vis-à-vis de l'échantillon, non seulement celle-ci augmente mais également celle de la plaque.

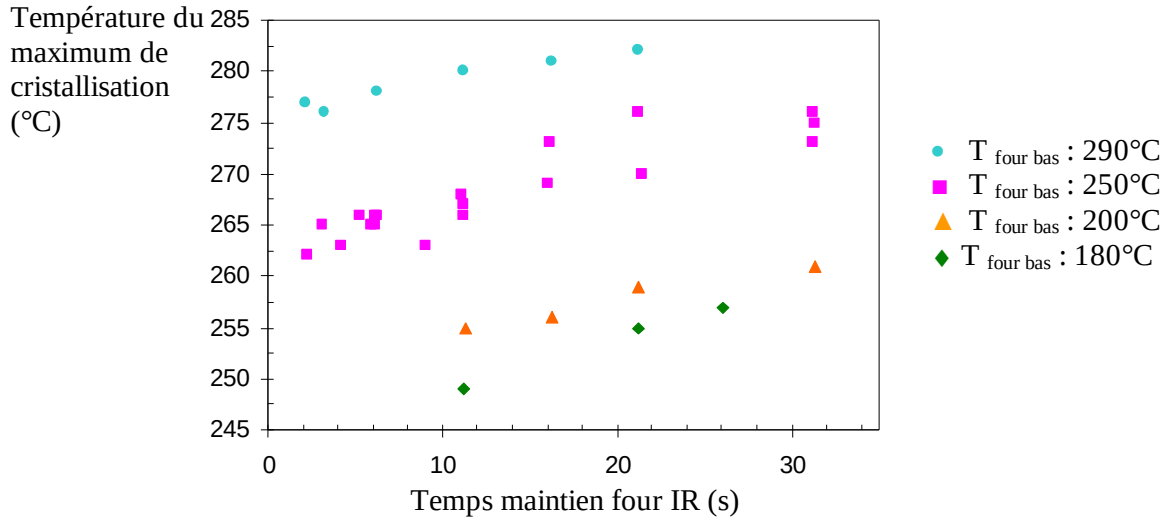


Figure 5. 25: Récapitulatif des températures au maximum de cristallisation

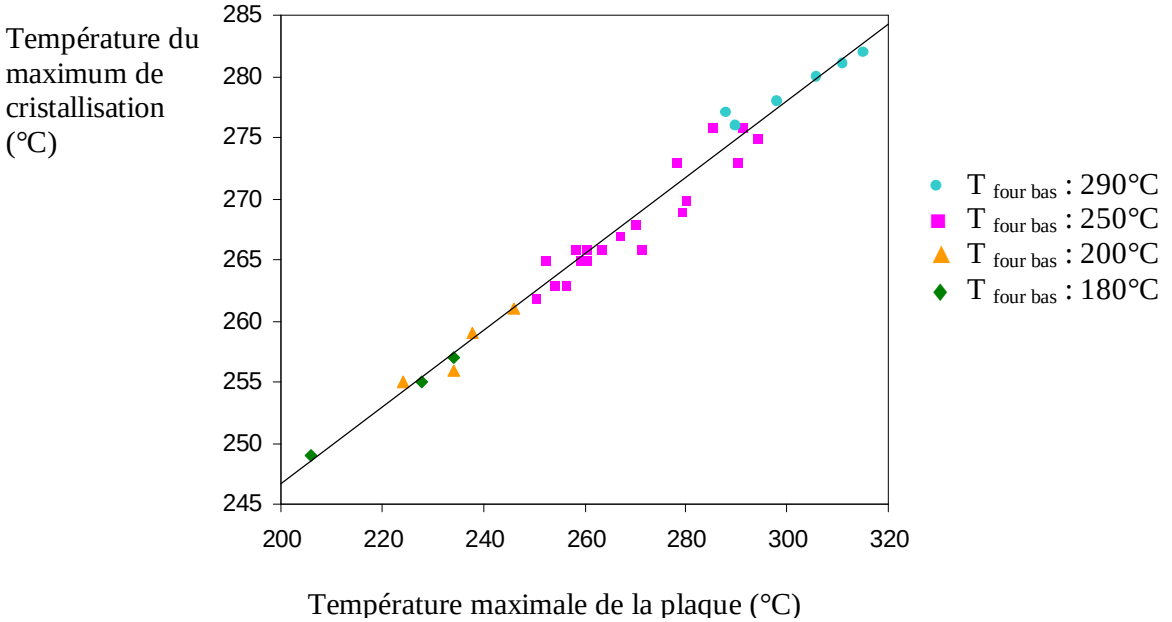


Figure 5. 26 :Evolution de la température du maximum de cristallisation en fonction de la température maximum de la plaque

La Figure 5. 26 montre que la température de cristallisation est directement reliée à la température atteinte par la plaque d'aluminium après le retrait du four, même si les profils de refroidissement sont différents. C'est donc un paramètre essentiel à la cristallisation. Il semble exister une seuil de température à partir duquel l'échantillon cristallise. La Figure 5. 27 récapitule les temps où le maximum de cristallisation apparaît en fonction de l'écart de température initial entre la température de surface mesurée et la température de la plaque d'aluminium juste après le retrait du four.

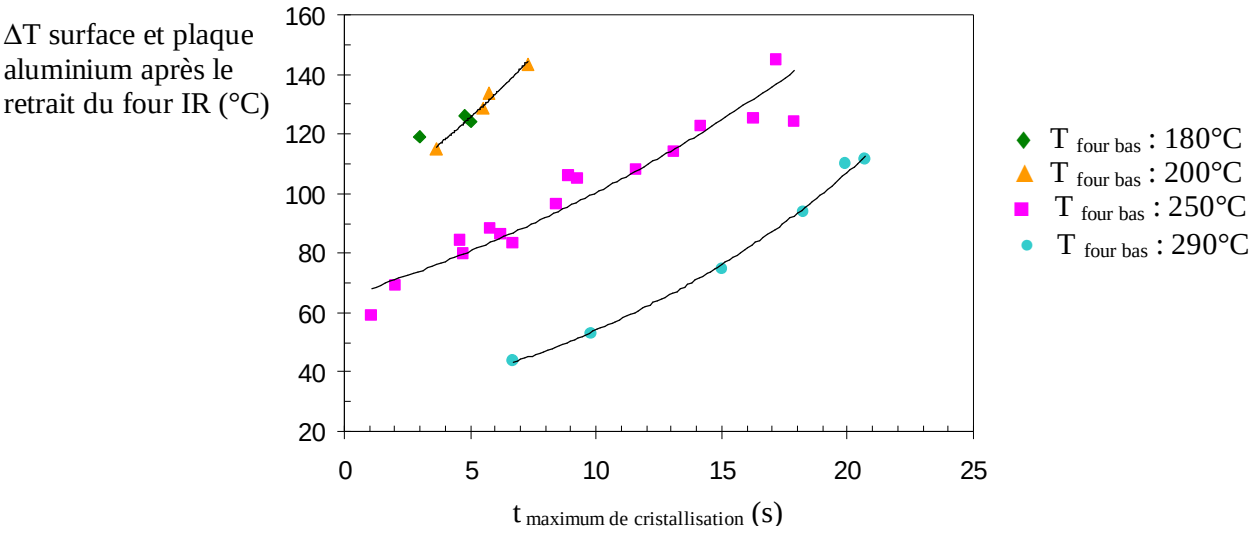


Figure 5. 27: Récapitulatif des temps où le maximum de cristallisation apparaît en fonction de l'écart entre les températures de la surface et de le plaque d'aluminium après le retrait du four IR pour différentes températures du four bas (associée à la Figure 5. 25)

Un cas particulier présente un certain intérêt par son comportement différent. Lorsque la température de la plaque aluminium est maintenue à 315°C, proche de la fusion élevée, la présence du four IR élève sa température jusqu'à 340°C, Figure 5. 28. Le refroidissement est donc plus rapide en surface qu'au centre. La cristallisation ne se fait plus de la même façon par rapport aux cas précédents. Celle-ci a lieu d'abord en surface puis au centre. Par conséquent, on n'observe pas de bosse dans le profil de refroidissement car le volume qui commence à cristalliser en surface est trop faible

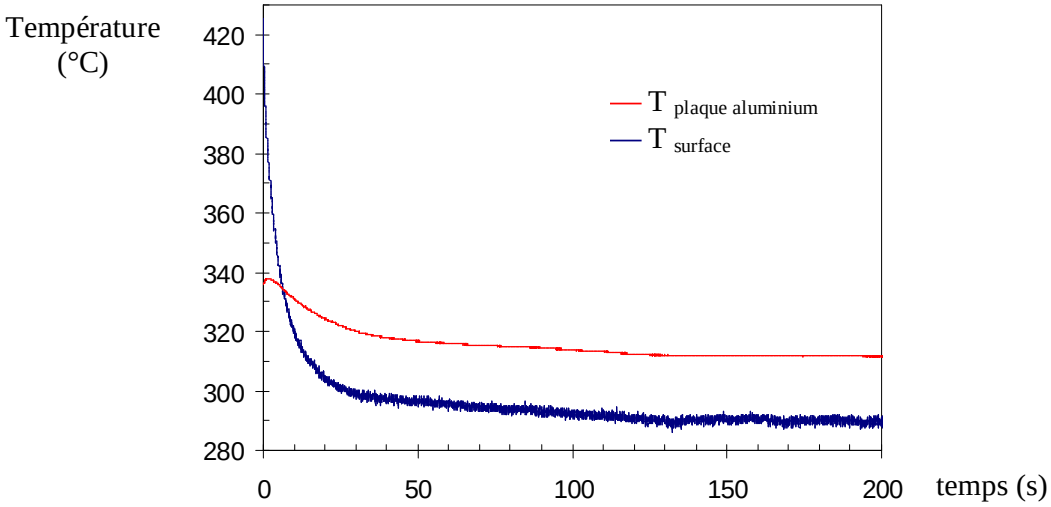


Figure 5. 28 : Profil de refroidissement de l'échantillon quand la cristallisation intervient d'abord en surface par rapport au centre de l'échantillon ;
conditions expérimentales : $T_{four\ IR}$:760°C, $T_{four\ bas}$:330°C, $t_{maintien\ four\ IR}$ =8,2s

5.2.3.2 Cas du Poly(sulfure de phénylène)

Nous avons également réalisé quelques essais sur le PPS. On observe de la même façon que dans le cas du PEEK, un accident lors du refroidissement de la surface mesurée par le pyromètre associé à la libération d'énergie lors de la cristallisation, Figure 5. 29.

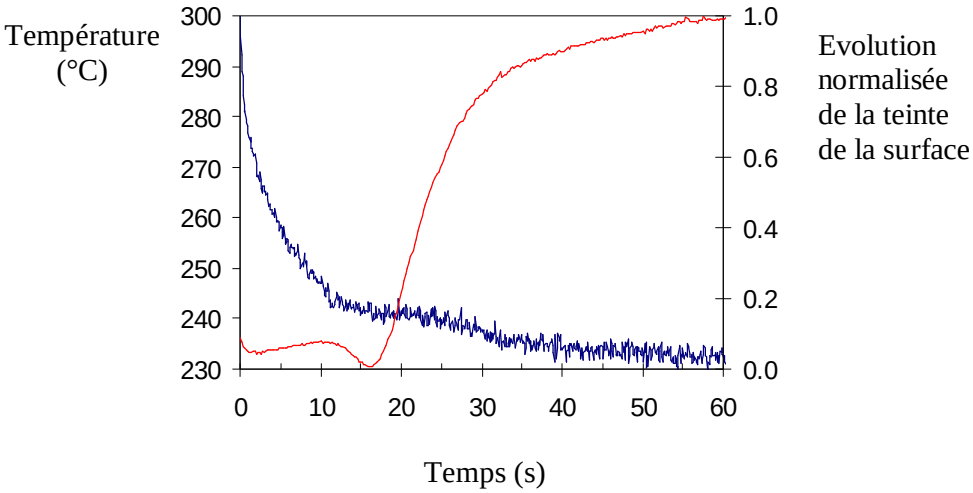


Figure 5. 29 : Superposition du profil de refroidissement de la surface d'un échantillon de PPS de 1 mm collé directement sur l'aluminium et de l'évolution du niveau de teinte, conditions d'essais : $T_{\text{four IR}}$=765°C, $T_{\text{four côtés}}$=250°C, $t_{\text{maintien four IR}}$=2,5s

5.2.4 Composites thermoplastiques collés directement sur une plaque en aluminium

Quelques essais ont été réalisés en collant après fusion de la matrice des échantillons de composites thermoplastiques PEEK renforcé de fibres de carbone. La Figure 5. 30 montre un profil thermique lorsque l'échantillon de composites est collé directement sur la plaque d'aluminium. Ainsi, on voit que ce type d'expériences n'est pas concluant pour analyser le phénomène de cristallisation. En effet, immédiatement après le retrait du four, la température chute très rapidement . Au bout d'une seconde, la température mesurée correspond à celle de la plaque en aluminium. La raison en est très simple, le contact est parfait entre la plaque et l'échantillon qui est lui-même conducteur du fait de la présence des fibres; la dissipation de l'énergie est donc très rapide.

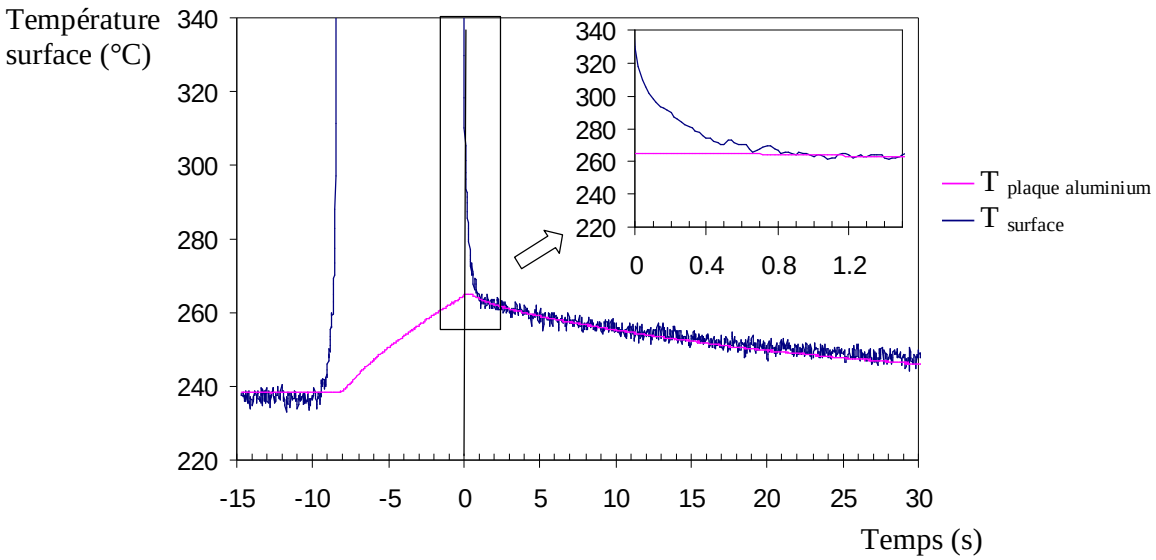


Figure 5. 30 Refroidissement d'un échantillon d'APC2 de 280 µm d'épaisseur collé au préalable sur une plaque en aluminium ;
conditions expérimentales : $T_{four\ IR}$:760°C, $T_{four\ bas}$:330°C, $t_{maintien\ four\ IR}$ =8,5 s;

5.3 CONCLUSIONS

Ce chapitre amène de nouveaux éléments de compréhension du processus de soudage de composites thermoplastiques. Les mesures réalisées à l'aide de thermocouples ou du pyromètre ont montré que les profils thermiques sont fortement dépendants des paramètres du procédé. Par ailleurs, l'un des phénomènes important dans le processus d'adhésion, à savoir la cristallisation, a été mis clairement en évidence par ces mesures expérimentales. La cristallisation est fortement dépendante des paramètres du procédé. En revanche, les mesures réalisées au pyromètre semble indiquer que la température de la plaque sur laquelle est fixé ou collé l'échantillon est un paramètre essentiel pour la cristallisation bien plus important que d'autres critères, comme la vitesse de refroidissement qui varie beaucoup au cours de l'essai.

CHAPITRE VI

6. ETUDE LA MOBILITE DES CHAINES MACROMOLECULAIRES PAR RHEOLOGIE

Les polymères à l'état fondu possèdent un comportement viscoélastique, c'est-à-dire un comportement mécanique particulier entre le comportement d'un solide idéal dit hookéen et celui d'un liquide newtonien. Ce comportement est en fait la traduction des mouvements moléculaires au sein du matériau dont les temps caractéristiques sont de l'ordre de grandeur de celui du temps de l'expérience. Ainsi, il existe une relation biunivoque entre la réponse du matériau à l'échelle macroscopique et les temps caractéristiques moléculaires du polymère. C'est la raison pour laquelle, nous nous sommes orientés vers une étude rhéologique des polymères semi-cristallins (PEEK et PPS) à l'état fondu pour estimer la mobilité des chaînes et leurs énergies d'activation thermique. D'autres techniques sont envisageables pour étudier les mouvements des chaînes à l'interface de deux polymères en marquant les chaînes par exemple. Ceci a été réalisé dans le cas du polystyrène[98]. Mais dans le cas du PEEK, ceci est compliqué puisque les chaînes doivent être marquées avant la synthèse.

6.1 COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS ETUDIES

6.1.1 Cas du poly-éther-éther-cétone (PEEK)

La mobilité des chaînes de polymère à l'état fondu dépend de la température. Il est donc important de déterminer l'énergie d'activation correspondante. Les mesures de rhéologie permettent d'accéder à ce paramètre. Après avoir pris toutes les précautions mentionées dans le chapitre 3, nous avons réalisé les essais pour des températures comprises entre 320 et 450°C. La Figure 6. 1 présente quelques exemples du comportement viscoélastique obtenu pour le PEEK à différentes températures. Il faut rappeler également que pour réaliser la courbe à 340°C, le polymère a d'abord été fondu à 360°C puis ramené à 340°C. La gamme de fréquences utilisées pour nos mesures varie de 100 rad/s pour les hautes fréquences à 0.1 rad/s pour les plus basses fréquences. La limite haute est définie par les spécifications de l'appareil. En revanche, pour les basses fréquences le couple appliqué est faible et difficilement mesurable. Certains des points réalisés aux plus basses fréquences ont été supprimés. Pour

contrôler la qualité de la mesure, on peut représenter le rapport G''/G', appelé communément tan δ où δ est l'angle de perte. Ce rapport représente le décalage de phase entre les deux modules et augmente lorsque la fréquence diminue. Or ceci n'était pas respecté pour les plus basses fréquences. En utilisant le principe temps-température, il est possible de construire une courbe maîtresse à une température de référence à partir de courbes réalisées à plusieurs températures. La Figure 6. 2 présente la courbe maîtresse établie à 380°C à partir des courbes à 340, 360 , 380 et 400°C de la Figure 6. 1. Les différentes courbes se superposent bien.

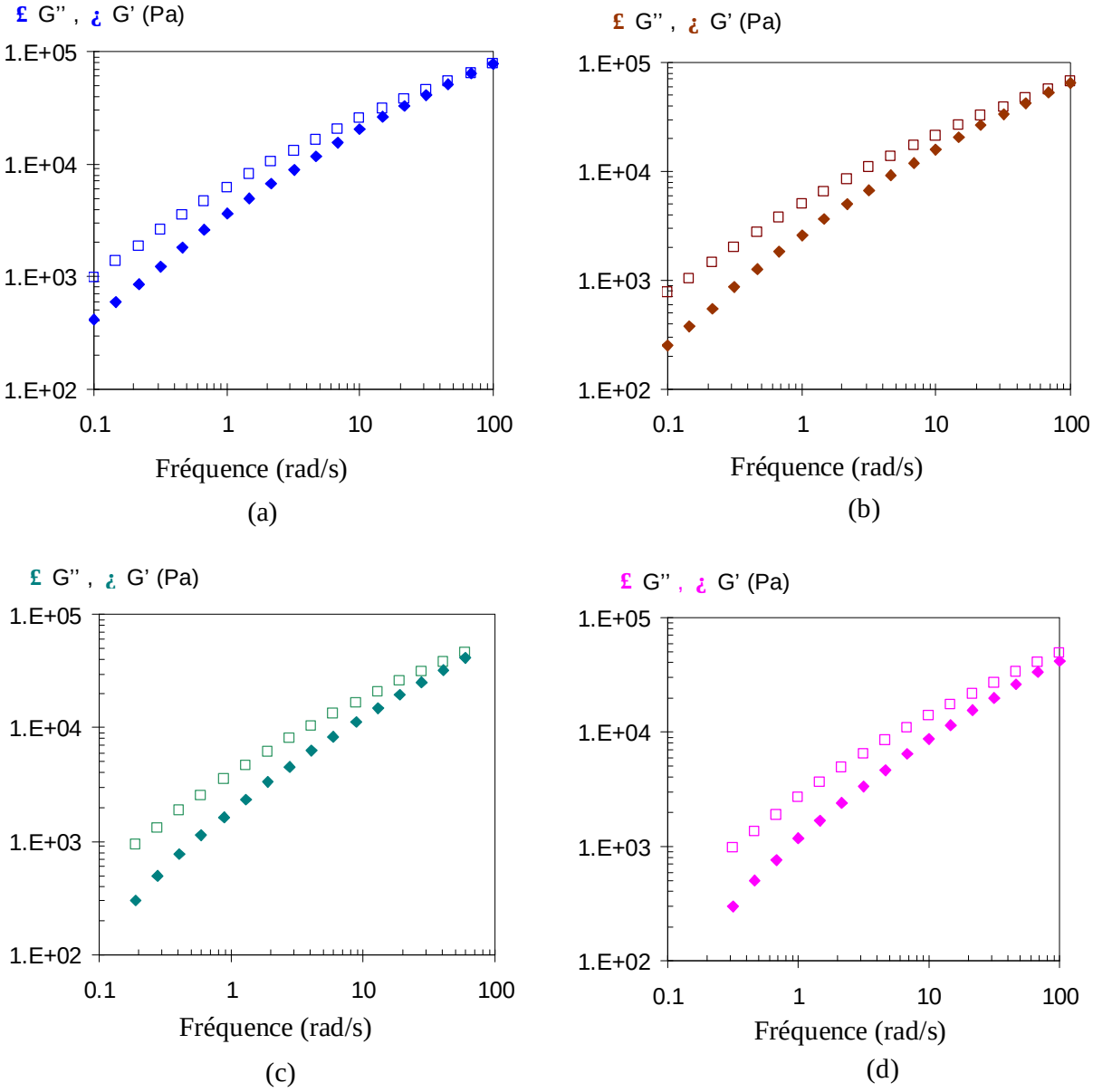


Figure 6. 1: Module de conservation G' et de perte G'' du PEEK en fonction de la fréquence pour différentes températures : (a) 340°C, (b) 360°C, (c) 380°C, (d) 400°C

Deux facteurs de translation (verticale et horizontale), a_T (défini par l'équation 1.17) et b_T ont été utilisés pour réaliser la courbe maîtresse de la Figure 6. 2. L'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température est représentée sur la Figure 6. 3. Les coefficients de corrélation linéaire R^2 qui mesurent l'adéquation de l'ajustement linéaire aux données sont très proches de 1, ce qui conforte la qualité de la courbe maîtresse obtenue. Ainsi, avons-nous une évaluation de l'énergie d'activation de la mobilité du PEEK, E_a qui est donc de 90 kJ/ mol.

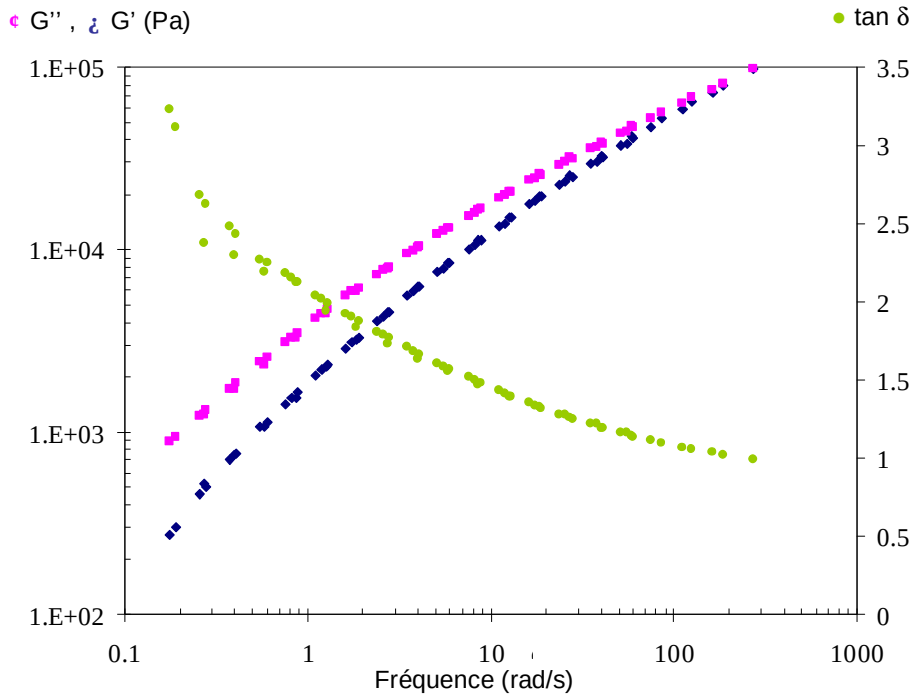
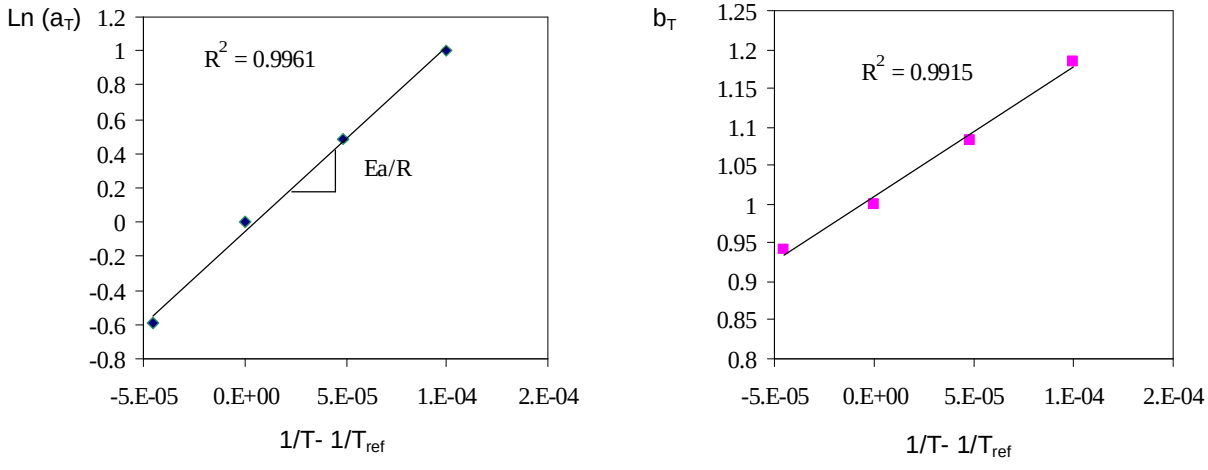


Figure 6. 2 : Courbe maîtresse obtenue à l'aide du principe temps-température à 380°C à partir des courbes obtenues sur le rhéomètre à déformation imposée (ARES).



(a) (b)

Figure 6. 3: logarithme népérien du coefficient de translation, a(T) et b(T) en fonction de (1/T –1/Tref)

6.1.2 Cas du sulfure de polyphénylène (PPS)

Après vérification que nous sommes dans le domaine linéaire du polymère, nous avons réalisé les essais rhéologiques à déformation imposée en balayant en fréquence pour quatre températures différentes : 300, 320, 340, 360°C. Les déformations choisies sont respectivement pour chaque température 6%, 8%, 18% et 25 %. Les résultats obtenus sont répertoriés sur la Figure 6. 4. Nous avons supprimé les points obtenus en dessous d'un couple fixé à 2.g.f.cm pour lesquels la sensibilité du transducteur n'est pas suffisante pour obtenir des valeurs correctes.

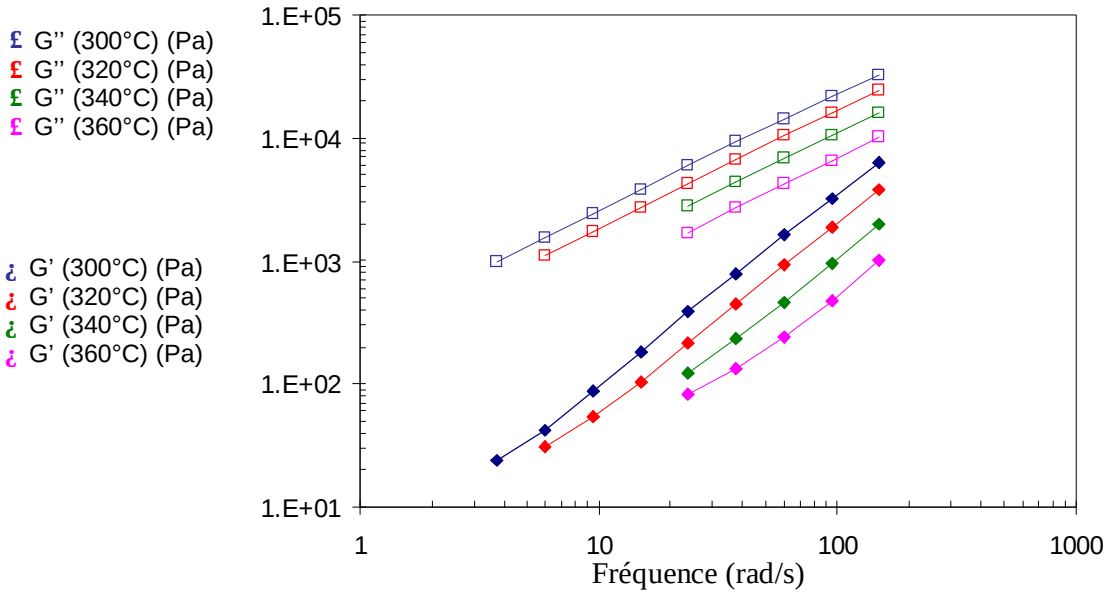


Figure 6. 4 : Module de conservation G' et de perte G'' du PPS en fonction de la fréquence pour différentes températures (300, 320, 340, 360°C) à déformation imposée.

Nous sommes en mesure de construire une courbe maîtresse à partir de ces courbes. La Figure 6. 5 présente la courbe maîtresse obtenue à 300°C.

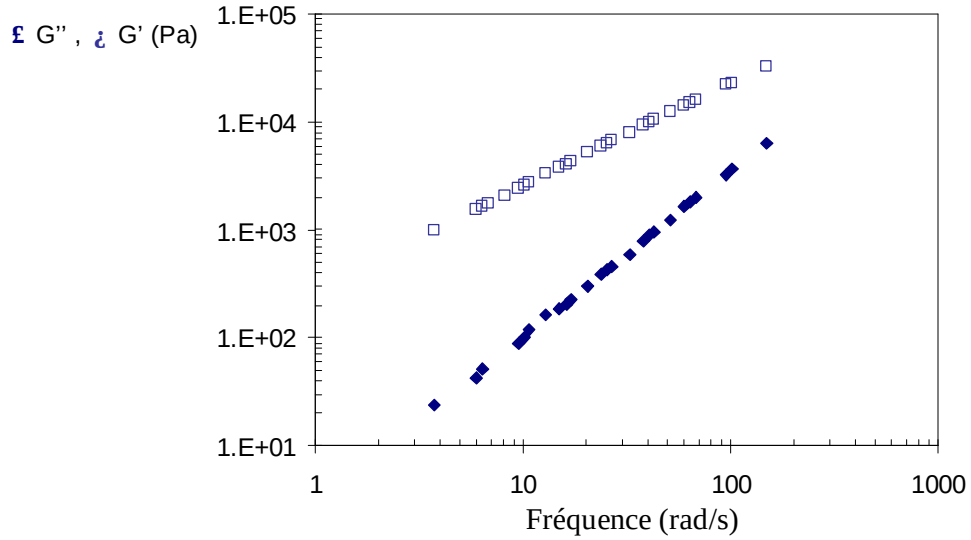


Figure 6. 5 : Courbe maîtresse du PPS à 300°C obtenue à l'aide du principe temps-température à partir des mesures rhéologiques à 300, 320 et 340°C.

Nous n'avons pas inclus les valeurs obtenues à 360°C, car le facteur de glissement vertical b_T était trop important (1,3). Or celui-ci doit rester en pratique proche de 1. Le logarithme du facteur de glissement a_T est représenté sur la Figure 6. 6. Le coefficient de corrélation linéaire R^2 est proche de 1. On peut évaluer l'énergie d'activation de la mobilité des chaînes de PPS qui est de 56 kJ/mol. La courbe maîtresse à 300°C présente une partie du comportement du matériau. En effet, l'intersection des modules de conservation et de perte n'a pas pu être obtenue ; celle-ci a lieu pour des fréquences bien supérieures à 150 rad/s qu'on ne peut atteindre avec ce rhéomètre.

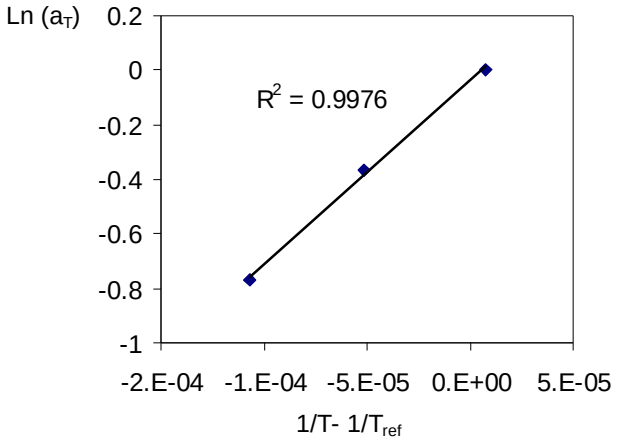


Figure 6. 6 : logarithme népérien du coefficient de translation, a(T) en fonction de $(1/T-1/T_{ref})$

6.2 LA CRISTALLISATION : PHENOMENE LIMITANT LA FENETRE D'EXPLORATION DES MESURES RHEOLOGIQUES

Le principe temps-température permet d'obtenir à partir des températures les plus basses le comportement du matériau vers les fréquences les plus hautes. Or la limite des températures les plus basses d'exploration est fixée à 320°C pour le PEEK. En effet, le phénomène de cristallisation vient gêner la réalisation des expériences à des températures inférieures car le polymère cristallise dès 310°C ; ainsi, il nous est impossible d'accéder au plateau caoutchoutique des polymères étudiés. La Figure 6. 7 montre la cinétique de cristallisation du PEEK à partir du fondu lorsqu'on refroidit à 3°C/min. A partir de 315°C, les modules de conservation G' et de perte G'' augmentent brutalement. Ils se croisent vers 311°C, température à laquelle le matériau devient solide. Nous avons également réalisé des hystérésis de cristallisation pour plusieurs vitesses de refroidissement, Figure 6. 8. L'échantillon porté à l'état fondu a été refroidi jusqu'à ce que le polymère cristallise, puis réchauffé à nouveau à vitesse de refroidissement constante. Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la température de cristallisation qu'on peut définir comme le seuil où les deux modules se croisent diminue. On passe de 311°C à 285°C lorsque la vitesse de refroidissement évolue de 3 °C/min à 20 °C/min. Ces résultats sont en accord avec les mesures faites par DSC (§ 3.1.1.4) même s'il existe néanmoins un léger décalage.

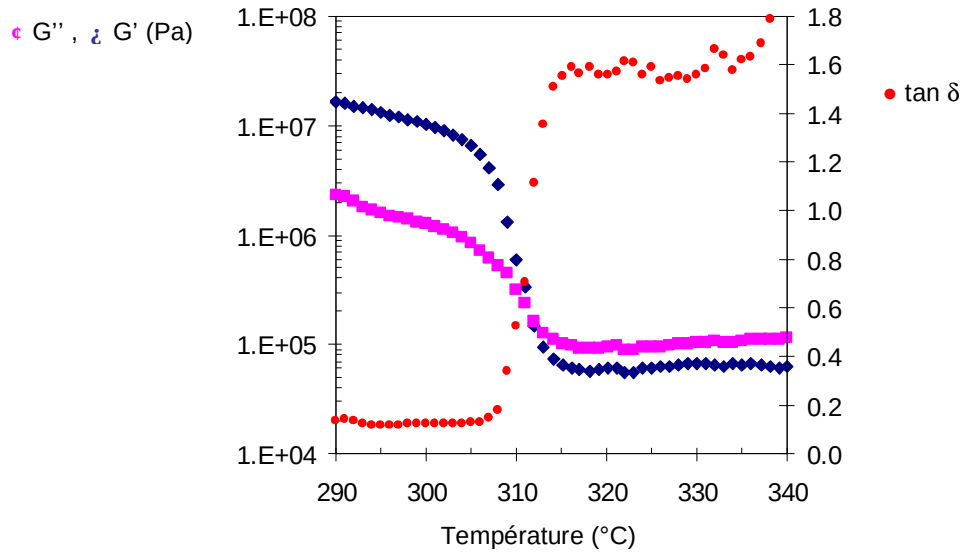


Figure 6. 7 : Cinétique de cristallisation du PEEK à partir du fondu en réalisant un balayage en température de 360°C à 250°C avec une vitesse de refroidissement de 3 °C/min

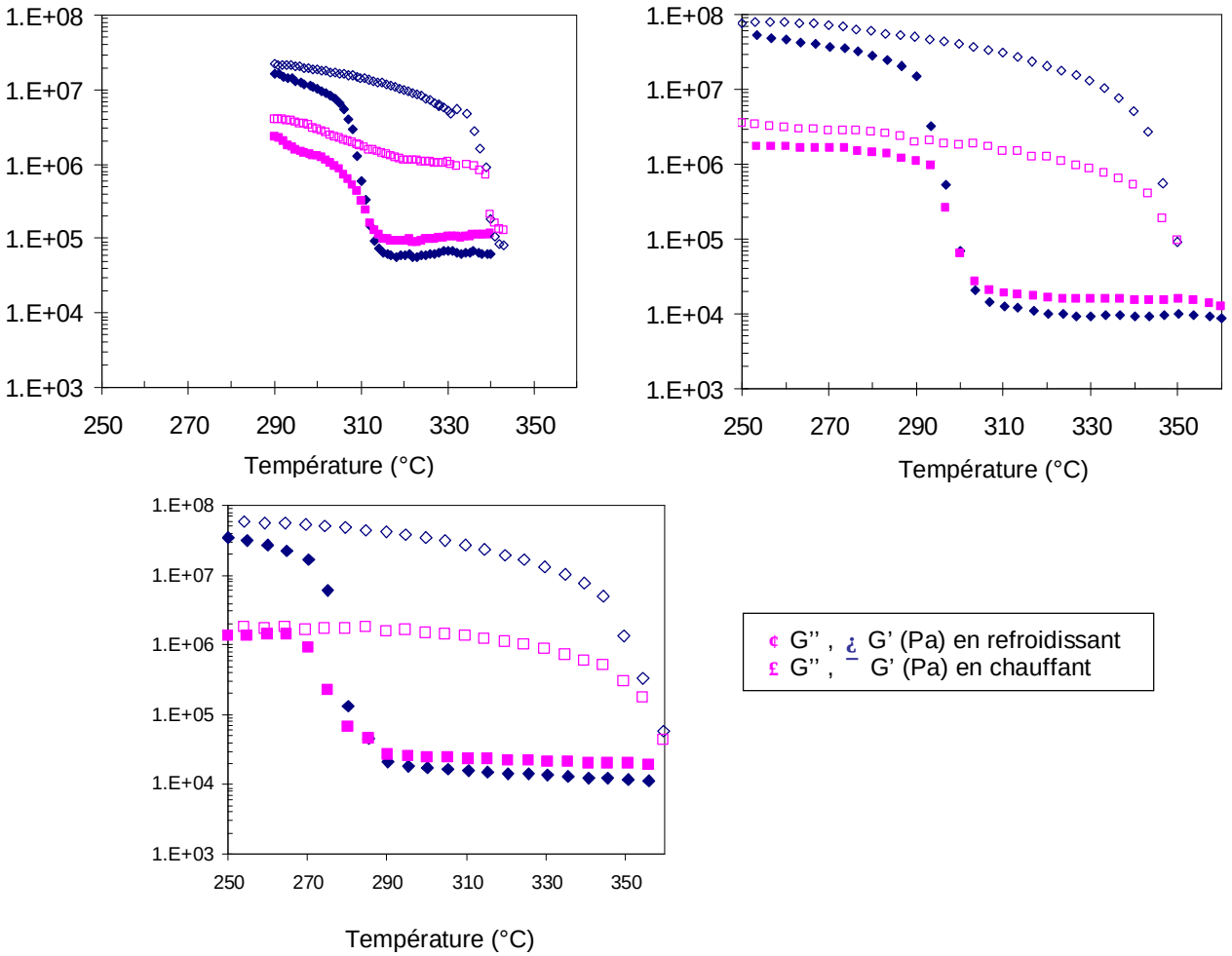


Figure 6. 8 : Hystérésis de cristallisation du PEEK pour différentes vitesses de refroidissement obtenu sur le rhéomètre à déformation imposée ARES: (a) 3°C/min, (b) 10°C/min, (20°C/min)

Il est difficile d'explorer des vitesses de refroidissement plus rapides. En effet, lors de ce type de mesures, il faut changer la sensibilité du capteur au cours de l'essai. Et, l'utilisation de vitesses de refroidissement plus élevées induit un gradient de températures au sein du matériau. Ce gradient entre le centre de l'échantillon et la périphérie est d'ailleurs à l'origine du décalage de la chute des modules G' et G'' lors de la fusion des structures cristallines, observé sur la Figure 6. 8.

6.3 COMPORTEMENT DES THERMOPLASTIQUES SEMI-CRISTALLINS ETUDIES VERS LES FREQUENCES LES PLUS BASSES

6.3.1 Cas du poly-éther-éther-cétone (PEEK)

Nous avons souhaité également explorer le comportement du PEEK vers les basses fréquences qui permet d'accéder aux paramètres tels que la viscosité limite ou le temps des relaxations des chaînes les plus longues. Nous avons réalisé des mesures sur un rhéomètre DSR à contrainte imposée dont la sensibilité vers les basses fréquences est meilleure. Pour confirmer également que le grade utilisé dans les plaques GoodFellow correspond bien à du grade 450G, nous avons utilisé des plaques moulées sous pression à partir de granulés préalablement broyés de PEEK 450G. La Figure 6. 9 montre la courbe obtenue à 350°C et nous a permis d'accéder à une décade de plus.

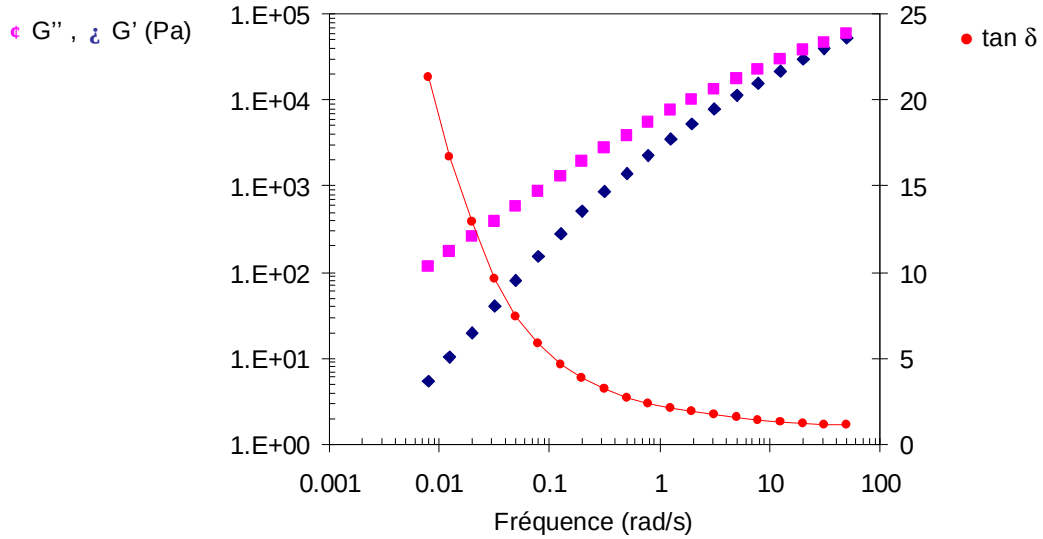


Figure 6. 9 : Modules de conservation G' et de perte G'' du PEEK mesuré sur le rhéomètre DSR à contrainte imposée à 350°C

A nouveau, les points à plus basses fréquences ont été supprimés, en raison d'une sensibilité insuffisante du capteur. La température choisie correspond à la température limite de l'appareil. Pour obtenir les modules à plus basses fréquences, nous avons également procédé à des expériences de fluage. Dans ce cas, une contrainte est imposée et on mesure la

déformation du système. La Figure 6. 10 représente la fonction de fluage J(t) pour le PEEK 450 à 350°C. Cette fonction tend aux temps longs vers un comportement purement visqueux.

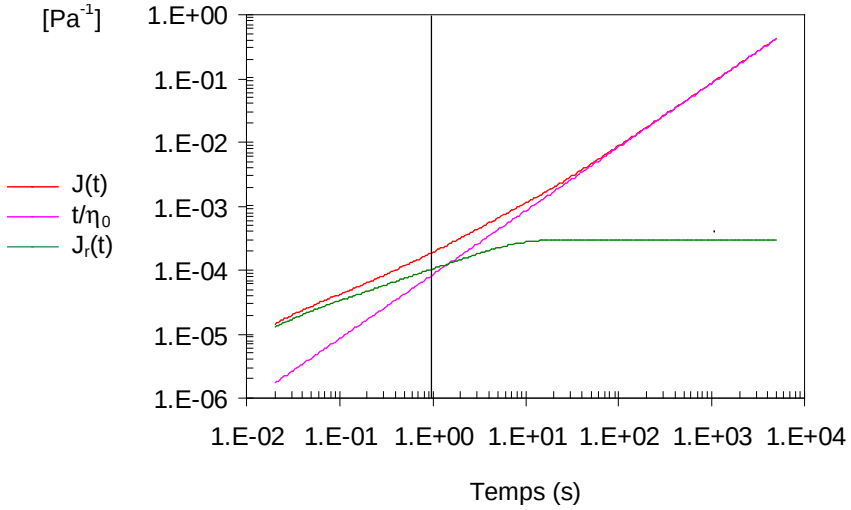


Figure 6. 10 : Courbes en fluage pour le PEEK 450 obtenu sur le DSR sous une contrainte de 350Pa

Cette fonction J(t) peut se décomposer de la façon suivante :

$$J(t)=\left[J_g+\frac{t}{h_0}+J_r(t)\right] \qquad (6.\ 1)$$

où J_g est la complaisance instantanée associée au caractère purement élastique de la déformation aux temps très courts,

t/η_0 est lié au caractère purement visqueux de la déformation aux temps longs,

$J_r(t)$ est la fonction de fluage retardée provenant du caractère viscoélastique retardé de la déformation

A partir de la courbe de fluage J(t), on peut déduire G*(ω). L'utilisation de transformée de Fourrier permet le passage de J(t) à J*(ω). L'utilisation des relations algébriques suivantes permet ensuite à partir de J*(ω) d'obtenir G*(ω) [219] :

$$G^*(w)=\frac{1}{J^*(w)} \text{ soit } G'(w)=\frac{J'(w)}{J'^2(w)+J''^2(w)} \text{ et } G''(w)=\frac{J''(w)}{J'^2(w)+J''^2(w)} \qquad (6.\ 2)$$

La Figure 6. 11 présente la superposition des valeurs expérimentales obtenues directement par un balayage en fréquence (points de la Figure 6. 9) et les courbes déduites par cette méthode à partir des expériences de fluage. On obtient un bon accord entre les deux, ce qui montre bien l'intérêt des essais de fluage pour étendre la courbe vers les plus basses fréquences. Les valeurs simulées de G' et de G'' à partir des essais de fluage ne doivent pas être prises en compte au delà d'une fréquence de 5 rad/s (correspond à un temps de 0.2s). En effet, les temps courts (hautes fréquences) sont perturbés par l'inertie du moteur ; il faut donc un temps de 0,2 s avant de stabiliser la contrainte imposée.

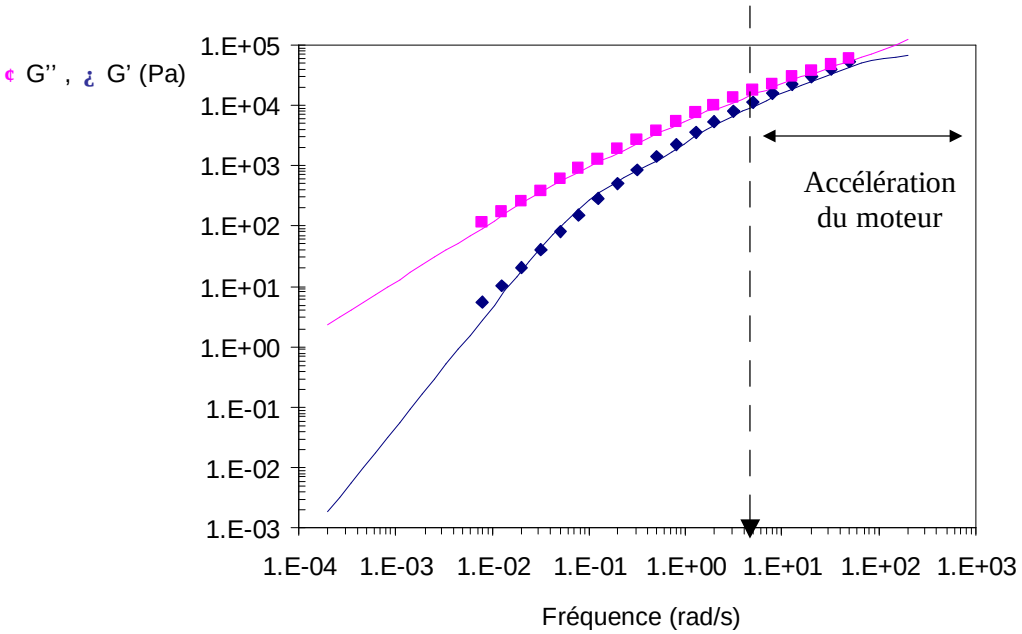


Figure 6. 11: Modules de conservation, G' et de perte G'' obtenus après transformation à partir de essais de fluage pour du PEEK 450 à 350°C

6.3.2 Cas du sulfure de polyphénylène (PPS)

L'utilisation du rhéomètre DSR à contrainte imposée, dont la sensibilité aux basses fréquences est meilleure, a permis d'augmenter d'une décade vers les basses fréquences, Figure 6. 12. L'expérience a été réalisée à 280°C sous un flux d'azote.

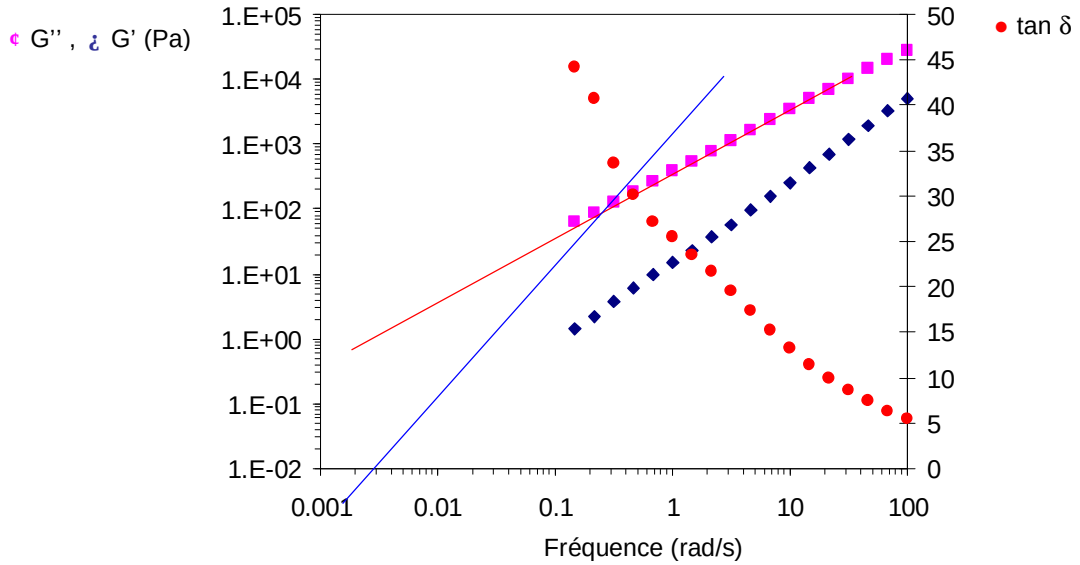


Figure 6. 12 : Modules de conservation, G' et de perte G'' mesurés sur le rhéomètre DSR à contrainte imposée à 280°C

6.4 DETERMINATION DE LA VISCOSITE LIMITE h_0 ET DE LA COMPLAISANCE ELASTIQUE LIMITE J_e^0

6.4.1 Détermination de la viscosité limite η_0

6.4.1.1 Cas du polyéther-éther-cétone (PEEK)

La viscosité limite η_0, définie par l'équation 1.22 peut-être déterminée de plusieurs manières. On peut utiliser la pente du fluage aux hautes fréquences. Par cette méthode, on obtient $\eta_{0\ PEEK\ (350°C)}$ =11 800 Pa.s. On peut également représenter la viscosité complexe en fonction de la fréquence, Figure 6. 13 et ajuster les points expérimentaux avec le modèle de Cross par exemple défini par :

$$h\left(\dot{g}\right)=\frac{h_0}{\left[1+\left(t_c\dot{g}\right)^{-n}\right]} \qquad (6.\ 3)$$

$h_0=\lim_{\dot{g}\to 0} h\left(\dot{g}\right)$, τ_c et n sont des paramètres d'ajustement (τ_c=1 et n=-0.55)

La valeur obtenue dans ce cas de la viscosité limite est alors de 14 000 Pa.s. La détermination par cette méthode est néanmoins moins précise car il manque des points expérimentaux aux plus basses fréquences.

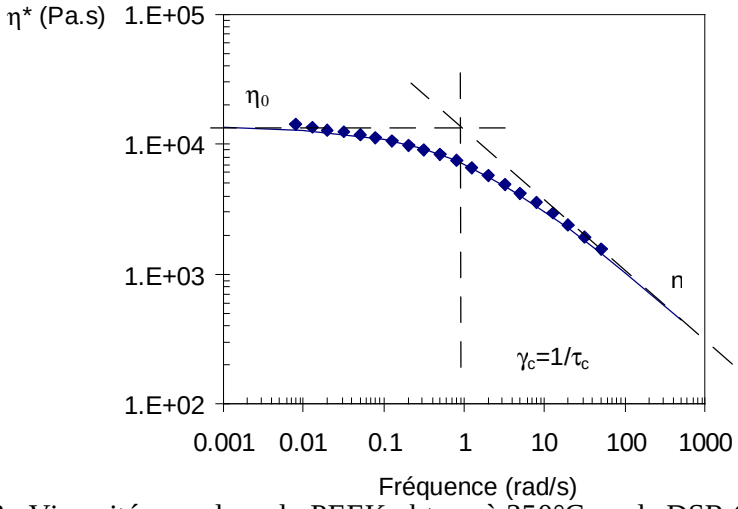


Figure 6. 13 : Viscosité complexe du PEEK obtenu à 350°C sur le DSR (analogue à la Figure 6. 9) ajusté par un modèle de Cross

Une détermination graphique de η_0 peut être réalisée à partir du diagramme Cole-Cole. Dans ce diagramme η'' en fonction de η' peut être ajusté par un cercle de rayon R et de centre (x_c,y_c). η_0 est l'intersection de ce cercle avec l'axe des abscisses et est alors d'environ 13 500 Pa.s. η' et η'' sont définies de la façon suivante :

$$h'=\frac{G''(w)}{w} \text{ et } h''=\frac{G'(w)}{w} \qquad (6.\ 4)$$

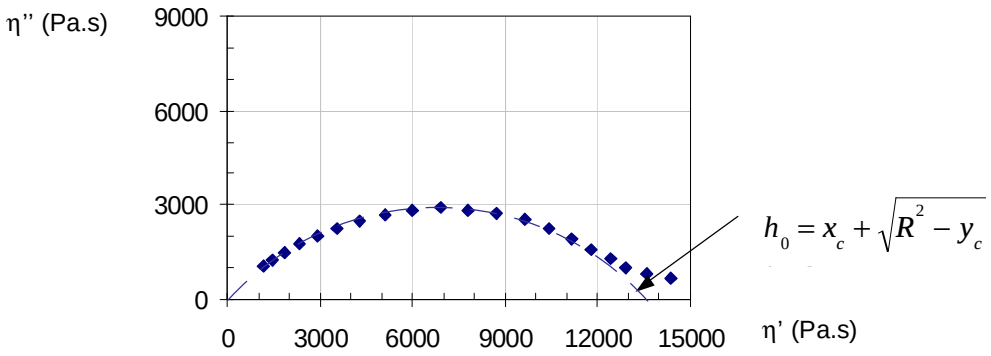


Figure 6. 14 : Détermination de la viscosité limite à 350°C par la représentation graphique du diagramme Cole-Cole (η'' en fonction η') à partir des mesures du rhéomètre DSR du PEEK.

La même démarche a été adoptée à partir de la courbe maîtresse de la Figure 6. 2 pour avoir une estimation de la viscosité limite η_0 à 380°C, bien qu'il manque quelques points à basses fréquences. La viscosité $\eta^*(\omega)$ est représentée sur la Figure 6. 15. Les points expérimentaux ajustés par le modèle de Cross (τ_c=0.39 et n=-0.53) donnent ainsi une viscosité limite η_0 de 6800 Pa.s.

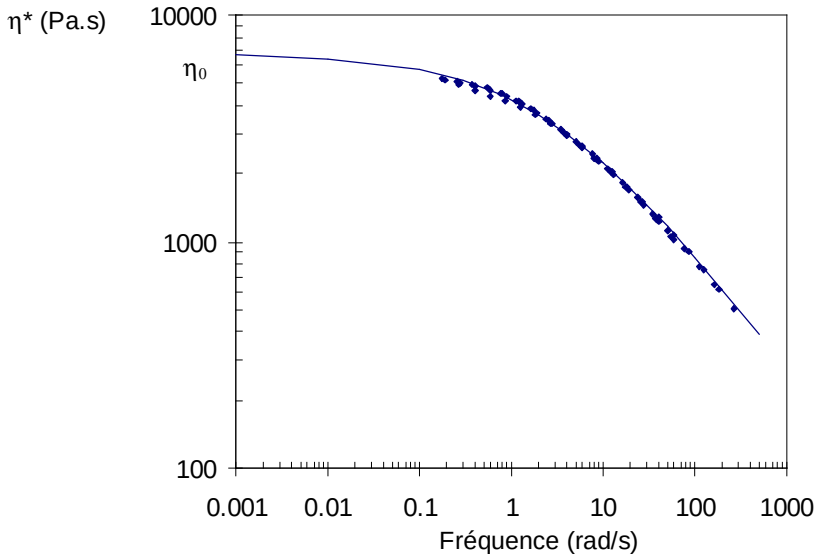


Figure 6. 15 : Représentation de la viscosité complexe η^* de la courbe maîtresse du PEEK réalisée à 380°C sur l'ARES (Figure 6. 2).

Connaissant l'énergie d'activation du polymère déterminée dans le paragraphe 6.1, on peut estimer la viscosité limite η_0 pour n'importe quelle température en supposant que le processus est arrhénien, Figure 6. 16 :

$$ln(h_0) = ln\,A + \frac{E_a}{RT} \qquad (6.\,5)$$

où la viscosité de référence est de 13000 Pa.s à 350°C. La viscosité à 380°C est proche de celle déterminée à partir de la courbe maîtresse.

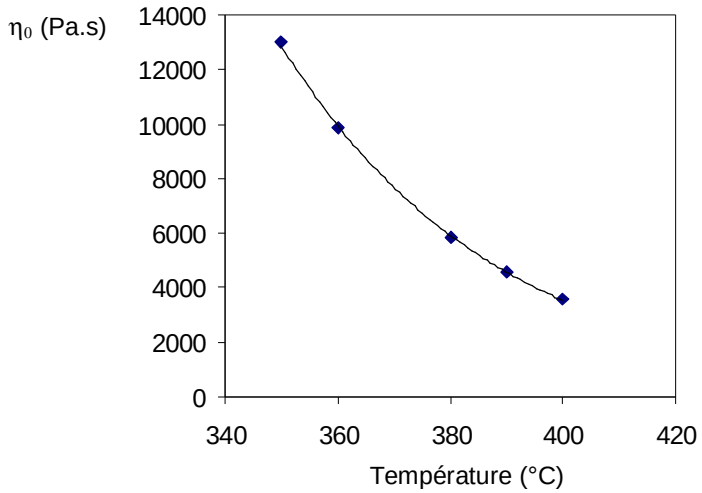


Figure 6. 16 : Variation de la viscosité limite η_0 en fonction de la température

6.4.1.2 Cas du sulfure de polyphénylène (PPS)

La viscosité complexe représentée sur la Figure 6. 17, permet de déterminer la viscosité limite vers les basses fréquences. La ligne de cette figure est juste un guide pour les yeux. Nous n'avons pas cherché à utiliser un modèle pour simuler la viscosité en fonction de la fréquence, puisqu'il manque des points expérimentaux vers les hautes fréquences. On peut néanmoins estimer la viscosité limite η_0 à 420 Pa.s à 280°C. Connaissant l'énergie d'activation thermique de la mobilité des chaînes de PPS, on peut définir la viscosité en fonction de la température, Figure 6. 18.

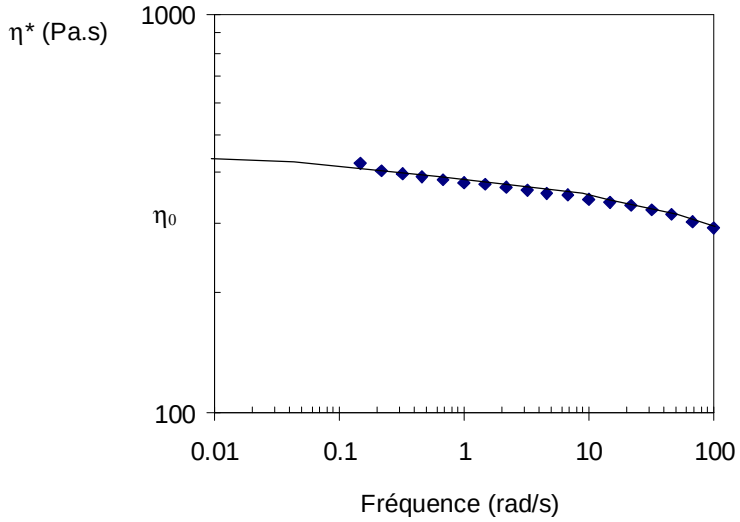


Figure 6. 17 : Viscosité complexe du PPS à 280°C (analogue à la Figure 6. 12)

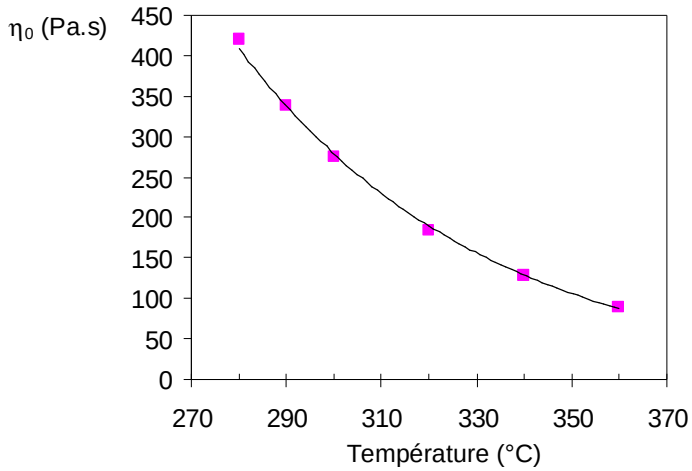


Figure 6. 18 : Evolution de la viscosité du PPS en fonction de la température

6.4.2 Détermination de la complaisance élastique limite J_e^0

J_e^0, complaisance élastique limite, définie par l'équation 1.20, reflète l'élasticité résiduelle interne de la macromolécule due à l'existence d'une configuration d'équilibre en pelote dans des conditions données de température[220]. Elle correspond à l'inverse de l'intersection des pentes 1 et 2 des modules à G'' et G' à basses fréquences. On peut également déterminer cette constante à partir des essais de fluage. Cette méthode semble mieux adaptée, car il nous manque des valeurs des modules G' et G'' à basses fréquences pour atteindre les pentes 1 et 2. A partir des expériences de fluage sur le PEEK, J_e^0 est alors la valeur du plateau de $J_r(t)$ aux hautes fréquences. La valeur obtenue pour le PEEK est de $2{,}99 \times 10^{-4}$ Pa^{-1}.

6.5 DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE RELAXATION

L'objectif de ce paragraphe est d'obtenir une estimation des temps de relaxation associés au PEEK. Il est important de rappeler que le polymère étudié est très polydisperse. Ce qui élargit fortement la distribution des temps de relaxation et on ne peut pas déterminer un temps de reptation unique directement à partir des valeurs de rhéologie, puisque chaque longueur de chaîne possède son propre spectre de temps de relaxation.

6.5.1 Utilisation du modèle simple de Maxwell généralisé

Pour simuler le comportement rhéologique du PEEK dans la zone terminale, nous avons utilisé un modèle de Maxwell généralisé (cf. § 1.2.3.3). La Figure 6. 19 montre le bon accord des valeurs simulées à partir de ce modèle en utilisant la distribution des temps de relaxation présenté sur la Figure 6. 20 par rapport aux résultats expérimentaux des modules G' et G'' du PEEK à 350°C (Figure 6. 9).

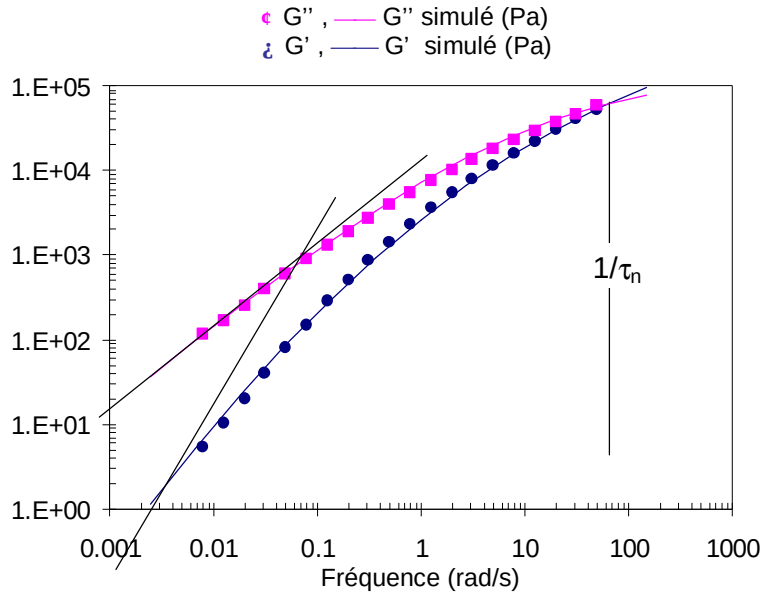


Figure 6. 19 : Superposition des modules de conservation et de perte G' et G'' expérimentaux du PEEK à 350°C (Figure 6. 9) et des valeurs simulées à partir du modèle de Maxwell généralisé à partir de la distribution des temps de relaxations de la Figure 6. 20.

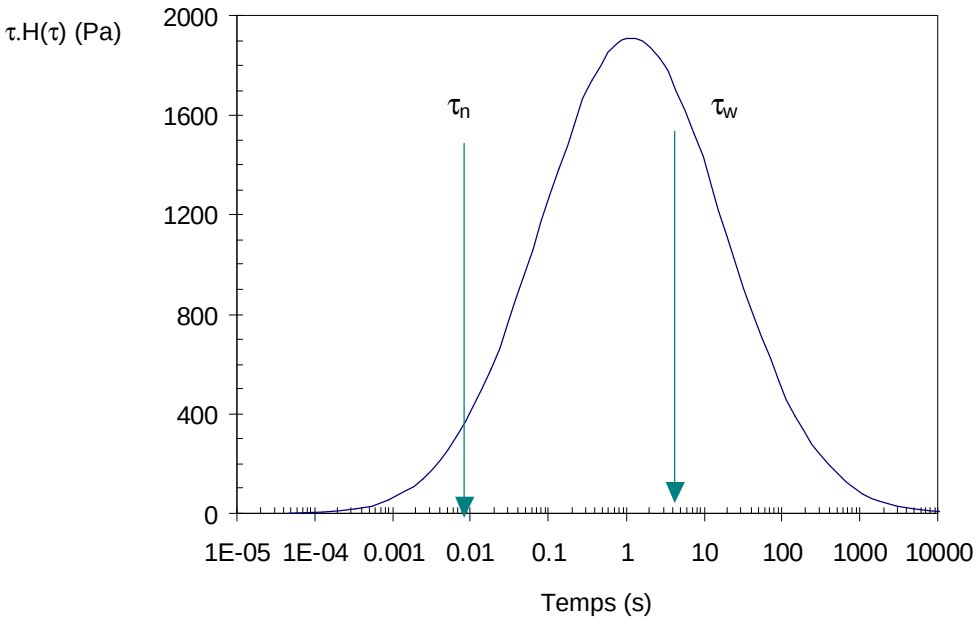


Figure 6. 20 : Distribution des temps de relaxation utilisée dans le modèle de Maxwell généralisé pour simuler les modules G' et G'' du PEEK à 350°C (Figure 6. 9)

Le temps τ_n, défini par l'équation (1.20), est associé au mouvement des chaînes les plus courtes. Il correspond à l'inverse de la fréquence obtenue pour l'intersection des modules G' et G''. L'intersection à 350°C (Figure 6. 9) a lieu à une fréquence de 80 rad/s, soit un τ_n de 0.01s. Le temps τ_w, défini par l'équation (1.21), est associé au mouvement des chaînes les plus longues. Le temps τ_w est l'inverse de la fréquence obtenue pour l'intersection des pentes

1 et 2 déduites des modules G' et G'' à basses fréquences. La détermination de τ_w à partir de la Figure 6. 19 manque de précision puisque la pente 2 n'est pas atteinte aux basses fréquences. Le temps τ_w peut également être calculé à partir de la relation suivante :

$$\frac{1}{t_w} = \frac{1}{h_0 J_e^0} \qquad (6.\ 6)$$

Les expériences de fluage ont permis de déterminer la viscosité limite η_0 et la complaisance élastique limite, J_e^0. On en déduit que τ_w est égale à 4 secondes à 350°C. Grâce à l'énergie d'activation du polymère, on peut déterminer les deux temps caractéristiques sur une large gamme de température, Figure 6. 21. Il faut remarquer qu'on retrouve un τ_n de l'ordre 5 ms à 380°C soit une fréquence de l'ordre de 200 rad/s, ce qui est en accord avec l'intersection obtenue sur la courbe maîtresse à cette température (Figure 6. 2).

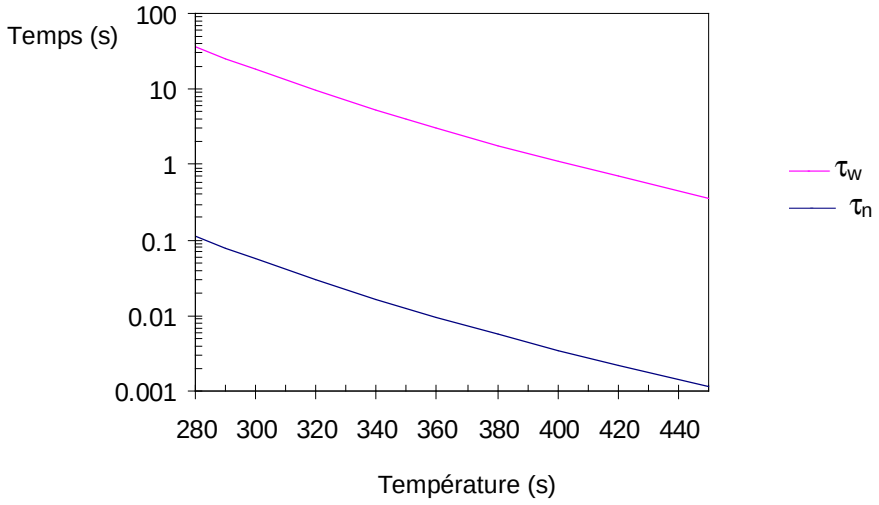


Figure 6. 21: Variations des temps de relaxations τ_n et τ_w en fonction de la température dans le cas du PEEK

Le rapport de τ_w sur τ_n, défini comme l'indice de polymolécularité en temps de relaxation donne une indication sur la largeur de la distribution. Dans notre cas, le rapport I_p^t est de 310.

Dans le cas du sulfure de polyphénylène (PPS), il est difficile d'évaluer les temps τ_n et τ_w. En effet, la gamme de fréquence balayée n'est pas suffisante pour obtenir l'ensemble de la zone terminale, Figure 6. 12. L'intersection des modules G' et G' à 280°C pour le PPS, reliée au temps τ_n intervient pour des fréquences bien supérieures à 100 rad/s. τ_n est donc largement inférieur à 10^{-3} s. La détermination de τ_w est soumise à une large erreur, car la pente 2 n'est pas atteinte sur la Figure 6. 12. Nous avons néanmoins estimé la position de la pente. Le temps de relaxation terminal τ_w est alors estimé à 5s en supposant l'intersection des pentes 1 et 2 à 0.2 rad/s.

Estimation des valeurs du plateau caouchoutique et de la masse entre enchevêtrements

La valeur du plateau caoutchoutique du PEEK a été estimé à environ 1 MPa à partir de la relation suivante :

$$G_N^0 \approx \frac{h_0}{t_w} \approx h_0 w_c \qquad (6.\ 7)$$

La masse entre enchevêtrements du PEEK, Me est évaluée à 5000 g/mol par la relation :

$$G_N^0 = \frac{rRT}{M_e} \qquad (6.\ 8)$$

6.6 COMPARAISON DES COURBES EXPERIMENTALES AVEC LES COURBES SIMULEES A L'AIDE DE MODELES MOLECULAIRES

Nous avons également utilisé le logiciel « Rheomod », développé par le laboratoire LPMI de l'université de Pau et des pays de l'Adour et commercialisé par Rheometrics[219]. Ce logiciel permet d'obtenir le comportement rhéologique d'un polymère linéaire connaissant sa distribution de masses molaires et ses propriétés moléculaires à partir des concepts de la dynamique moléculaire. Il s'appuie sur le concept de double reptation de Des Cloiseaux . Les contraintes topologiques latérales peuvent disparaître sous l'effet de la diffusion des chaînes environnantes. Le temps de relaxation terminal est défini par la moyenne harmonique du temps de reptation pur d'un chaîne et du temps de renouvellement du tube dans un environnement polymoléculaire. La Figure 6. 22 représente la comparaison du comportement rhéologique simulé et les points expérimentaux.

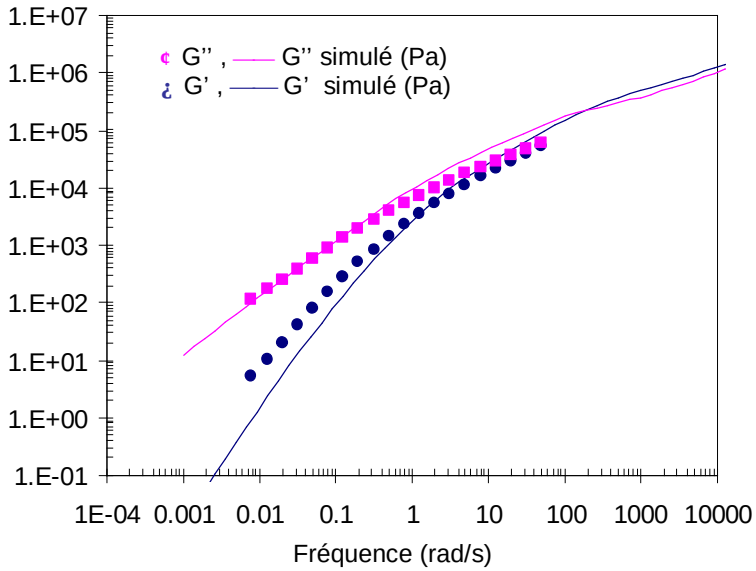


Figure 6. 22 : Comparaison du comportement rhéologique simulé à partir à partir des concepts de dynamique moléculaire et expérimental pour le PEEK à 350°C.

Les paramètres utilisés dans la simulations sont les suivants : $\tau_0 = 10^{-6}$ s où τ_0 est le temps de relaxation élémentaire et G_N^0 correspond à 1 MPa (et Me=5000 g/mol) pour un M_w de 40 000 g/mol et une polydispersité de 3.

6.7 CONCLUSIONS

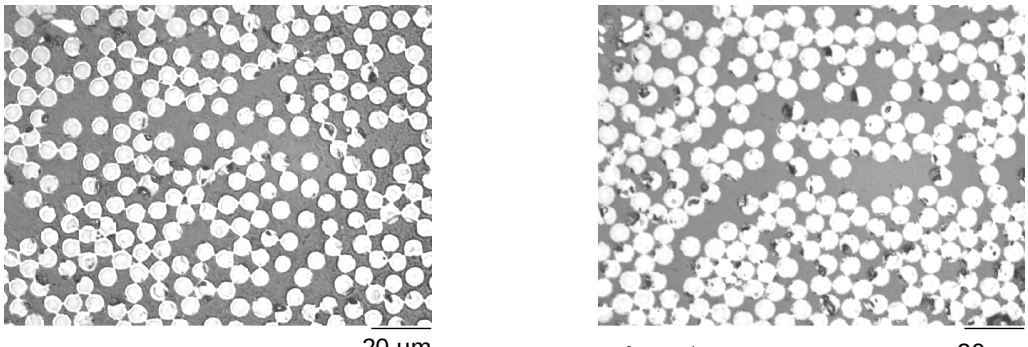
Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement rhéologique des deux polymères semi-cristallins étudiés, le poly-éther-éther-cétone (PEEK) et le sulfure de polyphénylène (PPS). Ce sont des matériaux complexes à étudier du fait de la forte polydispersité des produits utilisés et des hautes températures nécessaires pour les fondre, d'où la nécessité de travailler sous azote. On observe un comportement très différent entre le PEEK et le PPS. La viscosité du PEEK étant beaucoup plus forte que celle du PPS. Les gammes d'utilisation des appareils et le phénomène de cristallisation limitent la fenêtre d'exploration en fréquence et en température. Néanmoins, nous avons pu déterminer l'énergie d'activation thermique de la mobilité des chaînes. Nous avons également pu estimer les temps de relaxations extrêmes (τ_n et τ_w) dans le cas du PEEK. $\tau_{n\ PEEK}$ est de l'ordre de 0.01 s. Pour le cas du PPS, nous n'avons pu avoir une estimation précise de ces deux temps. On a constaté tout de même que $\tau_{n\ PPS}$ est largement inférieur à $\tau_{n\ PEEK}$. Les temps de relaxations des chaînes les plus courtes sont donc très largement inférieurs à la seconde. En revanche les temps associés aux chaînes les plus longues sont de l'ordre de 4 et 5 secondes respectivement pour le PEEK et le PPS.

CHAPITRE VII

7. MODELISATION ET DISCUSSION

7.1 INTRODUCTION

Les chapitres précédents ont mis en évidence que la variation des paramètres procédé comme les températures des fours (haut, bas, IR), le temps de maintien du four IR, la pression avait une influence importante, d'une part, sur les énergies d'adhésion mesurées et, d'autre part, sur les profils thermiques mesurés. L'objet de ce chapitre est de corréler ces résultats pour cerner l'origine de ces différences. Contrairement aux différents auteurs[119,125] cités dans le chapitre 2, les phénomènes sur lesquels nous nous concentrons sont l'interdiffusion et la cristallisation. Nous ne considérons pas les problèmes de temps de mise en contact. Ceci est justifié par la faible rugosité de nos échantillons. D'autre part, les coupes de deux échantillons ayant des énergies d'adhésion mesurées très différentes ne présentent aucun signe décelable de porosités à l'interface, Figure 7. 1.



(a) (b)

Figure 7. 1: Coupes d'interface de soudure d'échantillons ayant des énergies d'adhésion très différentes (a) $G_{IC} \approx 3000$ J/m², conditions d'essais : $T_{\text{four IR}} = 760$°C, $T_{\text{four côtés}} = 290$°C, $t_{\text{maintien four IR}} = 5$ s; (b) $G_{IC} \approx 200$ J/m², $T_{\text{four IR}} = 760$°C, $T_{\text{four côtés}} = 250$°C, $t_{\text{maintien four IR}} = 4$ s.

Sur cette figure, l'interface qui a totalement disparu est située au milieu de chaque cliché. Ceci valide l'hypothèse de mise en contact, souvent associée aux problèmes de porosités, n'est pas à l'origine des écarts d'énergie d'adhésion. L'explication provient plutôt directement des mécanismes liés à l'adhésion : l'interdiffusion et la cristallisation.

Dans un premier temps, nous montrerons la contribution de la cristallisation dans le phénomène d'adhésion. Nous expliquerons ensuite la modélisation thermique utilisée et validée expérimentalement. Celle-ci incorpore également le phénomène de cristallisation et permet de mieux comprendre les résultats d'adhésion. Ceci nous permet alors de représenter une fenêtre de soudabilité des thermoplastiques semi-cristallins et de leurs composites associés.

7.2 ROLE DE LA CRISTALLISATION DANS LE PHENOMENE D'ADHESION

Afin d'expliquer de manière précise le rôle de la cristallisation, nous nous sommes un peu écartés des conditions du chapitre 4 où les éprouvettes ont été réalisées pour des temps courts. Ainsi, nous souhaitions savoir s'il est possible d'atteindre des énergies d'adhésion importante pour des temps longs dans la zone de fusion, mais sans la dépasser. Des échantillons de PEEK de 1 mm ont été placés en contact dans un moule sous pression dans un four sous argon, afin d'éviter leur oxydation. La pression est appliquée et contrôlée par un serrage à l'aide d'une clé dynamométrique. La Figure 7. 2 montre qu'il est possible de souder des échantillons du polymère semi-cristallin PEEK en le fondant partiellement sous une atmosphère non oxydante d'argon. Néanmoins, l'efficacité de la soudure reste faible, le taux de restitution critique d'énergie en mode I, G_{IC} est inférieur à 100 J/m^2 sans défaut apparent comme des porosités à l'interface de soudure et avec des temps de maintien extrêmement longs (1000 heures). Les essais n'ont été réalisés qu'à partir de températures T telles que (Tf - T) < 20°C, d'autant qu'en dessous les chaînes ne sont pas suffisamment mobiles. Au préalable, des essais dans un four classique à 300°C à l'air ont montré non seulement qu'aucune adhésion n'apparaît lorsque deux échantillons de PEEK sont mis en contact, mais ont également révélés une oxydation du polymère caractérisée par un changement de couleur du blanc crème virant au marron foncé sur des durées d'une soixantaine d'heures. Le cœur du matériau semble néanmoins beaucoup moins atteint par l'oxydation.

Ces expériences révèlent parfaitement le rôle de la cristallisation. Dans ce domaine de température, une compétition entre les mécanismes de cristallisation et d'interdiffusion a lieu. Les structures cristallines se réorganisent ; en effet lorsque le temps de recuit à 340°C augmente de 6 à 1000 heures, le pic de fusion obtenu par DSC est décalé vers des températures plus hautes, Figure 7. 3. Ce type de phénomène a déjà été observé dans la littérature[121,144,152-154]. Ceci résulte de la combinaison des processus de fusion et de recristallisation des morphologies cristallines initiales pour former des lamelles plus parfaites et/ ou plus épaisses. Néanmoins, la mobilité des chaînes de polymère PEEK est réduite, puisqu'une partie des chaînes reste bloquée dans les parties cristallines et ne participe pas au

processus d'adhésion par interpénétration. Seules les petites chaînes et les bouts de chaînes peuvent traverser l'interface. Les essais conduits également à 348°C dans le four sous argon montrent qu'on atteint probablement une saturation en terme d'énergie d'adhésion autour d'une centaine de joules par m^2. Ce qui reste tout de même relativement faible par rapport au G_{Ic} du matériau massif. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas du composite renforcé de fibres de carbone. Le phénomène de fusion s'étend sur une gamme de température de plusieurs dizaines de degrés comme le montre les courbes de DSC. A 348°C, on reste toujours dans le domaine de la fusion, c'est-à-dire que l'énergie apportée n'est pas suffisante pour détruire toutes les sphérolites.

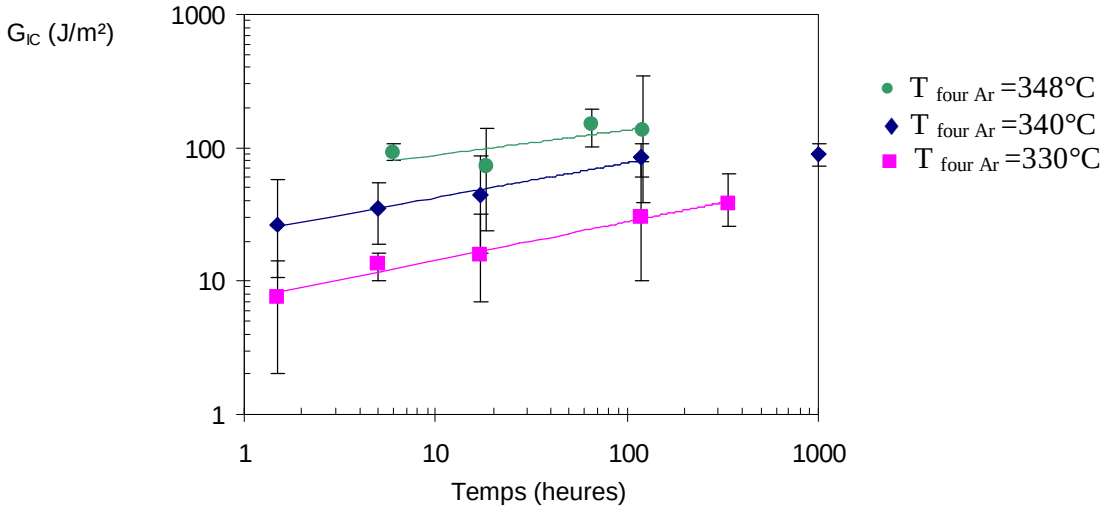


Figure 7. 2: Taux de restitution critique d'énergie en mode I (G_{IC} en J/m^2) en fonction du temps de maintien d'échantillons de PEEK de 1 mm d'épaisseur dans un four argon en isotherme

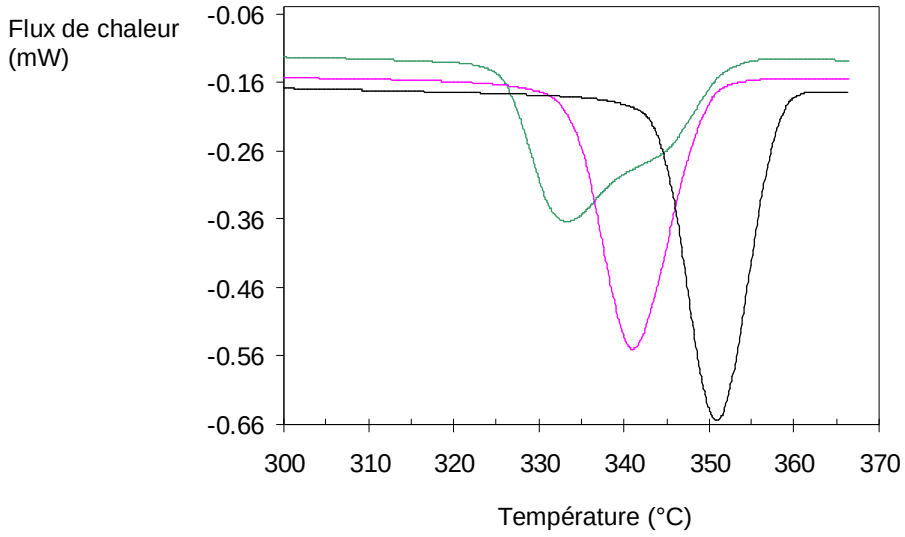


Figure 7. 3: Courbes DSC des échantillons maintenu à 340°C pendant 6, 63 et 1000 heures

On peut supposer que cette énergie de saturation correspond à la contribution de l'énergie d'adhésion des plus petites chaînes puisqu'elles sont plus libres et mobiles et se réorganisent moins facilement en parties cristallines (destruction plus facile) contrairement aux longues chaînes. Des essais ont été réalisés dans le four argon en imposant une température de consigne de 355°C, les éprouvettes ont été sorties avant que la valeur de consigne ne soit atteinte mais en dépassant quand même la température de fusion. Ces échantillons présentent une énergie d'adhésion correspondant au matériau massif, puisque, lors de l'essai de clivage, la fracture ne se propage pas à l'interface mais dans le matériau. Ces essais montrent qu'une fusion totale des parties cristallines est un pré-requis indispensable pour obtenir une réparation totale de l'interface d'échantillons de PEEK. La destruction d'une majorité des sphérolites permet ainsi de libérer les grandes chaînes qui sont celles qui contribuent à renforcer une interface. Dans le cas du polystyrène, il a été montré que les grandes chaînes pénètrent sur une distance de 3 à 5 fois Ne (nombre de monomères entre enchevêtrements) de l'autre côté de l'interface pour établir un lien fort dans le réseau enchevêtré opposé [99]. Cette remarque faite dans le cas d'essais à des temps longs est également valable dans le cas d'essais avec des temps plus courts. Les profils de température expérimentaux et simulées dans le cas des essais réalisés aux temps courts confirment également la nécessité de détruire les sphérolites pour souder des polymères semi-cristallins (§ paragraphe 7.5).

7.3 ROLE DE LA RECRISTALLISATION DEPUIS L'ETAT FONDU DANS LE PHENOMENE D'ADHESION

Le paragraphe précédent a donc montré qu'une quantité suffisamment importante de chaînes doit être libérée par fusion pour pouvoir interdiffuser correctement. Lorsque la mise en contact des deux échantillons est retardée, nous avons observé également aussi bien dans le cas des polymères semi-cristallins que pour leurs composites associés une chute marquée du taux de restitution d'énergie critique en mode I (Figure 4.13 à 4.17). Nous pouvons faire l'analogie avec le cas précédent, c'est-à-dire que l'énergie d'adhésion chute car les chaînes sont bloquées lorsque la cristallisation depuis l'état fondu apparaît. Les mesures réalisées avec les thermocouples dans le cas du PEEK et du PA12 viennent confirmer cette explication. La Figure 7. 4 et la Figure 7. 5 présentent la superposition de la température d'interface mesurée et les mesures d'adhésion lorsque l'application de la pression est retardée. Pour les deux matériaux semi-cristallins, la chute d'énergie d'adhésion mesurée correspond au moment d'apparition de la cristallisation, repérée par la libération de l'énergie qui induit un léger plateau sur le profil de refroidissement. Les énergies d'adhésion mesurées pour les éprouvettes fabriquées avec un retard de l'application de la pression supérieur à la fin du plateau de cristallisation deviennent négligeables puis nulles.

A ce stade, on voit que les phénomènes considérés (interdiffusion et cristallisation) dépendent fortement de l'histoire thermique de l'interface. Il est donc nécessaire de bien maîtriser la thermique du procédé, qui inclut la cristallisation pour pouvoir prédire son moment d'apparition.

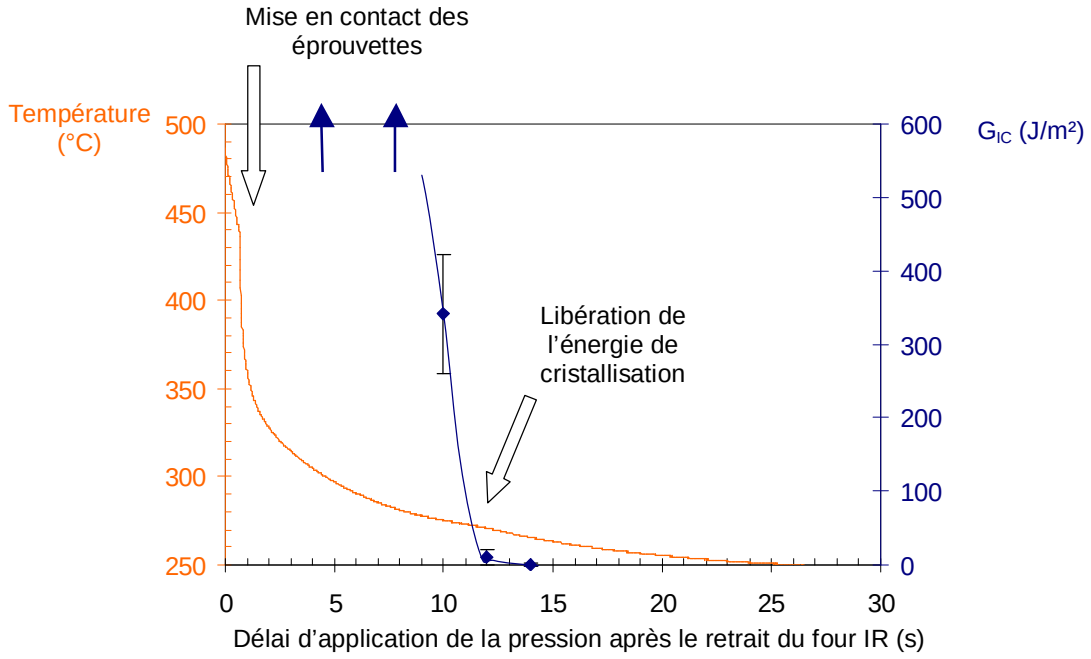


Figure 7. 4: Superposition de la courbe de refroidissement de l'interface de deux échantillons de PEEK d'un millimètre enregistrée par un thermocouple ($T_{four\ IR}$ = 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 5s, $T_{fours\ côtés}$= 250°C) et de l'évolution du taux critique de restitution d'énergie en mode I en fonction du temps avant l'application de la pression après le retrait du four IR dans les mêmes conditions

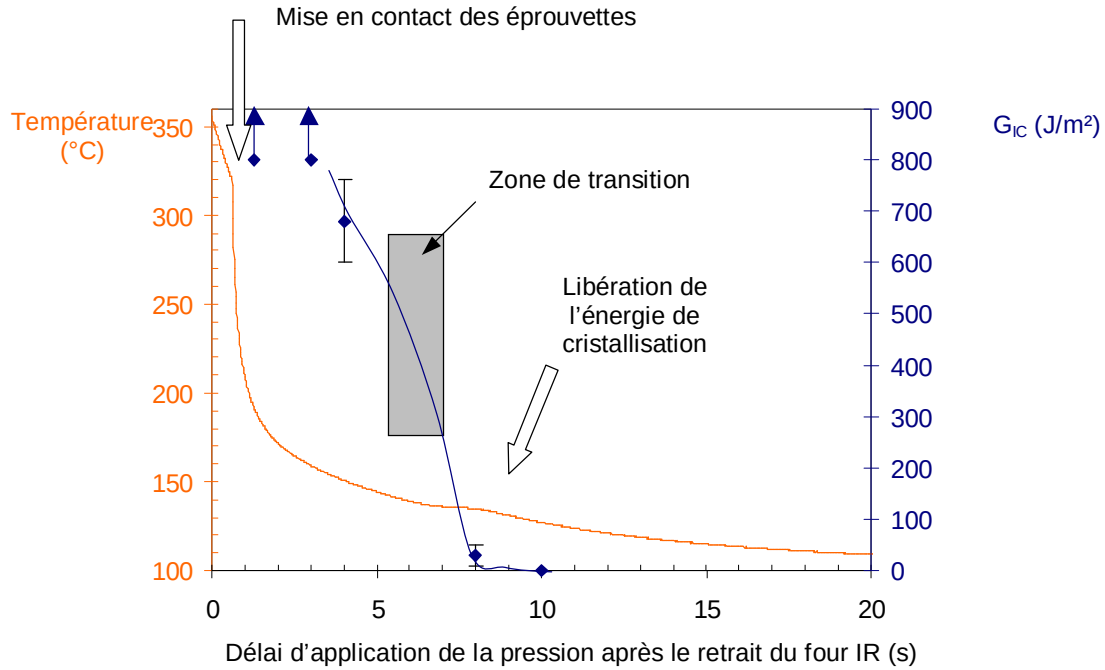


Figure 7. 5: Superposition de la courbe de refroidissement du PA12 enregistrée par un thermocouple à l'interface ($T_{four\ IR}$ = 630°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 5 s, $T_{fours\ côtés}$= 250°C) et de l'évolution du taux critique de restitution d'énergie en mode I en fonction du temps avant l'application de la pression après le retrait du four IR dans les mêmes conditions

7.4 MODELISATION THERMIQUE

Dans ce paragraphe, la résolution du problème thermique en fonction du temps est décrite et en particulier la manière dont nous avons prise en compte le phénomène de cristallisation. La modélisation thermique est ensuite validée à l'aide de mesures expérimentales avant de l'appliquer pour modéliser le cas du soudage.

7.4.1 Géométrie du problème

L'objectif est de modéliser le comportement thermique dans un premier temps de la surface d'échantillons à souder de polymère (PEEK, PPS, PA12) ou de composites puis de l'interface de soudure. Afin de valider les modèles thermiques utilisés, nous nous sommes également intéressés au refroidissement des mêmes échantillons après le passage du four IR. Ces échantillons sont soit directement collés sur une plaque d'aluminium, soit collés à l'aide d'un adhésif double face sur une plaque en cuivre. Ce même adhésif est également utilisé lors du soudage. Pour toutes les situations expliquées précédemment, nous considérons uniquement l'échantillon dans notre simulation. La présence de l'adhésif et la plaque de support de l'échantillon sont intégrées dans les conditions aux limites de face inférieure. Dans le cas du soudage, on ne considère qu'une moitié d'éprouvette grâce à la symétrie du problème. Le contact entre les deux éprouvettes est également pris en compte dans la condition aux limites de la face supérieure. Nous considérons également que la température est la même suivant la longueur de l'échantillon. Ainsi le problème est réduit à deux dimensions. La géométrie du problème devient très simple et se réduit donc à un rectangle de longueur w correspondant à la largeur de l'échantillon et de largeur e correspondant à l'épaisseur de l'échantillon, Figure 7. 6. L'épaisseur est de 1 mm dans le cas du polymère simple et de 0.18 ou 0.28 mm dans le cas du composite.

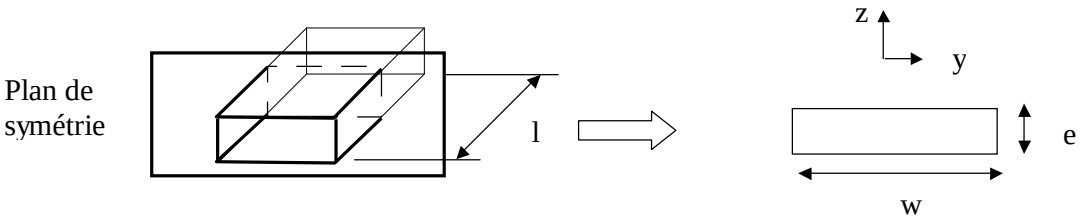


Figure 7. 6 : Géométrie utilisée pour la simulation du refroidissement simple et du soudage

7.4.2 Mise en équations du problème

7.4.2.1 Approche simplifiée

Dans une première approche, l'équation simple de la thermique a été utilisée pour modéliser le comportement du matériau :

$$r(T)C_p(T)\frac{dT}{dt}=div\left(k(T)\vec{\nabla}T\right) \qquad (7.\ 1)$$

où ρ(T), densité du matériau (kg/m^{-3})

C_p (T),chaleur spécifique du matériau (KJ.g^{-1}.K^{-1})

k (T), conductivité thermique du matériau (W.m^{-1}.K^{-1})

L'équation (7. 1) s'écrit dans le cas d'un problème réduit à une dimension :

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{k}{rC_p}\frac{\partial^2 T}{\partial^2 z}=a\frac{\partial^2 T}{\partial^2 z} \qquad (7.\ 2)$$

où a est la diffusivité thermique (m^2.s^{-1})

7.4.2.2 Modèle avec prise en compte de la cristallisation

Un modèle plus complet a été utilisé pour prendre en compte le phénomène de cristallisation. Ainsi, un nouveau terme a été ajouté dans l'équation (7. 1) pour prendre en compte l'énergie consommée et dissipée lors de la cristallisation. L'équation à résoudre s'écrit donc :

$$rC_p\frac{\partial T}{\partial t}=div\left(k\vec{\nabla}T\right)-\frac{\partial h_c}{\partial t} \qquad (7.\ 3)$$

où $\frac{\partial h_c}{\partial t}$ est l'énergie consommée ou libérée par le système lors de la fusion ou la cristallisation.

Il faut donc connaître à chaque moment l'énergie apportée ou libérée par le système en fonction de l'état de cristallisation. Ce terme peut être écrit de la façon suivante :

$$\frac{\partial h_c}{\partial t} = r(X_c)H_{lf}X_c^{max}\frac{\partial X_c(T,t)}{\partial t} \qquad (7.\ 4)$$

où ρ(X_c), est la densité du matériau, fonction du taux de cristallisation,

H_{lf} la chaleur latente de fusion,

X_c^{max} est le taux maximal de cristallisation qui peut être atteint,

X_c(T,t) est le taux de cristallisation relatif à l'instant t et à la température T

Dans le cas du composite, on ajoute également un coefficient dans l'équation (7. 4) correspondant au taux en masse de matrice comprise dans le composite (soit $X_{matrice}$=0.32 dans notre cas).

A ce stade, on voit qu'il manque une autre équation définissant le taux de cristallisation à tout instant t. Le comportement est différent lors de la fusion et lors de la cristallisation depuis l'état fondu. Nous avons décrit la fusion à l'aide d'une équation simple exprimée avec la fonction erreur de la forme suivante :

$$X(T)=\frac{1}{2}\left(1-erf\left(\frac{T-T_f-\Delta T}{\Delta T}\right)\right) \qquad (7.\ 5)$$

où T_f, température de fusion du polymère et T sont exprimées en °C,

ΔT, déterminé par DSC est de l'ordre de 10°C

La description de l'état d'avancement de la cristallisation est décrite dans le paragraphe suivant.

7.4.2.3 Cinétique de cristallisation lors de refroidissements rapides

Une loi de type Avrami (Equation 2.4) a été utilisée pour modéliser l'évolution de la cristallisation en fonction du temps :

$$X_c(T,t)=1-exp\left(-K(T)t_c^n\right) \text{ avec } K(T)=K_0\,exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad (7.\ 6)$$

où E_a est l'énergie d'activation du phénomène,

n est l'exposant d'Avrami,

t_c le temps à partir duquel le polymère cristallise.

Cette expression mathématique présente l'avantage d'être relativement simple. Il est à noter que l'application d'un modèle de type Ozawa[58] est rendu difficile d'un point de vue numérique. En effet, l'interdépendance de la température et de sa dérivée rend la convergence de l'algorithme de Newton-Raphson souvent chaotique. Ce problème a déjà été mentionné dans la littérature[221]. L'avantage de la modélisation en temps d'Avrami est qu'elle permet de s'affranchir de ces problèmes puisqu'il n'y a pas de couplage de la température avec sa dérivée.

Les coefficients de l'équation (7. 6) ont été déterminés en ajustant les profils de refroidissement expérimentaux obtenus grâce au pyromètre après chauffage de l'échantillon par la source infrarouge. Ils sont répertoriés dans le Tableau 7. 1. On peut remarquer également que la valeur de l'énergie d'activation E_a est inférieure à celle obtenue en isothermes par Bas[169,170], 2500 kJ/mol.

K_0	10^{30}
E_a (J/mol)	285 000
n	2.6

Tableau 7. 1: Coefficient de l'équation de type Avrami obtenu à l'aide de mesures pyrométriques pour le PEEK

La Figure 7. 7 montre que l'équation (7. 6) de type Avrami en utilisant les coefficients du Tableau 7. 1 permet de prédire correctement le moment d'apparition du maximum de la cristallisation visualisé par l'accident dans le profil de refroidissement. De plus, l'évolution du

pourcentage relatif de cristallisation par cette même équation est en bon accord avec celle déduite du changement de niveau de teinte enregistré. La valeur de K(T) de l'équation (7. 6) est calculée à partir du profil de refroidissement. Le temps est initialisé par rapport au moment du début de refroidissement, c'est-à-dire lorsque le four IR est retiré et le polymère fondu.

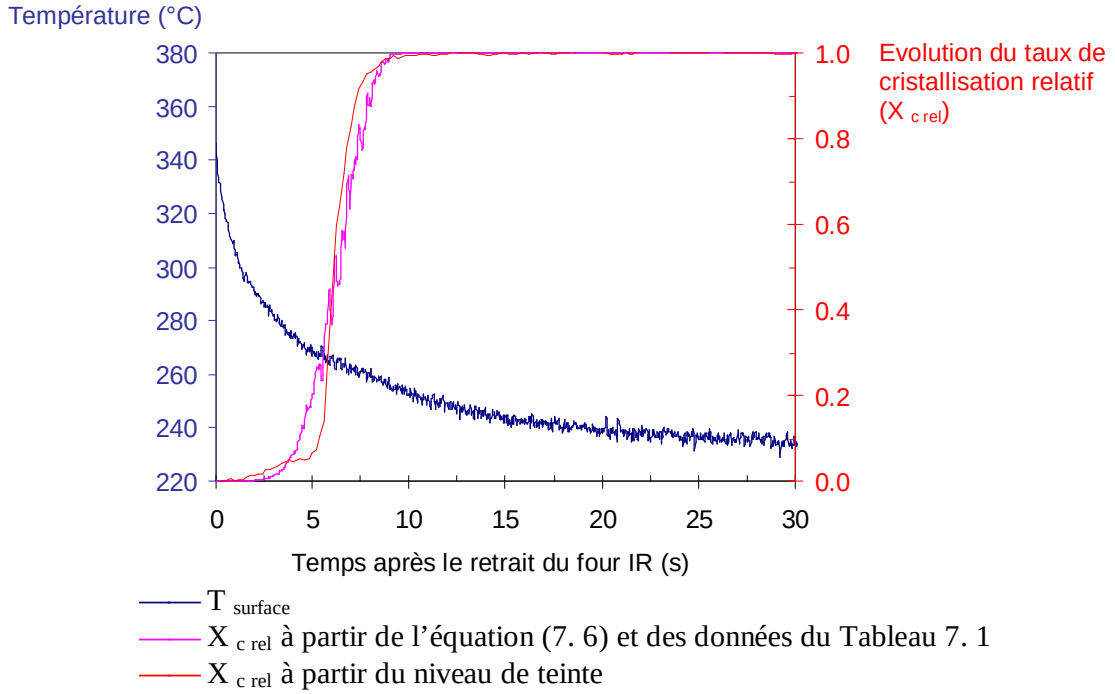


Figure 7. 7 : Comparaison de l'évolution du taux de cristallisation relatif déduite du profil de refroidissement à partir de l'équation (7. 6) et des données du Tableau 7. 1 et de celle obtenue à partir du niveau de teinte ; conditions d'essais : $T_{four\ IR}$=760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=6.4s, $T_{four\ bas}$=250°C

7.4.2.4 Méthodes de résolution

Dans un premier temps, nous avons utilisé un programme développé à l'ONERA qui résout l'équation de la chaleur (Equation (7. 2)) sans prendre en compte la cristallisation en une dimension par une méthode implicite par différence finie. Cette première approche peut être justifiée en supposant que les pertes latérales sont minimales. Elle permet d'obtenir la température en tous points de l'épaisseur et à tout instant t et d'établir ainsi les profils de température de la surface à souder puis de l'interface.

Pour résoudre l'équation (7. 3) incorporant la cristallisation en deux dimensions, un code de calcul par éléments finis commercial, FlexPDe a été utilisé. Les éléments utilisés sont des éléments de type P2, c'est-à-dire que ce sont des triangles constitués de 6 nœuds, les trois sommets et les milieux de chaque arrêtes. Le logiciel maille automatiquement l'échantillon et le maillage s'adapte au cours du temps pour minimiser l'erreur, Figure 7. 8.

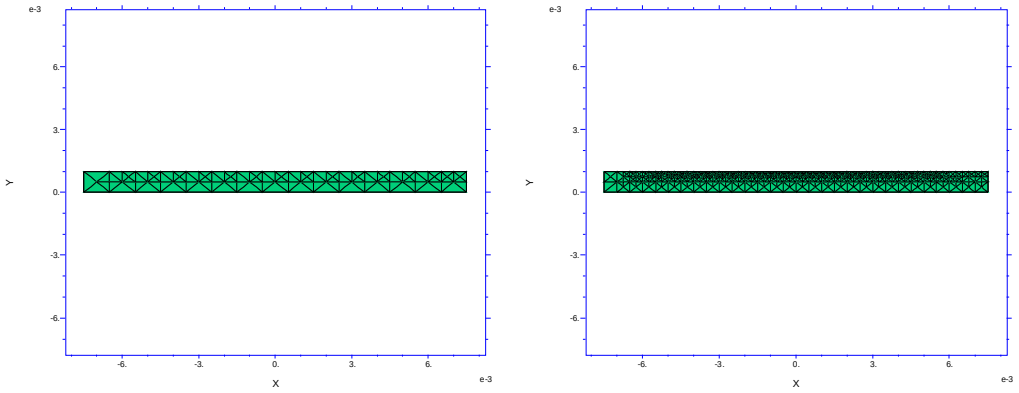


Figure 7. 8 : Evolution du maillage au cours du temps lorsqu'on prend en compte le phénomène de cristallisation

7.4.3 Conditions aux limites

Les différentes types de configurations conduisent à des conditions aux limites différentes.

7.4.3.1 Cas d'un échantillon collé directement sur l'aluminium, chauffé par le four IR puis refroidi naturellement

Les conditions aux limites appliquées et expliquées sur la Figure 7. 9, sont les suivantes :

- Le côté en contact avec la plaque d'aluminium subit une condition de Dirichlet, c'est-à-dire que la température est imposée par la température de la plaque :

$$T(0,x)=T_{\text{plaque aluminium}} \qquad (7.\ 7)$$

- Pour les faces de l'échantillon perpendiculaires à la plaque, la conditions aux limites correspond à la convection naturelle et s'écrit donc :

$$-k\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)(-l/2,z)_{0\le z\le h}=h_{air}\left(T-T_{amb}\right) \text{ et } -k\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)(l/2,z)_{0\le z\le h}=h_{air}\left(T-T_{amb}\right) \qquad (7.\ 8)$$

- Lorsque le four IR n'est pas en face de l'échantillon, la condition aux limites en surface est la combinaison de la convection naturelle et du flux émis par le matériau :

$$-k\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)(x,h)=e_1 s\left(T_{surface}^4-T_{amb}^4\right)+h_{air}\left(T_{surface}-T_{amb}\right) \qquad (7.\ 9)$$

où ε_1 est l'emissivité du matériau,

σ est la constante de Boltzmann (σ = 5.669 x 10-8 $W.m^{-2}.K^{-4}$),

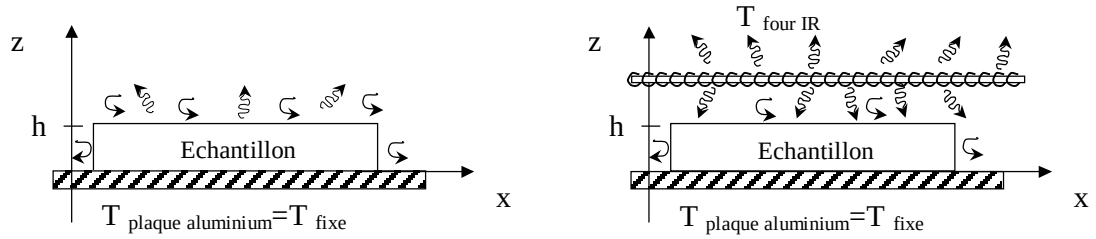
T_{amb} est la température ambiante,

h_{air} est le coefficient d'échange thermique de l'air

- Lorsque le four central est en face de l'échantillon, la condition aux limites en rayonnement à la surface de l'échantillon s'écrit de la manière suivante:

$$-k\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)(x,h)=\frac{e_1 e_2}{e_1+e_2-e_1 e_2}\,s\left(T_{surface}^4-T_{FourIR}^4\right)+h_{air}\left(T_{surface}-T_{amb}\right) \qquad (7.\ 10)$$

où ε_2 est l'emissivité du four IR.



Etape 1 et 3 Etape 2

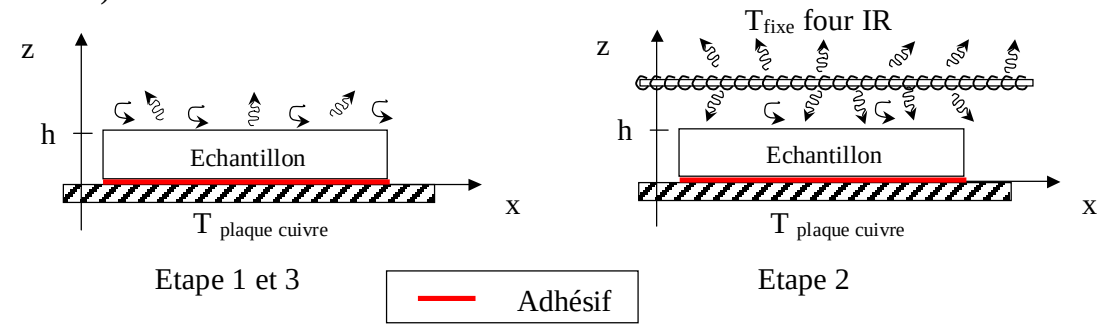
Figure 7. 9 : Représentation schématique des conditions aux limites appliquées au système lors du processus de chauffage du four IR puis du refroidissement pour un échantillon collé directement sur une plaque d'aluminium

7.4.3.2 Cas d'un échantillon collé avec l'adhésif sur le cuivre, chauffé par le four IR puis refroidit naturellement

La Figure 7. 10 représente les conditions aux limites lorsque l'échantillon est collé à la plaque à l'aide d'un adhésif. Les conditions aux limites sur la face supérieure sont les mêmes que dans le cas précédent (Equations (7. 9) et (7. 10)). En revanche, du côté où l'échantillon est scotché sur la plaque de cuivre de température fixe, on suppose un flux de chaleur fixe piloté par la résistance thermique ou conductance de l'adhésif:

$$k\frac{\partial T}{\partial z}(x,e)=\frac{1}{R_{th}^{adhésif}}\left(T-T_{Cu}\right)=C_{adhésif}\left(T-T_{Cu}\right) \qquad (7.\ 11)$$

où $R_{adhésif}$ et $C_{adhésif}$ sont respectivement la résistance (en $W^{-1}.m^2.K$) et la conductance (en $W.m^{-2}.K^{-1}$) de contact de l'adhésif



Etape 1 et 3 Etape 2

Figure 7. 10 : Représentation schématique des conditions aux limites appliquées au système lors du processus de chauffage du four IR puis du refroidissement pour un échantillon collé avec un adhésif double face sur une plaque en cuivre

7.4.3.3 Conditions aux limites pour une éprouvette lors du soudage

Lors du processus de soudage, les deux éprouvettes sont collées sur chacune des plaques avec l'adhésif double face. Les conditions aux limites de la surface supérieure sont modifiées par la présence du four haut de manière suivante :

- Lorsque le four IR n'est pas en vis-à-vis de l'échantillon, elle s'écrit alors :

$$-k\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)(x,h) = e_1 s\left(T_{surface}^4 - T_{plaque}^4\right) + h_{air}\left(T_{surface} - T_{plaque}\right) \qquad (7.\ 12)$$

  où ε_1 est l'émissivité du matériau,

  σ est la constante de Boltzmann (σ = 5.669 x 10-8 $W.m^{-2}.K^{-4}$),

  T_{plaque} est la température de la plaque du four haut (identique à celle du four bas),

  h_{air} est le coefficient d'échange thermique de l'air.

- Lorsque le four central est en face de l'échantillon, la modification de l'équation (7. *10*) intervient uniquement sur le terme convectif qui s'écrit: $h_{air}(T_{surface} - T_{plaque})$.

La condition aux limites de la surface en contact avec l'adhésif est la même que celles du paragraphe précédent (Equation (7. 11)). D'autre part, après application de la pression, on suppose que le flux de chaleur est nul (paroi adiabatique), puisque la température est la même de l'autre côté, Figure 7. 11. La condition aux limites s'écrit à partir de ce temps de la manière suivante :

$$k\frac{\partial T}{\partial z}(x,h) = 0 \qquad (7.\ 13)$$

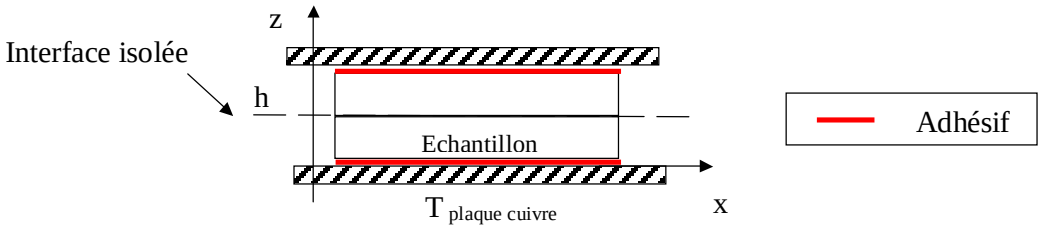


Figure 7. 11: Explication de la condition aux limites sur la face supérieure de l'échantillon après application de la pression

7.4.3.4 Coefficients des conditions aux limites

7.4.3.4.1 Paramètres liés à l'émissivité du four IR

Le four IR est constitué de deux éléments, l'alumine et le fil de platine enroulé sur celle-ci. Les températures des deux matériaux sont différentes. Le platine est chauffé par effet joule et chauffe lui-même l'alumine par conduction et rayonnement. Les deux éléments possèdent des températures différentes (1000°C et 760°C). Mais le rayonnement du platine est supposé négligeable par rapport à celui de l'alumine. Ceci se justifie par une surface de l'alumine bien supérieure à la surface du platine et par une émissivité supérieur de l'alumine par rapport au

platine ($\varepsilon_{alumine}$= 0.7 [222] et $\varepsilon_{platine}$= 0.15 [223]). On suppose que la source IR rayonne comme un corps gris. D'autre part, le facteur de forme de l'échantillon par rapport au four IR peut être considéré égal à 1 après calculs[224]. En effet, l'angle solide de réception de la surface de l'échantillon est maximum.

7.4.3.4.2 Coefficient de transfert thermique de l'air

Dans cette étude, le fluide est l'air et la convection est naturelle. Pour les surfaces horizontales, on peut calculer le coefficient d'échange qui s'écrit :

$$h_{air} = 0.54 * \frac{k_{air}}{L}\left(G_r P_r\right)^{1/4} \qquad (7.\ 14)$$

où L est la dimension caractéristique de la surface, la largeur de nos échantillons dans notre cas (15 mm),

k_{air} est la conductivité thermique de l'air (3.10^{-2} $W.m^{-1}.K^{-1}$)

Gr et Pr sont respectivement le nombre de Grashof et de Prandtl (sans dimension). Le nombre de Prandtl (Pr=μ/d) à 250°C pour l'air dans des conditions de pression et d'humiditié ambiantes est de 0.68. Gr est défini comme le rapport des forces de gravitation sur les forces visqueuses et s'écrit :

$$G_r = r^2 g b\left(T - T_\infty\right)\frac{L^3}{\mu^2} \qquad (7.\ 15)$$

où ρ est la densité de l'air (0.66 kg/m^3)

g, l'accélération due à la gravité (9.81 m/s^2)

β, correspond à T_∞ dans l'hypothèse d'un gaz parfait

T_∞, la température de référence à l'infini choisie égale à la température ambiante

μ, la viscosité de l'air au voisinage de la surface (1.3×10^{-7} Ns/m^2 à 250°C)

L'application numérique donne un coefficient de convection naturelle de 2.2 W.°C-1.m² à 250°C pour nos dimensions caractéristiques.

7.4.3.4.3 Détermination de la résistance thermique de l'adhésif double face sous pression

Un paramètre important pour la détermination des conditions aux limites est la conductance thermique de contact de l'adhésif. Des expériences complémentaires ont été réalisées avec le dispositif utilisé comme une presse (Figure 3.24). Un échantillon (de PEEK ou d'APC2 de 1mm d'épaisseur) est collé à l'aide de l'adhésif d'un côté sur une plaque en cuivre et de l'autre côté mis directement en contact avec une autre plaque en cuivre comme présenté sur la Figure 7. 12.

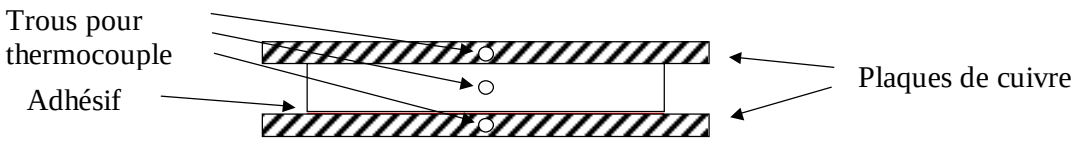


Figure 7. 12: Présentation de l'empilement réalisé pour mesure la conductance thermique de contact de l'adhésif sous pression

Cet empilement est ensuite placé sous pression entre les deux fours du dispositif. La température de la plaque de cuivre du côté de l'adhésif est maintenue constante à 250°C. Sur l'autre plaque préchauffé également à 250°C, on applique une impulsion de température de 10°C et on mesure l'évolution temporaire de la température au milieu de l'échantillon. Le programme de résolution par une méthode explicite en une dimension permet de simuler l'évolution de la température et d'ajuster la conductance thermique de contact. Les conditions aux limites appliquées sont les suivantes :

- une condition de Dirichlet sur la face supérieure de l'échantillon : $T = T_{\text{plaque supérieure}}$,
- une condition de Neuman sur la face inférieure : $k.dT/dz = C_{\text{adhésif}} (T - T_{\text{plaque inférieure}})$, où $C_{\text{adhésif}}$ est la conductance de contact de l'adhésif.

La Figure 7. 13 montre le bon accord entre les mesures effectuées au centre de l'échantillon dans le cas du PEEK et de l'APC2 et la température simulée pour une conductance de contact de 800 $W.m^{-2}.K^{-1}$.

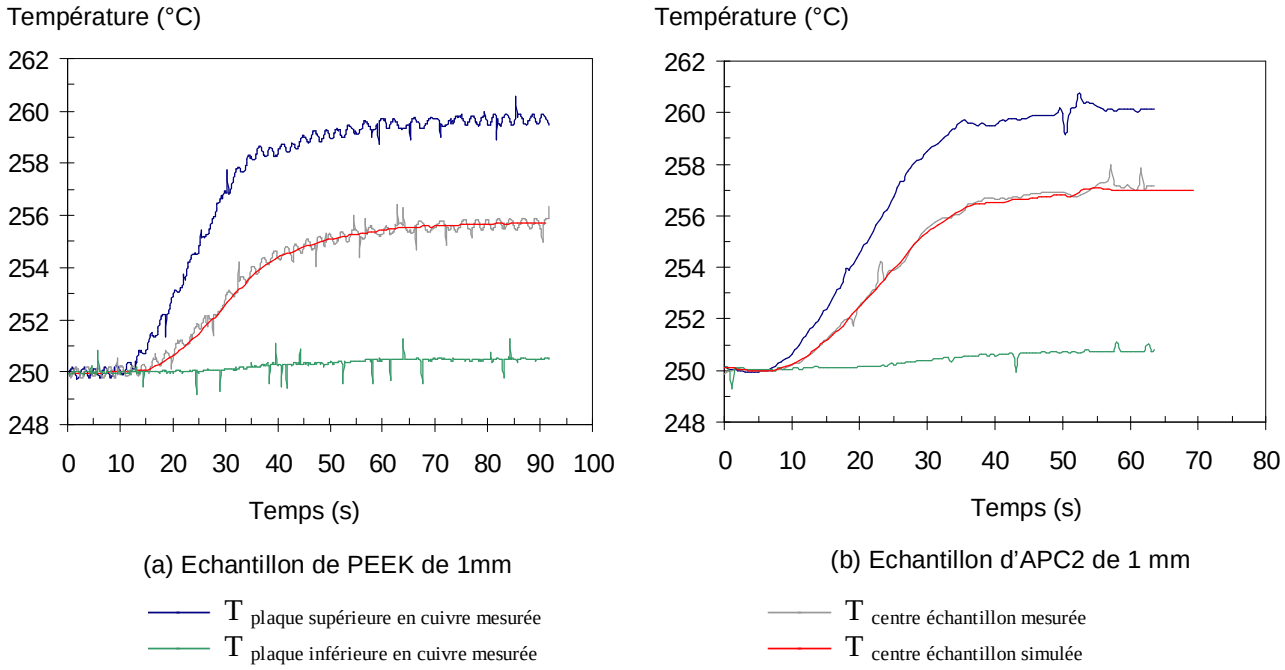


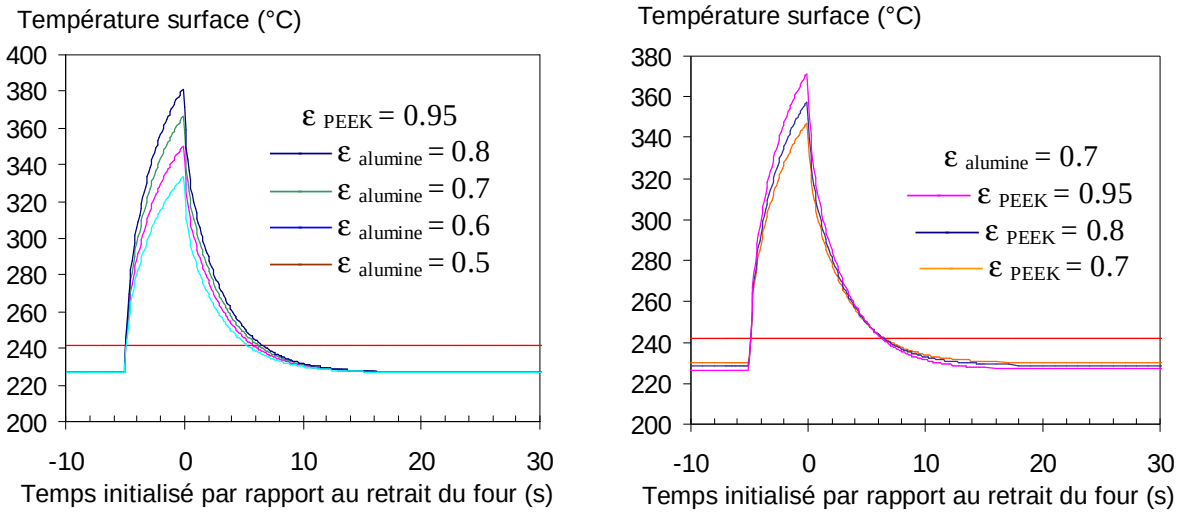
Figure 7. 13 : Comparaison des températures expérimentales et simulées au centre des échantillons de PEEK et d'APC2 de 1 mm d'épaisseur avec une conductance de 800 $W.m^{-2}.K^{-1}$ pour un adhésif double face

7.4.4 Sensibilité des différents paramètres du modèle

7.4.4.1 Echantillon fixé directement sur l'aluminium

Pour comprendre la sensibilité des différents paramètres, on se place dans le cas du modèle le plus simple qui ne prend pas en compte le phénomène de cristallisation. Les paramètres étudiés sont de plusieurs types : les paramètres liés aux propriétés des matériaux, les paramètres procédés, les hypothèses du modèle.

Nous allons commencé par les paramètres liés aux propriétés des matériaux. Le rayonnement étant un des phénomènes majeurs dans le procédé, nous allons observé tout d'abord les paramètres liés à ce phénomène. L'émissivité de l'alumine constituant le four IR et l'émissivité du matériau sont des paramètres mal connus et difficile à mesurer. En effet, par exemple dans le cas de l'alumine, on peut avoir des valeurs différentes en fonction du fournisseur, de l'état de surface, de la longueur d'onde [222]. L'évolution thermique de l'interface est assez sensible à ce paramètre comme le montre la Figure 7. 14. Pour la suite, nous choisirons l'émissivité globale de l'alumine égale à 0.7 et celle du PEEK de 0.95.



(a) (b)

Figure 7. 14 : Sensibilité aux émissivités : (a) émissivité du four IR et (b) émissivité du matériau ; conditions de simulations : $T_{\text{plaque basse}}$= 242°C, $T_{\text{four IR}}$= 760°C, $t_{\text{maintien four IR}}$= 5 s.

La prise en compte de la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température a très peu d'effet sur les profils de température simulés comme le montre la Figure 7. 15. L'une des courbes prend en compte la dépendance du Cp en fonction de la température tandis que l'autre considère un Cp constant de 2000 J/kg°C.

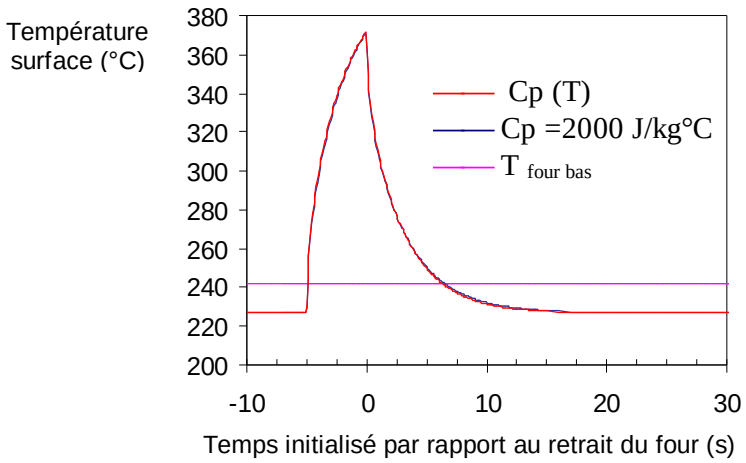


Figure 7. 15 : Evolution de la température de surface d'un échantillon de PEEK (1mm d'épaisseur) avec ou sans Cp dépendant de la température, conditions de simulation de l'essai : $T_{four\ IR}$= 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, $T_{four\ bas}$= 242°C

La valeur de la conductivité thermique est importante dans le profil thermique lors du chauffage et du refroidissement de la surface de l'échantillon et particulièrement sur la valeur de la température maximale atteinte et la valeur de la température à l'équilibre comme le montre la Figure 7. 16. Dans cette étude, la valeur de la conductivité utilisée pour la suite est de 0,22 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Elle est en accord avec les mesures de diffusivité et la valeur de température à l'équilibre mesurée expérimentalement à l'aide du pyromètre pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur.

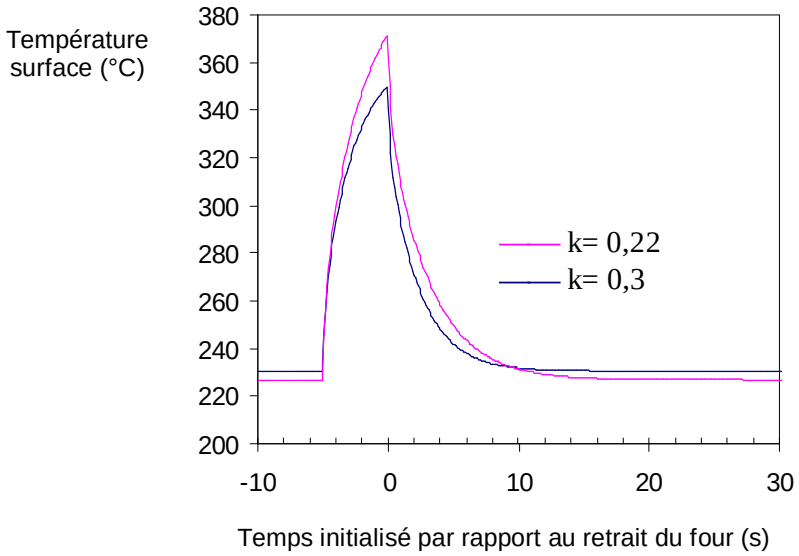


Figure 7. 16 : Effet de la valeur de la conductivité sur le profil thermique de la surface d'un échantillon de PEEK de 1 mm d'épaisseur ; conditions de simulations : $T_{four\ IR}$= 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, $T_{four\ bas}$= 242°C

En développant le modèle, nous avons également inclus le phénomène de convection de l'air celui-ci n'a que très peu d'effet sur le profil de montée et de descente de la température de

surface obtenue, Figure 7. 17. Les flux associés à ces phénomènes sont beaucoup plus faibles que ceux émis par rayonnement ou transmis par conduction.

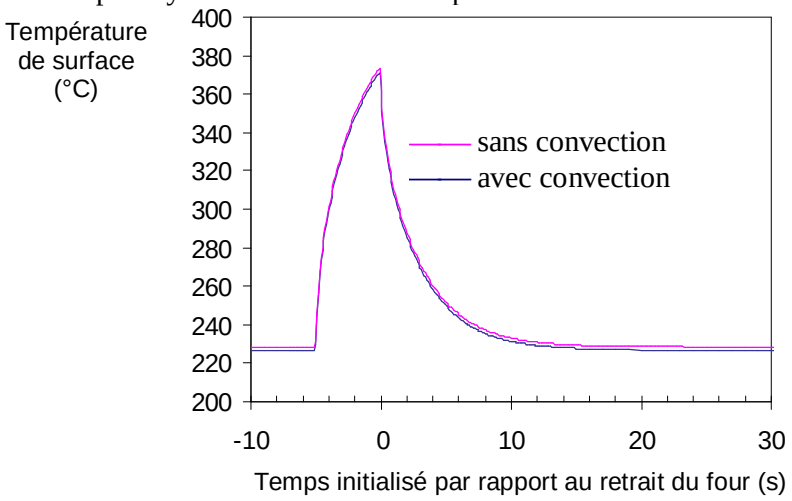


Figure 7. 17 : Influence de la convection sur le profil thermique d'un échantillon de PEEK de 1 mm obtenu pour les conditions de simulations suivantes : $T_{four\ IR}$= 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, $T_{four\ bas}$= 242°C

Il est également intéressant d'avoir une première estimation dans le cas d'un modèle simple ne prenant pas en compte la cristallisation de l'influence des différentes variables du procédé. Les mesures expérimentales ont montré que la température de la plaque d'aluminium s'élève par la présence du four IR en vis-à-vis. L'affinement du modèle en prenant en compte cette observation montre que l'effet est peu important sur la température maximale atteinte par la surface, mais ralentit fortement le refroidissement de la surface de l'échantillon de PEEK, Figure 7. 18. Nous intégrons par la suite cette augmentation de température dans notre modèle.

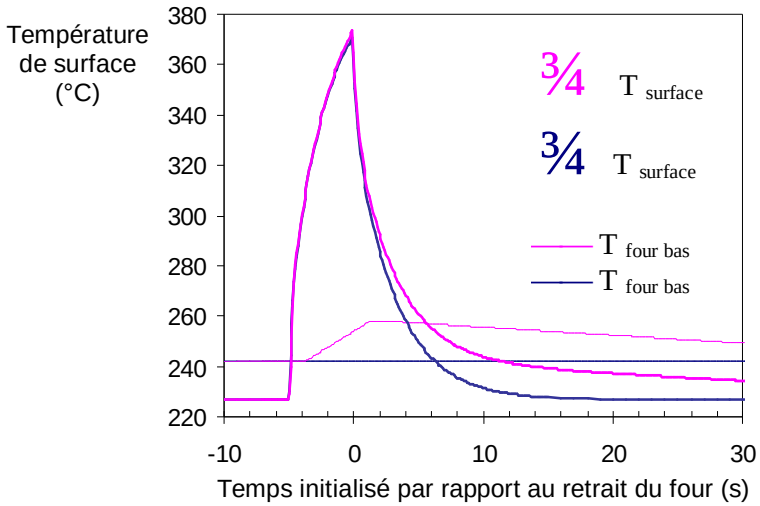


Figure 7. 18 : Sensibilité du profil de refroidissement de la surface d'un échantillon de 1 mm à l'élévation de la température de la plaque d'aluminium, conditions de simulation : $T_{four\ IR}$= 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s

La température de la plaque d'aluminium permet de réguler les pertes thermiques par conduction et est donc un paramètre déterminant. La Figure 7. 19, où seul ce paramètre a été

modifié montre que l'augmentation de la température de la plaque décale l'ensemble du profil de chauffage et de refroidissement de la surface de l'échantillon de PEEK vers des températures plus hautes.

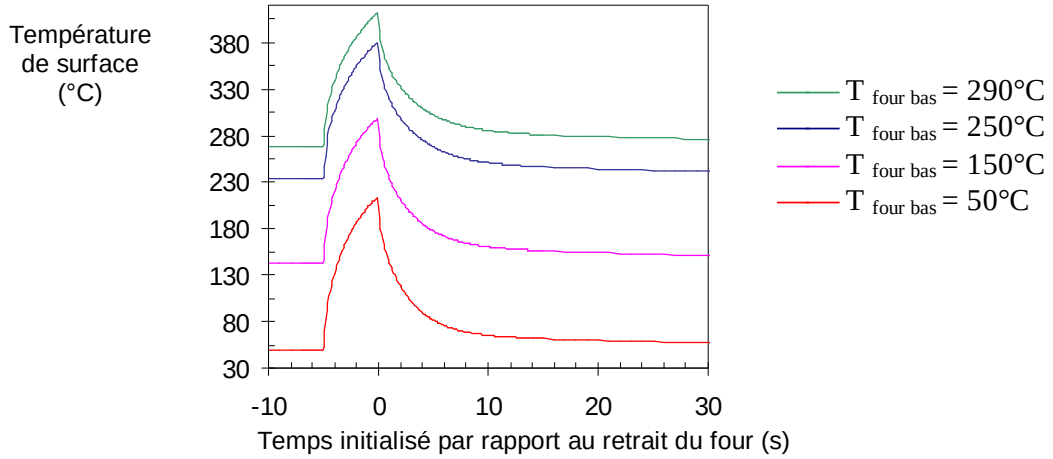


Figure 7. 19 : Effet de la température de la plaque d'aluminium sur le profil de la température de surface obtenue d'un échantillon de PEEK de 1 mm ; conditions de simulation : $T_{four\ IR}$= 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 5s

Les profils thermiques de la surface de l'échantillon sont très sensibles aux paramètres liés à la source IR tels que sa température et son temps de maintien en vis-à-vis de l'échantillon. La température du four IR modifie beaucoup le profil thermique de la surface, Figure 7. 20a. En effet, une variation de 50°C de la température du four IR induit une augmentation d'une trentaine de degrés de la température maximale atteinte. La Figure 7. 20b présente l'effet du temps de maintien du four IR.

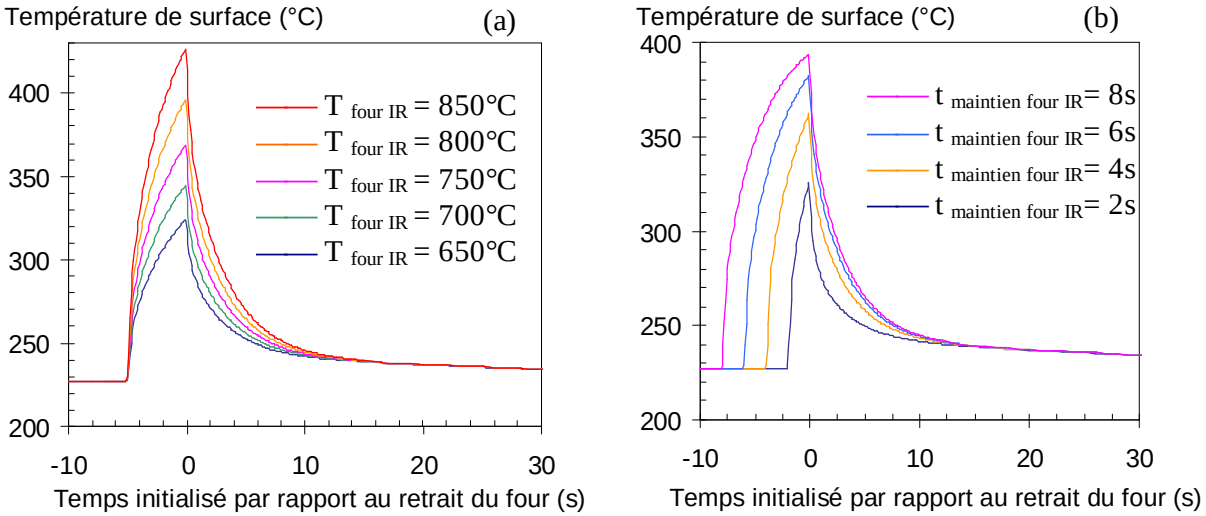


Figure 7. 20 : Sensibilité du profil thermique en fonction des paramètres de la source IR : (a) sa température, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, $T_{four\ bas\ initial}$ = 242°C ; (b) son temps de maintien, $T_{four\ IR}$= 760°C, $T_{four\ bas\ initial}$ = 242°C

Il faut également comprendre l'effet de la prise en compte des phénomènes de fusion et cristallisation sur le profil de la température de surface. La Figure 7. 21 montre qu'après le retrait du four IR à partir d'une certaine température on observe un ralentissement du refroidissement de la surface, dû à l'énergie libérée lors de la cristallisation.

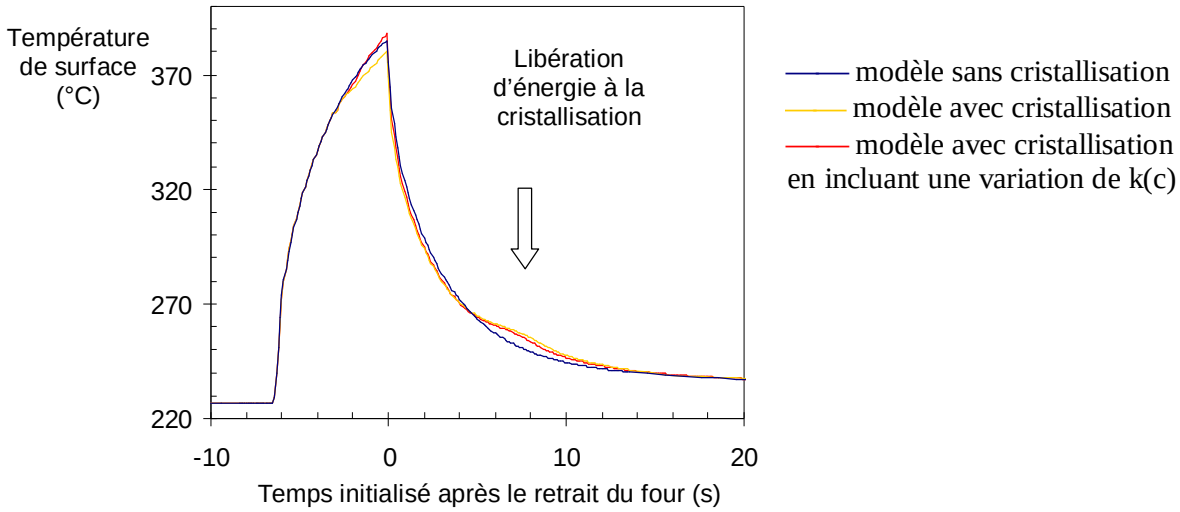


Figure 7. 21 : Effet de la prise en compte de la fusion et de la cristallisation sur le profil simulé d'un échantillon de PEEK de 1 mm d'épaisseur, conditions de simulation : $T_{\text{four IR}}$= 760°C, $t_{\text{maintien four IR}}$ =6.4s, $T_{\text{four bas initiale}}$ = 242°C

Celle-ci est directement proportionnelle au volume du matériau fondu. La Figure 7. 22 montre l'épaisseur fondue obtenue dans les conditions de la Figure 7. 21.

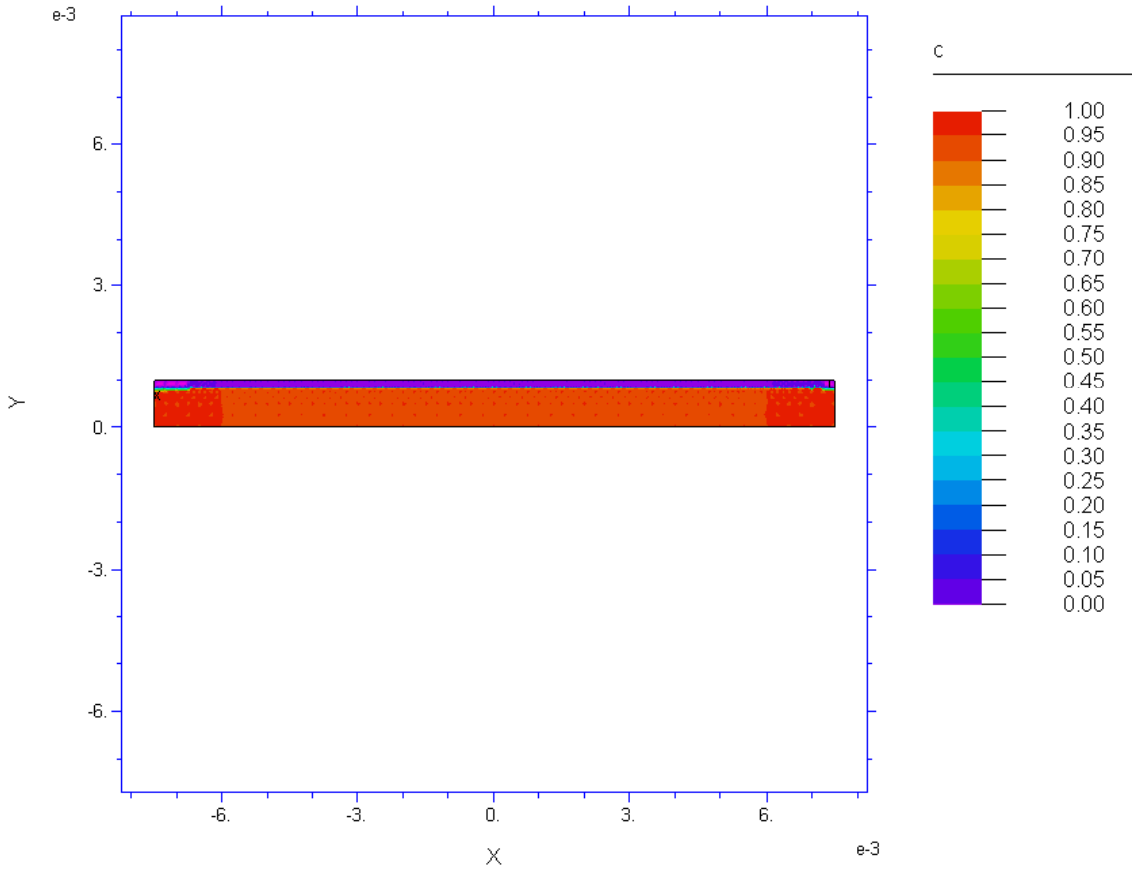


Figure 7. 22 : Epaisseur de fondu dans les conditions précédentes de la Figure 7. 21

Pour affiner notre modélisation thermique, nous avons également fait varier la densité en fonction du degré de cristallisation et de manière arbitraire la conductivité en fonction du degré de cristallinité, phénomène bien connu dans le cas de polymères plus classiques[160] comme représenté sur la Figure 7. 23.

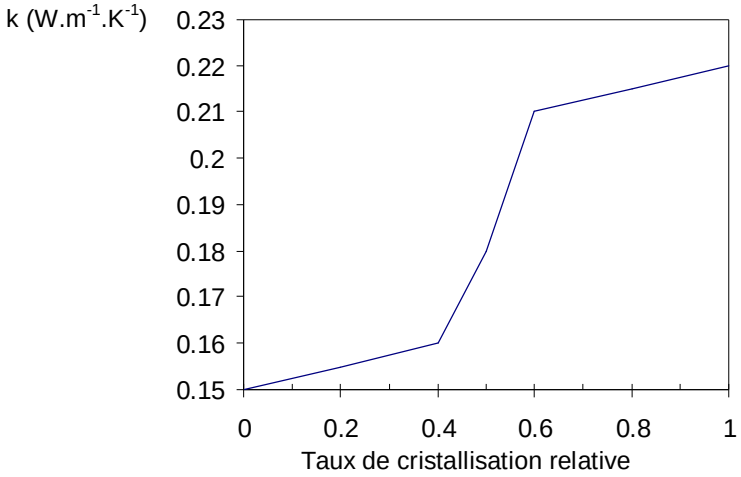


Figure 7. 23 : Variation de la conductivité en fonction du degré relatif de cristallisation incluse pour la simulation

La dépendance de la conductivité en fonction de la cristallinité a peu d'effet sur l'évolution de la température de surface. L'effet de la variation de la densité est également négligeable.

7.4.4.2 Echantillon collé à l'aide d'un adhésif double face sur le cuivre

Dans le cas des essais où l'échantillon est collé à l'aide d'un adhésif double face sur la plaque de cuivre, un nouveau paramètre important intervient, la conductance de contact de l'adhésif Elle a été déterminée dans le cas où l'échantillon est sous pression (paragraphe § 7.4.4.4) mais elle est différente lorsque la pression n'est pas appliquée. La Figure 7. 24 montre la différence entre les profils simulés dans le cas d'un échantillon de PEEK collé directement sur l'aluminium et un échantillon collé sur la plaque de cuivre à l'aide d'un adhésif double face dans les mêmes conditions d'essai. On observe que la valeur à l'équilibre de la température de surface est plus faible lorsque l'échantillon est collé avec l'adhésif. De plus, le refroidissement est moins rapide ; ce qui est en accord avec les mesures expérimentales (Figure 5.20). Ceci s'explique car l'adhésif isole le matériau et réduit les pertes thermiques. La Figure 7. 25 montre l'effet de la variation de la conductance de contact de l'adhésif. Lorsque la conductance de contact augmente, la température à l'équilibre diminue et le refroidissement est ralenti.

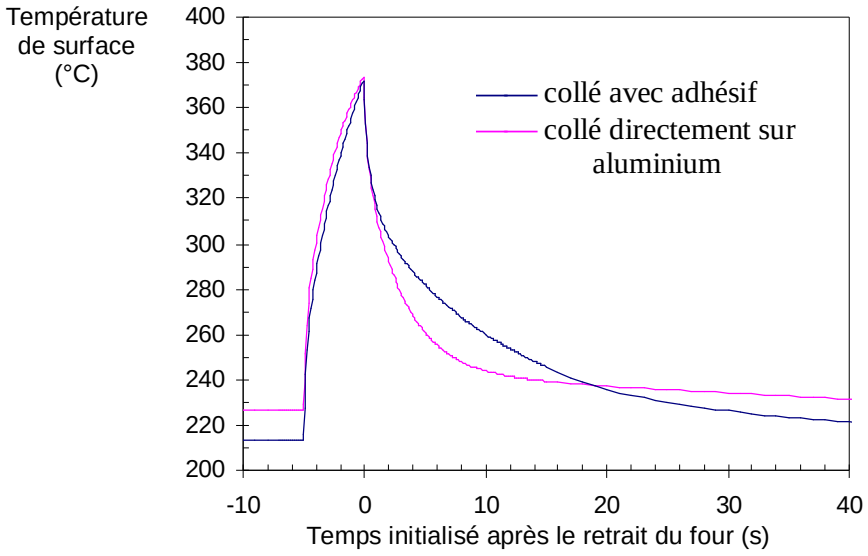


Figure 7. 24 : Différence entre un échantillon collé directement sur l'aluminium et un échantillon collé avec un adhésif ; conditions de simulation : $T_{four\ bas\ initial}$ = 242°C, $T_{four\ IR}$= 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, $C_{contact\ adhésif}$ =200 $W.m^{-2}.K^{-1}$

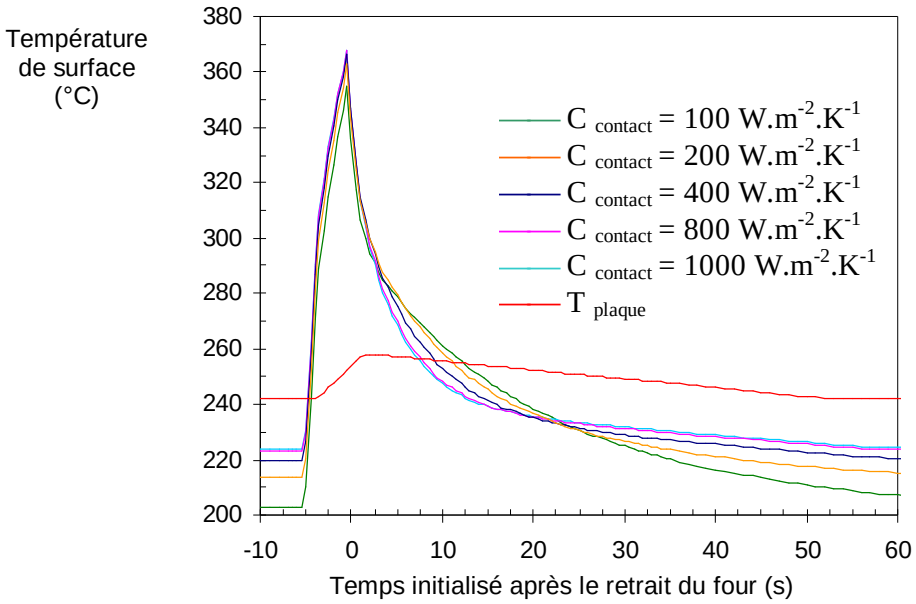


Figure 7. 25 : Variation de la résistance de contact de l'adhésif double face, conditions de simulation : $T_{four\ bas\ initial}$ = 242°C, $T_{four\ IR}$= 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s

7.4.4.3 Interface d'un échantillon de matrice PEEK lors du refroidissement

Il est important également de bien comprendre la différence entre le cas où on simule la température de surface avec un refroidissement naturel et la situation de soudage. Dans ce dernier cas, le four haut rayonne. La température à l'équilibre est donc supérieure comme le montre la Figure 7. 26.

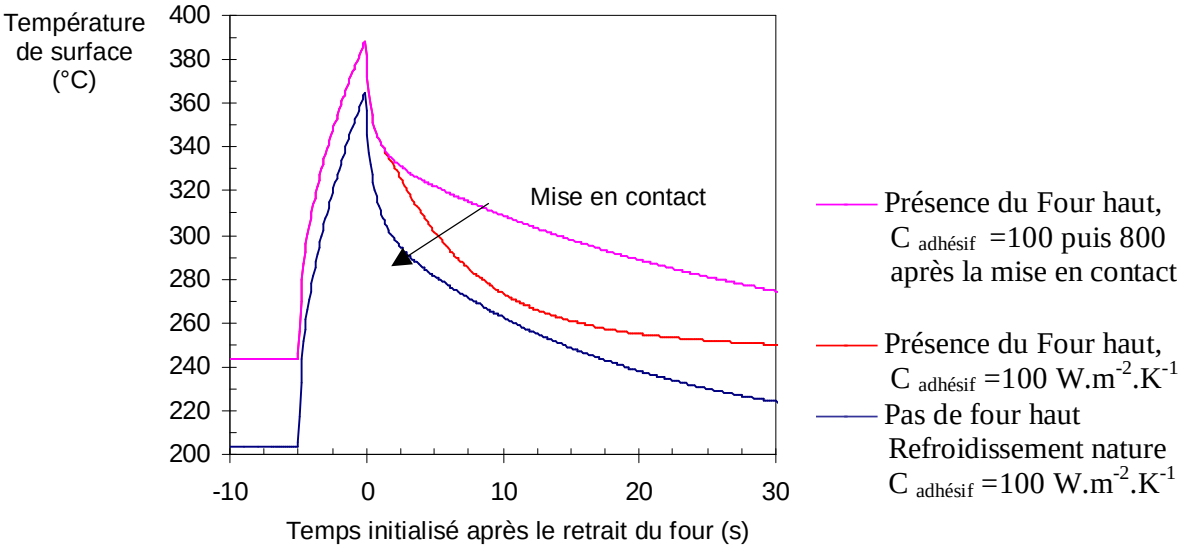


Figure 7. 26 : Comparaison entre le refroidissement naturel de la surface d'un échantillon de PEEK de 1mm et le refroidissement de la surface puis de l'interface du même échantillon dans la configuration de soudage ;

Paramètre de simulations : $T_{four\ bas\ initial}$ = 243°C, $T_{four\ IR}$= 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s

Après la mise en contact des deux éprouvettes, la simulation donne la température de leur interface. L'augmentation de la conductance suite à l'application de la pression accélère le refroidissement.

7.4.4.4 Cas du composite

Lorsque le composite est directement fixé sur l'aluminium, la température de surface du matériau composite (de 280 µm d'épaisseur) est très proche de celle de la plaque sur laquelle il est fixé du fait de sa conductivité thermique relativement élevée. Il est difficile de chauffer la surface et le refroidissement est très rapide dès le retrait du four IR. Cette configuration ne présente pas beaucoup d'intérêt. Nous nous intéressons uniquement au cas où l'échantillon de composite est collé à la plaque à l'aide de l'adhésif double face. Pour une même épaisseur d'échantillon d'un millimètre, la température d'équilibre de la surface d'un échantillon de PEEK est plus basse que celle d'un échantillon de PEEK renforcé par des fibres de carbone, Figure 7. 27. Par ailleurs, la température maximale atteinte de l'échantillon de PEEK est bien supérieure d'une cinquantaine de degrés à celle du composite PEEK renforcé par des fibres de carbone, Figure 7. 27. L'épaisseur du composite influe sur le profil de refroidissement de la surface. En effet, la surface de l'échantillon de composite de 280 µm d'épaisseur atteint une température maximale supérieure à celle de l'échantillon de 1 mm d'épaisseur, et refroidit beaucoup plus vite.

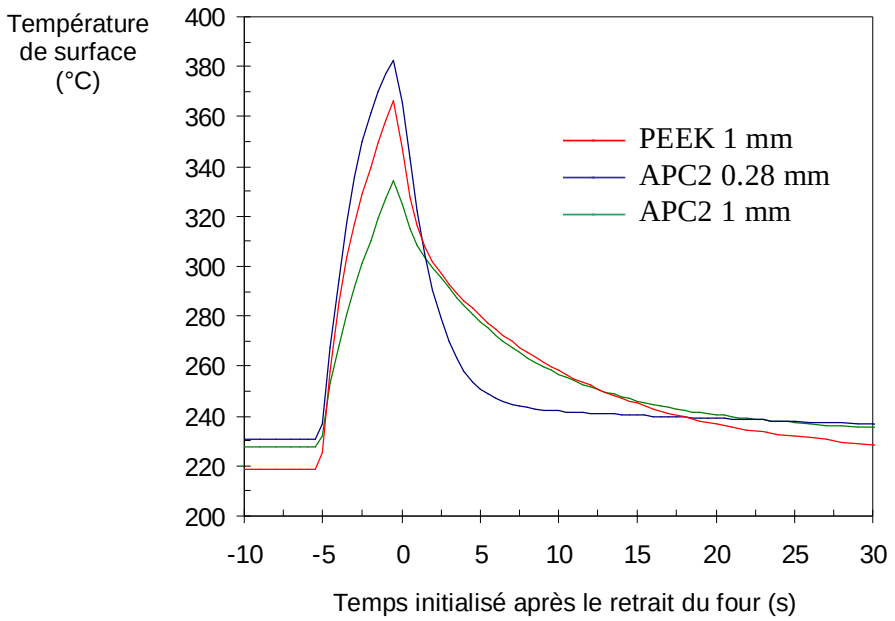


Figure 7. 27 : Influence de la conductivité sur le gradient de température à l'équilibre et en dynamique (différence entre les deux matériaux entre le PEEK et le PEEK renforcé de fibres de carbone (en 1 mm et en 280µm), conditions de simulation (sans prise en compte de la cristallisation) : $T_{four\ IR}$=760°C, $T_{four\ bas\ initial}$=245°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, $C_{contact}$=250 $W.m^{-2}.K^{-1}$

La conductance de contact de l'adhésif, dans le cas du composite de 280 µm d'épaisseur, influe énormément sur le profil de la surface et tout particulièrement sur la température maximale atteinte (Figure 7. 28) contrairement au cas de l'échantillon de PEEK de 1 mm d'épaisseur (Figure 7. 25). Plus la conductance de contact est faible et plus le composite est isolé de la plaque de cuivre chauffée. Ainsi, la température maximale atteinte est plus forte et la chute de température est plus lente.

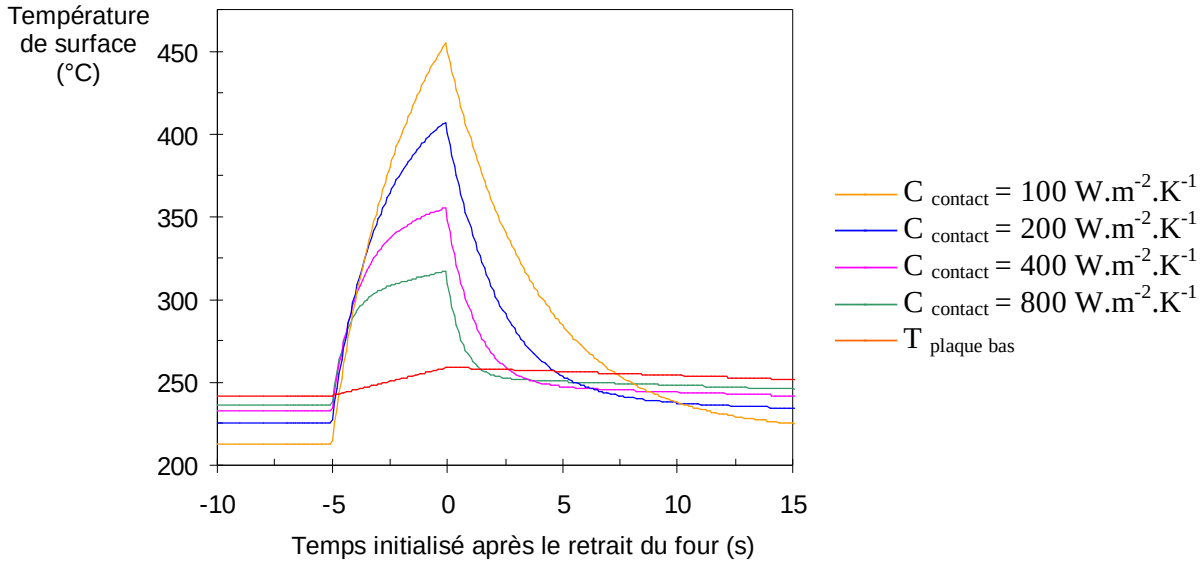


Figure 7. 28 : Influence de la résistance de contact du scotch dans le cas d'un composite PEEK renforcé de fibres de carbone, de 280 µm d'épaisseur ; conditions de simulations : $T_{four\ IR}$= 760°C, $T_{four\ bas\ initial}$ = 242°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s

Il est important de connaître la sensibilité de la température de surface du composite PEEK renforcé de fibres de carbone, aux paramètres du procédé. La Figure 7. 29 présente l'influence de la température du four IR sur le profil de refroidissement de la surface du composite.

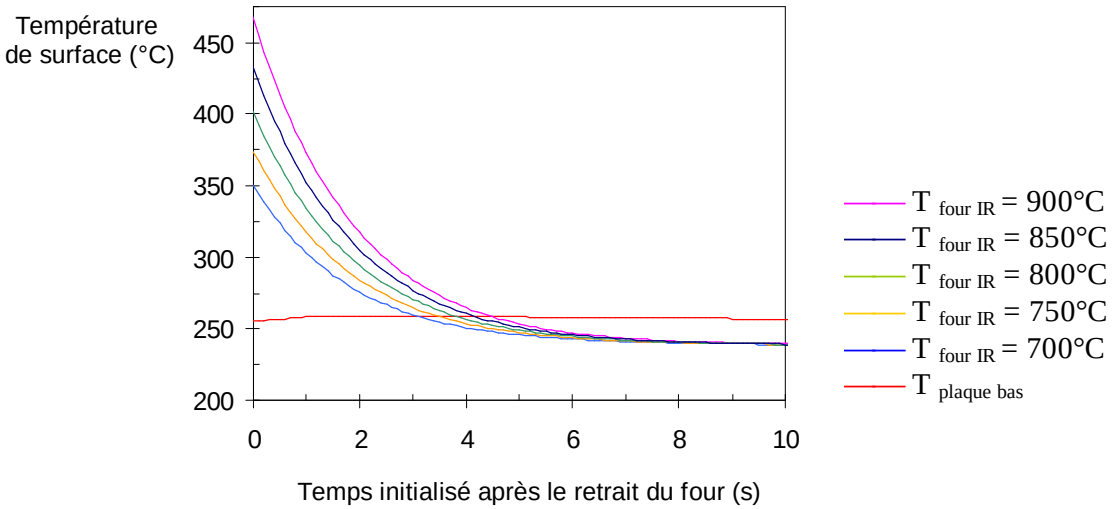


Figure 7. 29 : Influence de la température du four IR dans le cas d'un composite PEEK renforcé de fibres de carbone de 280 µm d'épaisseur ; conditions de simulations : $T_{four\ bas\ initial}$ = 242°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, Conductance de contact= 250 $W.m^{-2}.K^{-1}$

Une élévation de 50°C de la température du four IR augmente d'une trentaine de degrés la température maximale atteinte par la surface du composite PEEK renforcé de fibres de carbone. L'augmentation du temps de maintien du four IR influe également sur la température maximale, mais dans une moindre mesure et très peu sur le profil de refroidissement de la surface, Figure 7. 30. Pour le composite de la même façon que pour le PEEK, une température de la plaque plus élevée entraîne un décalage de l'ensemble du profil de température de la surface vers des températures élevées, Figure 7. 31.

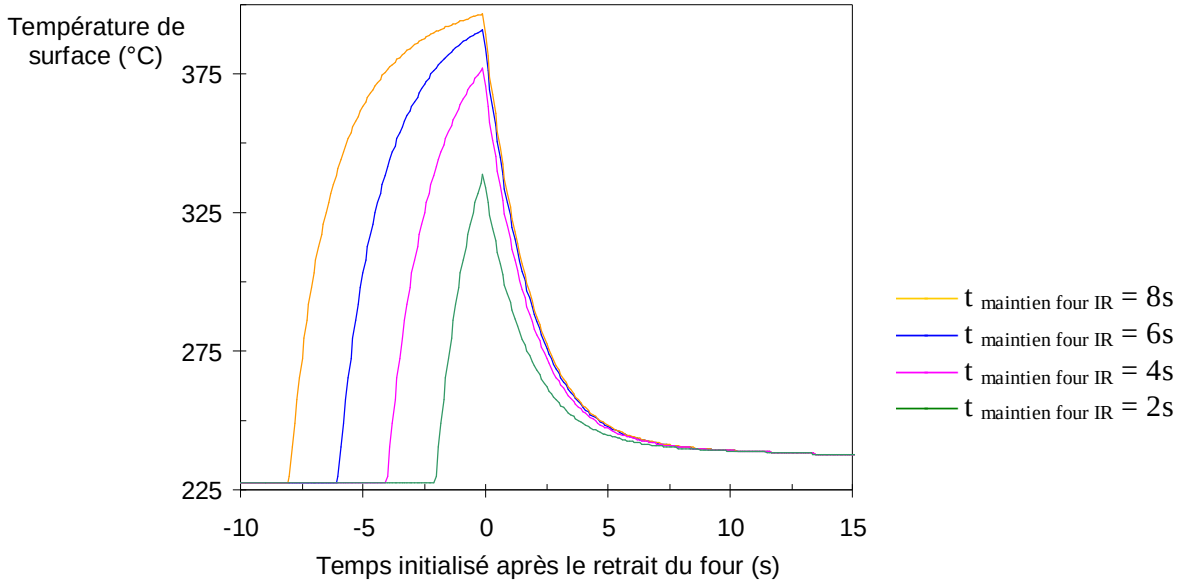


Figure 7. 30 : Influence du temps de maintien du four IR dans le cas d'un composite PEEK renforcé de fibres de carbone de 280 µm d'épaisseur ; conditions de simulations : $T_{four\ bas\ initial}$ = 242°C, $T_{four\ IR}$ = 760°C, Conductance de contact= 250 $W.m^{-2}.K^{-1}$

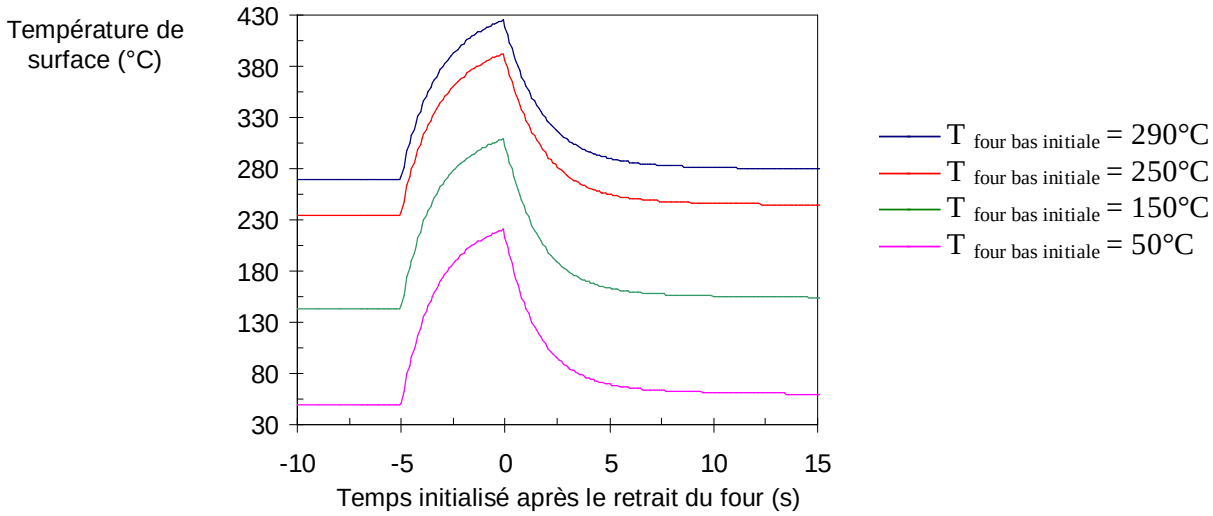


Figure 7. 31 : Influence de la température de la plaque sur la surface d'un composite PEEK renforcé de fibres de carbone de 280 µm d'épaisseur ; conditions de simulations : $T_{four\ bas\ initial}$ = 245°C, $T_{four\ IR}$ = 760°C, Conductance de contact= 250 $W.m^{-2}.K^{-1}$

La prise en compte du phénomène de cristallisation pour le composite PEEK renforcé de fibres de carbone induit une légère modification du profil dès que la fusion est passée et lors de la cristallisation où l'énergie associée est libérée, Figure 7. 32. La quantité d'énergie libérée est faible car le composite ne contient que 32% en poids de la matrice PEEK.

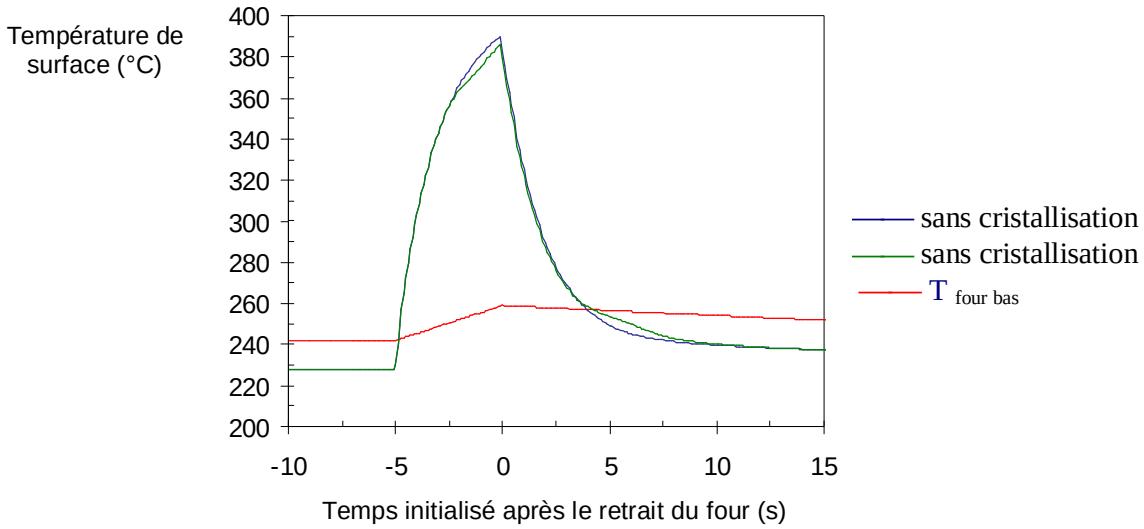


Figure 7. 32 : Comparaison de l'évolution de la température de la surface d'un échantillon de composite PEEK renforcé de fibres de carbone de 280 µm, avec et sans prise en compte de la cristallisation ; paramètres de simulations : $T_{four\ bas\ initial}$ = 242°C, $T_{four\ IR}$= 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, $C_{adhésif}$ =250 $W.m^{-2}.K^{-1}$

La Figure 7. 33 compare la température de surface obtenue dans le cas d'un simple refroidissement naturel de l'échantillon lorsque la partie supérieure du dispositif n'est pas présente et le cas du soudage. De plus, nous avons introduit un changement de la valeur de la résistance de contact de l'adhésif lorsque les deux éprouvettes sont mises en contact. Ce dernier paramètre semble important puisqu'il induit une chute brutale de la température de l'interface.

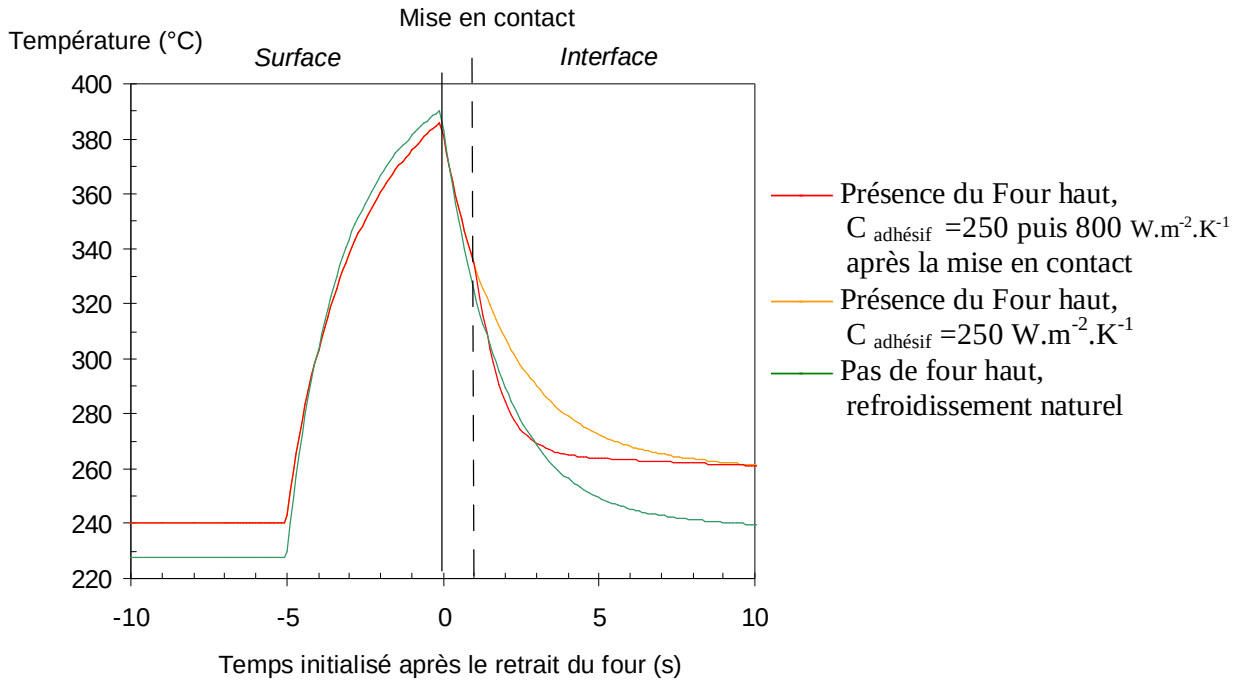


Figure 7. 33 : Comparaison entre le refroidissement naturel de la surface d'un échantillon de composite PEEK renforcé de fibres de carbone de 280 µm et le refroidissement de l'interface puis de l'interface du même échantillon dans la configuration de soudage ;
Paramètres de simulations : $T_{four\ bas\ initial}$ = 242°C, $T_{four\ IR}$= 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, Conductance =250 $W.m^{-2}.K^{-1}$

7.4.5 Validation du modèle

7.4.5.1 Essais sur les échantillons fixés directement sur l'aluminium

Les mesures pyrométriques de température de surface d'échantillons de PEEK fixés sur l'aluminium pour différentes conditions d'essais permettent de valider le modèle utilisé. La Figure 7. 34 montre un relativement bon accord entre le modèle proposé et les températures de refroidissement mesurées et en particulier le moment d'apparition de la cristallisation. Nous observons un léger décalage au début de la courbe de la Figure 7. 34a. Ceci peut provenir d'une difficulté de mesures due au fait qu'une fine couche en surface de polymère se trouve à l'état amorphe. En effet, la température maximale mesurée semble trop faible car nous savons que le polymère a fondu et donc que la température est supérieure à 350°C. Par contre, l'épaisseur de fondu semble correctement estimée puisque l'enthalpie générée (proportionnelle au volume fondu) permet de bien reproduire l'accident observé dans la courbe expérimentale. De la même façon, l'apparition de la cristallisation semble relativement bien prédite dans les conditions de la Figure 7. 34b.

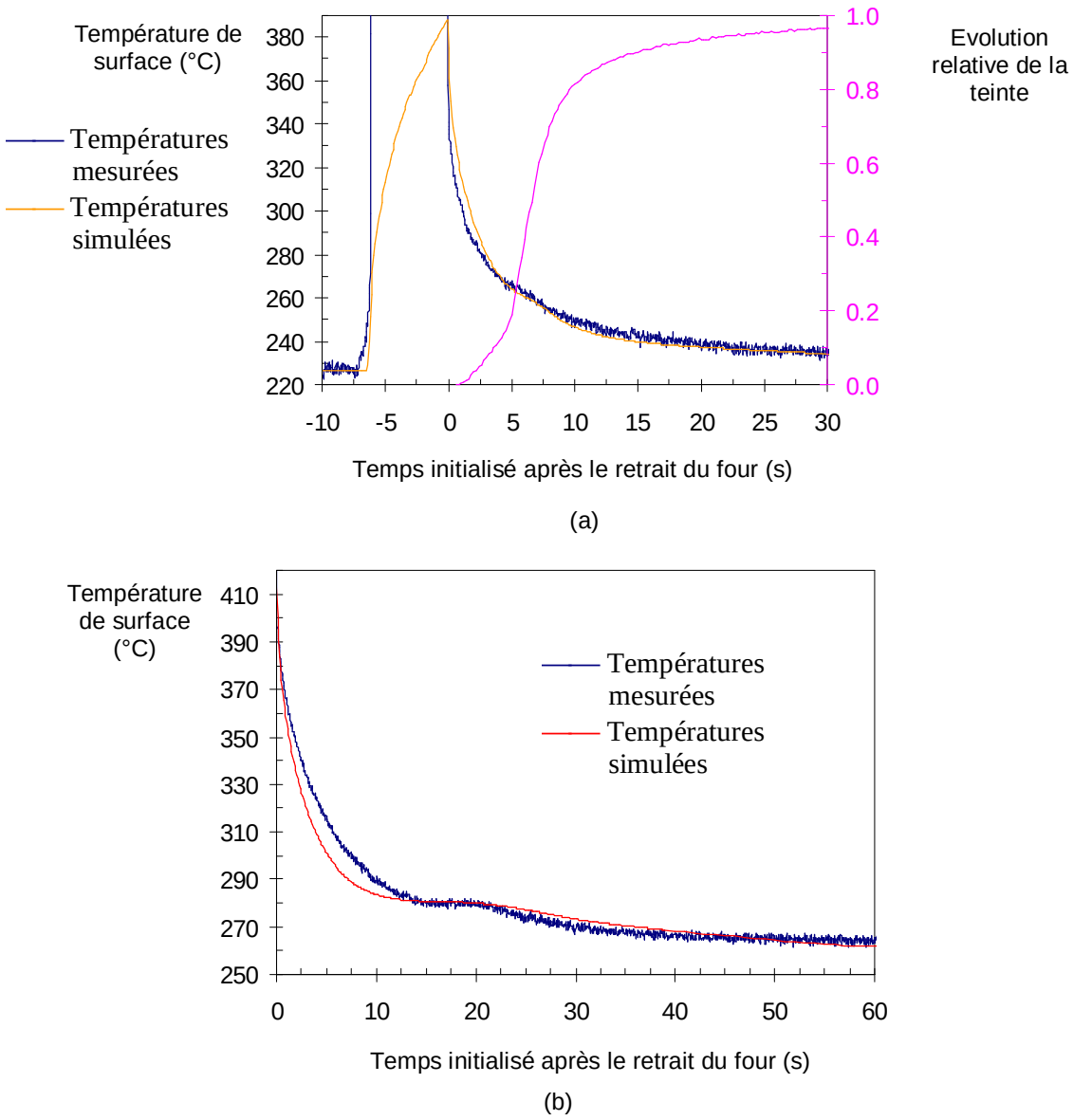


Figure 7. 34 : Comparaison de l'évolution de la température de surface d'échantillons de PEEK de 1 mm, simulée et mesurée expérimentalement pour des conditions différents d'essais différents avec $T_{four\ IR}$ =760°C : (a) $T_{four\ bas}$=250°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 6,4s (b) $T_{four\ bas\ initiale}$ =282°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 11,4s

Dans le cas du composite d'APC2 de 280 µm d'épaisseur, on retrouve bien par la simulation les résultats expérimentaux observés. Lorsque le composite est fixé directement sur l'aluminium, l'élévation de la température de la surface est très faible. La conductivité du matériau étant importante, les pertes thermiques sont importantes et pilotées par la plaque d'aluminium.

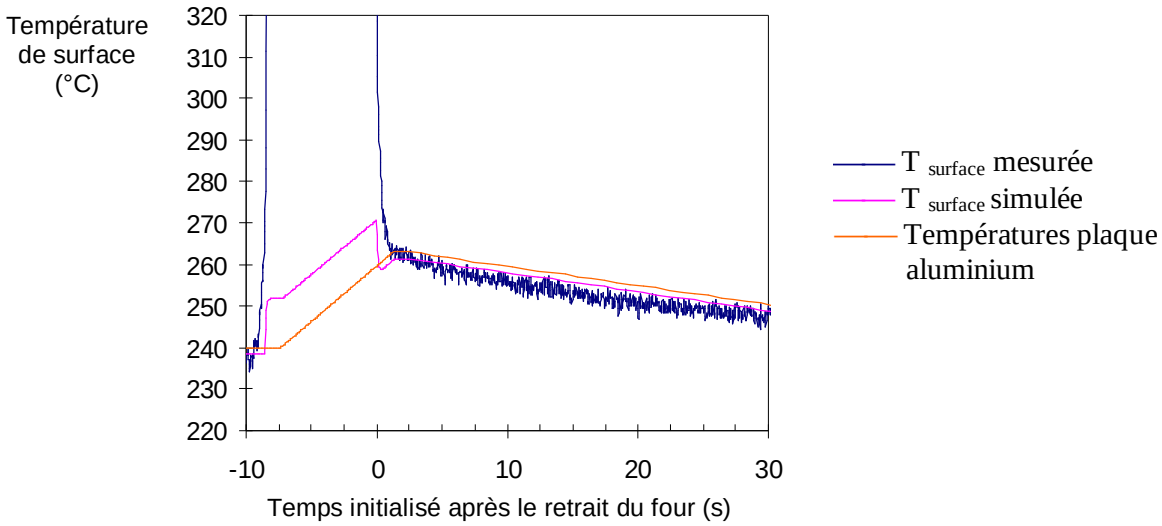


Figure 7. 35 : Comparaison de la température de surface de composite APC2 de 280 µm d'épaisseur simulée et mesurée expérimentalement ; conditions d'essais : $T_{four\ IR}$ =760°C, $T_{four\ bas\ initiale}$=240°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 8,6s

7.4.5.2 Essais sur les échantillons collés à l'aide de l'adhésif double face

cas du PEEK

La comparaison de notre modèlisation aux mesures expérimentales pour les échantillons collés à l'aide de l'adhésif double face pour le cas du PEEK est plus délicate. Expérimentalement, on observe une différence des profils de refroidissement de la surface des échantillons de PEEK en fonction du nombre de passage. La Figure 7. 25 nous a montré que le profil de refroidissement dépend fortement de la conductance de contact de l'adhésif double face. Ceci permet sans doute d'expliquer les différences entre les profils de refroidissement de la surface mesurée. D'une part, l'adhésif se dégrade à la suite des passages successifs du four IR et devient plus conducteur, sa conductance de contact augmente, Figure 7. 36. D'autre part, lors du premier passage du four IR, on a probablement une déformation de l'échantillon lorsqu'on fond la surface du matériau. Celle-ci est due au relâchement des contraintes résiduelles présentes dans la plaque suite à sa mise en œuvre lors du calandrage. Il est à noter que ces problèmes liés à la conductance de l'adhésif sont moins importants dans le cas du soudage car la pression est appliquée tout de suite après le retrait du four et la conductance sous pression a été déterminée expérimentalement. Les valeurs à l'équilibre permettent également d'ajuster la conductance de contact.

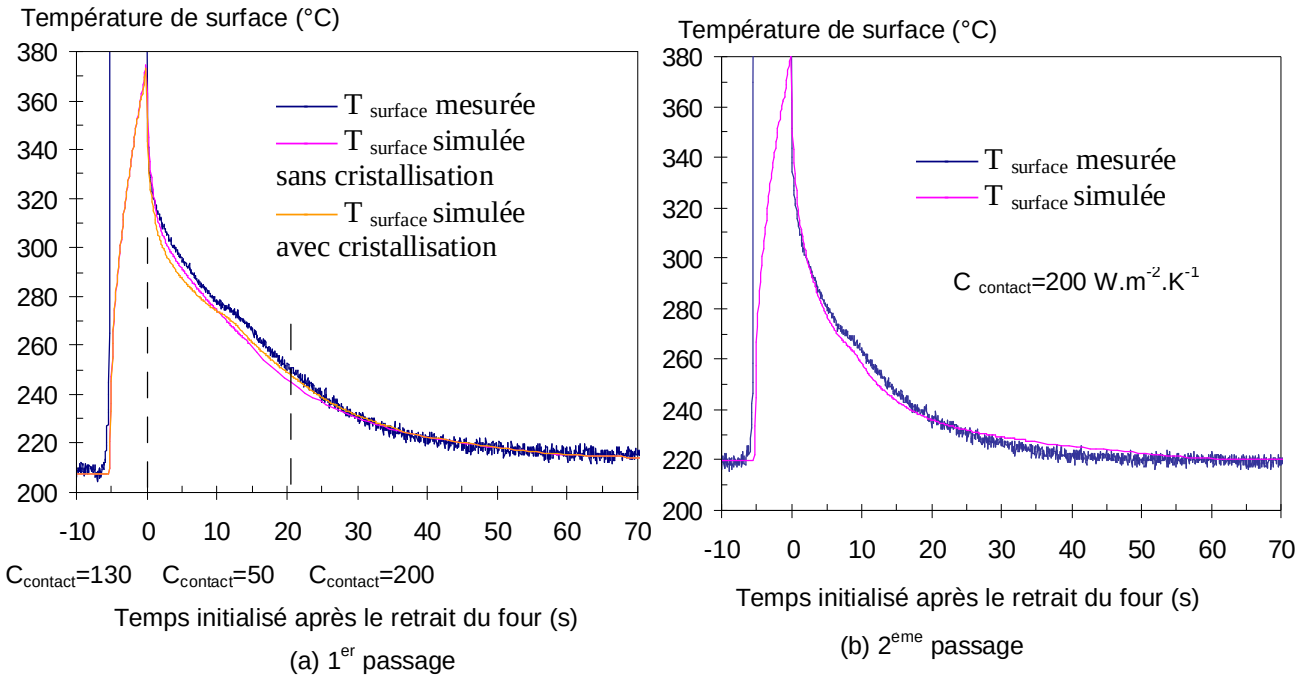


Figure 7. 36 : Comparaison de la simulation et des valeurs expérimentales obtenues dans le cas d'un échantillon de PEEK de 1 mm collé sur la plaque de cuivre à l'aide de l'adhésif double face : (a) premier passage du four IR (b) deuxième passage du four IR; conditions d'essais : $T_{four\ IR}$ =760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 5,4s, $T_{plaque\ basse\ initiale}$= 242°C

Cas du composite APC2

Dans le cas du composite PEEK renforcé de fibres de carbone, on obtient un bon accord entre les résultats expérimentaux et les simulations, Figure 7. 37. La cristallisation semble également correctement prédite car l'enthalpie résultante, induisant une légère déviation de la courbe de refroidissement est générée au bon moment. Comme remarqué dans le cas du PEEK, on observe dans le cas du composite une augmentation de la conductance de contact de l'adhésif entre les cycles suite à sa dégradation après les passages successifs du four IR. La conductance de contact passe alors de 250 à 350 W. $m^{-2}.K^{-1}$ pour le premier et le troisième passage du four IR comme le montre la Figure 7. 38. Ceci explique la variation du profil de la température de surface du composite mesurée.

Pour des temps de maintien du four IR plus long (par exemple 7,3s), on observe une augmentation brutale de la température maximale atteinte de 80°C par rapport à un temps de maintien du four IR de 5,3 s. L'origine de cet écart ne peut s'expliquer par la simple augmentation du temps de maintien (Figure 7. 30). Le changement des propriétés du matériau ne peut également expliquer le phénomène. L'origine est probablement due à un changement de la conductance de contact entre le composite et l'adhésif au cours de l'essai.

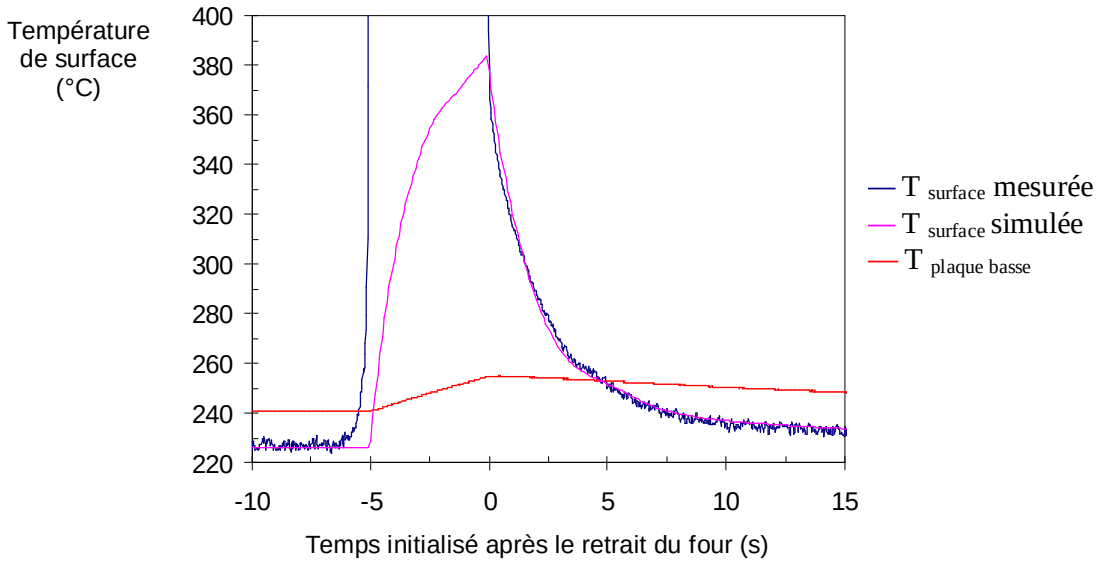


Figure 7. 37 : Comparaison mesures expérimentales et simulations dans le cas du composite Simulations obtenues dans le cas du composite APC2 de 280 µm d'épaisseur après le 1er passage du four IR, conditions d'essais et de simulations : $T_{four\ IR}$ = 760°C, $T_{four\ bas\ initial}$ = 240°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5,3 s, Conductance de contact= 250 $W.m^{-2}.K^{-1}$

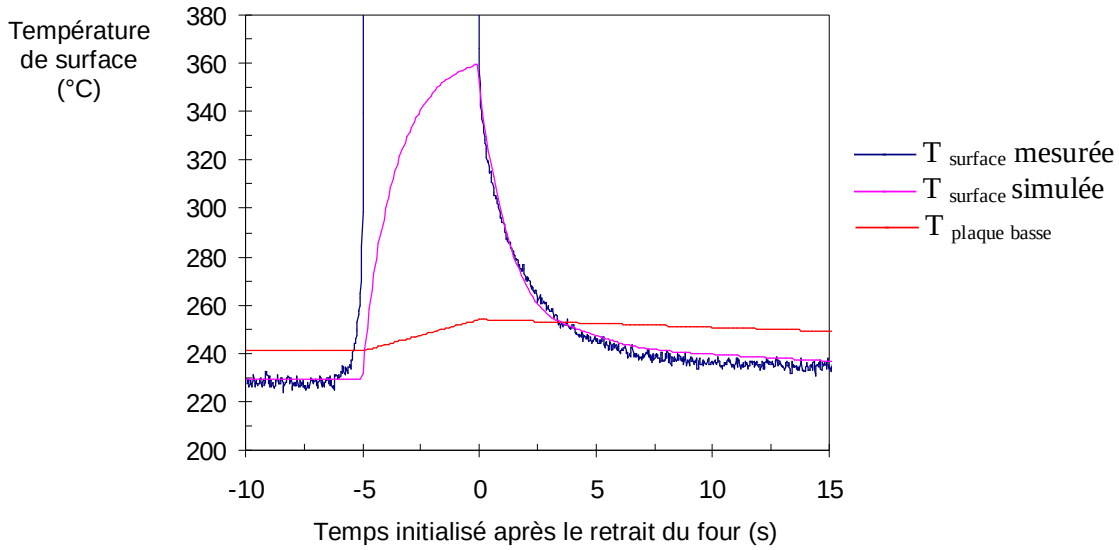


Figure 7. 38 : Comparaison mesures expérimentales et simulations dans le cas du composite Simulations obtenues dans le cas du composite APC2 de 280 µm d'épaisseur après le 3ème passage du four IR, conditions d'essais et de simulations : $T_{four\ bas\ initial}$ = 240°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5 s, $T_{four\ IR}$= 760°C, conductance de contact= 350 $W.m^{-2}.K^{-1}$

En effet, la Figure 7. 39 montre que si on conserve la même conductance de contact que celle obtenue à l'équilibre (250 $W.m^{-2}.K^{-1}$), la température maximale atteinte est inférieure de 50°C à celle mesurée expérimentalement. En revanche, si la conductance de contact de l'adhésif est diminuée à 150 $W.m^{-2}.K^{-1}$, on arrive bien à simuler le profil de refroidissement de la surface. Cela signifie que l'échantillon a tendance à se décoller. Cette modification peut-être due au passage de la fusion de la matrice de la surface du composite en contact avec l'adhésif qui peut entraîner une diminution de résistance de contact.

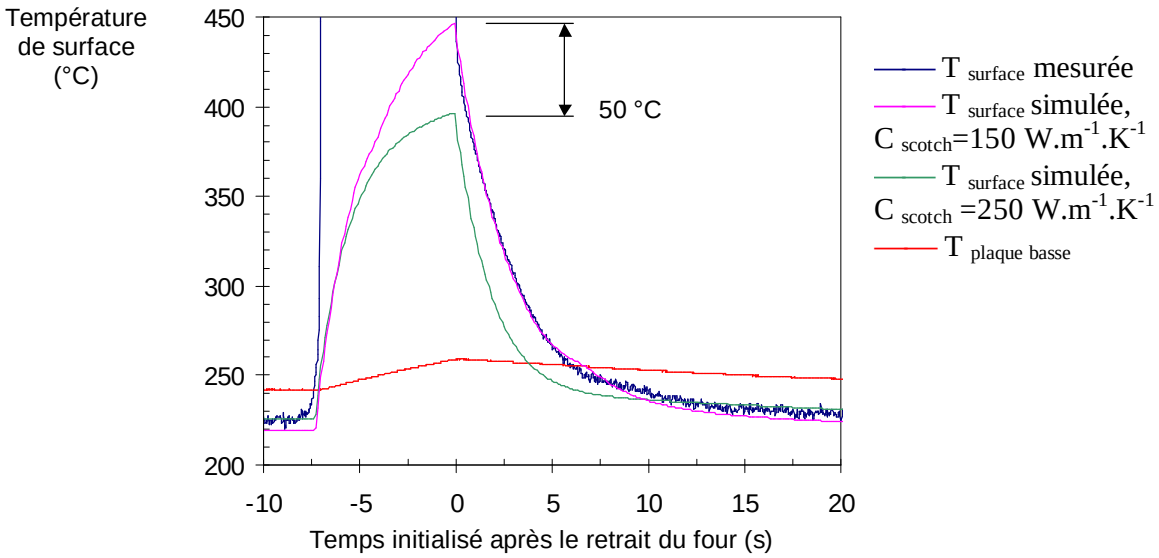


Figure 7. 39 : Explication du changement de la résistance de contact entre l'adhésif et le composite lorsque la fusion de la matrice est passée, conditions d'essais et de simulations : $T_{four\ bas\ initial}$ = 240°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=7.3 s, $T_{four\ IR}$= 760°C

7.4.5.3 Mesures avec un thermocouple pendant le soudage

La Figure 7. 40 montre la comparaison entre les mesures de température réalisées au thermocouple lors d'un essai de soudage et le profil de la surface puis de l'interface. On obtient un excellent accord entre les deux courbes.

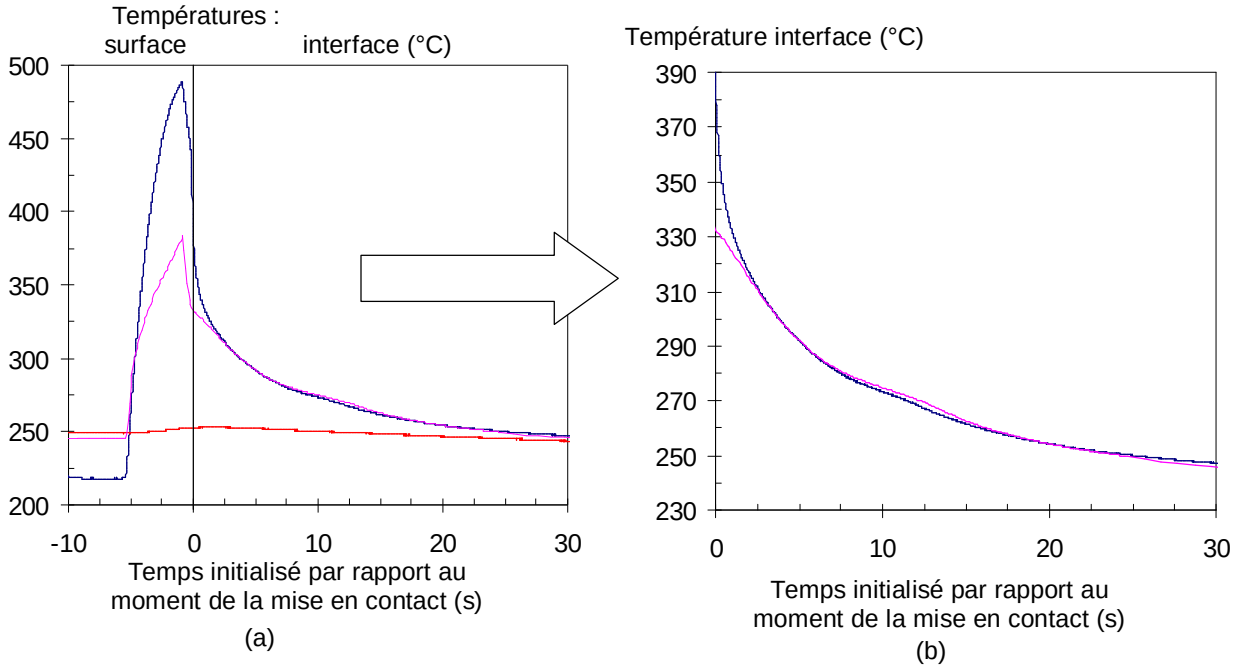


Figure 7. 40 : Comparaison entre les valeurs expérimentales mesurées par le thermocouple et les valeurs obtenues par simulation :
$T_{four\ IR}$=760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 4,6s, $T_{plaque\ basse\ initiale}$= 250°C

Il faut noter par ailleurs, comme on l'avait déjà indiqué, que les mesures réalisées avant la mise en contact n'ont pas de sens puisque le thermocouple est maintenu dans l'air. En effet, il existe un léger écart au début de la courbe Figure 7. 40b pendant environ une seconde, temps nécessaire pour une réponse correcte du thermocouple noyé entre les deux éprouvettes.

Le modèle thermique développé est donc satisfaisant pour prédire l'évolution de la température de la surface lors du procédé de soudage et en particulier l'apparition de la cristallisation. Nous allons l'utiliser pour analyser les résultats d'adhésion obtenus.

7.5 INTERPRETATION DES RESULTATS D'ADHESION AVEC LES COURBES DE THERMIQUE

7.5.1 Discussion des résultats d'adhésion obtenus sur les thermoplastiques semi-cristallins

L'adhésion entre deux éprouvettes de polymères semi-cristallins dépend fortement du profil thermique des surfaces mises en contact. Expérimentalement, nous avons constaté qu'il existait un gradient de l'énergie d'adhésion suivant la largeur des échantillons de matrice thermoplastique. En effet, les premières éprouvettes réalisées présentaient une énergie d'adhésion forte sur les bords et faible au milieu. Ceci nous a conduit à retirer 1,5 mm de chaque côté de l'éprouvette. Nous avons attribué ceci à des effets de bords dus à des variations des profils thermiques en fonction de la largueur de l'éprouvette. La simulation thermique valide cette hypothèse, Figure 7. 41. Les gradients thermiques visibles suivant la largeur s'expliquent par le fait que le four IR rayonne également sur l'épaisseur de l'échantillon et ainsi entraîne une surchauffe au niveau du coin.

La transition brutale de l'énergie d'adhésion observée lorsque le temps de maintien du four IR augmente (par exemple Figure 4.3) peut s'expliquer à l'aide des simulations thermiques. En effet, le rôle de la cristallisation a été clairement mis en évidence dans le paragraphe § 7.1 comme bloquant l'interdiffusion des chaînes. Il faut donc dépasser la température de fusion du polymère pour que les chaînes soient mobiles. La Figure 7. 42 qui présente le profil de température de la surface puis de l'interface des éprouvettes soudées vient confirmer cette explication. Dans le cas d'un four IR à 760°C, l' énergie d'adhésion mesurée est négligeable pour un temps de maintien de 3 s et la température de fusion du PEEK n'a pas été dépassée en surface au centre de l'échantillon avant la mise en contact. En revanche, pour un temps de maintien de 5 s, la température de fusion a été dépassée en surface. L'énergie d'adhésion de l'éprouvette est maximale puisque la fissure ne se propage plus à l'interface. Dans ce cas, on peut estimer, à partir de la simulation, que les chaînes disposent de 8 secondes pour interdiffuser avant la cristallisation.

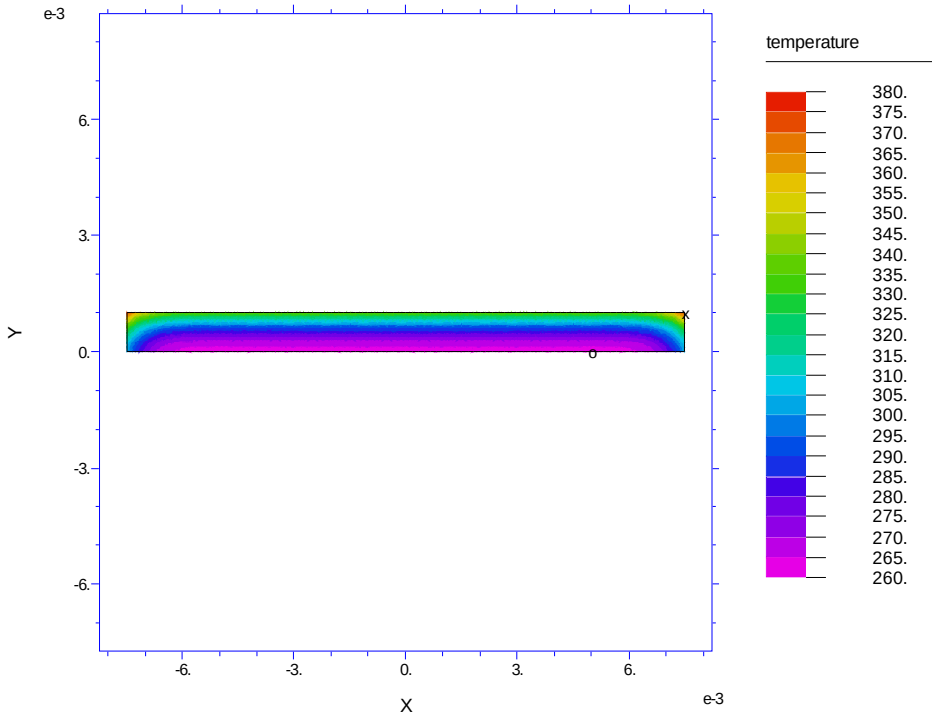


Figure 7. 41 : Gradients thermiques suivant la largueur de l'échantillon, conditions de simulations : $T_{\text{four IR}}$= 760°C, $t_{\text{maintien four IR}}$= 5s, $T_{\text{plaque bas initiale}}$= 243°C

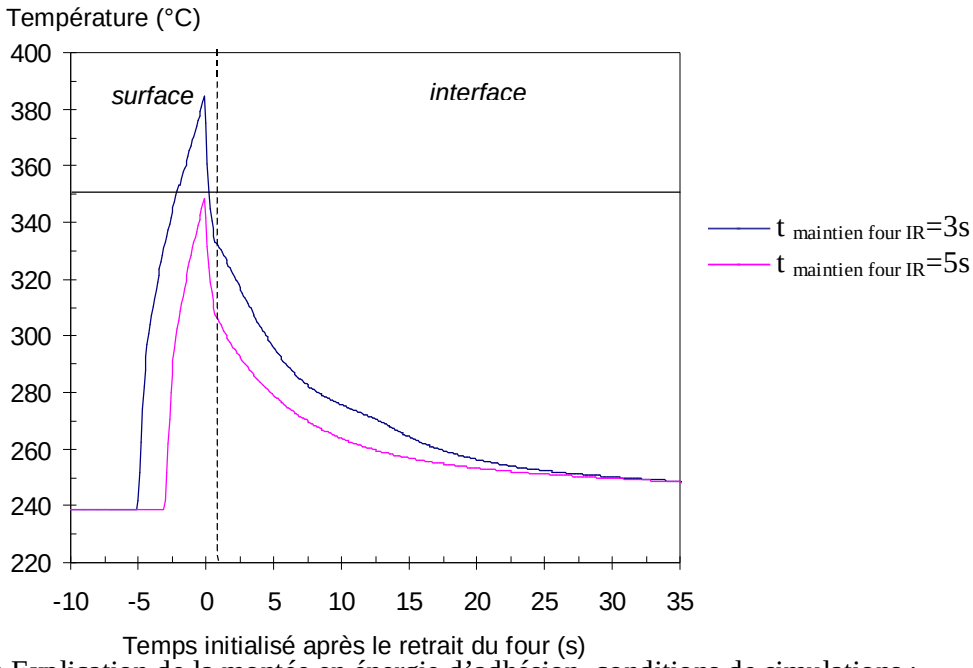


Figure 7. 42 : Explication de la montée en énergie d'adhésion, conditions de simulations : $T_{\text{four IR}}$= 760°C, $t_{\text{maintien four IR}}$= 5s, $T_{\text{plaque bas initiale}}$= 243°C

Le décalage du temps d'application de la pression entraîne une légère modification des profils thermiques de la surface puis de l'interface des éprouvettes soudées. Mais, il est important également de regarder le pourcentage relatif de cristallisation de la surface au moment du

contact, Figure 7. 43. Cette figure présente la corrélation qui existe entre la chute d'énergie d'adhésion et le taux relatif de cristallisation au moment du contact. Lorsque le taux relatif de cristallisation atteint 20%, l'adhésion mesurée est réduite, et au-delà de 40%, l'adhésion devient négligeable. Nous allons nous intéresser plus précisément au cas de la Figure 7. 43. La pression est appliquée 6 secondes après le retrait du four IR car l'interface a été totalement réparée même avec un décalage de 6 secondes de la mise en contact des deux éprouvettes. La Figure 7. 44 montre le profil de refroidissement de la surface puis de l'interface. En fixant la limite de mobilité des chaînes à 20 % du taux de cristallisation relative (obtenu au bout de 10 s), on peut ainsi estimer à 4 secondes le temps pendant lequel les chaînes sont mobiles pour interdiffuser. La température de l'interface varie pendant cette intervalle de 297 à 282°C. En première approximation, on peut estimer que les chaînes se déplacent pendant 4 s en moyenne à 291°C à ± 5°C. Nous définirons ce temps comme le temps de reptation efficace maximum, temps conduisant à la réparation totale de l'interface. Nous ajoutons l'adjectif efficace du fait de la polydispersité du système étudié et de la non connaissance de la longueur que les chaînes doivent avoir pour contribuer efficacement à l'adhésion. Ce temps est compatible avec les temps de relaxation obtenus à partir des essais de rhéologie menés sur le polymère (Figure 6.21).

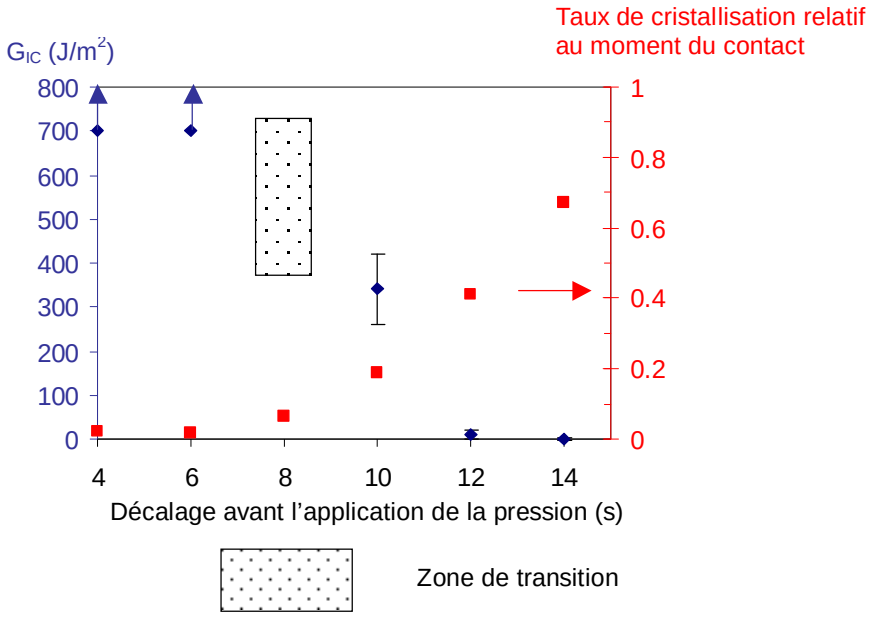


Figure 7. 43 : Superposition des résultats d'adhésion pour des échantillons de PEEK de 1 mm lors du décalage du temps d'application de la pression et du taux de cristallisation relatif simulé au moment du contact, $T_{four\ IR}$=760°C, $t_{m\ four\ IR}$ =5s, $T_{four\ bas}$ =250°C

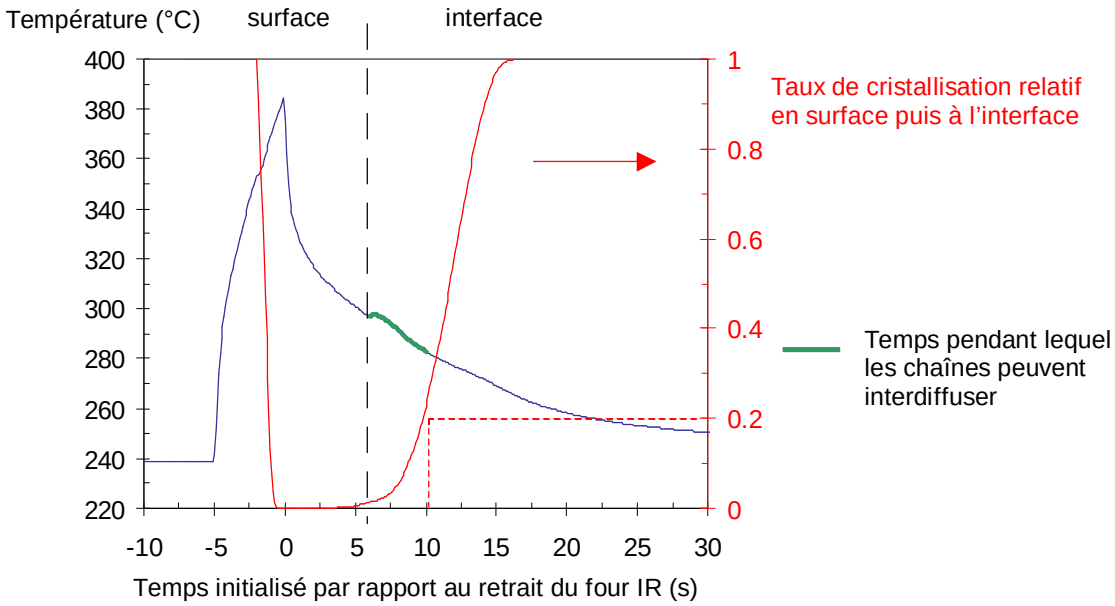


Figure 7. 44 : Profil de la surface puis de l'interface d'échantillons de PEEK de 1 mm à souder lorsque la pression est appliquée 6 secondes après le retrait du four IR, $T_{four\ IR}$=760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s

A partir des mesures rhéologiques, nous avons de surcroît déterminer l'énergie d'activation du polymère. Nous pouvons définir un temps de reptation efficace quelque soit la température, Figure 7. 45. Le temps de reptation efficace est également en accord avec les essais dans lesquels les échantillons n'ont reçu une pression pendant 0.25 seconde, puis ont été trempés dans l'eau. En effet, les résultats de ces essais montrent une énergie d'adhésion maximale (Figure 4.19). Et, l'interface de ces échantillons a été maintenue à une température suffisamment longtemps pour cicatriser totalement l'interface (mesures de la Figure 5.10) puisque le profil de refroidissement de l'interface franchit la courbe de $t_{reptation\ efficace}(T)$, comme présenté sur la Figure 7. 45. Les plus grandes chaînes, dont le temps de mobilité est associé à τ_w, n'ont donc pas besoin d'être activées pour réparer efficacement l'interface.

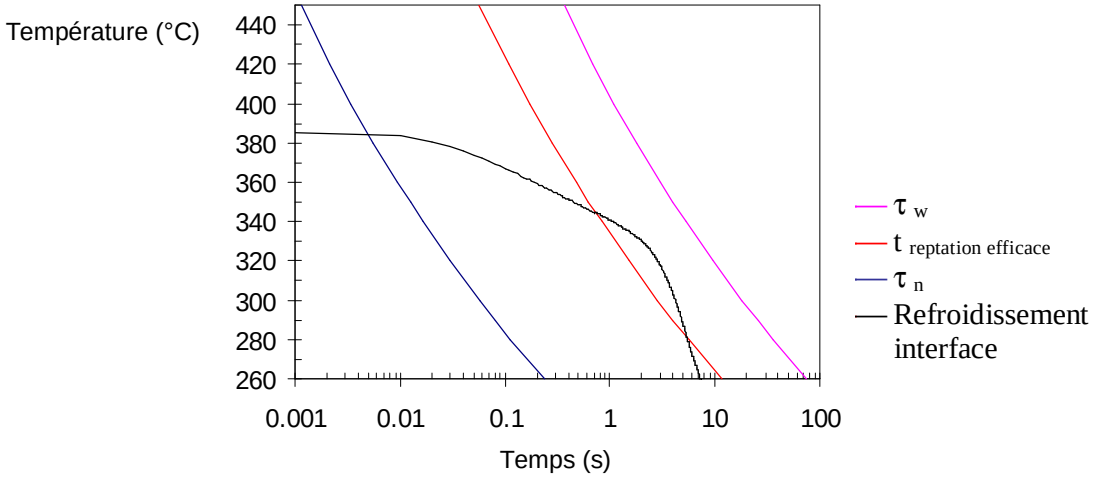
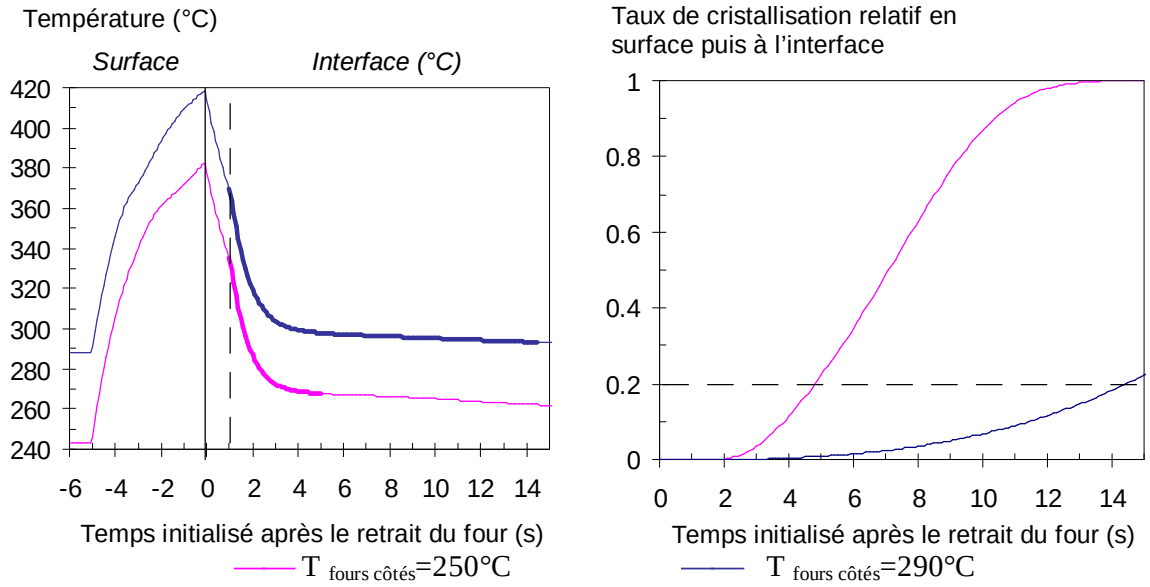


Figure 7. 45 : Superposition des temps τ_n et τ_w obtenu par rhéologie pour le PEEK 450 et du de reptation efficace déduit des mesures d'énergie d'adhésion sur le même polymère

7.5.2 Explication des résultats d'adhésion obtenus sur les composites

Les premiers résultats d'adhésion obtenus sur les éprouvettes d'un pli d'épaisseur d'APC2 et de Tifline (PEEK) ont montré des comportements différents (Figure 4.9). Une différence importante entre les deux types de préimprégnés peut s'expliquer par une différence de la conductance de contact de l'adhésif. L'APC2 a une énergie d'adhésion beaucoup plus faible que celle mesuré par le Tifline (PEEK), la conductance de contact de l'adhésif est donc plus forte. Le côté le plus rugueux de l'APC2 a été mis en contact de l'adhésif. L'adhésif adhère mieux lorsque la surface est rugueuse. La Figure 7. 28 a montré qu'une différence de conductance avait une forte influence sur le profil thermique obtenu et en particulier sur la valeur de la température maximale atteinte.

Nous avons également constaté une énergie d'adhésion bien différente pour les éprouvettes soudées de composite PEEK/FC de 280 µm d'épaisseur élaborées avec des fours haut et bas à 250°C et à 290°C. Ceci peut s'expliquer par une augmentation du temps pendant lequel les chaînes peuvent interdiffuser. En effet, l'augmentation de la température du four bas permet d'augmenter la température au moment du contact (de 335 et 370°C), Figure 7. 46a mais surtout de retarder la cristallisation de plusieurs secondes, Figure 7. 46b. On peut estimer le temps pendant lequel les chaînes peuvent interdiffuser en postulant, par exemple, que les chaînes sont bloquées lorsque 20% de la cristallisation relative en surface est atteinte (valeur obtenue dans le cas du PEEK pur, Figure 7. 43). Ainsi, dans le cas où les fours côtés sont à 250°C, les chaînes ont 4 secondes pour interdiffuser tandis que lorsque les fours côtés sont à 290°C, les chaînes ont 13secondes pour interdiffuser.



(a) (b)

Figure 7. 46 : Effet de $T_{four\ côtés}$:(a) Comparaison des profils thermiques simulés (b) comparaison du taux relatif de cristallisation en surface puis interface lors du soudage de composite PEEK/Fibres de carbones, conditions de simulations : $T_{four\ IR}$= 760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$= 5s, $C_{adhésif\ avant\ contact}$ = 250 $W.m^{-2}.K^{-1}$ puis $C_{adhésif\ après\ contact}$ = 800 $W.m^{-2}.K^{-1}$

Dans le cas du composite PEEK/fibres de carbone, l'interprétation des essais d'adhésion d'éprouvettes soudées en retardant la mise en contact, avec les simulations thermiques montre que les chaînes sont bloquées au delà d'un taux de cristallisation relatif d'environ 20% comme pour le PEEK pur, Figure 7. 47. Mais, dès 10% de taux de cristallisation relative, l'énergie d'adhésion mesurée devient négligeable. Le décalage de la mise en contact réduit également le temps d'interdiffusion des chaînes, ce qui entraîne une chute de l'énergie d'adhésion mesurée. Etudions plus précisément le cas où la mise en contact des deux surfaces surchauffées a été décalée de 6 secondes. La Figure 7. 48 présente la température de l'interface simulée dès la mise en contact des éprouvettes de composite PEEK renforcé de fibres de carbone dans le cas où la pression a été retardée de 6 secondes. La température de l'interface diminue très lentement car la conductance de l'adhésif fixé à 800 $W.m^{-2}.K^{-1}$ implique que la température de l'interface est pilotée par la température de la plaque qui refroidit lentement. Si on suppose que l'interdiffusion des chaînes devient négligeable à partir de 10% de taux de cristallisation relatif en surface, les chaînes peuvent ainsi interdiffuser pendant 6.5 secondes. Pendant cette durée, la température de l'interface est alors de 296°C ± 2°C.

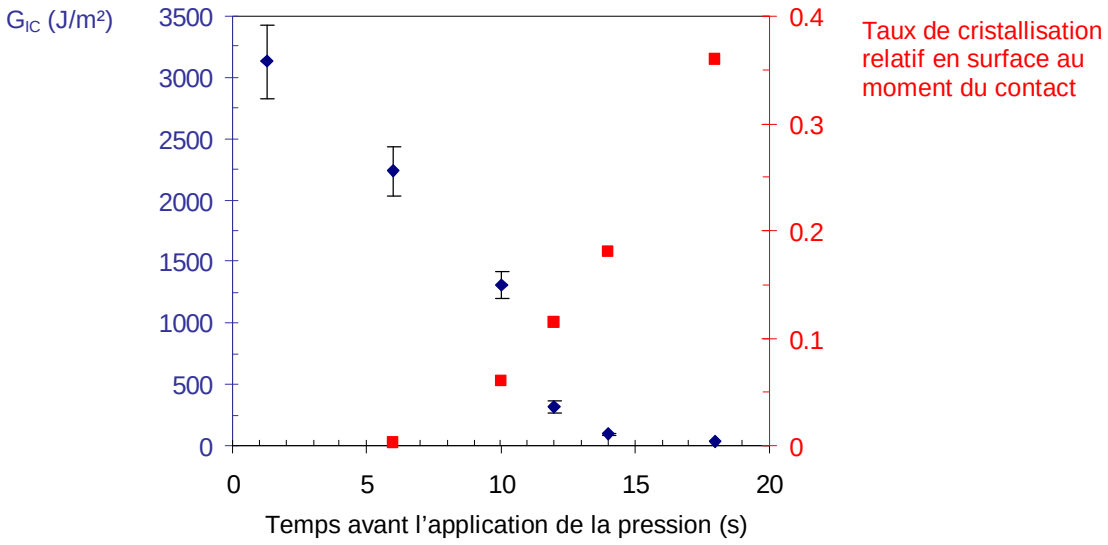


Figure 7. 47 : Superposition de l'énergie d'adhésion mesurée en fonction du temps avant l'application de la pression et du taux relatif de cristallisation en surface simulée dans le cas d'échantillon de composite PEEK renforcé de fibres de carbone; $T_{four\ IR}$=760°C, $T_{maintien\ four\ IR}$=5s, $T_{four\ côtés}$=290°C

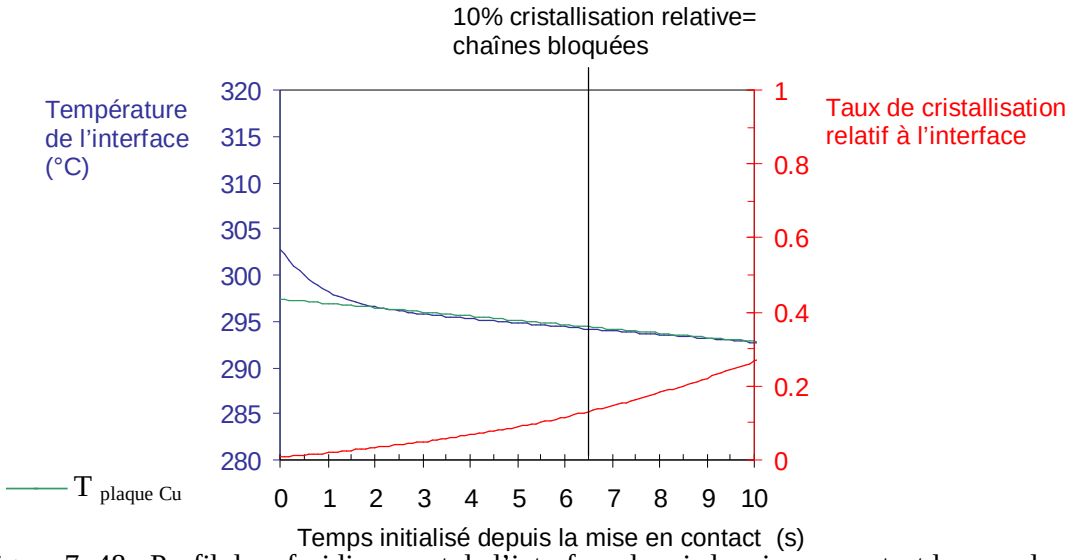


Figure 7. 48 : Profil de refroidissement de l'interface depuis la mise en contact lorsque la pression est appliquée 5 secondes après le retrait du four ; conditions de simulations : $T_{four\ IR}$=760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, $T_{four\ côtés}$=290°C

On peut donc considérer en première approximation que les chaînes diffusent à température isotherme. Sachant qu'un temps de 6,5 secondes à 295°C contribue à 70% de l'énergie d'adhésion maximale, on peut obtenir un ordre de grandeur du temps nécessaire à la réparation totale de l'interface en supposant une loi en puissance ½ (Equation 1.49). Le temps de reptation efficace est de l'ordre de 13 secondes à 295°C. En considérant la même énergie d'activation pour le PEEK du composite que celle du PEEK pur obtenue par rhéologie, on peut évaluer le temps de reptation efficace quelque soit la température, Figure 7. 49. Il nous faut vérifier que la valeur obtenue pour le temps de reptation efficace est en accord avec les résultats pour des assemblages réalisés pour d'autres conditions. Dans la Figure 7. 49, nous avons superposé les profils simulés de refroidissement de la température d'interface des essais des échantillons trempés après respectivement 1, 5 et 10 secondes. La trempe permet de refroidir très rapidement l'interface (>1000°C/min.), et de geler la mobilité des chaînes. Les taux de restitution critique d'énergie mesurés, répertoriés dans la Figure 4.21, augmentent lorsque la trempe est retardée. Or, on observe dans la Figure 7. 49 que les profils simulés se rapprochent de la courbe $t_{reptation\ efficace}(T)$ lorsque la trempe est retardée. Pour une trempe à 10 secondes, le profil de température simulé a quasiment atteint la courbe du $t_{reptation\ efficace}(T)$, et l'énergie d'adhésion mesurée est proche de la valeur maximale. Ceci nous conforte sur les valeurs du temps de reptation efficace obtenues.

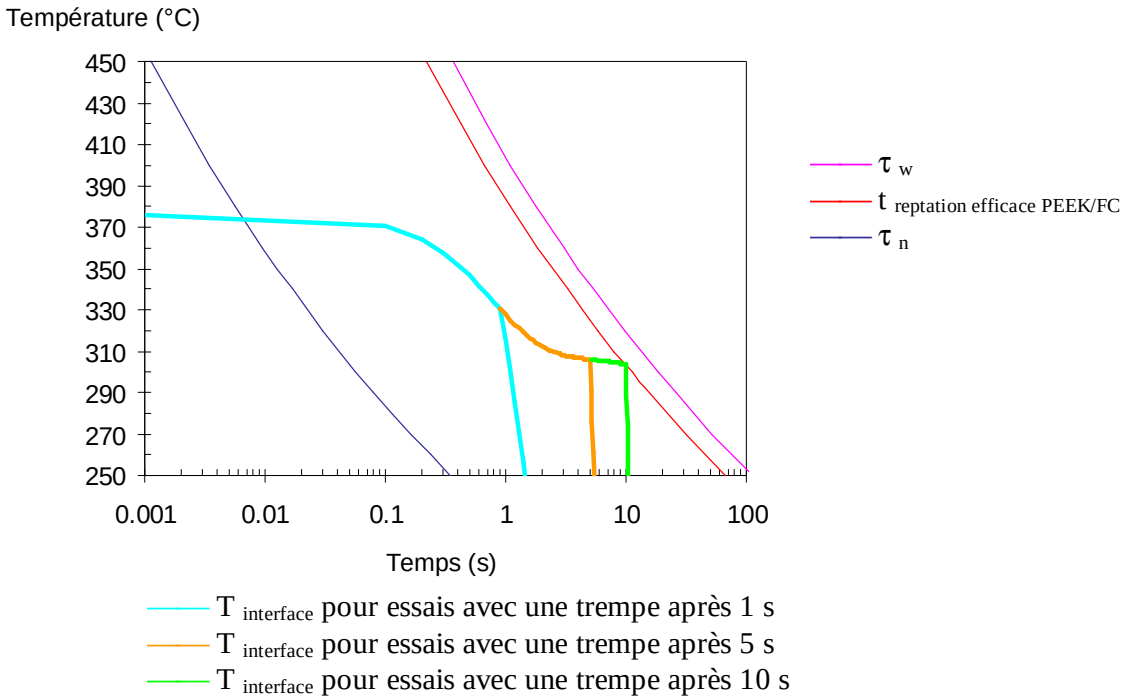


Figure 7. 49 : (a) Superposition des profils simulés pour les échantillons trempés dans les mêmes conditions que celles de la Figure 4.21, du temps de reptation efficace dans le cas du composite en fonction de la température et de τ_n et τ_w

Nous avons également observé pour les essais réalisés avec une température des fours côtés de 290°C, que l'énergie d'adhésion était toujours plus faible pour les échantillons de 175 µm que pour les échantillons de 280 µm. L'analyse des profils thermiques dans les deux cas permet d'expliquer ce phénomène. En effet, lorsque l'épaisseur est plus faible, la température de surface monte plus haut mais refroidit plus vite aussi. La température au moment du contact est plus faible pour une épaisseur de 175 µm, Figure 7. 50. Or, plus la température est haute et plus les chaînes diffusent rapidement, ce qui contribue à accroître l'énergie d'adhésion mesurée. L'augmentation du temps de maintien du four IR a également le même effet mais dans une moindre mesure, Figure 7. 51. La température au moment du contact augmente légèrement pour un maintien plus long du four IR. L'augmentation du four IR de 50°C élève également la température initiale de l'interface. Cette augmentation est d'autant plus grande qu'elle s'accompagne d'une réduction de la conductance de contact induite par exemple par une déformation de l'échantillon, Figure 7. 52.

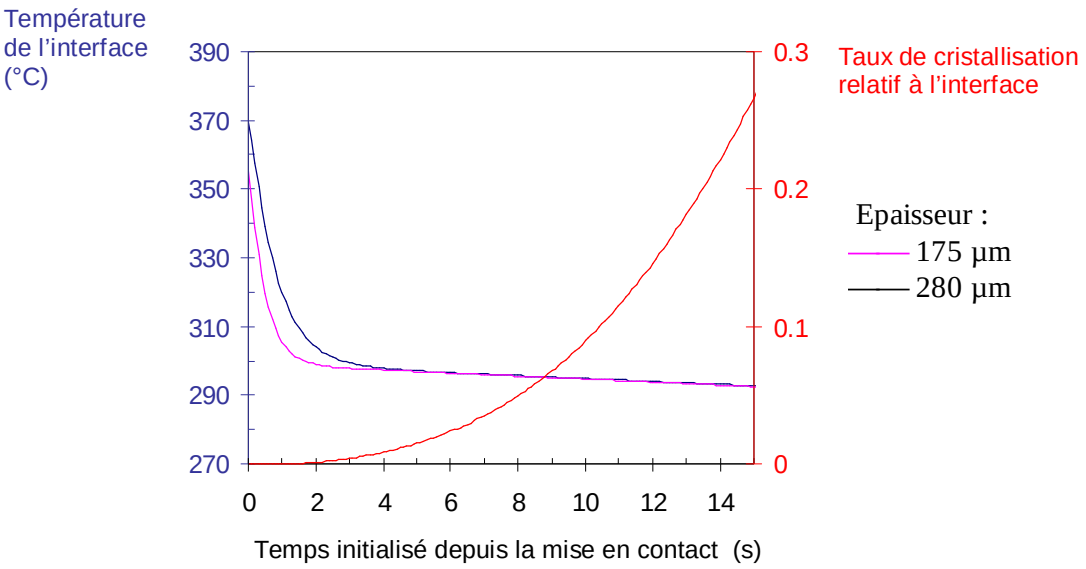


Figure 7. 50 : Différence du profil de température subit par l'interface d'échantillons de PEEK renforcé de fibres de carbone d'épaisseurs différentes (175 et 280 µm), conditions de simulations : $T_{four\ IR}$=760°C, $t_{maintien\ four\ IR}$=5s, $T_{four\ côtés}$=290°C, $C_{contact}$ = 250 $W.m^{-2}.K^{-1}$ puis 800 $W.m^{-2}.K^{-1}$

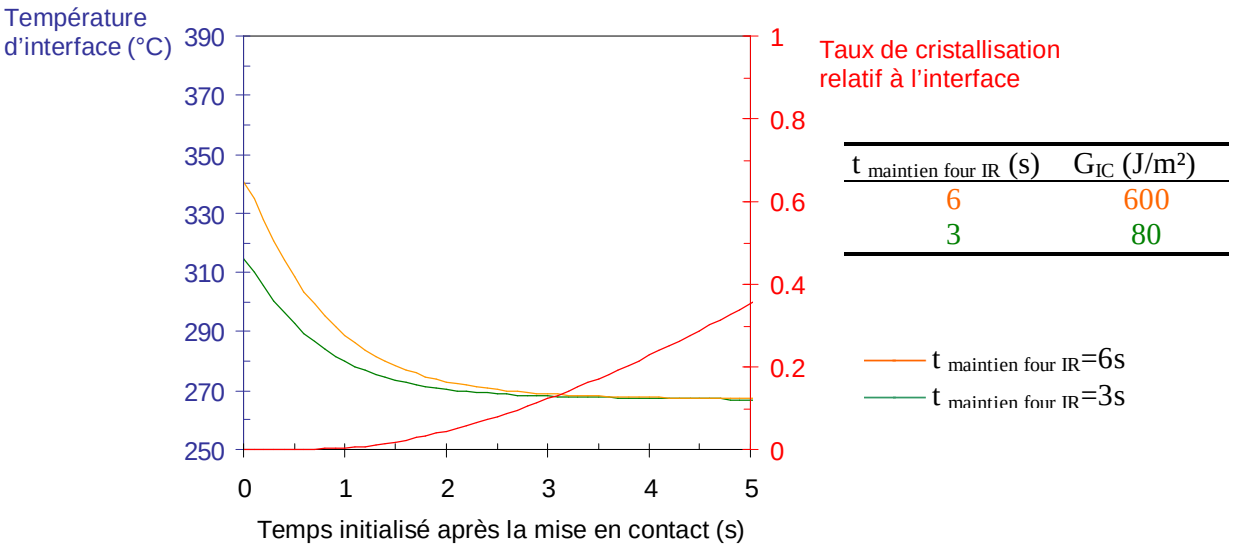


Figure 7. 51 : Modification du profil de refroidissement de l'interface de PEEK renforcé de fibres de carbone de 280 µm d'épaisseur lorsque le temps de maintien du four IR augmente de 3 à 6 s ; $T_{four\ IR}$= 760°C, $T_{fours\ côtés}$= 250°C, $C_{contact}$ = 250 $W.m^{-2}.K^{-1}$ puis 800 $W.m^{-2}.K^{-1}$

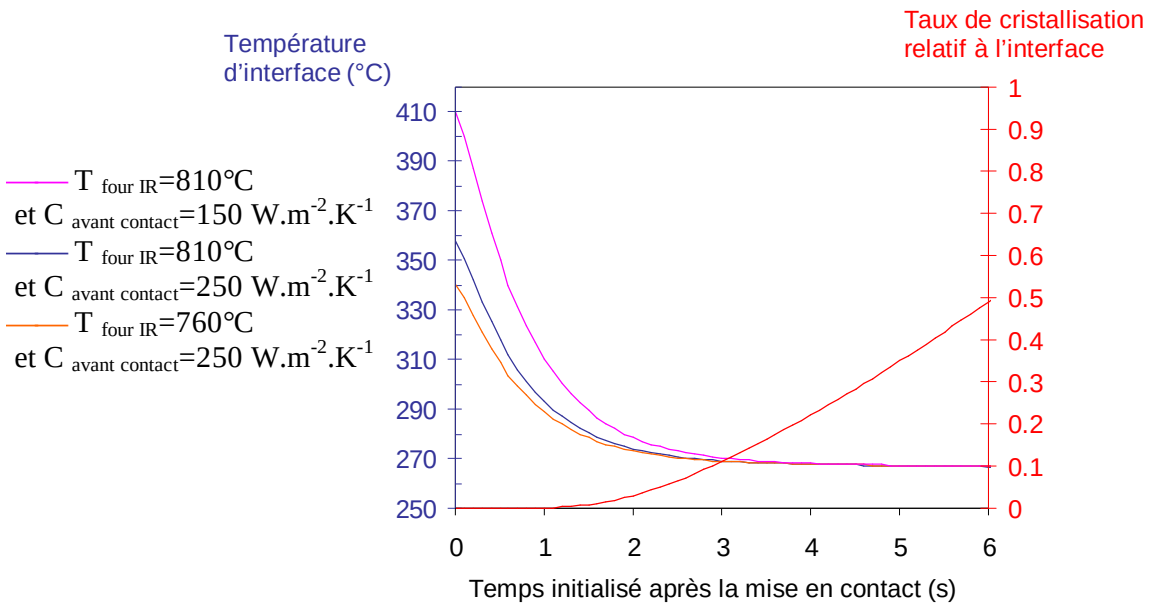


Figure 7. 52 : Influence de la température du four IR sur le profil de l'interface pour un temps de maintien du four IR de 6 secondes, $T_{fours\ côtés}$= 250°C

7.6 FENETRE DES PARAMETRES DU PROCEDE

Les différents résultats précédemment obtenus permettent d'établir une fenêtre de procédé. Tout d'abord, le dépassement de la température de fusion est un prérequis indispensable pour pouvoir envisager de souder. Nous avons défini qu'au delà de 10-20% de cristallisation relative, les chaînes ne peuvent plus contribuer à réparer l'interface car elles sont trop bloquées. On peut ainsi définir une enveloppe de soudabilité pour le PEEK à partir de ce critère, Figure 7. 53. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus le temps disponible pour les chaînes pour interdiffuser est faible. Il faut être vigilant car cette enveloppe de soudabilité ne correspond pas à une fenêtre de soudage optimale des deux éprouvettes. L'enveloppe de soudage optimum est définie par le temps de reptation efficace déduit des essais d'adhésion. On peut alors construire une carte de soudabilité pour le cas de la matrice seule et pour le cas du composite, Figure 7. 54.

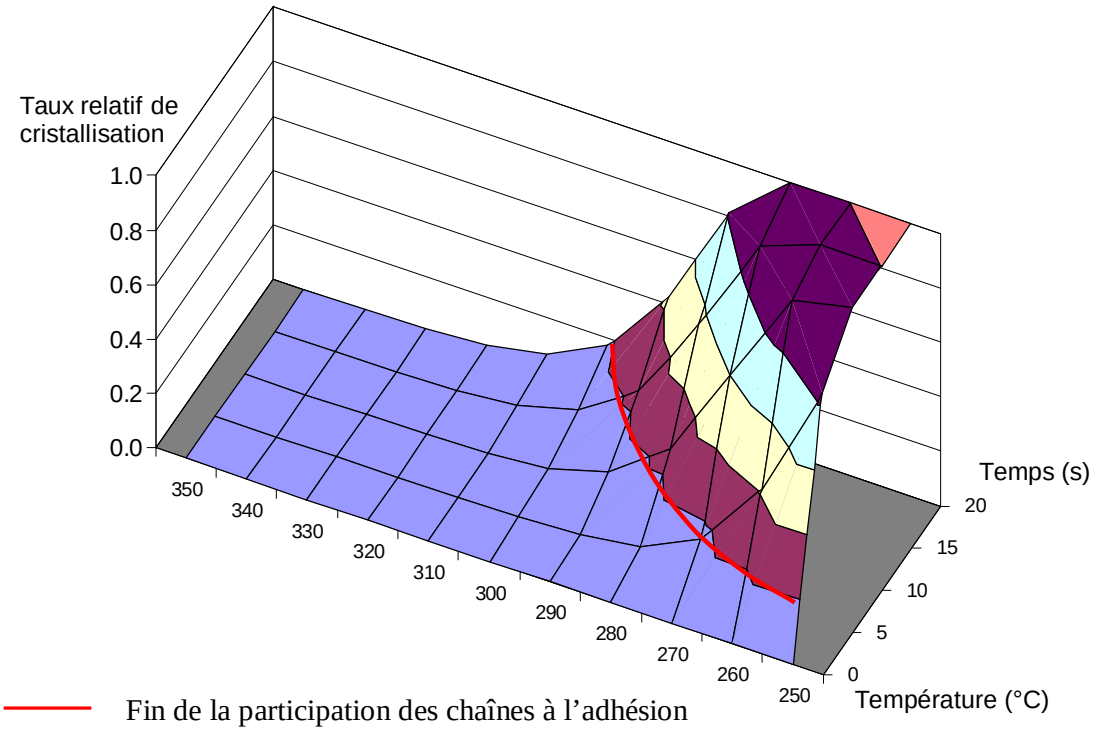


Figure 7. 53 : Evolution de la cristallisation relative pour le PEEK en fonction de la température et du temps, obtenue à partir de l'équation (7. 6) et qui définit la fin de l'interdiffusion

Le temps de reptation efficace définit la durée minimum pendant laquelle l'interface de deux échantillons soudés doit être maintenu à une température isotherme. Ainsi, si un profil de refroidissement quelconque d'une interface superposée sur la Figure 7. 54 coupe la courbe des temps de reptation efficace, on est sûr que l'interface est totalement réparée. Typiquement, ceci est automatiquement valable pour des vitesses de refroidissement faibles. La température au moment de la mise en contact des deux parties à souder joue un rôle prépondérant. Pour des vitesses de refroidissement élevées de l'ordre de 1000°C/min par exemple et si la température de mise en contact n'est pas suffisamment élevée, le profil de refroidissement ne franchit pas la courbe de temps de reptation efficace. C'est typiquement le cas du profil de température, mesuré à l'aide d'un pyromètre sur la machine industrielle de soudage en continu, Figure 7. 55. Pour savoir si le soudage est néanmoins maximum, il faut discrétiser le profil de refroidissement de l'interface et associer à l'ensemble des temps décomposés, un temps équivalent à une température de référence. Cette méthode a été utilisée par Bastien et Gillespie[123]. Ce temps équivalent doit alors être comparé au temps de reptation efficace à cette même température. S'il est inférieur, la soudure obtenue n'a pas atteint une valeur maximale. Dans le cas contraire, l'interface a été totalement réparée.

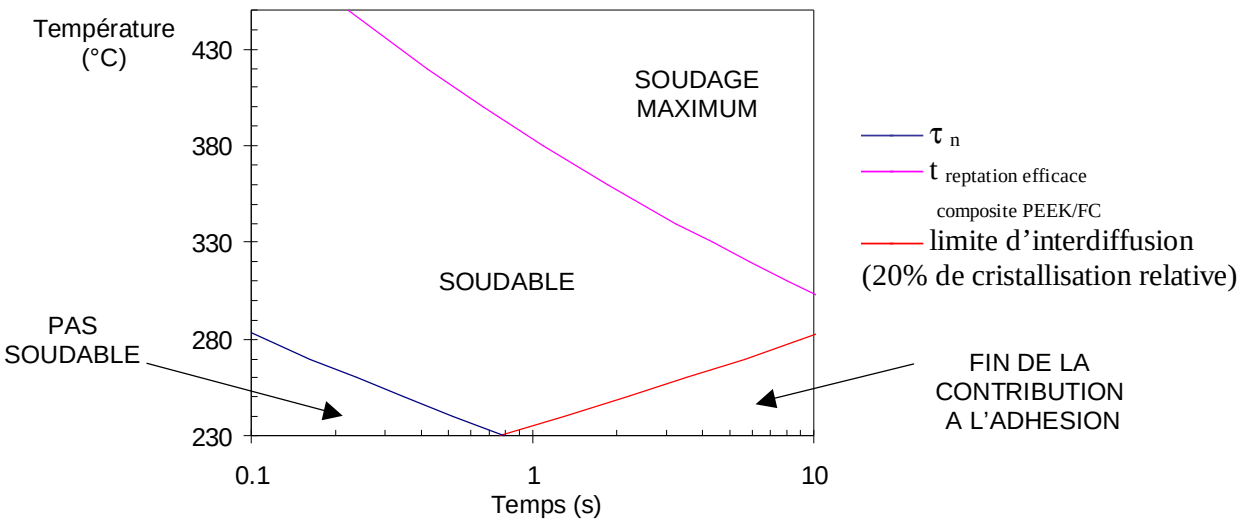


Figure 7. 54 : Carte de soudabilité après avoir ramené un profil non-isotherme à un temps équivalent en isotherme

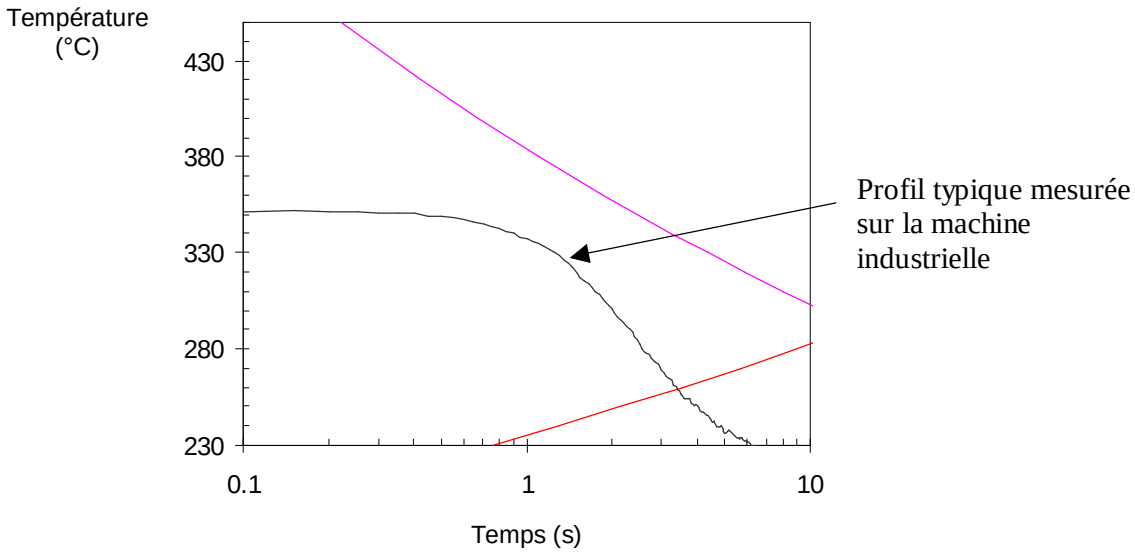


Figure 7. 55 : Superposition d'un profil typique de température mesurée sur la machine industrielle sur la carte de soudabilité de la Figure 7. 54.

7.7 CONCLUSIONS

Ce chapitre nous a permis de mieux comprendre les différents phénomènes intervenant lors du soudage de matériaux polymères semi-cristallins et de leurs composites associés. Nous avons pu expliquer l'origine des variations d'énergie d'adhésion observées en fonction des différentes conditions de procédé. La cristallisation inhibe la mobilité des chaînes. Une modélisation de la cristallisation a été proposée pour prédire son moment d'apparition et par conséquent l'arrêt de la mobilité des chaînes. L'interprétation plus précise des essais d'adhésion a été permise grâce à un modèle thermique incorporant la cristallisation et validé à l'aide de mesures thermiques expérimentales. Ce modèle thermique permet de prédire la

température de surchauffe des surfaces à mettre en contact puis de l'interface lors du soudage. La connaissance de l'histoire thermique de l'interface est indispensable pour améliorer la qualité de la soudure. Nous avons observé que pour le composite, la conductance de contact de l'adhésif double face qui maintient les échantillons est un paramètre auquel l'évolution des températures des surfaces est très sensible. A partir des résultats d'adhésion, nous avons pu également estimer le temps minimum nécessaire en isotherme pour obtenir une soudure totalement réparée pour des températures supérieures à la température de fusion. Nous avons obtenu des temps supérieurs dans le cas du composite par rapport à celui de la matrice seule. Ce temps est compatible avec les temps de relaxation obtenus à partir des essais de rhéologie contrairement aux résultats d'autres auteurs, qui à partir d'essais d'adhésion, obtiennent des temps beaucoup plus grands[17,18,125]. Finalement, nous avons proposé une carte pour obtenir un soudage optimal pour le PEEK et le PEEK renforcé de fibres de carbone pour des temps de mise en œuvre inférieurs à 10 secondes. Cette carte permet de proposer des voies d'amélioration du procédé en optimisant en particulier le profil thermique de l'interface, étape clé du procédé.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'un des défis majeurs des constructeurs aéronautiques est de réduire sensiblement le poids des avions dans un souci d'économies de coûts et d'augmentation des performances techniques. L'une des voies possible est l'utilisation de matériaux composites dont la densité est plus faible que celles des matériaux métalliques. De plus en plus de pièces sont fabriquées avec ce type de matériaux. Mais la complexité et/ou la taille des futures pièces envisagées augmentent avec une volonté d'intégration des différents composants au moment de l'élaboration. De nouveaux procédés de mise en œuvre de matériaux composites doivent être validés techniquement et économiquement avant de pouvoir être utilisés en production. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'un d'entre eux, l'empilement avec soudage et consolidation en continu. Ce procédé a fait l'objet de nombreuses études, mais sa validation n'est pas encore établie de manière industrielle et la reproductibilité des propriétés mécaniques des pièces réalisées n'est pas satisfaisante. L'un des problèmes soulevés actuellement correspond à la problématique de cette thèse, à savoir s'il est possible de souder de manière optimale et rapidement un nouveau pli de préimprégné ajouté par fusion sur les précédents. Nous avons proposé ici plusieurs éléments de réponse.

Nous avons choisi, pour comprendre les phénomènes mis en jeu lors du soudage de composites thermoplastiques semi-cristallins, de ne pas travailler directement sur un prototype déjà commercialisé pour le procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu. Mais, nous avons développé plutôt un dispositif expérimental spécifique de soudage aux temps courts. Cette voie s'est avérée concluante d'autant qu'elle permet de réaliser facilement et rapidement des éprouvettes soudées, d'élargir la fenêtre d'études et de mieux maîtriser les paramètres du procédé très sensibles vis-à-vis de la qualité de la soudure. La contribution de chaque phénomène est aussi mieux appréhendée. L'énergie d'adhésion des éprouvettes soudées a été quantifiée ensuite par le test de clivage en coin.

L'adhésion des polymères amorphes est actuellement bien comprise. Les théories associées à ce phénomène telle que l'interdiffusion des chaînes, basée sur la théorie de la reptation de De Gennes ou le modèle de rupture d'interfaces soudées de Brown, ont été validées expérimentalement. L'adhésion des polymères semi-cristallins n'est pas aussi bien expliquée. Ce travail apporte des éléments de réponse concrets pour ce type de matériaux et leurs composites associés. Les résultats obtenus sont similaires pour les trois polymères semi-

cristallins étudiés. Le phénomène de cristallisation vient perturber la mobilité des chaînes, indispensable pour réparer totalement une interface d'éprouvettes soudées. Nous avons montré que bien qu'il soit possible de souder deux échantillons à des températures où la fusion des premiers sphérolites apparaît, il faut détruire l'ensemble des sphérolites en dépassant les températures de fusion de quelques degrés pour pouvoir souder rapidement et efficacement. Dès les premiers moments où la cristallisation depuis l'état fondu apparaît, la mobilité des chaînes est fortement diminuée et la réparation de l'interface est ralentie. Lorsqu'un polymère semi-cristallin est fondu, l'interpénétration des chaînes est comparable à celle des polymères amorphes. L'intervalle pendant lequel l'interdiffusion a lieu est limité et défini par la cristallisation. Une bonne maîtrise de la cinétique de la cristallisation est donc nécessaire pour prédire correctement cet intervalle.

Les modèles actuellement disponibles pour modéliser les cinétiques de cristallisation sont basés essentiellement sur des mesures de DSC et limités à 60°C/min. Ceci n'est pas du tout représentatif de nos conditions d'essais où les vitesses de refroidissement ne sont pas constantes et peuvent atteindre des valeurs supérieures à 1000°C/min., auxquelles s'ajoutent de forts gradients de température au sein des échantillons. Le dispositif expérimental de soudage développé, couplé à une caméra, a été utilisé pour déterminer la cinétique de cristallisation en fonction des paramètres procédés. Ces mesures expérimentales ont permis de valider notre modèle de cinétique de cristallisation dans des conditions analogues à nos essais de soudage. Ce modèle prédit l'apparition de la cristallisation. La fin du phénomène d'interdiffusion des chaînes pour réparer l'interface se trouve ainsi définie.

Les limitations du phénomène d'interdiffusion pour le soudage pour des temps courts sont établies entre les températures de fusion et de cristallisation. Nous n'avons pas défini de limites supérieures en température, c'est-à-dire que nous n'avons pas considéré l'éventuelle dégradation du polymère car les températures de dégradation n'ont pas été atteintes pour nos essais et la durée d'exposition à très hautes températures (450°C) sont très faibles, inférieurs à 100 ms. Notre intérêt s'est également porté sur l'estimation de la rapidité du phénomène d'interdiffusion qui pilote l'état d'avancement de la réparation de l'interface. Une fois la fusion passée, on a une accélération du phénomène. Il est très difficile de mesurer la mobilité des chaînes par des méthodes directes lors du soudage du fait de la complexité à marquer les chaînes des polymères étudiés. Seules des méthodes indirectes sont envisageables. L'interprétation des différents résultats d'adhésion obtenus à l'aide de simulations thermiques nous a permis d'estimer le temps nécessaire à une réparation totale de l'interface en fonction de la température. Une légère différence a été observée dans le cas du PEEK et du PEEK renforcé de fibres de carbone. Les temps obtenus sont de l'ordre de 1 à 2,5 secondes pour le PEEK et le composite associé à 350°C. Ces temps sont compatibles avec les temps obtenus par les mesures rhéologiques. Le caractère viscoélastique des polymères permet à partir de mesures macroscopiques de remonter à des paramètres moléculaires. Nous avons pu déterminer les énergies d'activation thermique de mobilité des chaînes pour ces polymères semi-cristallins à hautes performances (PEEK et PPS). Ce type de mesures n'est néanmoins

pas suffisant pour définir un temps de reptation unique directement applicable à la soudure des polymères du fait de l'importante polydispersité des systèmes étudiés. Une autre inconnue concerne la taille de chaînes, efficace à l'adhésion, pour ce type de polymères semi-cristallins à hautes performances.

De manière générale, un bon contrôle de la thermique est essentiel pour l'ensemble des procédés de mise en œuvre de polymères et de composites. Mais, dans le cas du soudage ou du procédé d'empilement avec soudage en continu, cette remarque prend tout son sens car les contraintes du procédé sont très courtes (de l'ordre de la seconde) et de forts gradients de température sont présents. La mobilité des chaînes des polymères semi-cristallins est un phénomène activé thermiquement. Une bonne compréhension de la thermique de l'interface au cours du processus de soudage est donc indispensable. Des mesures thermiques ont été réalisées dans des conditions proches de celles des essais de soudage pour mieux comprendre l'influence des paramètres procédés sur l'évolution de la température de l'interface. Nous avons ainsi pu observé des vitesses de refroidissement supérieures à 1000°C/min. dans les premiers instants pour certains cas. Ces résultats expérimentaux nous ont permis de valider la modélisation thermique réalisée. Celle-ci est un outil pour étudier la sensibilité des différents paramètres du dispositif expérimental et pour interpréter les différentes qualités des échantillons soudés. L'incorporation de fibres de carbone aux polymères semi-cristallins modifie notablement les propriétés thermiques du matériau et conduit à des profils de refroidissement des interfaces très différents de ceux des polymères semi-cristallins non chargés. Nous avons observé une sensibilité importante des profils thermiques des surfaces à souder à la conductance de contact de l'adhésif qui maintient les échantillons. Ceci explique la difficulté à obtenir des qualités d'interface comparable sur la machine industrielle où ce paramètre est difficilement contrôlable et peut varier en fonction du nombre de couches déposées.

Finalement, nous avons construit une carte des paramètres du procédé qui indique les conditions thermiques nécessaires pour obtenir un soudage optimum. Cette carte représente la température de l'interface en fonction du temps. La fin du processus d'adhésion est définie par la courbe du début de la cristallisation en fonction de la température. En effet, au delà aucune amélioration de la résistance de l'interface n'est possible. Le domaine de soudage optimum est délimité par la courbe du temps minimum nécessaire à réparer totalement l'interface en fonction de la température. Ainsi, si un profil de température obtenu franchit cette frontière, on peut être sûr que la soudure sera optimale. Ceci est automatiquement vérifié pour des vitesses de refroidissement faibles. En revanche, lorsque le profil de l'interface est situé en dessous de cette frontière dans le cas de forts gradients de température, il faut discrétiser l'ensemble du profil non isotherme et le ramener à un temps équivalent. Ce dernier doit alors être comparé aux temps minimaux nécessaires pour réparer totalement l'interface à cette même température. Dans le cas du procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu, les vitesses de refroidissement sont très rapides (supérieures à 1000°C/min). L'augmentation de la température de chauffage des préimprégnés constitue une possibilité

pour améliorer la qualité du soudage du nouveau préimprégné. Mais celle-ci reste néanmoins réduite. D'une part, au-delà d'une certaine température, on va dégrader le matériau. D'autre part, il faut regarder avant tout la température lors de la mise en contact. Or, très rapidement du fait de la conductivité des composites, la température de l'interface correspond à celle du roller qui est maintenue fixe à 330°C dans le cas des composites PEEK/Fibres de carbone. A cette température, le temps minimum nécessaire pour réparer l'interface est supérieure à la seconde (durée bien supérieure au temps d'application du roller). Une amélioration de la qualité de la soudure semble être de ralentir le refroidissement de l'interface. Un moyen envisageable peut être de chauffer également le préimprégné nouvellement déposé après le roller. Ainsi, la vitesse de dépose n'est pas ralentie.

Pour la suite, il serait intéressant de revenir à des systèmes plus simples tels que des polymères amorphes monodisperses pour valider la démarche adoptée. Ceci permettrait de vérifier l'évolution de l'interdiffusion à hautes températures, dans des conditions non-isothermes et avec des temps courts. L'utilisation d'un polymère monodisperse est intéressant car elle permet de décrire le mouvement des chaînes avec un temps de reptation unique. Le caractère amorphe du polymère permet de s'affranchir des problèmes liés à la cristallisation. On pourrait voir l'effet de la longueur des chaînes ou de la masse entre enchevêtrements sur la qualité de l'interface dans des conditions sévères et proches de la réalité industrielle. Le lien entre l'histoire thermique de l'interface et les propriétés d'adhésion des deux matériaux serait plus facile à établir.

La démarche adoptée ici, et en particulier le dispositif développé dans le cadre de cette étude, peut également être utilisé pour étudier les problèmes liés à la réparabilité des composites (et pas nécessairement qu'avec des thermoplastiques).

La compréhension des mécanismes d'adhésion est une étape importante pour l'optimisation du procédé d'empilement avec soudage et consolidation en continu. Néanmoins, d'autres études sont nécessaires pour une validation industrielle du procédé. L'étape suivante consiste à étudier les contraintes résiduelles générées lors de la mise en oeuvre. Les forts gradients de température subis par le matériau et la contraction lors de la cristallisation de la matrice en sont l'origine. Ces contraintes résiduelles peuvent peut-être entraîner une rupture des interfaces formées.

RÉFÉRENCES

(1) Jud, K.; Kausch, H. H.; Williams, J. G. *Journal of Materials Science* **1981**, *16*, 204-210.
(2) de Gennes, P. G. *Comptes Rendus de l' Académie des Sciences Paris* **1980**, *B291*, 219-221.
(3) de Gennes, P. G. *Europhysics Letters* **1991**, *15*, 191-196.
(4) Adolf, D.; Tirrell, M.; Prager, S. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Editions* **1985**, *23*, 413.
(5) Prager, S.; M., T. *Journal of Chemical Physics* **1981**, *75*, 1115.
(6) Wool, R. P.; O'Connor, K. M. *Journal of Applied Physics* **1981**, *52*, 5953-5963.
(7) Wool, R. P. *Polymer interfaces*; Hanser, 1995.
(8) Creton, C. In *Polymer Surfaces and Interfaces III*; Richards, R. W.; Pearce, S. K., Eds.; John Wiley & Son Ltd: New York, 1999; pp 101-147.
(9) Creton, C.; Kramer, E. J.; Brown, H. R.; Hui, C.-Y. In *Advances in Polymer Science*, 2001; Vol. 156, pp 53-136.
(10) de Gennes, P. G. *Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 572-579.
(11) Bidaux, J.-E.; Smith, G. D.; Manson, J.-A. E.; Hilborn, J. *Polymer* **1996**, *37*, 1129-1136.
(12) Bidaux, J.-E.; Smith, G. D.; Manson, J.-A. E.; Plummer, C. J. G.; Hilborn, J. *Polymer* **1998**, *39*, 5939-5949.
(13) Laurens, C.; PhD thesis, Pierre et Marie Curie Paris VI, 2002.
(14) Laurens, C. *Ann. Chim. Sci. Mat.* **2003**, *28*, 29-42.
(15) Laurens, C.; Creton, C.; Léger, L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6814-6822.
(16) Laurens, C.; Ober, R.; Creton, C. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6806-6813.
(17) Zanetto, J.-E.; PhD thesis, EPFL: Lausanne, 2001.
(18) Zanetto, J.-E.; Plummer, C. J. G.; Bourban, P.-E.; Månson, J.-A. *Polymer Engineering and Science* **2001**, *41*, 890-897.
(19) Smith, G. D.; Plummer, C. J. G.; Bourban, P.-E.; Månson, J.-A. *Polymer* **2001**, *42*, 6247-6257.
(20) Jarrousse, G.; Léger, L.; Bulters, M.; Magalhaes, A.; Creton, C. In *27th Annual Meeting of the adhesion Society*: Wilmington, North Carolina, USA, 2004.
(21) Lamèthe, J.-F.; Beauchêne, P.; Léger, L. In *SAMPE Europe*: Paris, April 1-3, 2003.
(22) Lamèthe, J.-F.; Beauchêne, P.; Léger, L. In *14th International Conference on Composite Materials*: San Diego, CA, USA, 2003.
(23) Lamèthe, J.-F.; Beauchêne, P.; Léger, L. *Aerospace Science and Technology* **2005**, *accepted*.
(24) Agarwal, V.; PhD thesis, University of Delaware, 1991.
(25) Pitchumani, R.; Gillespie, J. W. J.; Lamontia, M. A. *Journal of Composite Materials* **1997**, *31*, 244-275.

(26) Shih, P.-J.; PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State, 1997.
(27) Toso, Y. M.; PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology of Zurich (ETHZ), 2003.
(28) Toso, Y. M.; Ermanni, P.; Poulikakos, D. *Journal of Composite Materials* **2004**, *38*, 107-135.
(29) Sonmez, F. O.; Hahn, H. T. *Journal of Thermoplastic Composites Materials* **1997**, *10*, 543-572.
(30) Hull, D.; Clyne, T. W. *An introduction to composites materials - Second Edition*, 1996.
(31) Flory, P. *Journal of Chemical Physics* **1949**, *17*, 303-310.
(32) de Gennes, P. G. In *Scaling concepts in polymer physics*; Ithaca, C. U., Ed., 1979; pp 29-53.
(33) Cotton, J.-P.; Decker, D.; Benoit, H.; Farnoux, B.; Higgins, J.; Janninck, G.; Ober, R.; Picot, C.; Des Cloizeaux, J. *Macromolecules* **1974**, *7*, 863.
(34) Edwards, S. F. *Proc. Phys. Soc.* **1967**, *92*, 9-16.
(35) Léger, L.; Viovy, J. L. *Contemporary Physics* **1988**, *29*, 579-595.
(36) Doi, M.; Edwards, S. F. *The theory of polymer dynamics*; Oxford Science Publications, 1986.
(37) Daoud, M.; de Gennes, P. G. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **1979**, *17*, 1971.
(38) Klein, J. *Macromolecules* **1978**, *11*, 852.
(39) Graessley, W. W. *Advanced Polymer Science* **1982**, *47*, 67.
(40) Doi, M. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics* **1983**, *19*, 223.
(41) Des Cloizeaux, J. *Journal of Europhysics Letters* **1988**, *5*, 437.
(42) Welp, K. A.; PhD thesis, University of Delaware, 1999.
(43) Marmonier, M. F.; Léger, L. *Physical Reviews Letters* **1985**, *55*.
(44) Léger, L.; Hervet, H.; Auroy, P.; Boucher, E.; Massey, G. In *Rheology for polymer melt processing*; Piau, J. M. a. A., J.-F., Ed.; Elsevier Science B.V., 1996; pp 1-16.
(45) Tassin, J. F.; Monnerie, L. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1846-1846.
(46) Rubinstein, M.; Helfand, E.; Pearson, D. S. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1900.
(47) Viovy, J. L. *Journal de Physique* **1985**, *46*, 847.
(48) Lauritzen, J. I.; Hoffman, J. D. *Journal of Applied Physics* **1973**, *44*, 4340-4352.
(49) Kolmogorov, A. N. *Isvestiya Akad. Nauk SSSR, Ser. Math*, **1937**, *1*, 335.
(50) Evans, U. R. *Trans. Faraday Soc.* **1945**, *41*, 365-374.
(51) Avrami, M. *Journal of Chemical Physics* **1939**, *7*, 1103-1112.
(52) Avrami, M. *Journal of Chemical Physics* **1940**, *8*, 212-224.
(53) Avrami, M. *Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 177-184.
(54) Tobin, M. C. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Editions* **1974**, *12*, 399-406.
(55) Nakamura, K.; Watanabe, T.; Katayama, K. *Journal of Applied Polymer Science* **1972**, *16*, 1077-1091.
(56) Phillips, R.; Manson, J.-A. E. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1997**, *35*, 875-888.
(57) Ding, Z.; Spruiell, J. E. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1997**, *35*, 1077-1093.
(58) Ozawa, T. *Polymer* **1971**, *12*, 150-158.
(59) Hammami, A.; Spruiell, J. E. *Polymer Engineering and Science* **1995**, *35*, 787-804.
(60) Malkin, A. Y.; Beghisev, V. P.; Kealin, I. A.; Bolgov, S. A. *Polymer Engineering and Science* **1984**, *24*, 1396-1401.
(61) Malkin, A. Y.; Beghishev, V. P. *Polymer* **1983**, *24*, 81-84.

(62) Ding, Z.; Spruiell, J. E. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1996**, *34*, 2783-2804.
(63) Supaphol, P.; Spruiell, J. E. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1998**, *36*, 681-692.
(64) Hillier, I. H. *Journal of Polymer Science, Part A* **1965**, *3*, 3067-3078.
(65) Vesilaris, C. N.; Seferis, J. C. *Polymer Engineering and Science* **1986**, *26*, 1574-1581.
(66) Choe, C. R.; Lee, K. H. *Polymer Engineering and Science* **1989**, *29*, 801-805.
(67) Griffith, A. A. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1921**, *A 221*, 167.
(68) Williams, J. G. *Fracture mechanics of polymers*; Wiley: Chichester, 1984.
(69) Irwin, G. R. *Handbuch der Physik*; Springer: Berlin, 1958; Vol. VI.
(70) Dugdale, D. S. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **1960**, *8*, 100-104.
(71) Rice, J. R. *Fracture-an Advanced Treatise*: New York, 1968.
(72) Döll, W. In *Advanced in Polymer Science 52/53*; Kausch, H. H., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1983.
(73) Maugis, D. *La revue de Métallurgie-CIT/Science des matériaux* **1997**, 1-36.
(74) Brown, H. R. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2752-2756.
(75) Kramer, E. J. In *Advances in Polymer Science 52/53*; Kausch, H. H., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1983.
(76) Jang, B. Z.; Uhlmann, D. R.; Sande, J. B. V. *Polymer Engineering and Science* **1985**, *25*, 98.
(77) Creton, C.; Kramer, E. J.; Hui, C. Y.; Brown, H. R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3075-3088.
(78) Washiyama, J.; Kramer, E. J.; Creton, C.; Hui, C. Y. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2019-2024.
(79) Washiyama, J.; Kramer, E. J.; Hui, C. Y. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2928-2934.
(80) Hui, C.-Y.; Ruina, A.; Creton, C.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3948-3955.
(81) Sha, Y.; Hui, C. Y.; Ruina, A.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2450-2459.
(82) Xu, D.-B. *Mechanics of Materials* **1991**, *11*, 257-268.
(83) Dai, C. A.; Jandt, K. D.; Iyengar, D.; Slack, N. L.; Dai, K. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 549-560.
(84) Cho, K.; Li, F. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7495-7505.
(85) Bensoki, J. J.; Bates, F. S.; Kramer, E. J. In *Proceedings of the ACS Meeting*: Orlando, 2002.
(86) Passade Boupat, N.; PhD thesis, Pierre et Marie Curie Paris VI, 2000.
(87) Guiu, A.; Shanahan, M. E. R. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2001**, *39*, 2843-2851.
(88) Plummer, C. J. G.; Kausch, H. H.; Creton, C.; Kalb, F.; Léger, L. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6164-6176.
(89) Boucher, E.; PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1995.
(90) Boucher, E.; Folkers, J. P.; Creton, C.; Hervet, H.; Léger, L. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2102-2109.
(91) Boucher, E.; Folkers, J. P.; Hervet, H.; Léger, L.; Creton, C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 774-782.
(92) Kalb, F.; PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1998.
(93) Kalb, F.; Léger, L.; Creton, C.; Plummer, C. J. G.; Marcus, P.; Magalhaes, A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2702-2709.
(94) Laurens, C.; Ober, R.; Creton, C.; Léger, L. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2932-2936.
(95) Voyutskii, S. S.; Vakula, V. L. *Journal of Applied Polymer Science* **1963**, *7*, 475-491.

(96) Kausch, H. H.; Tirrell, M. *Annual Reviews Material Science* **1989**, *19*, 341-377.
(97) Kim, Y. H.; Wool, R. P. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1115-1120.
(98) Welp, K. A.; Wool, R. P.; Sajita, S. K.; Pispas, S.; Mays, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4915-4925.
(99) Schnell, R.; Stamm, M.; Creton, C. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3420-3425.
(100) Schnell, R.; Stamm, M.; Creton, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2284-2292.
(101) Xue, Y. Q.; Tervoort, T.; Lemston, P. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3075-3080.
(102) Jarrousse, G.; PhD thesis, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, 2004.
(103) Evans, D. O. In *Composites*; Miracle, D. B.; Donaldson, S. L., Eds.; ASM Handbook, 2001; Vol. 21, pp 477-479.
(104) Grimshaw, M. N. In *Composites*; Miracle, D. B.; Donaldson, S. L., Eds.; ASM Handbook, 2001; Vol. 21, pp 480-485.
(105) Ageorges, C.; Ye, L.; Hou, M. *Composites:Part A* **2001**, *3*, 839-857.
(106) Grove, S. M. *Composites* **1988**, *19*, 367-375.
(107) Pistor, C. M.; Yardimci, M. A.; Güçeri, S. I. *Composites:Part A* **1999**, *30*, 1149-1157.
(108) Costen, R. C.; Marchello, J. M. In *42nd International SAMPE Symposium and Exhibition*: Anaheim, CA, May 4-8, 1997; pp 33-47.
(109) Costen, R. C.; Marchello, J. M. In *43rd International SAMPE*: Anaheim, May 31-June 4, 1998; pp 2005-2019.
(110) Tierney, J.; PhD thesis, University of Delaware, 2003.
(111) Kim, H. J.; Kim, S. K.; Lee, W. I. *Journal of Thermoplastic Composites Materials* **2004**, *17*, 5-12.
(112) Pitchumani, R.; Ranganathan, S.; Don, R. C.; Gillespie, J. W. J.; Lamontia, M. A. *International Journal Heat Mass Transfer* **1996**, *39*, 1883-1897.
(113) Lamontia, M. A.; Gruber, M. B.; Funck, S. B.; Waibel, B. J.; Cope, R. D.; Bruce, A. In *SAMPE Europe*: Paris, April 1-3, 2003.
(114) Lamontia, M. A.; Funck, S. B.; Gruber, M. B.; Cope, R. D.; Waibel, B. J.; Gopez, N. M. *SAMPE Journal* **2003**, *39*, 30-38.
(115) Gruber, M. B.; Lamontia, M. A.; Pratte, J. F. In *SAMPE Europe*; Drechsler, K., Ed.: Paris, March 30th-April 1st 2004, 2004; pp 527-532.
(116) Hulcher, A. B.; Marchello, J. M.; Hinkley, J. A.; Johnston, N. J.; Lamontia, M. A. In *Proceedings of the 43rd international SAMPE Symposium and Exhibition*: Long Beach, CA, 1999.
(117) Lee, W. I.; Springer, G. S. *Journal of Composite Materials* **1987**, *21*, 1017-1055.
(118) Mantell, S. C.; Springer, G. S. *Journal of Composite Materials* **1992**, *26*, 2348-2377.
(119) Butler, C. A.; Mc Cullough, R. L.; Pitchumani, R.; Gillespie, J. W. J. *Journal of Thermoplastic Composites Materials* **1998**, *11*, 338-363.
(120) Loos, A. C.; Dara, P. H. In *Proceeding of 30th National SAMPE Symposium and Exhibition*, 1985; pp 1257-1265.
(121) Lee, Y.; Porter, R. S.; Lin, J. S. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1756.
(122) Yang, F.; Pitchumani, R. *Journal of Materials Science* **2001**, *36*, 4661-4671.
(123) Bastien, L. J.; Gillespie, J. W. J. *Polymer Engineering and Science* **1991**, *31*, 1720-1730.
(124) Yang, F.; Pitchumani, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3213-3224.
(125) Yang, F.; Pitchumani, R. *Polymer composites* **2003**, *24*, 263-278.
(126) Nam, J. D.; C., S. J. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1992**, *30*, 455-463.
(127) Tierney, J.; Gillespie, J. W. J. *Journal of Composite Materials* **2003**, *37*, 1745-1768.
(128) Agarwal, V.; I., G. S.; Mc Cullough, R. L.; Shultz, M. *Journal of Thermoplastic Composites Materials* **1992**, *5*, 115-135.

(129) Guan, X.; Pitchumani, R. *Composites Science an Technology* **2004**, *64*, 1123-1134.
(130) Beyeler, E. P.; Güçeri, S. I. *Journal of Heat Transfer* **1988**, *110*, 424-430.
(131) Sonmez, F. O.; Hahn, H. T. In *Proceedings of ICCM-10*: Whistler, B.C., Canada, 1995.
(132) Nejhad, M. N. G. *Journal of Thermoplastic Composites Materials* **1997**, *10*, 504-523.
(133) Hulcher, A. B.; Marchello, J. M.; Hinkley, J. A. In *Proceedings of the 43rd international SAMPE Symposium and Exhibition*, 1998; pp 1955-1965.
(134) Feltman, R. S.; Santare, M. H. *Journal of Thermal Stresses* **1999**, *22*, 305-329.
(135) Sonmez, F. O.; Hahn, H. T.; Akbulut, M. *Journal of Thermoplastic Composites Materials* **2002**, *15*, 525-544.
(136) Schlottermüller, M.; Lü, H.; Roth, Y.; Himmel, N.; Schledjewski, R.; Mischang, P. *Journal of Thermoplastic Composites Materials* **2003**, *16*, 497-519.
(137) Daoust, D.; Devaux, J.; Godard, P.; Jonas, A.; Legras, R. In *Advanced Thermoplastic composites*, Kausch, H. H. ed.; Kausch, H. H., Ed.; Hanser Publishers, 1993; pp 3-56.
(138) Devaux, J.; Delimoy, D.; Daoust, D.; Legras, R.; Mercier, J. P. *Polymer* **1985**, *26*, 1996-2000.
(139) Cogswell, F. N. *Thermoplastic aromatic polymer composites*, 1992.
(140) Kumar, S.; Anderson, P.; Adams, W. W. *Polymer* **1986**, *27*, 329-335.
(141) Hay, J. H.; Kemmisch, D. J.; Langdord, J. I.; Rae, A. I. M. *Polymer Communications* **1984**, *25*, 175-178.
(142) Rueda, D. R.; Ania, F.; Richardson, A.; Ward, I. M.; Calleja, B. *Polymer Communications* **1983**, *24*, 258-260.
(143) Dawson, P. C.; Blundell, D. J. *Polymer* **1980**, *21*, 577-578.
(144) Blundell, D. J.; Osborn, B. N. *Polymer* **1983**, *24*, 953-958.
(145) Lovinger, A. J.; Davies, D. D. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1861-1867.
(146) Ivanov, D. A.; Legras, R.; Jonas, A. *Polymer* **2000**, *41*, 3719-3727.
(147) Ivanov, D. A.; Legras, R.; Jonas, A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1582-1592.
(148) Fougnies, C.; Dosière, M.; Koch, M. H. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8133-8138.
(149) Birley, A. W.; Haworth, B.; Batchelor, J. In *Physics of Plastics*; Hanser Publishers, 1991.
(150) Wei, C.-L.; Chen, M.; Yu, F.-E. *Polymer* **2003**, *44*, 8185-8193.
(151) Sauer, B. B.; Kampert, W. G.; Neal Blanchard, E.; Threefoot, S. A. *Polymer* **2000**, *41*, 1099-1108.
(152) Bas, C.; Battesti, P.; Albérola, N. D. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, *53*, 1745-1757.
(153) Chang, S. S. *Polymer Communications* **1988**, *29*, 138-139.
(154) Blundell, D. J. *Polymer* **1987**, *28*, 2248-2251.
(155) Cebe, P.; D., H. S. *Polymer* **1986**, *27*, 1183-1192.
(156) Cheng, S. Z. D.; Cao, M. Y.; Wunderlich, B. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1868-1876.
(157) Lattimer, M. P.; Hobbs, J. K.; Hill, M. J.; Barham, P. J. *Polymer* **1992**, *33*, 3971-3973.
(158) Demange, D.; Beauchêne, P.; Bejet, M.; Casulleras, R. *Revue Générale de Thermique* **1997**, *36*.
(159) Holmes, S. T.; Gillespie, J. W. J. *Journal of Reinforced Plastics and composites* **1993**, *12*, 722-736.
(160) Birley, A. W.; Haworth, B.; Batchelor, J. In *Physics of plastics*; Hanser Publishers, 1991.
(161) Hay, J. H.; Kemmisch, D. J. *Plast. Rub. Proc. Appl* **1989**, *11*, 29.
(162) Ko, T. Y.; Woo, E. M. *Polymer* **1996**, *37*, 1167-1175.

(163) Chen, J.-Y.; Chen, M.; Chao, S. C. *Macromolecules Chemical Physics* **1998**, *199*, 1623-1629.
(164) Marand, H.; Alizadeh, A.; Farmer, R.; Desai, R.; Velikov, V. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3392-3403.
(165) Jenkins, M. J.; Hay, J. N.; Terrill, N. J. *Polymer* **2003**, *44*, 6781-6787.
(166) Wang, W.; Schultz, J. M. *Journal of Macromolecular Science Physics* **1998**, *B37*, 667-682.
(167) Verma, R. K.; Velikov, V.; Kander, R. G.; Marand, H.; Chu, B.; Hsiao, B. S. *Polymer* **1996**, *37*, 5357-5365.
(168) Chen, M.; Chung, C.-T. *Polymer composites* **1998**, *19*, 689-697.
(169) Bas, C.; Grillet, A. C.; Thimon, F.; Albérola, N. D. *European Polymer Journal* **1994**, *31*, 911-921.
(170) Bas, C.; PhD thesis, Université de Savoie, 1994.
(171) Seo, Y.; Kim, S. *Polymer Engineering and Science* **2001**, *41*, 940-945.
(172) Cottenot, C.; PhD thesis, Université de Poitiers, 1991.
(173) G'sell, C. In *Introduction à la mécanique des polymères*; G'Sell, C.; Haudin, J. M., Eds.; Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995; pp 141-168.
(174) Jonas, A.; Legras, R. In *Advanced Thermoplastic Composites*; Kausch, H. H., Ed.; Hanser Publishers, 1993; pp 57-81.
(175) Beauchêne, P.; Rapport interne RT 1/05050 DMSC, ONERA, 2002.
(176) Vu-Khanh, T.; Frikha, S. *Journal of Thermoplastic Composites Materials* **1999**, *12*, 84-95.
(177) Blundell, D. J.; Chalmers, J. M.; Mackenzie, M. W.; Gaskin, W. F. *SAMPE Quarterly* **1985**, *16*, 22-30.
(178) Gao, S.-L.; Kim, J.-K. *Composites Part A: Applied science and manufacturing* **2000**, *31*, 517-530.
(179) Xiao, X. R.; Hoa, S. V. *Theor Appl Fract Mech* **1990**, *14*, 49-56.
(180) Vu-Khanh, T.; Denault, J. *Journal of Reinforced Plastic composites* **1993**, *12*, 916-931.
(181) Davies, P.; Cantwell, W. J.; Jar, P. Y.; Richard, H.; Neville, D. J.; Kausch, H. H. In *Composite materials: fatigue and fracture, ASTM STP 1110*; O'Brien, T. K., Ed.: Philadelphia, 1991; pp 70-88.
(182) Tierney, J.; Gillespie, J. W. J. *Composites Part A: Applied science and manufacturing* **2004**, *35*, 547-558.
(183) Vautey, P.; PhD thesis, Université de technologie de Compiègne, 1993.
(184) Cantwell, W. J.; Davies, P. In *Advanced Thermoplastic Composites*; Kausch, H. H., Ed.; Hanser Publisher, 1993; pp 173-191.
(185) Moore, D. R. In *Advanced Thermoplastic Composites*; Kausch, H. H., Ed.; Hanser Publishers, 1993; pp 193-225.
(186) Fracasso, R.; Rink, M.; Pavan, A.; Frassine, R. *Composites Science an Technology* **2001**, *61*, 57-63.
(187) Gao, S.-L.; Kim, J.-K. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *84*, 1155-1167.
(188) Gao, S.-L.; Kim, J.-K. *Composites Part A: Applied science and manufacturing* **2001**, *32*, 763-774.
(189) Phillips, R.; Glauser, T.; Manson, J.-A. E. *Polymer composites* **1997**, *18*, 500-508.
(190) Grenvesse, P. *Bulletin de la Société de Chimie France* **1897**, 599.
(191) Lopez, L. C.; Wilkes, G. L. *JMS- Review Macromolecular Chemical Physics* **1989**, *C29*, 83.
(192) Gioan. In *Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites*, 1989; Vol. A3 396, pp 1-10.

(193) Desio, G. P.; Rebenfeld, L. *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *39*, 825.
(194) Jog, J. P.; Nadkarni, V. M. *Journal of Applied Polymer Science* **1985**, *30*, 997-1009.
(195) Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Padden, F. J. *Polymer* **1985**, *26*, 1595.
(196) Lopez, L. C.; Wilkes, G. L. *Polymer* **1988**, *29*, 106.
(197) Song, S. S.; White, J. L.; Cakmak, M. *Polymer Engineering and Science* **1990**, *30*, 944.
(198) Chung, J. S.; Cebe, P. *Polymer* **1992**, *33*, 2312-2324.
(199) Chung, J. S.; Cebe, P. *Polymer* **1992**, *33*, 2325-2333.
(200) Maffezzoli, A.; Kenny, J. M.; Nicolais, L. *Journal of Materials Science* **1993**, *28*, 4994-5001.
(201) Davies, P.; Plummer, C. J. G. In *Advanced thermoplastic composites*; Kausch, H. H., Ed.; Hanser Publishers, 1993; pp 141-169.
(202) Peter, O. A.; Still, R. H. *Polymer degradation and stability* **1993**, *42*, 41-48.
(203) Budgell, D. R.; Day, M.; Cooney, J. D. *Polymer degradation and stability* **1994**, *43*, 109-115.
(204) Day, M.; Budgell, D. R. *Thermochimica Acta* **1992**, *203*, 465-474.
(205) Karger-Kocsis, J.; Friedrich, K. *Journal of Materials Science* **1987**, *22*, 947.
(206) Vanderschuren, J.; Bonazza, B.; Hagenson, R.; Mills, S.; O'Connor, J.; Register, D.; Soules, D.; Wareham, R.; Winkel, J. In *SAMPE European Chapter*: Basel, 1990; pp 441-443.
(207) Mahieu, C. A.; PhD thesis, Faculty of Virginia Tech, 1999.
(208) Timoshenko, S.; Librairie Polytechnique Béranger: Paris, 1963; Vol. 1.
(209) Kanninen, M. F. *International Journal of fracture* **1973**, *9*, 83-92.
(210) Brown, H. R. *Journal of Materials Science* **1990**, *25*, 2791.
(211) Williams, J. G.; Hadavina, K. *Journal of Mechanics and Physics of Solids* **2002**, *50*, 809-825.
(212) Krawczak, P. In *Techniques de l'ingénieur, traité des plastiques et composites*, 1997; Vol. AM 3510, pp 1-31.
(213) Krawczak, P. In *Techniques de l'Ingénieur, traité plastiques et composites*, 1997; Vol. AM 5405.
(214) Catalogue PB MOD3 F2, Ircon, 1997.
(215) Cabanne, F. In *Techniques de l'ingénieur, traité Mesures et Contrôle*, 1990; Vol. R 2610, pp 1-16.
(216) Bonnier, G.; Devin, E. In *Techniques de l'ingénieur, traité Mesures et Contrôle*, 1999; Vol. R 2590, pp 1-23.
(217) Supaphol, P., Spruiell, J. E. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*, 1009-1022.
(218) Bendada, A.; Cole, K.; Lamontagne, M.; Simard, Y. *Journal of Optics: Pure and Applied Optics* **2003**, *5*, 464-470.
(219) Leonardi, F.; PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1999.
(220) Carrot, C.; Guillet, J. In *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites*, 1999; Vol. AM 3 620, pp 1-19.
(221) Vintimiglia, A.-S.; PhD thesis, Ecole Nationale des Mines de Paris, 1999.
(222) Touloukian, Y. S. In *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials*; Touloukian, Y. S., Ed.; Mac Millan Limited: New-York, 1967.
(223) Goard, P. R. C. *Journal of Sci. Intrum.* **1966**, *43*, 256-258.
(224) Gosse, J. In *Guide technique de thermique*; Dunod, 1981; pp 197-224.