UNIVERSITE BRETAGNE SCIENCES LOIRE POUR L'INGENIEUR

UNIVERSITÉ DE NANTES

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Thermique

Par
Arthur LEPOIVRE

Étude des transferts thermiques et de l'adhésion à l'échelle du cordon dans le procédé de fabrication additive FFF (extrusion de filament fondu)

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 18 février 2021
Unités de recherche : LTeN (Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes, UMR CNRS 6607)
IRT Jules Verne

Rapporteurs avant soutenance

Valérie NASSIET	Professeur, LGP, ENIT-INPT, Université de Toulouse
Joël BRÉARD	Professeur, ABTE, Université de Caen Normandie (EA 4651)

Composition du Jury

Président :	Ilias ILIOPOULOS	Directeur de recherche, PIMM, ENSAM (UMR CNRS 8006)
Examinateur :	Olivier DE ALMEIDA	Maitre-assistant, ICA-A, IMT Mines Albi (UMR CNRS 5312)
Examinateur :	Antoine LE DIGOU	Maitre de conférences, HdR, IRDL, UBS (UMR CNRS 6027)
Directeur de thèse :	Vincent SOBOTKA	Professeur, LTeN, Université de Nantes (UMR CNRS 6607)
Co-directeur de thèse :	Nicolas BOYARD	Chargé de recherche, Hdr, LTeN (UMR CNRS 6607)
Co-encadrant de thèse :	Arthur LEVY	Maitre de conférences, LTeN, Université de Nantes (UMR CNRS 6607)

Référent en entreprise

François EDY	Ingénieur de recherche, IRT Jules Verne

Remerciements

Je tiens à remercier les membre du jury : Mme. NASSIET, M. BRÉARD, M. ILIOPOULOS, M. DE ALMEIDA et M. LE DIGOU, qui ont bien voulu examiner mon travail et avec qui les échanges ont été très intéressants pendant la soutenance.

Je remercie l'IRT Jules Verne, financeur de ces travaux, qui m'a permis de réaliser cette thèse dans un contexte industriel en m'incluant dans les réunions d'avancement avec les partenaires du projet. Je suis reconnaissant envers François EDY d'avoir été mon référent à l'IRT, mais aussi pour les discussions "Maker" que nous avons eu et pour son soutien. Merci à Verena SCHNITZLER-DUVAL pour sa gestion efficace du projet FACT et à Serge PRIGENT, de m'avoir bien inclus dans l'équipe PMM. Je pense aussi à Lauriane et Gautier, doctorant·e·s à l'IRT, avec qui c'était super de mener cette aventure en même temps !

Je remercie chaleureusement les membres du laboratoire LTeN, qui m'ont accueilli pendant ces 3 ans. C'est en partie grâce à Gwenaël et Nicolas que le banc expérimental a vu le jour. J'exprime également ma gratitude envers Amandine, Brigitte, Christine, Michèle-Anne et Nathalie, des services administratifs, pour leur aide tout au long de ma thèse. Bravo à Cathy, directrice du laboratoire, d'avoir bien su gérer tout ce monde, et pour son partage honnête d'anecdotes pendant les cafés du labo. Merci aussi à l'équipe de Capacités, Maxime, Philippe et Violaine pour nos discussions sur la caractérisation.

Un grand merci à tous les collègues doctorant·e·s ou docteur·e·s du LTeN, venant des quatre coins du globe : Atin, Baptiste, Eliane, Enrique, Florian, Graham, JB, Jérémy, Juliana, Julien, Ketaki, Li, Lou, Luc, Madi, Mariam, Mehdi, Pierre, Rawad R., Rima, Rodrigo, Théo, Tom C., Tom M., Yijun et Ziad. C'était très enrichissant de discuter sciences, société ou politique internationale. Cela fut aussi très sympa de mener l'aventure de l'organisation du petit-déjeuner des thésards avec Mehdi et Rawad.

Un immense merci à mes trois encadrants de thèse, Arthur LEVY, Nicolas BOYARD et Vincent SOBOTKA, j'ai été chanceux de les avoir eu tous les trois ! En étant complé-

mentaires dans leurs expertises, ils m'ont permis de garder le cap sur les priorités, m'ont épaulé sur des aspects scientifiques que je ne connaissais pas et m'ont accompagné pour surmonter mes échecs. Je pense sincèrement que leur nature bienveillante, mais exigeante sur le plan scientifique dans le bon sens du terme, en font de très bons encadrants.

J'ai une grande pensée pour l'association PING, assurant le gestion du FabLab PlateformeC, qui m'a fait découvrir l'impression 3D en 2015. C'est avec les bénévoles de cette association que je me suis formé à l'utilisation des imprimantes 3D, avec les enjeux du libre et du partage. Un grand merci à mes amis Maker, spécialistes eux-aussi du FFF : Jérémy, Matthieu, Maxime et Vincent. Je pense aussi aux autres associations qui m'ont forgé pendant ces trois années, via l'accueil et le soutien de personnes en situation de précarité.

Je remercie également mes amis : Antoine, Arnaud, Cédric, Christophe, Cyril, Cyrus, David, Eric, Fred, Irvin, Jonathan, Julien, Loïc, Mélisande, Michel, Régis, Verena et Vincent. C'est grâce à elles et eux que j'ai gardé un bon moral pendant toutes ces années !

Enfin, je remercie toute ma famille qui m'a épaulé et soutenu pendant ces trois années, avec une pensée très affectueuse pour ma mère. Merci notamment à Annie et Tristan d'avoir passé beaucoup de temps pour la relecture et la correction de ce manuscrit.

Table des matières

Introduction **1**

1 Étude bibliographique du procédé FFF pour des polymères hautes performances **5**

1.1 Le procédé FFF (Fused Filament Fabrication) 5

1.2 Les polymères hautes performances PEKK 10

1.3 Étude de la thermique du procédé FFF 17

1.4 Étude de l'adhésion du procédé FFF 32

1.5 Couplage multiphysique 58

1.6 Bilan de l'étude bibliographique 59

2 Étude expérimentale des transferts thermiques dans le procédé FFF **62**

2.1 Conception de l'imprimante instrumentée 63

2.2 Caractérisation des propriétés radiatives 72

2.3 Instrumentation et calibration 78

2.4 Mesures expérimentales du refroidissement de filaments 88

2.5 Bilan de l'étude thermique expérimentale 104

3 Modélisation thermique du procédé FFF **106**

3.1 Caractérisation des propriétés thermiques du PEKK 6004 107

3.2 Modélisation des phénomènes thermiques du procédé FFF 117

3.3 Simulation avec COMSOL® Multiphysics 124

3.4 Bilan de l'étude thermique numérique 156

4 Étude de l'adhésion dans le procédé FFF et détermination de la fenêtre procédé 158

4.1 Caractérisation de la tension de surface 159

4.2 Caractérisations rhéologiques : viscosité et temps de relaxation 177

4.3 Modélisation de l'adhésion 188

4.4 Définition de la fenêtre procédé avec une analyse paramétrique 202

4.5 Bilan de l'étude de l'adhésion du procédé FFF 210

Conclusions et perspectives 212

Références bibliographiques 222

ANNEXES 234

A Description de la cristallisation du PEKK A1

B Caractérisations des propriétés radiatives B1

C Banc instrumenté : adaptation de l'imprimante 3D et calibrations C1

D Découpage de la CAO (fichier .stl) en trajectoires (fichier .gcode) D1

E Caractérisations rhéologiques - méthodologies et résultats intermédiaires E1

F Étude paramétrique en anisotherme sur l'adhésion - résultats intermédiaires F1

Introduction

La fabrication additive, ou impression 3D, est un procédé qui devient de plus en plus important aujourd'hui en offrant des possibilités très avantageuses, notamment dans le secteur industriel pour des productions de petites séries. Inventée initialement par des industriels, cette technique est démocratisée dans les années 2000 pour une utilisation chez les particuliers. Les avantages de ce procédé sont ensuite identifiés par d'autres industriels, regroupant un large spectre d'applications, comme le prototypage, les produits électroniques, l'aéronautique, l'aérospatial, le médical, l'automobile, le bâtiment ou encore le luxe.

Le procédé d'extrusion de filament fondu, appelé FFF (Fused Filament Fabrication), consiste à extruder un matériau fluide au travers d'une buse, et à le déposer selon une trajectoire précise afin de fabriquer une pièce définie par un fichier CAO (Conception Assistée par Ordinateur). C'est un procédé additif, où la succession des couches déposées progressivement forme l'objet final.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet FACT (Fabrication Additive de CompositeS), porté par la fondation IRT Jules Verne. Ce projet regroupe de nombreux partenaires industriels et académiques : Airbus, Arkema, CANOE, CNRS, Daher, Dedienne, ENSAM, EOS, Liebherr, LTeN, PIMM, Safran, Tobeca, Université de Nantes et Zodiac Engineering. Doté d'un budget de 6,5 millions d'euros, le projet débute fin 2016, pour une durée totale de 4,5 ans.

Le projet FACT se focalise sur le secteur aéronautique, dans lequel une grande partie des partenaires industriels sont impliqués. Outre l'objectif de réduction de poids dans la conception des avions, il y a un enjeu autour de la fabrication de pièces à géométries complexes en matériaux composites, avec des coûts de revient maîtrisés. Parmi tous les procédés de mise en œuvre des matériaux composites, les procédés de fabrication additive pourraient répondre à ce défi pour des productions de petites séries. Pour faire face aux contraintes du secteur aéronautique nécessitant des matériaux à hautes performances mécaniques et un faible poids, les polymères de la famille des PAEK (PolyArylEtherKetones) sont identifiés comme candidats potentiels en tant que

matrices, associés à des fibres de carbone.

Le projet FACT a pour objectif d'optimiser les procédés de fabrication additive FFF et LS (Laser Sintering) de pièces en polymères et composites hautes performances, afin d'améliorer leurs performances mécaniques. Afin d'atteindre ce but, l'étude se porte d'une part sur la formulation des matériaux bruts, et d'autre part sur les stratégies de fabrication avec l'identification de la fenêtre optimale du procédé. Le travail de cette thèse reste focalisé sur le procédé FFF et sur la compréhension et l'optimisation de celui-ci.

Une des limites du procédé FFF est la forte diminution des propriétés mécaniques des pièces fabriquées, comparée aux procédés conventionnels comme par exemple l'injection thermoplastique. Cette faiblesse mécanique est particulièrement prononcée concernant la résistance intercouche.

La diminution des propriétés mécaniques est liée d'une part à la présence de porosités dans la pièce et d'autre part à la faible résistance à l'interface entre les cordons. La formation des porosités est conditionnée par le chemin de dépose, mais aussi par le phénomène de coalescence des cordons. En effet, la géométrie de la section du cordon évolue pendant le dépôt du filament, avec notamment une augmentation de la longueur d'interface. La résistance mécanique limitée entre les cordons est, quant à elle, due à un manque de cicatrisation de l'interface. La cicatrisation est assurée par la diffusion des chaînes moléculaires du polymère de part et d'autre de l'interface. Après un temps suffisamment long et à haute température, l'interpénétration des chaînes à l'interface est entièrement réalisée, menant alors à une cicatrisation totale. L'interface retrouve alors les propriétés mécaniques du matériau volumique. Cette mobilité moléculaire ainsi que la réduction des porosités sont fortement influencées par l'évolution de la température du polymère imprimé.

L'objectif de ce travail de thèse est de proposer des pistes pour limiter la diminution des propriétés mécaniques des pièces fabriquées avec le procédé FFF. La méthodologie adoptée consiste à comprendre, modéliser et quantifier les échanges thermiques, permettant d'atteindre un taux d'adhésion optimal entre les filaments.

Le matériau d'étude choisi pour le projet est un composite fabriqué à partir d'une matrice PEKK KEPSTAN® 6004 du fournisseur ARKEMA®, et de renforts en fibres courtes de carbone, dont le taux reste confidentiel. Ce polymère appartient à la famille des PEKK KEPSTAN® 6000. Il est considéré comme "pseudo-amorphe" par le fournisseur en raison de sa cinétique de cristallisation très lente. La spécificité du grade KEPSTAN® 6004, comparé au 6003 ou 6002, est de présenter une viscosité plus faible. Cette fluidité est nécessaire en raison de l'ajout de fibres de carbone qui viennent aug-

menter la viscosité du matériau, afin de permettre au composite d'atteindre un état propice à son extrusion.

Afin d'atteindre les objectifs mentionnés, un banc d'essai instrumenté à l'échelle laboratoire est conçu et réalisé à partir d'une machine d'impression 3D. La principale caractéristique de ce banc est liée au contrôle thermique et aux mesures de température du polymère et de son environnement. Ce banc est instrumenté avec une caméra infrarouge, un pyromètre et des thermocouples, permettant de mesurer le refroidissement du polymère pendant le procédé d'impression et à l'échelle du filament. Pour valider l'utilisation de l'instrumentation infrarouge, une campagne de caractérisation des propriétés radiatives est menée. L'instrumentation est également calibrée. Enfin, des mesures expérimentales du refroidissement des filaments imprimés sont présentées pour plusieurs cas.

En parallèle, un modèle numérique par éléments finis est mis en place. Il permet de prédire l'influence des paramètres du procédé (température d'extrusion et de chambre, vitesse de buse, morphologie des cordons) sur le refroidissement et l'évolution du degré d'adhésion. L'utilisation du modèle numérique évite l'étude équivalente expérimentale, qui serait longue et coûteuse. Par ailleurs, la température d'interface est requise pour modéliser l'adhésion entre les couches. Alors qu'il est difficile de la mesurer expérimentalement sans intrusivité, le modèle numérique permet de calculer cette température. Les transferts thermiques participant au refroidissement du cordon sont d'abord modélisés. Une campagne de caractérisation des propriétés thermiques est ensuite réalisée pour alimenter le modèle numérique, avec une prise en compte de la thermodépendance de ces propriétés. Les résultats numériques et expérimentaux sont confrontés afin de valider l'exactitude du modèle. Enfin, le modèle est simulé numériquement à l'aide de l'outil COMSOL® et permet de réaliser une analyse paramétrique donnant l'influence des paramètres du procédé sur le refroidissement.

À partir des températures calculées, l'adhésion peut alors être modélisée. L'étude des phénomènes de coalescence et de cicatrisation nécessite la connaissance de propriétés rhéologiques que sont la viscosité, la tension de surface et le temps de relaxation. Ces dernières sont caractérisées sur une vaste gamme de températures. La coalescence est alors décrite avec un modèle analytique, tandis que la cicatrisation de l'interface est modélisée via la théorie de la reptation, en utilisant les temps de relaxation rhéologique. L'avancement de ces deux phénomènes est quantifié par l'introduction du degré de coalescence et du degré de cicatrisation. Enfin, une étude paramétrique donne l'influence des paramètres du procédé sur la qualité d'adhésion, et permet de participer à la définition de la fenêtre procédé.

Ce travail de thèse permet de prédire les conditions thermiques menant à une adhé-

sion suffisante, participant ainsi à la définition d'une fenêtre procédé pour fabriquer des pièces assez résistantes mécaniquement.

Le premier chapitre fait l'état de l'art des études liées à la thermique et à l'adhésion du procédé FFF. Le second chapitre est ensuite dédié à l'étude expérimentale de la thermique du procédé FFF avec l'utilisation du banc instrumenté conçu. Le troisième chapitre concerne alors la modélisation et la simulation de la thermique du procédé. Enfin, le quatrième chapitre porte sur la modélisation de l'adhésion des filaments dans le procédé FFF et donne des résultats qui participent à la définition de la fenêtre procédé.

Chapitre 1

Étude bibliographique : le procédé FFF (Fused Filament Fabrication) pour des polymères hautes performances

Dans cette étude de la littérature, une première partie concerne la fabrication additive en général, avec la description du procédé FFF, les applications ainsi que les avantages et inconvénients. Le polymère PEKK, étant le matériau d'étude, est ensuite décrit avec une description de ses caractéristiques physico-chimiques, et plus particulièrement celles concernant la cristallisation et le vieillissement.

La qualité finale de la pièce étant fortement déterminée par l'évolution de la température du polymère, une modélisation thermique est nécessaire, tout en étant confrontée à des données expérimentales, afin d'améliorer l'exactitude du modèle. Les travaux associés sont présentés dans la section suivante.

Une section est ensuite dédiée à l'adhésion. Pour le procédé FFF, l'intérêt se portera particulièrement aux phénomènes de coalescence et de cicatrisation de l'interface. En effet, la qualité finale de la pièce est dictée par ces deux phénomènes.

1.1 Le procédé FFF (Fused Filament Fabrication)

1.1.1 État de l'art des techniques de fabrication additive

La fabrication additive est une technologie qui consiste à mettre en forme des pièces par ajout de matière, également appelé impression 3D, s'opposant à la fabrication par enlèvement de matière comme l'usinage. Il existe de nombreuses techniques de fabrication additive. La norme ISO/ASTM 52900 les décline en sept familles de procédés, comme présenté avec la Figure 1.1. Les procédés les plus connus sont l'extrusion de

filament fondu (FFF : Fused Filament Fabrication), la stéréolithographie (SLA : Stereo-LithogrAphy), la fusion sélective par laser (SLM : Selective Laser Melting). Cette norme définit également les étapes de la fabrication additive. Un modèle CAO (Conception Assistée par Ordinateur) doit être d'abord conçu, puis transformé en une géométrie maillée. À partir de ce fichier avec maillage, un processus de tranchage, dit "slicing", est opéré afin de définir les différentes couches de la pièce, avec la génération des trajectoires de l'outil. Enfin, la machine lit le fichier de trajectoire et construit la pièce.

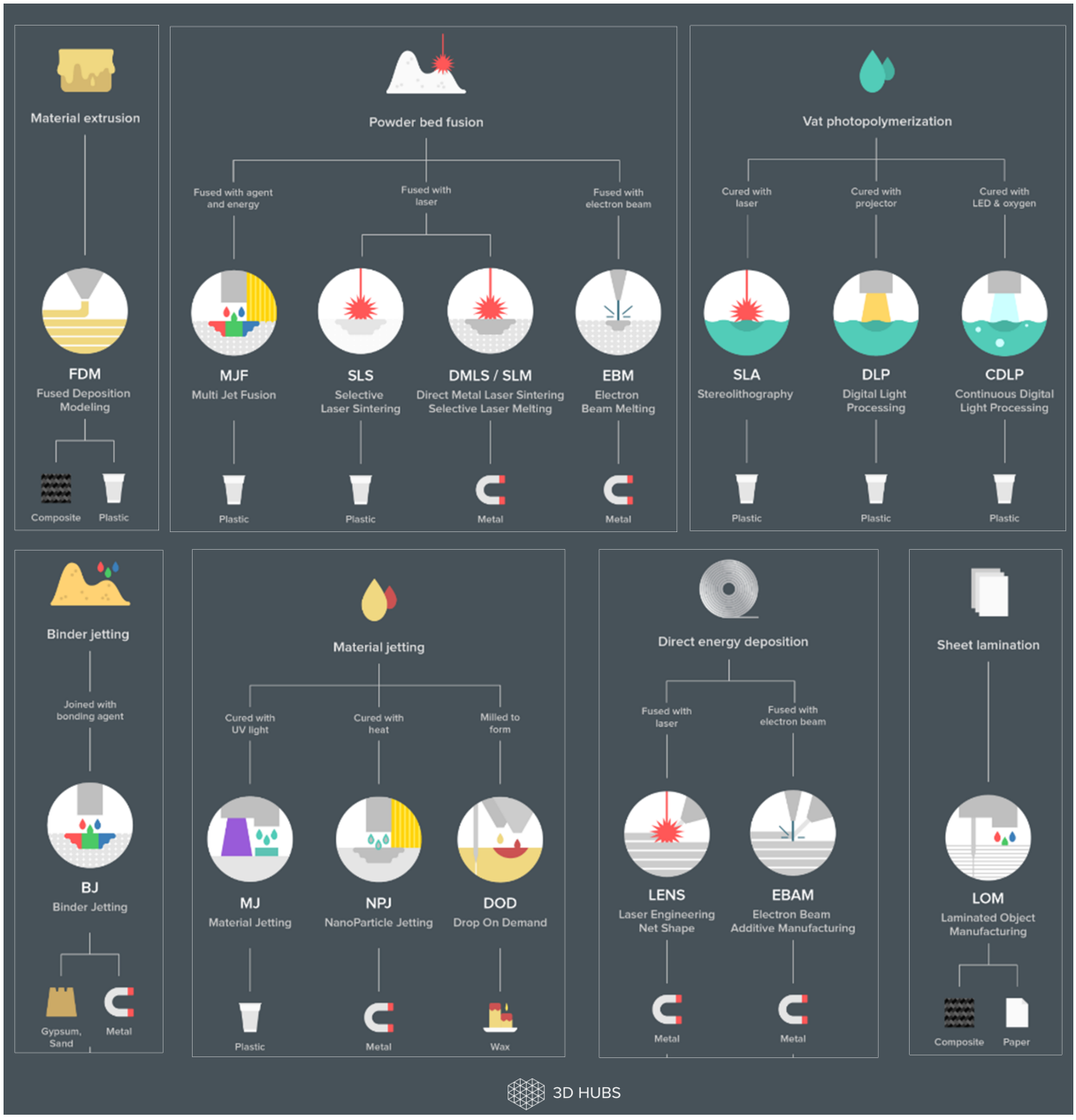


FIGURE 1.1 – Une grande diversité de procédés de fabrication additive, image modifiée depuis https ://www.3dhubs.com/knowledge-base/ additive-manufacturing-technologies-overview/.

Le marché de la fabrication additive est aujourd'hui en forte croissance, en passant d'une utilisation quasiment exclusive en prototypage rapide à la fabrication directe de

pièces finales. Ainsi, d'après le rapport Wohlers de 2019 [1], le marché mondial de la fabrication additive serait évalué à un chiffre d'affaire de 15,8 milliards de dollars. Les prévisions pour 2024 seraient de 35,6 milliards de dollars. Les domaines d'applications sont variés, avec principalement les secteurs du prototypage, produits électroniques et grand public, aéronautique, aérospatial, médical, automobile, bâtiment, la construction et le luxe [1, 2].

1.1.2 Description du procédé FFF

Inventé et breveté en 1989 par S. Scott Crump, cofondateur de l'entreprise Stratasys [3], le procédé FFF est tombé dans le domaine public vingt années plus tard. Cette manière de fabriquer est alors reprise par le projet communautaire RepRap, dont l'objectif était de proposer un moyen de production à bas coût, capable de s'auto-répliquer et accessible au plus grand nombre en utilisant des composants simples et facilement identifiables. Ce projet libre d'accès a rapidement suscité l'intérêt des acteurs de l'open source et « maker » en tout genre notamment au travers des FabLab en fort développement à cette même époque. L'apparition des premières machines commerciales à destination du grand public offre alors une large médiatisation de la technologie et un attrait plus fort, que ce soit pour les particuliers ou les grandes entreprises. Le procédé FFF, représenté sur la Figure 1.2, permet la fabrication d'une pièce par addition de couches successives à partir d'un filament en polymère fondu, extrudé [4], selon un chemin défini pour reproduire une géométrie 3D donnée.

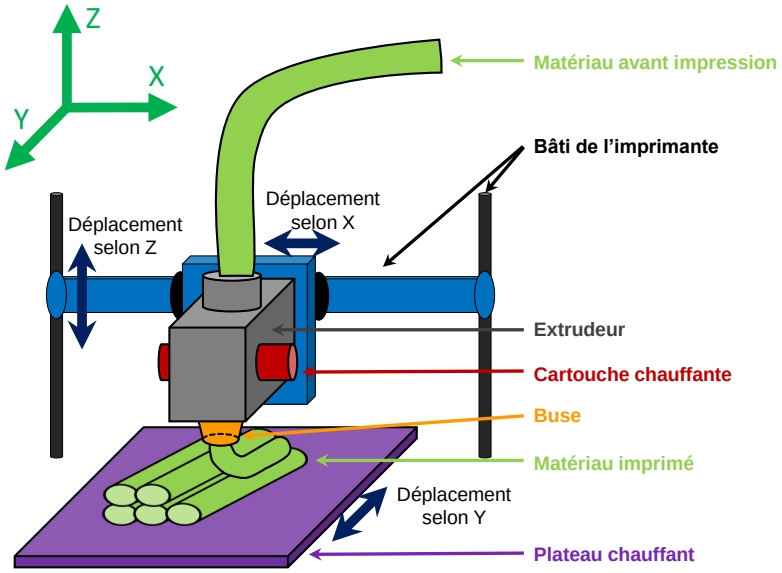


Figure 1.2 – Description du procédé d'extrusion de filament fondu FFF (Fused Filament Fabrication).

Le filament est préalablement porté à l'état de fusion dans l'unité d'extrusion, puis est imprimé à l'aide d'une buse fine d'un diamètre généralement compris entre 0,1 et 1 mm. L'extrudeur est placé sur un système de déplacement cartésien dans les trois directions de l'espace. L'extrusion de la première couche commence seulement en deux dimensions, où un cordon est déposé à plat selon un chemin défini. Ensuite, l'extrudeur s'élève d'une hauteur programmée comme étant la hauteur de couche, et recommence un second chemin, qui peut être différent. Cette opération se reproduit successivement jusqu'à former une pièce, couche par couche. Le polymère fondu est refroidi par son environnement. Ainsi, la solidification des filaments a lieu au fur et à mesure de l'impression.

Les éléments principaux constituant l'imprimante 3D sont détaillés ci-dessous.

Unité d'extrusion

L'unité d'extrusion est composée de plusieurs éléments (voir Figure 1.3). Elle est équipée avec un système d'entraînement du filament avant extrusion, dans la plupart des cas avec un moteur pas-à-pas. Un élément chauffant permet de rendre fluide le matériau à extruder. Généralement, ce système est une cartouche chauffante insérée dans un bloc aluminium afin d'homogénéiser la chaleur [4]. Ce bloc est situé autour du cylindre contenant le filament à extruder.

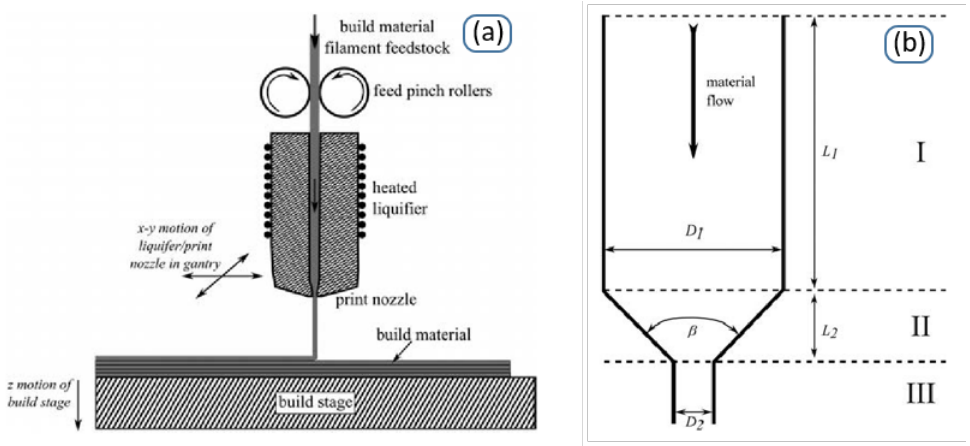


FIGURE 1.3 – (a) Unité d'extrusion, avec le système d'entraînement et de chauffage du filament. (b) Intérieur de l'extrudeur dans la zone où le filament est porté à l'état liquide [4].

Plateau chauffant

Un plateau chauffant est nécessaire pour certains matériaux afin de favoriser l'accroche des premières couches. Il est parfois indispensable à l'impression de certains

polymères comme l'ABS, le PC, le HIPS ou le PETG, et peut rester optionnel pour d'autres comme le PLA ou le PVA, favorisant tout de même la fiabilité de l'impression. Lorsqu'il y a une différence trop forte entre la température d'extrusion et la température du plateau, un choc thermique provoque une rétractation, menant à l'absence de l'adhérence de la première couche au support [4].

Le décollement des premières couches du support (appelé également "warping") est une cause récurrente d'un échec d'impression. L'absence de chauffage du plateau peut en être à l'origine, mais ce défaut peut également être provoqué par un mauvais réglage de la position verticale initiale de la buse (Z=0) ou par une température d'extrusion inadéquate.

Enceinte chauffée

De même que pour le plateau chauffant, certains matériaux requièrent une enceinte thermique afin de limiter le choc thermique dans le filament extrudé, de la température d'extrusion jusqu'à la température de l'environnement. L'enceinte thermique permet ainsi de favoriser l'accroche entre les couches, en diminuant le flux thermique convectif, comparé à une situation sans enceinte.

1.1.3 Avantages et inconvénients du procédé FFF

Ce procédé dispose de nombreux avantages. Tout d'abord, il possède une flexibilité dans l'utilisation de matériaux différents, comme les polymères thermoplastiques, les élastomères [5], les verres, les métaux [6] et les céramiques [7].

Les polymères thermoplastiques restent les plus utilisés [8], comme indiqué sur la Figure 1.4 qui liste les avantages de chaque polymère.

De plus, le procédé FFF offre une réduction des coûts d'investissement dû à l'absence de nécessité d'outillages complexes, comme par exemple un moule dans le cas de l'injection thermoplastique [9]. Cela diminue également grandement la phase d'industrialisation d'un produit. De même, la quantité de déchets de fabrication est diminuée comparé à d'autres techniques de mise en œuvre [9].

Le plus grand avantage de ce procédé par rapport aux autres plus conventionnels, comme l'injection thermoplastique, concerne la possibilité de fabriquer des pièces avec des géométries complexes. Même pour des géométries en porte-à-faux, des supports peuvent être ajoutés en tant qu'échafaudages pour soutenir la matière lors de son impression et éviter qu'elle ne tombe sur le support. Cette astuce participe à la possibilité

MEMENTO DES PRINCIPAUX MATÉRIAUX POUR L'IMPRESSION 3D

Matériau	Qu'est-ce que c'est ?	Pourquoi l'utiliser ?
PLA	Ou *polylactic acid* est un bioplastique issu d'amidon de maïs, betterave ou canne à sucre : il est biodégradable. C'est un matériau de référence de l'impression 3D.	- facile à imprimer - durable si non mis en condition de dégradation - ne dégage pas d'odeur lors de l'impression
ABS	Ou *acrylonitrile butadiène styrène*, il présente comme intérêt de produire des objets résistants à coût modéré.	- résistance aux chocs et écarts de température - beau rendu de surface - plastique universel
PVA	Ou *polyvinyl alcohol* est un matériau soluble à l'eau chaude.	- création de supports, impression d'objets complexes (idéal pour le PLA)
BVOH	Ou *Butenediol Vinyl Alcohol Co-polymer* est un matériau support utilisable en tant que fusible dans le cadre d'une impression double extrusion.	- meilleure solubilité que le PVA - compatible multi-matériaux
Flexible	Les filaments flexibles sont faits de TPE ou TPU.	- impression d'objets déformables - très grande résistance - différentes duretés sont disponibles
HIPS	Ou *polystyrène choc* est un cousin de l'ABS. Il possède des spécificités similaires et est en plus soluble au D-limonène, un solvant dérivé d'agrumes.	- rendu de finition précis - impression de supports avec l'ABS - l'HIPS est moins onéreux que le PVA
Nylon	Le nylon est un polyamide utilisé couramment comme fibre textile.	- bonne adhérence entre les couches - bonnes flexibilité et résistance - bon coefficient de frottement - résistance à l'acétone et à l'alcool
PETG	Ou *polytéréphtalate d'éthylène* est notamment utilisé pour produire les bouteilles d'eau.	- translucide ou opaque - bonne rigidité - très bonne alternative à l'ABS - très bonne adhérence inter-couches
PC	Ou *polycarbonate* est un matériau utilisé très couramment : casque, bouclier des CRS, DVD, etc.	- haute résistance à la chaleur et au feu - haute résistance aux chocs

FIGURE 1.4 – Liste de matériaux polymères éligibles au procédé FFF, avec description et avantages, inspiré d'un document plus complet de filimprimante3D.fr.

d'impression de géométries complexes.

Pour de grands volumes de fabrication, les techniques de fabrication traditionnelles restent encore moins coûteuses. Les facteurs limitant ce procédé sont la vitesse lente de fabrication des pièces, l'état de surface final rugueux, la petite taille des pièces fabriquées et la tenue mécanique faible au niveau de l'interface entre deux couches. C'est cette dernière limite qui nous intéressera particulièrement dans ce travail, et pour laquelle nous étudierons les causes.

1.2 Les polymères hautes performances PEKK

Le secteur industriel qu'est l'aéronautique commence à s'intéresser au FFF pour des pièces semi-structurelles complexes. D'une part parce que les cadences restent relativement faibles dans cette industrie mais aussi parce que les nouveaux polymères thermoplastiques hautes performances sont apparus sur le marché. Le matériau d'étude est ici un polymère thermoplastique semi-cristallin appelé PEKK : polyéthercétonecé-

tone, dont la formule semi-développée est représentée sur la Figure 1.5. Il fait partie de la famille des PAEK (polyaryléthercétone), réputés pour présenter une résistance mécanique en continu à des températures très élevées (Température de transition vitreuse $T_g = 160°C$; température de fusion $T_{fusion} > 300°C$) et aux agents chimiques, ainsi qu'une bonne tenue à l'abrasion [10]. De plus, les PAEK possèdent de bonnes propriétés FST (Fire Smoke and Toxicity). Le PEKK est en phase de développement avancée pour des pièces aéronautiques semi-structurelles [10].

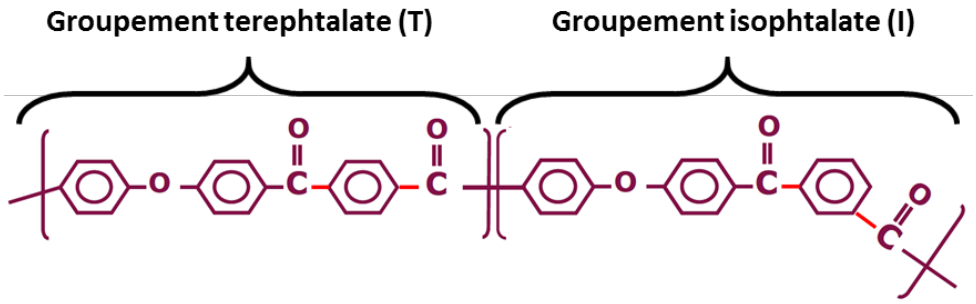


Figure 1.5 – Formule chimique semi-développée du PEKK [11].

Contrairement au PEEK, il existe peu d'informations dans la littérature à propos du PEKK, mis à part quelques articles récents [12–15]. Cependant, ce matériau existait déjà il y a quelques dizaines d'années, comme l'atteste l'article sur la cristallisation du PEKK de Hsiao en 1991 [16]. Aujourd'hui, il est un bon candidat en tant que matrice pour des matériaux composites. Il intéresse tout particulièrement le secteur de l'aéronautique où il pourrait se substituer aux matrices thermodurcissables, notamment pour diminuer les contraintes internes dues au procédé de fabrication et pour réduire l'impact environnemental grâce au recyclage possible des matrices thermoplastiques.

Pour fabriquer des pièces à partir de polymères hautes performances avec le procédé FFF, le PEEK a été un matériau de référence dès les années 2000, avec notamment un brevet de l'entreprise Stratasys en 2000 [17] sur l'utilisation de machines adaptées à la mise en forme de polymères à hautes températures. Les récents développements montrent les avantages concernant l'utilisation de PEKK par rapport au PEEK. Le PEKK montre une meilleure adhésion intercouche, nécessite des températures de mise en œuvre plus faibles, possède une stabilité dimensionnelle améliorée avec moins de distorsion, des vitesses d'impression plus rapides, la possibilité d'imprimer des pièces plus grandes et la possibilité de mieux contrôler la cristallinité finale de la pièce imprimée [18].

1.2.1 Les différents grades du PEKK KEPSTAN®

Le PEKK KEPSTAN® est commercialisé par ARKEMA sous différents grades en fonction du procédé de fabrication associé. Il y a d'abord trois séries différentes, caractérisées par différents ratios de groupements terephthalate (T) / isophthalate (I) représentés avec la Figure 1.5, impliquant des caractéristiques chimiques différentes, notamment au niveau des températures de transition vitreuse et de fusion données dans le Tableau 1.1. De plus, grâce au contrôle du ratio T/I, il est possible de modifier la cinétique de cristallisation. Ainsi la série 6000 sera considérée comme pseudo-amorphe étant donné les vitesses très lentes de cristallisation. A titre de comparaison, pour des températures choisies donnant la cinétique de cristallisation la plus rapide depuis le fondu, une cristallinité relative de 95% est atteinte en 50min à 235° C pour le PEKK 6002 contre 3min à 240° C pour le PEKK 7002 [19]. Grâce à la cristallisation, les propriétés mécaniques de la série 8000 seront supérieures (pour le module de Young et la résistance à la rupture) à la série 7000, qui seront supérieures à la série 6000.

	Séries 6000	**Séries 7000**	**Séries 8000**	**PEEK (référence)**
Ratio groupements Terephtalate/Isophtalate	60/40	70/30	80/20	-
Température de transition vitreuse (°C)	160	162	165	143
Température de fusion (°C)	305	332	358	343

Tableau 1.1 – Différences entre les séries du polymère KEPSTAN® PEKK [11].

Ensuite, différents grades de PEKK sont obtenus en modifiant la fluidité du polymère, grâce à des masses molaires différentes. Les différents grades sont identifiés grâce au dernier chiffre, qui peut être égal à 1, 2, 3 ou 4, possédant des indices de fluidité (MFI pour Melt Flow Index) différents et sont donnés dans le Tableau 1.2.

Classement des grades par ordre de fluidité	**MFI à 380°C sous 1 kg (cm^3/10 min)**	**MFI à 380°C sous 5 kg (cm^3/10 min)**
Grade 8001 (plus visqueux)	-	15
Grades 6002, 7002, 8002	6	35
Grades 6003, 7003	12	70
Grade 6004 (plus fluide)	24	-

Tableau 1.2 – Différences entre les grades du polymère KEPSTAN® PEKK obtenues depuis les fiches techniques des matériaux (MFI donné avec la norme ISO 1133).

1.2.2 Cristallisation du PEKK et propriétés mécaniques

Les termes relatifs à la description du phénomène de cristallisation sont définis dans l'Annexe A. La cristallisation correspond au passage d'un état désordonné des chaînes macromoléculaires vers un état ordonné en lamelles cristallines formant par la suite une structure semi-cristalline (sphérolitique dans sa forme la plus classique).

La cristallisation tient un rôle important dans cette problématique. D'abord, d'un point de vue du procédé, l'évolution de la cristallinité du matériau au cours de sa mise en œuvre est préjudiciable en termes de déformations ou encore d'adhésion entre les couches. Ensuite, en termes de propriétés, la cristallinité permet d'élever les performances mécaniques à hautes températures.

Plusieurs théories modélisant l'avancement de la cristallisation existent. Les théories fréquemment utilisées sont le modèle d'Avrami [20] en cristallisation isotherme et le modèle de Nakamura [21] pour un refroidissement anisotherme. Le polymère PEKK possède la spécificité de présenter une cristallisation secondaire. La cristallisation primaire correspond à la formation d'une structure ordonnée de type sphérique (3D), appelée sphérolite. La cristallisation secondaire correspond à la formation d'une seconde structure intrasphérolitique, pouvant être de type colonnaire (1D) se développant à l'intérieur des zone amorphes des sphérolites [19] ou bien sous une forme mixte de disque (2D) et de sphérolites (3D) [22]. La cristallisation secondaire ne peut commencer qu'une fois la cristallisation primaire initiée.

La cristallisation globale, englobant la cristallisation primaire et secondaire, peut être modélisée avec le modèle d'Hillier [23] comme étudié par Hsiao *et al.* [16] en conditions isothermes. Les huit paramètres permettant d'utiliser le modèle d'Hillier ont été identifiés par Choupin [19] pour le PEKK 6002 et 7002 afin de prédire la cristallinité relative à partir d'une histoire thermique donnée. Ces paramètres permettent

également de construire les diagrammes TTT (Temps - Température - Transformation). Ceux du PEKK 6002 et 7002 sont donnés dans l'annexe A. Ces diagrammes montrent, pour une température optimale favorisant la cristallisation, la lente cinétique du PEKK 6002, avec 95% de cristallisation atteinte après 1h à 235°C dans la condition la plus optimale, comparé à celle du 7002, avec la même cristallinité relative de 95% atteinte en 3 min à 245°C.

Plus la cristallinité finale du matériau sera grande, et plus la résistance à la rupture ou le module élastique vont augmenter, comme illustré avec la Figure 1.6. Cette augmentation de la cristallinité induit également un comportement fragile (diminution de l'allongement à la rupture et de la ténacité).

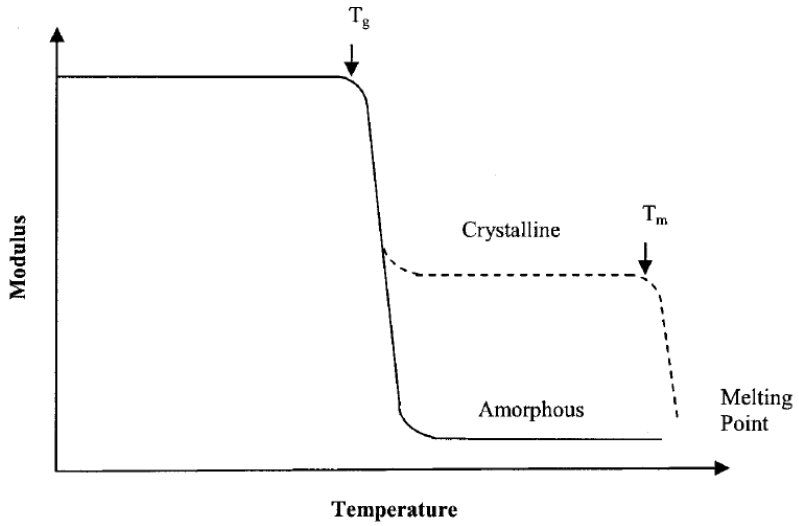


Figure 1.6 – Représentation simplifiée de l'influence de la structure cristalline sur le module d'élasticité pour n'importe quel polymère [24].

Une comparaison des propriétés mécaniques élastiques a été réalisée par T. Choupin sur la Figure 1.7, qui représente à température ambiante le module de Young et l'élongation à rupture des PEKK 6002, 7002 et 8002 en fonction de différents taux de cristallinité. A température ambiante, le PEKK 6002 a un module d'élasticité légèrement plus faible que pour les PEKK 7002/8002. L'élongation à rupture est semblable à celle des PEKK 7002/8002. Pour les 3 types de PEKK, lorsque le taux de cristallinité augmente, le module élastique augmente également, et avec une diminution de l'élongation à rupture, donc une perte de ductilité. Pour une température de 180°C, Choupin [19] étudie le module d'élasticité du PEKK en fonction de la cristallinité. Le module augmente considérablement et non linéairement au-dessus des 30% de taux de cristallinité. Ces taux ne sont atteignables que par le PEKK 7002 et 8002. Au-delà de la transition vitreuse, c'est la phase cristalline qui assure la tenue mécanique [19].

Choupin [19] montre également l'effet de l'ajout de fibres de carbone sur la cristal-

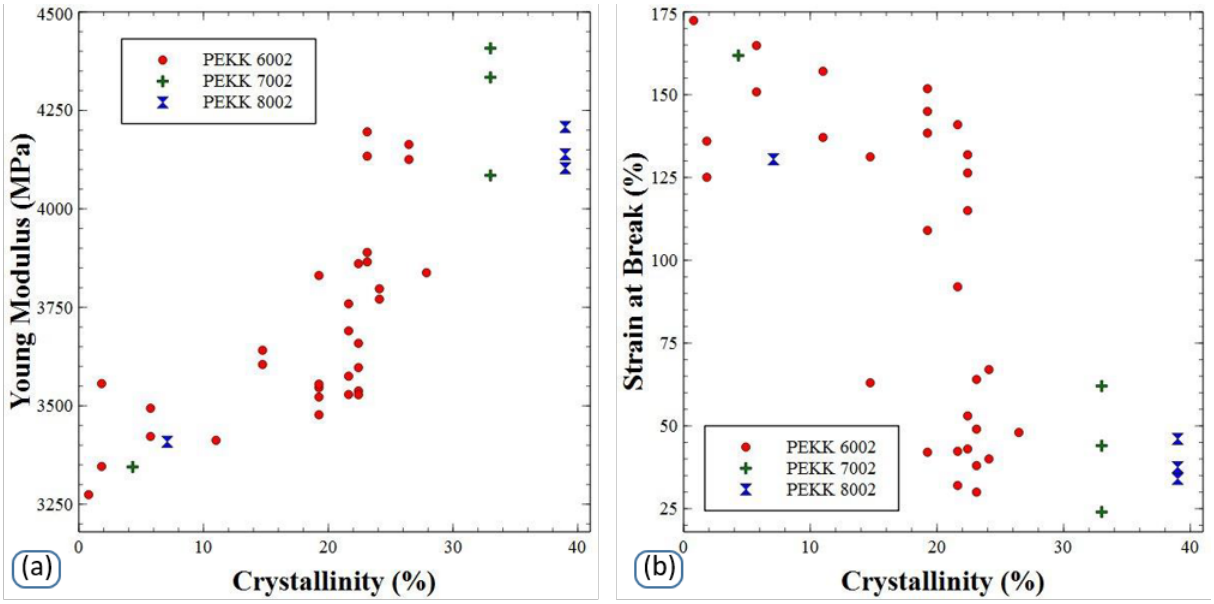


FIGURE 1.7 – Évolution des propriétés mécaniques en fonction du taux de cristallinité à température ambiante des PEKK 6002, 7002 et 8002 cristallisés à 230°C depuis l'état vitreux, avec (a) module de Young et (b) élongation à la rupture [19].

lisation, qui induisent une cinétique de cristallisation différente. La surface des fibres est une zone de forte germination, menant à la croissance d'une autre structure cristalline de forme colonnaire 1D (phénomène de transcristallinité), ce qui facilite la cristallisation globale du polymère et donc accélère la cinétique de transformation. Les diagrammes TTT (Temps-Température-Transformation) obtenus pour du PEKK 6002 avec 60%$_{vol.}$ de fibres de carbone (prepreg) comparé à ceux du PEKK 6002 pur sont très proches, même s'ils ont des mécanismes de cristallisation différents. La présence de fibres de carbone modifie ainsi très peu la cinétique de cristallisation de la matrice PEKK. Cette expérience a été menée uniquement sur du PEKK 6002 mais on peut supposer qu'il y aura un comportement semblable pour les PEKK 7000/8000. En plus d'augmenter la tenue mécanique du matériau, l'ajout de fibres de carbone augmentera la viscosité du matériau, ce qui peut être un avantage pour la consolidation du cordon, mais potentiellement un désavantage pour la mise en œuvre du filament et la cicatrisation de l'interface par interdiffusion.

Jusqu'ici, la cristallisation est étudiée depuis l'état fondu du matériau. Cependant, un phénomène de cristallisation froide apparaît pour le PEKK et se déroule lorsque le polymère est chauffé à partir de la température de transition vitreuse. Pour le PEKK 6002, cette cristallisation froide provoque l'apparition d'une structure différente de la cristallisation depuis le fondu, et avec une cinétique plus importante [19].

À partir des paramètres de la cinétique de cristallisation, quelques simulations de l'évolution de la cristallinité relative ont été calculées en fonction de différentes his-

toires thermiques. Les résultats montrent que le PEKK 6002, dont on assumera que la cinétique de cristallisation est identique pour le PEKK 6004, reste totalement amorphe pour des histoires thermiques caractéristiques du procédé FFF. En raison de cette cinétique lente, la cristallisation ne sera ultérieurement pas prise en compte dans la modélisation des transferts de chaleur et de l'adhésion, pour le procédé FFF.

1.2.3 Vieillissement du PEKK

Lorsque le PEKK est porté à trop haute température, un vieillissement du polymère est observé. Bien que le fournisseur ARKEMA préconise de ne pas dépasser les 380°C pour la mise en œuvre du PEKK, un vieillissement peut démarrer en dessous de cette température.

Pour le PEEK, très semblable dans sa formulation chimique au PEKK, un mécanisme a été identifié, initié avec la scission d'une chaîne macromoléculaire créant des radicaux libres, provoquant des réarrangements moléculaires tels que à la réticulation du polymère [25, 26]. Cette réticulation provoque alors une augmentation de la viscosité et une diminution de la cinétique de cristallisation [19].

Choupin [19] a mesuré le vieillissement du PEKK à l'aide de différentes techniques. D'abord, la masse de PEKK a été mesurée en fonction du temps par analyse thermogravimétrique (TGA) et montre qu'après 10h à 400°C, il y a une diminution de masse de 3% sous azote, et de 6% sous air. Ensuite, des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur du PEKK 6002 ont montré que la température de transition vitreuse augmente non-linéairement en fonction du temps de vieillissement à 400°C, avec un passage de T_g=157°C à 164°C après 4h de vieillissement. Également, des mesures de chromatographie d'exclusion stérique (GPC) ont permis de mesurer la répartition des masses molaires de PEKK 6002 à 400°C, et montrent l'augmentation progressive des masses molaires avec le temps, indiquant des chaînes de plus en plus longues. Enfin, la viscosité complexe du PEKK 6002 pour différentes isothermes a été mesurée et les courbes sont présentées sur la Figure 1.8. Une augmentation de la viscosité avec le temps, due au vieillissement, est alors observée. A 400°C, il suffit de laisser le polymère 1h pour avoir une augmentation significative (passage de 500 à 2000 Pa·s), alors qu'il faut attendre 2h30 à 380°C pour avoir un phénomène équivalent.

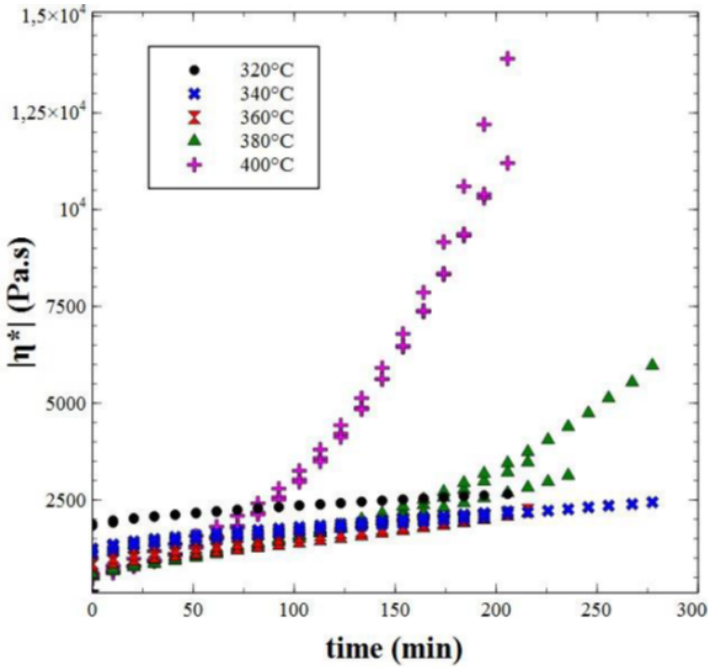


FIGURE 1.8 – Module de la viscosité complexe mesurée pour du PEKK 6002 en fonction du temps de recuit, pour différentes températures, sous azote [19].

1.3 Étude de la thermique du procédé FFF

L'adhésion des polymères étant contrôlée par la thermique [26–29], il est indispensable d'étudier avec précision tous les phénomènes qui influencent l'évolution thermique du polymère, et notamment à l'interface entre les différents cordons. L'outil numérique est essentiel, d'abord pour obtenir la température d'interface qu'il serait difficile de mesurer sans intrusivité du capteur, et ensuite pour comprendre l'influence de chaque mode de transfert thermique (conduction, convection, rayonnement) et de chaque paramètre du procédé (température d'extrusion, de chambre, ...) sans avoir à mener une longue campagne expérimentale.

1.3.1 Les différents modes de transferts thermiques dans le procédé FFF

La Figure 1.9, décrit les échanges de chaleur lors de la dépose d'un cordon.

(1) Chauffage par conduction : l'énergie est apportée au filament via l'extrudeur grâce à une résistance chauffante. La température doit être supérieure à la fusion pour les semi-cristallins (PLA ou PEKK par exemple), et largement supérieure à la température de transition vitreuse pour les polymères amorphes (ABS par exemple).

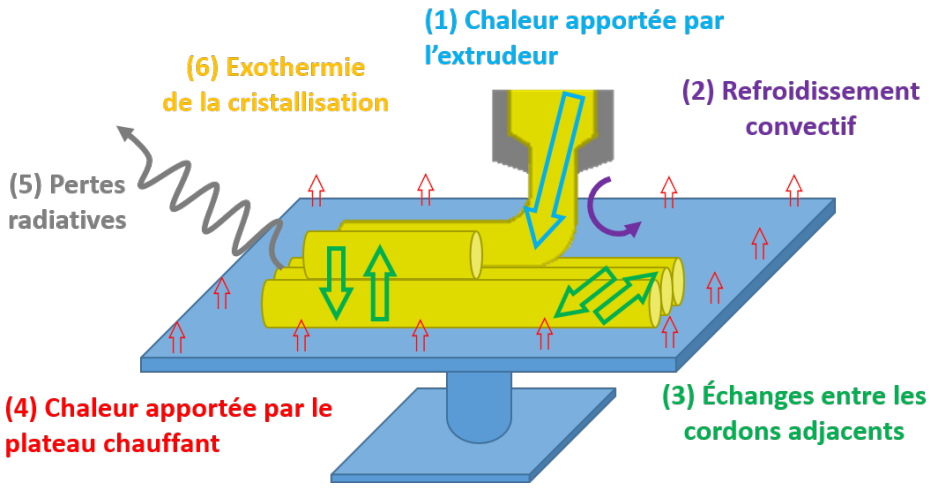


FIGURE 1.9 – Représentation des échanges de chaleur dans le procédé FFF.

(2) Refroidissement par convection : l'air ambiant refroidit le filament avec un coefficient d'échange et une température de l'air. L'air peut être chauffé grâce à une enceinte thermique, ventilée ou non. Cette idée d'enceinte thermique est déjà utilisée industriellement pour de plus faibles niveaux de température, afin de limiter le délaminage des couches de la pièce pendant l'impression, et pour éviter le décollement du plateau. Le retrait dû à la contraction thermique s'effectue alors lorsque l'impression est terminée, avec le refroidissement jusqu'à la température ambiante [4].

(3) Refroidissement par conduction : les cordons successifs étant en contact, la chaleur se diffuse entre eux. La résistance thermique induite par un contact imparfait entre cordons pourra être importante.

(4) Autre refroidissement par conduction : un plateau chauffant est très souvent présent, et permet de limiter le décollement entre la première couche et le support [4].

(5) Refroidissement par rayonnement : le matériau dissipe de la chaleur par transfert radiatif.

(6) Échanges dus à la transformation : par exemple, la cristallisation, de nature exothermique, va libérer de la chaleur au sein du matériau. Une réaction de vieillissement ou toute autre transformation physico-chimique pourrait être exothermique ou endothermique.

L'étude de la thermique à l'intérieur de l'extrudeur a été effectuée par différents auteurs [30–32]. Cependant, ce travail se focalisera sur le refroidissement du cordon après son extrusion.

Comme présentée dans les paragraphes suivants, la littérature propose plusieurs modèles plus ou moins simplifiés afin de rendre compte de l'évolution de la tempéra-

ture dans le cordon. L'étude de ces modèles analytiques dans des configurations simplifiées donne un premier ordre de grandeur sur les champs de température.

1.3.2 Modèles thermiques 1D et 2D

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la thermique du procédé FFF pendant la dépose et ont établi différents modèles thermiques.

Modèle d'ailette 1D - géométrie rectangulaire

Yardimci et Danforth ont développé un modèle thermique d'ailette [33, 34], dit LC pour Lumped Capacity. Ce modèle considère un cordon à section rectangulaire déposé sur une surface adiabatique. Ce modèle fait la première hypothèse de considérer un nombre de Biot $Bi = h \times L_C/\lambda$ faible, tel que $Bi < 0.1$, avec le coefficient d'échange h, la longueur caractéristique L_C et la conductivité thermique λ amenant alors à considérer que la température serait homogène sur toute la section du cordon. La seconde hypothèse est de considérer des propriétés thermiques (λ, ρ, C_p) constantes. L'équation de la chaleur simplifiée s'écrit alors :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho C_p}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{h}{\rho C_p}\left(\frac{1}{L_z} + \frac{2}{L_y}\right) \times (T - T_\infty) \tag{1.1}$$

avec la température T, le temps t, la conductivité thermique λ, la masse volumique ρ, la chaleur spécifique C_p, le coefficient d'échange h, la hauteur de la section du cordon L_z, la largeur de la section du cordon L_y et la température environnante T_∞.

Le modèle d'ailette a l'inconvénient de prédire la température d'un unique cordon déposé. Le modèle est basé sur l'hypothèse qu'il est possible de négliger les échanges de chaleur entre cordons adjacents, la chaleur apportée par le plateau chauffant, les pertes radiatives et la chaleur dégagée par la cristallisation (correspondant à (3), (4), (5) et (6) de la Figure 1.9). Cependant, ce modèle permet de donner une première idée de l'évolution de la température.

Yardimci et Danforth utilisent l'approche Eulérienne, c'est à dire en étudiant l'évolution de la température en fonction de la position au lieu du temps, et considèrent le référentiel de la buse comme étant fixe à $x = 0$ (repère indiqué en Figure 1.10). En considérant le régime établi et une vitesse constante d'avancée de la buse u, la dérivation temporelle s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial x} \times \frac{dx}{dt} = \frac{\partial T}{\partial x} \times u \tag{1.2}$$

L'équation de la chaleur est alors réduite à

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\lambda}{\rho C_p\, u} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{h}{\rho C_p\, u} \left(\frac{1}{L_z} + \frac{2}{L_y} \right) \times (T - T_\infty) \tag{1.3}$$

La solution de cette équation différentielle est donnée par

$$T(x) = (T_0 - T_\infty)\, e^{-rx} + T_\infty \tag{1.4}$$

avec T_0 la température d'extrusion, T_∞ la température de l'environnement et la distance caractéristique r^{-1} qui vérifie $r = 1/2\left(\sqrt{\beta_1^2 + 4\beta_2} - \beta_1\right)$, avec $\beta_1 = \rho C_p u/\lambda$ et $\beta_2 = h/\lambda\left(1/L_z + 2/L_y\right)$.

Modèle thermique d'ailette 1D - géométrie ellipsoïdale

D'autres auteurs, Li, Sun et Bellehumeur [35, 36] ont amélioré ce même modèle thermique d'ailette, en considérant cette fois-ci une géométrie plus adaptée à la forme des cordons imprimés avec le procédé FFF : l'ellipse (Figure 1.10), à la place d'un rectangle comme section du cordon. Le coefficient d'échange h (considéré constant) modélise cette fois-ci l'échange convectif avec l'air ainsi que l'échange conductif avec le plateau.

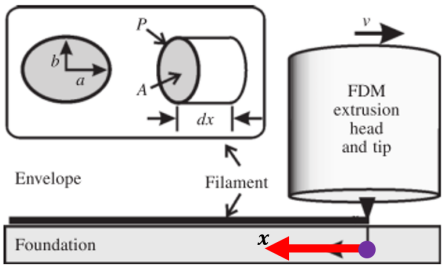


Figure 1.10 – Modèle capacitif avec représentation du cordon comme une ellipse [36].

Le champ de température s'écrit alors de manière similaire à l'Equation 1.4, avec une modification de la surface d'échange. Ainsi, la constante β_2 devient $\beta_2 = (h\,P)/(\lambda\,A)$ avec l'aire de l'ellipse $A = \pi ab$, le périmètre $P = \pi(a+b)(64 - 3K^4)/(64 - 16K^2)$ avec $K = (a-b)/(a+b)$. Les longueurs a et b, respectivement du demi-grand axe et du demi-petit axe de l'ellipse, sont précisées sur la Figure 1.10.

Conclusions sur le modèle d'ailette 1D

Les résultats de ce modèle sont discutés lors de la comparaison avec les autres modèles simplifiés visibles en Figure 1.12.

Le modèle d'ailette 1D permet donc de prédire le refroidissement avec l'évolution de la température en fonction du temps qui prend l'allure d'une exponentielle décroissante. Pour une configuration donnée, un temps caractéristique peut être calculé à partir des propriétés thermiques (λ, ρ, C_p), de la géométrie (hauteur L_z et largeur L_y de la section du cordon rectangulaire, ou des longueurs a et b pour l'ellipse) et des paramètres du procédé (température d'extrusion T_0, température de l'environnement T_∞) et éventuellement de la vitesse d'avancée de la buse u dans le cas d'une description Eulérienne. Pour aller plus loin et mieux décrire l'interface, le modèle d'ailette est insuffisant étant donné qu'il prend en compte une température homogène sur toute la section du cordon.

Modèle 2D et temporel

Un modèle spatial 2D a été développé par Thomas et Rodriguez [37]. Dans ce modèle, les auteurs considèrent un cordon de forme rectangulaire, et verticalement empilé par-dessus quatre cordons déposés sur la base, comme représenté sur la Figure 1.11. Le contact thermique entre les cordons empilés est supposé parfait. L'équation

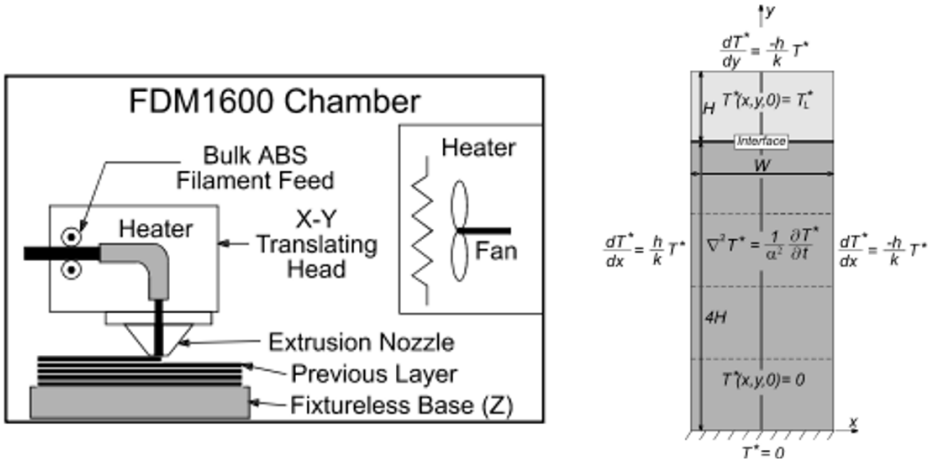


Figure 1.11 – Précision sur le protocole de dépose et représentation du modèle de Thomas et Rodriguez [37].

de la chaleur sous sa forme adimensionnelle s'écrit :

$$\frac{\partial^2 T^*}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T^*}{\partial y^2} = \frac{1}{\alpha}\frac{\partial T^*}{\partial t} \tag{1.5}$$

pour les conditions aux limites de l'interface air-cordon suivantes :

$$\frac{\partial T^*\left(-\frac{W}{2}, y, t\right)}{\partial x} = \frac{h}{\lambda} \cdot T^*; \frac{\partial T^*(x, 5H, t)}{\partial u} = -\frac{h}{\lambda} \cdot T^*; \frac{\partial T^*\left(+\frac{W}{2}, y, t\right)}{\partial x} = -\frac{h}{\lambda} \cdot T^* \tag{1.6}$$

en considérant les conditions initiales : $T^*(x, 4H \leq y \leq 5H, 0) = T^*_{\text{extrusion}}$ et $T^*(x, 0 \leq y \leq 4H, 0) = 0$

avec la température adimensionnelle $T^* = (T - T_\infty)/T_\infty$, la température de l'interface entre deux cordons T, la température de l'environnement T_∞ , la diffusivité du matériau $\alpha = \lambda/(C_p\ \rho)$, W et H les largeur et hauteur de la section du cordon, h le coefficient d'échange convectif, λ la conductivité thermique, C_p la chaleur spécifique, ρ la masse volumique et t le temps. Les données x, y, L et H sont définies avec la Figure 1.11.

La solution est ensuite développée en fonctions propres, et dépend des variables x, y et t. En reprenant la disposition des cinq cordons superposés visible en Figure 1.11, les auteurs expliquent que les histoires thermiques des interfaces sont les mêmes à partir de la deuxième couche et jusqu'à la cinquième. Lorsque le coefficient d'échange convectif diminue, le refroidissement est plus long, et la différence de température entre le centre ($x = 0$) et les bords ($x = \pm W/2$) diminue.

Le modèle 2D semble être plus exact que le modèle d'ailette 1D, en prenant notamment en compte la différence de température qu'il peut y avoir entre le cœur et l'interface. Cependant, le modèle reste critiquable car il utilise une forme idéale de la section du cordon en considérant des rectangles. Une forme plus en phase avec ce qui est observé avec par exemple une ellipse comme Li *et al.* [38] pour leur modèle 1D, modifiera les longueurs d'interfaces entre deux cordons, ce qui influencera le flux conductif d'une manière que l'on peut supposer comme non-négligeable.

Comparaison des modèles 1D et 2D

Sun, Rizvi et Bellehumeur [39] ont comparé ce modèle 2D [37] avec le modèle 1D ellipsoïdal [35], ainsi qu'avec des mesures expérimentales (Figure 1.12). Le modèle utilise le matériau ABS P400. Le coefficient d'échange convectif utilisé pour la comparaison est de h=140 W/(m^2·K) pour le modèle capacitif ellipsoïdal, et h=75 W/(m^2·K) pour le modèle 2D, sans précisions sur cette prise en compte de coefficients différents. Ce coefficient pourrait avoir été optimisé pour faire correspondre mieux les résultats numériques aux expériences. Les mesures expérimentales ont été réalisées à l'aide d'un thermocouple intégré en surface du plateau, qui mesure la température de contact avec la portion inférieure du cordon.

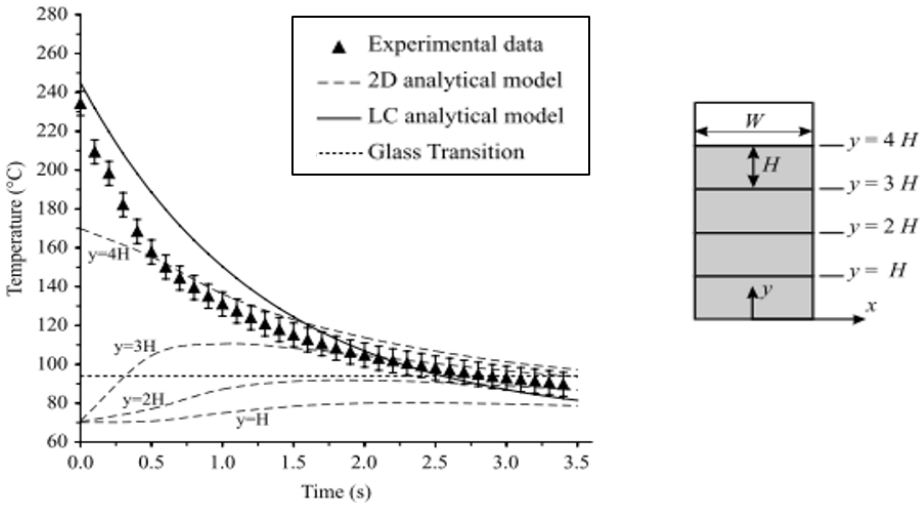


FIGURE 1.12 – Comparaison du modèle 1D capacitif ellipsoïdal [35] et du modèle 2D [37] avec des mesures expérimentales [39].

Les auteurs concluent à une assez bonne adéquation des deux modèles avec la mesure expérimentale, en considérant la comparaison pour le modèle 2D avec $y = 4H$, mais il y a tout de même des différences de température avec la mesure de plus de 35°C à t=0.5s pour le modèle d'ailette 1D et de 70°C à t=0s pour le modèle 2D. Il serait intéressant de comparer ces modèles avec exactement les mêmes conditions entre le modèle et l'expérimental, notamment sur le coefficient convectif, ou sur la zone d'étude (température d'interface pour le modèle 2D et température uniforme de toute la section du filament pour le modèle 1D).

Ces différences peuvent s'expliquer par des mauvaises estimations des paramètres du procédé (température d'extrusion, température de l'environnement), du coefficient d'échange h qui semble avoir été déterminé arbitrairement, à l'absence de phénomènes thermiques (résistance thermique de contact, rayonnement). De plus, les propriétés thermiques de l'ABS étudié sont considérées comme constantes, alors qu'elles sont thermodépendantes.

Costa [40] récapitule ces principaux modèles historiques (voir Figure 1.13) en donnant les hypothèses prises en compte et les conclusions principales. L'étude de ces modèles montre qu'une attention particulière doit être apportée à la considération de la non-uniformité thermique de la section du filament, au choix de la géométrie ainsi qu'au coefficient d'échange convectif. Ces modèles historiques, bien que perfectibles, constituent des références dont s'inspirent plusieurs auteurs s'intéressant à la modélisation de la thermique du procédé FFF.

	Yardimci's model (Yardimci and Güçeri 1996)	1st Rodriguez's model (J. F. Rodriguez 1999)	2nd Rodriguez's model (Rodriguez, Thomas and Renaud 2000)	Li's model (Li 2002)
Model type	2D numerical model	2D numerical model	2D analytical model	1D analytical model
Applicable for ...	Any part (Generic model)	Five vertically filaments		One elliptical filament
Heat Transfer Conditions	Heat losses only by convection			
Cross Section Geometry	Elliptical cross section	Elliptical cross section	Rectangular cross section	Elliptical cross section
Contact between adjacent filaments	Perfect (zero thermal resistance)			Not applicable (one filament).
Predictions	Cooling and Bonding	Cooling		
Experimental validation	Not done.			Done.
Neglected aspects	- Different temperatures of previous filaments; - Thermal contacts by conduction; - Contact with eventual support structures; - Radiation heat.	- Different temperatures of previous filaments; - Thermal contacts by conduction; - Contact with eventual support structures; - Radiation heat; - Temperatures along the filaments.		- Heat conduction along filament; - Gradient temperatures throughout the cross section; - Contact with eventual support structures; - Radiation heat.
Main Conclusion(s)	Heat transfer coefficient has a great effect on bonding.	Environment temperature has a greater influence on cooling comparing with extrusion temperature.	Temperature gradients throughout the cross section filament are small (< 3 %).	- Environment temperature and heat transfer coefficient have a greater influence on cooling; - Filament temperature reaches rapidly the environment temperature (< 5 sec).

Figure 1.13 – Caractéristiques des modèles thermiques du procédé FFF dans la littérature [40].

1.3.3 Modèles thermiques plus élaborés

Description des modèles

Depuis 2016, de nombreuses études s'intéressent à la modélisation du procédé FFF avec des outils de simulation plus élaborés que ceux disponibles dans les références présentées précédemment.

La modélisation doit prendre en compte l'ajout progressif de matière. Trois méthodologies existent. Il y a d'abord la méthode de la déformation du maillage, avec à l'instant initial, un petit domaine avec un maillage très affiné, qui au cours de temps et de l'avancée de l'impression, évolue en un domaine de plus en plus long, par étirement des éléments. Il y a ensuite la méthode de réactivation des propriétés du matériau, considérant des propriétés nulles lorsqu'il n'y a pas encore de polymère déposé, et considérant les propriétés du matériau lorsqu'il est déposé. Enfin, il y a la méthode de l'activation de domaines, où ceux-ci sont donc désactivés là où il n'y a pas encore de matière, et ré-activés sur les domaines concernés au fur et à mesure que l'impression avance.

Costa *et al.* [41] étudient l'importance des différents transferts thermiques. Le modèle prend en compte soit le dépôt d'un premier cordon sur le support, soit l'empilement de 2x2 cordons selon un carré. Les échanges thermiques sont effectués par

conduction (entre les filaments adjacents et entre les filaments de la première couche et le support), par convection (avec l'air environnant, ou avec les poches d'airs emprisonnées entre 4 cordons côte à côte) et par rayonnement (avec l'environnement et avec les cordons adjacents). Le modèle considère une température homogène dans toute la section, avec un faible nombre de Biot, et néglige les effets thermiques dans le sens axial (simplification du problème 3D en problème 2D, en étudiant uniquement la section des cordons déposés parallèlement).

La simulation est effectuée sur le logiciel d'éléments finis ABAQUS® en implicite, avec un ajout d'une portion axiale de cordon à chaque pas de temps.

Les propriétés thermiques de l'ABS P400 de Stratasys, considérées comme constantes en fonction de la température, sont utilisées. Les auteurs concluent à la prédominance des échanges par convection entre le filament et son environnement et à ceux par conduction entre les filaments adjacents ou entre le filament et le support. Concernant les échanges radiatifs, ceux entre le filament et l'environnement sont négligeables tant que le coefficient d'échange convectif h est supérieur à $60 W/(m^2 \cdot K)$. A propos des échanges entre les filaments, ils sont considérés comme négligeables avec moins de 0,3°C de différence pour les échanges radiatifs entre les filaments, et moins de 1.1°C de différence pour les échanges convectifs entre les filaments et les zones d'air emprisonnées entre les cordons. En outre, la distribution de température dans la section du cordon est considérée comme uniforme, sauf lorsqu'il y a des contacts thermiques parfaits : les auteurs étudient l'influence du contact avec des conductances thermiques de contact de 10 et de 500 $W/(m^2 \cdot K)$.

Dans une autre étude [42], les mêmes auteurs proposent une modélisation prenant en compte tous les contacts physiques entre les filaments pendant la construction progressive de la structure 3D, illustré avec la Figure 1.14. L'intérêt de cette modélisation est de pouvoir contrôler la fraction de cordon en contact avec l'environnement, les autres cordons ou le support.

La section de chaque filament est considérée comme uniforme en température spatialement, grâce à l'hypothèse de la section thermique fine avec la condition sur le nombre de Biot $Bi < 0,1$. En utilisant la méthode numérique des polynômes caractéristiques, une solution analytique est donnée avec

$$T_r(x,t) = C_1 \exp\left[\frac{-Pb}{\rho C A}(t - t_r)\right] + Q \tag{1.7}$$

avec P le périmètre du filament, t_r le temps auquel le cordon de longueur élémentaire dx est déposé, b et Q des fonctions dépendant des contacts filaments-filaments, filament-environnement et filament-support et C_1 une fonction dépendante de la tem-

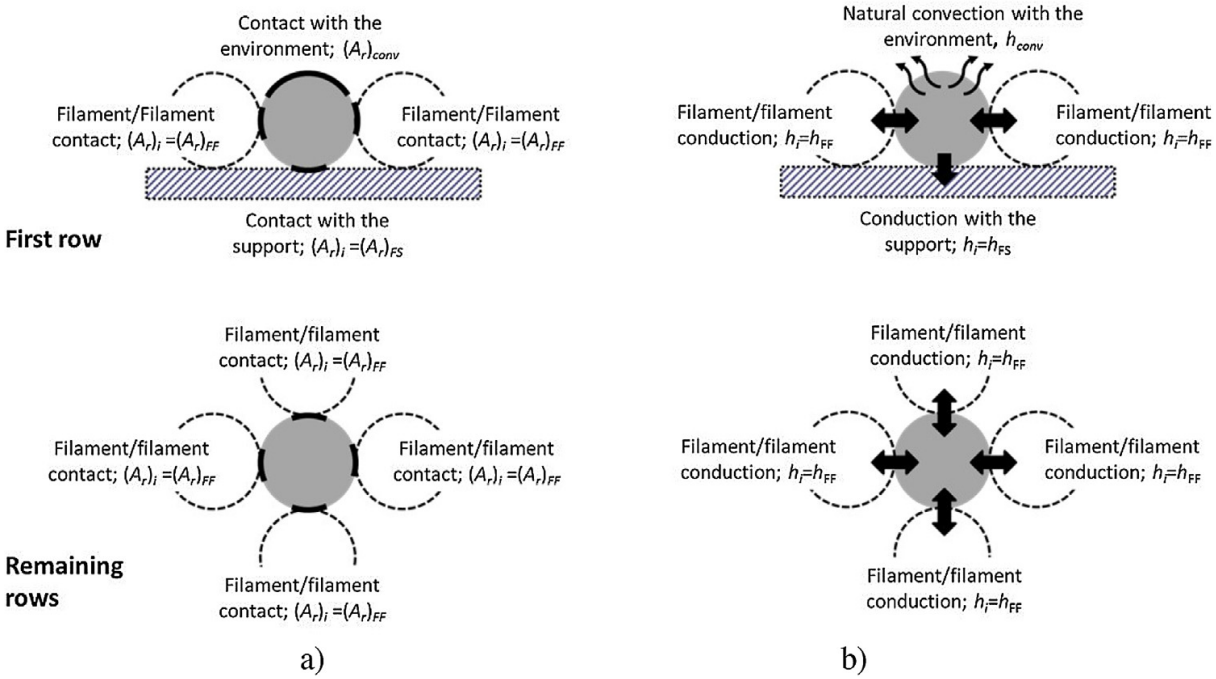


FIGURE 1.14 – Description des échanges entre les filaments, le support et l'environnement avec (a) les différents types de contacts possibles et (b) les différents transferts de chaleur possible [42].

pérature $T_r(t_r(x))$ et de Q. Les auteurs résolvent le problème à l'aide d'un algorithme MatLab®, dont le code source est donné dans une autre référence [43].

Le modèle est validé expérimentalement, mais la méthode de mesure via caméra infrarouge ne permet que de mesurer la température depuis le dessus, ne donnant donc pas d'information sur le réchauffement du cordon précédent par l'extrusion d'un nouveau cordon. De plus, le dispositif ne possède pas d'enceinte thermique venant réchauffer et homogénéiser la température de l'air environnant. Le modèle correspond bien aux résultats expérimentaux avec, selon les situations testées, des différences entre l'expérimental et le numérique inférieures à 1,3°C en moyenne. Les résultats de simulations sont observables avec la Figure 1.15.

Ce modèle met en avant qu'un cordon déjà déposé préalablement sera réchauffé par le dépôt d'un autre cordon par-dessus, indiqué sur la Figure 1.16, impliquant la nécessité de calculer simultanément la température de toutes les portions de filaments déjà déposées. L'auteur montre la prédominance du refroidissement d'un cordon avec le plateau en étudiant une situation d'un cordon déposé par-dessus un autre, avec ce dernier en contact avec le support. Le coefficient d'échange entre le filament et le support, correspondant à l'inverse de la valeur de la résistance thermique de contact, $h_{filament-support} = 250\ W/(m^2 \cdot K)$, donne la prédominance à ce transfert de chaleur comparé au refroidissement par convection avec $h_{conv} = 62\ W/(m^2 \cdot K)$. L'influence de la température d'extrusion est également étudiée ($T_{extru} = 200$ et $220°C$), mettant en

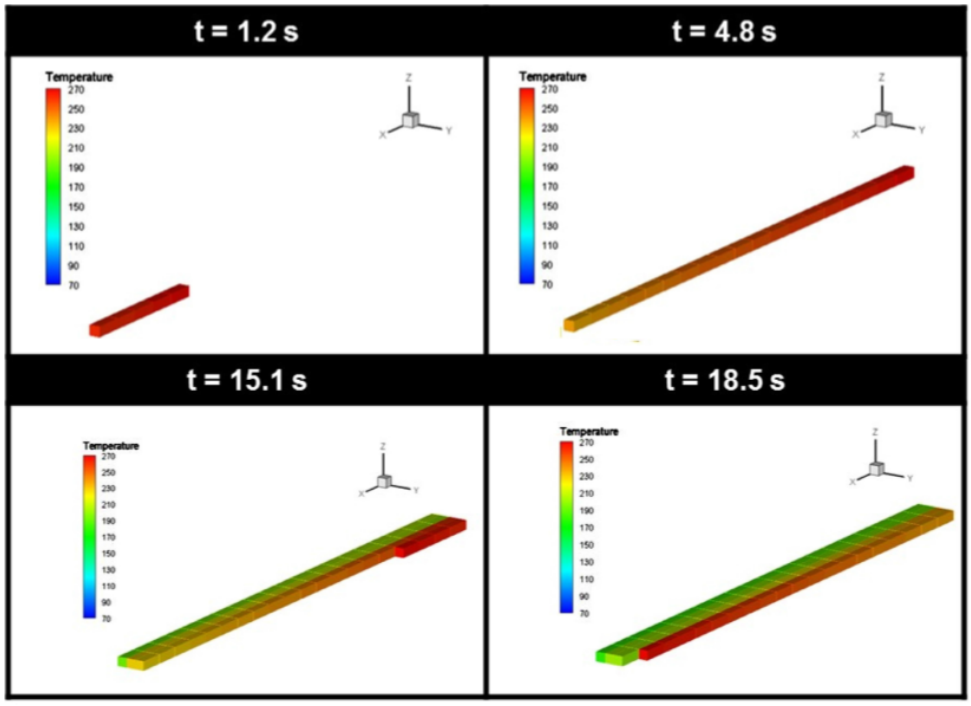


FIGURE 1.15 – Simulation des transferts thermiques du procédé FFF, avec dépôt successif de tronçons de filaments [42].

valeur une différence de 7°C après 60s de refroidissement du cordon.

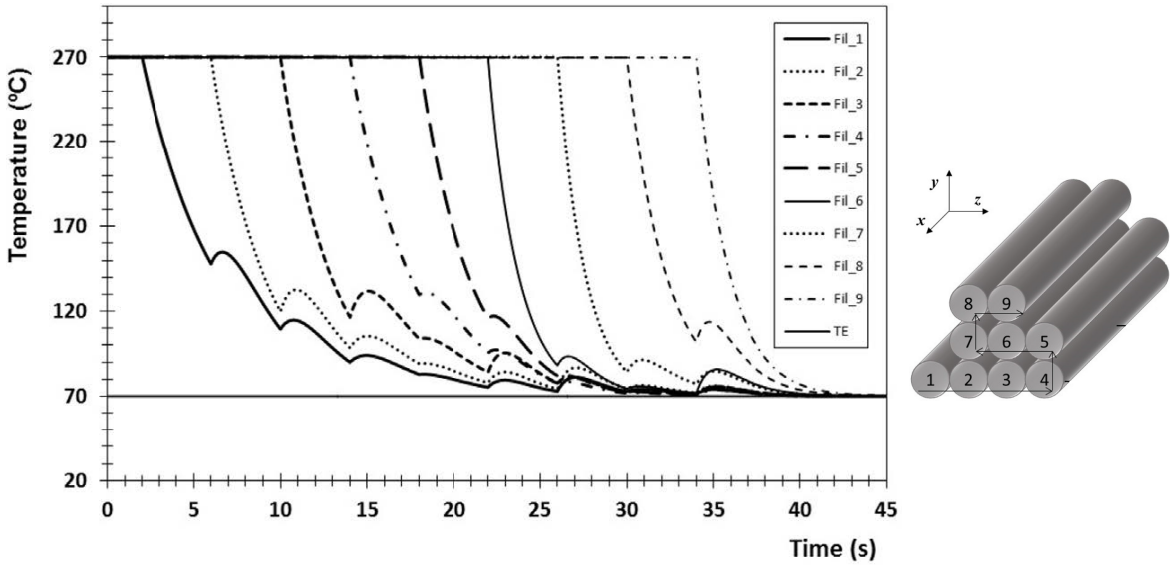


FIGURE 1.16 – Refroidissement d'un cordon en fonction de son emplacement dans l'empilement de cordons [42].

Zhang *et al.* [44] proposent également une modélisation des transferts de chaleur du procédé FFF. Sont négligés dans le bilan d'énergie l'influence de la cristallisation du polymère, les échanges radiatifs, les frictions dans le fluide visqueux et des résistances thermiques de contact.

Les conclusions de ce travail montrent l'effet du réchauffage d'un filament par une nouvelle dépose, avec une direction de flux selon l'empilement des cordons. Ce réchauffement est d'autant plus important que la différence de température entre les deux filaments est grande, que la surface de la section du filament est grande, que la vitesse d'impression est lente ou encore que la hauteur de couche est faible. De plus, les auteurs soulignent que le contrôle des températures (température d'extrusion, du support, et de l'environnement) est un facteur crucial pour déterminer la variation de température des cordons, pouvant ainsi aider à réduire le gradient de température. Le contrôle du refroidissement permet de réduire les contraintes internes, ou améliorer la force de liaison intercouche.

Résistances thermiques de contact

Le contact imparfait entre deux matériaux influence les transferts thermiques, et peut être décrit avec la résistance thermique de contact RTC.

Plusieurs études s'intéressent au contact entre un polymère fondu et un moule d'injection. Les différentes valeurs reportées de RTC sont données, lorsque l'état du polymère est encore amorphe, et pour une pression de compaction dans le moule p_M définie : $4 \cdot 10^{-4}\ m^2 \cdot K/W$ pour p_M=24 MPa [45] et p_M=40 MPa [46], $7 \cdot 10^{-4}\ m^2 \cdot K/W$ pour p_M=20 MPa [47] et $5{,}7 \cdot 10^{-4}\ m^2 \cdot K/W$ pour p_M=0,7 MPa [48]. Pour le procédé FFF, la valeur de RTC entre le plateau et la première couche déposée peut s'inspirer de ces études.

Costa *et al.* [40–42] étudient l'influence numérique des résistances thermiques de contact entre les cordons adjacents, RTC_{cordons} et entre le support et la première couche RTC_{plateau}. Ils effectuent une validation expérimentale à partir de mesures avec une caméra IR sur un filament déposé sur le support. Les paramètres considèrent une température d'extrusion de 270°C, d'environnement de 70°C, pour une section parfaitement circulaire de 0,3 mm de diamètre et avec une vitesse de buse de 0,02 m/s. Le matériau étudié est l'ABS. Dans leur première étude, Costa *et al.* [40] indiquent des valeurs de RTC_{cordons} variant de $4 \cdot 10^{-3}$ à 10000 $m^2 \cdot K/W$, avec respectivement, une bonne adhésion et une absence d'adhésion, et de $RTC_{\text{plateau}} = 10^{-1}\ m^2 \cdot K/W$, avec une identification depuis des données expérimentales obtenues avec une caméra IR. Dans leur deuxième référence [41], ils étudient numériquement l'influence des valeurs de RTC, sans validation expérimentale. Enfin, dans leur dernière étude [42], après une étude expérimentale plus poussée que précédemment, ils identifient les valeurs $RTC_{\text{cordons}} = 2 \cdot 10^{-2}\ m^2 \cdot K/W$ et $RTC_{\text{plateau}} = 4 \cdot 10^{-3}\ m^2 \cdot K/W$. Les valeurs présentées proposent une forte dispersion, et dont la définition reste à approfondir, avec par

exemple, une validation expérimentale qui prendrait en compte plus de cordons, afin de s'affranchir de l'influence thermique du plateau.

La valeur d'une résistance thermique de contact est particulièrement délicate à évaluer, car elle dépend de nombreux paramètres, comme la pression, la forme du cordon extrudé ou encore, l'état du matériau amenant à un bon contact ou non. La qualité de ce contact dépend de la viscosité, et donc de la température.

La situation que nous étudions dans ce travail sera différente de celle présentée par Costa *et al.* [40–42]. D'abord, les températures étudiées seront plus élevées que celles associées à l'ABS, ensuite, l'impression de PEKK sera réalisée dans une enceinte thermique thermo-régulée. Enfin, la section de cordon étudiée sera plus importante que celle considérée dans cette étude.

Coefficient d'échange convectif

Le refroidissement par échange convectif joue un rôle majeur dans le refroidissement du cordon et dans le développement de l'adhésion [35, 36]. Le coefficient d'échange convectif est un paramètre délicat à évaluer, étant donné qu'il dépend de la nature du fluide, de sa température et de la vitesse de l'écoulement. Les différents coefficients d'échanges h_{conv} relevés dans la littérature sont donnés ci-dessous.

Rodriguez *et al.* [49] considèrent h_{conv}=67 W/(m^2·K). D'après les auteurs, cette valeur est identifiée approximativement en prenant en compte le double de la valeur du coefficient identifié à partir d'une corrélation en convection libre sur une sphère, de même dimension que le cordon. Dans une autre étude, les mêmes auteurs [37] utilisent la valeur de h_{conv}= 30 W/(m^2·K) en utilisant une corrélation de convection libre sur une plaque horizontale.

Li *et al.* [35] et Bellehumeur *et al.* [36] étudient l'influence du coefficient d'échange sur le refroidissement, et considèrent des valeurs de h_{conv}= 10 à 100 W/(m^2·K).

Comme déjà évoqué, Sun et al [39] résolvent plusieurs modèles thermiques issus de la littérature, et utilisent des coefficients d'échange variant de h_{conv}=75 à 140 W/(m^2·K) sans en préciser l'origine.

Costa et al. [42] utilisent la corrélation d'Hilpert, et identifient les coefficients h_{conv}=52 W/(m^2·K), pour une vitesse d'air environnant de 0,3 m/s, et h_{conv}=62 W/(m^2·K) pour une vitesse de 0,5 m/s.

Cette grande variabilité des coefficients d'échange indique la nécessité, dans le cadre de ce travail, d'en identifier la valeur expérimentalement.

Solutions logicielles

Des logiciels de simulation des phénomènes thermiques et/ou mécaniques se sont récemment développés pour répondre au besoin, avec Digimat® [50] et Genoa 3DP® [50, 51]. Ce dernier nécessite ABAQUS® pour pouvoir être utilisé.

D'autres logiciels, existant déjà auparavant, se sont adaptés pour prendre en compte la modélisation de la fabrication additive, comme COMSOL Multiphysics® [52] et ABAQUS® [53–55].

Également, l'algorithme modélisant la thermique du procédé FFF de Costa *et al.* [42] a été implémenté dans MatLab® [43].

L'outil numérique choisi dans ce travail doit laisser suffisamment de possibilités pour modifier les équations, afin de convenablement gérer les couplages, et de comprendre comment les différentes physiques sont résolues. Ainsi les solutions logicielles de types "boîte-noire" seront évitées.

Bilan des modèles thermiques

Les transferts thermiques qui seront modélisés dans ce travail s'inspirent des études relevées depuis la littérature, en prenant en compte les principales conclusions présentées.

D'abord, les effets prépondérants dans le refroidissement du cordon restent par conduction avec les filaments adjacents, et par convection avec l'environnement. Une attention particulière sera donc portée à ces transferts.

Le phénomène de rechauffage d'un cordon provoqué par l'extrusion de plusieurs cordons au-dessus a été mis en évidence, dont l'amplitude est non-négligeable. Les modèles 1D ne sont pas adaptés, et ne seront donc pas adoptés, car ils ne considèrent qu'un seul cordon.

L'hypothèse de l'homogénéité thermique du cordon, avec $Bi < 0,1$, n'est pas reprise dans l'ensemble des travaux. Cette hypothèse dépend de la valeur du coefficient d'échange convectif, variant sur une large gamme. Dans ce travail, cette hypothèse ne sera pas prise en compte, et les champs de température seront calculés en tout point du cordon.

Par ailleurs, la majorité des études considère des propriétés constantes. Ce travail proposera de prendre en compte la dépendance en température de ces propriétés, en réalisant une campagne de caractérisation du PEKK.

1.3.4 Mesures de la température des cordons

Les références s'intéressant à la mesure de l'histoire thermique de cordons imprimés avec le procédé FFF se regroupent en deux catégories :

— Mesures par thermocouple [39, 56–58].

— Mesures par caméra infrarouge (IR) [40, 42, 50, 59–62].

Le thermocouple a l'inconvénient d'être intrusif et peut être délicat à positionner (problèmes d'arrachage du thermocouple, de rupture de la soudure, d'encombrement des fils). De plus, les thermocouples doivent être positionnés suffisamment à cœur du filament pour éviter les effets thermiques de bord, et doivent être suffisamment petits devant le diamètre du cordon pour limiter leur intrusivité. Sun *et al.* positionnent ce thermocouple dans le plateau, ce qui limite l'information.

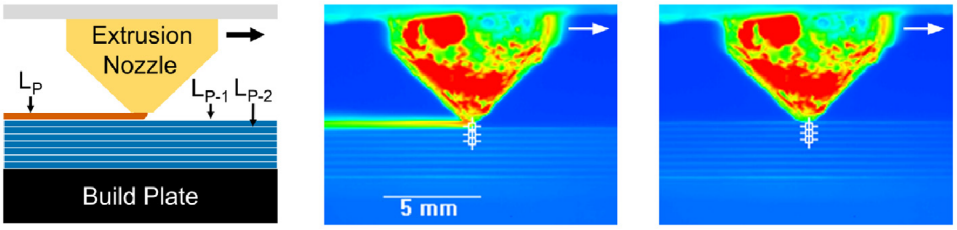
L'intrusivité dans le procédé et les difficultés de positionnement des thermocouples s'illustrent au travers de différentes études. Sun *et al.* [39] positionnent le thermocouple dans le support, et mesurent la température des filaments déposés dessus, ce qui limite la zone d'étude. Kousiatza *et al.* [56] utilisent à la fois des capteurs à réseaux de Bragg, pour mesurer les déformations, et des thermocouples. Ils positionnent ces deux capteurs en effectuant une pause dans l'impression, en ouvrant l'enceinte thermique, et en imposant un retour à sa position initiale de la buse, ce qui perturbe alors l'impression. Xu *et al.* [58] effectuent également une pause dans l'impression, durant 8 s, pour placer le thermocouple. Ils indiquent également que la connaissance du positionnement exact du thermocouple est fastidieuse.

Concernant la mesure avec la caméra IR, l'avantage est la non-intrusivité du dispositif. Par contre, les inconvénients concernent la résolution importante demandée par la petite taille des filaments imprimés. De plus, le cordon doit être visuellement accessible par la caméra. En effet, la mesure devient moins efficace lorsque le cordon subit les vibrations de l'équipement ou lorsqu'un élément passe devant les cordons (déplacement de la buse, du plateau, vibrations).

Pour l'exploitation des données, le thermocouple a l'avantage de donner une mesure directement avec un traitement du signal rapide alors que la caméra IR nécessite la prise en compte de l'émissivité du matériau, des phénomènes de transmissions au travers de certains milieux (fenêtre semi-transparente aux IR, air) ou des phénomènes de réflexions avec l'environnement proche. La caméra IR mesure un flux thermique radiatif, qu'il faut alors convertir en température.

La mesure de la température de la pièce imprimée effectuée avec une caméra IR par Seppala et Migler [60] est représentée sur la Figure 1.17. Les auteurs effectuent

une correction des données pour prendre en compte le phénomène de réflexion de la buse, en faisant passer la buse, sans extruder de matière, au-dessus de l'empilement déjà imprimé. De plus, ils informent qu'il est nécessaire de calibrer la caméra afin de pouvoir obtenir la température du polymère.



(a) Illustration (b) Extrusion (c) Hot, no extrusion

FIGURE 1.17 – Mesure de la température avec une caméra IR d'une pièce pendant son impression [60].

1.4 Étude de l'adhésion du procédé FFF

L'adhésion sans apport de matière désigne des phénomènes pouvant être physiques et/ou chimiques permettant à deux matériaux d'être liés, suite à un contact. Les diverses théories existantes sont listées sur la Figure 1.18 et proposent l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques. Les théories illustrées sont celles de l'ancrage mécanique, électronique, de la faible cohésion, de la diffusion, de la liaison chimique et la thermodynamique.

La théorie la plus ancienne est celle de l'ancrage mécanique [65] en considérant un ancrage physique du polymère dans les aspérités présentes à la surface du substrat.

La théorie électronique [66] décrit la formation de charges électrostatiques à partir de défauts de surface d'une couche d'oxyde à caractère ionique.

La théorie de la faible cohésion [67] indique que la rupture aura toujours lieu dans la couche dont la force de cohésion est la plus faible. Les causes peuvent être multiples, avec notamment la possibilité d'avoir de l'air emprisonné à l'interface ou d'une présence d'impuretés polluantes.

La théorie de la diffusion [68] propose la notion d'interdiffusion des molécules ou des chaînes d'un des polymères dans un autre polymère de même nature. Ce mécanisme n'est possible que lorsqu'il y a au moins un monomère qui est soluble dans un autre monomère. L'interface entre les deux matériaux disparaît au profit d'une interphase, dont les propriétés physico-chimiques peuvent varier, depuis celles du premier matériau, jusqu'à celles du second [69].

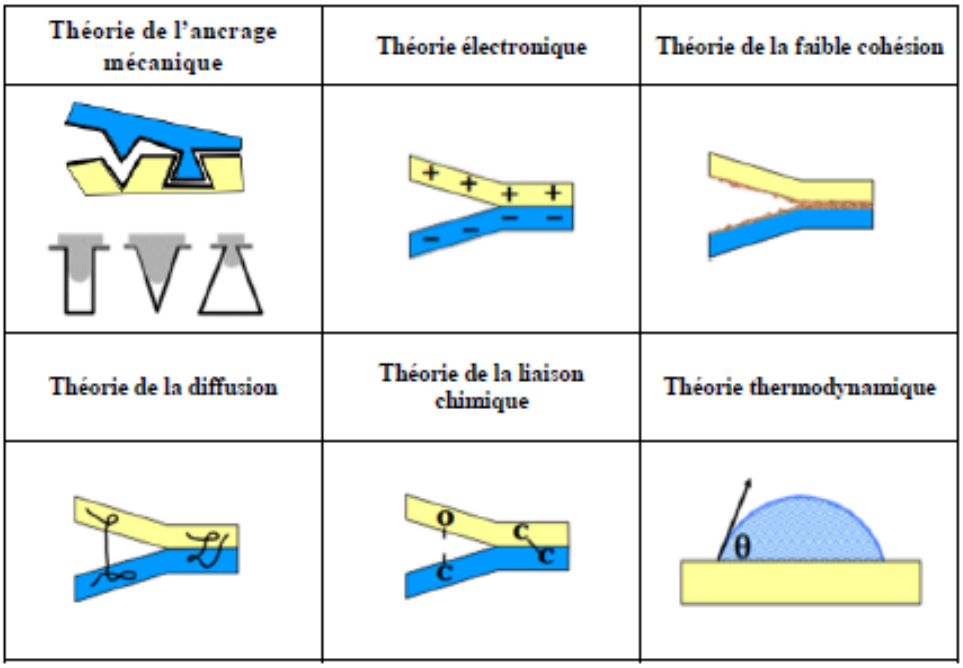


FIGURE 1.18 – Différentes théories d'adhésion [63, 64].

La théorie de la liaison chimique met en avant une adhésion provoquée par des forces intermoléculaires (liaisons de Van der Waals) ou interatomiques présentes à l'interface. Pour qu'elles soient effectives, il est nécessaire d'avoir un bon contact, correspondant à un bon mouillage, entre les deux entités.

La théorie thermodynamique, ou théorie du mouillage [70], évoque l'influence de l'énergie de surface, liée à la tension de surface. Celle-ci correspond à l'énergie nécessaire pour rompre les interactions interatomique et/ou intermoléculaire, en raison des atomes de surface qui ont moins de voisins que les atomes présents dans le volume, possédant donc une énergie supérieure [69].

Parmi toutes les théories d'adhésion présentées, le procédé FFF est concerné principalement par la théorie de la diffusion, lorsque les chaînes moléculaires sont échangées au travers de l'interface formée entre les deux cordons. La théorie du mouillage participe également au développement de l'adhésion globale, grâce à l'augmentation de la zone d'interface entre les filaments.

Le développement de l'adhésion entre plusieurs cordons est illustré avec la Figure 1.19. Plusieurs phases se déroulent avec (1) le contact entre les deux filaments extrudés, (2) le phénomène de coalescence avec augmentation de la zone d'interface et (3) l'interdiffusion moléculaire de part et d'autre de l'interface avec randomisation des chaînes moléculaires. Les processus de coalescence et d'interdiffusion se déroulent en parallèle. Dès qu'un premier contact est considéré, l'interdiffusion peut démarrer, mais sur une petite interface. Plus la coalescence avance, et plus l'interface considérée

pour l'interdiffusion sera elle aussi plus grande.

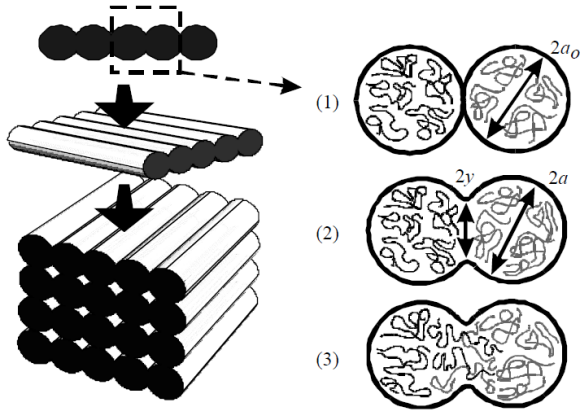


FIGURE 1.19 – Processus de formation d'une liaison entre deux filaments. (1) contact entre les deux filaments, (2) coalescence et (3) cicatrisation de l'interface avec interdiffusion moléculaire à l'interface [39].

Dans le cas de l'étude du procédé FFF, le phénomène d'adhésion par diffusion sera appelé cicatrisation, correspondant à la disparition progressive de l'interface entre les deux cordons.

Il convient donc de s'intéresser à ces deux phénomènes que sont la coalescence et la cicatrisation d'interface, afin d'étudier l'adhésion du procédé FFF.

1.4.1 Développement du contact intime avec la coalescence

Contact intime des polymères

La consolidation de deux plis composites est étudiée par Lee et Springer [71]. Ils définissent la formation de la liaison entre ces deux plis comme la succession du contact intime et de l'autohésion. L'autohésion concerne l'adhésion de deux polymères identiques [72]. Lee et Springer modélisent ce contact intime par une description géométrique, avec la représentation de la rugosité des plis par une succession de rectangles à la surface des plis.

Pour le procédé FFF, le contact entre le cordon extrudé se fait directement pardessus un autre cordon, ou sur le support pour la première couche. Le polymère étant fondu pendant ce dépôt, le contact est favorisé. La déformation du cordon juste après son extrusion est décrite dans la littérature [4, 73, 74].

Des études [75, 76] s'intéressent plus particulièrement à la géométrie de la section du cordon, en fonction des paramètres menant à son éventuel écrasement. Les para-

mètres principaux influant sur la forme de la section des cordons sont l'écart entre la buse et le substrat g, le diamètre de buse D, la vitesse d'avancée de la buse V et le débit linéique d'extrusion U. La Figure 1.20 montre des exemples de sections de cordons, à partir des paramètres g/D et V/U [75] avec une comparaison des données numériques et expérimentales. Ces résultats montrent la grande diversité des formes géométriques des sections des cordons imprimés rencontrée dans le procédé FFF.

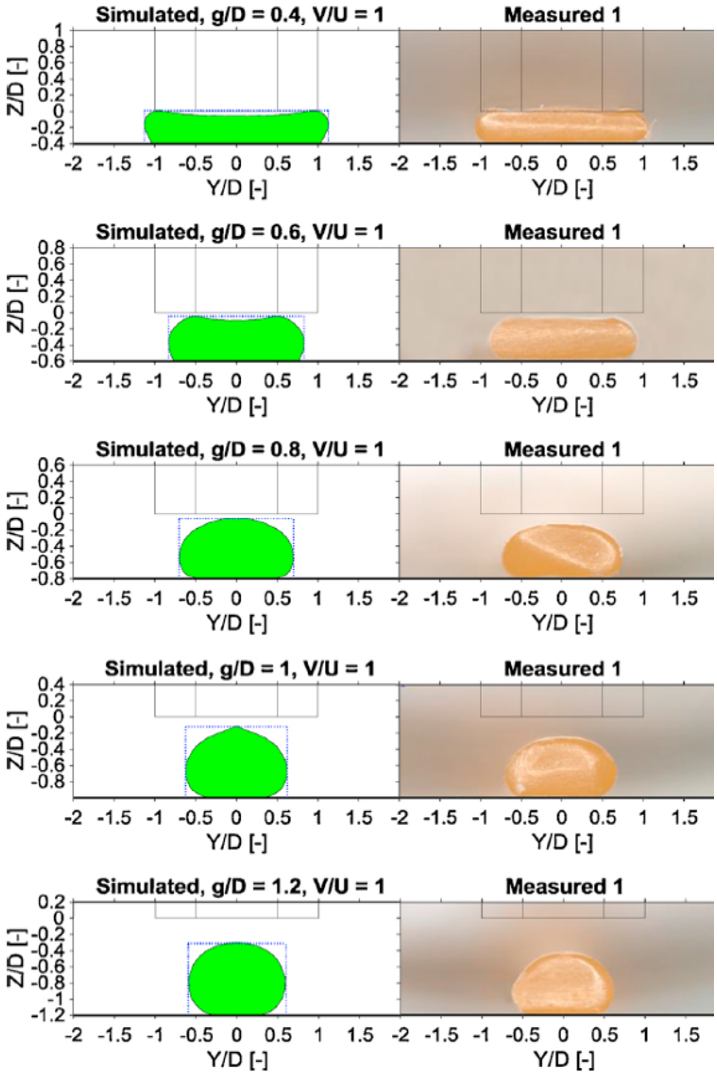


FIGURE 1.20 – Étude numérique avec validation expérimentale de la forme de la section du cordon en fonction de certains paramètres [75].

Dues à la géométrie des cordons, des macroporosités se forment entre les cordons et influent sur les propriétés mécaniques de la pièce [4, 77]. Pour étudier l'adhésion des cordons dans le procédé FFF, il est donc nécessaire de prédire la formation de ces macroporosités, avec notamment l'étude du phénomène de coalescence.

Modélisation de la coalescence

Concernant l'établissement du contact intime dans le contexte du procédé FFF, il s'agira d'étudier le processus de coalescence, correspondant à l'augmentation progressive de la longueur d'interface entre deux cordons, comme illustré avec l'étape 2 de la Figure 1.19. La coalescence est une étape nécessaire à l'étape ultérieure de cicatrisation d'interface afin de satisfaire une bonne adhésion.

Physiquement, la coalescence correspond à un problème de mécanique des fluides. Bakrani Balani [78] propose la résolution du problème, adapté au procédé FFF, avec l'équation générale de Navier-Stokes :

$$\underbrace{\rho\frac{\partial u}{\partial t}+\rho(u\cdot\nabla)u}_{\text{forces d'inertie}}=\nabla\cdot[\ \underbrace{-p\,I}_{\text{pression}}\ +\underbrace{\mu(T)\left(\nabla u+(\nabla u)^T\right)-\frac{2}{3}\cdot\mu(T)(\nabla\cdot u)\,I}_{\text{forces visqueuses}}\ ]+\underbrace{\rho g+F_\gamma+F}_{\text{forces externes}}\ ] \tag{1.8}$$

avec ρ la masse volumique, u la vitesse du fluide, p la pression appliquée au fluide, μ la viscosité dynamique du fluide, g la gravité, F_γ représente les forces dues à la tension de surface et F représente les autres forces externes.

L'équation de continuité s'écrit

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\ u)=0 \tag{1.9}$$

Le fluide étant un polymère, il est considéré comme incompressible, l'équation de continuité peut donc être simplifiée en :

$$\nabla\cdot u=0 \tag{1.10}$$

Dans le cas de l'étude des polymères, le nombre de Reynolds $Re=\rho UL/\mu$ est considéré comme très faible devant 1, avec $\rho=1000kg/m^3$, $U<0.1mm/s$, $L<1mm$ et $\mu>100Pa{\cdot}s$. L'écoulement est alors considéré comme visqueux et le terme $\rho(u\cdot\nabla)u$ à l'intérieur du terme d'inertie peut donc être négligé. Avec également la simplification $\nabla\cdot u=0$, l'équation de Navier-Stokes peut alors être réduite à l'équation de Stokes :

$$\rho\frac{\partial u}{\partial t}=\nabla\cdot\left[-pI+\mu(T)\left(\nabla u+(\nabla u)^T\right)\right]+\rho g+F_\gamma+F \tag{1.11}$$

Cependant, la force liée à la tension de surface devrait s'écrire comme une condition sur la frontière avec l'air. Elle peut se définir avec l'équation de Young-Laplace à partir

de la différence de pression entre les deux milieux formant l'interface, soit :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{1.12}$$

avec γ la tension de surface et, R_1 et R_2 les rayons de courbures selon deux plans orthogonaux à la surface.

L'équation de Stokes peut ensuite être résolue numériquement avec un code CFD (Computational Fluid Dynamic) pour le fluide étudié. De tels outils pouvant nécessiter une puissance de calcul non-négligeable, des modèles simplifiés de coalescence ont vu le jour.

Modèles simplifiés de coalescence

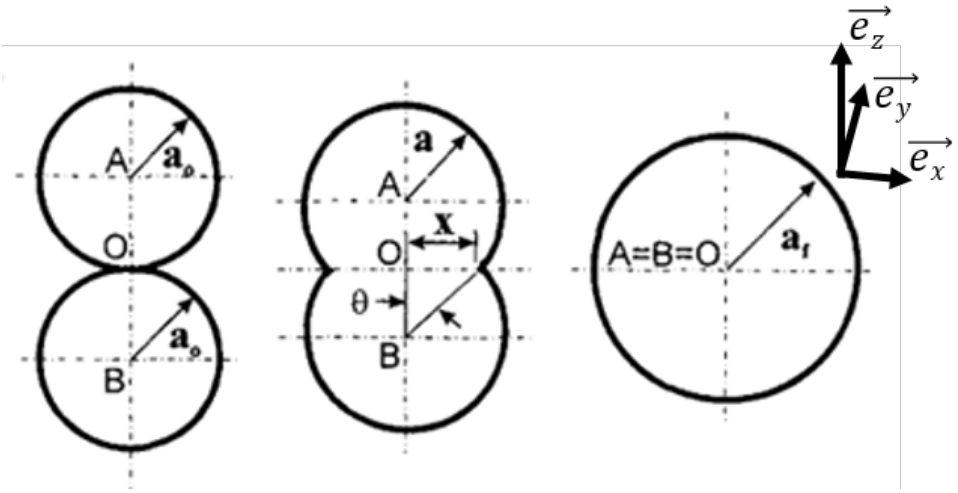


Figure 1.21 – Évolution géométrique de la coalescence [79].

Le premier modèle a été développé par Frenkel et Eshelby en 1949 [80, 81] et décrit une coalescence idéale pour un fluide incompressible visqueux newtonien entre deux sphères de rayon $a(t)$, de rayon initial a_0 avec une longueur d'interface égale à $2x$ comme illustré sur la Figure 1.21. Les auteurs font une première approximation forte de considérer une déformation uniforme pour tout point compris dans le volume, et pour tout temps. La déformation s'opère sur les deux sphères avec conservation du volume. Le tenseur des taux de déformations D est approximé par [82] :

$$D = \begin{pmatrix} -\frac{d\varepsilon}{dt} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\frac{d\varepsilon}{dt} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\frac{d\varepsilon}{dt} \end{pmatrix}_{(e_x, e_y, e_z)} \tag{1.13}$$

avec ε la déformation.

L'égalité entre le volume total à un instant t et le volume à l'instant initial t_0 permet d'écrire

$$\frac{2}{3}\pi a^3(1+\cos\theta)^2(2-\cos\theta) = \frac{8}{3}\pi {a_0}^2 \tag{1.14}$$

et donne l'évolution temporelle du rayon adimensionnalisé

$$\frac{a(t)}{a_0} = \left(\frac{4}{(1+\cos\theta)^2(2-\cos\theta)}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{1.15}$$

La seconde hypothèse effectuée par Frenkel et Eshelby est de considérer l'équilibre entre le travail des forces associées à la tension de surface W_γ et la puissance dissipée par la viscosité $W_{viscosité}$, en négligeant les effets d'inertie. L'équilibre s'écrit alors $W_\gamma = W_{viscosité}$, avec

$$W_\gamma = \iint_S -\gamma \frac{dS}{dt} dS \tag{1.16}$$

$$W_{viscosité} = \iiint_V \boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{D}\ dV = \iiint_V (2\mu \boldsymbol{D}) : \boldsymbol{D}\ dV \tag{1.17}$$

avec γ la tension de surface et μ la viscosité dynamique.

A partir des équations précédentes et à l'aide de relations trigonométriques, l'équation différentielle en θ peut être déduite, et donne l'équation constitutive décrivant le modèle de Frenkel-Eshelby avec

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\gamma}{a_0 \cdot \mu} \cdot \frac{2^{-5/3}\cos(\theta)\sin(\theta)\cdot(2-\cos(\theta))^{1/3}}{(1-\cos(\theta))\cdot(1+\cos(\theta))^{1/3}} \quad \text{et} \quad \sin(\theta) = \frac{x}{a} \tag{1.18}$$

avec θ l'angle de contact, γ la tension de surface, μ la viscosité newtonienne dynamique et a_0 est le rayon initial des sphères. Les variables géométriques θ, a_0 et x sont définies sur la Figure 1.21.

Une troisième hypothèse de condition de température uniforme permet de supposer les propriétés physiques γ et μ comme identiques en tout point étudié. Par contre, ces propriétés physiques peuvent évoluer en fonction du temps. Pour résoudre ce modèle analytique, sous l'hypothèse d'un petit angle θ le développement limité du membre de droite permet de simplifier l'équation 1.18 en

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{2}\frac{\gamma}{\mu a_o \theta} \tag{1.19}$$

Après intégration, la solution obtenue est :

$$\theta(t) = \frac{x(t)}{a(t)} = \left(\frac{\gamma}{\mu_0 \cdot a_0} t\right)^{1/2} \quad \text{pour} \quad \theta > 0 \quad \text{et} \quad \theta(t=0) = 0 \tag{1.20}$$

La constante de temps caractéristique de Frenkel est introduite et permet de simplifier la solution du modèle :

$$\theta(t) = (\tau_{\text{Frenkel}})^{1/2} \quad \text{avec} \quad \tau_{\text{Frenkel}} = \gamma \cdot t/(\mu_0 \cdot a_0) \tag{1.21}$$

avec $\theta(t)$ l'angle de contact, $x(t)$ la demi-longueur de l'interface, $a(t)$ le rayon de la sphère, γ la tension de surface, μ_0 la viscosité dynamique newtonienne et $\tau_{Frenkel}$ la constante de temps caractéristique du modèle de Frenkel.

Par ailleurs, Hopper [83] décrit la coalescence de deux cylindres infinis en 1984 en considérant arbitrairement que la coalescence prend la forme d'une équation paramétrique d'une ellipse inverse (Equation 1.22). L'évolution de la forme des cylindres est donnée par les coordonnées $(x(\theta), y(\theta))$ de chaque point définissant les bords des deux cylindres en coalescence, construits en considérant la variable paramétrique $m \in [0, 1[$ introduite.

$$\begin{cases} x(\theta) = \sqrt{2}a_0 \cdot \left(1-m^2\right)\left(1+m^2\right)^{-1/2}\left(1+2m\cos 2\theta + m^2\right)^{-1}(1+m)\cos\theta \\ y(\theta) = \sqrt{2}a_0 \cdot \left(1-m^2\right)\left(1+m^2\right)^{-1/2}\left(1+2m\cos 2\theta + m^2\right)^{-1}(1-m)\sin\theta \end{cases} \tag{1.22}$$

avec a_0 le rayon initial des deux cylindres et θ l'angle de contact.

Ce modèle reste limité car il ne traduit aucun phénomène physique et ne fait donc pas intervenir la viscosité ou la tension de surface. La description de l'ellipse est simplement ce qui se rapproche le plus mathématiquement de ce qui est observé expérimentalement.

Pokluda *et al.* [79] proposent en 1997 une résolution numérique de l'Equation 1.18 du modèle de Frenkel-Eshelby. Ils utilisent la méthode de Runge-Kutta-Fehlberg pour notamment éviter les instabilités numériques quand $\theta = 0$. Comme illustré avec la Figure 1.22, la modélisation de Pokluda *et al.* diffère du modèle de Frenkel-Eshelby, montrant l'importance de la prise en compte de l'erreur commise par le développement limité en $\theta = 0$. Comme attendu, la solution de Pokluda *et al.* diffère également du modèle de Hopper, basé sur la coalescence de cylindres infinis dont la valeur finale du rayon adimensionnalisé correspond à $x/a_0 = 1.41$ pour deux cylindres au lieu de $x/a_0 = 1.26$ pour deux sphères, et ne traitant donc pas du même problème.

Le deuxième modèle de Hopper [85, 86] décrit la coalescence entre deux cylindres infinis, à partir de la résolution des équations de Stokes (comme décrit avec l'Equation 1.11). Comme pour Frenkel-Eshelby, les effets d'inertie sont négligés et le système est considéré à température uniforme. Ce modèle prend en compte la coalescence de cylindres de diamètres différents. Le ratio entre ces deux diamètres est noté D_{Hopper} .

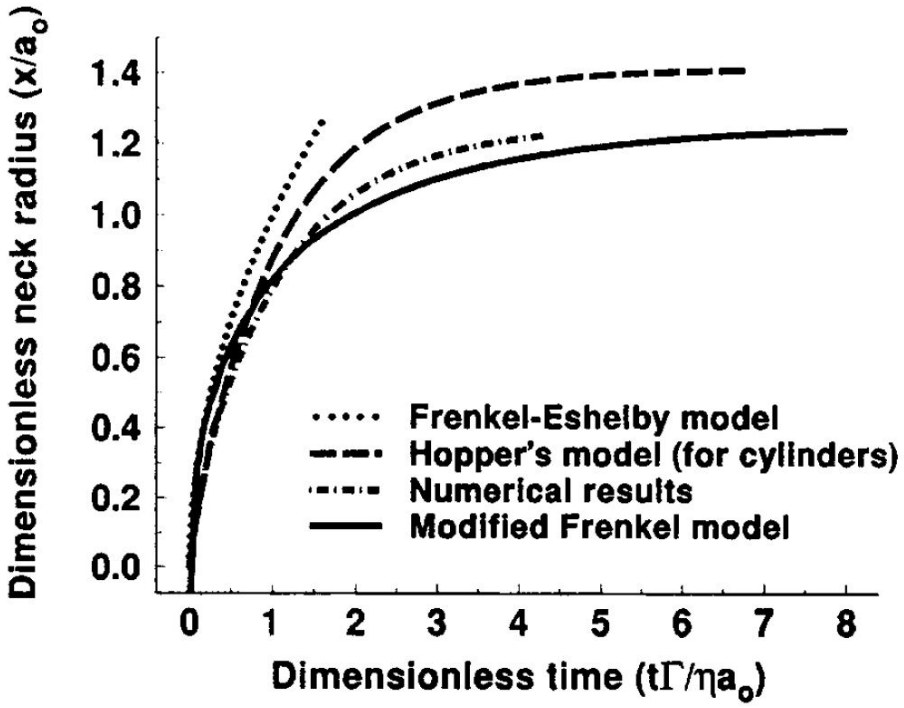


FIGURE 1.22 – Comparaison des différents modèles de coalescence [79], avec le modèle de Frenkel-Eshelby [80, 81], le modèle d'Hopper pour des cylindres [83], les résultats numériques de Jagota et Dawson [84] et le modèle modifié de Frenkel proposé par Pokluda *et al.* [79].

Un ratio $D_{Hopper} = \infty$ correspond à la coalescence d'un cylindre sur une surface plane. Defauchy [82] compare les résultats des deux modèles de Hopper (Figure 1.23), pour différents rapports de diamètres $D_{Hopper} = [1; 2; 5; 20; \infty]$ et montre que le premier modèle de Hopper sous-estime la cinétique de coalescence comparé au deuxième modèle avec $D_{Hopper} = 1$.

Hirao et Tomozawa[87] suivent la même méthodologie que Frenkel, mais cette fois-ci appliquée à la coalescence de deux cylindres, avec la même approximation du développement limité en 0 pour θ . La méthodologie pas-à-pas est donnée par Defauchy [82], avec notamment l'expression de la fonction géométrique correspondant aux cylindres. Pour deux cylindres, l'équation 1.18 devient alors :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\gamma}{\mu_0 \cdot a_0} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{\left(\cos\theta + \frac{\sin\theta}{\pi-\theta}\right) \cdot \cos\theta \cdot \left(\pi - \theta + \frac{\sin(2\theta)}{2}\right)^{1/2}}{\sin^2(\theta) \cdot (\pi - \theta)} \tag{1.23}$$

avec θ l'angle de contact entre les deux cylindres, γ la tension de surface, μ_0 la viscosité dynamique newtonienne et a_0 le rayon initial des deux cylindres. Les variables géométriques sont définies sur la Figure 1.21.

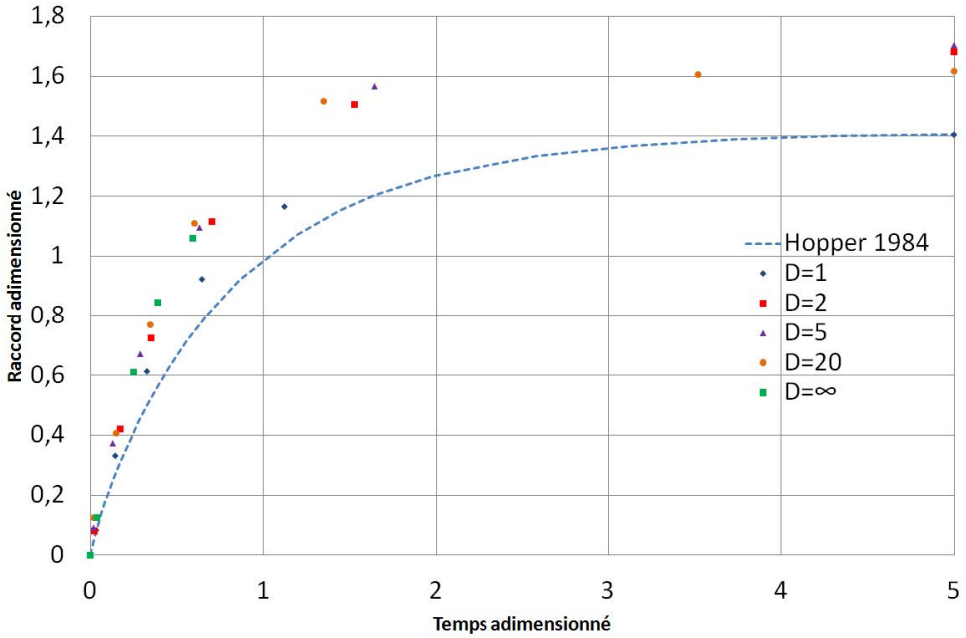


FIGURE 1.23 – Comparaison effectuée par Defauchy [82] du 1er modèle de Hopper [83] en traits pointillés, et du second modèle de Hopper [85, 86] avec cinq rapport de diamètres D entre les deux cylindres.

L'évolution du rayon du cylindre $a(\theta(t))$ est donnée par :

$$a(\theta) = \left(\frac{\pi \cdot {a_0}^2}{\pi - \theta + 0.5 \cdot \sin(2\theta)} \right)^{1/2} \tag{1.24}$$

Pour des angles θ proches de zéro, la solution analytique peut alors être calculée via un développement limité en 0 avec

$$\theta(t) = \frac{x(t)}{a(t)} = \left(\frac{3}{2\pi} \cdot \frac{\gamma}{\mu_0 \cdot a_0} t \right)^{1/3} = \left(\frac{3}{2\pi} \cdot \tau_{Frenkel} \right)^{1/3} \quad \text{pour} \quad \theta > 0 \tag{1.25}$$

avec $\theta(t)$ l'angle de contact, $x(t)$ la demi-longueur de l'interface, $a(t)$ le rayon du cylindre, γ la tension de surface, μ_0 la viscosité dynamique newtonienne et $\tau_{Frenkel} = \gamma \cdot t/(\mu_0 \cdot a_0)$ la constante de temps du modèle de Frenkel.

Avec une méthode numérique équivalente à celle de Pokluda et Bellehumeur [79], Defauchy [82] compare la résolution du modèle de Frenkel pour la sphère avec celui équivalent pour les cylindres. Sur la Figure 1.24 est tracée l'évolution de la demi-longueur d'interface adimensionnalisée $x(t)/a_0$.

Les résultats montrent une cinétique semblable pour les temps courts, mais dans un deuxième temps plus rapide pour la coalescence de deux sphères par rapports à deux cylindres. L'origine de cette différence provient de la géométrie sur laquelle la

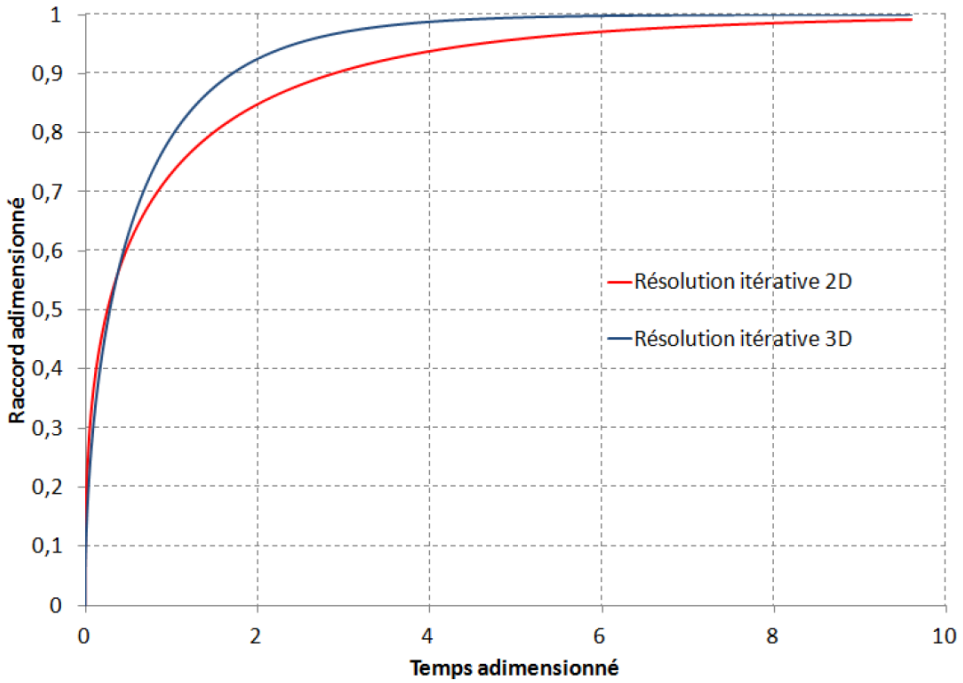


FIGURE 1.24 – Comparaison du modèle de Frenkel-Eshelby résolu numériquement pour la coalescence de deux cylindres (en rouge) et de deux sphères (en bleu) [82].

force de la tension de surface s'applique. Cette force s'applique sur toute la surface de la géométrie en contact avec l'air, correspondant soit à l'aire des deux sphères, soit au périmètre des deux cylindres.

Tous ces modèles simplifiés présentés sont récapitulés avec le tableau 1.3 donnant les hypothèses physiques et les résolutions numériques ou analytiques correspondantes. Afin d'augmenter la fiabilité de ces modèles, il est nécessaire de comparer les données modélisées avec des données expérimentales.

Modèle	Géométrie	Hypothèses	Résolution
Frenkel et Eshelby (1949)	Sphères de diamètres identiques	**Hypothèses physiques :** ▪ système isolé sans action extérieure (contact, gravité, pression) ▪ fluide visqueux newtonien incompressible ▪ Tenseur des déformations constant en tout point du volume et pour tout temps.	**(1) Par Frenkel et Eshelby :** ▪ développement limité de θ en 0 : $\sin\theta = \theta$ et $1 - \cos\theta = \theta^2 / 2$ ▪ solution analytique : $\theta(t) = x(t)/a(t) = (\gamma \cdot t/[\mu_0 \cdot a_0])^{1/2}$ pour $\theta > 0$ et avec $\theta(t = 0) = 0$ **(2) Par Pokluda et al.** ▪ méthode de Runge-Kutta-Fehlberg pour traiter l'instabilité numérique en $\theta = 0$. Condition initiale : $\theta\left(t = 0.001 \cdot \frac{\mu \cdot a_0}{\gamma}\right) = 0.01$ ▪ solution numérique donnée sous la forme d'un tableau de valeur [Pokluda et al., 1997]
Résolution par Hirao et Tomozawa (1987) & Modélisation par Defauchy (2013)	Cylindres de diamètres identiques	**Hypothèses physiques** : identiques à Frenkel-Eshelby ▪ système isolé sans action extérieure (contact, gravité, pression) ▪ fluide visqueux newtonien incompressible ▪ déformation constante en tout point du volume et pour tout temps	**(1) Par Hirao et Tomozawa** : identique à Frenkel-Eshelby ▪ développement limité de θ en 0 : $\sin\theta = \theta$ et $1 - \cos\theta = \theta^2 / 2$ ▪ solution analytique : $\theta(t) = x(t)/a(t) = (3 \cdot \gamma \cdot t/[2\pi \cdot \mu_0 \cdot a_0])^{1/3}$ pour $\theta > 0$ et avec $\theta(t = 0) = 0$ **(2) Par Defauchy :** ▪ méthode itérative ▪ solution numérique donnée sous la forme d'un graphique [Defauchy, 2013]
1er modèle de Hopper (1984)	Cylindres de diamètres identiques	**Hypothèses :** ▪ aucune origine physique ▪ évolution basée sur une forme supposée de deux ellipses, visuellement et expérimentalement proche de la coalescence de deux cylindres	**Résolution analytique :** ▪ introduction d'un paramètre $m \in [0,1[$ représentant l'inverse du temps, $m = 0$ correspond au temps final et m qui tend vers 1 correspond à l'initial ▪ équations d'ellipses inverses pour $0 \leq \alpha \leq 2\pi$, avec l'angle α (différent de l'angle de contact θ) pour reconstruire les points géométriques de l'ellipse : $\begin{cases} x(\alpha, m) = R_0(1-m^2)(1+m^2)^{-1/2}(1+2m\cos 2\alpha + m^2)^{-1}(1+m)\cos\alpha \\ y(\alpha, m) = R_0(1-m^2)(1+m^2)^{-1/2}(1+2m\cos 2\alpha + m^2)^{-1}(1-m)\sin\alpha \end{cases}$ ▪ évolution de la longueur de la demi-interface : $x(\alpha = 0, m(t)) = x(t) / a_0 = (1-m) \cdot (1+m^2)^{-1/2}$
2e modèle de Hopper (1993)	Cylindres avec des diamètres pouvant être différents	**Hypothèses physiques :** ▪ Fluide visqueux Newtonien incompressible ▪ Ecoulement plan ▪ Effets d'inertie et de gravité négligés ▪ Propriétés du liquide indépendantes de la position ▪ propriétés du liquide dépendantes du temps (et donc de la température)	**Résolution analytique (pour deux cylindres avec un même diamètre)** ▪ introduction des paramètres Intégrale elliptique $K(k) = \int_0^{\pi/2}(1 - k^2\sin^2\phi)^{-1/2}d\phi$ Grandeur homogène au temps $t(v;1) = \frac{\pi}{2\sqrt{2}}\int_v^1 \left(k\sqrt{1+k^2}K(k)\right)^{-1} dk$ ▪ Définition géométrique des points du cylindre avec $\Omega(\xi, v(t); 1) = \frac{1-v^2}{\sqrt{2(1+v^2)}} \frac{\xi}{1+v\xi^2}$ avec $\lvert\xi\rvert \leq 1$

Tableau 1.3 – Comparaison des modèles simplifiés de coalescence, avec le modèle de Frenkel-Eshelby [80, 81], la résolution numérique de Pokluda [79], le modèle de Defauchy [82] avec la résolution numérique de Hirao et Tomozawa [87], ainsi que les deux modèles de Hopper [83, 85, 86].

Confrontation expérimentale

Concernant les études confrontant des résultats expérimentaux aux modèles, la littérature [35, 36, 39, 88] s'inspire du modèle de Frenkel-Eshelby, avec la résolution numérique donnée par Pokluda. La géométrie considérée pour la modélisation est donc la coalescence de deux sphères.

Une équipe de l'Université de Calgary a publié trois études sur la modélisation et la mesure de la coalescence de l'ABS P400. Dans la première et la deuxième étude [35, 36], les deux cylindres de polymère sont déposés dans une platine d'observation régulée en température, et l'évolution des sections est mesurée au microscope, comme illustré Figure 1.25. Les auteurs ont réalisé des mesures de coalescence à 200, 220 et 240°C en isotherme et à 5, 10 et 15°C/min en vitesse de chauffe constante. Les résultats sont visibles sur la Figure 1.26 et montrent que le modèle de Frenkel-Eshelby est prédictif pour les mesures à température isotherme, et qu'il surestime très légèrement les mesures à vitesse de chauffe constante.

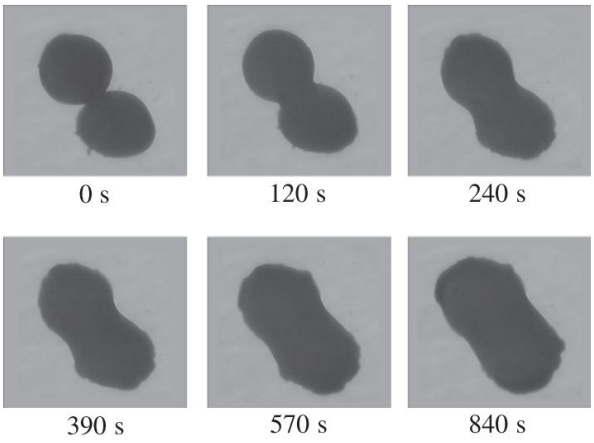


Figure 1.25 – Évolution temporelle de la coalescence entre deux filaments d'ABS P400 dans une platine régulée en température à 200°C [36].

La troisième étude de cette même équipe [39] porte sur la mesure de la coalescence à partir de micrographie réalisée sur une véritable pièce imprimée avec le procédé FFF. Les données expérimentales sont donc beaucoup plus représentatives du procédé. Cette fois-ci, le modèle semble grandement surestimer la coalescence en comparaison aux mesures, comme illustré avec la Figure 1.27.

Leur modèle de coalescence prend en compte des propriétés thermodépendantes pour la viscosité et la tension de surface en s'inspirant d'un modèle thermique capacitif du procédé FFF. Les mesures expérimentales de coalescence sont obtenues par micrographie d'une section de pièce imprimée. Les auteurs mettent en évidence la différence de coalescence entre les couches du haut et celles du bas de la pièce impri-

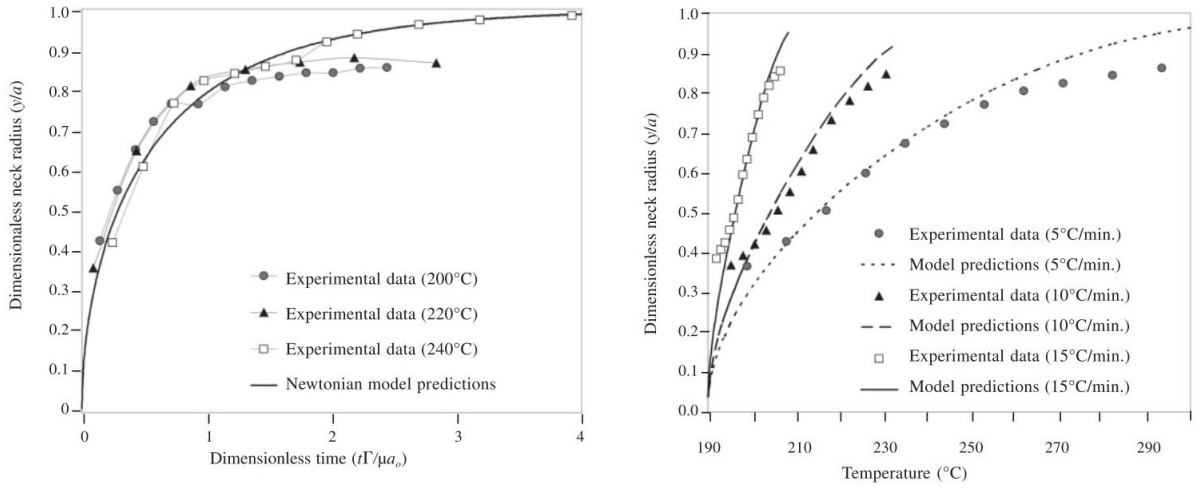


FIGURE 1.26 – Évolution de la demi-longueur d'interface adimensionnalisée y/a de deux cylindres d'ABS P400 en fonction du temps adimensionnalisée pour (à gauche) des conditions isothermes et (à droite) des vitesses de chauffe constantes [36].

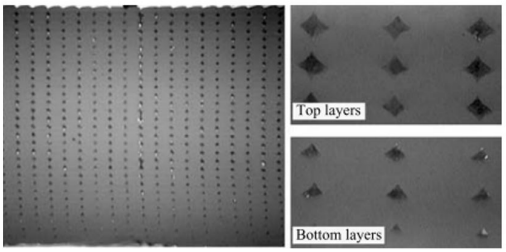


Table II Dimensionless Neck Radii in a 30-layer part

	Experimental results		Model predictions $T_L = 270°C$, $T_E = 70°C < br > h = 140\ W/m^2\ K$
	Bottom layers[a]	Top layers[a]	
Neck radius y (μm)	75.4	50.9	32.9
Standard deviation (μm)	2.63	2.69	–
Dimensionless neck radius (y/a)	0.61	0.41	0.14

Note: [a]Measurements performed on 4 layers

FIGURE 1.27 – (À gauche) micrographies de la section d'une pièce imprimée de 38mmx38mm avec 30 couches dans la hauteur x30 couches et (à droite) résultats expérimentaux et numériques du rayon de cou adimensionnalisé [39].

mée (Figure 1.27). Les mesures sont bien différentes du résultat théorique, le rayon de raccord adimensionnalisé y/a est égal à 0,14 pour la prédiction, et varie de 0,41 à 0,61 expérimentalement. Mais le résultat théorique s'inspire d'un modèle thermique sans dimensions spatiales (modèle thermique d'ailette 1D, voir la section 1.3.2) qui ne prend pas en considération les différences d'histoire thermique entre le haut et le bas de la structure imprimée, en négligeant notamment l'influence du chauffage du plateau situé à la base de la structure imprimée.

Bakrani Balani *et al.* [88] proposent également une comparaison de ce même modèle, avec des mesures expérimentales pour du PLA et du PEEK. Le protocole expérimental pour observer la coalescence n'est pas exactement représentatif du procédé FFF, étant donné que deux filaments adjacents sont mis en contact puis chauffés dans un four de 200 cm^3. Les conditions sont donc semblables aux deux premières études de l'équipe de Calgary mentionnées précédemment. La viscosité utilisée dans le modèle a été caractérisée, mais la tension de surface a été déterminée en utilisant une approche théorique empirique nommée méthode Parachor (développée dans la sec-

tion 4.1), qui n'est pas toujours prédictive. Leurs résultats sont donnés avec la Figure 1.28. Pour le PLA, le modèle de Frenkel-Eshelby surestime les valeurs de longueur d'interface adimensionnalisée pour des faibles températures (de 155 à 160°C) puis devient très proche des mesures expérimentales au-delà. Concernant le PEEK, la mesure expérimentale devient plus difficile à haute température expliquant le faible nombre de mesures, mais le modèle de Frenkel-Eshelby est globalement en accord avec ce qui est mesuré.

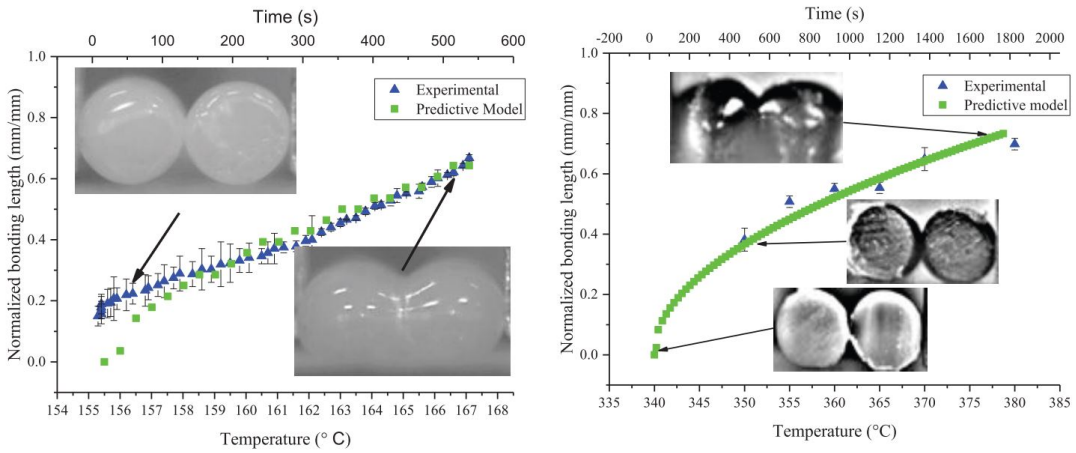


FIGURE 1.28 – Évolution de la coalescence de filaments en température pour (a) du PLA et (b) du PEEK [88].

Bien que le sujet de la coalescence associée au procédé FFF ait été étudié dans la littérature, le modèle historique de Frenkel-Eshelby est très largement utilisé. La comparaison de ce modèle avec des mesures expérimentales semble être assez précise pour des conditions idéales, c'est à dire deux cylindres en état de coalescence dans un environnement régulé en température. Cependant, lorsque l'étude expérimentale se porte sur des conditions réelles du procédé FFF, des écarts sont relevés avec ce modèle. Pour modéliser correctement la coalescence de pièces fabriquées avec le procédé FFF, certains critères sont importants à prendre en compte :

— Considérer un modèle de coalescence pour des cylindres plutôt que pour des sphères

— Connaitre l'évolution des propriétés physiques impliquées dans la coalescence en fonction de la température : la viscosité $\mu(T)$ et la tension de surface $\gamma(T)$

— Considérer l'histoire thermique du polymère fabriqué avec le procédé FFF afin de connaître les évolutions de $\mu(T)$ et de $\gamma(T)$ correspondantes pendant l'impression de la pièce.

La caractérisation de la viscosité newtonienne se fait conventionnellement avec un rhéomètre. Pour la tension de surface, diverses techniques existent dans la littérature.

La tension de surface peut notamment être caractérisée avec la méthode de la goutte sessile (ou goutte posée), via l'analyse de l'angle de contact d'une goutte d'un liquide de référence sur un substrat à caractériser. Il existe également la méthode de la goutte pendante pour des polymères fondus, où c'est la forme de la goutte en équilibre qui est analysée pour remonter à la tension de surface. Concernant la caractérisation de la viscosité, elle peut être déterminée avec un rhéomètre, lors d'une expérience de balayage en fréquence. Des informations plus complètes au sujet de la caractérisation de la viscosité et de la tension de surface sont données dans la section 4.2.

1.4.2 Cicatrisation de l'interface via l'interdiffusion

Lorsqu'une partie infime de coalescence est établie, correspondant au début de la coalescence, l'étape (3) de la Figure 1.19 commence, avec la cicatrisation de l'interface. Le contact entre les deux entités à assembler est effectué, mais une interface est présente avec une faiblesse mécanique. Les chaînes macromoléculaires vont interdiffuser de part et d'autre de cette interface, ce qui va développer progressivement la résistance mécanique de cette même interface [27, 89]. L'interface est considérée comme totalement cicatrisée lorsque la résistance mécanique de celle-ci devient égale à la résistance du matériau volumique [27, 89].

Théorie de la reptation

La théorie de la reptation, introduite par de Gennes en 1971 [90], permet de décrire la mobilité moléculaire des chaînes de polymère à l'état fondu comme étant analogue à un mouvement de serpents glissant les uns autour des autres. Les polymères sont des longues chaînes d'atomes provoquant des enchevêtrements, qui deviennent des obstacles à la mobilité moléculaire de ces chaînes. A causes de ces obstacles, la chaîne moléculaire est libre de se déplacer uniquement à l'intérieur d'un tube de conformation indéformable. Ce tube représente l'encombrement stérique des chaînes voisines et forme une contrainte géométrique obligeant la chaîne à se déplacer uniquement le long de sa longueur curviligne. Le temps de reptation est défini comme étant la durée nécessaire pour qu'une chaîne moléculaire sorte totalement de son tube de conformation initial. Le mouvement de sortie de ce tube se fait par les extrémités des chaînes, et va petit à petit se propager vers le centre de la chaîne, jusqu'à ce que toute la chaîne soit sortie du tube. La notion de chaîne mineure est introduite, comme illustré sur la Figure 1.29 et correspond à la portion de la chaîne moléculaire qui est déjà sortie du tube de conformation. L'étude de la longueur de ces chaînes mineures permet ensuite de quantifier l'adhésion d'une interface. La force de liaison est proportionnelle à la dis-

tance d'interpénétration $\chi(t)$, qui est reliée à la longueur de chaîne mineure l comme $\chi \approx \sqrt{l}$, en considérant que la chaîne mineure se déplace de l'autre côté de l'interface via un mouvement aléatoire [27]. Lorsque la chaîne mineure est totalement sortie du tube, elle atteint la longueur L, et la distance d'interpénétration a atteint son maximum χ_∞.

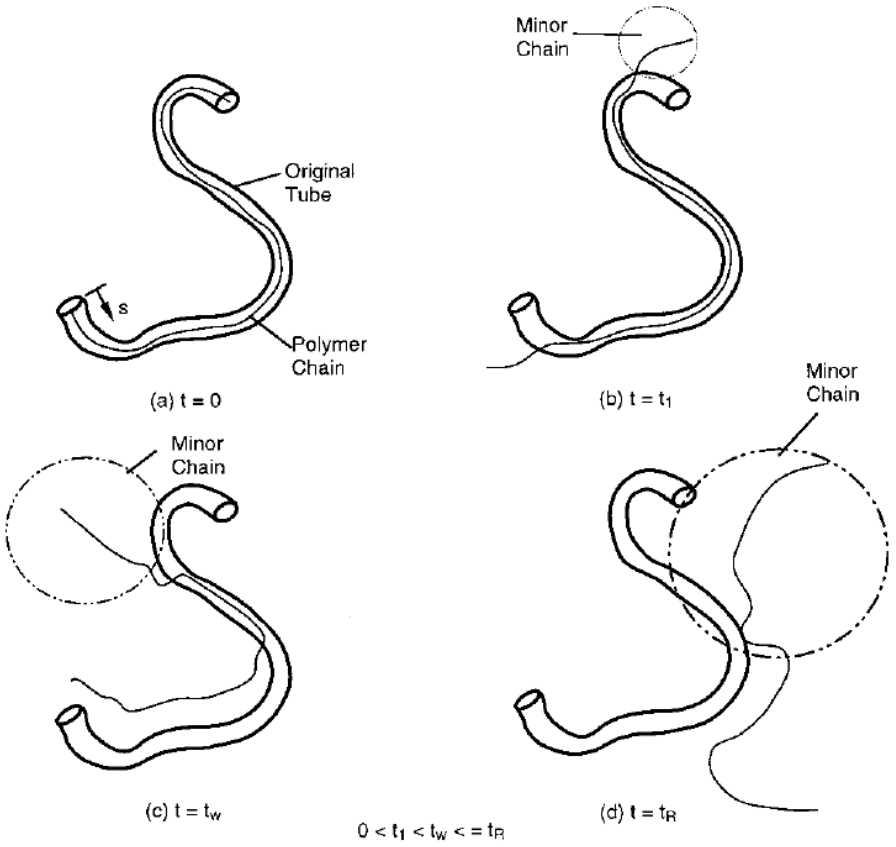


FIGURE 1.29 – (a) Chaîne polymérique linéaire à l'intérieur d'un volume fondu enchevêtré (b) se déplaçant par reptation. (c) et (d) Les chaînes sont totalement sorties de leur tube initial de conformation à t_r et la force de liaison maximale est atteinte pour le temps de soudage t_w [28, 91].

Lorsque le polymère est supposé être en contact intime complet, le déploiement des chaînes mineures va se faire progressivement, et vont traverser l'interface, comme illustré sur la Figure 1.30.

Les différentes étapes sont détaillées :

(a) $t = 0$ **:** au début du processus, la chaîne est totalement englobée par le tube d'origine. Les chaînes se déplacent à l'intérieur du tube selon un mouvement Brownien. Les chaînes mineures ont une longueur nulle.

(b) $t = t_1$ **:** la chaîne s'échappe depuis le tube d'origine, formant les « chaînes mineures ». La longueur l des chaînes mineures augmente avec le temps et les

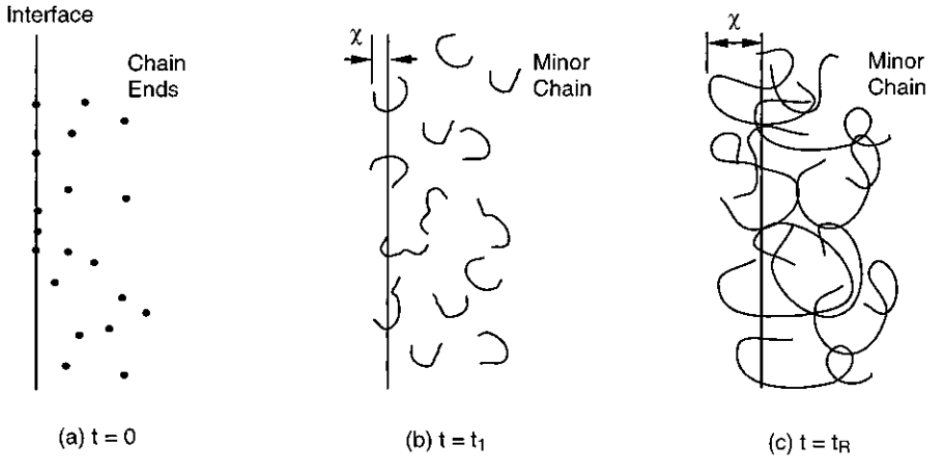


FIGURE 1.30 – Représentation de l'accroissement de la longueur des chaînes mineures, avec interdiffusion au niveau d'une interface polymère-polymère. Un contact intime complet est assumé. Les molécules d'un seul côté de l'interface sont montrées pour plus de clarté [28, 91].

chaînes se déplacent au-delà de l'interface, avec une distance d'interpénétration χ, qui contribue à la construction de la force de liaison, menant à la résistance de l'interface.

(c) $t = t_w$ **:** correspond au temps de soudage. La résistance maximale est atteinte, et ceci pouvant être atteint avant le temps de reptation.

(d) $t = t_r$ **:** correspond au temps de reptation. L'ensemble de la chaîne moléculaire est sortie de son tube de conformation. La longueur l des chaînes mineures est égale à la longueur totale L de la chaîne moléculaire. L'interpénétration et l'enchevêtrement de toutes les chaînes du polymère sont totalement développés et la configuration moléculaire à l'interface est identique à celle d'un matériau pur vierge.

Degré de cicatrisation

Lorsque deux entités d'un même polymère amorphe sont mises en contact à une température supérieure à la température de transition vitreuse, le processus d'interdiffusion des chaînes démarre et fait disparaître petit à petit l'interface [29]. Une résistance mécanique à l'interface se développe alors et pour une interface totalement cicatrisée, peut atteindre la résistance à la rupture du matériau massif.

Bastien et Gillepsie [92], repris plus tard par Yang et Pitchumani [28], définissent le degré de cicatrisation d'une interface en condition isotherme ou anisotherme comme le ratio de la résistance mécanique du matériau soudé pendant un certain temps, sur la résistance mécanique du matériau soudé pendant un temps infini. La résistance

finale σ_∞ est atteinte lorsque la longueur d'interpénétration χ et la longueur de chaîne mineure l atteignent leur maximum, respectivement χ_∞ et L. Le degré de cicatrisation s'écrit

$$D_{\text{cicatrisation}}(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_\infty} = \frac{\chi(t)}{\chi_\infty} = \left(\frac{l}{L}\right)^{1/2} \tag{1.26}$$

avec $D_{\text{cicatrisation}}(t)$ le degré de cicatrisation, $\sigma(t)$ et σ_∞ les résistances à la rupture atteintes au bout d'un temps t de contact des deux entités, et au bout d'un temps infini, $\chi(t)$ et χ_∞ les distances d'interpénétration atteintes au bout d'un temps t de contact et au bout d'un temps infini, l la longueur de chaîne moléculaire mineure et L la longueur de chaîne totale.

Plusieurs références [27, 28, 89] vérifient expérimentalement la relation entre les propriétés mécaniques et l'histoire thermique de l'interface. Des essais de fracture sont effectués sur des éprouvettes de type Double Cantilever Beam (DCB) fissurées, dont on mesure la propagation. Les deux entités à souder sont mises en contact pendant un temps t à une température donnée. Les conclusions montrent que la résistance à la fracture K_I augmente en $t^{1/4}$ et l'énergie de rupture G_{IC} croît en $t^{1/2}$, jusqu'à atteindre un plateau correspondant aux propriétés mécaniques du matériau massif. En conditions isothermes, le degré de cicatrisation peut également s'exprimer comme [28]

$$D_{\text{cicatrisation}}(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_\infty} = \left(\frac{t}{t_R(T)}\right)^{1/4} \tag{1.27}$$

avec t, le temps où les deux entités sont restées en contact à une température isotherme T et t_R le temps de reptation à cette même température T.

A partir des travaux de Bastien et Gillepsie [92], Yang et Pitchumani [28] proposent également l'écriture du degré d'adhésion en conditions anisothermes avec

$$D_{\text{cicatrisation}}(t) = \left(\int_0^t \frac{1}{t_{soudage}(T)} dt\right)^{1/4} \tag{1.28}$$

ou sous forme différentielle

$$\frac{dD_{\text{cicatrisation}}}{dt}^4 = \frac{1}{t_{soudage}(T)} \tag{1.29}$$

Influence de la cristallisation sur l'adhésion

Jarousse [93] a travaillé sur l'influence de la cristallisation sur l'autohésion d'un polymère, avec plusieurs copolymères statistiques formés de PBT et de PBI, en condi-

tion isotherme. Les proportions relatives de PBT/PBI permettent d'obtenir différents niveaux de cristallisation. Les conclusions évoquent que pour les copolymères les plus cristallins, il faut se rapprocher de la température de fusion pour observer une adhésion non négligeable. L'énergie de rupture passe brutalement d'une valeur quasiment nulle à une valeur forte, faisant apparaître un phénomène de seuil de température à dépasser pour développer considérablement l'autohésion. Les parties cristallines semblent bloquer la mobilité des chaînes lorsque la température est inférieure au début de la zone du pic de fusion (correspondant à la fusion des zones cristallines les plus petites).

Une importance doit être accordée au temps de diffusion par rapport au temps de cristallisation. Si le matériau cristallise avant que les chaînes du polymère n'aient eu le temps de diffuser au niveau de l'interface, il en résultera une résistance d'interface plus faible [93], comme illustré avec la Figure 1.31. En revanche, si le matériau cristallise après diffusion, des entités cristallines pourront chevaucher l'interface. La résistance mécanique étant assurée par les parties cristallines à l'interface (structure de type sphérolites), leur présence augmente la résistance interfaciale.

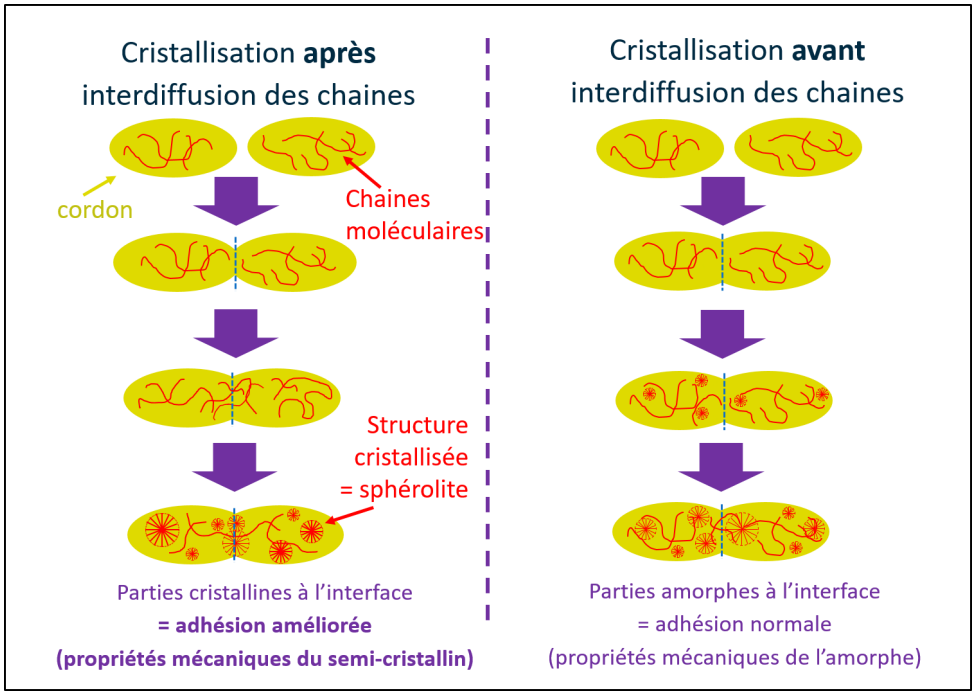


FIGURE 1.31 – Importance du temps de diffusion des chaînes par rapport à la cristallisation.

Détermination du temps de relaxation

Comme indiqué sur la Figure 1.29, le temps de soudage, nécessaire pour obtenir un degré de cicatrisation égal à 1, peut être inférieur ou égal au temps de reptation. C'est

à dire que l'interface peut retrouver la totalité de sa résistance mécanique par cicatrisation, avant que le temps de reptation ne soit atteint. Mais ce temps de soudage est souvent assez difficile à déterminer précisément. Il convient donc d'utiliser le temps de reptation à la place du temps de soudage, en surestimant alors le temps nécessaire à la cicatrisation totale de l'interface.

Physiquement, la détermination du temps de reptation devrait se faire à l'échelle moléculaire, qui serait également difficile à étudier. Le temps de reptation est donc lui-même assimilé par approximation au temps de relaxation, qui peut être conventionnellement mesuré en caractérisation rhéologique $t_{reptation} = t_{relaxation}$ [94].

Usuellement, le temps de relaxation d'un matériau viscoélastique est déterminé en effectuant un essai oscillatoire avec balayage en fréquence. En prenant l'intersection du module de conservation $G'(\omega)$ (portion élastique) et du module de perte $G''(\omega)$ (portion visqueuse) tracés en fonction de la fréquence, la fréquence de relaxation est obtenue. L'évolution de $G'(\omega)$ et de $G''(\omega)$ est donnée par un rhéomètre pendant une expérience de balayage en fréquence en imposant une déformation constante.

La modélisation du matériau viscoélastique peut se faire avec le modèle de Maxwell. Ce modèle propose une analogie avec une représentation d'un ressort associé en série avec un amortisseur, formant un "élément de Maxwell" [95]. Le ressort correspond au comportement élastique du polymère, symbolisé par son module G alors que l'amortisseur représente le comportement visqueux du polymère, symbolisé par sa viscosité η. Le temps de cet élément de Maxwell est obtenu comme $\tau = \eta/G$. Le modèle de Maxwell est une description idéale du comportement rhéologique.

Des modèles plus complexes sont utilisés, avec notamment la construction du modèle généralisé de Maxwell. Ainsi, une infinité d'éléments de Maxwell peuvent être ajoutés en parallèle, en ayant chacun des temps de relaxation τ_i. Ce nombre infini de temps de relaxation peut alors être défini sur un spectre continu. Pour un modèle avec un grand nombre fini d'éléments de Maxwell, un spectre discret des temps de relaxation sera considéré.

Le plus grand de ces temps de relaxation est appelé temps caractéristique du polymère, c'est celui qui sera considéré dans ce travail. Il correspond au temps associé aux plus longues chaînes moléculaires du polymère, mettant le plus de temps à diffuser de l'autre côté de l'interface.

Le temps de relaxation est thermodépendant et suit la loi d'équivalence temps-température [96]. Ferry [95] fut le premier à fournir une méthodologie scientifique pour cette équivalence. Lorsque la température d'une mesure rhéologique est modifiée, l'effet sur la donnée rhéologique mesurée correspond à une translation horizontale

sur l'échelle des temps ou fréquences, avec le facteur $a(T)$. Ainsi, les temps de relaxation peuvent être obtenus à la température T à partir de leur valeur à une température de référence T_{ref} :

$$\tau(T) = a_T(T) \cdot \tau\left(T_{ref}\right) \tag{1.30}$$

avec $\tau_i(T)$ le temps de relaxation et $a_T(T)$ le facteur de translation, T la température et T_{ref} la température de référence pour laquelle le temps $\tau_i(T_{ref})$ est connu.

Ce facteur de translation a_T peut être modélisé selon deux approches empiriques, la loi d'Arrhenius ou la loi WLF [96]. Selon la loi Arrhenius, le facteur de translation $a_T(T)$ s'écrit :

$$a_T(T) = K \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \tag{1.31}$$

avec K le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation, $R = 8.314\ J/(mol \cdot K)$ la constante des gaz parfaits et T la température exprimée en Kelvin. Les valeurs de K et de E_a peuvent être déterminées par caractérisation rhéologique du matériau.

Selon l'équation de Williams-Landel-Ferry (WLF) [97], le facteur de translation $a_T(T)$ s'écrit

$$\log\left(a_T(T)\right) = \frac{-C_1\left(T - T_{ref}\right)}{C_2 + \left(T - T_{ref}\right)} \tag{1.32}$$

avec C_1 et C_2 des constantes empiriques pouvant être déterminées pour un matériau donné via la caractérisation rhéologique. Le facteur de translation respecte la loi de l'équivalence temps-température et permet d'extrapoler le comportement rhéologique d'un matériau connu à n'importe quelle température.

A partir des équations 1.30 à 1.32, le temps de relaxation τ peut donc être modélisé avec les deux méthodes :

$$\tau(T) = K \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \tag{1.33}$$

$$\tau(T) = \tau\left(T_{ref}\right) \cdot \exp\left(\frac{-C_1\left(T - T_{ref}\right)}{C_2 + \left(T - T_{ref}\right)}\right) \tag{1.34}$$

La modélisation avec la loi WLF est utilisable plutôt pour des températures proches de la température de transition vitreuse T_g alors que la loi d'Arrhenius est utilisable pour des températures d'au moins 100°C au-dessus de la température de transition vitreuse [96]. Dans le cas des polymères hautes performances comme le PEKK, la modélisation avec la loi d'Arrhenius sera préférable, puisque les températures de mise en œuvre sont plutôt proches de la température de fusion.

Bartolai *et al.* [94] utilisent tout de même la loi WLF pour caractériser ce qu'ils appellent le "temps de reptation relaxation" dans le cadre de l'étude de l'adhésion entre des filaments extrudés par le procédé FFF. Ils utilisent la méthode de l'intersection entre le module de conservation $G'(f)$ et celui de perte $G''(f)$, appliquée sur les polymères PC et ABS.

Avenet *et al.* [98] ont caractérisé expérimentalement le temps de soudage par sollicitation mécanique d'éprouvettes de type DCB (Double Cantilever Beam) sur un matériau composite fabriqué à partir de la matrice PEKK KEPSTAN® 7002 et avec des fibres longues de carbone. Ils identifient les temps de soudage à 121 s à 355°C, 104 s à 370°C et 79 s à 380°C, mettant en valeur l'influence de la température. Ces données ne sont pas en adéquation avec les temps très longs trouvés par Yang et Pitchumani [28] pour un composite PEKK avec 56%$_{\text{vol.}}$ de fibres de carbone AS4. Ils identifient les temps de soudage à 4800 s à 370°C, 3400s à 380°C et 2450 s à 390°C.

1.4.3 Degré d'adhésion

Une fois que le degré de coalescence (ou de contact intime) et le degré de cicatrisation de l'interface sont connus, il convient de les associer pour en déduire une valeur représentative de la résistance mécanique prenant en compte ces deux phénomènes.

Mantell et Springer [99] proposent une forme très simple :

$$D_{adhésion} = D_{contact\ intime} \times D_{cicatrisation} \tag{1.35}$$

avec $D_{adhésion}$, $D_{contact\ intime}$ et $D_{cicatrisation}$ étant les degrés d'adhésion, de contact intime et de cicatrisation.

Cette modélisation est validée expérimentalement dans leur étude suivante [99] sur du PEEK. Cette modélisation fait une hypothèse forte que la cicatrisation s'opère en considérant déjà la valeur finale de contact intime. Mais c'est un processus qui évolue dans le temps, la cicatrisation ne peut avoir lieu que sur les zones où le contact intime est assuré.

D'autres études [27, 100] proposent une forme plus élaborée du degré d'adhésion pour prendre en compte le couplage entre le contact intime et la cicatrisation, avec l'utilisation d'une convolution.

1.4.4 Adhésion de cordons FFF

Études expérimentales à l'échelle de la pièce

La littérature est abondante en étude de l'influence des paramètres sur les propriétés mécaniques finales de la pièce. Pandey [101] présente un récapitulatif de 25 études, avec les matériaux concernés, les paramètres procédé étudiés et leur conséquences. Les différents paramètres étudiés proviennent du tranchage, étape de découpage de la géométrie maillée en une succession de couches du modèle 3D en CAO, avec notamment la hauteur de couche, l'orientation du dépôt ou du motif de remplissage, les températures de buse et de chambre et la vitesse d'avancée de la buse.

Concernant l'influence du matériau, Brenken *et al.* [9] présentent dans leur article de revue les propriétés mécaniques atteintes de matériaux composites fabriqués par FFF, avec la Figure 1.32. Également, pour des pièces composites avec des fibres continues, le maximum est atteint pour une pièce en Nylon avec 18 $\%_{vol.}$ de fibres et un module en traction de 36 GPa pour une résistance à la rupture de 470 MPa [9].

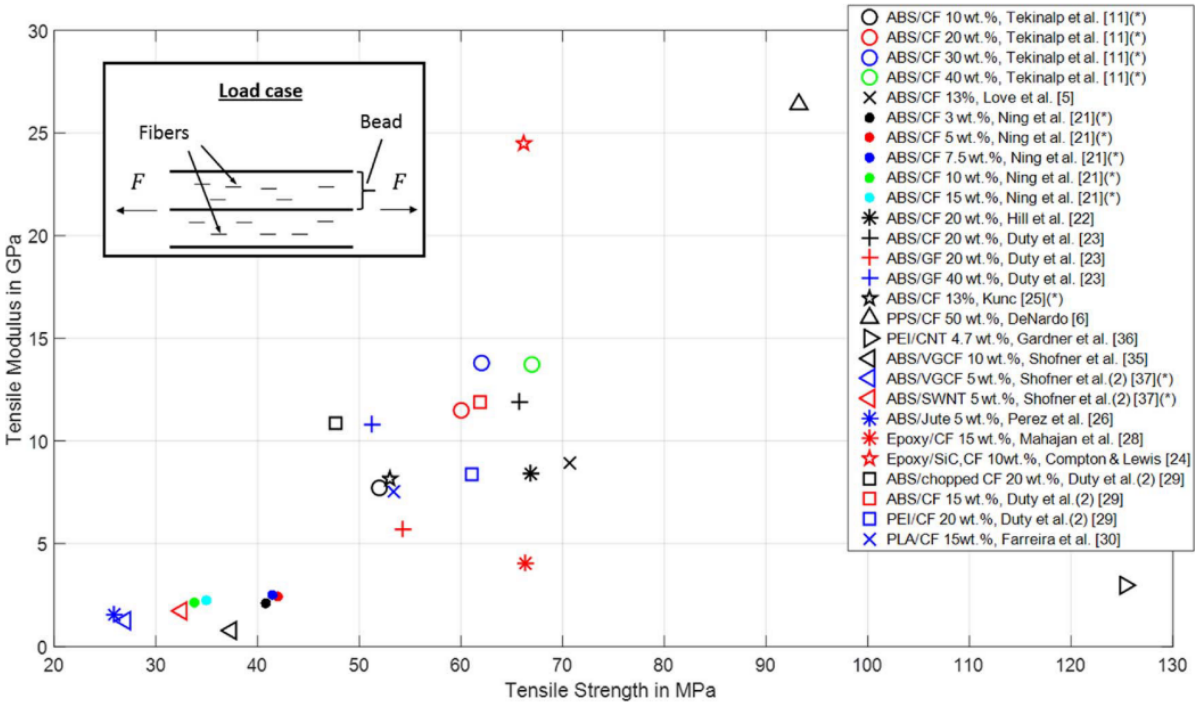


FIGURE 1.32 – Récapitulatif des propriétés mécaniques de pièces composites à fibres discontinues imprimées en 3D et sollicitées parallèlement à la direction d'impression. Le graphique présente les résultats de 15 références [9].

Dans sa thèse, Hérard [102] présente également un récapitulatif de 13 études montrant l'influence d'ajout de fibres de verre, de carbone ou de Kevlar sur les propriétés mécaniques. Elle donne également les résultats principaux de l'influence des para-

mètres de tranchage sur les propriétés mécaniques.

Les conclusions des résultats diffèrent étant donné le manque de normes spécifiques aux pièces imprimées en 3D. Les conditions testées diffèrent très souvent, et il y a plus d'un paramètre changé entre les différentes études. Les différences peuvent concerner le type de sollicitation mécanique (flexion, traction, cisaillement), la nature du matériau, le nombre de contours, le type de remplissage, etc...

Pour comprendre l'origine de cette diversité des propriétés mécaniques, il est nécessaire de se focaliser sur une échelle plus fine. Le procédé FFF provoque une forte anisotropie des propriétés mécaniques de pièces produites. Les sollicitations mécaniques des pièces dans des cas de tractions dans la direction longitudinale des cordons procurent des propriétés mécaniques avec les valeurs les plus hautes pour le module élastique et la résistance à la rupture. Cependant, dans le cas d'une sollicitation dans la direction pour tester la résistance intercouche, la résistance à la rupture diminue alors considérablement. Il est donc nécessaire d'étudier les mécanismes menant à l'adhésion du cas le plus défavorable pour la résistance mécanique des pièces fabriquées avec le procédé FFF, c'est à dire la liaison intercouche.

Études expérimentales à l'échelle du cordon

De nombreuses études récentes étudient l'adhésion entre les couches imprimées en 3D avec des tests mécaniques [103–107].

Brenken *et al.* [9] montrent dans leur revue de littérature que le facteur limitant les propriétés mécaniques est la sollicitation de la résistance intercouche, par rapport à une sollicitation selon l'axe longitudinal des filaments. Cette remarque est formulée à partir des résultats de 9 études, pour des impressions de pièces en composites, avec des résistances à la rupture de 4 à 45 MPa, et des modules d'élasticité de 1 à 8 GPa. Ces propriétés sont inférieures à celles trouvées pour les autres types de sollicitations, visibles sur la Figure 1.32.

Abbott *et al.* [108] étudient l'influence de la hauteur de couche sur les propriétés mécaniques. Pour une augmentation de cette hauteur de couche, leurs résultats indiquent une augmentation de résistance à la rupture intercouche pour des impressions dans l'orientation XY, mais une diminution pour l'orientation ZX, avec Z représentant la hauteur.

Bartolai *et al.* [94] étudient l'adhésion de l'interface de pièces en PC et en ABS. Ils utilisent la théorie de la reptation pour calculer un degré de cicatrisation, comme dans l'Équation 1.27. Au lieu du temps de reptation, ils utilisent le temps de relaxation rhéo-

logique dans le calcul. À partir des caractérisations rhéologiques des deux polymères pour différentes températures, ils établissent l'évolution du facteur de translation a_T pour déterminer la dépendance en température du temps de relaxation avec une loi WLF. L'adhésion est modélisée à partir de l'évolution de la température de l'interface, obtenue grâce à une mesure avec une caméra IR sur un mur fin vertical. L'émissivité prise en compte n'est pas précisée. La ligne de mesure considérée, correspondant à l'interface entre les cordons, reste imprécise à cause de la zone d'étude qui est à l'échelle de la pièce. Ils impriment ensuite des éprouvettes et souhaitent comparer la résistance à la rupture obtenue expérimentalement, avec celle modélisée. Pour le calcul de cette résistance à la rupture, ils mesurent la longueur d'interface entre les cordons. La géométrie de l'éprouvette possède deux contours, avec un remplissage à +/- 45°. Ils considèrent que la température mesurée sur la pièce avec la géométrie du mur fin correspond à celle de l'éprouvette fabriquée, en conservant les mêmes paramètres d'impression. Les écarts entre les résistances à la rupture modélisées et celles expérimentales sont compris entre 3 et 11%, montrant ainsi la robustesse de la méthode issue de la théorie de la reptation, pour déterminer la cicatrisation de l'interface. Cependant, l'étude reste limitée d'abord par la mesure non précise de la température d'interface, ensuite par l'utilisation de la loi WLF, alors qu'une loi d'Arrhenius aurait été plus judicieuse (cf. Section 1.4.2), et enfin, par la géométrie de l'éprouvette qui ne sollicite pas la même zone que celle modélisée. En effet, l'éprouvette est imprimée avec deux contours et du remplissage à +/-45°, ce qui n'est pas le cas du mur fin vertical.

Thomas *et al.* [37] utilisent également un raisonnement s'approchant de celui évoqué par Bartolai *et al.* et de l'Équation 1.27 pour modéliser la résistance interfaciale d'une pièce imprimée. À partir d'essais mécaniques, ils identifient ce qu'ils appellent le temps de reptation, mais qui correspond plus précisément à un temps de soudage (cf. Section 1.4.2. Ce temps est caractérisé à partir d'éprouvettes imprimées ayant subi des recuits à différentes températures, puis est extrapolé pour toute température avec une loi WLF. Ils calculent la longueur d'interface entre les cordons avec un modèle de mouillage. Leurs résultats montrent également une bonne adéquation de la loi suivant l'Équation 1.27, avec une augmentation de la résistance intercouche lorsque la largeur de la section du cordon augmente. Leur étude reste limitée par le modèle thermique utilisé, dont les paramètres sont évalués approximativement et avec une géométrie de section rectangulaire. De plus, le modèle de mouillage reste assez approximatif et la méthodologie de caractérisation du temps de soudage ne correspond pas aux conditions thermiques expérimentales de l'impression 3D.

Par ailleurs, Sun *et al.* [39] mettent en évidence l'influence de l'échange par convection sur le développement de l'adhésion. Ils mesurent les résistances à la rupture sur des éprouvettes fabriquées avec les mêmes paramètres, mais imprimées en une seule

fois, à différents emplacements sur le support. Les résistances à la rupture obtenues sont alors différentes, variant de 185 à 233 N en fonction de l'emplacement sur le plateau, et donc influencées par des échanges convectifs différents.

Comme évoqué, il y a un manque de normes standardisées concernant les caractérisations mécaniques des pièces imprimées en 3D. Cependant, la fabrication d'éprouvette en "Double Cantilever Beam" semble être la plus pertinente pour mesurer la résistance intercouche [8, 109, 110].

Toutes ces mesures montrent la bonne fiabilité de la méthode de détermination de la résistance mécanique de la pièce, à partir de la théorie de la reptation déjà évoquée. Encore une fois, il est difficile de conclure sur l'influence des paramètres sur la qualité d'adhésion, en raison des situations différentes de sollicitations et de paramètres d'impression entre les études. Par ailleurs, pour modéliser la résistance à la rupture des pièces imprimées, les longueurs d'interfaces prises en compte sont soit mesurées, soit modélisées avec une loi de mouillage simplifiée. Un modèle de coalescence, comme celui présenté dans la Section 1.4.1, serait plus adéquat pour prédire cette longueur d'interface.

1.5 Couplage multiphysique

La description des phénomène physiques intervenant dans le procédé FFF fait intervenir des couplages multiphysiques, avec trois grandes catégories de phénomènes, explicités à l'aide de la Figure 1.33 :

— **Transferts thermiques**. La température du cordon est influencée par les propriétés thermiques du matériau, qui sont elles-mêmes influencées par les transformations (transition vitreuse et cristallisation). La résistance thermique de contact dépend de la coalescence et de la cicatrisation. Un couplage fort est présent entre la température et les propriétés thermiques.

— **Transformations du matériau**. La transition vitreuse est un changement d'état, et la cristallisation du polymère est une transformation. L'état vitreux ($T<T_g$) ou l'état caoutchoutique ($T>T_g$) dépend de la température du polymère. Le développement d'une structure cristalline dépend de l'histoire thermique du matériau. Ces états influencent à leur tour les propriétés thermiques et rhéologiques. La cristallisation, étant un frein à la reptation, influence également la cicatrisation, qui ne peut débuter qu'au-dessus de la transition vitreuse.

— **Rhéologie**. La coalescence est pilotée par ses propriétés qui sont influencées par la température et qui pourront avoir un comportement différent en fonction des

transformations (transition vitreuse, cristallisation) subies. De même pour la cicatrisation, dont la cinétique est influencée par l'évolution du temps de reptation.

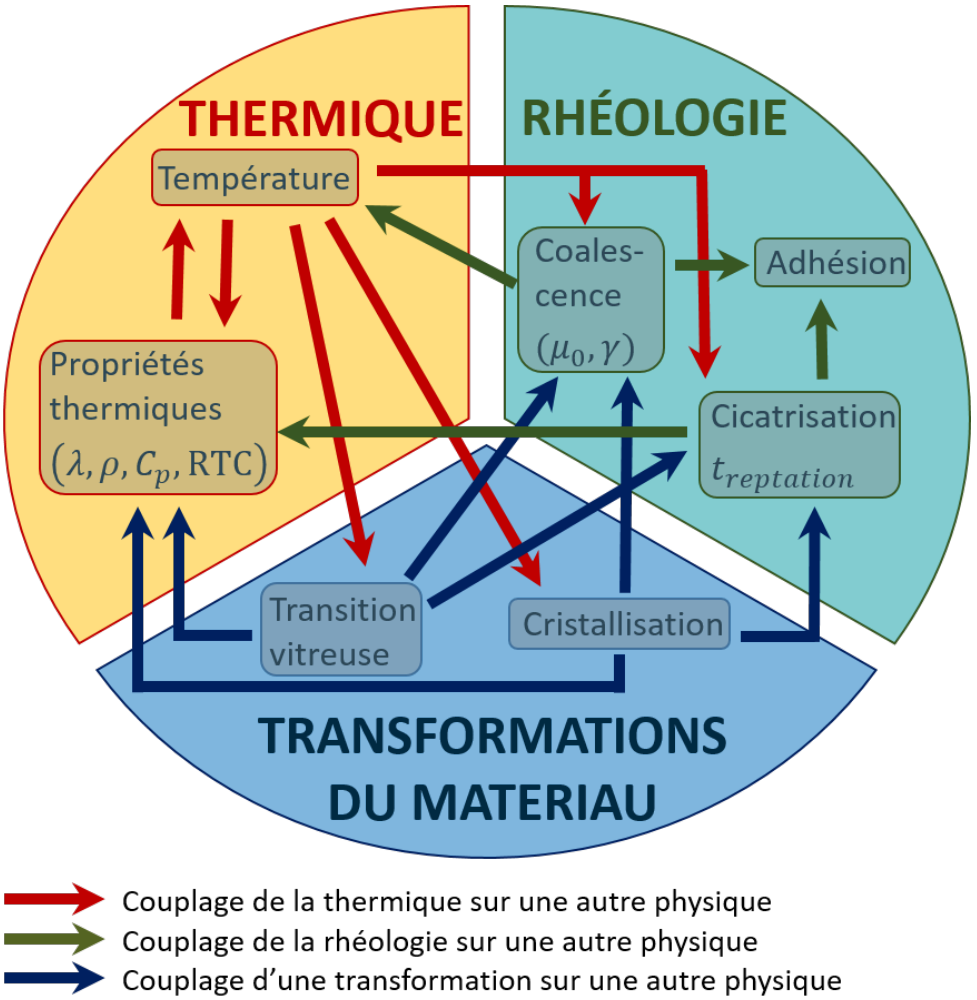


FIGURE 1.33 – Couplage des physiques impliquées.

Ces interactions entre les différentes physiques peuvent poser des problèmes sur la résolution numérique, en augmentant considérablement le temps de calcul. Pour résoudre ce problème, les résolutions des physiques peuvent se faire pas-à-pas et d'une manière dissociée lorsqu'il n'y a qu'un couplage faible.

1.6 Bilan de l'étude bibliographique

La littérature devient de plus en plus abondante concernant le procédé FFF. La modélisation de la thermique semble avoir été identifiée comme un élément essentiel de la prédiction de la qualité mécanique des pièces. Cependant, le PEKK reste un matériau nouveau dans la communauté de la mise en œuvre des polymères et composites.

Peu d'études traitent de sa description, pourtant bien différente des polymères usuels, avec notamment un vieillissement thermique prononcé à des températures proches de celles de sa mise en œuvre, un phénomène de cristallisations primaire et secondaire et de fortes différences de cinétiques de cristallisation en fonction des grades.

Par ailleurs, il n'y a pas beaucoup de travaux portant sur la mesure de température des cordons imprimés par FFF. Les mesures relevées dans la littérature sont effectuées soit avec une caméra IR, mais à l'échelle de la pièce, soit avec des thermocouples, mais en arrêtant l'impression pour les placer, et donc d'une manière intrusive sur la continuité du procédé. Aucune des références étudiées ne traite de mesures sur des matériaux hautes performances. Par ailleurs, les imprimantes utilisées ne disposent pas d'enceinte thermique à haute température, nécessaire à l'impression de tels matériaux. Enfin, la zone d'intérêt se focalise à l'échelle de la pièce. Ce travail proposera de se positionner à l'échelle du cordon, afin de considérer l'éventuelle non-homogénéité thermique du cordon.

D'un point de vue numérique, de nombreux modèles analytiques (modèles d'ailettes) sont ensuite identifiés pour décrire les transferts thermiques du procédé FFF. Ces modèles restent très limités par la dépose d'un cordon unique et considèrent une température homogène sur toute la section. D'autres modèles plus récents sont plus perfectionnés, avec une résolution en 3D, et prennent en compte la totalité des transferts thermiques. Par ailleurs, la majorité des modèles étudiés considèrent des propriétés thermiques constantes en fonction de la température.

Enfin, les phénomènes de coalescence et de cicatrisation sont identifiés pour décrire l'adhésion. La coalescence est étudiée avec des modèles analytiques considérant des sphères ou des cylindres, mais ces descriptions restent limitées par l'hypothèse forte d'une déformation homogène. Les modèles résolvant les équations de la mécanique des fluides, sont plus perfectionnés, mais nécessitent des outils numériques spécifiques. La cicatrisation d'interface s'inspire des travaux relatifs au soudage des polymères, et la théorie de la reptation semble décrire le phénomène d'une manière adéquate. D'une manière générale, les études s'intéressant à l'adhésion des cordons fabriqués par FFF se focalisent uniquement sur l'un des deux phénomènes, coalescence ou cicatrisation.

Ce travail de thèse proposera donc tout d'abord une étude expérimentale du procédé FFF, utilisant du PEKK, avec une mesure de la température d'un filament pendant son impression et à l'échelle du cordon. Cet objectif nécessitera donc la conception et la fabrication d'un banc instrumenté, doté d'une enceinte thermique, d'un plateau ainsi que d'un extrudeur adaptés aux hautes températures de mise en œuvre du PEKK.

Ensuite, la modélisation des transferts thermiques utilisera des propriétés phy-

siques thermodépendantes, qui seront alors caractérisées. Ce modèle sera résolu à l'aide d'un outil de simulation et considérera les transferts thermiques prépondérants. Les mesures du banc instrumenté permettront alors d'améliorer la prédictibilité de cette simulation. Le modèle permettra d'identifier la température d'interface, et de mener une analyse paramétrique.

Enfin, l'adhésion des cordons imprimés sera étudiée à l'aide de modèles existants. Cependant, la méthodologie présentée dans ce travail inclura à la fois la modélisation de la coalescence, mais aussi de la cicatrisation de l'interface. Par ailleurs, les propriétés rhéologiques du PEKK nécessaires à la modélisation seront caractérisées, en raison de leur absence de la littérature. Enfin, l'analyse paramétrique menée précédemment sur la thermique sera étendue à l'adhésion, avec la détermination de l'avancement de la coalescence et de la cicatrisation. Ainsi, les résultats participeront à la définition de la fenêtre procédé.

Chapitre 2

Étude expérimentale des transferts thermiques dans le procédé FFF

Cette partie est dédiée à l'étude expérimentale de la thermique du procédé FFF à l'échelle du filament. Comprendre les phénomènes thermiques menant au refroidissement du cordon est une étape primordiale pour évaluer l'adhésion entre les filaments et donc les propriétés mécaniques finales de l'interface.

Bien que le matériau composite PEKK avec fibres courtes de carbone ait été mentionné précédemment, l'intégralité de ce travail se focalisera sur la matrice seule, le PEKK 6004.

La méthodologie consiste à modéliser les échanges thermiques du polymère en déterminant la température du cordon pendant son impression, puis à résoudre le modèle à l'aide d'un outil numérique. Pour aider à la construction du modèle et vérifier son exactitude, des données expérimentales sont nécessaires.

Ainsi, un banc instrumenté est développé pour un contrôle des paramètres thermiques et de leur mesure. L'objectif est de mesurer la température de cordons imprimés en PEKK, à l'échelle du filament. Le banc consiste en une imprimante 3D commerciale adaptée afin de tenir compte de la particularité des hautes températures de mise en œuvre du PEKK. La démarche de conception est donnée ainsi que le protocole d'utilisation de l'instrumentation.

Les diverses températures sont mesurées avec une caméra infrarouge et des thermocouples. Une analyse thermique qualitative et quantitative est réalisée pendant le refroidissement de cordons imprimés en PEKK.

2.1 Conception de l'imprimante instrumentée

Un banc d'essai est conçu (Figure 2.1) afin de mesurer l'histoire thermique pendant l'impression du cordon. Il est composé d'une imprimante commerciale CR10-S5 de Creality 3D® modifiée pour permettre l'impression du PEKK. Ce banc est instrumenté avec une caméra infrarouge, un pyromètre et des thermocouples. Le chauffage est apporté par un plateau chauffant, et un outil d'injection d'air chaud avec température et débit contrôlés.

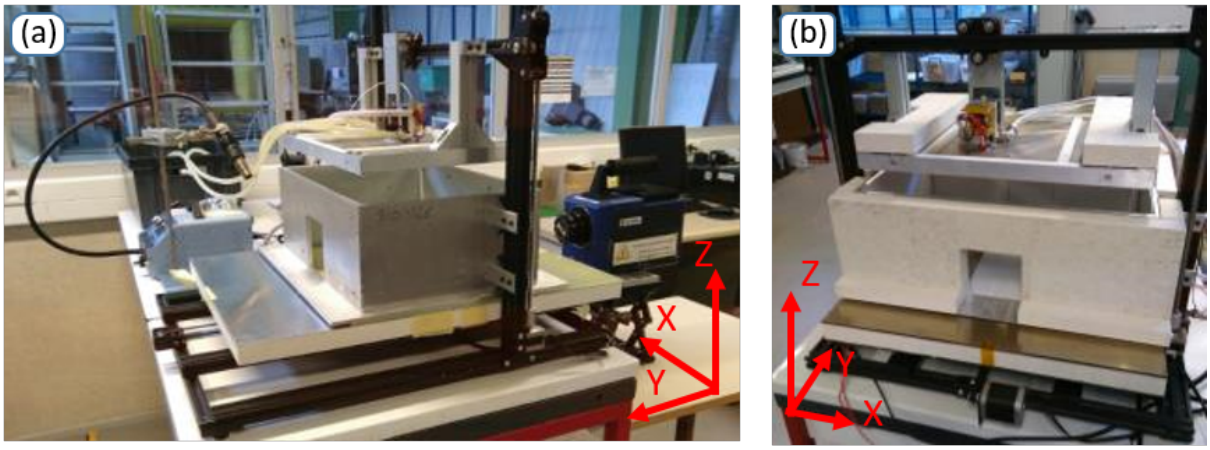


FIGURE 2.1 – Photographies du banc instrumenté, (a) sans isolant et (b) avec isolant.

Le principal défi dans la conception de ce banc est de réaliser une enceinte thermique chauffant jusqu'à 250°C tout en conservant les déplacements dans les trois directions de l'espace. Une contrainte forte est liée aux composants électroniques (moteurs, capteurs de positions) qui ne supportent pas des niveaux de température supérieurs à 80°C, ainsi qu'aux composants mécaniques présentant une cinématique et qui peuvent subir des dilatations thermiques. De plus, la mesure doit pouvoir être réalisée à l'échelle du cordon (ordre de grandeur de 1 mm) limitant alors l'instrumentation. Cette instrumentation, caméra infrarouge principalement, est elle-même sensible aux hautes températures et doit être positionnée à l'extérieur de l'enceinte. Des fenêtres transparentes aux infrarouges sont donc nécessaires, pour éviter les déperditions thermiques d'une part, et permettre la mesure de température au niveau de la pièce extrudée d'autre part.

Comme illustré avec la Figure 2.2, et détaillé dans les sections suivantes, l'enceinte est constituée de plusieurs éléments :

— Une boite fixe, structurant les murs verticaux de l'enceinte, sur une base rectangulaire.

— Un plateau inférieur, formant la face inférieure, coulissant et assurant le déplacement selon la direction y.

— Une partie mobile, formant la face supérieure, qui assure le déplacement selon la direction z. Le déplacement selon x est également assuré sur cette partie, au moyen d'un système en escalier.

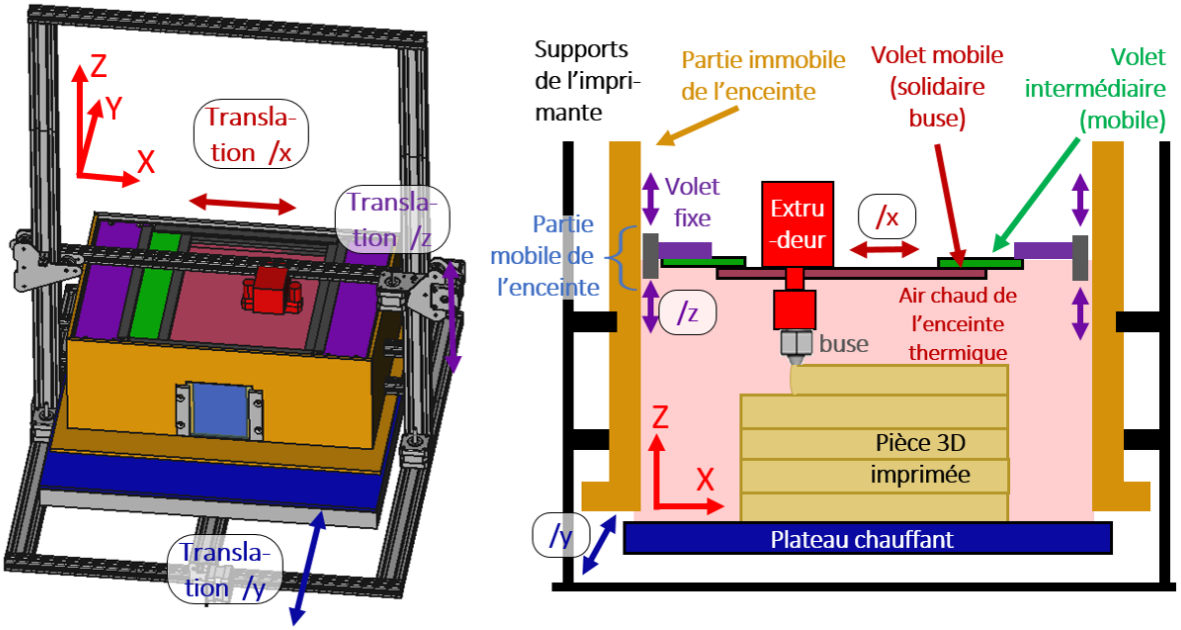


FIGURE 2.2 – (À gauche) Image CAO du banc instrumenté et (à droite) schématisation de l'enceinte thermique avec les parties mobiles et immobiles.

2.1.1 Enceinte thermique : partie immobile

La Figure 2.3 montre l'enceinte thermique, composée de la boite immobile en aluminium (en bas sur la photo) fixée à l'armature de l'imprimante sur les profilés verticaux. Cette boite est fermée par le système d'escalier, avec ses volets en aluminium glissant dans les rails de PTFE. Cet escalier est relié au profilé horizontal de l'imprimante 3D, permettant la translation selon l'axe Z. L'unité d'extrusion, en orange sur la Figure 2.3, est insérée sur le volet central.

Afin d'avoir une rigidité suffisante, de l'aluminium de 6 mm d'épaisseur est choisi. L'isolation est effectuée par des plaques de silicate de calcium d'épaisseur 30 mm, dont le dimensionnement a été calculé après une étude des pertes thermique (cf. Section 2.1.6).

La partie mobile de l'enceinte doit pouvoir coulisser verticalement à l'intérieur de la partie mobile, tout en restant en contact. Pour favoriser ce coulissement, des plaques de PTFE de 1.5 mm d'épaisseur sont ajoutées sur toute la paroi interne de la boite, et limitent ainsi les frottements entre la partie mobile et la partie fixe de l'enceinte. Les deux parties de l'enceinte sont présentées sur la Figure 2.3.

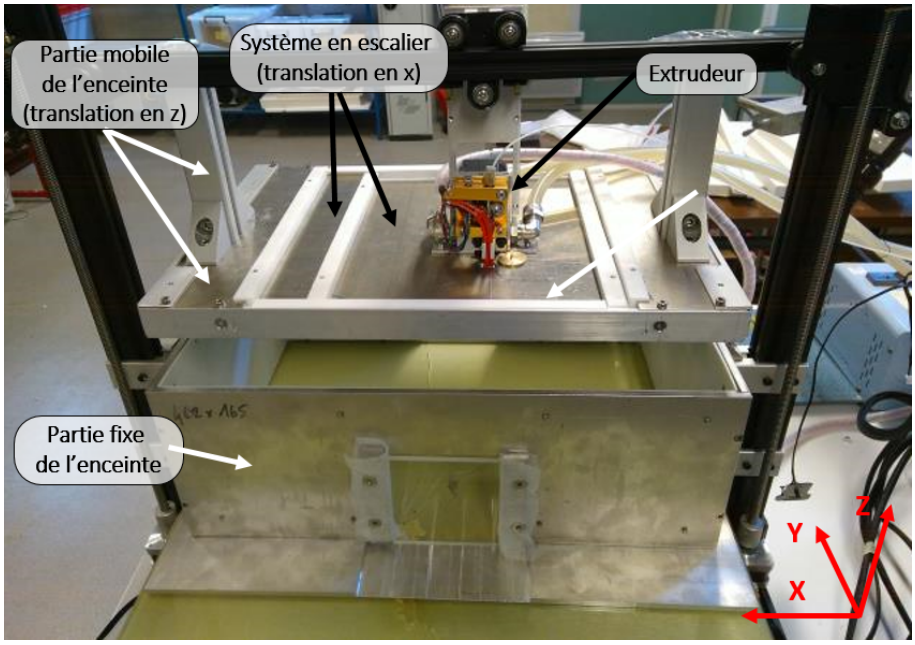


FIGURE 2.3 – Photographie de l'enceinte thermique avec la boite fixée et avec le système en escalier.

Sur la face avant, une vitre semi-transparente aux IR (infrarouges) est positionnée pour permettre la mesure des champs thermiques du polymère par la caméra IR (détaillé dans la Section 2.2.4). Sur la face arrière, une plaque de 100x100 mm^2 est amovible, permettant la préhension de la pièce une fois l'impression terminée.

2.1.2 Enceinte thermique : partie mobile

Afin d'avoir une unité d'extrusion se translatant sur un axe, tout en conservant l'air chaud de l'enceinte confinée, un système inspiré de protecteur télescopique de centre d'usinage en forme d'escalier imbriqué est développé. Cet escalier est conçu sur mesure, afin d'assurer un déplacement suffisant selon l'axe X. Ce déplacement est limité par les deux profilés aluminium verticaux de la structure de l'imprimante 3D CR10, et par l'espace suffisant qui doit être laissé pour insérer l'extrudeur et l'instrumentation. En tenant compte de toutes ces contraintes, une course maximale suivant l'axe X de 80 mm est obtenue, comme schématisé sur la Figure 2.4.

Des plaques successives en aluminium sont insérées dans des rails en PTFE et coulissent en translatant selon X. Des rebords en U, assemblés à ces plaques, permettent le guidage. Les deux plaques sur les extrémités sont fixes, et les trois plaques du milieu sont mobiles (cf. Figure 2.4). Seule la plaque du milieu est ajourée pour insérer l'unité d'extrusion, l'outil apportant l'air chaud et les thermocouples. Une vitre semi-transparente aux IR est également ajoutée et permet la mesure avec le pyromètre.

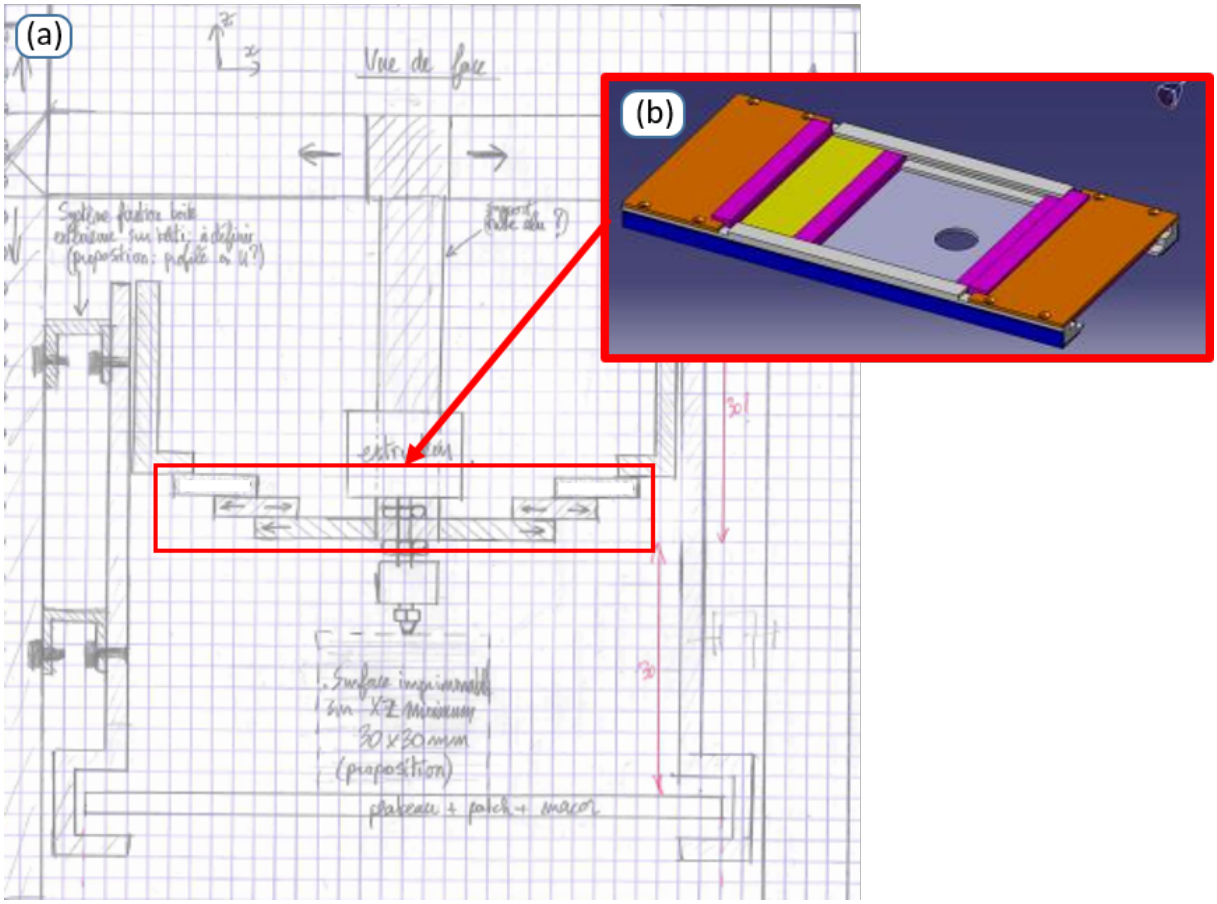


FIGURE 2.4 – (a) Schéma et (b) image CAO du système d'escalier avec lames d'aluminium sur rails de PTFE.

Le modèle l'imprimante commerciale CR-10 5S permet un volume d'impression de 500x500x500 mm^3. Avec l'installation de l'enceinte thermique, le volume d'impression est considérablement réduit et devient 80x80x120 mm^3.

2.1.3 Cinématique XYZ

Le mouvement selon x, y et z est assuré par des moteurs pas-à-pas, avec un fonctionnement magnétique qui provoque les déplacements grâce à des courroies qui y sont reliées. Ces moteurs possèdent des couples moteur de 40 à 65 N·cm. Le surplus de masse engendré par les différentes modifications présentées nécessite l'installation d'un moteur pour l'axe x possédant un couple plus élevé (65 N·cm).

2.1.4 Plateau chauffant

L'objectif principal du plateau chauffant est de favoriser l'accroche de la première couche déposée sur celui-ci, afin de limiter le risque de déplacement de la pièce en cours de fabrication (une des causes récurrentes d'échec de l'impression de pièces). Une plaque en MACOR (céramique usinable) de 100x100 mm^2 est utilisée en tant que surface d'impression. Ce matériau est choisi pour ses propriétés thermiques très proches de celles du verre, et pour sa facilité d'usinage.

Ce plateau participe également au chauffage de l'enceinte, en complément du système d'injection d'air chaud. Le plateau chauffant de la machine commerciale atteint difficilement des températures de l'ordre de 70-80°C, ce qui est insuffisant pour l'impression de PEKK. Un système est donc conçu pour chauffer le plateau jusqu'à 250°C, avec des patchs chauffants de 100x100 mm^2 délivrant 150W chacun. Ils sont composés d'une surface protectrice en silicone avec les résistances chauffantes à l'intérieur et d'une surface d'aluminium. Le contrôle du chauffage s'effectue au moyen d'un régulateur de puissance associé à un PID. Les références sont données en Annexe C.

L'organisation des patchs chauffant est représentée sur la Figure 2.5. Six patchs sont disposés de façon à avoir au moins un patch qui occupe toute la surface d'impression et qui soit donc aligné avec la plaque de MACOR de 100x100 mm^2. Les patchs et la plaque de MACOR sont vissés à la plaque de laiton et de la graisse thermique est étalée pour assurer un meilleur contact thermique MACOR-laiton-patch (Figure 2.5). La plaque de laiton est juste posée sur l'isolant usiné, avec de l'espace pour éviter le contact patch-isolant. Ainsi, cette petite zone d'air assure également une fonction d'isolant et limite la propagation du flux de chaleur vertical vers le dessous du plateau.

L'homogénéité thermique du plateau est vérifiée à l'aide d'une caméra IR portative FLUKE, à partir de l'émissivité du MACOR, $\varepsilon = 0.93$ [111]. Un thermocouple situé entre la plaque de MACOR et la plaque de laiton permet de confirmer la mesure de la caméra IR portative. La Figure 2.6 représente la thermographie obtenue, montrant la bonne homogénéité de la zone d'impression sur la plaque de MACOR (visible en rouge). Les autres zones visibles sont le plateau en laiton (en bleu-vert) et l'isolant (en bleu foncé). Bien que la température du plateau en laiton et celle du MACOR soient égales, le signal infrarouge mesuré est différent en raison de l'émissivité plus faible des matériaux métalliques. Les points rouges correspondent aux vis de fixation des patchs sur la plaque en laiton.

Différents tests de chauffage de l'enceinte sont réalisés. Pour un plateau avec une température de consigne de 250°C, la température d'air de la chambre à proximité de la buse atteint des températures de 180 à 210°C (mesure sur quatre thermocouples

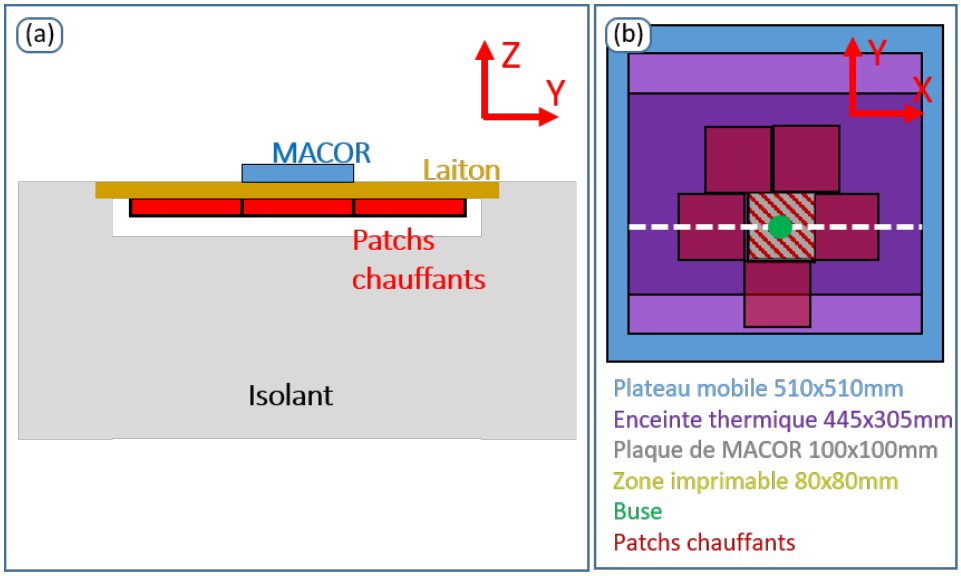


FIGURE 2.5 – Schéma de la configuration choisie pour le plateau chauffant, vue de face (à gauche) et vue de dessus (à droite).

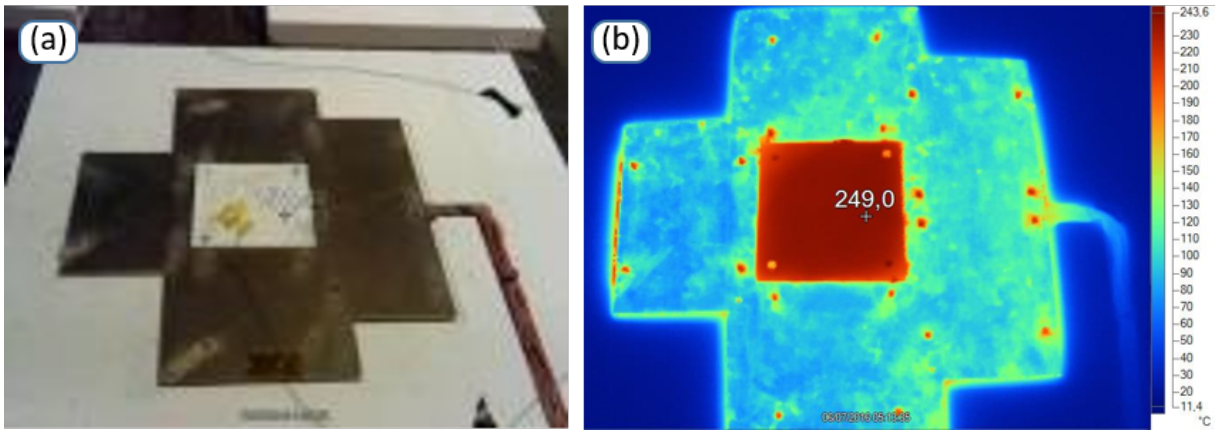


FIGURE 2.6 – Plateau chauffant à 250°C. (a) Photographie et (b) thermographie montrant l'homogénéité du plateau chauffant : isolant (bleu foncé), plateau en laiton (bleu ciel) et zone d'impression en MACOR (en rouge).

dont les détails sont donnés en Section 2.3.4). Cette dispersion est due à la forte hétérogénéité de température à l'intérieur de l'enceinte.

Suite à différentes expérimentations sur l'impression de PEKK, la température de consigne de 250°C du plateau mène à des déformations trop importantes à la base de la structure. Une température de consigne de plateau en-dessous de la transition vitreuse du PEKK (T_g = 160°C) est utilisée par la suite.

2.1.5 Unité d'extrusion

L'extrudeur est l'élément qui contrôle le chauffage du polymère, et qui lui permet d'atteindre sa température de mise en œuvre (au-dessus de T_g pour les polymères amorphes et de T_f pour les semi-cristallins). Il est décrit sur la Figure 2.7.

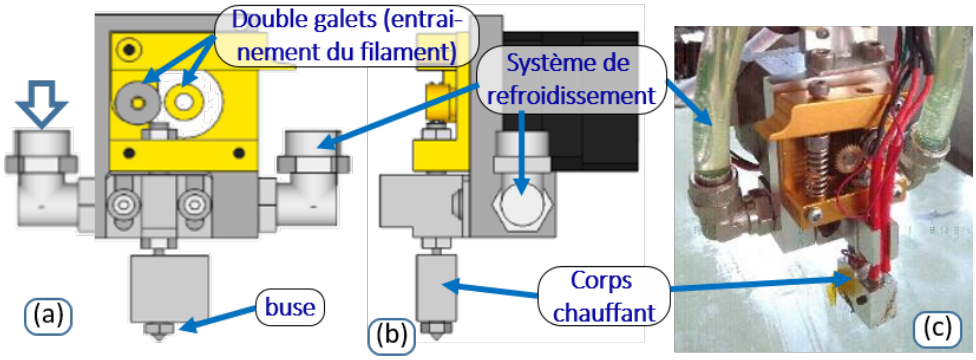


FIGURE 2.7 – Description de l'extrudeur spécifique à l'extrusion de matériaux à hautes températures avec (a) schéma vue de face, (b) vue de côté et (c) photographie avec système de refroidissement.

Les extrudeurs conventionnels commerciaux ne montant pas au-dessus de 280°C, il est nécessaire d'utiliser un extrudeur sur mesure. Celui utilisé dans ce travail est fabriqué par TOBECA® pour extruder spécifiquement des matériaux de type PAEK, dont les températures de mise en œuvre sont supérieures à 320°C [112]. Cet extrudeur ne contient aucun polymère (par exemple pour le guide-fil habituel en PTFE, localisé à l'extrémité interne de la buse) qui ne résisterait pas aux hautes températures, et est compatible avec des buses de type E3D VOLCANO® assez répandues sur le marché. Afin d'éviter que la chaleur du corps de chauffe ne se transmette vers les parties supérieures de l'extrudeur, un refroidissement est ajouté, au moyen d'un circuit fermé d'eau refroidie par un échangeur avec ventilateur. Cela permet de concentrer l'état fluide du matériau dans un volume restreint, afin de ne pas augmenter la pression nécessaire pour extruder le filament [4].

Au lieu d'utiliser la thermistance fournie avec l'imprimante 3D, cet extrudeur est régulé au moyen d'une sonde PT100 permettant ainsi d'aller à des températures plus élevées. La procédure d'installation de la sonde est détaillée dans l'annexe C.

2.1.6 Dimensionnement thermique

Afin de réaliser le dimensionnement thermique du système, celui-ci est considéré en régime stationnaire. Le système est décomposé en dix zones représentant les différents éléments (voir la Figure 2.8).

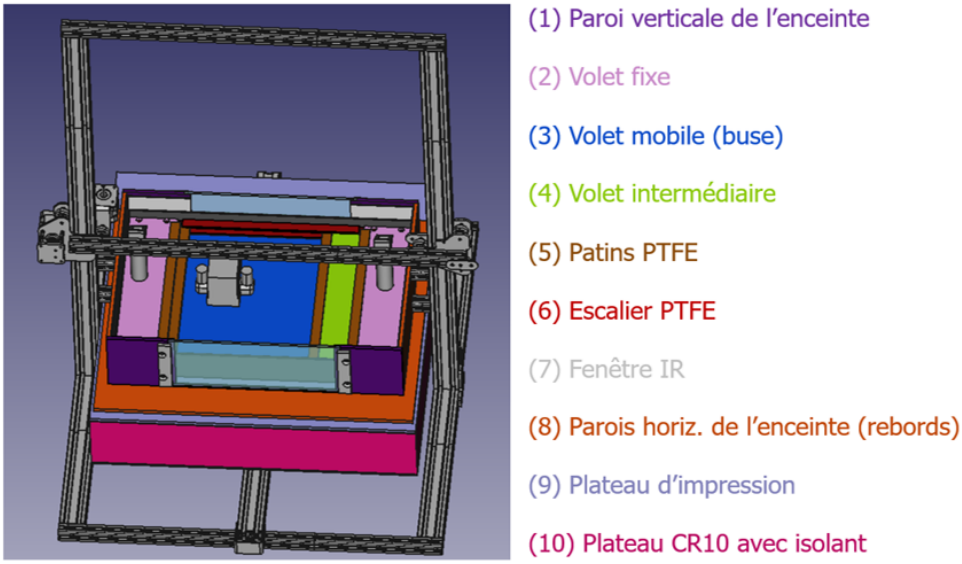


FIGURE 2.8 – Schéma présentant les 10 zones différentes pour le calcul des pertes thermiques du banc.

Pour chacun de ces 10 éléments, les paramètres des modèles de résistances thermiques sont estimés :

- Température de l'air à l'intérieur de l'enceinte = 250°C
- Température de l'air à l'extérieur de l'enceinte = 25°C
- Température du plateau = 250°C
- Coefficient d'échange avec l'air extérieur ambiant = 10 W/(m^2·K)
- Coefficient d'échange avec l'air intérieur de l'enceinte = 70 W/(m^2·K)

À partir des résistances thermiques de chacun des éléments et des résistances superficielles, les déperditions totales permettent de dimensionner la puissance nécessaire à apporter. Le Tableau 2.1 présente les calculs des pertes engendrées, avec un exemple pour 4 des 10 éléments constituant le banc. A l'aide de cet outil, les épaisseurs ont été ajustées.

Grâce à ce dimensionnement, les pertes thermiques sont estimées à environ 400 W pour l'enceinte thermique, et à environ 200 W pour le plateau. L'isolant de référence P1100S, composé de silicate de calcium, est sélectionné. Ce matériau est choisi pour ses propriétés thermiques et pour sa légèreté : résistant jusqu'à 1000°C, conductivité de 0,07 W/(m·K) à 200°C et masse volumique de 240 kg/m^3.

[1] Calcul des flux (conduction + convection) et des températures aux interfaces													[2] Calcul du flux émis vers l'air ext. ambiant par				Somme des flux [1] et [2]
Zone considérée	succession de murs thermiques	x	y	nbre	Surf.	épaiss.	Résist. therm.	Résist. therm. totale	Densité de flux	Flux	T°C paroi côté extérieur ou haut	T°C paroi côté intérieur ou bas	T°C de paroi en contact avec ext. en régime permanent	émissivité estimée	Densité de flux radiative	Flux radiatif	Flux de perte [conductif + convectif + rayonnement]
	matériau	mm	mm	-	mm²	mm	m².K/W	m².K/W	W/m²	W	°C	°C	°C	-	W/m²	W	W
Parois verticales de l'enceinte (numéro 1)	air extérieur ambiant						0.100	0.55	408	97	25.0	65.8	isolant	0.9	270	64	**161.4**
	Isolant				238000	30.0	0.429				65.8	240.8	65.8				
	alu					6.0	0.000				240.8	240.8					
	PTFE					2.0	0.008				240.8	244.2					
	air intérieur enceinte						0.014				244.2	250.0					
Volet fixe (numéro 2)	air extérieur ambiant						0.100	0.55	410	18	25.0	66.0	isolant	0.9	271	12	**29.2**
	isolant	65	330	2	42900	30.0	0.429				66.0	241.6	66.0				
	alu					1.5	6.25E-06				241.6	241.6					
	PTFE					1.5	0.006				241.6	244.1					
	air intérieur enceinte						0.014				244.1	250.0					
Volet mobile (buse) (numéro 3)	air extérieur ambiant						0.100	0.26	854	58	25.0	110.4	alu	0.1	54	4	**62.1**
	alu	207	330	1	68310	1.5	6.25E-06				110.4	110.4	110.4				
	PTFE					1.5	0.006				110.4	115.8					
	isolant					10.0	0.143				115.8	237.8					
	air intérieur enceinte						0.014				237.8	250.0					
volet intermédiaire (non isolé) (numéro 4)	air extérieur ambiant						0.100	0.12	1867	28	25.0	211.7	alu	0.1	188	3	**30.5**
	alu	45	330	1	14850	2.0	8.33E-06				211.7	211.7	211.7				
	PTFE					1.5	0.006				211.7	223.3					
	air intérieur enceinte						0.014				223.3	250.0					

Tableau 2.1 – Calcul des pertes thermiques avec des modèles de résistances thermiques, exemple sur les éléments (1) à (4).

Les épaisseurs d'isolant ont été choisies pour minimiser les pertes thermiques, tout en respectant les contraintes d'encombrement de la machine :

- Flux vertical descendant : isolation sous le plateau d'impression avec 30mm d'épaisseur de silicate de calcium.
- Flux horizontal vers l'extérieur :
  - Parois de l'enceinte : isolées avec 30 mm de silicate de calcium à l'extérieur.
  - Fenêtre pour la mesure via l'infrarouge : verre en CaF_2 de 100x100x5 mm^3 impossible à isoler.
- Flux vertical ascendant : système en escalier
  - Sur les 2 volets fixes : isolé avec 30 mm de silicate de calcium à l'extérieur.
  - Sur les 2 volets mobiles intermédiaires : impossible à isoler car ils sont imbriqués dans d'autres plaques, parfois sur le dessus, parfois sur le dessous en fonction de la position de l'extrudeur.
  - Sur le volet du milieu : isolé par l'intérieur avec 10 mm de silicate de calcium. Il était impossible d'augmenter l'épaisseur dans la configuration choisie à cause de la hauteur de la buse qui doit être suffisamment dégagée de l'isolant pour pouvoir imprimer sur le support.

Les éléments nécessaires au chauffage de l'air et du plateau sont choisis en lien avec le calcul des pertes thermiques. Le système d'injection d'air chaud sélectionné est une station de dessoudage, qui offre une puissance de 700W avec une température et débit d'air modulables. Le plateau est constitué de 6 éléments de 150W chacun, portant la puissance totale à 900W.

La puissance apportée par le plateau est suffisante pour chauffer l'air de l'enceinte. Le brassage de l'air induit par le souffleur vient favoriser l'homogénéisation thermique de l'enceinte.

2.2 Caractérisation des propriétés radiatives

Les propriétés radiatives du PEKK sont caractérisées afin de s'assurer de la faisabilité de la méthode de mesure par infrarouge avec la caméra IR existante, et de choisir convenablement la gamme de longueur d'onde de mesure du pyromètre. Le matériau de la fenêtre transparente aux IR est également choisi en fonction de ces propriétés radiatives. La caractérisation de l'émissivité du PEKK est effectuée à partir de la mesure de la transmittance et de la réflectance du matériau.

2.2.1 Préparation des échantillons

Des pastilles de diamètre 25 mm et d'épaisseur 1,5 mm sont réalisées avec une machine d'injection HAAKE Minijet II disponible au laboratoire GEPEA de l'IUT de Nantes, pouvant monter jusqu'à des températures de 400°C et des pressions de 1200 bars (Figure 2.9).

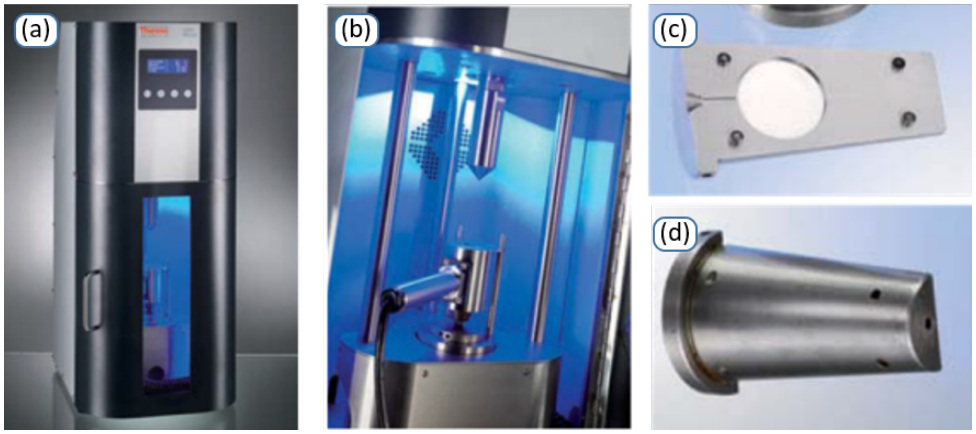


FIGURE 2.9 – (a) et (b) Photographies de la machine à injection HAAKE Minijet II avec (c) et (d) le moule utilisé pour réaliser les pastilles.

Des échantillons de différents types ont été fabriqués, injectés à 350°C dans un moule à 150°C et maintenus pendant 30 secondes à 200 bars (voir Figure 2.10) :

— PEKK 6004 – amorphe – sans fibres de carbone courtes (SCF pour Short Carbon Fiber).

— PEKK 6004 – semi-cristallin – sans SCF.

— PEKK 6004 – amorphe – avec $30\%_{\text{massique}}$ de SCF.

— PEKK 6004 – semi-cristallin – avec $30\%_{\text{massique}}$ de SCF.

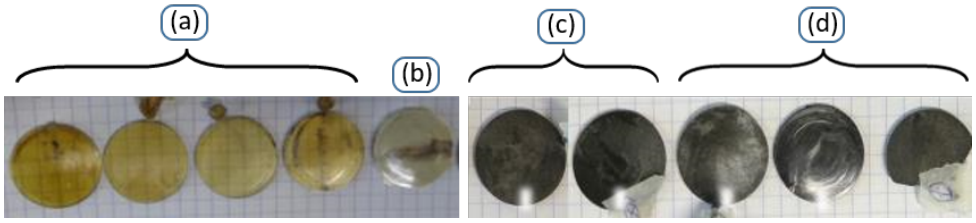


FIGURE 2.10 – Photographies des échantillons fabriqués à l'état (a) amorphe et sans SCF (Short Carbon Fibers), (b) semi-cristallin et sans SCF, (c) amorphe et avec SCF et (d) semi-cristallin et avec SCF.

En s'inspirant des travaux de Choupin avec les diagrammes TTT (Temps-Température-Transformation) du PEKK 6002 [19], la température optimale de cristallisation est identifiée à 235°C. Les échantillons semi-cristallins testés sont restés plus d'une heure à cette température, provoquant un taux de cristallinité estimé d'environ $X_c \approx 0{,}27$ avec une cristallinité relative de 97%.

Comme observé sur la Figure 2.10, des taches noires sont apparues sur les pièces lors de leur fabrication, et cela même avec l'utilisation d'un outillage parfaitement nettoyé. Alors qu'aucune tache n'est observée après les premières injections, elles se sont faites de plus en plus nombreuses lors des injections suivantes. Les mesures spectroscopiques sont réalisées sur des échantillons avec et sans taches noires, et aucune différence n'apparaît sur la réponse spectrale. Cette caractérisation étant très sensible à une modification chimique du matériau, il est supposé que ces taches n'ont pas d'incidence sur la mesure de ces propriétés radiatives et qu'il doit probablement s'agir d'une légère dégradation du polymère sans conséquence.

2.2.2 Protocole d'utilisation du spectromètre IRTF

La caractérisation des propriétés radiatives est effectuée pour le PEKK 6003, amorphe et sans fibres, puis pour le PEKK 6004. Le matériau est caractérisé en spéctrométrie infrarouge et le rayonnement diffus est pris en compte. Comme indiqué sur la Figure 2.11, l'utilisation d'une sphère intégrante permet de focaliser le rayon transmis au travers du matériau, ou réfléchi sur le matériau grâce à des réflexions multiples.

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker Vertex 80V est utilisé, sur la gamme de longueur d'onde de $\lambda = 1{,}4$ à $17{,}9$ µm correspondant à l'infrarouge moyen. Cette dernière est choisie pour obtenir le comportement radiatif du PEKK sur au moins la plage de mesure de la caméra infrarouge disponible ($\lambda = 1{,}5$ à $5{,}1$ µm).

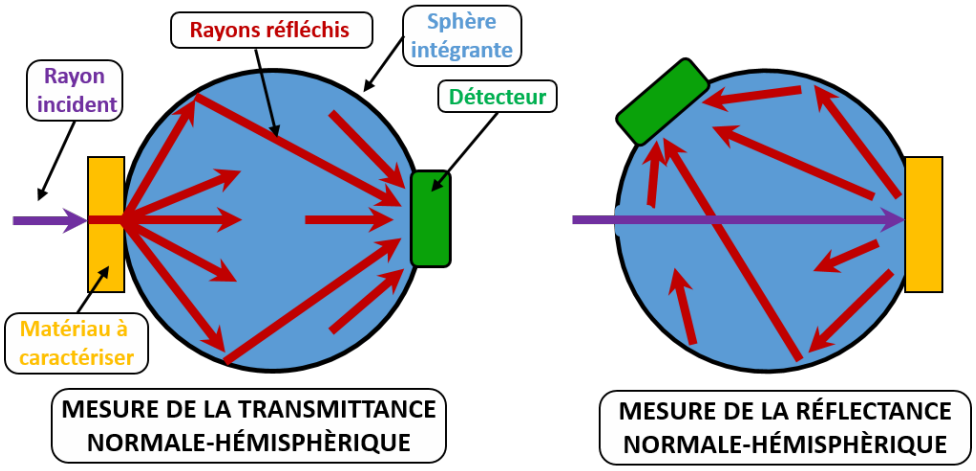


FIGURE 2.11 – Principe de mesure en spéctrométrie infrarouge de (à gauche) la transmittance normale-hémisphérique et de la réflectance normale-hémisphérique

Le séparateur est en KBr. Le détecteur est de type LN MCT Mid 2x2, refroidi avec de l'azote liquide et relié à une sphère intégrante en or afin de récupérer tout le rayonnement hémisphérique après le passage par l'échantillon. Les mesures sont réalisées sans vide d'air pour être compatibles avec le détecteur choisi et à température ambiante (environnement climatisé à 21°C).

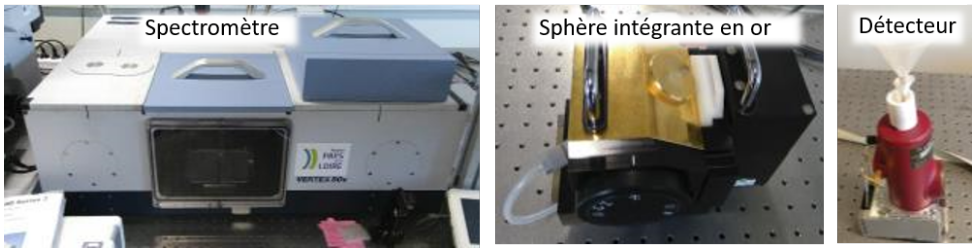


FIGURE 2.12 – Image du spectromètre Bruker Vertex 80V, avec la sphère intégrante et le détecteur.

Les mesures sont réalisées sur du PEKK 6003 amorphe sans fibre de carbone (SCF) (3 mesures sur 1 échantillon) ; sur du PEKK 6004 amorphe sans SCF (6 mesures sur 3 échantillons) ; sur du PEKK 6004 semi-cristallin sans SCF (2 mesures sur 1 échantillon) ; sur du PEKK 6004 amorphe avec $30\%_{\text{massique}}$ en SCF (7 mesures sur 3 échantillons) et sur du PEKK 6004 semi-cristallin avec $30\%_{\text{massique}}$ en SCF (2 mesures sur 1 échantillon). Les mesures mentionnées incluent des tests sur les deux faces des échantillons.

2.2.3 Résultats de la caractérisation : transmittance, réflectance et absorbance normale-hémisphérique

À température ambiante, différentes caractérisations sont effectuées en fonction de la longueur d'onde λ :

— Transmittance normale-hémisphérique : $T(\lambda)$, voir la Figure B.1 en Annexe B.

— Réflectance normale-hémisphérique : $R(\lambda)$, voir la Figure B.2 en Annexe B.

Ce qui permet alors de calculer :

— L'absorbance normale-hémisphérique avec la loi de conservation de l'énergie : $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$, représenté sur la Figure 2.13 pour λ=1,5 à 5,1 µm et sur la Figure B.3 en Annexe B pour λ=1,5 à 18 µm.

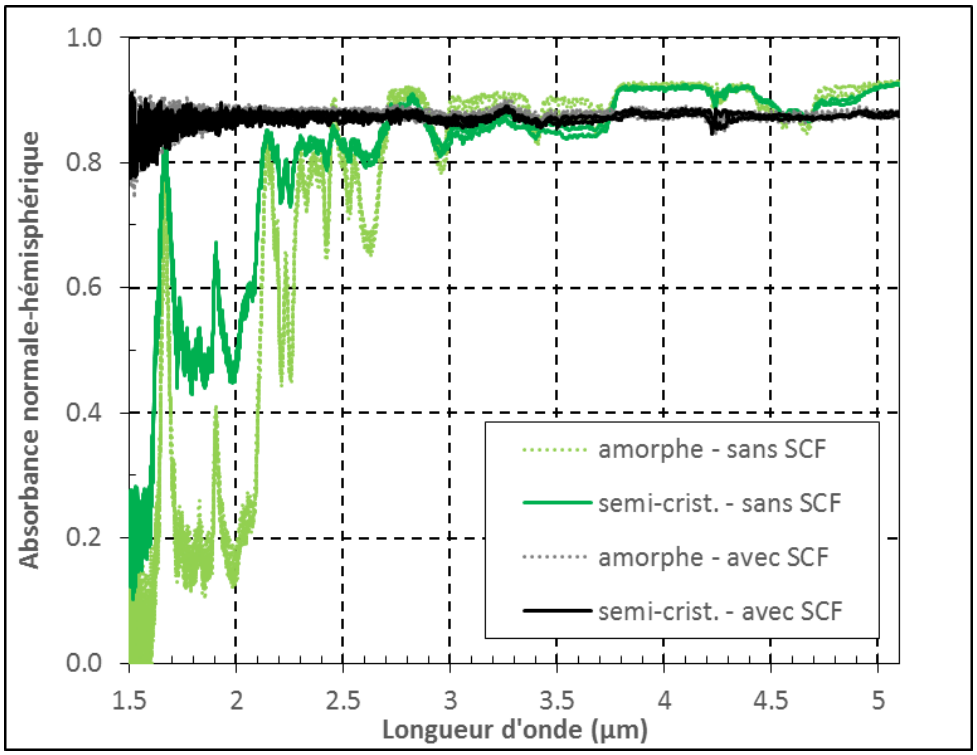


FIGURE 2.13 – Calcul de l'absorbance normale-hémisphérique pour des échantillons de PEKK d'épaisseur 1,5 mm, en fonction de la longueur d'onde de 1,5 à 5,1 µm.

L'émissivité du matériau peut être obtenue en considérant le ratio de la luminance énergétique spectrale du matériau par celle d'un corps noir à une température donnée donnée par la loi de Planck. La valeur de l'émissivité reste donc proche de celle de l'absorbance et suit globalement l'évolution de celle-ci. L'absorbance est calculée à partir des mesures de réflectance et de transmittance, en intégrant le signal sur la gamme de longueur d'onde souhaitée. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2.2.

ABSORBANCE NORMALE-HÉMISPHÈRIQUE							
Matériaux caractérisés (épaisseur = 1,5 mm)	**sur λ=1.5-5.1 µm (caméra IR)**		**sur λ=3.0-5.0 µm (pyromètre)**		**sur λ=3.7-5.1 µm (objectif micro-scopique caméra IR)**		**Nombre d'échantillons considérés**
	émissivité	écart-type	émissivité	écart-type	émissivité	écart-type	
PEKK 6004 amorphe - sans SCF	0,75	0,01	0,89	0,00	0,91	0,00	6 mesures sur 3 éch
PEKK 6004 semi-cristallin - sans SCF	0,80	0,06	0,88	0,02	0,90	0,02	2 mesures sur 1 éch
PEKK 6004 amorphe - avec SCF	0,87	0,00	0,87	0,00	0,87	0,00	7 mesures sur 3 éch
PEKK 6004 semi-cristallin - avec SCF	0,87	0,00	0,87	0,00	0,87	0,00	2 mesures sur 1 éch
PEKK 6003 amorphe - sans SCF	0,75	0,01	0,90	0,01	0,90	0,00	3 mesures sur 1 éch

Tableau 2.2 – Absorbance des différents matériaux testés en fonction de la gamme de longueur d'onde considérée.

Concernant les mesures, les résultats sont très répétables pour tous les échantillons. La seule variabilité, moins de 10% de bruit, apparaît à une longueur d'onde proche de $\lambda = 1,5$ µm due à la limite de la zone de mesure du spectromètre IR avec la configuration choisie. Quelques différences apparaissent dans la réponse spectrale en fonction de certains paramètres :

— **Entre le PEKK 6003 et PEKK 6004,** une légère différence spectrale apparaît sur 3 pics avec des amplitudes différentes. Cependant, la valeur moyenne de l'absorbance reste identique.

— **Entre le PEKK avec fibres et sans fibres courtes de carbone**. L'ajout de fibre de carbone modifie la réponse étudiée, en apportant une transmittance très proche de 0 sur toute la gamme spectrale testée, contrairement aux échantillons sans fibres présentant quelques pics de transmittance entre 0,1 et 0,7 (cf. Annexe B). L'ajout de fibres semble également augmenter la réflectance du matériau, de 0,08 (sans fibres) à 0,12 (avec fibres), ce qui provoque alors une diminution de l'absorbance sur certains gammes de longueur d'onde (cf. Tableau 2.2).

— **Entre les échantillons amorphes et semi-cristallins,** tous deux sans fibres. La transmittance semble être freinée par la présence d'une structure cristalline (uniquement pour les échantillons sans SCF). Hakoume *et al.* [113] constatent une évolution des propriétés radiatives en fonction de la taille des sphérolites pour du PP cristallisé. L'organisation de la matière à l'intérieur des échantillons semi-cristallins semble ainsi former des obstacles à la transmission du rayonnement infrarouge. Cette différence n'est pas inquiétante pour les mesures effectuées sur le polymère avec la caméra IR. En effet, le matériau cristallise très lentement. Le refroidissement dans le procédé FFF est suffisamment rapide pour rendre amorphe ce polymère. Cette diminution de transmittance (de 0,7 à 0,2) est principalement sur une courte gamme de longueur d'onde (de λ=1,7 à 2,2µm) mais provoque une augmentation de l'absorbance de 0,75 ± 0.01 pour l'amorphe sans fibre à 0,80 ± 0,06 pour le semi-cristallin sans fibres.

Les données du Tableau 2.2 indiquent que le matériau d'étude (PEKK 6004 amorphe et sans SCF) dispose d'une absorbance entre $0,75 \pm 0,01$ (sur $\lambda = 1,5 - 5,1$ µm) et $0,91 \pm 0,01$ (sur $\lambda = 3,7 - 5,1$ µm), ce qui permet la mesure du filament extrudé avec la technique infrarouge étant donné que ces valeurs sont suffisamment élevées sur la plage de longueur d'onde concernée. La caractérisation donne également la réflectance, égale à $0,08 \pm 0,02$ sur la gamme $\lambda = 1,5 - 5,1$ µm et à $0,03 \pm 0,001$ sur la gamme $\lambda = 3,0 - 5,0$ µm.

La valeur de l'émissivité, calculée à partir de l'absorbance pour une température donnée, pourrait être utilisée directement pour convertir le flux mesuré par la caméra en température, mais une calibration sera tout de même nécessaire pour prendre en compte les autres phénomènes radiatifs (cf Section 2.3.5).

Le banc instrumenté nécessite une fenêtre semi-transparente, qui doit posséder une transmission suffisante sur la gamme de longueur d'onde de mesure.

2.2.4 Choix des vitres semi-transparentes aux IR

La caméra IR et le pyromètre utilisent le rayonnement infrarouge pour mesurer la température de contact. Ils ne peuvent être utilisés à l'intérieur de l'enceinte chauffée à plus de 100°C. Il faut donc positionner ces instruments en dehors de la chambre, tout en étant capable de mesurer la température du polymère extrudé à l'intérieur de la chambre. Les gammes de longueur d'onde à considérer sont λ= 1,5 à 5,15 µm pour utiliser la caméra IR, et particulièrement sur la gamme λ= 3 à 5,15 µm où l'objectif principalement utilisé dispose d'une transmittance supérieure à 70% (cf. Section 2.3.2).

Les critères considérés pour le choix du matériau constituant la fenêtre, par ordre d'importance, sont un taux de transmission élevé sur les gammes de longueur d'onde de mesure, une résistance en température et au choc thermique, le coût et les propriétés thermiques (faible conductivité, faible coefficient de dilatation). Un benchmark est réalisé auprès de 5 fournisseurs pour identifier la meilleure compatibilité avec ces critères. Le matériau retenu est le CaF_2.

Concernant les géométries des fenêtres, pour la caméra IR, celle-ci est une plaque de 100x100x5 mm^3 (incorporée sur la partie fixe de l'enceinte) et pour le pyromètre, un disque de 25 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur (incorporé sur le volet central de la partie mobile de l'enceinte).

2.3 Instrumentation et calibration

Grâce à la caractérisation des propriétés radiatives du PEKK et des fenêtres, les outils de mesure par infrarouge peuvent être validés pour la mesure de température du polymère.

2.3.1 Transfert thermique radiatif

La mesure par infrarouge s'appuie sur le lien entre flux radiatif émis et la température d'un corps.

Un corps émet un rayonnement thermique d'une amplitude variable en fonction de la longueur d'onde. Pour un corps noir, le spectre de ce rayonnement est donné par la loi de Planck :

$$L(\lambda, T) = \frac{2\,h\,c^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(h\,c/(\lambda\,k\,T)\right) - 1} \tag{2.1}$$

avec L la luminance énergétique spectrale en $\mathrm{W{\cdot}m^{-2}{\cdot}sr^{-1}{\cdot}Hz^{-1}}$, $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J·s la constante de Planck, $c = 3,00 \times 10^{8}$ m/s la vitesse de la lumière dans le vide, $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K la constante de Boltzmann, λ la longueur d'onde en m et T la température en Kelvin.

La loi de Stefan-Boltzmann donne la relation entre le flux thermique par rayonnement, c'est à dire le flux spectral intégré sur tout le spectre de longueur d'onde, et la température. La loi s'obtient alors pour un corps noir en intégrant l'Équation 2.1 de $\lambda = 0$ à $\lambda = \infty$:

$$\varphi = \sigma\ T^4 \tag{2.2}$$

Les corps n'absorbent pas tout le rayonnement incident, ils émettent alors une énergie totale inférieure à celle d'un corps noir, proportionnelle à leur émissivité ε. La loi de Stefan-Boltzmann devient alors :

$$\varphi = \sigma\ \varepsilon\ T^4 \tag{2.3}$$

avec φ la densité de flux thermique, $\sigma = 5,67 \times 10^{-8}\ \mathrm{W{\cdot}\,m^{-2}{\cdot}\,K^{-4}}$ la constante de Stefan-Boltzmann, ε l'émissivité du matériau et T la température à considérer en Kelvin.

Le polymère est considéré comme un corps gris, c'est à dire que son émissivité ne varie pas en fonction de la longueur d'onde.

L'objectif du banc instrumenté est de mesurer la température du cordon extrudé grâce au rayonnement infrarouge émis par le polymère, dont le flux thermique radiatif peut être perturbé par différents phénomènes, comme indiqué avec la Figure

2.14. Chacun de ces phénomènes i émet un rayonnement proportionnel à l'émissivité ε_i, avec $i \in [1;7]$. Le rayonnement peut également traverser un milieu, avec un flux proportionnel à la transmittance τ_i. Enfin, le rayonnement peut être réfléchi sur une surface, proportionnel à la réflectance ρ_i.

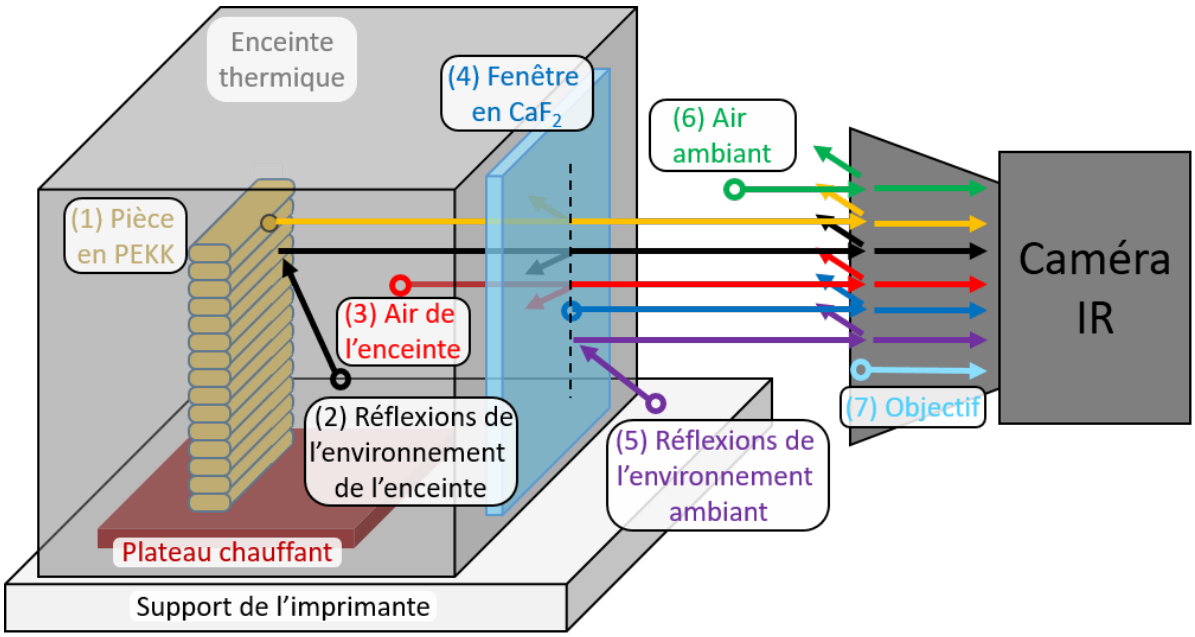


FIGURE 2.14 – Schéma représentant la mesure avec une caméra IR, avec la contribution de flux émis provenant de sept différentes sources.

Le flux radiatif total reçu par la caméra IR provient de sept sources différentes. Certains de ces flux sont négligeables devant les autres. Les flux de ces sept sources, $W_1, W_2, \ldots W_7$, sont considérés pour des corps noirs. Le flux d'un corps équivalent émis par une source est alors égal à $\phi_i = \varepsilon \times W_i$, pour $i \in [1;7]$. Le flux total reçu par la caméra se décompose ainsi en une somme de 7 flux intermédiaires (représentés sur la Figure 2.14) :

$$\phi_{\text{reçu}} = W_1 + W_2 + W_3 + W_5 + W_5 + W_6 + W_7 \tag{2.4}$$

Ces sept flux thermiques peuvent s'écrire en fonction des différents milieux qu'ils traversent ou sur lesquels ils sont réfléchis :

— (1) Émission de l'objet (polymère) d'émissivité $\varepsilon_{\text{objet}}$

$W_1 = \phi_{\text{objet}} \times \tau_3 \times \tau_4 \times \tau_6 \times \tau_7$ avec $\phi_{\text{objet}} = S \times \sigma \times {T_{\text{objet}}}^4 \times \varepsilon_{\text{objet}}$

— (2) Réflexion de l'environnement à l'intérieur de l'enceinte sur la cible

$W_2 = (\tau_3 \times \phi_{\text{env. interne enceinte}}) \times (\rho_1) \times (\tau_3 \times \tau_4 \times \tau_6 \times \tau_7)$

— (3) Émission de l'air chaud de l'enceinte :

$W_3 = \phi_{\text{air int. enceinte}} \times \tau_4 \times \tau_6 \times \tau_7$

— (4) Émission de la surface de la fenêtre en CaF_2 :

$W_4 = \phi_{\text{face ext. fenêtre}} \times \tau_6 \times \tau_7$

— (5) Réflexion de l'environnement à l'extérieur de l'enceinte, sur la fenêtre :

$W_5 = \tau_6 \times \phi_{\text{env. externe enceinte}} \times \rho_4 \times \tau_6 \times \tau_7$

— (6) Émission de l'air ambiant :

$W_6 = \phi_{\text{air ambiant}} \times \tau_7$

— (7) Émission de la surface de la lentille de l'objectif :

$W_7 = \phi_{\text{face int. lentille objectif}}$

La température de l'objet est l'information recherchée. A partir de l'écriture de la densité de flux $\phi_{\text{objet}} = S \times \sigma \times {T_{\text{objet}}}^4 \times \varepsilon_{\text{objet}}$, elle peut être extraite :

$$ {T_{\text{objet}}}^4 = \frac{\phi_{\text{objet}}}{\sigma \times \varepsilon_{\text{objet}} \times S} = \frac{\phi_{\text{reçu}} - W_2 - W_3 - W_4 - W_5 - W_6 - W_7}{\sigma \times \varepsilon_{\text{objet}} \times S \times \tau_3 \times \tau_4 \times \tau_6 \times \tau_7} \tag{2.5} $$

Pour l'air de l'enceinte et l'air ambiant, la réflectance est nulle, $\rho_3 = \rho_6 = 0$. Dans la situation expérimentale, l'air est considéré sans impureté, donc $\tau_3 = \tau_6 = 1$. L'émissivité de l'air, égale à $\varepsilon = 1 - \rho - \tau$, donne alors $\varepsilon_3 = \varepsilon_6 = 0$. Les échanges W_3 et W_6 sont donc négligés.

Pendant les expérimentations, les températures du cordon et de l'environnement à l'intérieur de l'enceinte sont fortement supérieures à celles de la température ambiante ou de la température de la lentille de l'objectif. Ainsi, les flux W_5 et W_7 sont négligeables devant les autres.

La réflectance du PEKK est de ρ_1=0,08 ± 0.02 sur la gamme λ=1,5 à 5,1µm (cf. Section 2.2.3), le rayonnement réfléchi de l'intérieur de l'enceinte sur la pièce vers la caméra est donc égal à $W_2 = \phi_{\text{env. interne enceinte}} \times \rho_1 \times \tau_4 \times \tau_7$ avec $\phi_{\text{env. interne enceinte}} = \varepsilon_{\text{env. int. enceinte}} \times {T_{\text{env. int. enceinte}}}^4 \times \sigma \times S$. Ces réflexions peuvent provenir de la buse, du plateau, des parois de l'enceinte ou de l'isolant. Parmi ces sources, le rayonnement émis par les métaux est généralement inférieur à celui des polymères dû à leurs émissivités différentes.

La surface de la fenêtre en contact avec l'air extérieur est à une température intermédiaire entre la température ambiante et celle de l'enceinte. Le flux émis par la fenêtre est alors égal à $W_4 = \phi_{CaF_2} \times \tau_7$, avec $\phi_{CaF_2} = \varepsilon_{CaF_2} \times {T_{CaF_2}}^4 \times \sigma \times S$

L'Équation 2.5 se simplifie en :

$$ {T_{\text{objet}}}^4 = \frac{\phi_{\text{reçu}} - W_2 - W_4}{\sigma \times \varepsilon_{\text{objet}} \times S \times \tau_4 \times \tau_7} \tag{2.6} $$

$$T_{\text{objet}}{}^4 = \frac{\phi_{\text{reçu}} - \phi_{\text{env. interne enceinte}} \times \rho_1 \times \tau_4 \times \tau_7 - \phi_{CaF_2} \times \tau_7}{\varepsilon_{\text{objet}} \times \tau_4 \times \tau_7 \times \sigma \times S} \tag{2.7}$$

avec T_{objet} la température de l'objet ciblé, $\varepsilon_{\text{objet}} = 0,75$ l'émissivité du PEKK, $\phi_{\text{reçu}}$ le flux thermique reçu et mesuré par la caméra IR, $\phi_{\text{env. interne enceinte}}$ le flux radiatif provenant de l'environnement à l'intérieur de l'enceinte (buse, plateau, parois, ...), ϕ_{CaF_2} le flux radiatif émis par la face de la fenêtre en CaF_2 en contact avec l'air ambiant, ρ_1=0,8 la réflectance du PEKK, $\tau_4 = 0,95$ la transmittance de la fenêtre en CaF_2, τ_7 la transmittance de l'objectif de la caméra, σ la constante de Stefan-Boltzmann et S la section considérée égale à 1 pixel² pour un des détecteurs de la caméra. La valeur de τ_4 n'est pas précisément connue, τ_4>95% ou 70% en fonction de l'objectif de la caméra utilisée (cf. Section 2.3.2).

Le flux thermique total reçu $\phi_{\text{reçu}}$ est mesuré par les capteurs de la caméra IR qui l'expriment en tension via la loi proportionnelle $U = C \times \phi_{\text{reçu}}$ avec U la tension, C une constante et $\phi_{\text{reçu}}$ le flux thermique.

La température de l'objet peut donc être mesurée avec la caméra IR, à partir du flux thermique reçu par la caméra $\phi_{\text{reçu}}$ et des paramètres $\varepsilon_{\text{objet}}$, ρ_1, τ_4, τ_7,ε_2, T_2, ε_4 et T_4.

L'interface d'utilisation de la caméra FLIR propose de calculer la température de l'objet uniquement à partir des paramètres $\varepsilon_{\text{objet}}$, $T_{\text{réfléchie}} = T_2$, la température atmosphérique et la transmission de l'air. Le calcul ne prend pas en compte la présence de la fenêtre ajoutée pour le banc expérimental. La calibration de la caméra effectuée en usine permet de mesurer le flux en prenant en compte la transmittance de l'objectif τ_7.

Cependant, dans notre cas, la caméra IR n'est pas calibrée en usine pour l'objectif utilisé. De plus, le flux réfléchi $\phi_{\text{env. interne enceinte}}$ est délicat à évaluer car il provient de sources avec des émissivités et des températures différentes (plateau métallique et en MACOR à T_{plateau}, parois de l'enceinte en PTFE à T_{chambre}, buse métallique à $T_{\text{extrusion}}$). Il convient alors d'effectuer une calibration de la caméra IR. Il s'agit de trouver la relation entre la tension exprimée par la caméra traduisant l'importance du flux thermique, et la température de l'objet. La calibration doit se faire dans des conditions proches de celles de la mesure à effectuer.

2.3.2 Utilisation de la caméra IR

La caméra infrarouge FLIR SC7500 InSb est utilisée afin de mesurer le refroidissement du cordon après son extrusion. Elle permet de prendre des clichés de 320x256 pixels avec une fréquence maximale de 320 Hz. Deux objectifs, visibles sur la Figure 2.15, sont utilisables avec :

— Objectif MW 50 mm F/2.0 : en fonction de la distance (1,5 m à l'infini), permet d'obtenir des résolutions de 0,9 mm/pixel (à une distance de mesure de 1,5 m) à 6 mm/pixel (à une distance de mesure de 10 m), donnant un champ de mesure variable en fonction de la distance. La transmission du rayonnement est supérieure à 94%, sur la gamme de longueur d'onde $\lambda = 3,7 - 5,15$ µm. Il sera appelé "objectif macroscopique" dans la suite.

— Objectif MW G1 F/3.0 : la distance de mesure est imposée à 30 cm entre l'objectif et l'objet. La résolution est de 0,030 mm/pixel donnant un champ de mesure de 9,6×7,7 mm. La transmission du rayonnement est supérieure à 70%, sur la gamme de longueur d'onde $\lambda = 3,7 - 5,15$ µm. Il sera appelé "objectif microscopique" dans la suite.

Le logiciel FLIR ResearchIR Max (de FLIR Systems®) est utilisé pour communiquer avec la caméra, enregistrer les vidéos, et post-traiter les données.

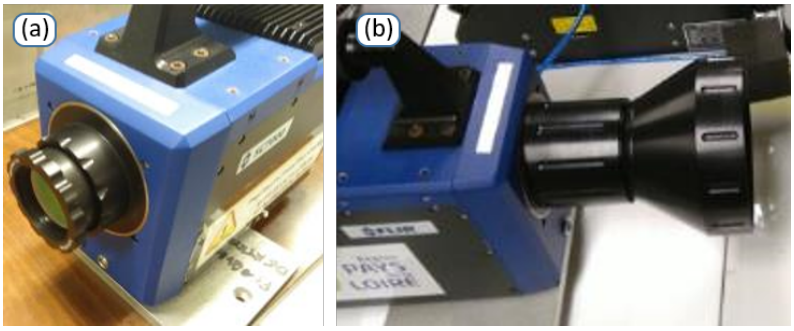


FIGURE 2.15 – Caméra IR avec les objectifs (a) macroscopique 50 mm et (b) microscopiques.

Les capteurs de la caméra IR mesurent en collectant le flux radiatif pendant un temps d'intégration $t_{\text{intégration}}$ donné. Ces temps d'intégration sont définis lors de la calibration en usine et optimisés en fonction de la gamme de température à mesurer.

La caméra FLIR SC7500 permet de sélectionner jusqu'à 4 temps d'intégration. La fréquence d'acquisition de la caméra IR est fixée à f=250 Hz pour un enregistrement successif des images pour chacun des 4 temps d'intégration. En exploitant les données avec un seul temps d'intégration, la fréquence utilisée est donc de 250/4=62,5 Hz.

2.3.3 Pyromètre

L'objectif de l'utilisation de ce pyromètre est d'avoir une information supplémentaire sur la température supérieure du cordon. En considérant une température non-homogène dans la section du cordon, une mesure depuis le dessus permet d'obtenir la température supérieure du cordon juste avant qu'il soit recouvert par la couche sui-

vante. Cette mesure est difficilement faisable avec l'encombrement de la caméra IR. De plus, cette mesure pourra corroborer celle réalisée par la caméra IR.

Le pyromètre a le même fonctionnement que la caméra IR, sauf que la mesure est faite sur un point unique.

Un benchmark auprès de sept fabricants de pyromètres a été réalisé afin de définir l'instrument le plus approprié. La contrainte principale étant de pouvoir détecter la température sur une zone très petite, correspondant à la dimension du cordon, de l'ordre du millimètre. Les critères considérés étaient donc la plus petite taille de spot possible, la gamme de mesure de température, la fréquence d'acquisition, et la résistance en température de l'appareil.

Un pyromètre sur mesure a été commandé et fabriqué, avec la plus petite surface de spot possible qui ne pouvait pas être inférieure à un diamètre de 0,6 mm. La gamme de température est de 100 à 500°C, dont la mesure est faite sur la gamme de longueur d'onde de 3,0 à 5,0 µm. Il aurait été préférable d'aller jusqu'à la température ambiante, mais aucun appareil n'existait avec la contrainte principale de la petite taille de spot. La période minimale de mesure est de 1,5 ms.

La communication avec le pyromètre se fait avec un câble doté d'un convertisseur de la tension de 0 à 20 mA ou de 4 à 20 mA (selon le choix) en signal détectable par l'interface via un câble RS485 vers USB. L'interface utilisée est le logiciel PYROSOFT SPOT® provenant du fournisseur.

Le diamètre de buse de référence utilisée dans l'impression 3D fait 0,4 mm. Les dimensions de la section du cordon peuvent varier en fonction du choix des paramètres d'impression (hauteur de couche, largeur de mur), mais les ordres de grandeur associés sont de 0,3 mm pour la hauteur et de 0,5 mm pour la largeur.

Afin de pouvoir s'adapter à la contrainte du diamètre égal à 0,6 mm pour le spot de mesure du pyromètre, il est décidé de passer sur une buse de 1 mm de diamètre pour le banc expérimental, permettant d'avoir des cordons larges d'au moins 1,2 mm. Cette augmentation du diamètre de buse est également avantageuse pour la mesure du filament avec la caméra IR, permettant d'avoir plus de pixels dans la hauteur du cordon, et ainsi de détecter les gradients de température éventuels.

L'utilisation de buses, dont le diamètre est plus important que ceux de 0,4 ou 0,5 mm conventionnellement rencontrés, est déjà décrite dans littérature. Dans le cadre de l'étude de la fabrication additive de grandes dimensions (appelé BAAM dans la littérature pour Big Area Additive Manufacturing), Kishore *et al.* [110] travaillent avec des diamètres de buse allant jusqu'à 7,62 mm (0,3"). Même si le système d'extrusion est

adapté pour assurer un débit convenable, ils montrent qu'il est possible de fabriquer des pièces avec des diamètres de buse aussi importants.

2.3.4 Thermocouples

Des thermocouples de type K sont utilisés pour mesurer des températures à diverses positions de l'enceinte thermique. Afin de vérifier certaines températures imposées, un thermocouple est positionné à la jonction de la buse dans le corps de chauffe (à proximité du filetage) et un autre sous la plaque de MACOR constituant la surface imprimable. En fonction de l'emplacement, des thermocouples de 125 ou 250 µm de diamètres gainés avec de la soie de verre, ou de 80 µm gainés avec des fibres de verre et du silicone, sont fabriqués.

Les températures sont enregistrées à l'aide d'une station d'acquisition de référence NI TB-9212 montée sur le châssis CompactDAQ cDAQ-9171 du fournisseur National Instruments®. La fréquence d'acquisition atteint jusqu'à 80 Hz pour 8 thermocouples. La boite de compensation (soudure froide) est incluse dans la station d'acquisition, dans un bloc séparé. L'enregistrement est effectué à l'aide du logiciel DAQExpress, fourni par le même fournisseur.

2.3.5 Calibration de la caméra IR

La mesure avec la caméra IR est dépendante de l'émissivité du corps à mesurer, de la transmission dans le milieu environnant, et des réflexions externes venant parasiter la mesure comme indiqué dans la Section 2.3.1. Il est donc nécessaire de calibrer la caméra IR en prenant en compte les phénomènes thermiques venant modifier le flux rayonné comme les réflexions à l'intérieur de l'enceinte et les transmissions au travers de la vitre en CaF_2 et de l'objectif (cf. Section 2.3.1). De plus, la calibration d'usine de la caméra IR correspond à l'utilisation de l'objectif macroscopique, qui ne correspond pas au besoin de la campagne expérimentale. La calibration est donc également nécessaire à l'utilisation spécifique de l'objectif microscopique.

Un dispositif spécialement conçu pour la calibration est développé. Une photographie du dispositif et la position des différents éléments sont visibles sur la Figure 2.16. Ce dispositif est composé d'un four cylindrique, dont la partie intérieure est en céramique réfractaire. Le four est relié à un régulateur de type PID, qui est le même que celui utilisé pour le plateau chauffant du banc (cf. Section 2.1.4), afin d'atteindre la température de consigne. Pour éviter la création d'un flux d'air vertical, les deux ex-

trémités sont bouchées, avec de l'isolant en silicate de calcium et de la laine de verre d'un côté, et avec une vitre de CaF_2 de l'autre côté. Le polymère est placé dans un support cylindrique en cuivre, qui est lui-même placé sur un support en isolant pour être positionné à une hauteur convenable dans le four, afin être visible par la caméra IR.

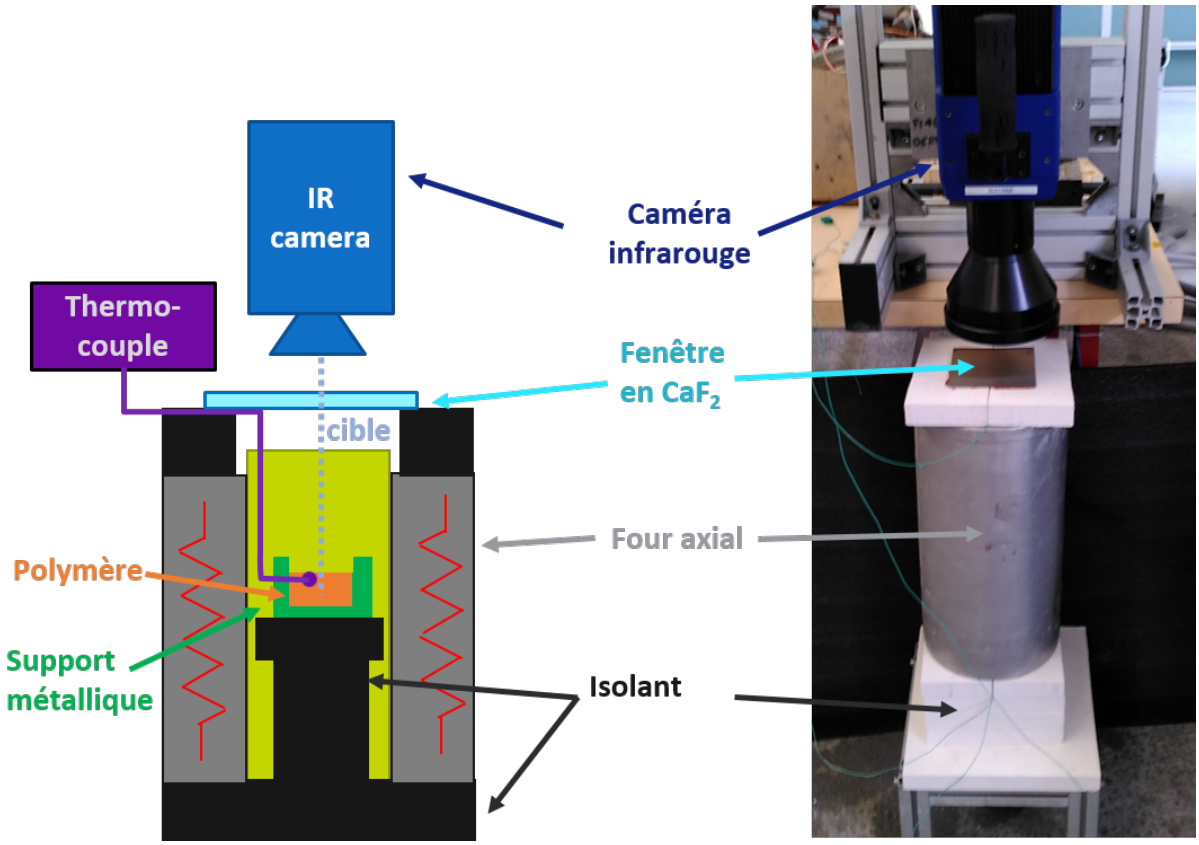


FIGURE 2.16 – Schéma et photographie du dispositif utilisé dans le cadre de la calibration de la caméra IR.

Grâce au logiciel CNUC-Manager, les fichiers initiaux de calibration d'usine sont étudiés afin de choisir les temps d'intégration adéquats. Ces fichiers donnent la correspondance de chaque temps d'intégration avec une gamme de température mesurable, par exemple, $t_{\text{intégration}}$=11 µs correspond en théorie à des mesures de température de corps noir allant de 199°C à 353°C. Ces fichiers correspondent à l'objectif macroscopique, différent de celui utilisé pour les mesures sur le PEKK, mais donnent une première information sur quel temps d'intégration choisir. Ainsi, les temps de 225, 55 et 11 µs sont choisis pour couvrir une large gamme de mesure de température. Afin d'aller à des températures plus élevées, le temps d'intégration de 5 µs est sélectionné arbitrairement, sans connaître à l'avance la gamme thermique d'utilisation. Celle-ci sera donnée par la calibration. Les deux autres temps d'intégration 55 et 225 µs sont choisis pour mesurer des températures plus faibles. Avec le nouvel objectif et la fenêtre en CaF_2, les températures minimales et maximales de mesure en fonction du temps d'intégration sont répertoriées avec le Tableau 2.3.

Réglage sur la caméra IR	**Temps d'intégration correspondant**	**Plage de température de mesure**
[0]	225µs	45 à 130°C
[1]	55µs	100 à 200°C
[2]	11µs	150 à 350°C
[3]	5µs	200 à 360°C

Tableau 2.3 – Plages de températures minimales et maximales d'utilisation en fonction du temps d'intégration. Ces informations proviennent de la calibration effectuée.

La calibration est effectuée spécifiquement pour l'objectif microscopique. Des températures de consigne du four axial impliquant des températures du polymère de 80°C à 360°C sont imposées. L'échantillon en PEKK 6004 sur lequel est effectuée la mesure est imprimé en 3D avec une géométrie de 22 mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur. La face en contact avec le plateau, plus lisse, est celle mesurée ensuite avec la caméra IR. Les pastilles injectées préalablement utilisées pour des caractérisations (cf. Section 2.2.1) ne sont pas exploitables car présentent des déformations et un phénomène de bullage à haute température.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de diamètre 125 µm. Le flux émis par la zone contenant ce thermocouple est également mesuré avec la caméra IR. L'information brute donnée par la caméra est la tension U des capteurs, exprimée en "coups", mesurant le flux radiatif proportionnel à T^4. Les résultats sont donnés avec la Figure 2.17.

Un mauvais choix de temps d'intégration peut mener à deux types d'erreur. D'une part, pour un temps d'intégration trop court, la caméra IR ne peut pas emmagasiner suffisamment d'énergie pour mesurer le flux. D'autre part, si ce temps d'intégration devient trop long, les capteurs saturent. Pendant la calibration, pour une tension de capteur inférieure à 1500 coups ou supérieure à 12000 coups, la mesure de la caméra IR devient erronée par rapport à la valeur indiquée par les thermocouples, ou par la caméra avec d'autres temps d'intégration.

La calibration est alors effectuée en identifiant les valeurs de $U^{0,25}$ correspondantes aux températures T du polymère pour chaque temps d'intégration. Les courbes de calibration sont alors interpolées linéairement selon $T = a \times U^{1/4} + b$. Les coefficients (a,b) sont donnés pour chaque temps d'intégration dans le Tableau 2.4. La fiabilité de l'interpolation de la calibration est assurée par les valeurs des coefficients de corrélation R^2 proches de 1.

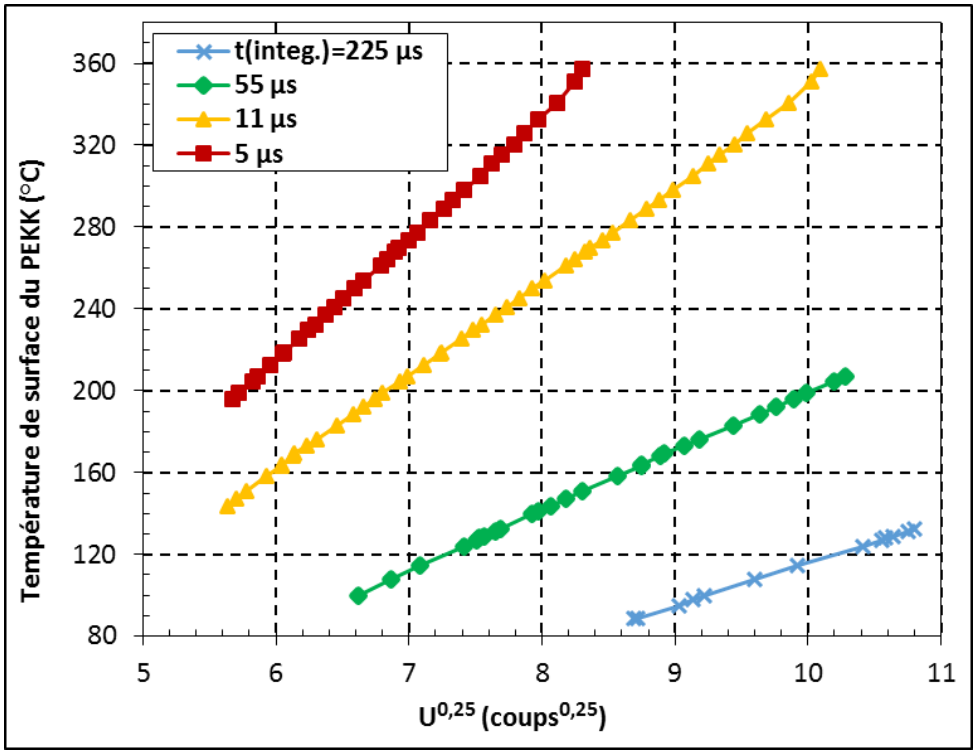


FIGURE 2.17 – Graphique représentant la calibration de la caméra IR donnant la correspondance entre la température du PEKK et la tension mesurée par les capteurs de la caméra IR, à la puissance 1/4 (en coups$^{1/4}$).

Coefficients pour $T = a \times U^{1/4} + b$			
Temps d'intégration (µs)	**a**	**b**	**R²**
225	20,6	-90,8	0,9996
55	29,1	-90,9	0,9996
11	46,3	-116,8	0,9995
5	59,7	-143,7	0,9993

Tableau 2.4 – Identification des paramètres de calibration de la caméra permettant de convertir la tension des capteurs (en coups) en une température (en °C), pour quatre temps d'intégration donnés.

Grâce à l'utilisation simultanée des quatre temps d'intégration 225, 55, 11 et 5 µs, les températures sont directement mesurables de 90 à 360°C. Les mesures expérimentales en utilisant le banc instrumenté sont maintenant réalisables et ne nécessitent plus la connaissance de l'émissivité de l'objet, ni des propriétés optiques de la fenêtre et de l'objectif.

2.4 Mesures expérimentales du refroidissement de filaments

Cette partie traite de l'utilisation du banc expérimental pour mesurer la température du filament en polymère à l'aide de l'instrumentation et pendant l'impression des pièces.

2.4.1 Mise au point du protocole d'impression

Géométrie imprimée

L'étude des phénomènes thermiques du procédé FFF est effectuée. La géométrie choisie est un mur vertical. Ce mur est uniquement composé d'un cordon dans l'épaisseur en raison de la configuration de l'utilisation de la caméra IR, qui ne mesure que des températures de surface. Par ailleurs, cela permet de commencer par une géométrie simple. De plus, pour un mur composé de plusieurs cordons dans l'épaisseur, il y aurait alors un mouvement selon l'axe Y pendant l'impression, ce qui perturberait la focalisation effectuée sur la pièce.

La géométrie de la pièce imprimée, visible sur la Figure 2.18, est formée de 50 cordons dans la hauteur. Comme expliqué précédemment, le diamètre de buse utilisé est de $\phi_{\text{buse}} = 1$ mm, afin d'augmenter la taille de cordons pour faciliter la mesure de température avec l'instrumentation IR. Pour définir la hauteur L_z et la largeur L_y de la section des cordons, les paramètres de références chez les utilisateurs d'imprimantes 3D sont de considérer $L_y = 1,2 \times \phi_{\text{buse}} = 1,2$ mm et $L_z = 0,8 \times \phi_{\text{buse}} = 0,8$ mm. Avec ces paramètres testés, de nombreux défauts sont apparus dans la régularité de la dépose du cordon. Pour pallier ce problème, le paramètre "multiplicateur d'extrusion" est réglé sur 2 au lieu de 1, signifiant qu'il y a deux fois plus de matière extrudée, pour la même hauteur de cordon $L_z = 0,8$ mm. Ce changement mène alors à une largeur de cordon de $L_y \approx 2,4$ mm (en considérant que la partie arrondie des coins de la section du cordon garde le même rapport d'aspect).

Les dimensions de la pièce imprimée sont de 40 mm en hauteur, 40 mm en largeur et une épaisseur qui varie entre 2 et 3 mm en fonction des impressions. Un manque de matière est observé sur l'une des extrémités de la pièce (voir Figure 2.18 (b)). Ce défaut correspond à un mauvais amorçage de l'extrusion, non régulier sur les premiers instants. Pour résoudre ce problème, le polymère est généralement rétracté dans l'extrudeur pendant les déplacements sans extrusion. Mais même avec une rétractation

imposée (voir les paramètres dans la Section 2.4.1), le phénomène continue à apparaître. La mesure est donc réalisée uniquement sur l'autre extrémité de la pièce, sur une zone qui est en régime établi, en veillant à respecter une distance de plus d'une dizaine de mm avec cette deuxième extrémité, pour éviter un effet de bord.

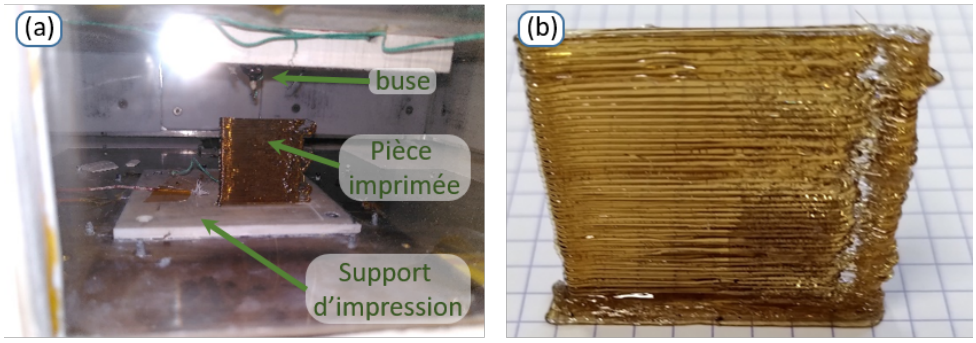


FIGURE 2.18 – Photographies de (a) fin d'impression d'une pièce, toujours à l'intérieur de l'enceinte thermique et (b) pièce imprimée en PEKK 6004 formant un mur.

Découpage de la pièce en couches

Plusieurs logiciels de découpage (Cura®, Slic3r®, Simplify3D®) de la géométrie 3D en couches et en langage Gcode sont testés et c'est le logiciel Simplify3D® qui est retenu pour sa facilité d'utilisation et pour son interface plus élaborée concernant le choix des paramètres. Avec le matériau ABS, plusieurs types de structures sont testés, en jouant sur la géométrie de base et sur le facteur de surextrusion ayant abouti au choix de géométrie du mur avec un cordon dans l'épaisseur.

Le logiciel permet de découper la pièce CAO en couches en créant un fichier de trajectoires, lisible par le micro-logiciel de l'imprimante 3D. Ce fichier de trajectoires est écrit en langage Gcode, spécifique à l'utilisation des imprimantes 3D ou des machines-outils. La Figure 2.19 illustre la pièce positionnée sur la surface d'impression, et l'aspect visuel théorique après découpage en couche.

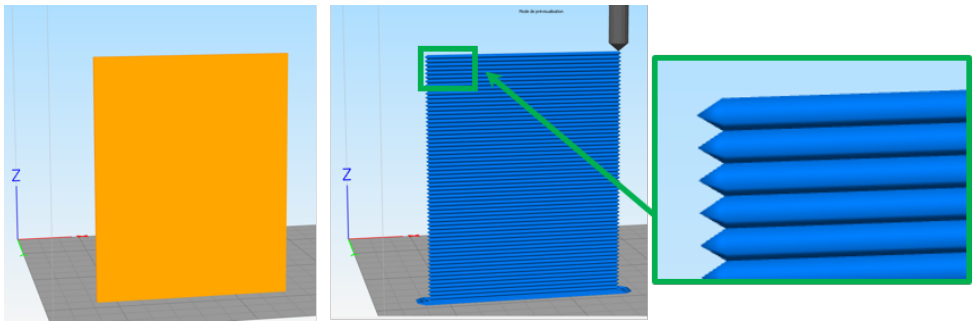


FIGURE 2.19 – Schéma représentant la pièce à imprimer avec le logiciel Simplify3D, et la visualisation du découpage en couches.

Les paramètres de découpage de la géométrie provenant du fichier CAO en trajectoires, exprimée en langage GCODE, sont donnés dans l'Annexe D.

Pour l'impression de PEKK, la vitesse d'avancée de buse est choisie à 8 mm/s. Pour des températures d'extrusion à 360°C, de plateau à 140°C et du souffleur d'air à 180°C, le ratio de surextrusion est imposé à 2 afin de réaliser des pièces complètes.

2.4.2 Protocole de mesure de température

Mesure avec la caméra IR

Comme expliqué dans la Section 2.3.1, le polymère émet un flux radiatif vers la caméra IR, positionnée dans une direction normale au cordon, en traversant la fenêtre en CaF_2.

Les mesures sont réalisées avec l'objectif microscopique avec les quatre temps d'intégration mentionnés dans le Tableau 2.3. Pour les mesures sur le PEKK 6004, les températures du cordon mesurées avec la caméra varient généralement entre 340°C et 140°C en refroidissement. Toutefois, le temps d'intégration de 11 µs est spécifiquement utilisé pour post-traiter la mesure de température du cordon, en raison de sa large plage de mesure de température entre 150 et 350°C. Les températures inférieures à celle de transition vitreuse sont moins intéressantes dans ce travail, car l'adhésion ne peut plus s'y développer.

La température est extraite en calculant la moyenne sur une zone verticale égale à la moitié de la hauteur du cordon, soit 0,4 mm. L'objectif microscopique ayant une résolution de 0,03 mm/pixels, cette zone correspond à un segment vertical de 1x13 pixels. Cette méthode permet d'éviter l'influence néfaste d'un pixel défectueux, qui indiquerait une mesure différente.

Au cours de la dépose, la hauteur de la section du cordon sera légèrement supérieure à la hauteur de couche programmée, dû au ratio de surextrusion supérieur à 1 imposé pour le PEKK. Lorsque la couche suivante est imprimée, l'apport de matière vient écraser le cordon, ce qui tend à lui redonner la hauteur de couche initialement paramétrée dans le fichier de trajectoire GCODE. La mesure est alors intégrée sur un segment pour obtenir la température moyenne du cordon. La position de ce segment est ajustée pendant l'impression pour prendre en compte l'effet de gonflement.

Un gradient de température est présent selon l'axe vertical de la section du cordon lors de l'extrusion, il est donc choisi d'effectuer la mesure sur la partie supérieure du

cordon pendant l'extrusion. Cette dernière correspond dans la plupart des cas à la zone la plus chaude détectée. En raison de l'écrasement du cordon suivant sur le précédent, la zone de mesure est alors déplacée, pour continuer de mesurer la température du même cordon. Ce deuxième segment de mesure est positionné sur la partie inférieure du cordon. Cette méthodologie de prise de température avec la caméra IR est illustrée sur la Figure 2.20.

En d'autres termes, la température est d'abord extraite à partir des mesures effectuées sur le premier segment (Ligne 1 sur la Figure 2.20), jusqu'à ce qu'elle soit égale à la température du second segment (Ligne 2), à t=6 s sur l'exemple. Ensuite, pour tout le reste du refroidissement, la mesure est uniquement extraite depuis le second segment, étant donné qu'après le dépôt du cordon suivant par-dessus, le cordon étudié reste fixe sur la vidéo.

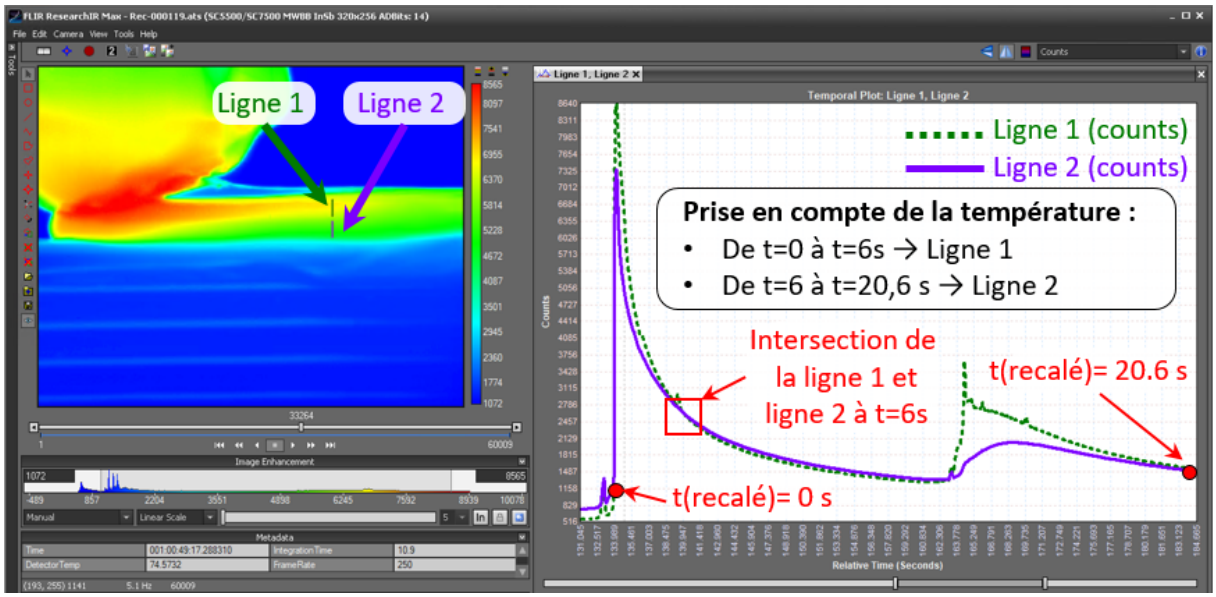


FIGURE 2.20 – (À gauche) thermographie à un instant donnée et (à droite) représentation de la moyenne de température sur les deux lignes, en fonction du temps

Mesure avec les thermocouples

Diverses températures sont mesurées pendant les expérimentations. D'abord, deux thermocouples de contrôle sont réservés pour vérifier la température de la buse, et la température du plateau en MACOR.

Ensuite, la température de l'enceinte est mesurée en différents points. Des difficultés expérimentales sont apparues par rapport au positionnement des thermocouples. Étant donné qu'au début de l'impression, la hauteur de l'enceinte est très faible (quelques millimètres), les thermocouples initialement laissés libres dans l'enceinte se re-

trouvent en contact avec le plateau, modifiant ainsi leur positionnement d'une expérimentation à l'autre. Seuls les thermocouples situés à la hauteur de la buse ne seront pas impactés par le déplacement initial de l'enceinte. La contrepartie du positionnement de ces thermocouples est qu'ils ne sont pas au plus proche de la pièce imprimée. Ainsi, deux thermocouples sont principalement utilisés lors des expérimentations, le premier donne la température d'une zone éloignée de l'extrudeur (environ 100 mm de la buse) et le second, celle dans une zone proche (environ 10 mm de la buse), comme illustré sur la Figure 2.21.

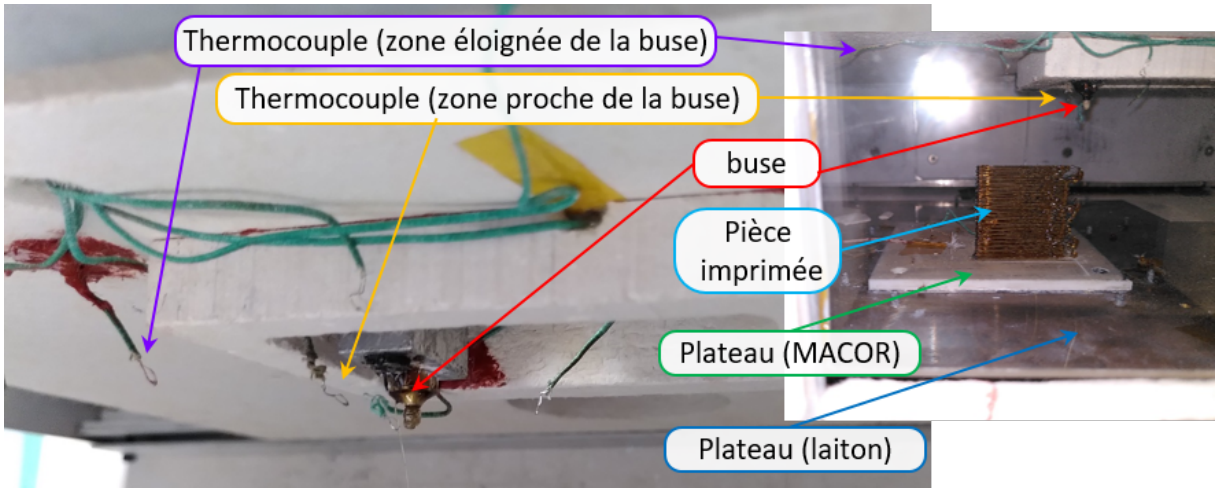


Figure 2.21 – Photographie montrant les différents éléments du banc expérimental et donnant le positionnement des thermocouples.

Des effets cycliques de montées et descentes en température sont observés avec ces deux thermocouples (cf. Figure 2.22). L'effet est plus prononcé pour celui situé dans la zone proche de la buse. La période de ces cycles correspond exactement au temps entre l'extrusion de deux couches. La buse semble chauffer localement l'air autour d'elle-même. Cet air plus chaud est emmené lors du déplacement de la buse, provoquant alors ces effets cycliques. Le thermocouple est ainsi impacté par cet air plus chaud, et ce phénomène doit très certainement influencer la température de la pièce.

Ce phénomène est également observé dans la situation où aucune matière n'est extrudée, sans pièce dans l'enceinte et avec des trajectoires de buse identiques. Il ne peut donc pas y avoir de phénomène de rayonnement émis par le polymère imprimé pour cette expérience. Les cycles de température mesurés sont alors caractérisés par une amplitude moins importante. Cette mesure permet de supposer que ce phénomène ne serait pas juste un effet de rayonnement de la pièce émis sur le thermocouple, mais un effet mixte de convection avec l'air et d'échange par rayonnement avec l'environnement.

L'échange thermique, par convection et rayonnement, de la pièce imprimée avec

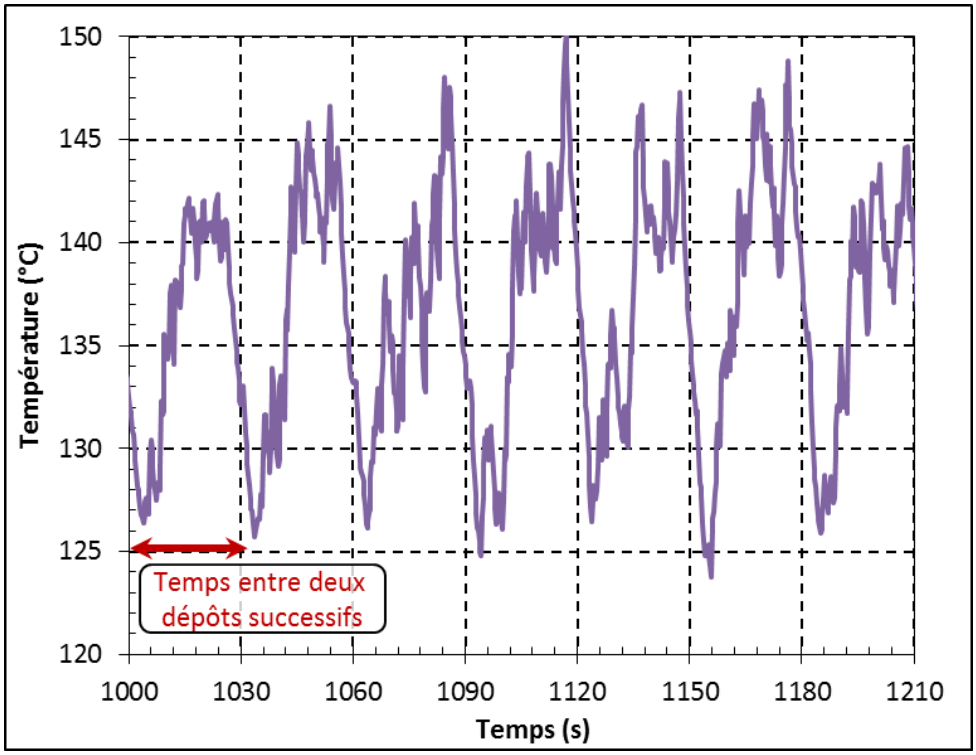


FIGURE 2.22 – Température en fonction du temps d'un thermocouple placé à proximité de la buse, pour la pièce C dont les paramètres seront donnés dans le Tableau 2.5.

l'air de l'enceinte jouant un rôle non-négligeable dans le refroidissement des cordons, ces phénomènes cycliques sont à prendre en considération dans la simulation du refroidissement des cordons. Ici, l'amplitude enregistrée varie globalement de 130 à 145°C, ce qui peut considérablement impacter l'échange avec l'environnement.

2.4.3 Analyse qualitative sur des pièces en ABS

La méthodologie expérimentale est mise en œuvre avec la fabrication de trente pièces en ABS (voir Figure 2.23). Ce matériau est plus facile à imprimer en raison de ses températures de mise en œuvre plus faibles ($T_{\text{extrusion}} = 285°C$, $T_{\text{chambre}} = 95°C$, $T_{\text{plateau}} = 100°C$). L'ABS provient du fournisseur VERBATIM® [114]. La fabrication de ces pièces permet de calibrer l'imprimante 3D en termes de déplacements sur les 3 axes et d'optimiser le flux de matière à extruder pour la buse de 1 mm de diamètre (débit de matière, rétractation du filament).

La Figure 2.24 présente les mesures réalisées par la caméra IR avec l'objectif macroscopique. L'émissivité prise en compte pour l'ABS est de $\varepsilon = 0,91$ [115]. Chaque filament déposé peut être identifié. Le gradient de température sur la direction horizontale est considérablement inférieur à celui selon la direction verticale. Par conséquent, le flux thermique conductif horizontal peut être négligé face au flux vertical.

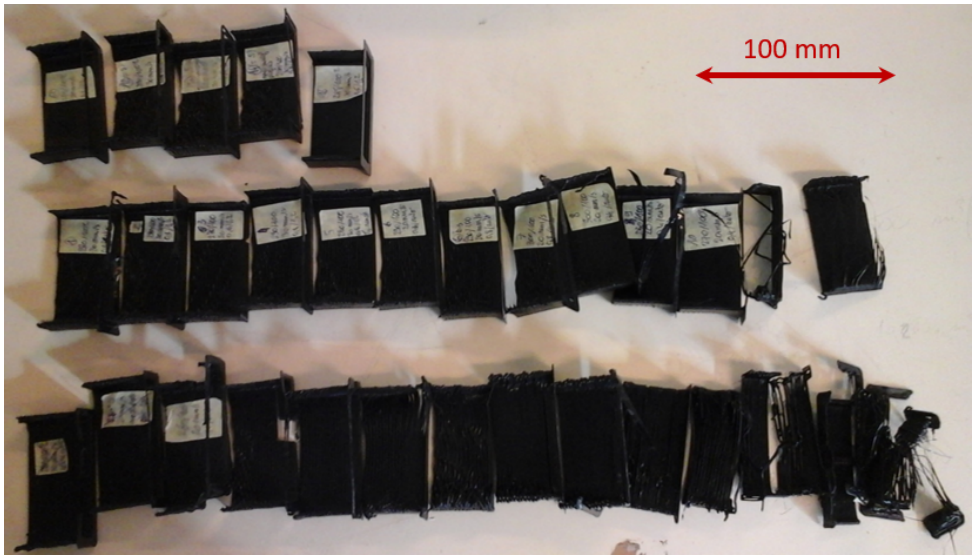


FIGURE 2.23 – Pièces en ABS imprimées pour calibrer l'imprimante 3D.

Cette observation vient appuyer l'hypothèse de la modélisation 3D vers 2D (cf. Section 3.2.2).

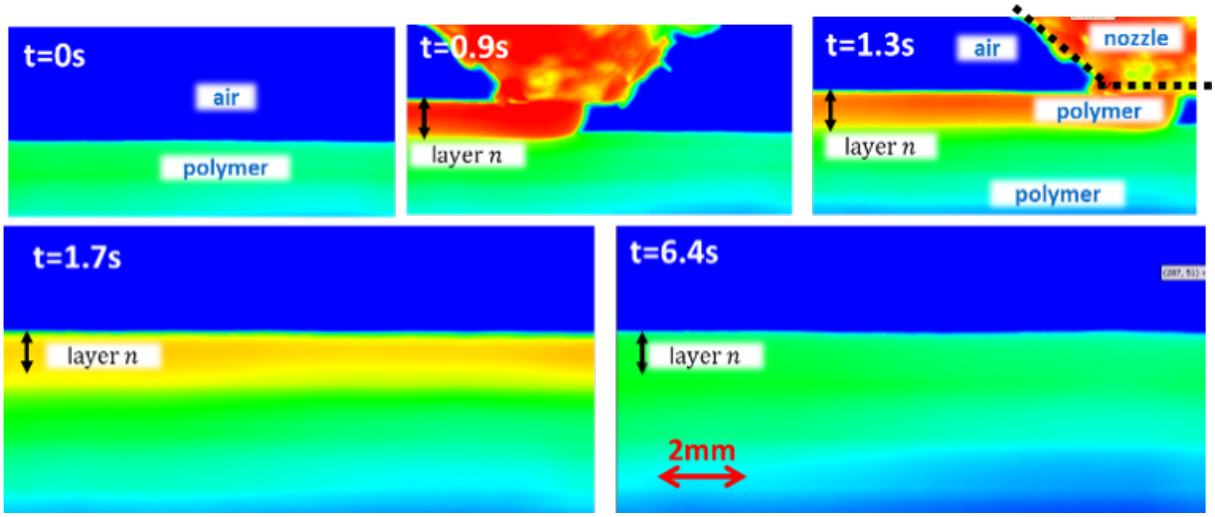


FIGURE 2.24 – Analyse qualitative des données de la caméra IR sur une pièce en ABS. L'échelle de température est absente car l'émissivité de l'ABS n'a pas été mesurée dans cette pré-étude.

2.4.4 Analyse quantitative : refroidissement de pièces en PEKK

Plusieurs pièces en PEKK 6004 sont fabriquées. Les paramètres les plus importants sont reportés dans le Tableau 2.5. Pour la pièce F, la buse et la sonde PT100 de régulation ont dû être changées. Le thermocouple de contrôle de la buse indiquant une température de 366°C (au lieu de 360°C pour la sonde PT100), la température imposée est donc diminuée de 6°C afin de rester comparable aux autres pièces.

Pièce	$T_{\textbf{buse}}$	$T_{\textbf{plateau}}$	$T_{\text{souffleur}}$	**Temps entre 2 cordons**
A	360°C	140°C	180°C	$\approx$ 25 s
B	360°C	140°C	180°C	$\approx$ 25 s
C	360°C	140°C	180°C	30 s
D	360°C	140°C	100°C	30 s
E	360°C	140°C	180°C	15 s
F	354°C	100°C	100°C	30 s

Tableau 2.5 – Paramètres imposés pour la fabrication de pièces en PEKK 6004.

Des exemples de clichés extraits de la vidéo de la caméra IR sont montrés sur la Figure 2.25, pour l'impression de la pièce C. Sur les images à t = 2 ; 2,5 ; 3,0 et 33,0 secondes, les couches précédentes sont très bien délimitées avec une ligne horizontale plus chaude (en bleu clair sur la figure). Ce marquage n'est visible que lorsque la buse est proche du champ de mesure et pourrait être dû au rayonnement émis par la buse qui se réfléchirait sur une partie des cordons. Ce signal est assimilé à un artefact de mesure, dû à la section arrondie du cordon, car si le filament était véritablement chauffé par le rayonnement de la buse, cette chaleur se diffuserait alors rapidement dans le reste du cordon, dans la direction verticale.

Sur la partie du cordon post-extrusion, les thermographies indiquent une température non-homogène avec un phénomène de sillage horizontal.

Le refroidissement du PEKK 6004 (Figure 2.25) est différent de celui pour l'ABS (Figure 2.24). Pour l'ABS, la largeur de cordon imposé fait 1,25 mm, contre 2,4 mm pour le PEKK, modifiant considérablement la surface d'échange par conduction. Les températures imposées pour la buse et le plateau sont respectivement 285 et 100°C pour l'ABS et 360 et 140°C pour le PEKK. En plus de cela, le souffleur n'est pas utilisé pour l'ABS, contrairement au PEKK où de l'air chauffé à 180°C est injecté dans l'enceinte pendant l'impression. Pour l'ABS, l'air de l'enceinte est tout de même chauffé grâce au plateau et atteint une température mesurée par les thermocouples d'environ 95°C. Ces conditions mènent à des phénomènes d'échanges par conduction, convection et rayonnement différents pour les impressions faites avec les deux matériaux.

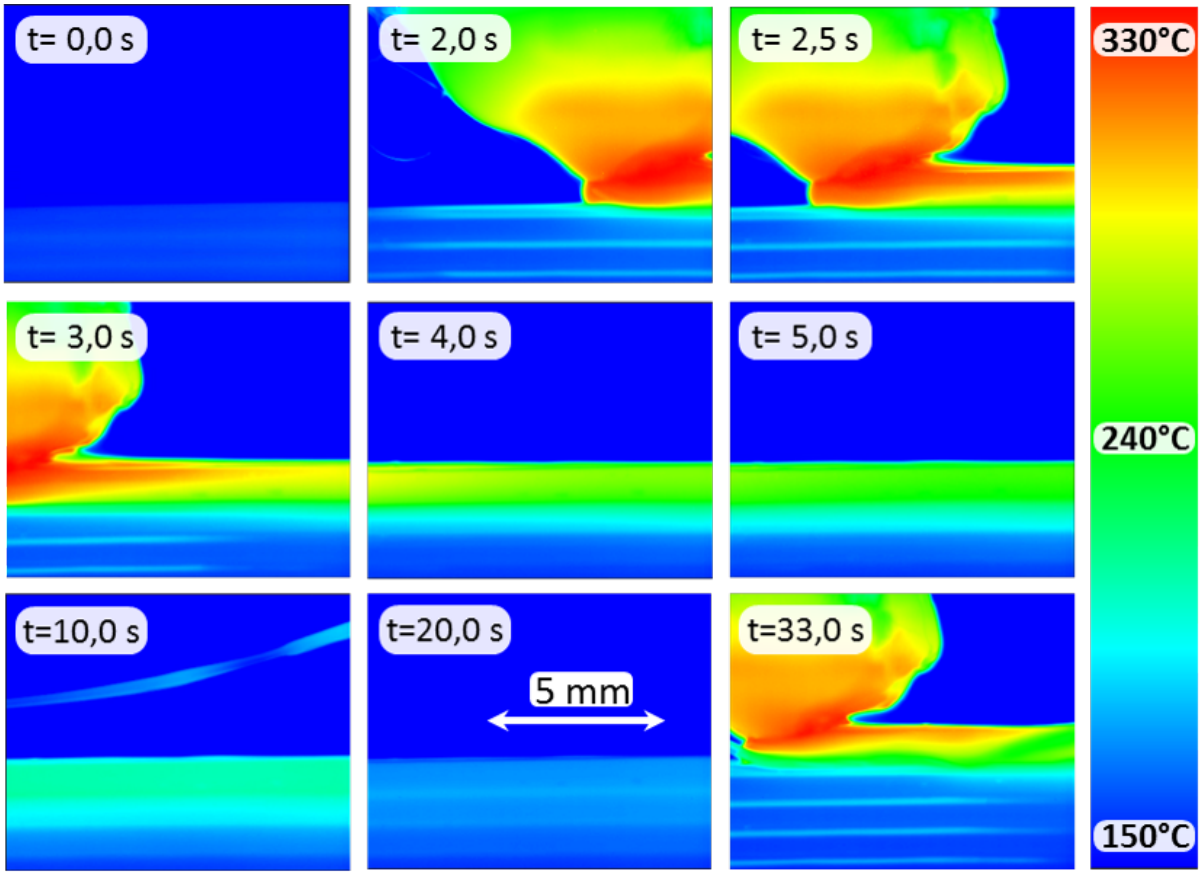


FIGURE 2.25 – Photographies extraites des données de la caméra IR (impression des couches 44 et 45 de la pièce C), montrant l'extrusion de cordon de PEKK 6004, avec l'avancement de la buse de droite à gauche.

Refroidissement des cordons

La Figure 2.26 montre l'évolution temporelle de la température du 38ème cordon déposé, mesuré avec le protocole décrit dans la Section 2.4.2.

A l'instant initial, la mesure donnée par la caméra IR correspond à la température d'extrusion : $T_{\text{extr. mesurée}}$=335,7°C qui est inférieure à la température de buse imposée $T_{\text{buse imposée}}$=360°C. Cette diminution est liée au débit trop important associé aux paramètres d'impression : vitesse d'avancée de la buse de 8 mm/s pour imprimer une section de cordon de 2,5×0,8 mm. Le filament a un temps de passage trop court dans l'extrudeur pour atteindre la température de celui-ci. Ce phénomène est discuté davantage dans la section 2.4.4.

Après son extrusion, le filament refroidit d'une manière rapide de 336 à 174°C en 25 s. À t=25 secondes, un phénomène de réchauffage est observé. Il correspond au dépôt de la couche suivante par-dessus celui étudié, ce qui provoque un apport de chaleur par conduction. La température du cordon s'élève alors jusqu'à 211°C à 30 s,

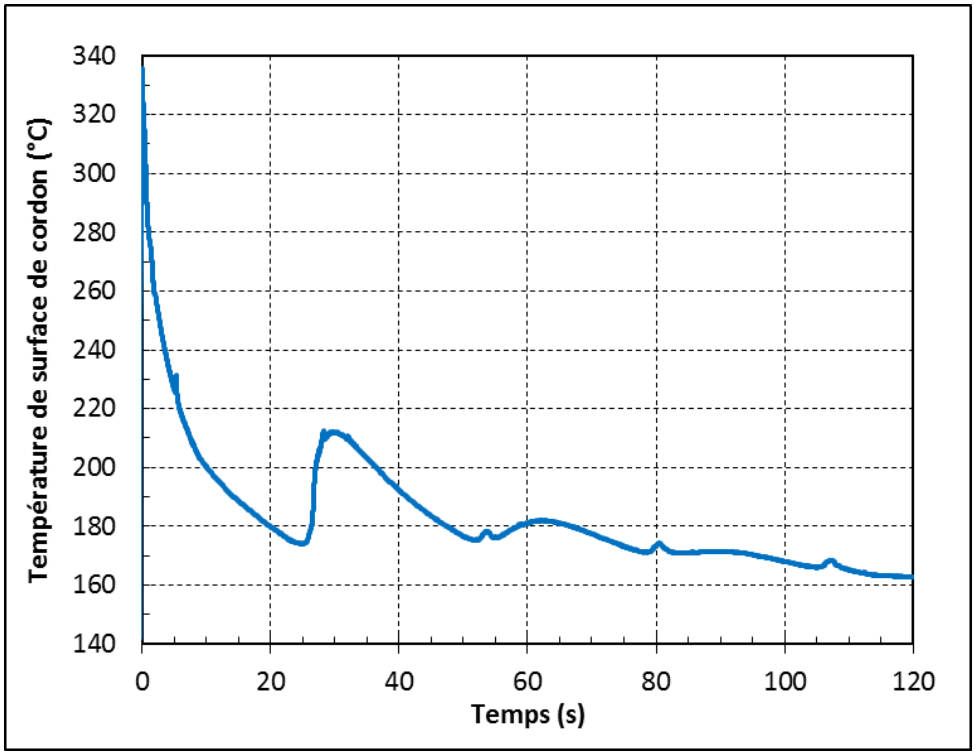


FIGURE 2.26 – Évolution de la température moyenne mesurée par la caméra IR pour la 38ème couche de pièce A.

avant de refroidir d'une manière plus lente que lors du premier refroidissement. Le même phénomène se déroule toute les 25 s, correspondant à chaque nouveau dépôt de cordon, avec une amplitude de plus en plus faible. Ce phénomène de réchauffage induit alors un refroidissement du cordon extrudé par conduction avec le cordon du dessous.

Des artefacts de mesures sont détectés à t = 55 et 80 et 110 s, correspondant au phénomène mentionné dans la Section 2.4.4. Ils sont dus au retour de la buse vers son positionnement initial, se déroulant pourtant à 15 mm plus haut que le cordon, et donc en dehors du champ de mesure de la caméra de 9,6×7,7 mm. Cependant, un phénomène de réflexion du flux radiatif émis par la buse, sur le polymère est détecté par la caméra IR, mais ne correspond pas à un chauffage réel du polymère.

Répétabilité

Les résultats des pièces A et B sont utilisés pour déterminer la répétabilité de la mesure avec la caméra IR. Les mesures de refroidissement des cordons sont données sur la Figure 2.27 en fonction des n° de couches déposées dans l'empilement. Ces données expérimentales sont issues de plusieurs vidéos.

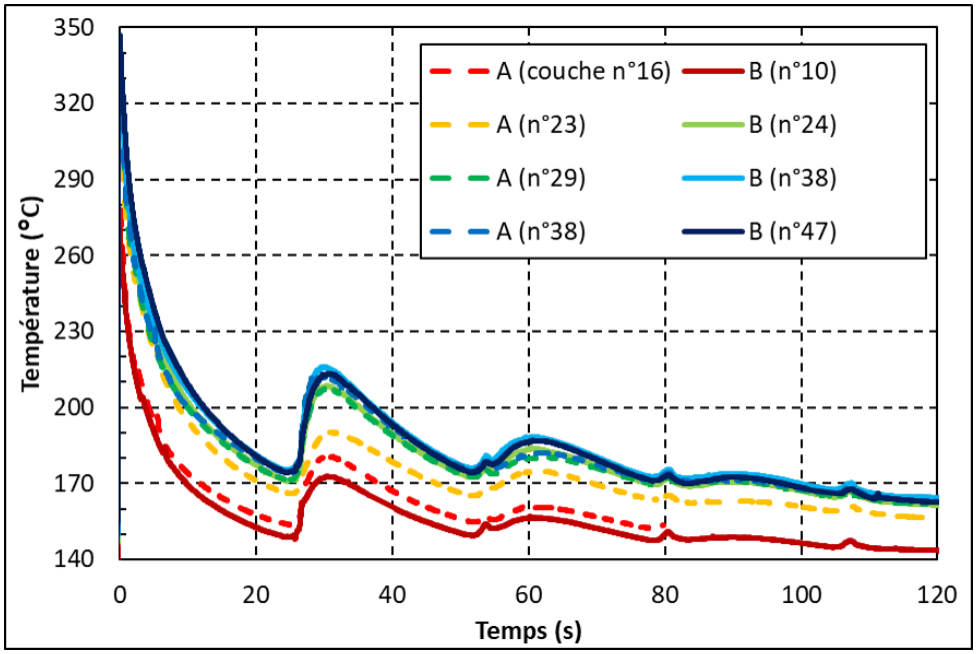


FIGURE 2.27 – Évolution de la température moyenne mesurée par caméra IR sur le bord du cordon des pièces A et B, en fonction du temps et du n° de couche.

La hauteur de mesure (identifiée avec le n° de couche sur la figure, la pièce imprimée disposant de 50 couches) influence l'évolution générale de température en fonction du temps. Les premières couches imprimées sont plus froides que les suivantes jusqu'à une certaine couche, qui sera nommée couche seuil, où l'évolution de température devient indépendante du n° de couche. La couche seuil est située entre la couche n°24 et 29 pour les pièces A et B. Ce phénomène est présent sur toutes les pièces imprimées en PEKK 6004.

A l'instant initial, la température d'extrusion mesurée par la caméra IR varie entre 327°C (couche 29 de la pièce A) et 347°C (couche n°47 de la pièce B). Cette différence de température diminue ensuite, et à partir de t = 9 s, la variabilité entre les couches n°29 et n°47 est de moins de 10°C. La méthodologie de mesure du refroidissement des cordons est donc validée grâce à la bonne répétabilité une fois la couche seuil dépassée.

L'origine de cette couche seuil est étudiée. Ce phénomène n'est pas dû au plateau, mais provient d'une pollution thermique causée par les rayonnements réfléchis à l'intérieur de l'enceinte sur la pièce imprimée (cf. échange (2) de la Figure 2.14). Ces rayonnements sont émis par les éléments chauds à l'intérieur de l'enceinte : le plateau, la buse et les parois à l'intérieur de l'enceinte. L'explication de l'origine de la couche seuil est mise en évidence d'une part avec l'étude du choc thermique entre le plateau et les premières couches imprimées, et d'autre part avec la mesure apportée par le pyromètre, différente de celle donnée par la caméra IR. Ces deux arguments sont développés ci-dessous.

Concernant l'influence du plateau, sa température est de 140°C, et donc bien plus basse que celle imposée pour la buse (T_{buse}=360°C). Cette différence de température implique un choc thermique lors du dépôt des premières couches, d'autant plus qu'un bon contact entre le support et la première couche est favorisé par l'écrasement de cette dernière. Toutefois, ce phénomène de choc thermique ne devrait être limité qu'aux premières couches, étant donné la faible conductivité thermique du polymère. Pour les couches suivantes, le plateau influe toujours sur le refroidissement, mais d'une manière de moins en moins importante au fur et à mesure de l'avancement de l'impression, dû à l'augmentation de l'épaisseur de polymère entre le plateau et le cordon extrudé. De plus, le plateau ne devrait pas influencer la température d'extrusion, mais seulement le refroidissement après celle-ci. La caméra IR dispose d'une fréquence de mesure très rapide (f=62,5 Hz), et devrait alors détecter la température d'extrusion avant que le choc thermique du cordon extrudé avec le plateau ne se déroule. Cette analyse écarte l'hypothèse qui expliquerait l'origine de la couche seuil comme étant due à l'influence du plateau.

Le pyromètre est utilisé pour mesurer la température du dessus du cordon (voir Figure 2.28). Il est placé sur le même volet métallique que l'extrudeur, ils se déplacent donc tous les deux en phase. Le point de mesure du pyromètre est situé sur la partie supérieure du cordon, à quelques millimètres de la buse. Le pyromètre n'a à ce jour pu être utilisé que sur la pièce D.

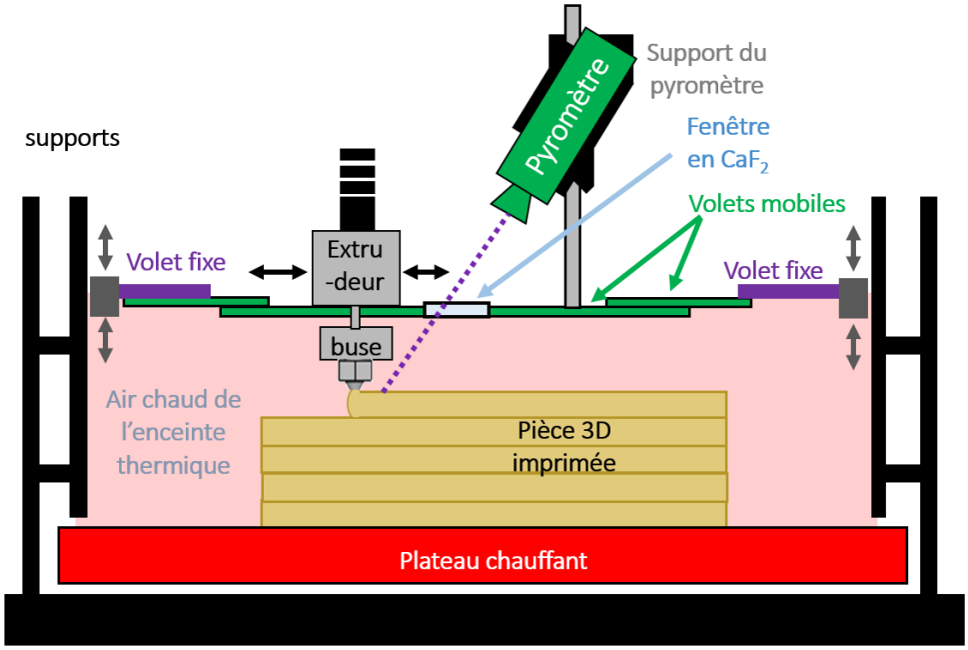


FIGURE 2.28 – Schéma du dispositif de mesure avec le pyromètre. Le pyromètre est attaché au référentiel de la buse et mesure la température de la surface supérieure du cordon.

Sur la Figure 2.29, les températures d'extrusion relevées expérimentalement en sor-

tie de buse sont données en fonction de la hauteur de couche. Les mesures sont effectuées avec la caméra IR pour les pièces A, B, C, D et E, et avec le pyromètre pour la pièce D. La mesure avec la caméra IR est différente de celle avec le pyromètre.

La température mesurée avec le pyromètre est globalement homogène, quelle que soit la hauteur dans la structure et est égale à 315±15°C. La dispersion peut être due aux difficultés expérimentales d'utilisation du pyromètre, nécessitant une bonne focalisation de son point de mesure, et une surface de cordon suffisamment plane, ce qui n'est pas tout le temps le cas. La température d'extrusion relevée avec le pyromètre est inférieure à la température d'extrusion mesurée avec la caméra IR de 340 °C car le point de mesure est éloigné de quelques millimètres de la buse. De plus, l'émissivité du PEKK n'est pas prise en compte dans cette mesure. Cependant, l'information qualitative apportée par le pyromètre montre que la hauteur de couche n'influe pas sur la température d'extrusion. Le pyromètre est beaucoup moins sensible aux pollutions radiatives de l'environnement car le spot est beaucoup plus petit que le champ de mesure de la caméra IR et en raison de son placement au-dessus du cordon à mesurer. Ces données montrent donc que l'origine de la couche seuil ne provient pas d'un phénomène physique, que la température du polymère ne varie pas de cette manière en fonction de la hauteur de couche et que les mesures situées en-dessous de la couche seuil ne sont pas exploitables.

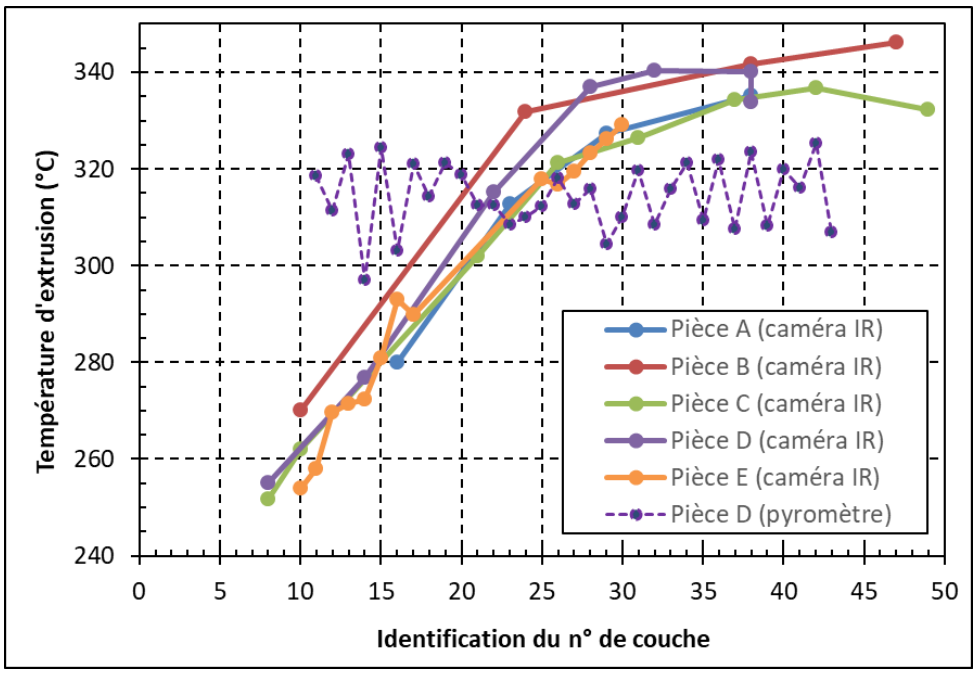


FIGURE 2.29 – Influence de la hauteur de mesure (identifiée par le numéro de couche) sur la température d'extrusion mesurée par la caméra IR et le pyromètre.

Par ailleurs, la Figure 2.29 permet également d'identifier une couche seuil, mentionnée avec les résultats de la Figure 2.27. La température d'extrusion mesurée par la

caméra IR n'est plus influencée par la hauteur à partir de la couche n°35. La couche seuil identifiée est plus haute que celle étudiée précédemment, mais elle ne considère que la température initiale. Il est donc plus judicieux d'identifier la couche seuil à partir des évolutions temporelles des refroidissements comme effectué précédemment. Par exemple, la couche n°29 de la pièce A ou la couche n°24 de la pièce B présentent un refroidissement indépendant de la hauteur de couche, même si une variabilité est relevée sur leurs températures initiales d'extrusion (cf. Figure 2.27).

La suite de cette étude se contentera donc d'étudier l'évolution de température du polymère une fois que la couche seuil aura été identifiée et dépassée dans la hauteur de mesure.

Influence des paramètres du procédé

En raison d'une quantité limitée de matériau brut à imprimer, et des priorisations qui ont été faites avec son utilisation, les seuls paramètres étudiés sont le temps entre deux dépôts successifs et la température de l'enceinte thermique.

La Figure 2.30 montre l'influence du temps entre deux dépôts de cordons sur l'évolution de température. La couche n°27 est considérée pour la pièce E étant donné qu'elle est la dernière à être mesurable, avant que la buse ne se soit bouchée à la couche n°31. De 0 à 15 secondes, la pièce C est refroidie plus brusquement que la pièce E. Ce phénomène provient du temps entre les deux dépôts de cordon qui est plus court pour la pièce E (15 s) que pour la pièce C (30 s), amenant chaque nouveau cordon à être déposé sur un substrat plus chaud. L'apport de chaleur dû à l'extrusion est ainsi plus fréquent pour la pièce E, le cordon n'a donc pas le temps de se refroidir avec l'environnement par convection/rayonnement et avec les cordons précédents par conduction autant que pour la pièce C.

La température de la buse est imposée à 360°C, confirmée par un thermocouple de contrôle positionné en contact avec la surface extérieure de la buse indiquant 358,6°C pour la pièce C et 358,2°C pour la pièce E. Par ailleurs, les températures d'extrusion mesurées avec la caméra IR sont bien inférieures, 329,3°C pour la pièce C, et 317,1°C pour la pièce E. Ces différences indiquent que le polymère n'a pas atteint la température de consigne imposée à l'intérieur de l'extrudeur, dû à un débit d'extrusion trop important. Le débit d'extrusion pour toutes les pièces en PEKK présentées est égal à $Q_{\text{vol.}} = v_{\text{impression}} \times L_y \times L_z = 8 \times 2,5 \times 0,8 = 16\ \text{mm}^3/\text{s}$, avec $v_{\text{impression}}$ la vitesse d'avancée de la buse.

Un phénomène similaire est mis en évidence dans la littérature. Go *et al.* [116]

étudient les échanges thermiques entre le matériau et l'extrudeur, dans la zone où le polymère est fluide, pour de l'ABS extrudé avec une température d'extrudeur imposée à 260°C. Lorsque le débit est trop important (supérieur à 8 mm^3/s), la température du polymère reste inférieure à celle imposée à l'extrudeur, et est répartie d'une manière hétérogène le long de son rayon. La valeur de débit pour les pièces en PEKK de 16 mm^3/s est donc élevée et pourrait expliquer l'écart entre la température d'extrusion imposée, et celle mesurée avec la caméra IR.

Pour la pièce C, la trajectoire imposée pour la buse est caractérisée par une pause sans extruder d'environ 20 secondes (contre 5 secondes pour la pièce E), le polymère a donc plus de temps pour atteindre la température de consigne imposée par le corps de chauffe de l'extrudeur, ce qui explique la température d'extrusion plus importante de 12,2°C par rapport à la pièce E.

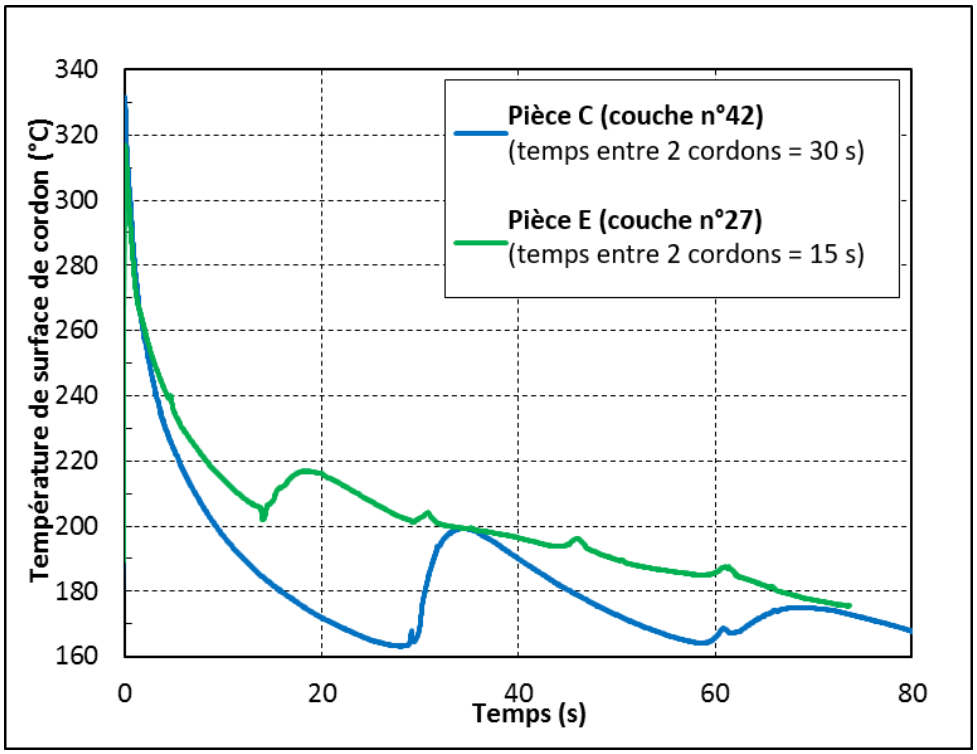


FIGURE 2.30 – Données expérimentales montrant l'influence du temps entre deux dépôts successifs de cordons sur le refroidissement du cordon imprimé.

La Figure 2.31 montre l'influence de la température de l'enceinte thermique sur l'évolution de température de surface du cordon. Les paramètres imposés et ceux mesurés avec les thermocouples de contrôle sont récapitulés dans le Tableau 2.6.

Températures imposées ou mesurées (°C)	**Pièce C**	**Pièce D**	**Pièce F**
T_{buse} imposée	360	360	360
T_{buse} mesurée	358,6	358,8	358,2
$T_{\text{plateau laiton}}$ imposée	140	140	100
$T_{\text{plateau MACOR}}$ mesurée	138,4	138,4	99,6
$T_{\text{souffleur air}}$ imposée	180	100	100
T_{enceinte} mesurée, zone éloignée du cordon	113,0	102,5	80,1
T_{enceinte} mesurée, zone proche du cordon	130 à 145	126 à 134	98 à 132

Tableau 2.6 – Paramètres d'impression imposés et mesurés avec les thermocouples, pour les pièces C, D et F. Pour la buse et le plateau, les valeurs mesurées sont moyennées sur toute la durée de l'impression. Pour les températures d'enceinte, les valeurs correspondent à l'impression des 10 dernières couches.

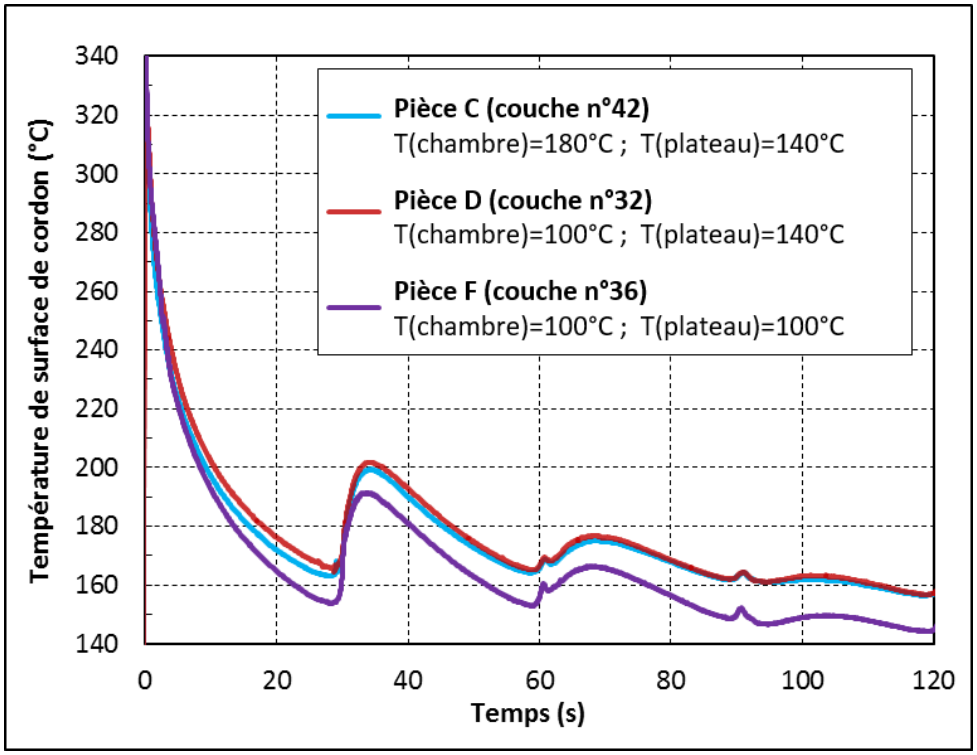


Figure 2.31 – Évolutions temporelles de la température des pièces en fonction de différentes configurations de chauffage de l'air de l'enceinte.

Même avec une température d'enceinte imposée avec 80°C de différence (température de consigne du souffleur d'air de 180°C pour la pièce C et de 100°C pour la pièce D), le refroidissement est presque identique pour les deux pièces (moins de 5°C de différence après t=7 s). Cela pourrait s'expliquer par le chauffage de l'air de l'enceinte, provenant à la fois du souffleur d'air et du plateau. Pour la zone éloignée du cordon, le souffleur d'air influence peu la température d'enceinte avec 113,0°C pour la pièce C et 102,5°C pour la pièce D dans une zone éloignée du cordon. En effet, ce souffleur d'air

dispose d'un flux d'air directionnel, orienté à environ 10 cm de la pièce. De plus, ce souffleur vient chauffer un volume d'air de plus en plus important au fur et à mesure que l'impression avance, étant donné que la hauteur de l'enceinte s'adapte à la hauteur de pièce. En revanche, le chauffage du plateau influence plus fortement la température de l'enceinte. En effet, lorsque la température de plateau passe de 140°C pour la pièce D à 100°C pour la pièce F, la température d'enceinte située dans une zone éloignée du cordon diminue de 22°C.

Des phénomènes de réchauffage locaux ont été identifiés dans la Section 2.4.2. En effet, lorsque la buse avance, il est très probable qu'elle emmène de l'air plus chaud. L'échange local par convection, avec une température d'enceinte plus chaude, à proximité des cordons pourrait alors expliquer cette faible différence entre les pièces C et D, pour l'évolution temporelle de température ainsi que pour la température d'enceinte de la zone proche du cordon.

Une différence apparaît entre la pièce C et la pièce F. D'abord, la température diminue plus rapidement entre 0 et 30 s pour la pièce F du fait de températures d'enceinte et de plateau plus faibles. Ensuite, la variation de température entre les pièces C et F tend à se stabiliser, avec une différence variant entre 10 et 15°C. Cette différence est plus faible que celle mesurée sur les températures d'enceinte de la zone proche du cordon, égale à environ 30°C. Ces différences restent délicates à expliquer étant donné que les thermocouples ne sont pas positionnés de la même manière entre les différentes pièces. En effet, il est particulièrement difficile de les utiliser avec la mobilité de l'enceinte thermique, avec une hauteur de chambre égale à quelques millimètres au début de l'impression.

D'un point de vue expérimental, différents types de refroidissements semblent donc avoir été identifiés, avec le refroidissement par conduction avec le cordon précédent ainsi que les échanges avec l'environnement (convection et rayonnement). Ainsi, ces phénomènes sont à considérer pour étudier l'histoire thermique du polymère.

2.5 Bilan de l'étude thermique expérimentale

Pour étudier la thermique du procédé FFF, un banc expérimental instrumenté a été conçu. A partir d'une imprimante commerciale, des modifications ont été apportées pour s'adapter à l'impression 3D des matériaux hautes performances nécessitant des températures plus hautes que pour les autres matériaux usuellement utilisés. Ainsi, la buse et le plateau ont été modifiés, et une enceinte thermique a été construite permettant d'atteindre les hautes températures requises.

La température du polymère a été mesurée avec la technique infrarouge et les autres températures (plateau, buse, environnement) avec des thermocouples. Un protocole expérimental a été développé pour mesurer la température à l'échelle du cordon, et pendant son impression. La température de l'enceinte du banc est pilotée davantage par le chauffage du plateau que par celui lié au souffleur d'air chaud.

Une campagne d'essai a été effectuée, donnant les résultats principaux suivants :

— **Mesure avec la caméra IR :** la mesure devient fiable uniquement après une certaine hauteur de couche dans la structure. Au-delà de cette couche seuil, il y a une très bonne répétabilité des mesures. Ce phénomène provient de réflexions des éléments à l'intérieur de l'enceinte sur la pièce, provoquées par la buse, le plateau et les parois de l'enceinte.

— **Phénomène thermique identifié :** le cordon est réchauffé par la dépose du cordon suivant.

— **Température de l'enceinte et effet de réchauffage local de la buse :** une zone d'air plus chaud est présente autour de la buse. Lors du déplacement de la buse, les cordons sont ainsi affectés par ce mouvement d'air. Ce phénomène est favorisé lorsque la différence entre la température de l'enceinte et celle de la buse augmente.

Chapitre 3

Modélisation thermique du procédé FFF

Ce chapitre est dédié à l'étude numérique de la thermique du procédé FFF, à l'échelle du filament. Pour étudier l'adhésion entre les filaments, il est nécessaire de connaître la température d'interface. Une mesure de cette température d'interface est très délicate à effectuer sans qu'elle ne soit intrusive. Un modèle numérique permet de remédier à cette problématique et d'identifier la température d'interface en fonction des paramètres associés au procédé. Par ailleurs, un modèle numérique permet de réaliser des études paramétriques qui seraient longues et coûteuses expérimentalement.

Pour modéliser et simuler la thermique du procédé FFF, il est nécessaire de connaître les paramètres d'entrée. Ces paramètres sont de différentes natures : i) ceux qui dépendent du procédé, comme les températures de consignes, ii) les paramètres géométriques du filament, iii) les paramètres physiques relatifs aux échanges thermiques et iv) les propriétés thermiques du matériau.

Afin de valider ce modèle, une confrontation avec les données expérimentales provenant du banc instrumenté permet d'identifier la valeur du coefficient d'échange convectif et radiatif, qui est ensuite utilisé sur toutes les autres simulations. De plus, une campagne de caractérisation des propriétés thermiques est effectuée, avec une prise en compte de leur thermodépendance.

Une étude paramétrique est alors réalisée et permet de quantifier l'influence des paramètres sur l'évolution de température à l'interface de deux cordons.

3.1 Caractérisation des propriétés thermiques du PEKK 6004

Les propriétés thermiques sont caractérisées dans l'objectif de simuler les transferts thermiques par conduction dans le procédé de fabrication additive FFF. L'influence de la température sur l'évolution des propriétés est étudiée. Les propriétés thermiques caractérisées sont la masse volumique, la chaleur spécifique et la conductivité thermique.

Pour déterminer la masse volumique en fonction de la température, plusieurs méthodes sont utilisées :

— A l'état vitreux ($T < T_g$) : la masse volumique de référence considérée à température ambiante est obtenue avec la méthode de la double pesée et son évolution avec la température est obtenue en déterminant le coefficient de dilatation thermique avec un dilatomètre linéaire.

— A l'état caoutchoutique ($T > T_g$) : la déformation de l'échantillon rend la mesure avec le dilatomètre impossible. L'évolution de la masse volumique est mesurée avec le dispositif PvT-XT.

La chaleur spécifique est déterminée avec la méthode DSC. Enfin, la conductivité thermique est déterminée par la méthode de la plaque chaude gardée.

3.1.1 Masse volumique à l'état vitreux (T<Tg)

Dispositif de la double pesée

Le principe de la double pesée repose sur le phénomène de la poussée d'Archimède. A l'aide d'une balance METTLER® TOLEDO AG245 (précision à 0,01 mg), deux mesures de masses sont réalisées. La première est la mesure de la masse de l'échantillon dans l'air. La seconde est la mesure de la masse du volume de liquide de référence déplacé, lorsque l'échantillon est immergé.

L'éthanol est utilisé comme liquide de référence, sa masse volumique à 23°C est de $\rho = 786,8$ kg/m^3. La masse volumique de l'échantillon peut être obtenue à l'aide de la formule :

$$\rho_{\text{éch}} = m_{\text{éch/ air}} \times \frac{\rho_{\text{éthanol}} - \rho_{\text{air}}}{m_{\text{éch /air}} - m_{\text{éch / éthanol}}} + \rho_{\text{air}} \tag{3.1}$$

Avec $\rho_{\text{éch}}$, $\rho_{\text{éthanol}}$, ρ_{air}, les masses volumiques de l'échantillon, de l'éthanol et de l'air

respectivement ; $m_{\text{éch/air}}$ la masse de l'échantillon mesurée dans l'air et $m_{\text{éch/ethanol}}$ la masse de l'échantillon mesurée lorsqu'il est immergé dans l'éthanol.

Dispositif : dilatomètre

Le dilatomètre L75HS500LT de Linséis® est utilisé afin de déterminer le coefficient de dilatation thermique linéique. Le cycle thermique choisi est un chauffage à 2 °C/min de 30 à 180°C. Les échantillons utilisés sont des cylindres de 8 mm de diamètre et environ 12 mm de hauteur. La hauteur initiale $h(T_0)$ est précisément mesurée avant le positionnement de l'échantillon dans le dilatomètre, afin de calculer la déformation de l'échantillon au cours du temps.

Le capteur de déplacement enregistre la hauteur de l'échantillon, $h(T)$ en fonction de la température. Le coefficient de dilatation thermique linéique $CTE_{\text{linéique}}$ est ensuite donné par : $CTE_{\text{linéique}}(T) = (1/h) \times (dh/dT)$ qui est simplifié en $CTE_{\text{linéique}}(T) = (h(T) - h(T_0))/(h(T_0) \times (T - T_0))$, avec h_T et $h_{(T_0)}$ les hauteurs des échantillons à une température donnée T et à la température initiale T_0.

En considérant l'isotropie des matériaux polymères purs, le coefficient de dilatation thermique volumique est égal au triple du coefficient de dilatation thermique linéique : $CTE_{\text{volumique}}(T) = 3 \times CTE_{\text{linéique}}(T)$

La masse volumique est ensuite obtenue :

$$\rho(T) = \frac{\rho\left(T_{ref}\right)}{1 + CTE_{volumique} \cdot \left(T - T_{ref}\right)} \tag{3.2}$$

Avec ρ la masse volumique, $CTE_{\text{volumique}}$ le coefficient de dilatation thermique volumique, T la température et T_{ref} la température de référence.

Résultats

Pour des échantillons de PEKK amorphe préalablement injectés, avec le même protocole que la Section 2.2.1, la mesure de la double pesée donne une masse volumique de $\rho = 1267,7 \pm 8,0$ kg/m^3 à 21,5°C, moyennée sur 5 échantillons d'environ 1 g. Ce résultat est conforme à la fiche technique du PEKK 6000 qui indique la valeur de 1270 kg/m^3 à 23°C [112].

Concernant les résultats de dilatométrie, les mesures au-dessus de la transition vitreuse, à l'état caoutchoutique, ne sont pas exploitables car l'échantillon gonfle et se

déforme de manière irréversible. L'évolution de la déformation $\Delta h/h_0$ en fonction de la température est donnée sur la figure 3.1 moyennée sur deux échantillons, avec des barres d'erreurs correspondant à l'écart-type. Le coefficient de dilatation thermique linéique est identifié à partir des mesures de 50 à 140°C et vaut $CTE_{\text{linéique}} = 5,72 \times 10^{-5}$ K^{-1}. Le coefficient de dilatation thermique volumique peut alors être calculé et vaut $CTE_{\text{volumique}} = 1,72 \cdot 10^{-4} \pm 1,34 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}.

En utilisant l'Équation 3.2, une extrapolation de la masse volumique du PEKK 6004 amorphe à l'état vitreux est alors proposée pour T<T_g :

$$\rho = -0,211 \times T(^\circ C) + 1272,0 \; kg/m^3 \tag{3.3}$$

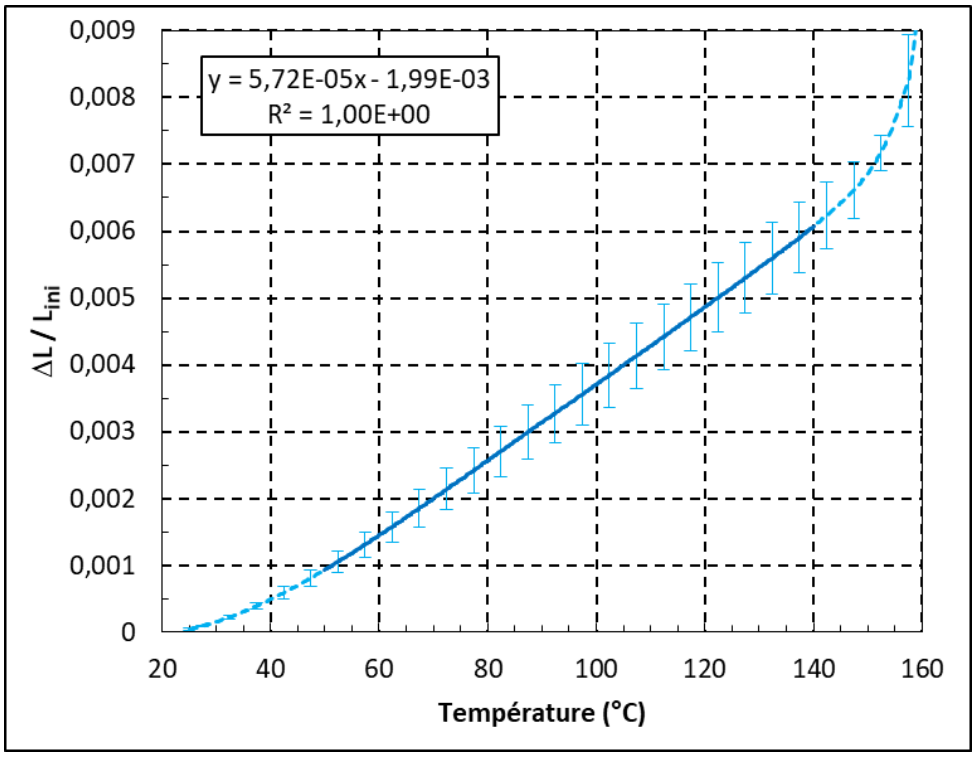


FIGURE 3.1 – Mesures de dilatométrie. Déformation en fonction de la température pour du PEKK 6004 amorphe vitreux.

3.1.2 Masse volumique à l'état caoutchoutique (T>Tg)

Dispositif

Le PvT-XT est un dilatomètre volumique à piston, développé au LTeN [48]. Il est représenté sur la Figure 3.2. Ce banc d'essai permet de caractériser les variations de volume au cours d'un cycle thermique et sous une pression imposée. Les échantillons testés font 8mm de diamètre pour environ 16mm de hauteur.

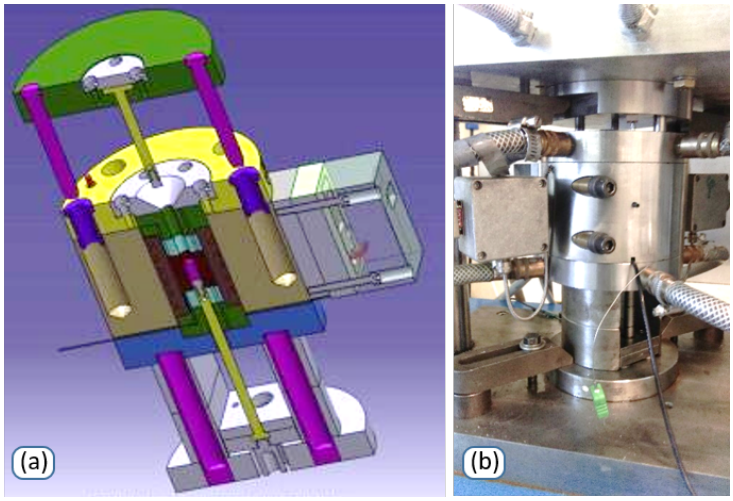


FIGURE 3.2 – Description du dispositif PvT-XT, avec (a) plan CAO [48] et (b) photographie en mode fermé.

Un cycle thermique de type chauffage - palier isotherme - refroidissement est imposé. Le volume spécifique est mesuré pendant le refroidissement, et se retrouve impacté par la dilatation thermique, ainsi que par le retrait dimensionnel dû à la cristallisation. Il est nécessaire de décorréler les deux effets, la dilatation et le retrait de la cristallisation. Le modèle classique de Tait [48, 117–119] est utilisé et prédit l'expression du volume spécifique à partir de 7 coefficients, de la température et de la pression :

$$\begin{aligned} v(T,p) &= v_0(T) \cdot \left(1 - C \times \left(1 + \tfrac{p}{B(T)}\right)\right) \\ v_0(T) &= b_1 + b_2 \times (T - b_5) \\ B(T) &= b_3 \times \exp\left(-b_4 \times (T - b_5)\right) \\ T_{\text{transition}} &= b_5 + b_6 \times p \end{aligned} \tag{3.4}$$

Avec $v(T,p)$ le volume spécifique en fonction de la température et de la pression, $v_0(T)$ le volume spécifique à pression ambiante, C une constante égale à 0.0894, p la pression, B(T) une fonction donnée, $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$ les paramètres du modèle de Tait et $T_{\text{transition}}$ la température de transition, correspondant ici au début de la cristallisation.

Les paramètres b_5 et b_6 sont déterminés à partir des températures de début de cristallisation, repérables par le changement de pente du volume spécifique. Ensuite, le paramètre b_2 est identifié en prenant la pente a de l'évolution du volume spécifique en fonction de la température pour le plus petit niveau de pression imposé, soit 15 MPa dans notre cas. Enfin, les paramètres b_1, b_3 et b_5 sont identifiés à l'aide d'un programme MATLAB® qui cherche les valeurs permettant le meilleur ajustement possible du modèle aux courbes expérimentales.

Résultats

Les résultats (visibles sur la Figure 3.3) donnent l'évolution du volume spécifique en fonction de la température (refroidissement de 350°C à 100°C à 1,2 K/min), pour six échantillons testés à des pressions différentes (15, 20, 30, 50, 80 et 100 MPa). Pour la pression p = 20 MPa, un 7ème échantillon est testé pour évaluer la répétabilité de la mesure (les deux échantillons à pression identique sont identifiés en tant que "20 MPa V.1" et "20 MPa V.2" sur la Figure 3.3). En raison de l'observation d'une bonne corrélation du volume spécifique en fonction de la température entre les échantillons p=20 MPa V.1 et V.2 (de 350 à 220 °C), les résultats sont considérés comme reproductibles sur ces gammes de température et de pression.

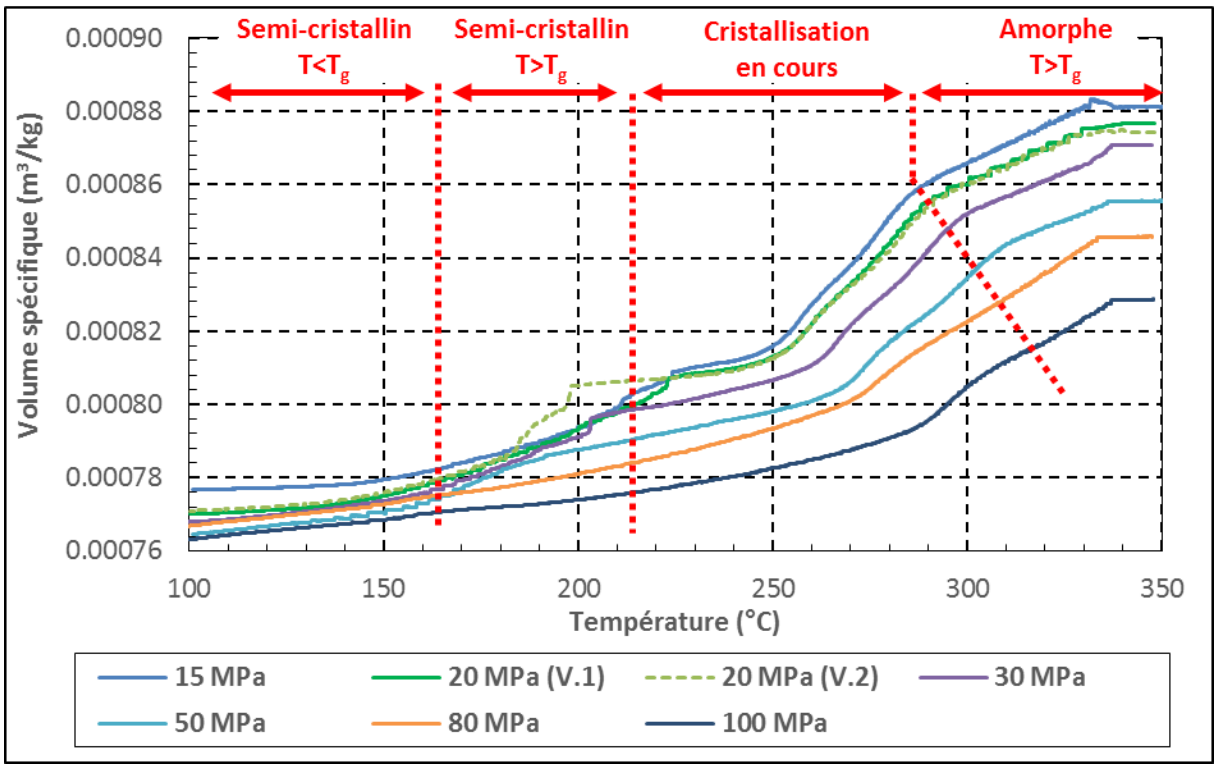


Figure 3.3 – Volumes spécifiques mesurés par PVT-xT, en refroidissement en fonction de la température, sous différentes pressions. Identification des différentes zones liées à la cristallisation du matériau.

Cependant, certains résultats ne sont pas exploitables. À T<160 °C (état vitreux), la déformation de l'échantillon nécessite l'application d'une force beaucoup plus élevée. La performance du piston du PVT-XT est moins bonne à cause de phénomènes de frottement dans la cavité de l'appareil qui empêchent de suivre correctement la contraction de l'échantillon. Il est donc décidé de ne pas prendre en compte les mesures à ces températures À l'état vitreux, le volume spécifique est moins dépendant de la température, les frottements deviennent donc prépondérants.

Aux alentours de la température de 200 °C, des incohérences sont observées sur les courbes représentant les expériences réalisées à 20 MPa (V2) et 30 MPa. Cela est encore dû à des frottements dans la cavité du PVT-XT venant perturber la mesure. Ces parties de courbes ne seront donc pas exploitées non plus. Mis à part ces valeurs, la majorité des données restent exploitables en présentant des comportements linéaires. Après ajustements, les paramètres du modèle de Tait sont déterminés avec l'algorithme évoqué. Ces paramètres sont donnés dans le tableau 3.1. À l'état amorphe, la courbe à p = 80 MPa est écartée et à l'état semi-cristallin, les courbes à p=15, 80 et 100 MPa sont également écartées, en raison de valeurs non cohérentes, pouvant être dues aux frottements déjà mentionnés. Par conséquent, les zones d'étude pour calculer les coefficients b_1, b_3 et b_5 sont choisies de la façon suivante : de 160 à 175°C pour la partie semi-cristalline, et de 310 à 330°C pour la partie amorphe (état fondu).

	SEMI-CRISTALLIN	**AMORPHE**
Températures considérées	(160 à 175°C)	(310 à 330°C)
Pressions considérées	(20 ; 30 et 50 MPa)	(15 ; 20 ; 30 ; 50 et 100 MPa)
C=	0,0894	0,0894
b1 =	$8{,}15 \cdot 10^{-4}$	$8{,}73 \cdot 10^{-4}$
b2 =	$2{,}81 \cdot 10^{-7}$	$5{,}06 \cdot 10^{-7}$
b3 =	$5{,}83 \cdot 10^{9}$	$5{,}75 \cdot 10^{7}$
b4 =	$-2{,}15 \cdot 10^{-2}$	$-2{,}55 \cdot 10^{-3}$
b5 =	281,4	281,4
b6 =	$6{,}64 \cdot 10^{-7}$	$6{,}64 \cdot 10^{-7}$

Tableau 3.1 – Paramètres identifiés du modèle de Tait (Équation 3.4) pour le PEKK 6004.

A partir du modèle de Tait, la masse volumique en fonction de la température, à pression atmosphérique, peut être calculée à l'état caoutchoutique (T>T_g) : $\rho = -0.683 \times T(°C) + 1339{,}3$ kg/m^3 à l'état amorphe fondu et $\rho = -0{,}430 \times T(°C) + 1349{,}0$ kg/m^3 à l'état semi-cristallin.

3.1.3 Chaleur spécifique

Dispositif

La chaleur spécifique est déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Le dispositif utilisé est une DSC Q200 de TA Instruments® avec des échantillons pesant entre 5 et 10 mg, dans des creusets en aluminium. Les mesures considèrent une référence, ainsi qu'une ligne de base.

La chaleur spécifique est déterminée dans quatre configurations :

— Polymère amorphe et à l'état vitreux ($T<T_g$)

— Polymère amorphe et à l'état caoutchoutique ($T>T_g$)

— Polymère semi-cristallin et à l'état vitreux ($T<T_g$)

— Polymère semi-cristallin et à l'état caoutchoutique ($T > T_g$)

Le cycle thermique imposé en DSC (Figure 3.4) commence par un chauffage à 350°C pendant 5 min pour effacer l'histoire thermique du polymère. Ensuite, le PEKK subit une trempe jusqu'à 0°C, afin d'obtenir un polymère amorphe. Cela est rendu possible grâce à la cinétique lente de cristallisation du PEKK 6004 (cf Section 1.2.2). La mesure de la chaleur spécifique à l'état amorphe est alors effectuée pendant le chauffage qui suit à 5 K/min, de 0 à 200°C. Dans un second temps, l'échantillon est chauffé de nouveau à 350°C, pour effacer l'histoire thermique ayant menée à un début de cristallisation froide, puis est refroidi à 1 K/min afin de le faire cristalliser jusqu'à son maximum [19]. La caractérisation de la chaleur spécifique à l'état semi-cristallin est alors effectuée également en chauffage à 5 K/min de 0 à 220°C, soit avant que la fusion des zones cristallines ne débute. Enfin, la chaleur spécifique est également déterminée à l'état amorphe fondu de 340°C à 380°C, lorsque l'échantillon retrouve son état amorphe, après la fin de la fusion considérée à 340°C.

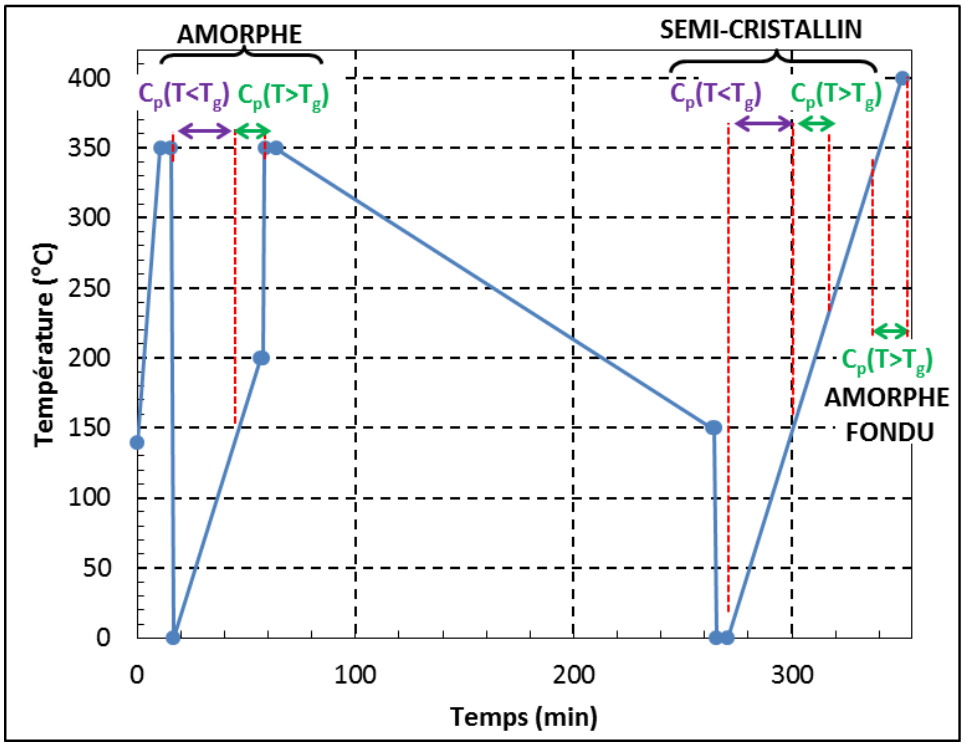


FIGURE 3.4 – Cycle thermique imposé en DSC avec les zones de mesures de la chaleur spécifique selon les quatre configurations.

Résultats

Les résultats de la mesure de la chaleur spécifique avec la DSC sont donnés sur la Figure 3.5 pour le polymère sous sa forme amorphe, avec une répétabilité de 5 échantillons, et semi-cristalline avec une répétabilité de 4 échantillons. La chaleur spécifique à l'état amorphe caoutchoutique pour des températures supérieures à 340°C est également caractérisée, avec une répétabilité de 2 échantillons.

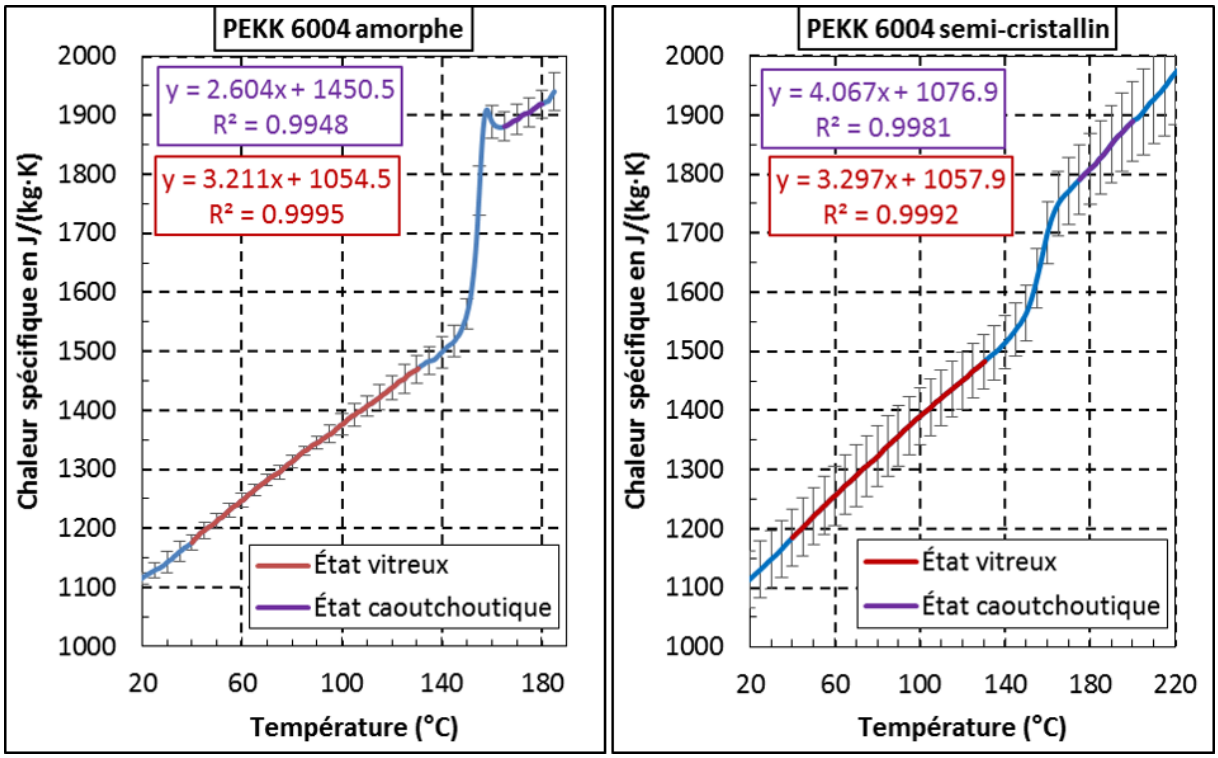


FIGURE 3.5 – Chaleur spécifique en fonction de la température pour du PEKK 6004 amorphe et semi-cristallin, tous deux sans fibres.

Des régressions linéaires permettent de proposer un modèle de chaleur spécifique en fonction de la température :

$$\text{Polymère amorphe} \begin{cases} C_p = 3,211 \times T(°C) + 1054,5 \text{ J/(kg·K) pour } T < T_g \\ C_p = 2,604 \times T(°C) + 1450,5 \text{ J/(kg·K) pour } T > T_g \text{ (165 à 180°C)} \\ C_p = 3,037 \times T(°C) + 1449,0 \text{ J/(kg·K) pour } T > T_g \text{ (340 à 380°C)} \end{cases}$$

$$\text{Polymère semi-cristallin} \begin{cases} C_p = 3,296 \times T(°C) + 1057,9 \text{ J/(kg·K) pour } T < T_g \\ C_p = 4,067 \times T(°C) + 1076,9 \text{ J/(kg·K) pour } T > T_g \end{cases} \quad (3.5)$$

Une différence apparaît sur l'extrapolation pour l'état amorphe caoutchoutique, entre celle de T=165 à 180°C et celle de T=340 à 380°C. L'histoire thermique du polymère mis en forme avec le procédé FFF reste plus proche de la caractérisation effectuée

en fondu, soit de 340 à 380°C. La différence sur la valeur de chaleur spécifique obtenue entre ces deux extrapolation est inférieure à 7% sur la gamme de température de 160 à 350°C. Par ailleurs, la prédiction numérique de la la température de cordon, qui sera présentée dans la Section 3.3, est peu impactée lorsque l'une ou l'autre de ces deux extrapolations de chaleur spécifique est utilisée, avec moins de 2,5°C de différence pour la température au cœur du cordon.

Bien qu'une différence apparaisse entre l'état amorphe et semi-cristallin, les vitesses de refroidissement caractéristique du procédé FFF sont trop rapides pour provoquer un début de cristallisation du polymère. La caractérisation qui servira pour la modélisation de la thermique du procédé considérera donc cette propriété sous son état amorphe et caoutchoutique.

De plus, pour les polymères PEKK, la cristallinité relative maximale ne dépasse pas les 40%, et l'enthalpie d'un polymère cristallisé à 100% équivalent, est de $\Delta H_{100\%}$=130 J/g [19]. L'apport exothermique d'énergie due à la cristallisation reste donc faible.

3.1.4 Conductivité thermique

Dispositif de la plaque chaude gardée

Le principe de la plaque chaude gardée, représenté sur la Figure 3.6, est utilisé pour mesurer la conductivité thermique des échantillons. Ce dispositif utilise la loi de Fourier en régime permanent. Un gradient thermique est imposé à l'aide d'une chaufferette. Le flux thermique est connu car donné par la puissance délivrée dans la chaufferette, permettant d'identifier la conductivité.

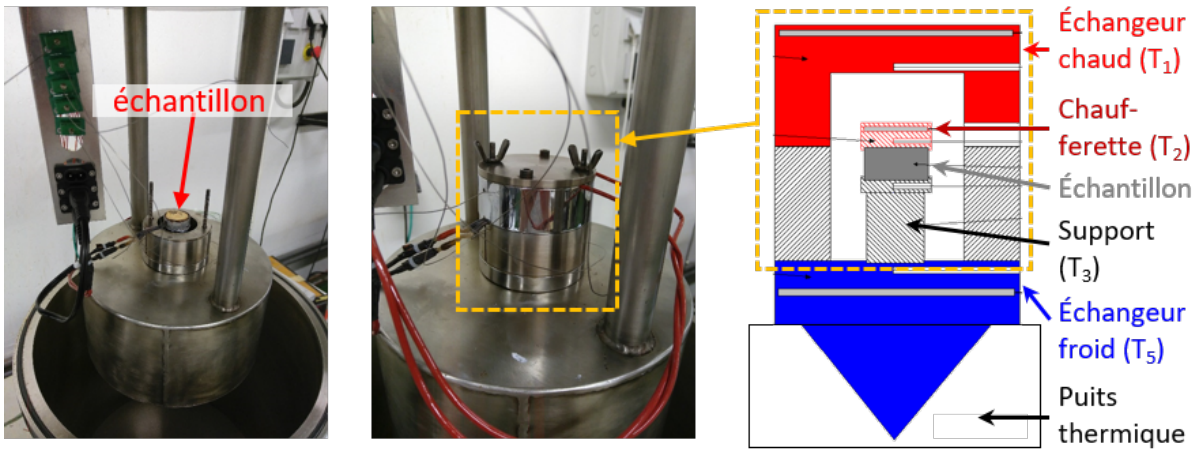


FIGURE 3.6 – Photographie et schéma de principe du dispositif de la plaque chaude gardée.

L'échantillon dispose d'une géométrie cylindrique, de diamètre de 25 mm et d'épaisseur 4 mm. Les mesures sont effectuées sous vide, avec une différence de température de 10°C entre la zone chaude et la zone froide.

Une mesure de la conductivité thermique à l'état fondu est particulièrement complexe à réaliser en laboratoire. De plus, sur la gamme de température testée de 60 à 140°C, la température ne semble pas influencer la valeur de conductivité thermique. Enfin, l'analyse de sensibilité des paramètres sur la thermique du procédé, développée dans la Section 3.3.4, indique la faible influence de la conductivité thermique. Les mesures sont donc réalisées uniquement pour le polymère amorphe et vitreux.

Résultats

Étant donné la difficulté de fabriquer des échantillons épais (4 mm ou plus), les mesures de conductivité ont été réalisées sur des échantillons envoyés par le fournisseur, en PEKK 6002 (matériau très proche du PEKK 6004). Seule la masse molaire augmente pour le PEKK 6002, afin qu'il soit moins fluide que le PEKK 6004. Les valeurs de conductivité thermique sont donc considérées comme identiques entre le PEKK 6004 et le PEKK 6002. Les mesures ont été faites sur trois échantillons, correspondant chacun à une température différente de mesure : 60, 100 et 140°C. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.2.

Température (°C)	Conductivité thermique ($W/(m \cdot K)$)
60	0,24
100	0,25
140	0,25

Tableau 3.2 – Conductivité thermique mesurées avec la méthode de la plaque chaude gardée pour le PEKK 6002.

Pour les caractérisations à $T > T_g$, la méthodologie n'est plus adaptée, étant donné que le polymère se déforme trop. La conductivité caractérisée à $T < T_g$ sera donc prise en compte également pour $T > T_g$. Par ailleurs, cette simplification reste pertinente, grâce aux résultats de l'analyse de sensibilité présentée ultérieurement (Section 3.3.4), qui montrera l'importance plus faible de la conductivité thermique devant les autres propriétés thermiques. La conductivité thermique est donc considérée constante, sur toute la gamme de température étudiée, et égale à $\lambda = 0,25\ W/(m \cdot K)$.

3.1.5 Récapitulatif des caractérisations

Les caractérisations de la masse volumique, de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique sont récapitulées dans le Tableau 3.3.

PEKK 6004	ÉTAT AMORPHE		ÉTAT CRISTALLISÉ	
	$T < T_g$	$T > T_g$	$T < T_g$	$T > T_g$
Masse volumique en kg/m^3	-0,211×T + 1272,0	-0,683×T + 1339,3	NC	-0,429×T + 1349,0
Chaleur spécifique en J/(kg·K)	3,211×T + 1054,5	3,037×T + 1449,0	3,296×T + 1057,9	4,067×T + 1076,9
Conductivité thermique en W/(m·K)	0,25	NC	NC	NC

Tableau 3.3 – Résultats des caractérisations. T représente la température en (°C), T_g =160°C est la température de transition vitreuse. NC signifie que la propriété n'a pas été caractérisée dans le cadre de ce travail.

L'objectif principal de la caractérisation des propriétés thermiques est d'alimenter un modèle de simulation pour prédire la température du cordon en PEKK extrudé.

3.2 Modélisation des phénomènes thermiques du procédé FFF

Cette partie traite de la modélisation des phénomènes thermiques dans le procédé FFF à l'échelle du cordon. L'analyse des différents transferts thermiques permet de négliger certains phénomènes et de simplifier la géométrie d'étude.

3.2.1 Modélisation du problème thermique

La modélisation des échanges de chaleur va permettre de prédire la température et le flux de chaleur dans le cordon (T, ϕ) en fonction du temps et de l'espace.

Le domaine d'étude et les zones où les conditions aux limites s'appliquent sont représentés sur la Figure 3.7. La géométrie de la section du cordon correspondant au procédé se rapproche d'un rectangle avec des coins arrondis. Pour traiter de la modélisation des phénomènes physiques, la géométrie sera supposée idéale, de forme rectangulaire, constante, homogène et sans défauts.

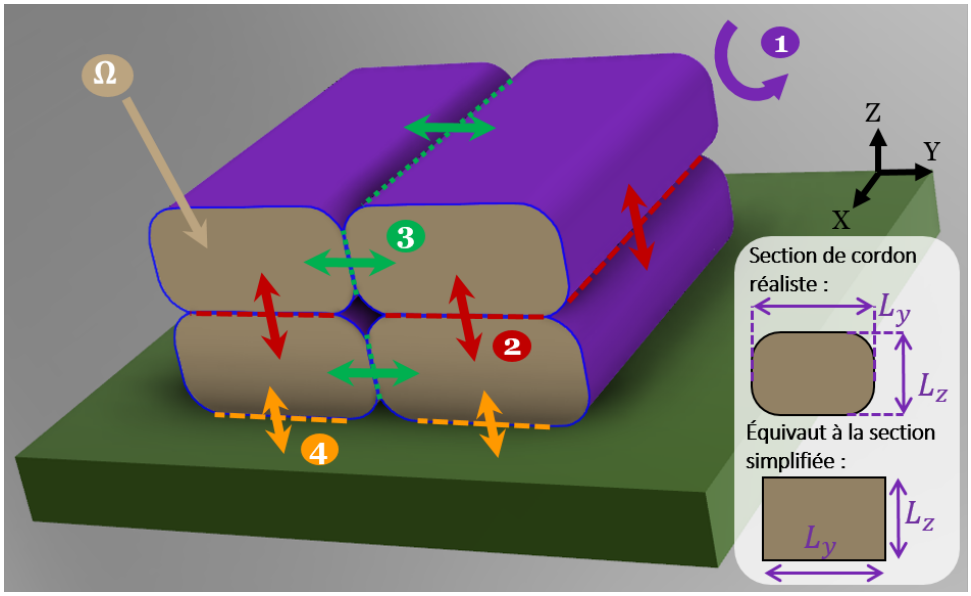


FIGURE 3.7 – Schématisation du domaine d'étude et des frontières pendant la dépose des cordons.

Le problème thermique est décrit par l'équation de la chaleur sur le domaine (Ω) :

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \cdot \vec{\nabla} T \right) = \vec{\nabla} \cdot \left(\bar{\bar{\lambda}} \vec{\nabla} T \right) + Q \tag{3.6}$$

avec T la température du filament, ρ la masse volumique, C_p la chaleur spécifique, λ la conductivité thermique, u la vitesse du fluide et Q le terme source.

La partie du cordon en contact avec l'air environnant est refroidie par convection et par rayonnement. Les flux thermiques correspondants sont $\phi_{\text{convection}} = h_{\text{conv}}(T - T_\infty)$ et $\phi_{\text{rayonnement}} = \varepsilon\sigma(T^4 - {T_\infty}^4)$, avec $\phi_{\text{convection}}$, $\phi_{\text{rayonnement}}$ les flux thermiques convectif et radiatif respectivement, h_{conv} le coefficient d'échange convectif, S la surface en contact avec l'environnement, ε l'émissivité, $\sigma = 5,67{\times}10^{-8}$ W$\cdot$ m$^{-2}\cdot$ K^{-4} la constante de Stefan-Boltzmann, T la température du cordon et T_∞ la température de l'air environnant.

La densité de flux radiatif peut être linéarisée en $\varphi_{\text{rayonnement}} = h_{\text{rayonnement}}(T - T_\infty)$, avec $h_{\text{rayonnement}} = \varepsilon\sigma(T + T_\infty)(T^2 + {T_\infty}^2)$. Les effets convectif et radiatif du refroidissement du cordon peuvent alors être regroupés [120] en un flux d'échange global $\varphi_{\text{échange}} = \varphi_{\text{convection}} + \varphi_{\text{rayonnement}} = h(T - T_\infty)$ avec $h = h_{\text{convection}} + h_{\text{rayonnement}}$. Le coefficient d'échange radiatif $h_{\text{rayonnement}}$ est fortement dépendant de la température, alors que celui pour l'échange convectif $h_{\text{convection}}$ est généralement faiblement dépendant [120].

L'échange englobant la convection et le rayonnement peut alors être décrit sur la

frontière en contact avec l'environnement (zone (1) de la Figure 3.7) avec :

$$-\lambda\vec{\nabla}T\cdot\vec{n}=h(T-T_{\infty})\ \text{sur}\left[0<x<L_x=v\cdot t;-\frac{L_y}{2}<y<\frac{L_y}{2};-\frac{L_z}{2}<z<\frac{L_z}{2}\right] \tag{3.7}$$

avec L_x la longueur du cordon, L_y la largeur de la section du cordon et L_z la hauteur de la section du cordon (comme illustré sur la Figure 3.7) et h le coefficient d'échange prenant en compte les effets convectif et radiatif.

Au niveau des interfaces entre deux filaments ou entre le filament et le support, les conditions de résistance thermiques suivantes sont considérées :

— sur toutes les interfaces horizontales entre cordons (zones (2) de la Figure 3.7) :

$$-\lambda\vec{\nabla}T\cdot\vec{n}=\frac{1}{RTC_{\text{cordons }/z}}(T^{+}-T^{-}) \tag{3.8}$$

— sur toutes les interfaces verticales entre cordons (zones (3) de la Figure 3.7) :

$$-\lambda\vec{\nabla}T\cdot\vec{n}=\frac{1}{RTC_{\text{cordons }/y}}(T^{+}-T^{-}) \tag{3.9}$$

— sur toutes les interfaces horizontales entre les cordons de la première couche et le support (zones (4) de la Figure 3.7) :

$$-\lambda\vec{\nabla}T\cdot\vec{n}=\frac{1}{RTC_{support}}\left(T^{+}-T_{\text{support}}\right) \tag{3.10}$$

avec $RTC_{cordons/y}$, $RTC_{cordons/z}$ et $RTC_{support}$ les résistances thermiques de contact, s'appliquant respectivement à la frontière verticale entre deux cordons, à la frontière horizontale entre deux cordons et à la frontière entre le support et la première couche. Les températures T^{+} et T^{-} correspondent aux températures de part et d'autre de l'interface. T_{support} est la température du support d'impression.

Les conditions initiales, pouvant être des distributions de températures non-homogènes, sont données par :

— $T(x,y,z,t=0)=T_{\text{extrusion}}$ sur le filament extrudé.

— $T(x,y,z,t=0)=T_{\text{cordons}}$ sur les autres filaments déjà extrudés auparavant.

— $T(x,y,z,t=0)=T_{\text{support}}$ sur le support sur lequel est imprimé la pièce.

Ces conditions initiales s'appliquent à chaque nouveau cordon déposé. Le temps $t_{\text{dépôts}}$ est introduit et est égal au temps entre deux dépôts successifs.

Concernant les simplifications de l'équation de la chaleur (Équation 3.6), il n'y a pas de mouvement de fluide à l'intérieur du cordon lui-même, par conséquent $u=0$. De plus, le terme source est négligé, $Q=0$. En effet, ce terme concerne principalement

l'exothermie de la cristallisation depuis le fondu. Le PEKK 6004 cristallisant très lentement (cf. Section 1.2.2), il est alors possible de négliger cette exothermie dans le bilan d'énergie thermique. L'équation 3.6 devient alors :

$$\rho(T)\ C_p(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_x(T)\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y(T)\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z(T)\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \forall (x,y,z) \in \Omega \tag{3.11}$$

avec λ_x, λ_y et λ_z les conductivités thermiques selon les directions x, y et z.

3.2.2 Adimensionnalisation

L'adimensionnalisation permet de comparer les différents termes de l'équation de la chaleur, et de mettre en avant ceux qui sont prépondérants. Cette adimensionnalisation permet aussi d'effectuer des analyses paramétriques simplifiées.

Mise en œuvre de l'adimensionnalisation

Afin de simplifier l'adimensionnalisation, les propriétés thermiques seront considérées constantes. L'Équation 3.11 devient alors :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda_x}{\rho C_p}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\lambda_y}{\rho C_p}\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\lambda_z}{\rho C_p}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \tag{3.12}$$

De nouvelles variables adimensionnelles, variant entre 0 et 1, sont définies à partir des variables géométriques x, y et z ainsi que de la température T. Le temps est également adimensionnalisé en pondérant avec le temps caractéristique τ_C, qui sera défini après. Le temps adimensionnalisé varie entre 0 et $+\infty$.

Le cordon a pour longueur axiale L_x, pour largeur L_y et pour hauteur L_z (cf Figure 3.7). Les variables adimensionnelles T^*, x^*, y^* et z^* sont définies pour $[T^*; x^*; y^*; z^*] \epsilon [0;1]^4$ et $t^* \epsilon [0; +\infty]$:

$$T^* = \frac{T - T_\infty}{T_{\text{extrusion}} - T_\infty} \tag{3.13}$$

$$x^* = \frac{x}{L_x} \ ; \ y^* = \frac{y}{L_y} \ ; \ z^* = \frac{z}{L_z} \ ; \ t^* = \frac{t}{\tau_C} \tag{3.14}$$

Les trois nombres adimensionnels de Fourier, selon les directions x, y et z, sont introduits et représentent le rapport entre le terme conductif et le terme d'inertie selon l'axe considéré.

$$Fo_x = \frac{\lambda_x}{\rho C_p} \times \frac{\tau_c}{{L_x}^2} \quad ; \quad Fo_y = \frac{\lambda_y}{\rho C_p} \times \frac{\tau_c}{{L_y}^2} \quad ; \quad Fo_z = \frac{\lambda_z}{\rho C_p} \times \frac{\tau_c}{{L_z}^2} \tag{3.15}$$

et permettent d'écrire l'équation 3.12 sous une nouvelle forme :

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = Fo_x \frac{\partial^2 T^*}{\partial x^{*2}} + Fo_y \frac{\partial^2 T^*}{\partial y^{*2}} + Fo_z \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} \tag{3.16}$$

Cette forme de l'équation de la chaleur sera utilisée dans la Section 3.2.2 pour justifier la simplification de la géométrie d'étude 3D en géométrie 2D.

Dans le cas d'un matériau isotrope, la conductivité thermique selon les trois dimensions est égale : $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z$, ce qui implique l'égalité $Fo_x \times {L_x}^2 = Fo_y \times {L_y}^2 = Fo_z \times {L_z}^2$.

Afin d'étudier l'importance de chacun des termes de l'équation 3.16, il est nécessaire d'annuler un des termes. Il est choisi de rendre Fo_y=1 en considérant le temps caractéristique égal à $\tau_C = \rho \times C_p \times {L_y}^2/\lambda_y$. L'équation de la chaleur s'écrit alors sous sa forme transcendante :

$$\frac{dT^*}{dt^*} = \left(\frac{{L_y}^2}{{L_x}^2}\frac{\lambda_x}{\lambda_y}\right)\frac{d^2T^*}{dx^{*2}} + \frac{d^2T^*}{dy^{*2}} + \left(\frac{{L_y}^2}{{L_z}^2}\frac{\lambda_z}{\lambda_y}\right)\frac{d^2T^*}{dz^{*2}} \tag{3.17}$$

L'adimensionnalisation des conditions aux limites nécessite l'introduction des nombres adimensionnels de Biot selon chaque direction x, y et z :

$$Bi_x = \frac{h \cdot L_x}{\lambda_x} \quad ; \quad Bi_y = \frac{h \cdot L_y}{\lambda_y} \quad ; \quad Bi_z = \frac{h \cdot L_z}{\lambda_z} \tag{3.18}$$

La condition aux limites représentant l'échange global regroupant les transferts convectif et radiatif (Equation 3.7) peut maintenant s'écrire :

— Sur toutes les frontières de la coupe selon l'axe longitudinal du cordon avec l'environnement :

$$\overrightarrow{\nabla^*}\, T^* \cdot \vec{n} = Bi_x \times T^* \tag{3.19}$$

— Sur les frontières verticales de la section (selon la normale à $\overrightarrow{y}$) du cordon avec l'environnement :

$$\overrightarrow{\nabla^*}\, T^* \cdot \vec{n} = Bi_y \times T^* \tag{3.20}$$

— Sur les frontières horizontales de la section du cordon (selon la normale à $\overrightarrow{z}$) avec l'environnement :

$$\overrightarrow{\nabla^*}\ T^* \cdot \vec{n} = Bi_z \times T^* \tag{3.21}$$

De même, les conditions aux interfaces s'écrivent :

— Interfaces verticales entre les cordons :

$$\overrightarrow{\nabla^*} T^* \cdot \vec{n} = \frac{\partial T^*}{\partial y^*} = \frac{1}{RTC_{\text{cordons}/y}} \times \frac{L_y}{\lambda_y} \times T^* \tag{3.22}$$

— Interfaces horizontales entre les cordons :

$$\overrightarrow{\nabla^*} T^* \cdot \vec{n} = \frac{\partial T^*}{\partial z^*} = \frac{1}{RTC_{\text{cordons}/z}} \times \frac{L_z}{\lambda_z} \times T^* \tag{3.23}$$

— Interface entre les cordons de la première couche et le support :

$$\overrightarrow{\nabla^*} T^* \cdot \vec{n} = \frac{\partial T^*}{\partial z^*} = \frac{1}{RTC_{\text{support}}} \times \frac{L_z}{\lambda_z} \times \left(T^* + T^*_{\text{supp.}} \right) \text{ avec } T^*_{\text{supp.}} = \left(\frac{T_\infty - T_{\text{supp.}}}{T_{\text{extr.}} - T_\infty} \right) \tag{3.24}$$

Pour la modélisation 3D de la conduction thermique dans le cordon imprimé avec le procédé FFF, il y a donc 15 paramètres : les trois températures ($T_{\text{extrusion}}, T_{\text{plateau}}$ et T_∞), les trois longueurs géométriques (L_x, L_y et L_z), le temps entre deux dépôts successifs $t_{\text{dépôts}}$, le coefficient d'échange h traduisant les effets convectif et radiatif, les trois résistances thermiques de contact ($RTC_{\text{cordons /y}}, RTC_{\text{cordons /z}}$ et RTC_{support}) et les trois propriétés thermiques (ρ, C_p et λ).

Lors de l'adimensionnalisation, il n'y a que 7 paramètres nécessaires à la modélisation, avec les trois nombres de Biot Bi_x, Bi_y et Bi_z et les 4 paramètres déjà mentionnés : $RTC_{\text{cordons /y}}, RTC_{\text{cordons /z}}, RTC_{\text{support}}$ et $t_{\text{dépôts}}$. Cette réduction du nombre de paramètres permet de simplifier la modélisation, et donc le temps de calcul nécessaire à l'outil numérique pour résoudre le problème.

L'adimensionnalisation permet d'obtenir l'équation transcendante. La redimensionnalisation du problème permet de retrouver la solution de l'évolution de la température avec une situation particulière, à partir de cette équation transcendante. Les paramètres sont alors utilisés pour calculer la solution, avec la constante de temps τ_c pour prendre en compte les propriétés thermiques, ainsi que $L_x, L_y, L_z, T_{\text{extrusion}}, T_{\text{plateau}}, T_\infty$.

Conditions de simplification du problème 3D en 2D

Comme évoqué dans la Section 1.3.2, la modélisation de la thermique du procédé FFF a été réalisée dans plusieurs études, en considérant des modèles d'ailettes 1D, ou

des modèles 2D. Tous ces modèles négligent la conduction selon l'axe longitudinal du cordon, soit selon la direction x. La simplification de la géométrie permet de simplifier la simulation, et de considérablement réduire le temps de calcul. Mais la condition précise permettant d'effectuer cette simplification n'a pas été définie. L'analyse dimensionnelle permet d'identifier cette condition.

Les termes selon les directions x, y et z dans l'équation de la chaleur adimensionnelle (Équation 3.16) sont comparés. Pour pouvoir négliger les transferts de chaleur selon l'axe longitudinal du cordon (axe x, voir la Figure 3.7), il faut que le terme Fo_x soit négligeable devant les termes Fo_y et Fo_z, soit que $Fo_x << min(Fo_y, Fo_z)$.

Pour déterminer le minimum entre Fo_y et Fo_z, il faut s'intéresser à la géométrie des cordons. Dans le cas d'un polymère pur, le matériau est considéré comme isotrope. Dans la situation où des fibres courtes sont ajoutées, celles-ci prennent préférentiellement une orientation selon l'axe longitudinal du cordon (axe x), menant à un comportement isotrope transverse ($\lambda_y = \lambda_z$). De plus, dans la grande majorité des cas d'impression par FFF, la section du cordon est plus large que haute ($L_y > L_z$). A partir de l'expression des nombres de Fourier (Équation 3.15), le nombre de Fourier selon z est donc supérieur à celui selon y : $Fo_z > Fo_y$.

Il est considéré arbitrairement que si $Fo_x < 0,01 \times Fo_y$ les transferts selon l'axe longitudinal peuvent être négligés. C'est à dire si :

$$\frac{\lambda_x}{\rho C_p} \frac{\tau_c}{{L_x}^2} < 0,01 \frac{\lambda_y}{\rho c_p} \frac{\tau_c}{{L_y}^2} \tag{3.25}$$

Cette condition est atteinte pour :

$$L_x > 10\ L_y \sqrt{\lambda_y / \lambda_x} \quad \text{ou} \quad t_{\text{extrusion}} > \frac{10\ L_y}{v_{\text{impression}}} \frac{\sqrt{\lambda}_y}{\sqrt{\lambda}_x} \tag{3.26}$$

avec $v_{impression} = L_x \times t_{extrusion}$ la vitesse d'impression du cordon.

Pour effectuer l'application numérique, des ordres de grandeurs caractéristiques du procédé FFF sont pris en compte :

— Largeur de la section du cordon $L_y \approx 1$ mm, en considérant une buse de diamètre 1mm.

— Vitesse d'impression $v_{\text{impression}} \approx 10$ mm/s.

— Matériau isotrope $\lambda_y = \lambda_z$.

La condition (3.26) est atteinte pour un cordon dont la longueur $L_x > 10mm$, soit après un temps $t_{\text{extrusion}} > 1$ s d'extrusion d'un cordon. Le régime établi est donc atteint rapidement dans le procédé.

Une fois le régime établi atteint, c'est à dire lorsque la condition de l'équation 3.26 est respectée, l'équation de la chaleur devient :

$$\rho(T)\ C_p(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_y(T)\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z(T)\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \tag{3.27}$$

ou sous sa forme adimensionnelle, avec $\tau_C = \frac{\rho \times C_p}{\lambda} \times {L_z}^2$:

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 T^*}{\partial y^{*2}} + \frac{{L_y}^2}{{L_z}^2}\frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} \tag{3.28}$$

C'est un modèle par tranches. La conduction selon l'axe x étant négligée, les seuls transports de chaleur se font selon les axes y et z. Dans ce modèle, le problème peut donc être décrit par la coupe transversale de l'empilement des cordons.

Dans cette partie, deux simplifications sont réalisées. D'une part, la géométrie étudiée est une section rectangulaire idéale. Cependant, une géométrie plus exacte, comme le rectangle aux coins arrondis ne diffère que légèrement de ce rectangle (cf. Figure 3.7). D'autre part, les propriétés considérées sont constantes. Le terme $\rho(T) \times C_p(T)$ varie peu avec la température, étant donné que lorsque T augmente, $\rho(T)$ diminue et $C_p(T)$ augmente. Concernant les gammes de températures étudiées, les résultats ultérieurs (cf. Section 3.3.5) montreront que les températures d'interface prises en compte pour le calcul de l'adhésion varient généralement de 160 à 300°C. Pour une telle variation de température, le terme $\rho(T) \times C_p(T)$ augmente de 10%, ce qui reste faible. Par conséquent, il est considéré que les phénomènes décrits pour les rectangles avec des propriétés constantes sont également valables pour la géométrie rectangulaire aux coins arrondis avec des propriétés thermodépendantes.

3.3 Simulation avec COMSOL® Multiphysics

Cette partie traite de l'implémentation dans le logiciel COMSOL® Multiphysics 5.5 du modèle de refroidissement du cordon pendant son impression. Ce modèle intègre la résolution non-linéaire de l'équation de la chaleur, avec les conditions aux limites prenant en compte les échanges convectif et radiatif ainsi que les résistances thermiques de contact.

Les propriétés utilisées sont maintenant considérées thermodépendantes et ont été présentées dans la Section 3.1.

Les paramètres d'entrée correspondent à ceux du procédé, avec les températures d'extrusion, du plateau et de l'enceinte thermique. La géométrie d'étude est inspirée de micrographies. Les autres paramètres, propres aux phénomènes thermiques, sont évalués lorsqu'ils ne peuvent pas être mesurés. C'est le cas du coefficient d'échange et des résistances thermiques de contact.

3.3.1 Description du modèle de simulation

Géométrie d'étude

Comme cela a été détaillé dans la Section 3.2.2, la géométrie d'étude est simplifiée en un problème 2D. Cette hypothèse peut être considérée comme valide pour un cordon dont la longueur est supérieure à $L_x > \sqrt{100 \cdot \lambda_y/\lambda_x} \cdot L_y$, soit $L_x > 10$ mm pour un matériau isotrope dont la largeur de la section du cordon ferait $L_y = 1$ mm.

La modélisation est représentative de l'expérience présentée dans le chapitre précédent. La géométrie du mur fabriqué avec un seul cordon dans l'épaisseur est celle qui sera prise en compte (cf. Section 2.4.1). La hauteur de la pièce fabriquée avec le banc instrumenté est de 50 couches, toutefois, pour simplifier la simulation et réduire le temps de calcul, seuls 15 cordons dans la hauteur sont pris en compte. Pour que les températures calculées soient cohérentes avec les températures mesurées, la vérification du comportement thermique indépendamment de la hauteur de couche, à partir d'une certaine hauteur pour s'affranchir de l'influence thermique du plateau, est vérifiée dans le modèle.

La Figure 3.8 décrit la géométrie utilisée, ainsi que la simplification de la géométrie 3D en 2D.

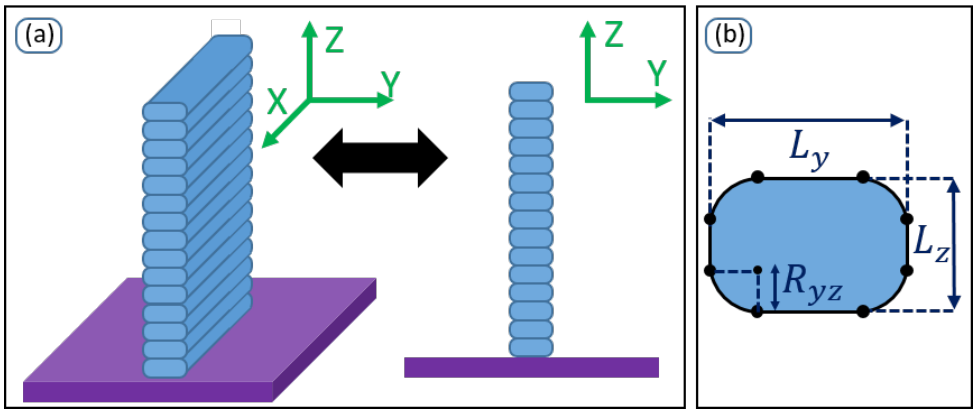


FIGURE 3.8 – (a) Grâce à l'hypothèse de modélisation par couche, la géométrie 3D est simplifiée en 2D pour un mur de 15x1 cordons et (b) description géométrique de la section du cordon.

À propos du choix de la section des cordons, la littérature fait état de formes géométriques simples comme le rectangle ou l'ellipse (voir Section 1.3.2). La Figure 3.9 montre des coupes micrographiques d'une éprouvette imprimée en PEKK 6003. Même si une irrégularité dans les sections est visible dans ces coupes, une section identique et idéale sera choisie pour tous les cordons dans la simulation. En s'inspirant de la forme observée sur la Figure 3.9, une forme rectangulaire avec des coins arrondis est utilisée. Les paramètres géométriques sont donc la hauteur du cordon L_z, sa largeur L_y et le rayon du congé d'arête R_{yz}, comme indiqué sur la Figure 3.8 (b).

FIGURE 3.9 – Coupes micrographiques d'éprouvettes imprimées en PEKK 6003 par la plateforme CANOE.

Dépôt successif des cordons

Le dépôt des cordons se fait successivement, avec une méthode d'activation de domaine. A chaque nouveau dépôt de cordon, le domaine d'étude s'agrandit, impliquant la résolution d'un problème thermique différent. Le dépôt successif est décrit avec le Tableau 3.4. Pour chaque nouvelle étape de résolution, les températures sont initialisées avec les conditions initiales ($T_{\text{extrusion}}$) sur le nouveau cordon et avec les solutions du dernier pas de temps provenant de la résolution précédente sur le reste du domaine.

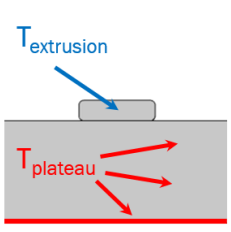
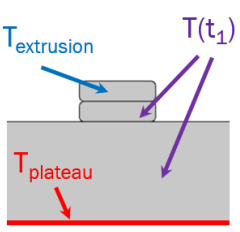
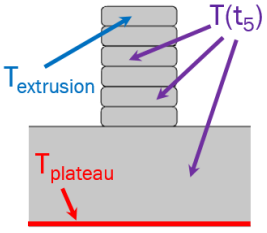
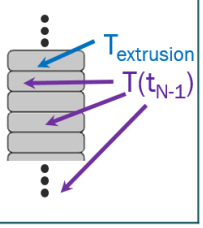
Construction de l'empilement des filaments	1er cordon	2nd cordon	6ème cordon	Nième cordon
Temps	t_0=0 à t_1	t_1+Δt à t_2	t_5+Δt à t_6	t_{N-1}+Δt à t_N
Géométrie				

Tableau 3.4 – Construction de l'empilement dans COMSOL®. À chaque étape, les températures initiales sont imposées à partir des températures finales de l'étape précédente ainsi que de $T_{\text{extrusion}}$.

Méthode numérique

La méthode des éléments finis est utilisée pour l'intégration spatiale de l'équation de la chaleur (3.27). Le solveur temporel par défaut de COMSOL®, BDF (Backward Differentiation Formula), est utilisé. Celui-ci intègre temporellement avec un schéma numérique implicite. Le choix du pas de temps est auto-adaptatif, à partir du solveur intégré de COMSOL® en fonction des évènements numériques à gérer. La solution est ensuite interpolée à n'importe quel instant choisi par l'utilisateur.

Conditions aux limites, d'interfaces et initiales

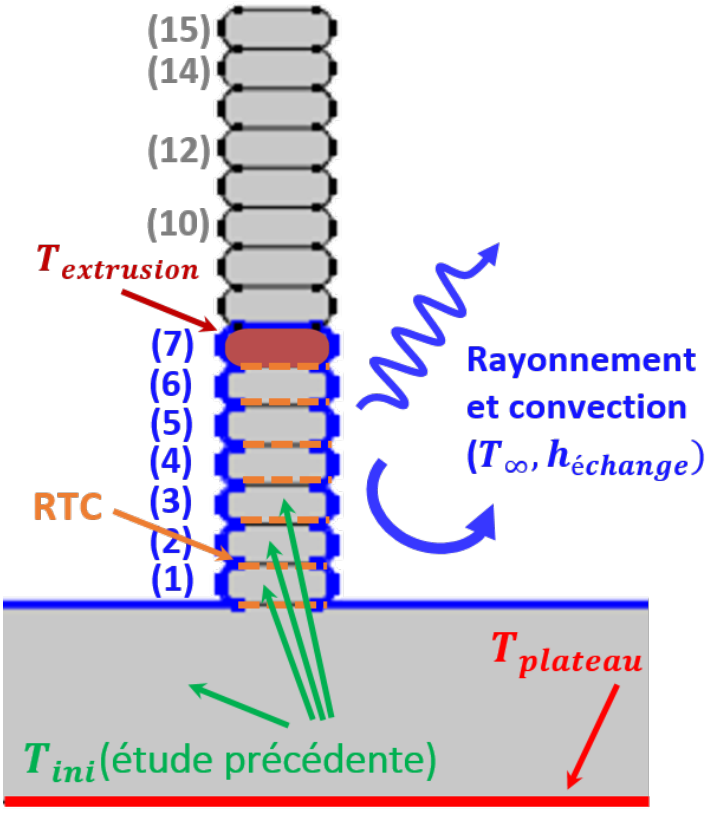


FIGURE 3.10 – Conditions aux limites, d'interfaces et initiales dans la simulation. L'exemple est donné pour le dépôt du 7ème cordon.

Sur la Figure 3.10, les différentes conditions imposées sont :

— **Conditions aux limites** : échanges convectif et radiatif des frontières en contact avec l'environnement. Ces échanges se modélisent avec le coefficient d'échanges $h_{\text{échanges}}$ et la température de l'air environnant T_∞. Ces transferts sont visibles en bleu sur la Figure 3.10. La température sur la ligne inférieure du plateau est également imposée à T_{plateau}.

— **Conditions aux interfaces** : résistances thermiques de contact entre le premier cordon et le support RTC_{support} et celles entre les filaments $RTC_{\text{filaments}}$. Elles sont visibles en orange sur la Figure 3.10.

— **Conditions initiales** : la température est imposée à $T_{\text{extrusion}}$ pour le cordon. Toutes les autres températures initiales sont importées depuis l'étude précédente (cf. Tableau 3.4), c'est à dire à partir de la dépose du $6^{\text{ème}}$ cordon dans l'exemple considéré. Les conditions initiales sont visibles en rouge et vert sur la Figure 3.10.

Propriétés physiques

Les propriétés utilisées sont celles du PEKK 6004 à l'état amorphe caoutchoutique (Cf. Section 3.1). Les propriétés thermiques sont :

— Masse volumique : $\rho = -0,683 \times T(°C) + 1339,3$ kg/m^3

— Chaleur spécifique : $C_p = 3,037 \times T(°C) + 1449,0$ J/(kg·K)

— Conductivité thermique : $\lambda = 0,25$ W/(m·K)

La cristallisation n'est pas prise en compte étant donné la cinétique lente, comme indiqué dans la Section 1.2.1. Les propriétés à l'état vitreux ($T<T_g$) ne sont également pas considérées. En effet, les températures finales de refroidissement utilisées (T_∞ pour les cordons ou T_{plateau} à proximité de la partie inférieure du plateau) sont proches de la température de transition vitreuse T_g, par conséquent, le matériau se trouvera très majoritairement dans son état caoutchoutique ($T>T_g$).

Choix des paramètres

Les paramètres influant sur le refroidissement sont identifiés, et les valeurs minimales, maximales et de référence qui leurs sont associées sont discutées. Les paramètres sont classés en deux catégories. D'une part, il y a les paramètres du procédé, correspondant à des valeurs imposées par l'utilisateur sur le logiciel d'impression 3D. D'autre part, il y a les paramètres de la modélisation thermique, dont les valeurs sont identifiées afin d'obtenir une bonne corrélation entre l'expérimental et le numérique.

Les paramètres du procédé (imposés par l'utilisateur) sont :

— **Température d'extrusion :** $T_{\text{extrusion}} \in [320 - 380°C]$. Le minimum correspond à la consigne de mise en œuvre donnée sur la fiche matériau [112] pour obtenir une viscosité suffisamment faible permettant l'extrusion. La température maximale est limitée par le vieillissement du matériau, dont la structure chimique évolue lorsqu'il est porté longtemps à trop haute température (Cf Section 1.2.3).

La valeur maximale de 380°C correspond à une préconisation indiquée par le fournisseur ARKEMA.

— **Température de plateau :** $T_{\text{plateau}} \in [100 - 160°C]$. Elle doit être suffisante pour limiter le gradient de température que subit la première couche déposée, et ainsi éviter retrait et décollement de la pièce. Une température de plateau de 100°C est suffisante pour imprimer du PEKK 6004 sans observer de décollement, mais des températures plus basses n'ont pas été testées. De plus, la température maximale du plateau doit également être inférieure à la température de transition vitreuse du PEKK 6004 (T_g=160°C [112]) pour limiter les déformations des cordons imprimés et respecter les tolérances géométriques.

— **Température de l'environnement :** $T_\infty \in [100 - 160°C]$. D'une manière analogue au raisonnement pour T_{plateau}, la température de l'air de l'enceinte doit être suffisamment haute pour limiter le gradient de température dans le cordon, de son extrusion jusqu'à son refroidissement final. En plus du phénomène de décollement de la première couche mentionné pour la température de plateau, ce gradient doit être minimisé pour favoriser l'adhésion entre les cordons, et éviter un délaminage intercouche prématuré pendant l'impression. La température de l'environnement doit également être inférieure à T_g. Cependant, du fait du chauffage local apporté par la buse (discuté dans la Section 2.4.2), la température d'enceinte pourra être considérée comme variable, présentant une évolution temporelle de température cyclique avec une période égale au temps entre deux dépôts successifs.

— **Temps entre deux dépôts successifs :** $t_{\text{dépôts}} > 15s$. Ce temps est lié à la vitesse d'impression et au chemin de dépose. Pour la géométrie étudiée, avec le mur de 40 mm x 40 mm x 1 cordon et une vitesse d'avancée de buse de 8mm/s, le temps entre deux dépôts est de 12,3 s au minimum. Pour des pièces moyennes (comprise dans un volume de moins de 100x100x100 mm^3), l'ordre de grandeur de ce temps est de 60 s. Pour des pièces plus grandes, ce temps peut être plus long (plusieurs minutes). Toutefois, au-delà d'une certaine limite, le temps entre deux dépôts n'est plus influant car le régime thermique permanent est atteint.

— **Géométrie :** $L_y \in [1 - 3mm]$, $L_z \in [0,1 - 0,8mm]$ et $R_{yz} \in [0 - 2L_z]$ pour une buse de diamètre 1mm. Ces grandeurs correspondent à la géométrie de la section du cordon, avec la largeur L_y, la hauteur L_z et le congé d'arête R_{yz} comme illustré sur la Figure 3.8. La largeur L_y est au minimum égale au diamètre d'extrusion ϕ_{buse}, et le maximum est arbitrairement considéré à $3\times\phi_{\text{buse}}$ avec un ratio de surextrusion adéquat. Pour la hauteur L_z, elle dépend du déplacement vertical entre chaque couche. Il n'y a pas de minimum imposé par l'imprimante 3D, cela dépend de la possibilité d'étalement de la matière en sortie de buse. Arbitrairement, ce mini-

mum est considéré égal à 0,1 mm. Pour le congé d'arête R_{yz}, le minimum est égal à 0 pour modéliser une géométrie parfaitement rectangulaire et sans macroporosité entre les cordons. R_{yz} est égal à $2L_z$ au maximum et correspond à une section oblongue. C'est ce qui est généralement observé expérimentalement.

Les paramètres de la modélisation thermique sont :

— **Résistances thermiques de contact (RTC) entre les cordons $RTC_{\textbf{cordons}}$ et entre le plateau et la première couche $RTC_{\textbf{plateau}}$:** la résistance thermique de contact est provoquée par un contact imparfait entre deux surfaces, notamment à cause des rugosités. Les valeurs sont délicates à évaluer et aucune information n'a pu être trouvée dans la littérature. La valeur de RTC_{plateau} est plus faible en raison d'un contact amélioré avec l'écrasement de la première couche, pour rappel, la première couche est souvent extrudée à 50% de la hauteur pour la même quantité de matière extrudée (cf. Section 2.4.1). Les valeurs de RTC sont arbitrairement déterminées, en s'inspirant des valeurs trouvées dans la littérature (cf. Section 1.3.3). Les valeurs de RTC de référence dans cette étude sont fixées à $RTC_{\text{cordons}} = 1 \times 10^{-4}$ et $RTC_{\text{plateau}} = 5 \times 10^{-5}$ m$^2\cdot$ K/W.

— **Coefficient d'échange avec l'environnement, regroupant les effets convectif et radiatif :** $h_{\text{échanges}} > 20$ W/(m$^2\cdot$K). Ce minimum est défini dans le paragraphe suivant.

Les bornes minimales et maximales sont récapitulées dans le Tableau 3.5. Les valeurs des paramètres de référence sont également données et correspondent à des valeurs moyennes et arrondies de ce qui a été mesuré expérimentalement dans la Section 2.4.4. Le paramètre de référence $h_{\text{échanges}} = 50$ W/(m$^2\cdot$K) est optimisé pour que l'évolution temporelle de température numérique corresponde à la situation expérimentale (cf. Section 3.3.2).

Paramètres	**Valeurs minimales**	**Valeurs maximales**	**Valeurs de référence**
$T_{\text{extrusion}}$ (°C)	320	380	340
T_{plateau} (°C)	T_{ambiante}	160	140
T_{∞} (°C)	T_{ambiante}	160	140
Temps entre deux dépôts $t_{\text{dépôts}}$ (s)	15	∞	30
L_y (mm)	1	3	2,5
L_z (mm)	0,1	0,8	0,8
R_{xy} (mm)	0	0,4	0,4
RTC_{cordons} (m^2·K/W)	Inconnue	Inconnue	1×10^{-4}
RTC_{plateau} (m^2·K/W)	Inconnue	Inconnue	5×10^{-5}
$h_{\text{échanges}}$ (W/m^2·K)	20	N/A	50

Tableau 3.5 – Récapitulatif des paramètres du modèle de simulation, avec valeurs minimales, maximales et de référence.

Concernant l'évaluation du coefficient d'échange prenant en compte les phénomènes convectif et radiatif, une valeur minimale peut être calculée en considérant la situation de convection libre, sans flux radiatif. Ce coefficient d'échange convectif est déterminé à partir d'une corrélation considérant un cas idéal d'un flux d'air externe en convection libre sur un cylindre longitudinal isotherme [120]. Le coefficient d'échange convectif peut être identifié à partir de l'écriture du nombre de Nusselt :

$$\overline{Nu}_D = h \times D/\lambda \tag{3.29}$$

avec h le coefficient d'échange convectif, D le diamètre du cylindre, correspondant ici au cordon imprimé, et λ_{air} la conductivité thermique de l'air.

La corrélation de Churchill et Chu [121] considère que pour un nombre de Rayleigh $Ra \leq 10^{12}$, le nombre de Nusselt peut également s'écrire :

$$\overline{Nu}_D = \left(0.60 + \frac{0,387\ {Ra_D}^{1/6}}{\left[1 + (0,559/Pr)^{9/16}\right]^{8/27}} \right)^2 \tag{3.30}$$

avec Pr le nombre de Prandtl et Ra_D le nombre de Rayleigh :

$$Pr = \mu\ C_p/\lambda \tag{3.31}$$

$$Ra_D = \frac{g\beta\,(T_s - T_\infty)\,D^3}{\nu\alpha} \tag{3.32}$$

avec μ la viscosité de l'air, C_p la chaleur spécifique de l'air, λ la conductivité thermique de l'air, g l'accélération de la pesanteur, β le coefficient d'expansion thermique volumique de l'air, T_s la température de paroi du cylindre, ici le cordon en PEKK, T_∞ la température au loin de l'air, $\nu = \mu/\rho$ la viscosité cinématique de l'air et $\alpha = \lambda/(\rho C_p)$ la diffusivité thermique de l'air.

À partir du calcul du nombre de Nusselt avec l'équation 3.30, le coefficient d'échange $h_{\text{convection libre}}$ peut être identifié avec l'équation 3.29. Le nombre de Rayleigh obtenu varie entre 0,02 et 0,1, ce qui correspond bien au domaine d'utilisation de cette corrélation. La dépendance en température des propriétés de l'air utilisées est prise en considération [122].

La Figure 3.11 présente les résultats du calcul de ce coefficient, pour deux cas de cylindres. Le premier dispose d'un diamètre de 1,09 mm, et correspond au cylindre équivalent en surface à une section rectangulaire aux coins arrondis avec $L_y = 1,2$ mm, L_z =0,8 mm et $R_{yz} = 0,2$ mm (cas idéal) et le second, d'un diamètre de 1,54 mm, correspondant à $L_y = 2,5$ mm, $L_z = 0,8$ mm et $R_{yz} = 0,4$ mm (cas représentant la situation expérimentale, avec le multiplicateur d'extrusion de 2). Pour chacun de ces deux cylindres, trois températures d'environnement sont imposées, $T_\infty = 60, 100$ et 140°C.

A partir des résultats présentés Figure 3.11, pour un cylindre équivalent à un diamètre de 1,54 mm représentatif de la situation expérimentale, le coefficient minimum des échanges radiatif et convectif peut être évalué comme $\min\left(h_{\text{échanges}}\right) = h_{\text{convection libre}} = 20$ W/(m²·K).

Cependant, la valeur considérée pour le coefficient d'échanges est par la suite identifiée à partir de la confrontation avec les données expérimentales (voir Section 3.3.2) et vaut $h_{\text{échanges}} = 50$ W/(m^2·K).

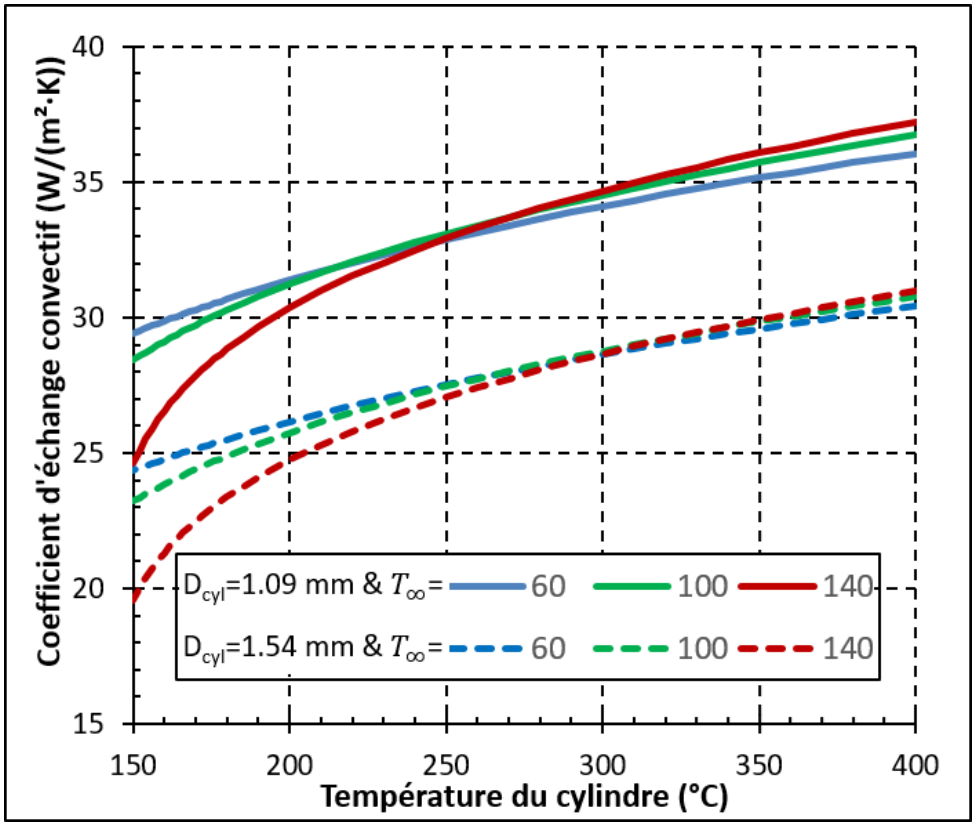


FIGURE 3.11 – Évolution du coefficient d'échange calculé par corrélation dans le cas d'une convection libre sur un cylindre [120], en fonction de la température du cylindre, pour un diamètre de cylindre de 1.09 mm (traits pleins) ou de 1.74 mm (pointillés), pour trois températures d'enceinte (60, 100 et 140°C).

Maillage

Par ailleurs, une étude du maillage est réalisée à partir des paramètres de référence du Tableau 3.5. La convergence est assurée avec un maillage décrit par :

- Discrétisation des éléments : lagrangien quadratique
- Nombre d'éléments : 527 triangles par cordon et 508 triangles pour le support, pour un total de 8412 éléments.
- Taille des éléments : 0,1 mm (minimum) à 5 mm (maximum)
- Taux de croissance maximum des éléments : 1,1
- Facteur de courbure : 0,4
- Résolution des régions minces : 1

Le temps de calcul est d'environ 450 s pour quinze cordons.

3.3.2 Validation du modèle par confrontation avec les données expérimentales

Afin de valider que le modèle prédise le comportement thermique exact du procédé FFF, les résultats de simulation sont confrontés aux mesures expérimentales obtenues dans la Section 2.4.4. Plusieurs cas sont considérés en faisant varier divers paramètres.

Les évolutions temporelles de températures expérimentales des pièces C et E, obtenues et représentées sur la Figure 2.30, sont étudiées. Pour simuler les conditions équivalentes dans le modèle, les paramètres de simulation à utiliser sont identifiés.

Les températures d'extrusion, de plateau et de l'environnement sont obtenues avec plusieurs thermocouples. Dans la simulation, la température d'environnement est variable, et suit les fluctuations mesurées expérimentalement (cf. Figure 2.22).

Les paramètres géométriques L_y, L_z et R_{yz} sont obtenus à partir de mesures de la géométrie réelle des pièces C et E. Ces deux pièces sont découpées et la section des cordons est observée au microscope. Les clichés sont donnés sur la Figure 3.12.

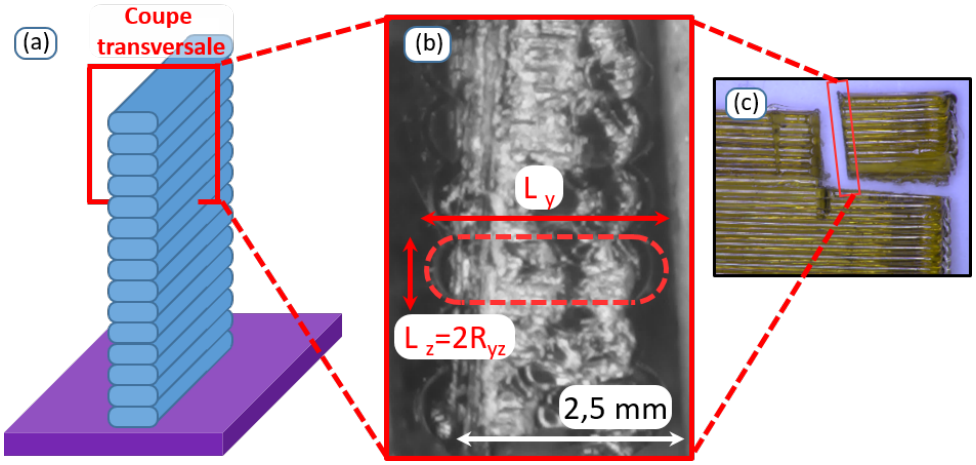


FIGURE 3.12 – (a) Schéma de la pièce, (b) photographie de la coupe transversale de plusieurs cordons et (c) photo de la zone étudiée, pour la pièce C.

Les paramètres de simulation sont sélectionnés pour correspondre au mieux à la situation expérimentale. Ils sont donnés dans le Tableau 3.6.

Paramètres	**Pièce C**	**Pièce E**
$T_{\text{extrusion}}$ (°C)	329	317
T_{plateau} (°C)	138	
T_{∞} (°C)	Variable, cycles entre 130 et 145°C	Variable, cycles entre 128 et 146°C
Temps entre deux dépôts $t_{\text{dépôts}}$ (s)	30	15
L_y (mm)	2,4	
L_z (mm)	0,8	
R_{xy} (mm)	0,4	
RTC_{cordons} ($\text{m}^2\cdot\text{K/W}$)	1×10^{-4}	
RTC_{plateau} ($\text{m}^2\cdot\text{K/W}$)	5×10^{-5}	
$h_{\text{échanges}}$ ($\text{W/m}^2\cdot\text{K}$)	50	

Tableau 3.6 – Paramètres utilisés pour simuler la thermique des pièces C et E.

Les évolutions de température de surface expérimentales et numériques correspondant aux pièces C et E sont données sur la Figure 3.13. L'erreur entre la température numérique et expérimentale est inférieure à 10°C sur toute la durée de la dépose. L'effet de réchauffage des cordons est observé, causé par de dépôt de nouveaux cordons toutes les 30 s pour la pièce C et toutes les 15 s pour la pièce E.

Le coefficient d'échanges convectif et radiatif est identifié, soit $h_{\text{échanges}} = 50\ W/(m^2 \cdot K)$, en minimisant l'écart entre les situations numérique et expérimentale. Pour toutes les simulations suivantes, différents paramètres seront testés, mais le coefficient d'échange reste identique.

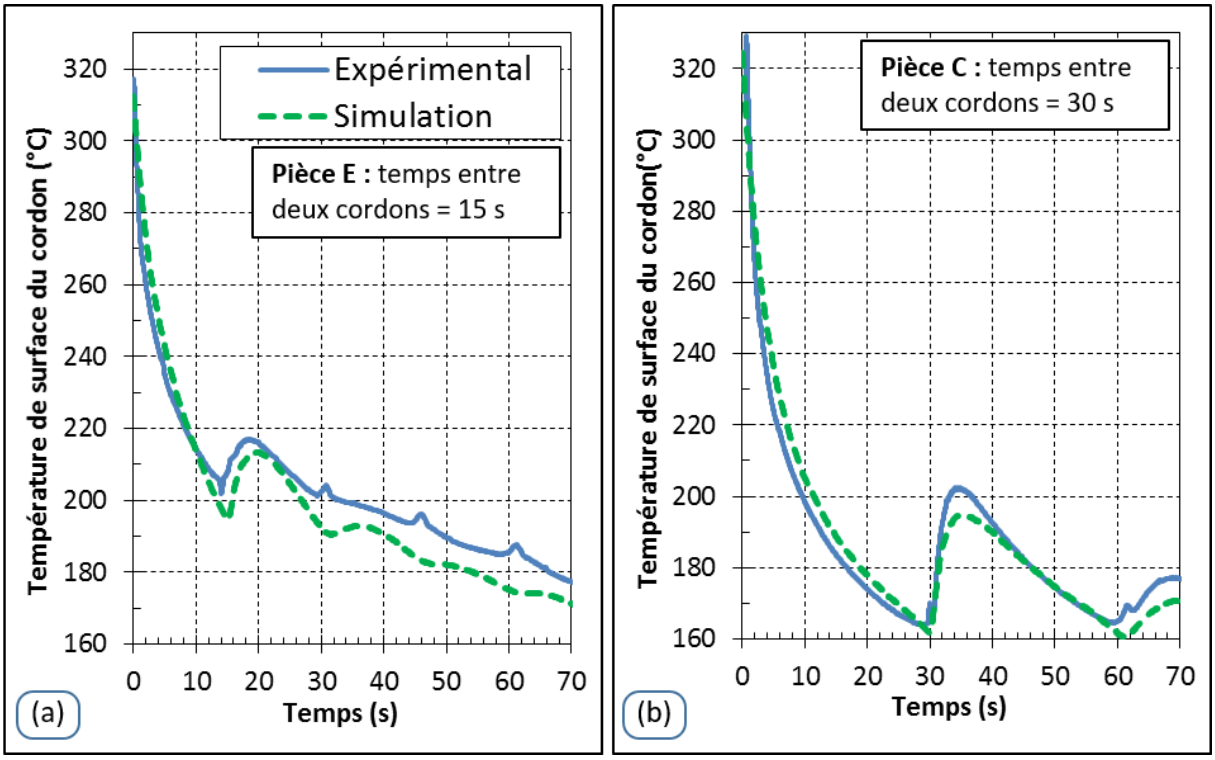


FIGURE 3.13 – Comparaison entre les températures de surface d'un cordon imprimé obtenues expérimentalement et numériquement. Le temps entre deux dépôts successifs est (a) de 15 s pour la pièce E et (b) de 30 s pour la pièce C.

3.3.3 Résultats de la simulation

La confrontation numérique-expérimentale ayant été validée sur les cas précédents, une confiance peut être accordée aux résultats issus de la simulation.

Avec les paramètres de référence cités dans la Section 3.3.1, l'évolution de la température est calculée grâce à l'outil de simulation. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.14. Les dépôts successifs des cordons ainsi que l'effet de réchauffage apporté par un cordon nouvellement déposé sur le cordon précédent sont visibles. L'effet du plateau est également remarqué, car 4 secondes après les dépôts du 1er, 2ème ou 9ème cordon (visibles à 4 s, 34 s et 244 s respectivement), les évolutions temporelles de température sont différentes. Un refroidissement plus brusque est provoqué par le contact avec le plateau, pour le 1er cordon comparé au 9ème.

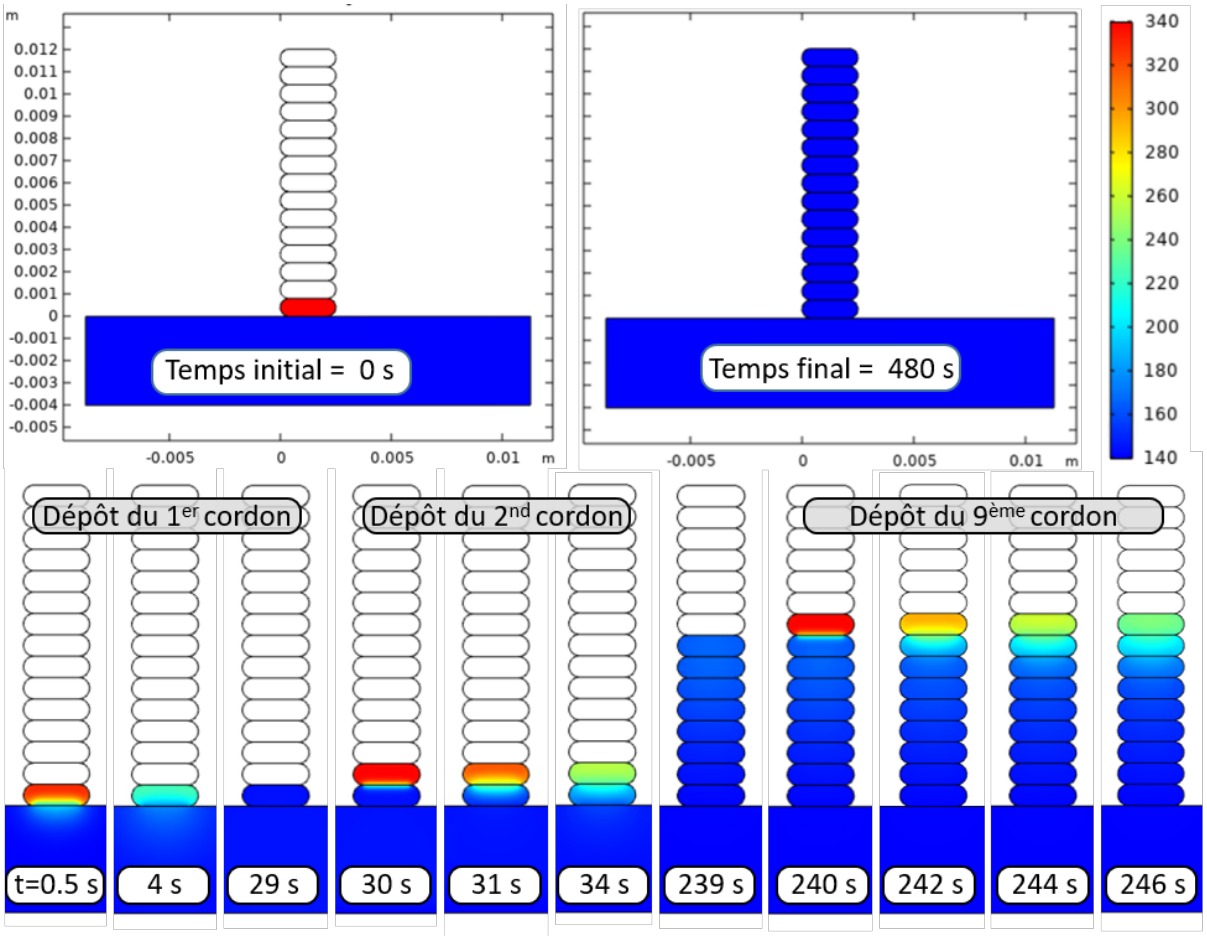


FIGURE 3.14 – Évolution temporelle de la température des cordons, avec les paramètres du cas de référence.

Influence thermique du support

Les températures de surface sont étudiées en fonction de la position du cordon dans la structure. Elles sont tracées sur la Figure 3.15. Un recalage en temps est réalisé afin de faire correspondre les différentes évolutions de température. L'évolution de température du premier cordon montre un refroidissement brusque entre 0 et 20 s, dû au contact avec le plateau plus froid (T_{plateau} = 140°C) que le polymère extrudé ($T_{\text{extrusion}}$ = 340°C). Plus le cordon est situé haut dans la structure, et moins le plateau influence le refroidissement. Cette influence du plateau sur l'évolution de température devient négligeable à partir du 8ème cordon. C'est donc à partir de ce cordon que seront menées les analyses pour la suite de ce travail, afin de se placer dans une zone où le plateau n'influe plus sur l'évolution de température.

Dans la partie expérimentale, la couche seuil à partir de laquelle l'évolution temporelle de la température ne dépend plus de la position du cordon dans l'empilement se situe entre les couches n°25 et 30 (cf. Section 2.4.4). Cependant, la mesure expérimentale subit des réflexions de l'environnement à l'intérieur de l'enceinte (cf. Sec-

tion 2.3.1), venant modifier la valeur de température mesurée par la caméra IR. Il n'y a donc pas de comparaison possible concernant l'identification de cette couche seuil entre l'expérimental et le numérique.

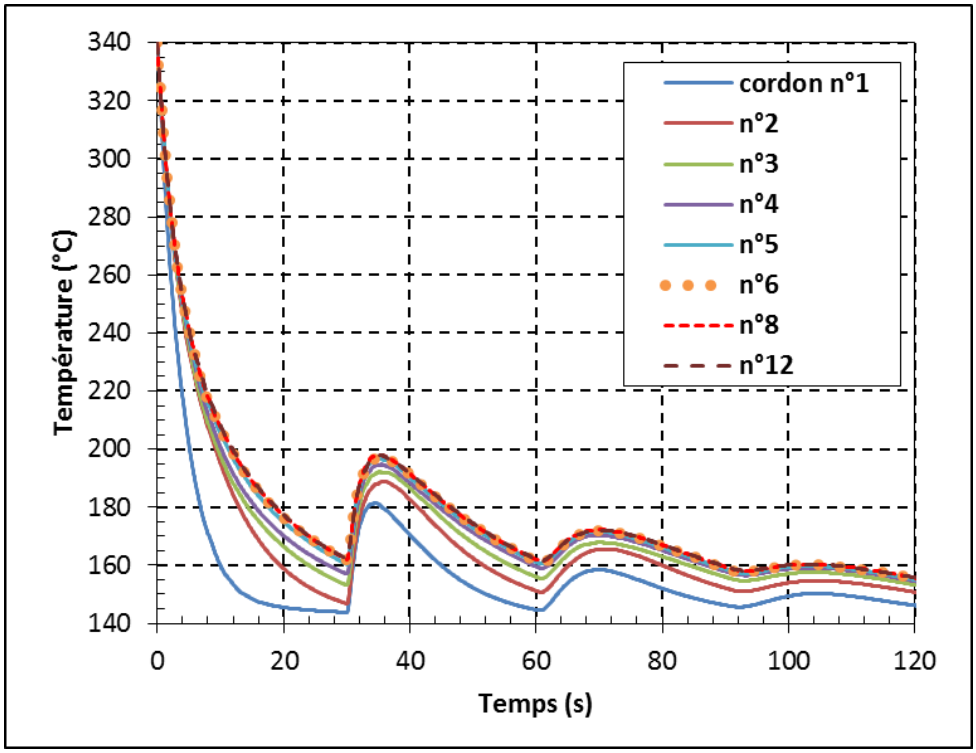


FIGURE 3.15 – Résultats de la simulation. Évolution temporelle de la température de la surface des cordons en fonction de la hauteur du cordon dans la structure. Les paramètres sont ceux du cas de référence.

Hétérogénéité thermique de la section du cordon

La Figure 3.16 montre les évolutions de température du polymère en trois points d'étude situés au cœur et en surface du 11ème cordon, ainsi qu'à l'interface entre le 10ème et le 11ème cordon. Les points au cœur et en surface sont globalement plus chauds que le point à l'interface en raison du choc thermique provoqué à l'interface par le contact brusque du cordon extrudé avec le cordon précédent. Par ailleurs, le point en surface refroidit légèrement plus rapidement que celui situé au cœur, en raison de l'échange avec l'environnement.

Pour un contact parfait, la température du point situé à l'interface $T_{\text{interface}}$ (en vert sur la Figure 3.16) est égale à la moyenne des deux températures de part et d'autre de cette interface, T_1 et T_2, pondérées par les effusivités $b(T_1)$ et $b(T_2)$ du matériau :

$$T_{\text{interface}}(T_1, T_2) = \frac{b(T_1) \times T_1 + b(T_2) \times T_2}{b(T_1) + b(T_2)} \tag{3.33}$$

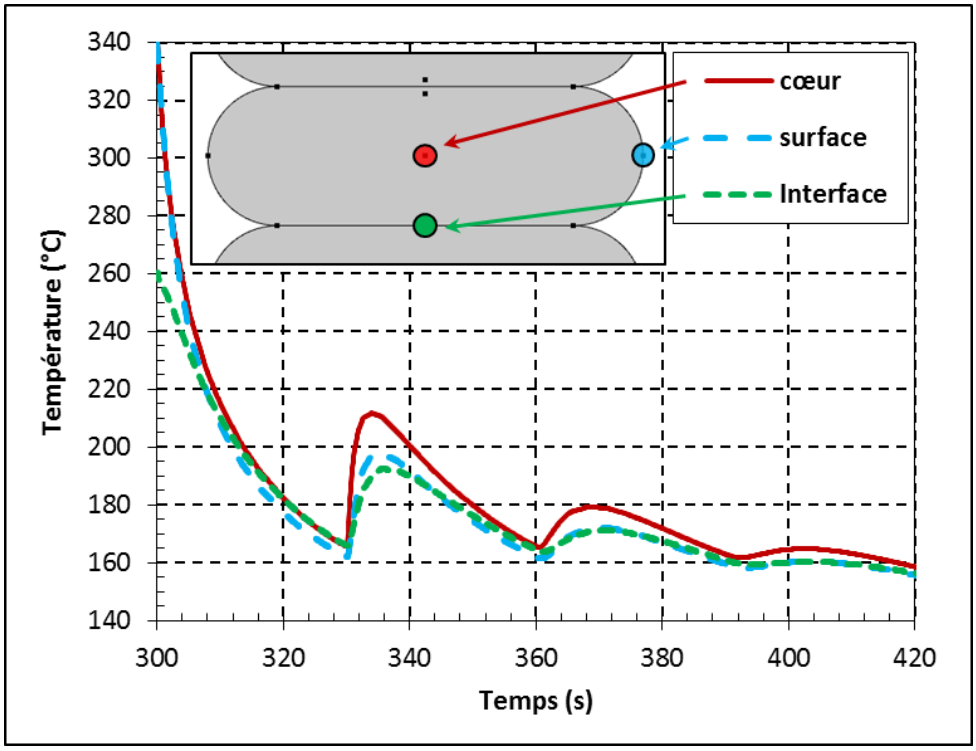


FIGURE 3.16 – Résultats de la simulation donnant l'évolution temporelle de la température à différents emplacements (à cœur, en surface, et à l'interface) avec les paramètres du cas de référence.

avec $b = \sqrt{\lambda \times \rho \times C_p}$ l'effusivité du matériau.

La température initiale du point situé à l'interface peut alors être calculée à partir de la température d'extrusion $T_1 = T_{\text{coeur}}(t = 300\ s) = 340°\text{C}$ et de la température du cordon juste avant le dépôt du filament suivant, approximée ici à la température au cœur après 30 s de refroidissement, $T_2 = T_{\text{coeur}}(t = 330\ s) = 165{,}5°\text{C}$, donnant $T_{\text{interface}}(T_1, T_2) = 259{,}2\ °\text{C}$. Cette température d'interface est légèrement différente de la température moyenne considérant des propriétés constantes $T_{\text{moyenne}}(T_1, T_2) = 252{,}7°\text{C}$, montrant la faible influence de la thermodépendance de l'effusivité sur le calcul de la température d'interface (2,5% de différence) dans ce cas particulier.

La connaissance de cette température est très intéressante car elle donne la température maximale atteinte à l'interface, et peut donc être un premier élément indicatif concernant l'adhésion s'y développant. Pour quantifier l'adhésion se développant à l'interface, la connaissance de l'évolution temporelle de la température d'interface est indispensable.

Gradient thermique vertical

Le gradient de température vertical est observable sur la Figure 3.17. Les profils verticaux (direction z) de température sur l'axe de symétrie sont tracés pour différents instants. Sur la Figure 3.17 sont tracés les profils pendant le dépôt du 10ème cordon (à gauche) et du 11ème cordon (à droite). Pour l'extrusion du 10ème cordon, la courbe à t=270 s est juste postérieure au choc thermique entre le cordon extrudé à 340°C (de z=0,4 à z=0,8 mm) et le cordon précédemment refroidi qui est à environ 165°C (de z=0 à z=0,4 mm). La conduction thermique s'établie ensuite. Avec le temps, le refroidissement provoque une diminution du gradient de température. À t=300 s, la température est quasiment uniforme verticalement. Elle atteint bien la température de 165°C, c'est l'instant où est déposé le cordon suivant.

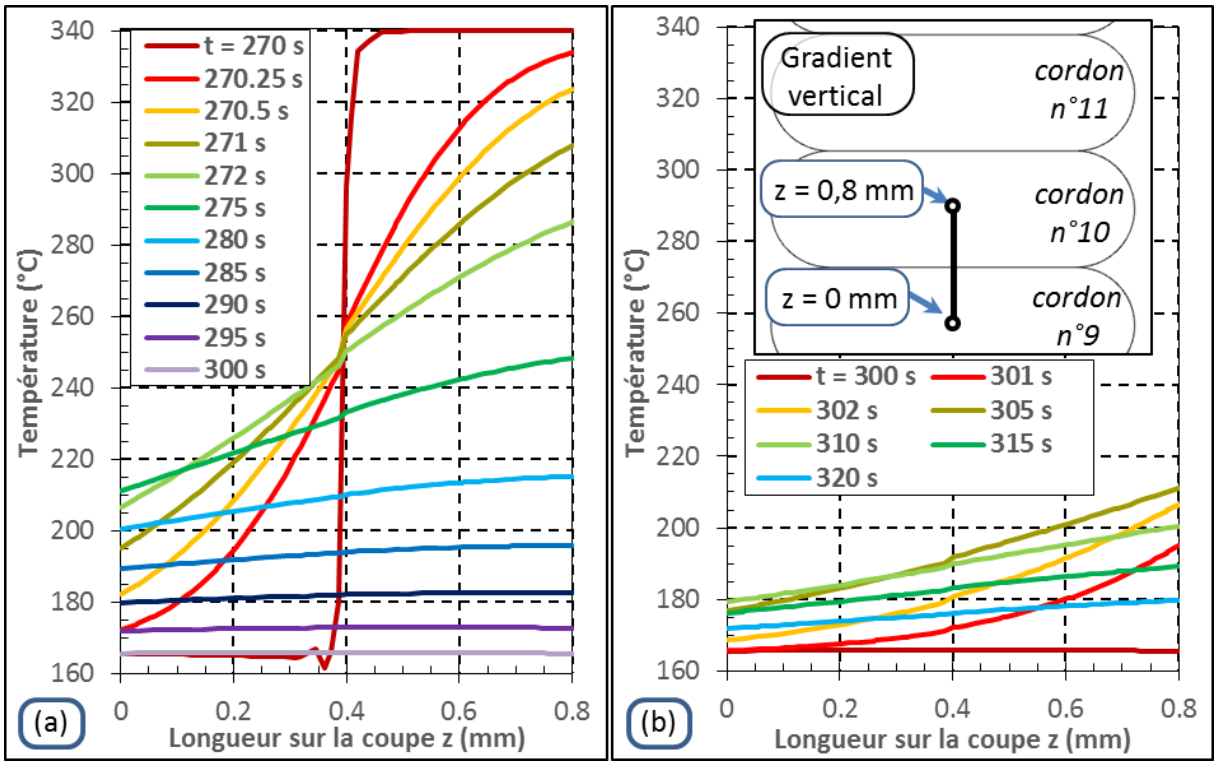


FIGURE 3.17 – Résultats de simulation. Profil de température sur un segment vertical situé entre le 9ème et le 10ème cordon. Il existe un gradient de température vertical pendant l'extrusion (a) du 10ème cordon et (b) du 11ème cordon.

Lorsque le 11ème cordon est extrudé (Figure 3.17 (b)), l'effet de réchauffage mentionné précédemment est également visible. En effet, la température augmente entre t=300 s, avec une température homogène de 165°C sur toute la coupe, et t=305 s avec un gradient de (210-176)/0,8=43°C/mm sur la coupe verticale. Après t=305 s, la chaleur apportée par conduction par le cordon du dessus devient inférieure à la chaleur perdue par refroidissement, provoquant alors le refroidissement progressif de toute la coupe verticale. A t=320 s, soit 20 s après l'extrusion du 11ème cordon, la température

devient assez homogène selon la coupe verticale (gradient de 10°C/mm).

L'étude du gradient vertical permet de connaître la profondeur de pénétration de l'effet de réchauffage à l'intérieur du cordon, ce qui est intéressant pour étudier le phénomène d'adhésion. En effet, lorsque le $10^{ème}$ cordon est déposé, la température au cœur du cordon du dessous (z=0 mm) évolue de 165°C à t=300 s jusqu'à une température maximale de 180°C à t=310 s, puis refroidit de nouveau jusqu'à son équilibre. Concernant la température de l'interface (z=0,4), l'effet du $10^{ème}$ cordon montre un réchauffage plus rapide et plus important que pour le cœur du $9^{ème}$ cordon, avec un maximum à 210°C à t=305 s, puis refroidit jusqu'à la température d'équilibre de 165°C, avant le dépôt du cordon suivant.

Géométrie du cordon correspondant à une buse de 0,4 mm

L'étude actuelle se base sur une géométrie correspondant à la situation expérimentale. C'est à dire avec une buse de diamètre égal à 1 mm et avec un ratio de surextrusion de 2, menant à la section de largeur L_y=2,5 mm et de hauteur L_z=0,8 mm. En se basant sur des géométries plus représentatives de ce qui est habituellement réalisé avec le procédé FFF, une nouvelle étude numérique est menée correspondant à une buse de diamètre 0,4 mm. Cette fois-ci la section a pour largeur L_y=0,5 mm et pour hauteur L_z=0,2 mm. La température de chambre est imposée à une valeur fixe de T_∞=140°C.

Afin d'étudier le refroidissement, le pourcentage de refroidissement atteint peut être calculé avec $\%_{\text{refr.}} = (T_{\text{extrusion}} - T)/(T_{\text{extrusion}} - T_\infty)$. Par exemple, un refroidissement atteint à 95% correspond à une température de cordon égale à $T = 360 - 0,95 \times (360 - 140) = 151$°C.

Les autres paramètres restent inchangés (cf. paramètres de référence dans la Section 3.3.1). La Figure 3.18 donne les profils de température au cœur et à la surface du $11^{ème}$ cordon, ainsi qu'à l'interface entre le $10^{ème}$ et le $11^{ème}$ cordon. Mise à part pendant les chocs thermiques dus au dépôt des cordons (à t=300,330 et 360 s), la température est homogène dans tout le cordon avec moins de 1°C de différence 3 s après l'extrusion du cordon. Par ailleurs, le refroidissement est très rapide de $T_{\text{extrusion}}$=340°C à T_∞ =140°C. Il faut seulement 8 s pour atteindre 95% du refroidissement. A titre de comparaison pour la buse de diamètre 1 mm (cf. Figure 3.16), la température du cordon 30 s après son extrusion est égale à 165°C, soit 83% du refroidissement.

Les modèles 1D de la littérature (cf. Section 1.3.2) considèrent une section de cordon homogène en température, avec l'hypothèse du nombre de Biot inférieur à 0,1. Contrairement aux résultats numériques précédents sur un cordon de section 2,5×0,8

mm, l'étude numérique présentée confirme donc l'hypothèse des modèles 1D pour le cordon de section 0,5×0,2 mm. Cependant, ces modèles 1D ne prévoient le dépôt que d'un cordon unique.

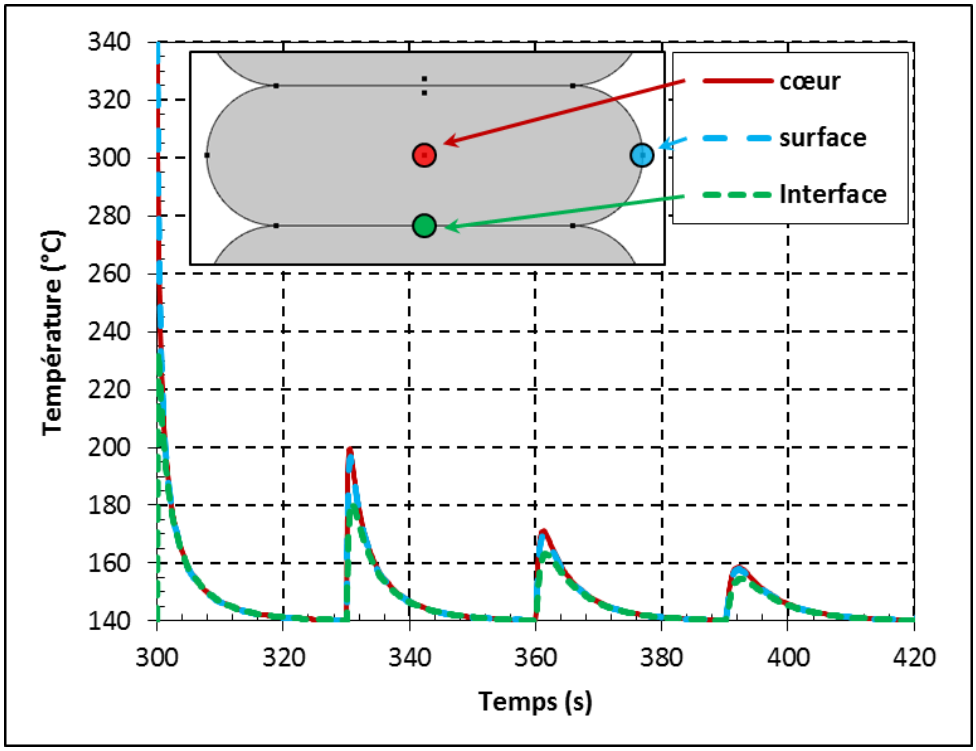


FIGURE 3.18 – Résultats de la simulation pour une géométrie plus représentative du procédé FFF (buse de diamètre 0,4 mm, L_y=0.5 mm et L_z=0.2 mm). Évolution temporelle de la température à différents emplacements (à cœur, en surface, et à l'interface) avec les paramètres identiques au cas de référence.

Étude du refroidissement : flux conductif et flux d'échange avec l'environnement

Le phénomène prépondérant dans le refroidissement est étudié, en comparant les phénomènes de conduction vers le cordon du dessous et ceux d'échange avec l'environnement.

La simulation utilise les paramètres de référence précédemment présentés dans le Tableau 3.5. La part de chacun de ces deux flux est étudiée, en comparant les valeurs des flux sortants en différentes frontières.

Le refroidissement du 11ème cordon sera étudié pendant 90 s, ce qui correspond à son dépôt, avec deux dépôts par-dessus, soit de t=300 s à t=390 s. Ce cordon est choisi car il est positionné au-dessus du 8ème cordon, qui ne subit donc plus l'influence du plateau chauffant. Au-delà de t = 390 s, la température du cordon est inférieure à T_g=160°C et devient donc moins intéressante vis-à-vis de l'adhésion.

Comme illustré sur la Figure 3.19, l'échange conductif est caractérisé par le flux normal sortant de la frontière 1 de t=300 à t=390 s. Pour prendre en compte l'échange avec l'environnement, le flux considéré est celui sortant de la frontière 2 de t=300 s à 330 s et ensuite de la frontière 3 de t=330 s à 390 s, étant donné que la surface de l'échange change une fois que le 12ème cordon est extrudé.

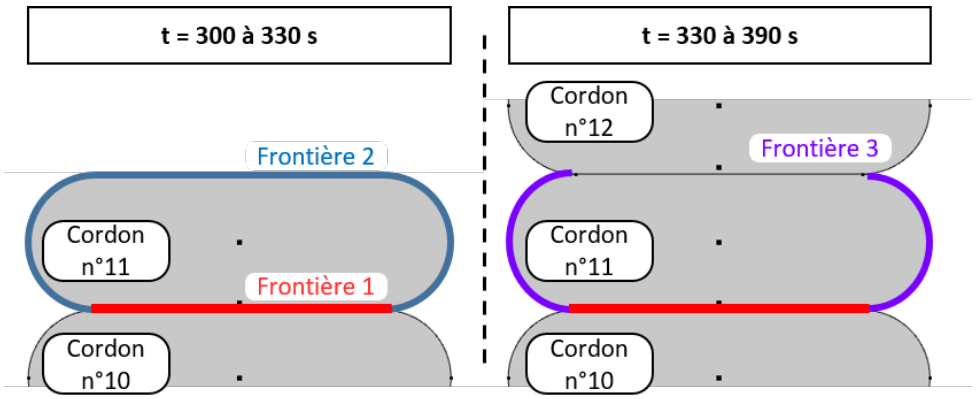


FIGURE 3.19 – Schématisation des différentes frontières à prendre en compte pour le calcul du refroidissement dû à l'échange convectif et à l'échange avec l'environnement.

Les flux linéiques totaux sortants, relatifs à l'échange conductif et à l'échange avec l'environnement sont tracés sur la Figure 3.20 (a) en fonction du temps. Ils sont exprimés en W/m pour prendre en compte le milieu semi-infini du cordon, en 2D. À t = 330 et 360 seconde, de nouveaux cordons sont déposés apportant de l'énergie thermique au système étudié (refroidissement du 11ème cordon). De t=300 à 307 s, l'échange conductif est fortement supérieur à l'échange avec l'environnement, et correspond au choc thermique suite à l'extrusion du cordon chaud sur un cordon plus froid. L'échange avec l'environnement devient alors prédominant à t = 307s, avec le flux de l'échange conductif qui tend vers 0. À t=330 s, le 12ème cordon est extrudé et provoque un réchauffage du 11ème cordon. Le refroidissement par conduction avec le cordon du dessous est alors prédominant de t= 330 s à t=351 s, puis de t=351 à 360 s, les deux échanges deviennent sensiblement égaux. Un phénomène semblable se produit pour le cordon suivant, avec l'extrusion du 13ème cordon à t=360 s.

Sur la Figure 3.20 (b), les deux échanges mentionnés ci-dessus sont représentés avec le ratio de leur énergie relative par rapport à l'énergie totale dissipée de t=300 à 390 s, permettant ainsi de mieux les comparer. L'énergie cumulée par conduction, relative au refroidissement total $K_{\text{cond.}}(t)$, et celle par échanges convectif et radiatif $K_{\text{conv.+rad.}}(t)$

sont définies :

$$K_{\text{cond.}}(t) = \int_{t_i=300s}^{t} \phi_{\text{cond.}}(t)\,dt \Big/ \int_{t_i=300s}^{t_f=390\ s} \phi_{\text{total}}(t)\,dt$$
$$K_{\text{conv.+rad.}}(t) = \int_{t_i=300s}^{t} \phi_{\text{conv.+rad.}}(t)\,dt \Big/ \int_{t_i=300s}^{t_f=390\ s} \phi_{\text{total}}(t)\,dt \tag{3.34}$$

En analysant les résultats, l'énergie par conduction apparaît globalement supérieure à celle regroupant les effets convectif et radiatif. Pendant tout le refroidissement de 300 à 390 s, il n'y a pas une des deux contributions qui devient négligeable devant l'autre, impliquant que les deux flux sont à prendre en considération pour étudier le refroidissement global. A l'instant final (t = 390 s), les ratios finaux indiquent que le cordon est refroidi à 57% par conduction et à 43% par convection.

Il est à noter que ces deux flux sont couplés, par exemple, parmi les 57% de conduction avec le filament du dessous (10ème cordon), une partie est également assurée par l'échange avec l'environnement des autres cordons (1er au 10ème cordon).

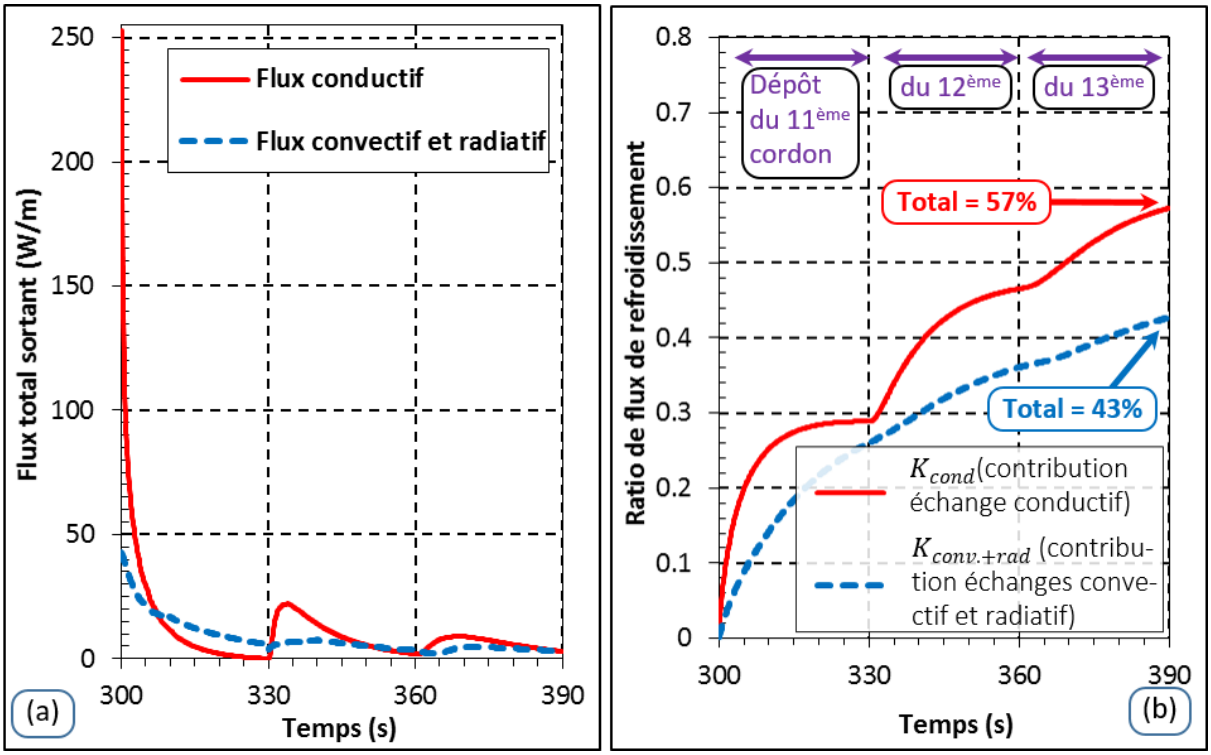


FIGURE 3.20 – (a) Évolutions temporelles du flux conductif et du flux vers l'environnement (regroupant les échanges convectif et radiatif) et (b) les énergies cumulées relatives correspondantes à ces mêmes flux, afin de les comparer.

3.3.4 Analyse de sensibilité

Afin de connaître les paramètres les plus influents sur l'évolution de la température, une analyse de sensibilité est menée sur les treize paramètres mentionnés dans la Section 3.3.1. Les paramètres considérés sont les propriétés thermiques (ρ, C_p, λ), les conditions du procédé ($T_{\text{extrusion}}, T_{\text{plateau}}, T_\infty, t_{\text{dépôts}}$), les dimensions géométriques (L_y, L_z , R_{yz}) et les paramètres physiques de transferts thermiques ($h_{\text{échanges}}$, RTC_{cordons}, RTC_{plateau}).

L'évolution de la température est calculée en trois points situés au cœur du cordon, en surface et à l'interface de deux cordons, avec les paramètres de référence donnés dans le Tableau 3.5. L'évolution en ces trois points est calculée en faisant varier un seul de ces treize paramètres de +10% de sa valeur de référence. La différence entre les deux situations est ensuite post-traitée pour chacun des trois points considérés. Le maillage de référence (mentionné dans la Section 3.3.1) est utilisé. La moyenne temporelle de ces différences est ensuite établie, pour chacun des trois points.

La sensibilité S et la sensibilité réduite S_r peuvent ensuite être obtenues avec :

$$S = \frac{\partial T}{\partial X} \quad ; \quad S_r = X\frac{\partial T}{\partial X} \tag{3.35}$$

avec T la température et X la valeur du paramètre étudié.

Le calcul de la sensibilité réduite S_r est approximé numériquement avec une discrétisation, soit $S_r = \Delta T/0,1$ puisque $\Delta X/X = 0,1$.

La Figure 3.21 montre les évolutions temporelles des sensibilités réduites de la température d'interface à la masse volumique ρ, au coefficient d'échange avec l'environnement $h_{\text{échanges}}$et à la température d'environnement T_∞. Le paramètre le plus influent sur la température d'interface est T_∞, avec une sensibilité réduite qui varie de 60 à 125 °C. Les sensibilités réduites montrent des allures différentes. Par exemple, les maximums sont atteints à t=330 s pour T_∞, à t = 312 s pour ρ et à t = 317 s pour $h_{\text{échanges}}$. Ces différences proviennent des échanges affectés par la modification des paramètres. En effet, les paramètres $h_{\text{échanges}}$et T_∞ affectent l'échange avec l'environnement (conditions aux limites), alors que ρ affecte le terme d'inertie.

Afin de pouvoir comparer l'influence de chacun des paramètres, l'étude est effectuée sur la sensibilité réduite de la température au paramètre étudié, moyenné de t = 300 à 390 s. Il n'y a, *a priori*, pas de corrélation entre les différents paramètres, c'est à dire pas de relation entre les différentes sensibilités. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.7.

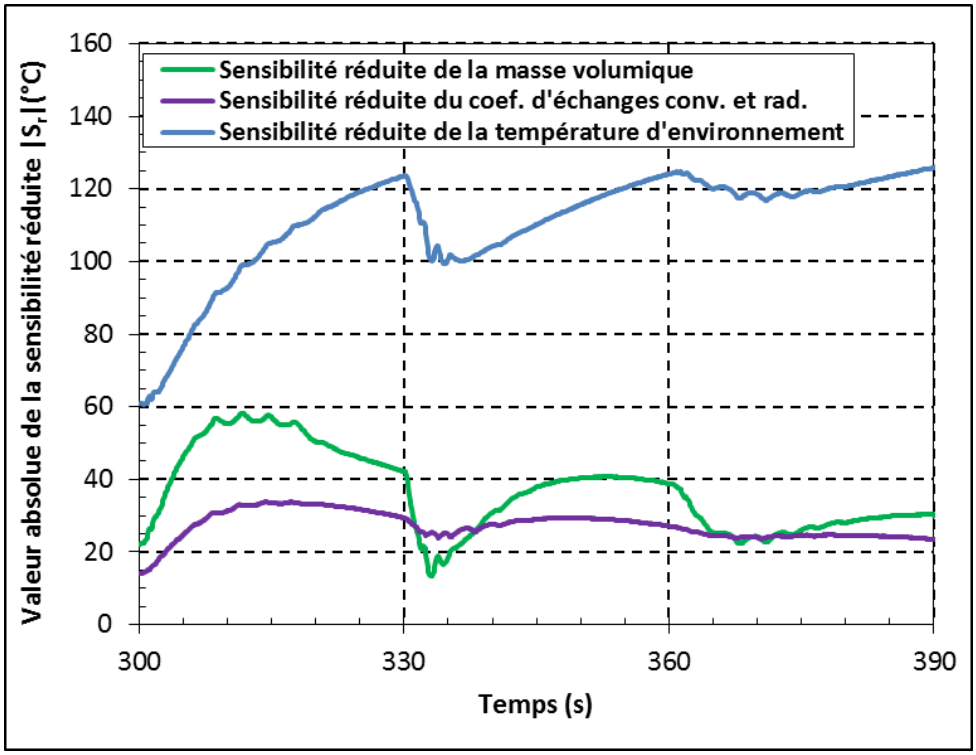


FIGURE 3.21 – Sensibilité réduite de la température d'interface par rapport à trois paramètres en fonction du temps : la masse volumique, le coefficient d'échanges et la température d'environnement.

Cas	Paramètre	Valeur de référence	Sensibilité réduite S_r (°C) moyennée sur t=300 à 390 s		
			Interface	Cœur	Surface
1	$\rho \times C_p$	$(-0,683\ T + 1339,3)\times$ $(2,604\ T + 1450,5)$ J/(m^3· K)	36,6	41,7	36,3
2	λ	0,25 W/(m·K)	-7,1	-10,3	-3,8
3	$T_{\text{extrusion}}$	340°C	76,6	90,3	78,9
4	T_{plateau}	140°C	1,6	1,3	1,1
5	T_{∞}	140°C	110,9	106,5	110,8
6	$t_{\text{dépôts}}$	30 s	-14,6	-14,4	-12,1
7	L_y	2,5 mm	28,5	27,7	17,9
8	L_z	0,8 mm	13,5	23,4	20,7
9	$h_{\text{échanges}}$	50 W/(m²·K)	-27,3	-28,6	-30,3
10	RTC_{cordons}	1×10^{-4} m²·K/W	-0,05	0,30	0,23
11	RTC_{plateau}	5×10^{-5} m²·K/W	$1,1\times10^{-3}$	$8,9\times10^{-4}$	$4,4\times10^{-4}$

Tableau 3.7 – Résultats de l'analyse de sensibilité, donnant la sensibilité réduite S_r aux paramètres étudiés, moyennée de t=300 à 390 s.

Une valeur de sensibilité réduite négative indique qu'une augmentation du paramètre considéré provoque une diminution de la température moyenne.

Pour étudier l'adhésion, seulement l'interface entre les cordons est impliquée. Les paramètres sont donc classés par ordre décroissant d'importance de sensibilité réduite calculée à l'interface et sont donnés sur le graphique de la Figure 3.22. Les valeurs données sont toujours moyennées entre 300 à 390 s.

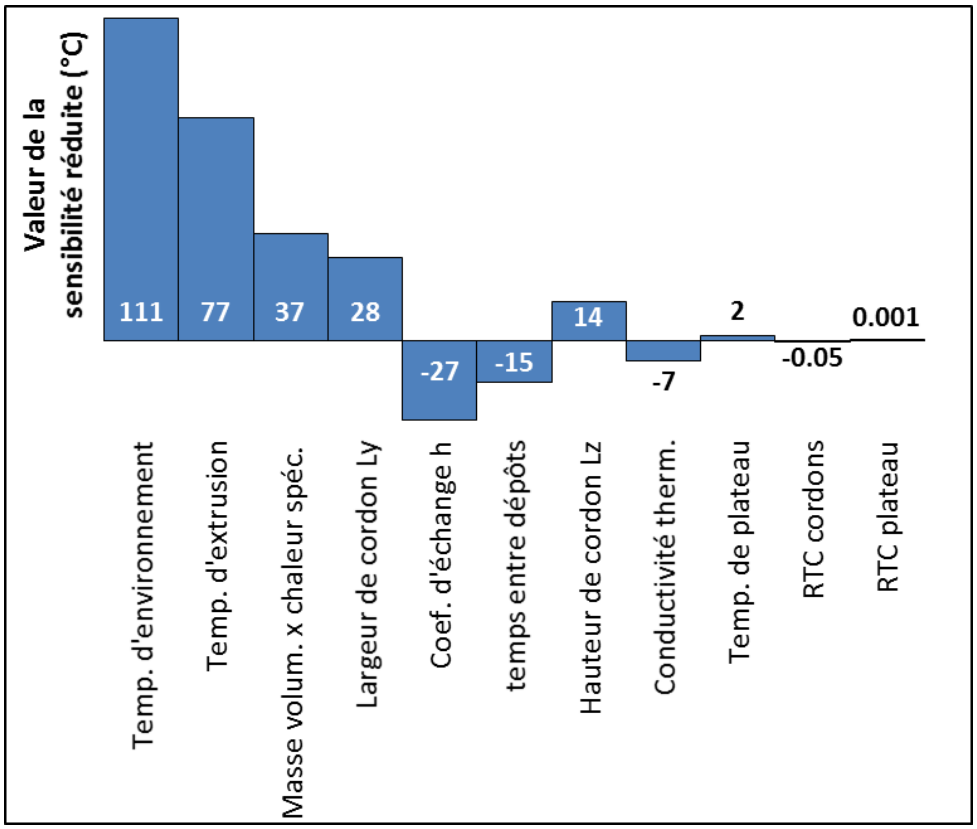


FIGURE 3.22 – Classement des paramètres, du plus influant au moins influant, en considérant la sensibilité réduite à l'interface.

La température de l'environnement et d'extrusion sont les deux paramètres les plus influants avec des sensibilités réduites les plus hautes (S_r=111 et S_r=77°C respectivement), étant donné qu'ils définissent le point de départ (température initiale, correspondant à l'extrusion) et le point final (température de chambre).

Les propriétés thermiques ρ et C_p sont les paramètres suivants les plus importants (avec une sensibilité réduite de S_r=37°C), avec une influence deux fois moins importante sur la température d'interface que la température imposée d'extrusion. Cela indique l'importance de connaître avec précision ces deux propriétés, et justifie la caractérisation effectuée en fonction de la température.

En terme d'influence viennent ensuite la largeur de cordon (S_r=28°C), directement liée au flux conductif car il s'agit de la longueur d'interface entre deux cordons, et le

coefficient d'échange (S_r=-27°C). Ce dernier nécessite donc d'être évalué correctement, par exemple à partir d'une confrontation avec des données expérimentales.

Suivent alors le temps entre deux dépôts (S_r=-15°C) et la hauteur de cordon (S_r=13°C) qui semblent peu influencer la température. Le choix du temps entre deux dépôts successifs peut impliquer que le refroidissement est déjà total, avant qu'un autre filament soit déposé. La hauteur de cordon, comme la largeur, conditionne le volume initial de polymère extrudé, influant donc sur l'énergie interne initiale.

Les paramètres les moins influents, disposant d'une sensibilité réduite inférieure à 10°C, sont la conductivité thermique (S_r=-7°C), la température de plateau (S_r=2°C) et les résistances thermiques de contact (S_r=-0,05 et 0,001°C). Ces données indiquent que la précision de caractérisation de la conductivité thermique est moins importante. Pour l'influence de la température du plateau, les points d'étude étant situés à l'interface du 10ème et du 11ème cordon, la température n'est plus dépendante de la hauteur du cordon dans l'empilement et s'affranchit donc de l'influence du plateau en raison de la distance avec celui-ci devenue suffisante. Si l'étude s'était portée sur le 1er ou le 2nd filament, la température de plateau aurait montré une influence beaucoup plus forte. Les valeurs des résistances thermiques de contact apportent un rôle négligeable sur le refroidissement du cordon, sur la gamme de RTC testées.

Cette analyse de sensibilité donne une idée globale de l'influence des paramètres sur la réponse thermique. Cependant, il faut garder à l'esprit que l'analyse réalisée suppose une augmentation de 10% de la valeur du paramètre. La sensibilité réduite doit donc être analysée en vis à vis de la variabilité de ce paramètre. Pour des paramètres comme la conductivité, l'ordre de grandeur est connu, et n'augmentera jamais jusqu'au double de la valeur initiale de référence. D'autres paramètres beaucoup moins bien connus, comme la RTC, peuvent être mal estimés d'un rapport 10 à 100. En suivant cet exemple, l'impact de la RTC pourrait donc être finalement bien plus important que celui de la conductivité.

3.3.5 Étude paramétrique

Maintenant que la sensibilité des paramètres est connue, l'influence des paramètres modulables du procédé par l'utilisateur est étudiée. Cette analyse est liée à l'étude de l'adhésion développée dans le chapitre 4, dont les températures calculées servent de données d'entrée pour calculer la qualité d'adhésion. La température étudiée sera donc celle d'interface entre le 10ème et le 11èmecordon.

Lors de l'extrusion d'un nouveau cordon, la température à l'interface correspond à

la moyenne des températures pondérées par les effusivités, comme évoqué avec l'Équation 3.33. Afin d'éviter une mauvaise définition numérique de la température à l'interface (présence de RTC), le point étudié est situé à 0,04 mm de l'interface, du côté le plus froid, correspondant à une distance égale à 5% de la hauteur de cordon, comme indiqué sur la Figure 3.23. Cette distance reste raisonnable et la température de ce point reste très proche de celle à l'interface (cf. étude du gradient vertical du cordon dans la Section 3.3.3). Le maillage utilisé dans l'étude numérique est celui de référence mentionné dans la Section 3.3.1.

Une température d'environnement variable est imposée afin d'être représentatif des conditions expérimentales. Pour tester l'influence de la température de l'environnement, celle du cas 6 est égale à celle du cas 1 avec une différence de 40°C, et celle du cas 7 avec une différence de 80°C, comme représenté sur la Figure 3.23.

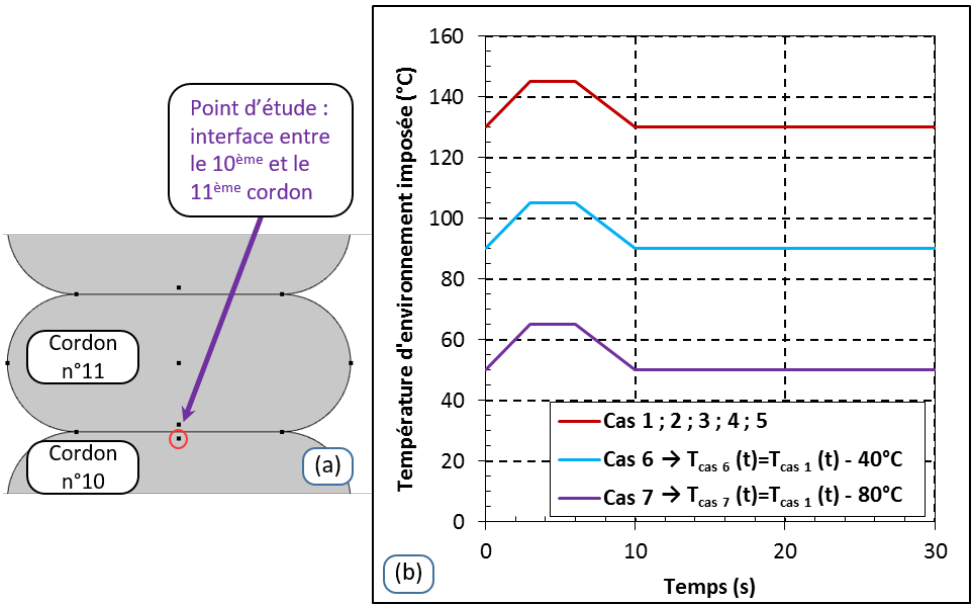


FIGURE 3.23 – (a) Point retenu dans l'étude paramétrique, situé à l'interface entre le 10ème le 11ème cordon et (b) évolutions de températures imposées pour la température d'environnement. Les cas mentionnés sont détaillés dans le Tableau 3.8

Les paramètres étudiés ici sont donc les paramètres réglables par l'utilisateur, c'est à dire $T_{\text{extrusion}}$, T_∞ et $t_{\text{dépôts}}$. La température de plateau n'est pas étudiée, car elle n'influence plus le refroidissement des cordons une fois passé les premières couches, et son influence global sur la température est négligeable, comme l'atteste l'étude de sensibilité de la Section 3.3.4.

Pour ces trois paramètres, plusieurs valeurs sont considérées et sont données dans le Tableau 3.8.

	Cas	**Temps entre deux dépôts** $t_{\text{dépôts}}$ **(s)**	**Température d'extrusion** $T_{\text{extrusion}}$ **(°C)**	**Température de l'environnement** T_∞**(°C)**	**Largeur** L_y (mm)	**Hauteur** L_z (mm)
	cas 1 (réf.)	**30**	**340**	**130 à 145**	**2,5**	**0,8**
étude de	cas 2	15	360	130 à 145	2,5	0,8
$t_{\text{dépôts}}$	cas 3	60	360	130 à 145	2,5	0,8
étude de	cas 4	30	300	130 à 145	2,5	0,8
$T_{\text{extrusion}}$	cas 5	30	380	130 à 145	2,5	0,8
étude de	cas 6	10	360	90 à 105	2,5	0,8
T_∞	cas 7	30	360	50 à 65	2,5	0,8
	cas A (réf.)	30	340	130 à 145	2,5	0,8
étude de	cas B	30	340	130 à 145	1,875	0,8
la mor-	cas C	30	340	130 à 145	1,25	0,8
phologie	cas D	30	340	130 à 145	0,875	0,56
	cas E	30	340	130 à 145	0,48	0,32

Tableau 3.8 – Valeurs des paramètres considérés pour l'étude paramétrique.

Étude du temps entre deux dépôts successifs

La Figure 3.24 montre l'influence du temps entre deux dépôts de filaments successifs sur la température d'interface.

Lorsque le temps entre dépôts diminue, la température à l'interface augmente. Et lorsque ce temps augmente considérablement, le régime tend vers une asymptote, visible avec la forme de l'évolution de température du cas $t_{\text{dépôts}}$=60 s. Les résultats de la Figure 3.24 montrent une influence moyenne de ce temps sur la température d'interface, avec à t=20 s ou à t=40 s, une variation de 46°C entre les deux cas extrêmes ($t_{\text{dépôts}}$=15 et 60 s).

Un temps entre deux dépôts de cordon égal à 15 s correspond à l'impression de la géométrie du mur présenté dans la partie expérimentale. Cette géométrie correspond à une pièce très petite, 50 cordons dans la hauteur et seulement 1 dans l'épaisseur pour une taille de 40x2,5x40 mm, comparée à ce qui peut être fait avec le procédé FFF habituellement. La petite géométrie provoque un cas extrême de faible refroidissement, favorisant le développement d'une meilleure qualité d'adhésion. Pour des pièces in-

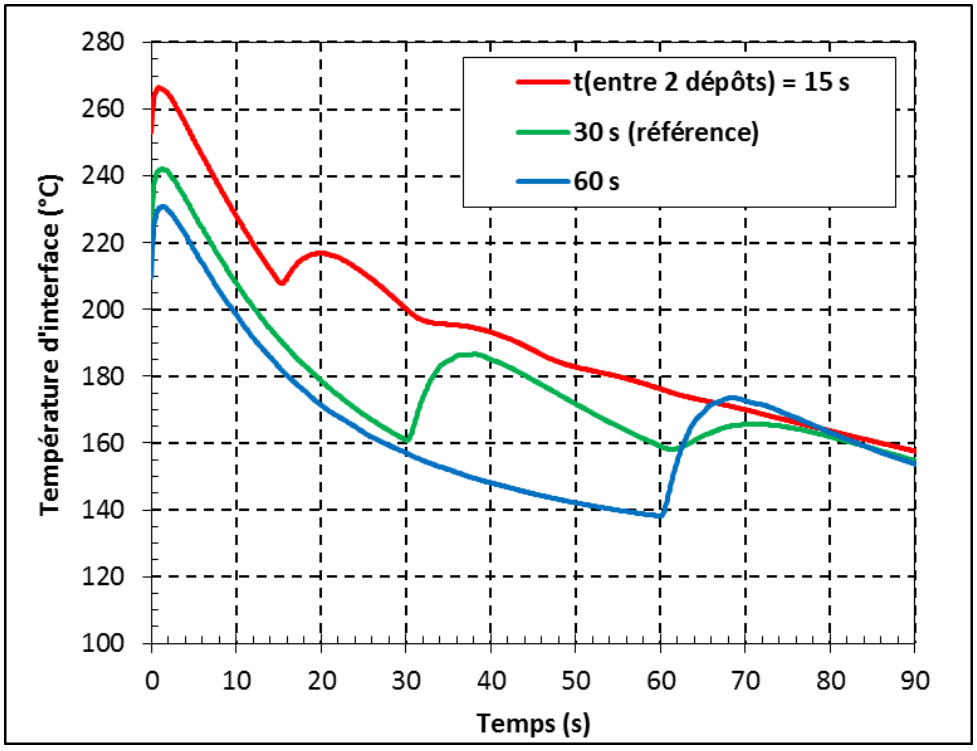


FIGURE 3.24 – Analyse paramétrique montrant l'influence du temps entre deux dépôts successifs de cordons sur la température d'interface.

dustrielles plus classiques, de dimensions 100x100x100 mm^3 par exemple, les temps d'impression seront de l'ordre de grandeur d'au moins une minute par couche. Pour le temps entre deux dépôts de $t_{dépôts}$=60 s, le refroidissement est réalisé à 96% de la température finale avant le dépôt du cordon suivant. Des temps entre deux dépôts plus longs n'auront alors plus d'influence sur la quantité d'énergie thermique reçue par le cordon.

Cela signifie que dans la majorité des cas d'utilisation du procédé FFF, le temps entre deux dépôts sera tellement important que la température d'équilibre atteinte avant le dépôt suivant sera égale à la température d'environnement finale.

Étude de la température d'extrusion

La Figure 3.25 montre l'influence de la température d'extrusion sur la température d'interface. Contrairement à l'étude expérimentale, la température du polymère initiale est égale à la température imposée de la buse.

La température d'extrusion est un paramètre délicat à optimiser. Comme déjà expliqué dans la Section 3.3.1, il faut trouver un compromis entre une température suffisamment élevée pour obtenir une faible viscosité et permettre l'impression du polymère, mais suffisamment faible pour ne pas provoquer une déformation de la pièce

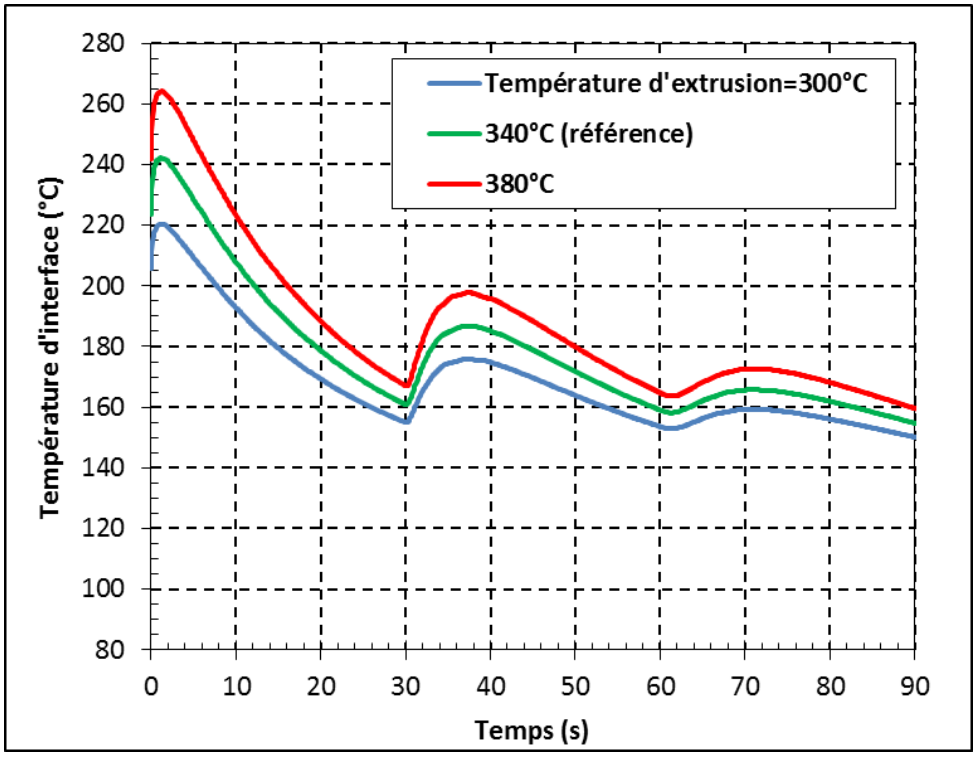


FIGURE 3.25 – Influence de la température d'extrusion sur l'évolution de température à l'interface.

imprimée. Par ailleurs, le vieillissement du matériau est à prendre en compte à partir de 380°C. Plus la température sera grande devant 380°C et plus la cinétique de vieillissement sera rapide [19]. Les résultats de la Figure 3.25 montrent la faible influence de la température d'extrusion sur la température d'interface. La différence de température à l'interface entre les deux cas extrêmes ($T_{\text{extrusion}}$=300 et 380°C) aux premiers instants, c'est à dire à t=2 s, est de 43°C, ce qui est élevé, mais cette différence diminue ensuite rapidement jusqu'à ΔT=12°C à 329 s. Lors du dépôt du filament suivant, à 330 s, la différence de température augmente à nouveau jusqu'à atteindre un second maximum de ΔT=22°C à 38 s, puis rediminue ensuite. Le reste du temps, la différence de température est globalement inférieure à 15°C.

Étude de la température de l'environnement

La Figure 3.26 montre l'influence de la température de l'environnement sur la température d'interface.

La température d'enceinte permet de limiter la différence entre la température d'extrusion et celle de l'environnement. Cette limitation permet de favoriser le développement de l'adhésion intercouche, en conservant le cordon plus chaud pendant une durée plus longue. La majorité des imprimantes commerciales sont limitées à des tempéra-

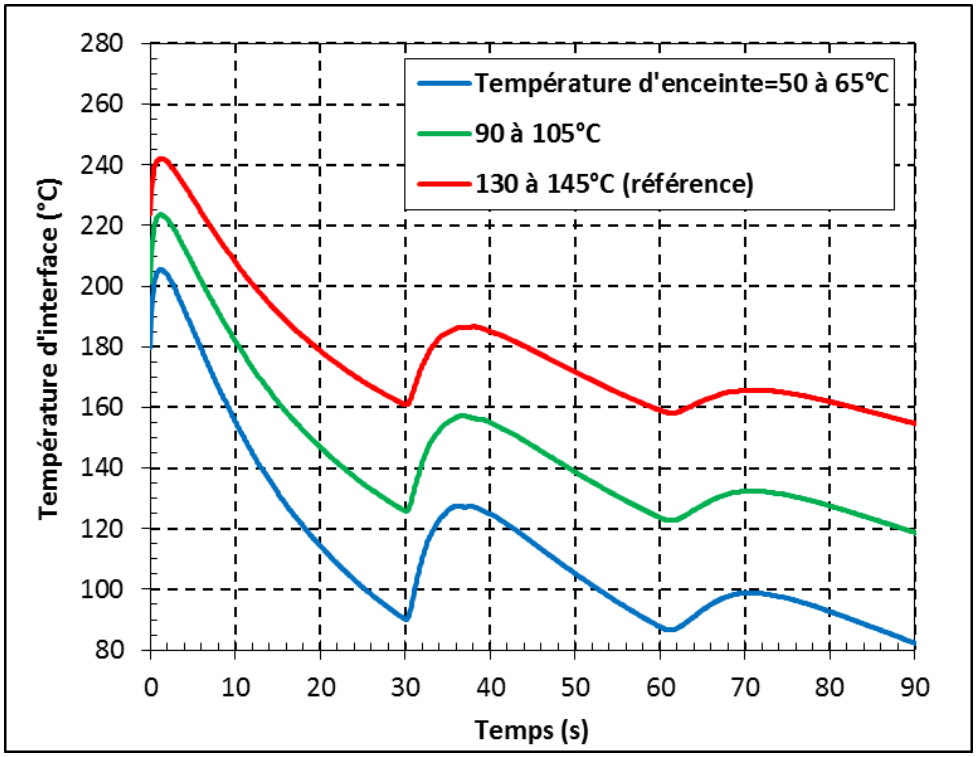


FIGURE 3.26 – Influence de la température de l'environnement (ou température de chambre) sur l'évolution de la température d'interface.

tures de chambre aux alentours de 60-70°C, en raison de la difficulté d'externaliser les parties électroniques et les parties mécaniques mobiles. L'impression des matériaux PAEK est grandement facilitée avec des températures d'enceinte bien supérieures à ces 60-70°C. Cependant, en raison du phénomène de transition vitreuse, la température d'air environnant doit rester inférieure à T_g=160°C pour l'impression de PEKK 6004.

La température de l'environnement présente une très forte influence sur l'évolution de température à l'interface. La différence entre les deux cas les plus extrêmes (T_{chambre}=[50-65]°C et T_{chambre}=[130-145]°C) augmente avec le temps. À t=2 s, la différence est de ΔT=37°C, et augmente jusqu'à atteindre ΔT=71°C à t=29,9 s. Juste après l'extrusion du cordon suivant à t=30 s, la différence diminue, jusqu'à ΔT=58°C au minimum, puis ré-augmente jusqu'à la même valeur de 71°C à t=59,9 s. Sur tout le cycle de refroidissement considéré (de t=0 à 90 s), la différence de température entre ces deux cas est égale à 64°C en moyenne.

La température d'enceinte est le paramètre le plus influant, comparé à $t_{\text{dépôts}}$ et $T_{\text{extrusion}}$, ce qui confirme le résultat donné par l'analyse de sensibilité.

Par contre, l'analyse paramétrique montre un résultat différent de l'analyse de sensibilité réalisée. La prise en compte de la gamme de variation de valeurs des paramètres montre l'influence supérieure du temps entre deux dépôts successifs $t_{\text{dépôts}}$

devant la température d'extrusion $T_{\text{extrusion}}$. Entre t = 0 et 90 s, les résultats donnent une différence de température (moyenne ± écart-type) entre les cas les plus extrêmes de $\Delta T_{\text{moyenne}} = 29 \pm 23$ °C pour l'influence de $t_{\text{dépôts}}$ et de $\Delta T_{\text{moyenne}} = 18 \pm 8$ °C pour $T_{\text{extrusion}}$.

Étude de la morphologie de la section du filament

La géométrie du cordon influence également les transferts thermiques. En effet, la longueur d'interface entre les cordons impacte l'échange conductif et la longueur de l'interface polymère-air impacte l'échange convectif et radiatif. De plus, la section du cordon conditionne l'énergie interne initiale à dissiper avec le refroidissement.

Plusieurs situations de morphologies différentes sont étudiées, dont les paramètres sont donnés dans le Tableau 3.8, et sont représentées sur la Figure 3.27. Les expériences présentées dans le chapitre précédent ont nécessité l'utilisation d'un ratio de surextrusion égal à 2 et une buse de diamètre 1 mm, menant à un cordon large de 2,5 mm et haut de 0,8 mm. Cette situation de référence correspond au cas A. Les morphologies des cas B et C sont déterminées en diminuant le ratio de surextrusion de 2 à 1, avec une situation intermédiaire à 1,5. Ensuite, la situation la plus représentative du procédé FFF est le cas E, avec un ratio de surextrusion laissé inchangé (donc égal à 1) et un diamètre de buse égal à 0,4 mm. Le cas D concerne une situation intermédiaire entre le cas C et le cas E. Les paramètres géométriques L_y, L_z et R_{yz} sont calculés à partir du diamètre de buse ϕ_B et du ratio de surextrusion S_E, avec $L_y = 1,2 \times \phi_B \times S_E$; $L_z = 0,8 \times \phi_B$ et $R_{yz} = L_z/2$.

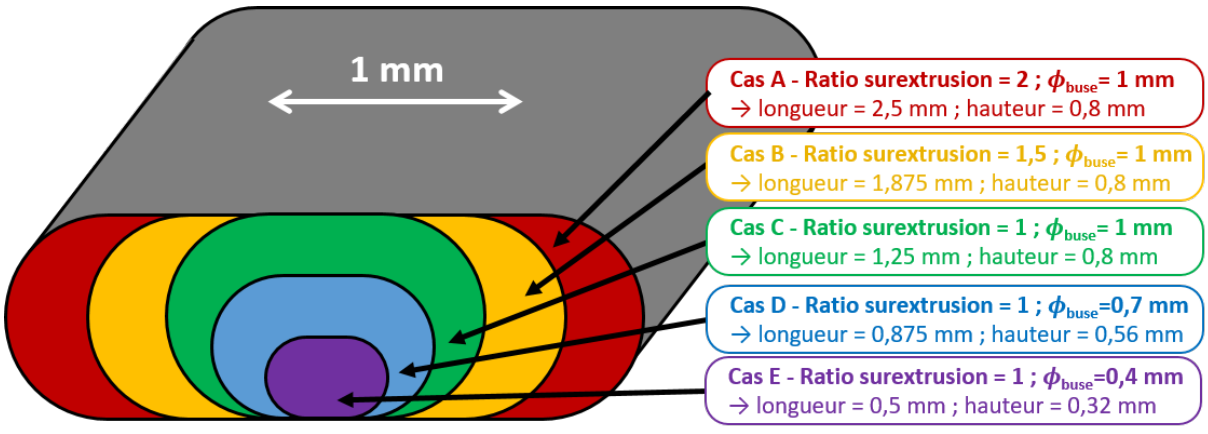


FIGURE 3.27 – Schéma représentant les différentes sections du cordon étudiées. Chaque morphologie correspond à un lot de paramètres composé du ratio de surextrusion et du diamètre de buse.

La Figure 3.28 montre les résultats de simulation en prenant en compte ces différentes morphologies. Pour les cas A, B et C (ϕ_{buse}=1 mm fixé), le ratio de surextrusion

évolue. Plus celui-ci diminue, et plus le refroidissement est rapide. Cela s'explique car les cordons sont, pour les trois cas, déposés à la même température mais avec des surfaces différentes. Ainsi, le cordon correspondant au cas A possède plus d'énergie interne suite au dépôt. Les allures des évolutions temporelles de températures sont cependant semblables, avec les mêmes pentes de refroidissement.

L'influence du diamètre de buse, menant à des paramètres géométriques L_y et L_z bien spécifiques est étudiée avec les cas D, E et F pour un même ratio de surextrusion égal à 1. Comme le phénomène des cas A, B et C, lorsque le diamètre de buse diminue, le refroidissement est plus rapide, lié à l'énergie thermique apportée par le cordon. Le refroidissement pour le cas E est tellement rapide, que le 95% du refroidissement est effectué en 19,4 s, contrairement au cas D, où seulement 86% du refroidissement est réalisé avant le dépôt du cordon suivant, soit pendant 30 s.

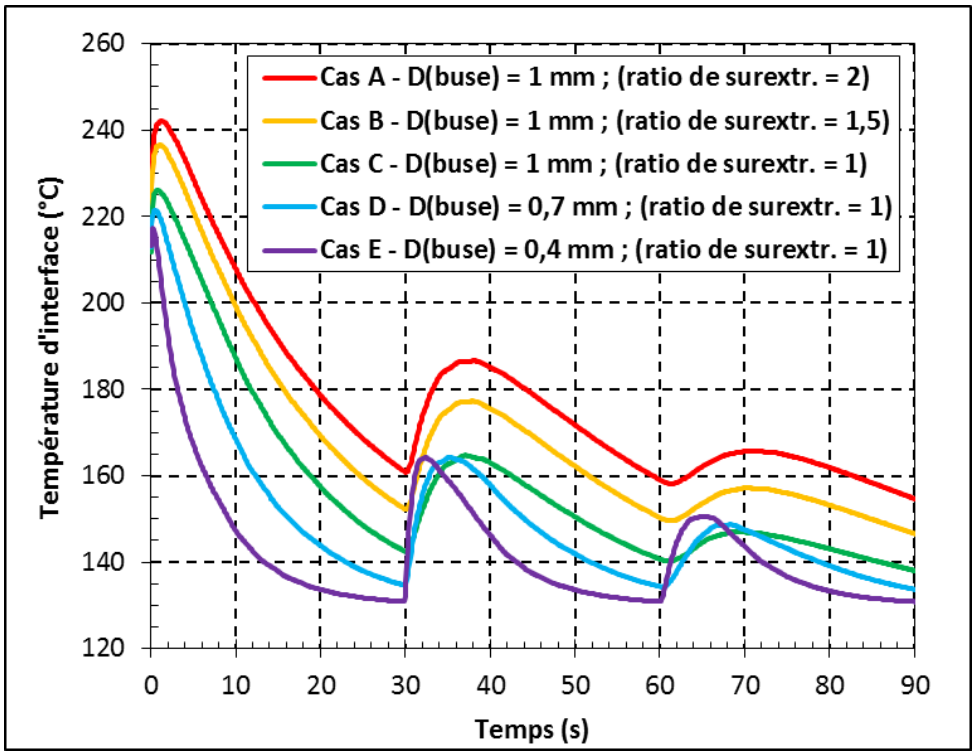


FIGURE 3.28 – Influence de la morphologie de la section du filament sur le refroidissement de l'interface.

Cette étude montre alors la forte influence de la morphologie du cordon sur le refroidissement.

3.4 Bilan de l'étude thermique numérique

Dans cette partie, les transferts de chaleur dans le procédé FFF ont été modélisés et simulés par éléments finis. Les transferts de chaleur sont d'abord étudiés avec une analyse adimensionnelle. Ceci permet d'adopter une approche par couche et de simplifier la géométrie en 2D. La condition sur la longueur du cordon L_x doit alors être respectée : $L_x > 10\ L_y\ \sqrt{\lambda_y/\lambda_x}$. Pour le polymère isotrope, cette condition se simplifie en $L_x > 10\ L_y$. Pour correspondre à l'étude expérimentale faite dans le chapitre précédent, la géométrie d'étude consiste en un mur de un filament dans l'épaisseur et de 15 filaments dans la hauteur.

Ce modèle numérique intègre des paramètres dont le choix des valeurs est discuté. Les paramètres se résument à :

— **Propriétés thermiques :** elles sont caractérisées en prenant en compte la thermodépendance. Les propriétés sont considérées à l'état amorphe et caoutchoutique et sont égales à $\rho = -0,683 \times T(°C) + 1339,3$ kg/m^3 pour la masse volumique, à $C_p = 3,037 \times T(°C) + 1449,0$ J/(kg·K) pour la chaleur spécifique et à $\lambda = 0,25$ W/(m·K) pour la conductivité thermique.

— **Paramètres géométriques :** la hauteur, la largeur de cordon et le congé d'arête de la section du cordon sont mesurés au microscope depuis les pièces imprimées du chapitre précédent.

— **Paramètres du procédé :** correspondent aux températures de consigne d'extrusion, de l'enceinte et du plateau. Ces paramètres sont déterminés à partir des expérimentations d'imprimabilité du PEKK du chapitre précédent.

— **Paramètres physiques :** le coefficient d'échange, regroupant les effets convectifs et radiatifs, est déterminé afin d'approcher les données expérimentales et vaut $h_{\text{échanges}}$=50 W/m^2·K. Les valeurs de résistances thermiques de contact utilisées les rendent négligeables.

À partir de paramètres de référence, une analyse de sensibilité est menée pour identifier l'influence de chacun des paramètres d'un point de vue numérique.

Une étude paramétrique est ensuite menée, en faisant varier les paramètres sur une gamme précise et cohérente avec le procédé. Les résultats montrent que le paramètre du procédé le moins influent est la température d'extrusion $T_{\text{extrusion}}$. Ainsi, l'augmentation de cette température n'influera que peu sur le refroidissement. En contextualisant avec l'utilisation du procédé FFF, il est donc plus judicieux de garder une température suffisamment basse pour garantir la stabilité de la structure imprimée plutôt que de l'augmenter à sa valeur maximale.

Avec une influence plus importante que $T_{extrusion}$ vient ensuite le paramètre $t_{dépôts}$, correspondant au temps entre deux dépôts successifs. L'analyse numérique indique que la température finale est quasiment atteinte (96% du refroidissement effectué) avec $t_{dépôts}$=60 s avant qu'un autre cordon ne soit déposé. Comme pour un des cas étudié expérimentalement, un temps entre deux dépôts de $t_{dépôts}$=15 s indique un refroidissement plus lent, ce qui favorise le développement d'une meilleure qualité d'adhésion.

L'étude de la morphologie révèle que plus la section initiale du cordon sera faible, et plus le refroidissement sera rapide. Les paramètres géométriques influencent alors fortement le refroidissement. Contrairement à la configuration expérimentale, des paramètres géométriques correspondant mieux au procédé FFF, avec un ratio de surextrusion égal à 1 et un diamètre de buse de 0,4 mm, permettent d'atteindre le refroidissement total avant que le cordon suivant ne soit extrudé.

Enfin, les résultats de l'étude paramétrique indiquent que le paramètre le plus influant est la température de l'environnement T_{∞}. Ces résultats indiquent l'importance de l'enceinte à haute température (T_{∞} = 130 à 145°C) pour imprimer des matériaux en PEKK, par rapport au refroidissement beaucoup plus rapide que donnerait une enceinte à faible température (T_{∞} = 50 à 65°C). L'adhésion sera alors favorisée. La qualité d'adhésion reste à quantifier, et fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Étude de l'adhésion dans le procédé FFF et détermination de la fenêtre procédé

Les faibles propriétés mécaniques des pièces sont l'une des limites actuelles du procédé FFF. Elle est liée à deux phénomènes avec d'une part, la formation de macroporosités entre les filaments et d'autre part la mauvaise résistance entre les cordons dans le cas d'une cicatrisation d'interface insuffisante. Ces porosités sont dues à la forme circulaire de la buse, et à une coalescence des cordons limitée. La qualité de la cicatrisation dépend de la diffusion des chaînes moléculaires du polymère au niveau de l'interface. La diffusion de ces chaines de polymère peut être modélisée en se basant sur la théorie de la reptation. Pour améliorer la qualité mécanique des pièces, il convient donc d'étudier les phénomènes de coalescence et de cicatrisation d'interface entre les cordons imprimés.

Ces deux phénomènes nécessitent la connaissance de propriétés physiques. La coalescence est entraînée par la tension de surface et la viscosité, alors que la cicatrisation d'interface est contrôlée par le temps de reptation. Ce dernier est assimilable au temps de relaxation issu de mesures rhéologiques. La viscosité et le temps de relaxation peuvent être caractérisés avec un rhéomètre et la tension de surface avec un tensiomètre. Ces trois propriétés rhéologiques étant thermodépendantes, l'adhésion est fortement contrôlée par la thermique, et plus particulièrement par l'évolution de température à l'interface entre deux cordons. Les degrés de coalescence, de cicatrisation et d'adhésion peuvent alors être modélisés à partir de l'évolution de température à l'interface. Ces degrés sont des paramètres variant entre 0 et 1 et permettent de quantifier l'évolution du phénomène étudié.

L'étude paramétrique effectuée sur la thermique dans la Section 3.3.5 peut être étendue à la coalescence et à la cicatrisation de l'interface. Le choix des paramètres du

procédé à optimiser sont discutés afin d'obtenir une bonne adhésion. La définition de cette fenêtre procédé permet à l'utilisateur de choisir les paramètres les plus pertinents pour obtenir une qualité d'adhésion optimale.

4.1 Caractérisation de la tension de surface

Les atomes d'un solide ou d'un liquide sont liés ensemble grâce à des forces d'interaction. À l'intérieur d'une phase liquide, les forces d'interaction s'équilibrent entre elles, ce qui n'est plus le cas à son interface avec le gaz ambiant, l'air par exemple, en raison des interactions intermoléculaires. L'équilibre des forces n'étant pas le même à cette interface, cela conduit le liquide à se répartir pour minimiser son énergie interne. Cette force induite peut être décrite grâce à la tension de surface, qui est une propriété thermodépendante du matériau.

Cette propriété intervient dans la modélisation de la coalescence des cordons. La tension de surface peut être caractérisée avec de nombreuses méthodes. Les trois méthodes utilisées ici correspondent à celles les plus utilisées dans la littérature. Pour des températures ambiantes ou proches, la méthode de la goutte posée, ou appelée goutte sessile, est utilisée. Pour les températures de mises en œuvre du polymère (T>300°C), la tension de surface est mesurée avec la méthode de la goutte pendante. Par ailleurs les résultats sont confrontés aux prédictions empiriques de la méthode Parachor.

Les caractérisations avec la goutte posée et la goutte pendante sont réalisées au sein du laboratoire MIT (Matériaux pour Infrastructures de Transport) de l'Université Gustave Eiffel sur le campus de Bouguenais.

4.1.1 Méthode de la goutte posée pour les faibles températures

Les mesures de tension de surface à température ambiante pour le PEKK trouvées dans la littérature sont récapitulées dans le Tableau 4.1.

Toutes ces études utilisent la technique de la goutte posée. La valeur moyenne est de $\gamma(T_{\text{ambiante}})$ = 40.9 mN/m avec 52% de variation entre la valeur minimale et maximale. Devant la grande variabilité des résultats, il convient de caractériser la tension de surface pour le grade de PEKK étudié dans ce travail.

Source	**Matériau**	**Température de caractérisation**	**Tension de surface (mN/m)**	**Détails de la caractérisation**
Sauer, Dipaolo (1991) [123]	PEKK (DuPont) Mn = 9 kg/mol	25°C	45,3 ± 1 avec γ_D=41,7	2 liquides de référence
Bowditch (1996) [124]	PEEK film	Température ambiante supposée	38,7 ± 6,1 avec γ_D=31,5	4 liquides de référence
Ha et al. (1997) [125]	Film de PEEK semi-cristallin (Litrex)	Température ambiante supposée	33,6 avec γ_D=18,7	Goniomètre ERMA Optical avec 2 liquides de référence (6 mesures)
Iqbal et al. (2010) [126] et Bhatnagar et al. (2011) [127]	Feuille de PEEK	Température ambiante supposée	51,1 avec γ_D=46,8	CAM 200 Optical tensiomètre avec 2 liquides de référence
Kluska et al. (2014) [128]	Borapeek PEEK	Température ambiante supposée	43,7 ± 0,8 avec γ_D=41,2	DSA 10 MK2 (KRÜSS) avec 2 liquides de référence (7 mesures par liquide)
Su et al. (2017) [129]	Film de PEEK (Victrex)	Température ambiante supposée	37 ± 3 avec γ_D=34	DataPhysics OCA 20 avec 5 échantillons et 3 liquides de référence
	Film de PEKK (Cytec)		39 ± 4 avec γ_D=35	
Bakrani Balani (2019) [78]	Film de PEEK (Victrex)	Température ambiante supposée	38,7 ± 3 avec γ_D=35,1	Tensiomètre GBX DigiDrop

Tableau 4.1 – Mesures reportées depuis la littérature de la tension de surface à température ambiante pour des matériaux de la famille des PAEK.

Principe physique

La tension de surface peut être identifiée expérimentalement grâce à la méthode de la goutte posée, où l'angle de contact d'une goutte déposée sur un substrat est mesuré. Cet angle de contact peut être donné grâce à l'équation de Young [130], décrite par :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{LS}}{\gamma_L} \tag{4.1}$$

avec θ l'angle de contact entre la tangente du bord de la goutte et le substrat, comme indiqué sur la Figure 4.1, γ_S, γ_L les tensions de surface pour le solide et pour le liquide respectivement, avec le gaz et γ_{LS} la tension de surface entre le liquide et le solide.

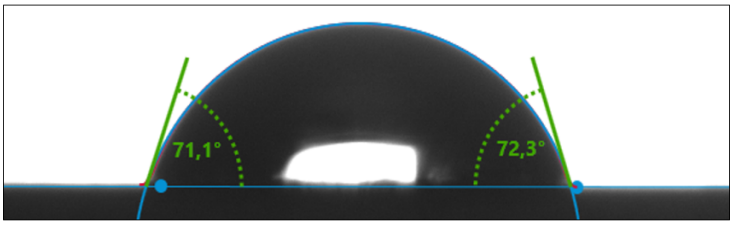


FIGURE 4.1 – Mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur du PEKK à 25°C.

En général, l'énergie interfaciale liquide-solide et la tension de surface du solide avec le gaz sont inconnues. L'énergie d'adhésion W_a, définie par Dupré [131], lie ces grandeurs :

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS} \tag{4.2}$$

A partir des équations 4.1 et 4.2, les équations de Young et Dupré sont ainsi obtenues :

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) \tag{4.3}$$

La tension de surface peut se définir selon plusieurs composantes en fonction de différentes théories. D'après celle d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (OWRK) [132], la tension de surface est décrite comme la somme de deux composantes, polaire et dispersive, γ^P et γ^D respectivement :

$$\gamma = \gamma^P + \gamma^D \tag{4.4}$$

La composante polaire est due aux interactions dipôle-dipôle, aux liaisons hydrogène et aux interactions acide-base de Lewis, par opposition à la composante dispersive qui est induite par les interactions faibles de Van Der Waals (incluant les forces de Keesom, de Debye et de London). La théorie OWRK définit également l'énergie d'adhésion comme une moyenne géométrique des composantes polaire et dispersive :

$$W_a = 2\left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P}\right) \tag{4.5}$$

Les équations 4.3 et 4.5 permettent donc d'écrire l'équation fondamentale de la

théorie OWRK :

$$\underbrace{\frac{\gamma_L(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}}}_{y_{\mathrm{OWRK}}} = \sqrt{\gamma_S^P}\cdot\underbrace{\frac{\sqrt{\gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^D}}}_{x_{\mathrm{OWRK}}}+\sqrt{\gamma_S^D} \quad \Leftrightarrow \quad y_{\mathrm{OWRK}} = a\cdot x_{\mathrm{OWRK}} + b \tag{4.6}$$

A partir des angles de contact θ, la valeur de y_{OWRK} en fonction de x_{OWRK} peut être tracée pour plusieurs liquides de référence dont le rapport $x_{\mathrm{OWRK}} = \sqrt{\gamma_L^P}/\sqrt{\gamma_L^D}$ est connu. Une régression linéaire donne alors les composantes polaire γ_S^P et dispersive γ_S^D de la tension de surface du solide.

Préparation des échantillons

Les substrats utilisés sont des échantillons de PEKK amorphes moulés en plaques fines de 60x10x1 mm^3 , à l'aide d'une presse d'injection Thermo Scientific HAAKE MiniJet II. La température d'injection de l'échantillon est de 360°C dans un moule à 160°C avec une pression de 800 bars pendant 30 s puis de 10 bars pendant 10 s. Ce cycle thermique correspond à une trempe pour le PEKK, l'empêchant de cristalliser [19]. L'état amorphe du polymère est représentatif de l'état dans lequel se trouve le filament imprimé avec le procédé FFF. Ces échantillons sont étuvés à 105°C pendant au moins 10h afin de les déshumidifier. Les échantillons sont nettoyés d'abord à l'éthanol, puis à l'acétone entre chaque mesure.

Protocole : utilisation du tensiomètre

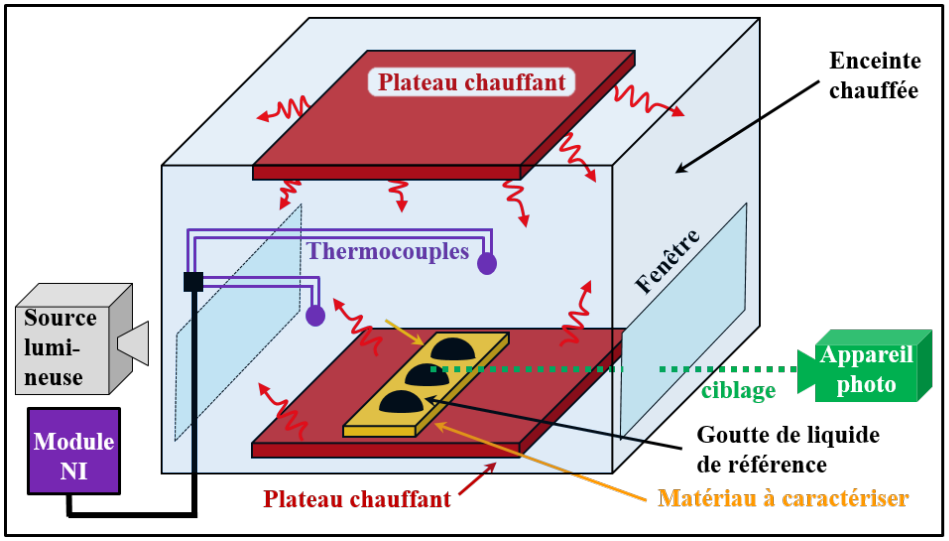


FIGURE 4.2 – Schéma de principe de la mesure avec la méthode de la goutte posée.

La machine DSA100 fabriquée par KRÜSS est utilisée pour réaliser les mesures de goutte posée (Figure 4.2). La température est imposée grâce à l'enceinte thermique, de référence TC21, régulée en température au moyen de deux plaques chauffantes situées sur les parties inférieure et supérieure de la chambre, comme indiqué sur la Figure 4.2. Des photographies sont prises par la caméra du tensiomètre, permettant de mesurer des angles de contact des liquides de référence sur les plaques de PEKK. Le calcul de la tension de surface est effectué à l'aide de la méthode OWRK décrite ci-dessus, avec le logiciel associé KRÜSS ADVANCE®.

En plus du thermocouple de contrôle du tensiomètre, de référence TP20, quatre thermocouples de diamètre 250 µm et un de diamètre 80 µm, tous de type K sont ajoutés afin de mesurer la température. L'acquisition de la mesure avec les thermocouples s'effectue avec le module de température National Instruments® de référence NI-9212, à une fréquence de 1 Hz ou 5 Hz, avec le logiciel DAQExpress®.

Les liquides de référence sont déposés à l'aide d'une seringue et d'une aiguille sur le matériau à tester. Le Tableau 4.2 présente les cinq liquides de référence utilisés avec leurs composantes polaires et dispersives.

Liquide de référence	**Pureté**	**Température (°C)**	**Composante polaire γ_L^P (mN/m)**	**Composante dispersive γ_L^D (mN/m)**	**Sources**
eau distillée	-	25	50,5	21,6	La polarité $\gamma_L^P/(\gamma_L^P+\gamma_L^D)$ est constante [133], utilisée pour extrapoler les composantes (γ_L^P, γ_L^D) depuis les valeurs de $\gamma_L(T)$ [134]
		80	44,6	19,1	
éthylène glycol	99,7%	25	21,1	26,2	
		80	18,9	23,4	
glycérol	99,5%	25	26,3	36,8	
		80	24,9	34,9	
diiodo méthane	98,5%	25	2,3	47,8	
		80	1,9	40,6	
1-bromo naphtalène	97%	25	0,4	43,8	(γ_L^P, γ_L^D) à 25°C obtenues avec l'extrapolation de la polarité thermodépendante et des valeurs à 80°C [135]
		80	0,8	41,4	

Tableau 4.2 – Caractéristiques des liquides de référence utilisés dans la méthode de caractérisation par la goutte sessile.

Précautions expérimentales

A 80°C, des difficultés expérimentales sont apparues en raison de l'évaporation des liquides de référence. L'expérience montre que l'angle de contact évolue dans le temps car la hauteur des gouttes diminue tout en gardant le même diamètre. L'évolution temporelle de l'angle de contact est donnée sur la Figure 4.3 (a). Le diiodométhane est le liquide le plus impacté (30% de variation de l'angle après 1 min à 80°C) alors que le glycérol semble être le moins volatil. Il est donc nécessaire d'effectuer les mesures le plus rapidement possible, moins d'une minute, pour éviter la modification de l'angle de contact. Après quelques tests de mesure de température à l'intérieur des gouttes, il est recommandé d'attendre environ 10 s afin que le régime thermique stationnaire soit atteint. Les mesures à 80°C sont donc effectuées entre 15 s et 1 min après le dépôt de la goutte.

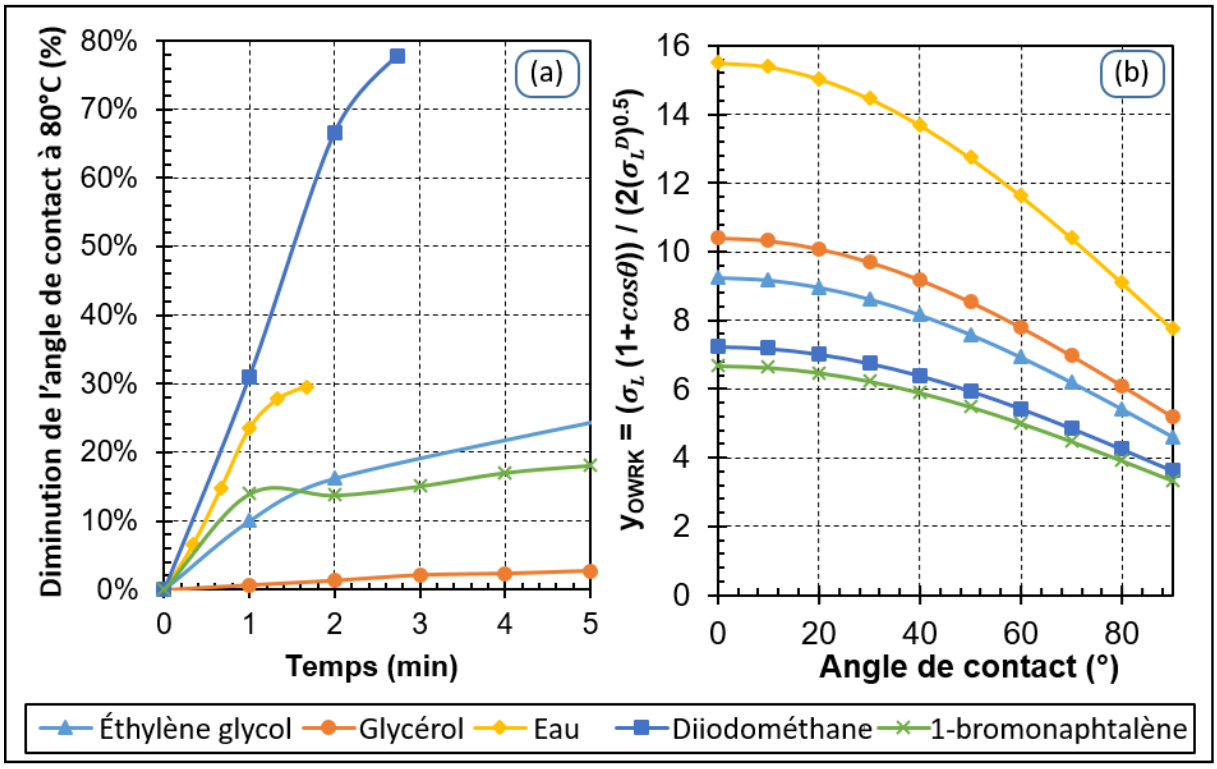


FIGURE 4.3 – Étude de la validité de la méthode de la goutte posée. (a) Évolution de l'angle de contact à 80°C provoqué par l'évaporation du liquide de référence et (b) tracé de y_{OWRK} en fonction de l'angle de contact, montrant une sensibilité plus faible pour les angles de contact faibles ($\theta < 30$ °).

Par ailleurs, le diiodométhane et le 1-bromonaphthalène ont une très forte mouillabilité sur le PEKK. Leur angle de contact étant très faible ($\theta_{\max} < 26°$), les mesures deviennent imprécises, allant jusqu'à un écart-type maximal de $\pm 4,6°$. Cependant, pour de petits angles, la sensibilité de θ sur y_{OWRK} (membre de gauche de l'Équation 4.6) est très faible. L'impact de cette variabilité est donné sur la Figure 4.3 (b). Les résul-

tats montrent qu'une variabilité des angles de contact entre 0° et 26° induit seulement une variation maximale de la tension de surface de 0,9%. En raison de cette faible sensibilité, le diiodométhane sera considéré dans l'étude, même si son évaporation est importante. Par exemple, après une minute à 80°C, son angle de contact avec le PEKK varie de 17,6° à 12,2°, mais la valeur de tension de surface obtenue ne varie que de 0,7% en fonction de l'angle considéré.

Résultats

Cinq liquides de référence sont utilisés avec une répétabilité de trois échantillons de PEKK, pour chaque température. Les températures considérées sont obtenues à partir des mesures des cinq thermocouples, moyennées pendant toute la durée de l'expérimentation. Au total, les angles de contact d'environ 500 gouttes de liquides de référence sur du PEKK sont mesurés.

Les tensions de surfaces sont identifiées avec la méthode OWRK à partir de la mesure des angles de contact. Les résultats pour les trois mesures à 80°C sur le PEKK sont donnés sur la Figure 4.4, avec y_{OWRK} tracé en fonction de x_{OWRK} (cf. Équation 4.6).

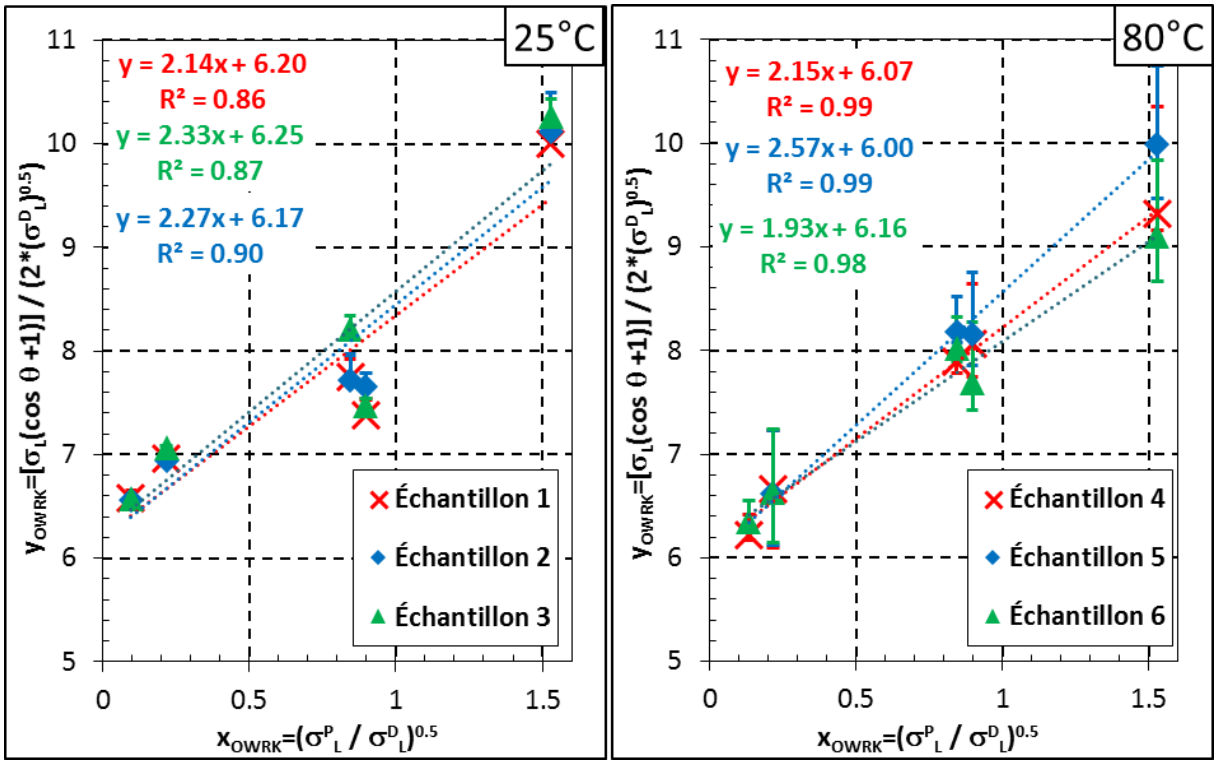


FIGURE 4.4 – Goutte sessile à 80°C. Méthodologie OWRK avec cinq liquides de référence. Le terme y_{OWRK} est tracé en fonction de x_{OWRK} comme indiqué dans l'Équation 4.6. La régression linéaire donne les composantes polaire et dispersive de la tension de surface.

Les composantes polaire et dispersive de la tension de surface peuvent alors être identifiées à partir de la régression linéaire. L'alignement des points expérimentaux confirme la validité de la méthode OWRK. Les coefficients de corrélation à 25°C sont compris entre 0,86 et 0,90 montrant une répétabilité fidèle, mais non exacte. Cela pourrait être causé par des composantes polaires et dispersives imprécises des liquides de référence, obtenues à partir de la littérature (Tableau 4.2). Les coefficients de corrélation à 80°C sont plus élevés, de 0,98 à 0,99 indiquant la bonne fiabilité de la mesure.

Les tensions de surfaces obtenues sont données avec le Tableau 4.3.

Température mesurée (°C)	**Composante polaire (mN/m)**	**Composante dispersive (mN/m)**	**Tension de surface totale (mN/m)**	**Nombre d'échantillons**
25,2±0,3°C	5,1±0,4	38,5±0,5	43,6±0,8	3
79,4±1,8°C	5,0±1,5	36,9±1,0	41,9±0,6	3

Tableau 4.3 – Résultats de la mesure de la tension de surface en fonction de la température avec la méthode de la goutte posée (basses températures).

La tension de surface mesurée à 25°C est comprise dans l'intervalle des valeurs trouvées dans la littérature (cf. Tableau 4.1). De 25 à 80°C, la tension de surface diminue légèrement, ce qui confirme la théorie [136–138]. Le PEKK 6004 est un polymère plus dispersif que polaire (12% de polarité à 25 et 80°C). Il aura donc une bonne mouillabilité avec les liquides peu polaires, comme confirmé par l'angle de contact très faible avec le diiodométhane et le 1-bromonaphtalène.

Un échantillon composite est également testé à 25°C, avec des fibres courtes de carbone dont le taux reste confidentiel. Il apparaît que la présence des fibres n'influence pas la mesure de la tension de surface, avec seulement 2% de différence avec le matériau en PEKK pur. Cette absence de différence est due à la localisation des fibres qui se concentrent plus au cœur de la pièce, provoquant une zone avec très peu de fibres en surface. Ce phénomène se produit pour l'injection, utilisée pour fabriquer les échantillons testés, ainsi que pour l'extrusion, correspondant au procédé FFF.

4.1.2 Méthode de la goutte pendante pour les hautes températures

La mesure de la tension de surface à haute température est plus délicate. Pour des températures supérieures à 80°C, les liquides de référence utilisés avec la méthode de la goutte posée s'évaporent trop rapidement. D'autres dispositifs existent, tels que la lame Wilhelmy ou l'anneau de Du Noüy [64], mais la caractérisation à des tempéra-

tures proches de celles de la mise en œuvre du PEKK, dépassant les 300°C, devient délicate. D'une part, ces températures sont supérieures aux gammes de température des dispositifs conventionnels et d'autre part, la viscosité des polymères est trop élevée pour utiliser de façon adéquate ces dispositifs. Par ailleurs, la mesure à haute température doit être effectuée rapidement afin d'éviter la dégradation de la surface ou le vieillissement du PEKK [19, 123].

À haute température, seulement trois valeurs de tension de surface sont relevées depuis la littérature, elles sont données dans le Tableau 4.4. La dispersion des résultats est de 59% sur la gamme de température allant de 345 à 367°C. Le PEEK et le PEKK sont des matériaux très semblables en termes de propriétés. Ceci est notamment dû à leurs motifs répétitifs de polymères très semblables. Cependant, les masses molaires des chaines des polymères testés ne sont pas précisées. Pourtant celles-ci influent grandement sur la valeur de la tension de surface [64].

Référence	**Matériau**	**Température de caractérisation**	**Tension de surface (mN/m)**	**Détails de caractérisation**
Sauer, Dee (2002) [139]	PEKK (DuPont)	298 à 345°C	-0,08×T+63,8 γ=36,2 à 345°C	Deux liquides de référence
Sauer, Dipaolo (1991) [123]	PEKK (DuPont)	350 °C	24,2	Méthode Wilhelmy avec un banc développé en interne
Defauchy (2013) [82]	PEEK 150 Xf (Victrex)	367 °C	32,2	Méthode de la goutte pendante avec un tensiomètre Digidrop GBX, chauffage avec une plaque à 390°C, régulé avec un thermocouple à proximité de la surface du polymère

Tableau 4.4 – Mesures reportées depuis la littérature de la tension de surface à haute température pour des matériaux de la famille des PAEK.

La tension de surface du polymère à l'état fondu, et donc à haute température, est caractérisée avec la méthode de la goutte pendante.

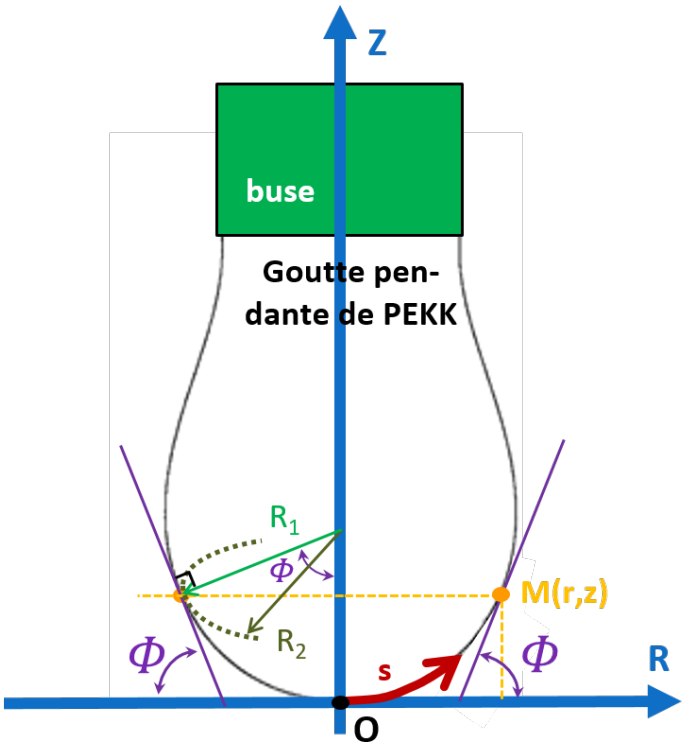


FIGURE 4.5 – Schématisation de la goutte pendante avec les deux rayons de courbure (partie de gauche) et sa description géométrique (partie de droite de la goutte).

Principe physique

La méthode de la goutte pendante consiste à analyser la forme de la goutte du matériau à caractériser. La méthode est basée sur le raisonnement développé par Young-Laplace. Une goutte est suspendue à l'extrémité d'une aiguille de dosage, et est maintenue dans un état d'équilibre statique. Comme illustré avec l'équation de Young-Laplace (Equation 4.7) et la Figure 4.5, la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte s'exprime avec

$$\Delta P = (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{4.7}$$

avec R_1 et R_2 les deux rayons de courbure, comme illustrés sur la Figure 4.5.

La description mathématique du profil géométrique est disponible dans la littérature [140]. Après adimensionnalisation des variables géométriques, un profil théorique est calculé et l'écart de ce dernier avec le profil mesuré est minimisé et permet d'obtenir deux paramètres, a, le rayon caractéristique, et B, le nombre caractérisant la morphologie du profil [141].

La tension de surface $\gamma(T)$ peut alors être identifiée avec :

$$\gamma(T) = a^2 \times \Delta\rho(T) \times g \tag{4.8}$$

avec $\Delta\rho(T)$ la différence de masse volumique entre le matériau de la goutte (ici le PEKK) et celle du milieu environnant (ici l'air chaud) et $g = 9,8$ N/kg.

Le paramètre B permet de décrire la morphologie de la goutte, comme décrit avec la Figure 4.7 (b) dont les données proviennent de Song et Springer [141], et valide l'utilisation de la méthode en fonction de la valeur identifiée.

L'Équation 4.8 indique la nécessité de connaître l'évolution de la masse volumique du matériau en fonction de la température. Cette propriété a déjà été caractérisée dans la Section 3.1.2.

Protocole : utilisation du tensiomètre

La méthodologie est illustrée sur la Figure 4.6. Les mesures sont effectuées avec le même tensiomètre DSA100 de KRÜSS (Figure 4.6 (b)). Le matériau PEKK 6004, sous forme de poudre vierge, est introduit à l'intérieur d'un cylindre terminé par une buse, régulé en température.

L'enceinte thermique est également thermorégulée grâce à des plaques chauffantes supérieure et inférieure. Comme indiqué sur la Figure 4.6, le matériau en cours de caractérisation est extrudé au travers de la buse, à l'aide d'un piston qui est poussé manuellement. L'équilibre est atteint manuellement afin de former une goutte pendante. La forme de la goutte est enregistrée avec une caméra accompagnée d'une source lumineuse.

Le logiciel ADVANCE®, fourni avec le tensiomètre, est utilisé pour post-traiter les vidéos enregistrées. La Figure 4.7 (a) montre la mesure du profil d'une goutte pendante de PEKK. Le logiciel est basé sur la théorie de Song et Springer [141] qui propose un large éventail de valeurs du paramètre B permettant de décrire la morphologie générale de la goutte, comme illustré sur la Figure 4.7 (b). Song et Springer précisent que les meilleurs résultats sont généralement obtenus avec des profils de goutte qui ont des valeurs de B comprises entre 0,6 et 0,7. Le moment adéquat pour l'identification de la tension de surface avec le logiciel est sélectionné lorsque le paramètre B atteint une valeur correcte. Dans notre cas, les mesures de tension superficielle sont déterminées avec des coefficients B compris entre 0,65 et 0,74.

Les mesures sont effectuées à des températures comprises entre 320°C et 380°C.

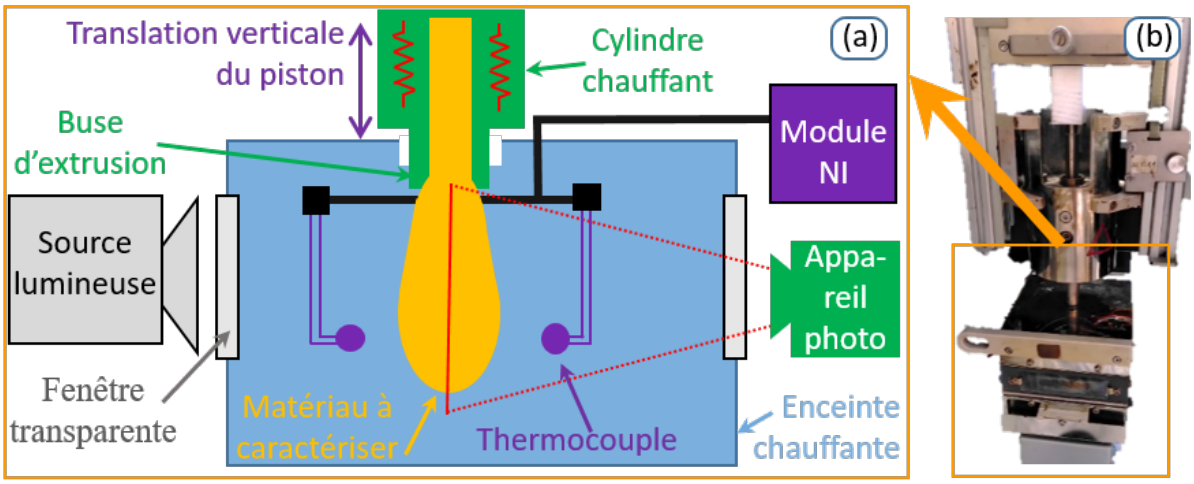


FIGURE 4.6 – Dispositif de caractérisation avec la méthode de la goutte pendante. (a) Schématisation et (b) Appareil d'injection pour la méthode de la goutte pendante sur le tensiomètre.

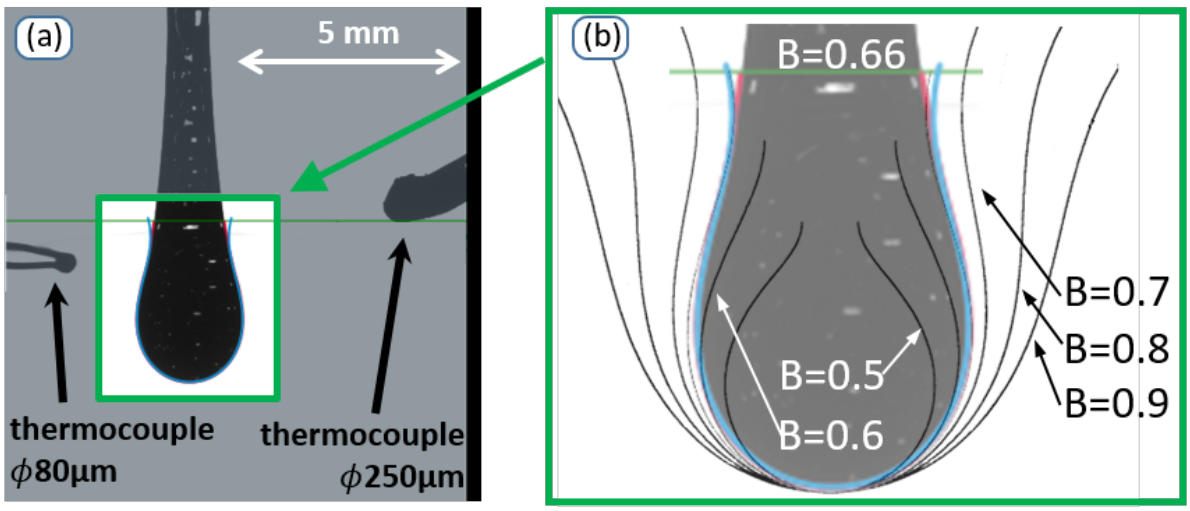


FIGURE 4.7 – Analyse d'une goutte pendante de PEKK 6004 à $T_{enceinte}$=365°C. (a) Photographie de la goutte à l'intérieur de la chambre du tensiomètre. (b) Ajustement du profil théorique (en bleu) avec le profil expérimental (en rouge) de la mesure, superposée sur des profils adimensionnalisés de gouttes pendantes, pour différentes valeurs B, inspiré de [141].

Des températures plus élevées entraînent l'évolution chimique du PEKK en quelques minutes (cf. Section 1.2.3). Choupin [19] rapporte dans ses travaux qu'une couche d'oxydation d'une épaisseur allant jusqu'à 10 nm se forme sur le PEKK. Cette épaisseur d'oxydation est trop faible pour avoir un effet sur les mesures. Il suggère que la réticulation ou les coupures des chaînes moléculaires du polymère interviennent et causent l'évolution chimique. Cette évolution chimique est observée sur la Figure 4.8 avec le changement de couleur du jaune foncé à l'orange, suivi d'un changement au marron foncé pour les polymères très vieillis. Cette évolution du polymère est confirmée par

une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), qui a montré la modification des enthalpies de cristallisation. La zone de transition vitreuse et les formes des pics de cristallisation et de fusion sont également élargies. Pour limiter ce phénomène, la température du cylindre chauffant est réglée à une valeur inférieure à la consigne de l'enceinte thermique.

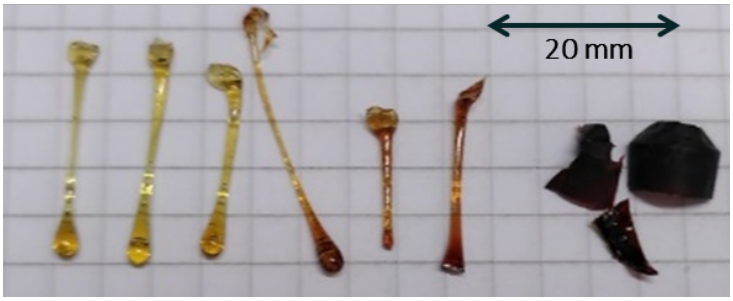


FIGURE 4.8 – Photographies de gouttes pendantes de PEKK après mesure. L'évolution chimique du polymère est visible avec (à gauche) le polymère non-vieilli, (au milieu) le polymère vieilli et (à droite) des restes hautement vieillis de polymères récupérés dans le cylindre chauffant.

Des tests spécifiques sont effectués pour étudier l'évolution de température dans l'enceinte chauffante. La température est enregistrée pendant que le polymère s'écoule sur un thermocouple de type K positionné dans la chambre. La température du cylindre est réglée à T_{cylindre} = 380°C et celle de la chambre à T_{chambre}=400°C. Sur la Figure 4.9, la température mesurée est tracée en fonction du temps. Au départ, le thermocouple enregistre une température de chambre constante. Au temps t = 6s, le cylindre est mis en contact avec le thermocouple, induisant une forte diminution de la température, de 381 à 363°C. Ainsi, la température la plus basse de 363°C est identifiée comme correspondant à la température du cylindre. Entre t = 10 et 38 s, le thermocouple n'est plus en contact avec le cylindre provoquant l'élévation de la température mesurée. De plus, des fluctuations sont observées et correspondent à de courtes périodes de temps où le thermocouple entre en contact avec le cylindre plus froid. A l'étape (a), la gouttelette de PEKK entre en contact avec le thermocouple. La température de 373°C, enregistrée à l'étape (b) correspond à la température du polymère. A l'étape (c), la goutte de polymère se détache du thermocouple. Enfin, la température revient à la température de la chambre de 381°C.

Sur la Figure 4.9, il apparaît que la température du polymère correspond à la moyenne de la température de la chambre et du cylindre de chauffage. Pour chaque expérience, la température de la chambre est mesurée avec deux thermocouples (ϕ =80 et 250 µm) positionnés à environ 2 mm du polymère. Comme dans l'expérience présentée sur la Figure 4.9, la température du cylindre est supposée toujours inférieure de 17°C à la consigne imposée. Pour chaque expérience, la température du polymère uti-

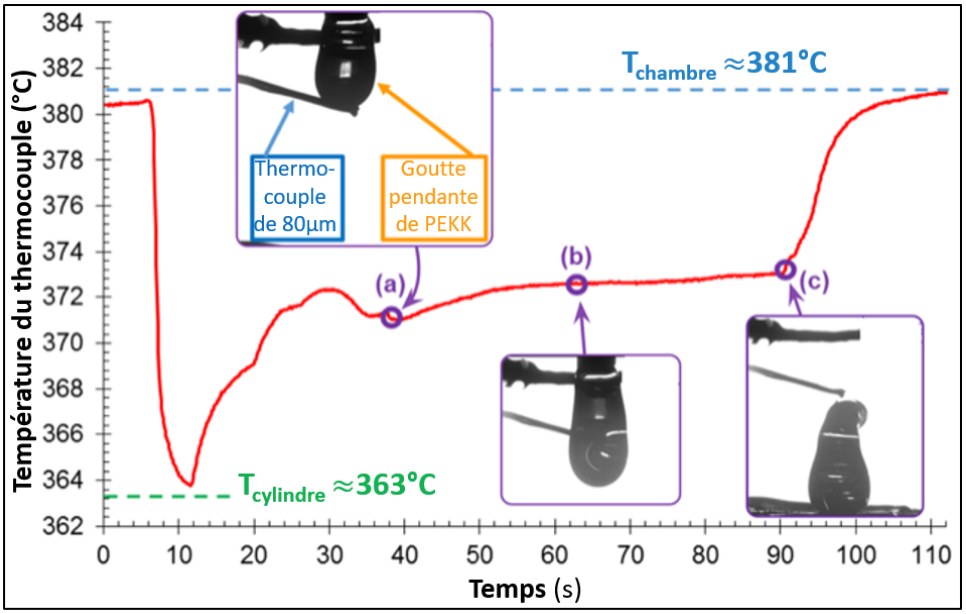


FIGURE 4.9 – Température enregistrée par un thermocouple de 80 µm positionné à l'intérieur de la chambre. Au cours de l'expérience, le thermocouple entre successivement en contact avec le cylindre et le polymère. Cette expérience permet de déterminer la température de la chambre, du cylindre et du polymère.

lisée pour la caractérisation est obtenue en moyennant les températures de la chambre et du cylindre.

Résultats

Les mesures provenant des thermocouples et du tensiomètre sont données dans le Tableau 4.5.

Température imposée (°C)		Température mesurée (°C)		Température (°C)	Tension de surface mesurée (mN/m)	
Cylindre	Chambre	Cylindre	Chambre	Polymère	Polymère	Nombre de tests
330	340	313	325,5 ± 0,7	319	27,0 ± 3,5	10
330	370	313	353,5 ± 0,7	333	30,1 ± 1,8	16
360	376	343	359,2 ± 0,2	351	26,9 ± 2,8	16
370	370	353	356,4 ± 2,0	355	26,4 ± 1,2	8
366	382	349	364,5 ± 0,3	357	28,5 ± 2,0	6
380	400	363	383,0 ± 0,7	373	26,4 ± 2,3	10

Tableau 4.5 – Tension de surface en fonction de la température obtenue avec la méthode de la goutte pendante (hautes températures). Pour chaque essai, les températures mesurées permettent d'estimer la température du polymère.

La tension de surface est constante sur la plage de températures de 319 à 373°C,

donnant une moyenne de γ= 27,4 mN/m avec un écart type de 1,5 mN/m. La viscosité élevée du polymère perturbe les caractérisations à des températures inférieures à 319°C, où la formation de goutte pendante devient plus délicate.

4.1.3 Méthode Parachor : modélisation empirique

La tension de surface peut également être prédite empiriquement avec la méthode Parachor [138]. À partir de la comparaison de plusieurs structures chimiques de molécules, des valeurs de Parachor unitaires sont définies dans la littérature et sont répertoriées dans des abaques. Le Parachor unitaire est une valeur constante, indiquant la contribution sur la détermination de la valeur de la tension de surface d'un atome donné, ou d'un type de liaison. Les valeurs de ces Parachor unitaires diffèrent en fonction des auteurs, mais Quayle [142] compare les valeurs principales utilisées par Sugden [143], Mumford & Phillips [144] et Vogel [145] et détermine celles qui sont les plus adéquates pour l'utilisation de cette méthode.

La méthodologie Parachor est controversée, d'abord en raison de son manque de base théorique, mais aussi car elle ne tient pas compte de l'influence de la masse molaire des chaînes du polymère. Cependant, la méthode permet de donner une valeur de tension de surface à partir de seulement quelques paramètres. Les valeurs de Parachor trouvées dans la littérature pour les polymères PAEK sont présentées dans le Tableau 4.6.

Source	**Matériau**	**Valeur du Parachor** $(cm^3/mol) \cdot (erg/cm^2)^{1/4}$	**Tension de surface**	**Méthode**
Bakrani Balani (2019)	PEEK 450G (Victrex)	551,2	18±3 mN/m à 360°C	Méthode Parachor, les paramètres d'entrée sont : Parachor, masse volumique constante, masse molaire du motif répétitif
Cazaux (2017)	PEKK ($\overline{M_n}$=50 kg/mol)	616,4	35,0 mN/m à 320°C	Méthode de Le Grand et Gaines, les paramètres d'entrée sont : Parachor, température, masse molaire moyenne du polymère, tension de surface du polymère avec une masse molaire infinie

Tableau 4.6 – Valeurs théoriques de la tension de surface pour des matériaux de la famille des PAEK.

Macleod [138] propose une relation entre la tension superficielle et la différence

entre la masse volumique du liquide ρ et du gaz environnant ρ_{gaz}, avec :

$$\gamma = \left(\frac{P}{M_{\text{molaire}}} \left(\rho - \rho_{\text{gaz}} \right) \right)^4 \tag{4.9}$$

avec γ la tension de surface (exprimée mN/m), M_{molaire} la masse molaire (en g⁄mol), P le Parachor de la molécule en $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot(\text{erg}/\text{cm}^2)^{1/4}$ (équivalent à $10^{-27/4}\ \text{m}^{5/2}\cdot\text{J}^{1/4}\cdot\text{mol}^{-1}$ en SI), ρ la masse volumique du matériau (en g/cm^3), ρ_{gaz} la masse volumique du gaz environnant (en g/cm^3). L'équation ne respecte pas le système international des unités, mais son écriture s'adapte à l'unité du Parachor présent dans les abaques de la littérature.

La dépendance en température de la masse volumique $\rho(T)$ influence la tension de surface. En raison de la masse volumique de l'air ρ_{gaz}, négligeable face à celle du matériau ρ, l'équation 4.9 se simplifie en

$$\gamma(T) = \left(\frac{\rho(T) \times P}{M_{\text{molaire}}} \right)^4 \tag{4.10}$$

La masse molaire du motif répétitif du PEKK est $M_{\text{molaire}} = 300$ g/mol. Les contributions au Parachor du motif répétitif sont données dans le Tableau 4.7. Elles sont obtenues à partir de valeurs de référence [142]. Les valeurs données pour un atome prennent en compte une liaison simple avec un autre atome.

Les Parachor totaux obtenus pour le motif répétitif du PEKK varient entre 634,7 et 644,3 $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot(\text{erg}/\text{cm}^2)^{1/4}$ en fonction des sources [142–145]. Bien que les valeurs données par Sugden soient utilisées dans quelques études [64, 146] pour déterminer la tension de surface, les valeurs considérées dans ce travail sont celles de Quayle [142]. En effet, dans son travail, Quayle compare et discute autour des valeurs provenant des autres sources principales (Sugden, Mumford&Philipps et Vogel). Il propose un récapitulatif argumenté des valeurs de Parachor unitaires.

Le Parachor total considéré pour le motif répétitif du PEKK est donc $P_u = 644,3$ $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot(\text{erg}/\text{cm}^2)^{1/4}$. Les masses volumiques à $T < T_g$ et $T > T_g$ du PEKK prises en compte dans le calcul de la tension avec la méthode Parachor correspondent à celles caractérisées dans la Section 3.1. La méthode Parachor, comme évoqué avec l'Équation 4.10, permet alors d'obtenir l'évolution de la tension de surface, avec :

$$\gamma = \left(2,126 \cdot 10^{-3} \times \rho(T) \right)^4 \tag{4.11}$$

où ρ est en kg/m^3 et γ en mN/m.

Atomes ou liaisons i	N_i **: Nombre dans le PEKK**	$P_{u,i}$ **: Parachor unitaire en** $cm^3/mol\cdot(erg/cm^2)^{1/4}$)			
		Selon Sugden, 1924 [143]	**Selon Mumford et Phillips**, 1929 [144]	**Selon Vogel**, 1934 [142, 145]	**Selon Quayle**, 1953 [142]
Carbone	20	4,8	9,2	8,6	9
Hydrogène	12	17,1	15,4	15,7	15,5
Oxygène	3	20,0	20	19,8	19,8
Double liaison C=C (*)	9	23.2	19.0	19.9	19.1
Double liaison C=O (*)	2	23.2	19.0	19.9	22.3
Cycle à 6 membres	3	6,1	0,8	0,8	0,8
Parachor total pour le PEKK	$P = \sum(N_i \times P_{u,i})$	**634,7**	**640,2**	**641,1**	**644.3**

Tableau 4.7 – Valeurs des Parachor unitaires utilisées pour le calcul de la tension de surface du PEKK. (*) Les valeurs pour les doubles liaisons considèrent des chaines moléculaires linéaires et courtes, étant donné qu'aucune valeur n'a pu être identifiée pour les longues chaines des polymères.

Une autre modélisation semi-empirique proposée par Le Grand et Gaines [140] permet de déterminer la tension de surface à l'interface liquide-gaz avec

$$\gamma = \gamma_\infty - K_e/\overline{M}_n^{\,2/3} \tag{4.12}$$

avec γ_∞ la tension de surface pour un liquide ou un polymère fondu de masse molaire infinie, $\overline{M}_n$ la masse moléculaire en nombre des chaines du polymère et K_e un facteur positif.

Bien que cette relation décrive convenablement le comportement de la plupart des polymères [64, 147, 148], il est néanmoins difficile d'estimer K_e et γ_∞, qui dépendent de la température, de la masse molaire en nombre et du Parachor du matériau. Cazaux [64] modélise la tension de surface du PEKK, avec un écart de 8,3% par rapport à la valeur expérimentale trouvée dans la littérature [139], pour une masse molaire en nombre de $\overline{M}_n$=50 kg/mol. Cependant la masse molaire en nombre est inconnue pour le PEKK 6004, grade étudié dans ce travail. Il convient donc d'utiliser la méthode Parachor, moins précise, mais nécessitant moins de paramètres en entrée.

4.1.4 Récapitulatif des résultats pour l'ensemble de la gamme de température

Toutes les mesures précédentes sont reportées sur le graphique de la Figure 4.10. Le modèle Parachor est proche des valeurs expérimentales de la méthode de la goutte pendante, à haute température ; avec une erreur relative moyenne de 8%.

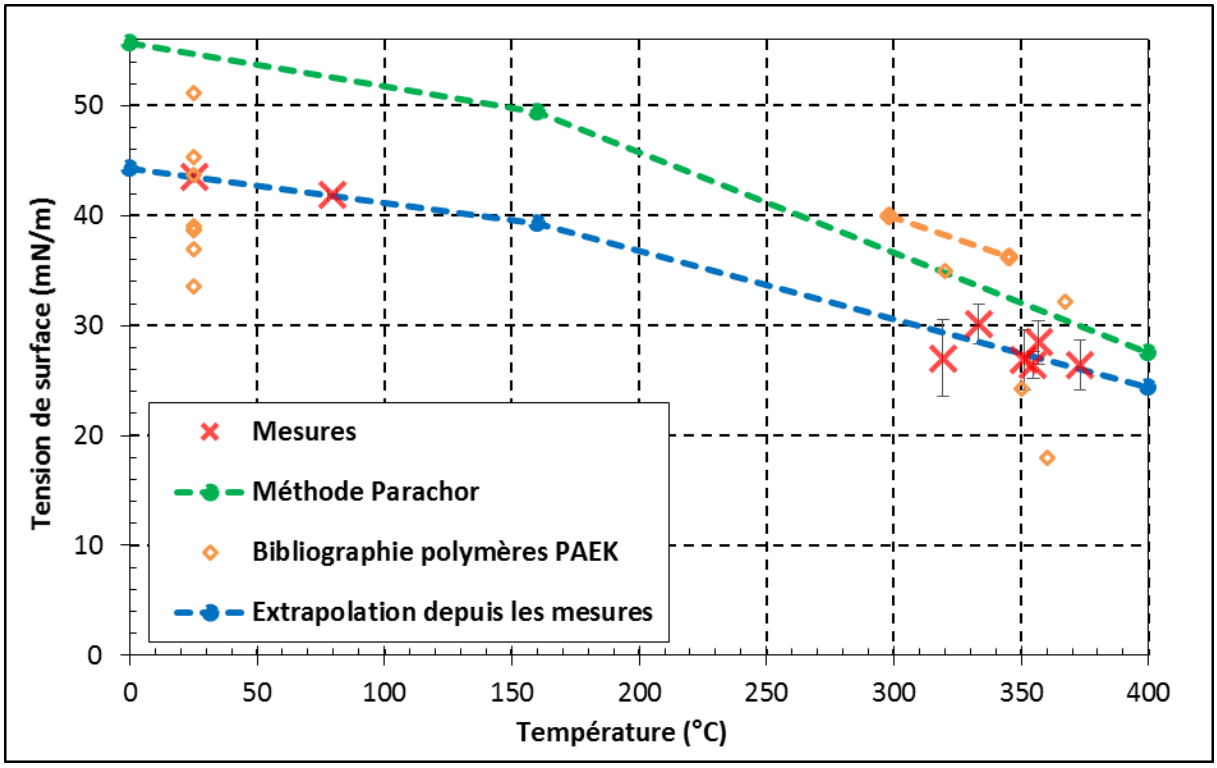


FIGURE 4.10 – Récapitulatif des valeurs de tension de surface en fonction de la température.

Pour la méthode de la goutte posée, à basse température, les valeurs expérimentales diffèrent de celles de Parachor avec une différence de 26% en moyenne. À hautes températures (de 319 à 373°C), les différences entre l'expérimental et la méthode Parachor diffèrent cette fois-ci de 14% en moyenne. Les limites de la méthode empirique Parachor peuvent être attribuées à la masse moléculaire des chaînes polymères, qui n'a pas été prise en compte. Du point de vue expérimental, les valeurs de PEKK sont proches de celles de la littérature pour les autres polymères de la famille PAEK.

Lorsque la température augmente de 25 à 373°C, la valeur de tension superficielle diminue de 43,6 à 26,4 mN/m, ce qui représente une variation de 39%. La dépendance en température de la tension de surface sur la plage des hautes températures est moins évidente, en raison des barres d'erreur associées aux résultats expérimentaux. La tension superficielle est impactée par la transition vitreuse, à T_g =160°C. Une interpolation affine par morceaux est proposée pour la tension de surface du PEKK 6004

amorphe en fonction de la température.

$$\begin{cases} \gamma(N/m) = -3.0 \cdot 10^{-5} \times T(°C) + 4.43 \cdot 10^{-2} & \text{pour } T < T_g \\ \gamma(N/m) = -6.1 \cdot 10^{-5} \times T(°C) + 4.90 \cdot 10^{-2} & \text{pour } T > T_g \end{cases} \quad \text{avec } T_g = 160°C \tag{4.13}$$

Elle est tracée sur la Figure 4.10. Avec cette interpolation, la sensibilité de la tension de surface à la température est plus élevée à l'état caoutchoutique que dans la région vitreuse. Cela corrobore les résultats de la littérature [149].

4.2 Caractérisations rhéologiques : viscosité et temps de relaxation

L'étude rhéologique vise à alimenter les modèles de coalescence et de cicatrisation. La viscosité newtonienne et le temps de relaxation sont caractérisés avec un rhéomètre Thermo Scientific HAAKE MARS III de Thermofischer® en utilisant une géométrie plan-plan.

Le comportement rhéologique d'un polymère peut être modélisé avec plusieurs ou une infinité d'éléments de Maxwell (cf. Section 1.4.2), aboutissant à plusieurs ou une infinité de temps de relaxation associés. Ces temps de relaxation peuvent alors être décrits sur un spectre discret ou continu. Les temps les plus longs correspondent aux chaînes du polymère les plus longues, et vice-versa pour les temps plus courts. Pour l'adhésion, le cas le plus contraignant correspond à l'interdiffusion totale des chaines les plus longues. C'est donc le temps de relaxation le plus long qui sera étudié dans toute cette étude.

Ce rhéomètre est un rhéomètre oscillatoire à contrainte imposée. Il permet de caractériser le comportement viscoélastique du matériau. La géométrie plan-plan permet d'imposer une sollicitation en cisaillement. Un couple est imposé d'une manière sinusoïdale à l'un des deux plateaux [96].

Les grandeurs caractéristiques mesurées par le rhéomètre, ainsi que leur méthode de détermination, sont précisées en Annexe E.

La régulation de la température environnante autour de l'échantillon est assurée avec un module thermique TM-EL-H, permettant d'atteindre des températures de caractérisation jusqu'à 400°C. Dans cette étude, des mesures en conditions isothermes sont menées à 340, 350, 360, 370 et 380°C.

L'étude rhéologique se décompose en quatre étapes :

1. **Identification du domaine de viscoélasticité linéaire** : expériences de balayage en amplitude
2. **Identification du début du vieillissement** : expériences à déformation et fréquence imposées à 380°C
3. **Identification du temps de relaxation** : expériences de balayage en fréquence, et fluage-recouvrement
4. **Identification de la viscosité newtonienne** : expériences de balayage en fréquence, et fluage-recouvrement

Les échantillons sont préparés avec une presse à injecter Thermo Scientific HAAKE MiniJet II, comme dans les Sections 2.2.1 et 4.1. La géométrie des échantillons correspond à un disque de diamètre 25 mm et de hauteur 1,5 mm. Ils sont injectés à 345°C dans un moule régulé à 150°C, avec une pression de 300 bars pendant 30 s. Un échantillon est ensuite positionné dans le rhéomètre, sur le plateau inférieur, à l'intérieur de l'enceinte régulée à la température d'essai. L'espacement entre les deux plateaux formant la géométrie plan-plan est progressivement réduit à 1 mm, et le surplus de matière est retiré. La préparation de l'échantillon demande entre 4 et 6 min.

Une fois le protocole de mesure et la méthodologie établie, la campagne d'essais a été réalisée par l'équipe de la cellule Capacités® de l'Université de Nantes, dans le cadre du projet FACT.

4.2.1 Balayage en amplitude : détermination du domaine de viscoélasticité linéaire

La première étape est une étude préliminaire afin de localiser le domaine de viscoélasticité linéaire à l'aide d'une expérience de balayage en amplitude.

L'échantillon est sollicité par un cycle de déformation dynamique, de fréquence constante, pendant lequel l'amplitude de déformation varie de 0,01 à 100%. La température est fixée à 350°C, et trois expériences sont réalisées avec la pulsation fixée à ω = 1, 10 et 100 rad/s. L'évolution du module de stockage est tracée en fonction de l'amplitude de déformation sur la Figure 4.11. Pour ω=1 rad/s, les mesures en-dessous de γ=1% sont moins précises, et sont liées aux limites du rhéomètre pour une mesure à basse fréquence et faible déformation. Une diminution de G' est remarquée pour ω=100 rad/s au-delà de γ=50%, indiquant une sortie du domaine de viscoélasticité linéaire. L'amplitude de déformation de γ = 5% est choisie. La valeur apparaît comme un bon compromis, entre sensibilité de la machine et limite du domaine de viscoélasticité linéaire.

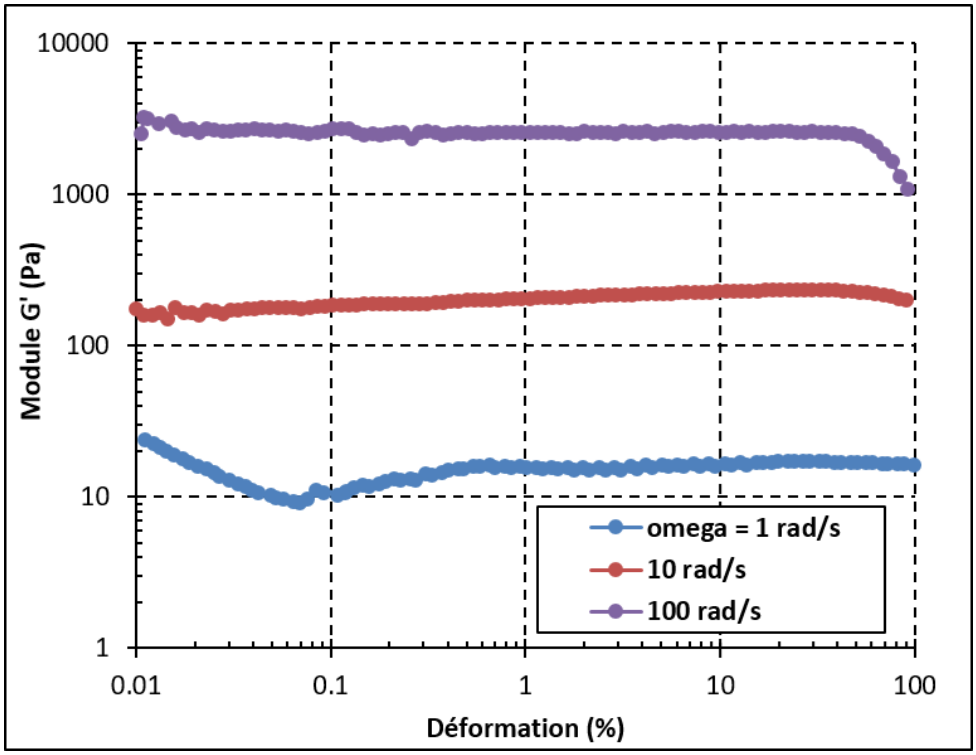


FIGURE 4.11 – Balayage en amplitude : détermination du domaine de viscoélasticité linéaire à 350°C. Évolution du module de conservation G', avec des pulsations de ω= 1, 10 et 100 rad/s.

4.2.2 Identification du début de vieillissement du PEKK

Comme évoqué dans la Section 1.2.3, le PEKK est assujetti à un vieillissement lorsqu'il est porté trop longtemps à haute température. Il est nécessaire de vérifier que la caractérisation rhéologique du matériau soit terminée avant que ce vieillissement ne se manifeste. Pour ce faire, le polymère est soumis à une déformation en cisaillement de γ=5% avec une pulsation de ω=1 rad/s à la température maximale de caractérisation, T=380°C. Les évolutions des modules G', G" et du module de la viscosité complexe $|\mu^*|$ sont tracées en fonction du temps sur la Figure 4.12.

Lorsque le temps augmente, les modules G', G" ainsi que la viscosité $|\mu^*|$ restent constant, jusqu'à un certain temps où tous les trois augmentent d'une manière exponentielle, indiquant le vieillissement et le changement chimique du matériau.

Le début de vieillissement est considéré lorsque les données augmentent de 10% par rapport à leurs valeurs initiales. À 380°C, ce critère est atteint à t = 670 s pour le module de conservation G', à t = 1005 s pour G'' et à t = 1176 s pour $|\mu^*|$. La suite des mesures sera considérée comme exploitable si, pour chaque donnée exploitée (G', G'' ou $|\mu^*|$), elles sont réalisées avant le temps limite correspondant, en incluant le temps de préparation des échantillons.

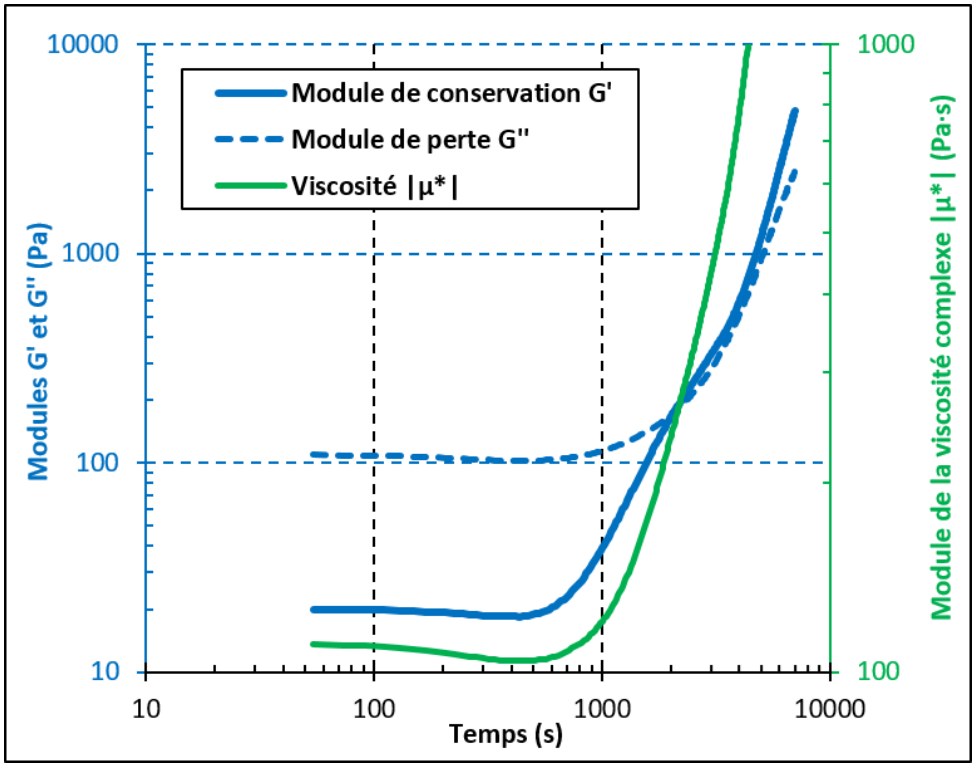


FIGURE 4.12 – Détermination du vieillissement avec l'évolution des modules G', G'' et de la viscosité $|\mu^*|$ en fonction du temps, pour un échantillon soumis à une déformation de γ=5% avec ω=1 rad/s à 380°C.

Ces temps sont cohérents avec l'ordre de grandeur des valeurs évoquées dans la Section 1.2.3. En effet, à 380°C, les données de Choupin [19] indiquent une augmentation de $|\mu^*|$ à partir de 2 min à 380°C pour le PEKK 6002, sans précisions sur le temps ou la température de la préparation des échantillons.

Le vieillissement n'est effectué qu'à la température maximale de la campagne expérimentale (380°C). Le vieillissement est ralenti avec la diminution de la température (cf. Section 1.2.3). Ces critères seront tout de même appliqués pour les températures plus faibles testées, même s'ils deviennent alors plus restrictifs.

4.2.3 Identification du temps de relaxation

Le temps de relaxation est identifié avec le temps de Maxwell et obtenu quand le module de conservation G' est égal au module de perte G''. Pour un balayage à hautes fréquences, les courbes de G' et G'' ne se croisent pas. Il est alors nécessaire de tester le matériau à plus faibles fréquences. Avec une expérience rhéologique de balayage en fréquence, ces mesures seraient trop longues et provoqueraient le vieillissement du matériau. Dès lors, une expérience de fluage-recouvrement est menée afin d'obtenir G' et G'' à des fréquences plus faibles.

Balayage en fréquence correspondant aux hautes fréquences

La méthodologie de l'expérience d'un balayage en fréquence est détaillée dans l'Annexe E. L'expérience réalisée permet d'obtenir la viscosité complexe $|\mu^*|$, le module de conservation G', traduisant l'effet élastique du matériau, et le module de perte G'' traduisant l'effet visqueux.

Une déformation constante de γ=5% est appliquée afin de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire (cf. Section 4.2.1). La fréquence évolue de f = 0,01 à 100 Hz, et les modules G', G" ainsi que le module de la viscosité complexe $|\mu^*|$ sont mesurés avec le rhéomètre. Ces résultats intermédiaires sont donnés en Annexe E avec la Figure E.2 pour les cinq températures de 340 à 380°C testées.

Les évolutions des modules de conservation et de perte sont données sur la Figure 4.13.

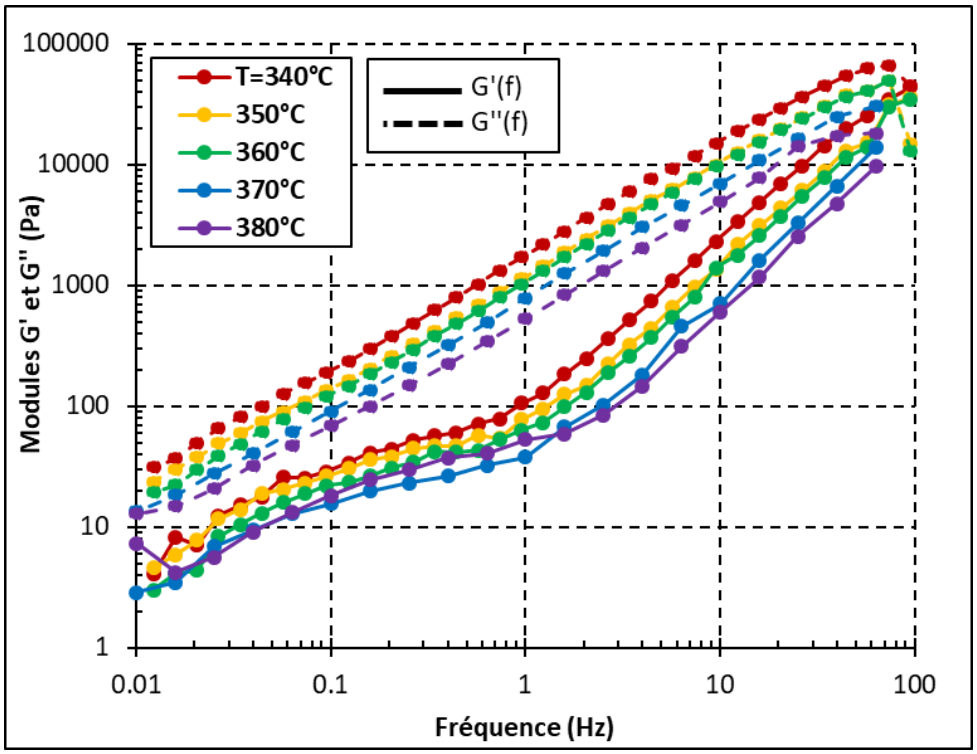


Figure 4.13 – Balayage en fréquence : évolution des modules G', G" en fonction de la fréquence f, pour des températures de 340 à 380°C.

Il n'y a pas de croisement des courbes représentant $G'(f)$ et $G''(f)$ sur la gamme de mesure de 0,01 à 100 Hz. Ce croisement s'opère sur des fréquences plus faibles, situées entre la zone terminale et le plateau caoutchoutique du matériau. Dans la zone terminale, la pente de $log(G')$ en fonction de $log(f)$ est égale à 2, et celle de $log(G'')$ est égale à 1 [29]. Les résultats du balayage en fréquence montrent que la zone terminale est atteinte seulement pour la pente de $log(G'')$.

Fluage-recouvrement correspondant aux basses fréquences

Une sollicitation en fluage-recouvrement permet de caractériser la réponse à plus faible fréquence. La méthodologie est détaillée dans l'Annexe E. Une contrainte de τ=50 Pa est appliquée pendant le fluage, de t = 0 à 50 s, avant d'être relâchée pendant le recouvrement, de t = 50 à 250 s. Cette contrainte doit être suffisamment faible pour que la déformation reste dans le domaine linéaire [96]. Le quotient entre la déformation et la contrainte appliquée est appelé complaisance $J(t)$. Les résultats intermédiaires de complaisance sont donnés en Annexe E avec la Figure E.5 pour cinq températures de 340 à 380°C.

La complaisance de fluage J est alors utilisée pour calculer les modules de conservation et de perte, G' et G'', en passant du domaine temporel en domaine fréquentiel à l'aide d'une transformée de Fourier. La méthodologie est expliquée dans l'Annexe E. La Figure 4.14 donne les évolutions fréquentielles de $G'(f)$ et de $G''(f)$ obtenues à basses fréquences à partir de l'expérience de fluage-recouvrement.

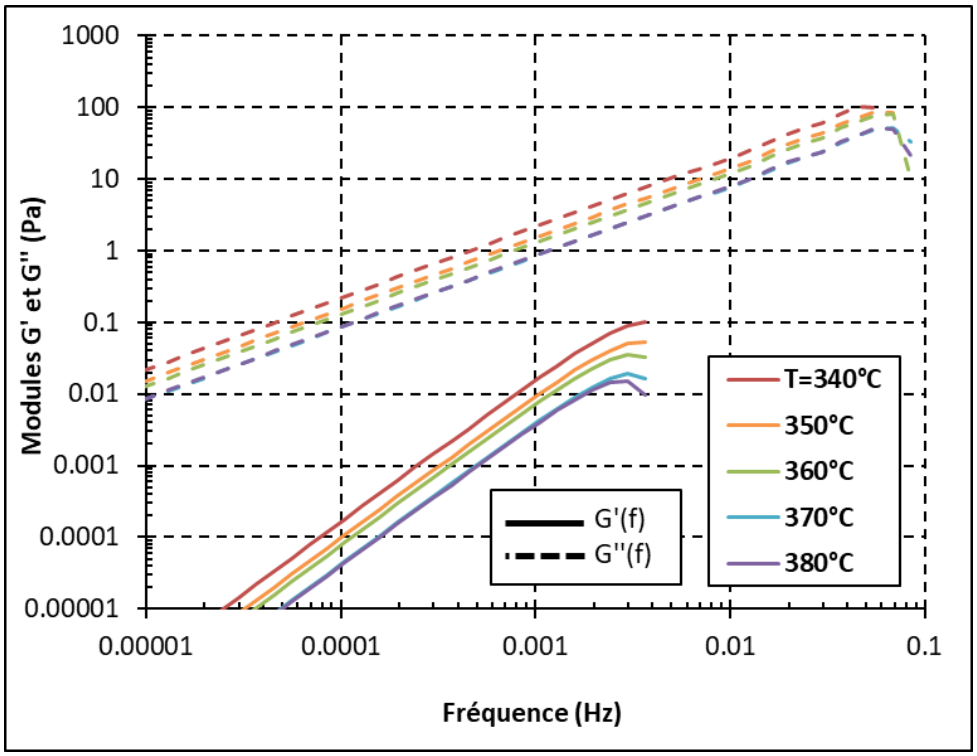


Figure 4.14 – Fluage-recouvrement : les modules G' et G'' (domaine fréquentiel) sont obtenus à faible fréquence à partir de la complaisance (domaine temporel) mesurée expérimentalement.

Regroupement des deux expériences pour déterminer les temps de relaxation

Les résultats des deux expériences sont regroupés sur la Figure 4.15. La transformation du domaine temporel au domaine fréquentiel est cohérente concernant $G''(f)$ pour f=0,01 à 0,1 Hz, les données provenant du fluage et celles du balayage en fréquence sont bien superposées. Par contre, la continuité entre les deux gammes de fréquence n'est pas assurée pour $G'(f)$. La transformation ne fonctionne pas pour des fréquences supérieures à 0,002 Hz, faisant même apparaître des valeurs négatives de module $G'(f)$.

Les valeurs de $G'(f)$ différentes entre les deux expériences s'expliquent en raison du vieillissement du polymère qui a déjà débuté. En effet, de nouvelles mesures de balayage en fréquence sont effectuées sur les mêmes échantillons ayant subi le fluage-recouvrement, avec l'application du principe de superposition temps-température (cf. Annexe E avec la Figure E.7). Les résultats permettent d'identifier les facteurs de translation a_T à partir des données $G''(f)$ et $|\eta^*|$, proches de ceux trouvés précédemment, mais avec une mauvaise superposition pour le module $G'(f)$. Les mesures à 380°C sont écartées à cause du vieillissement reconnaissable du polymère. Ce vieillissement du matériau semble faire évoluer le module $G'(f)$ avant d'affecter $G''(f)$, ce qui reste cohérent avec l'étude du vieillissement (Cf. Section 4.2.2). Il est délicat d'évaluer la durée exacte de préparation des échantillons, qui est de l'ordre de quelques minutes.

Ces résultats montrent que le vieillissement du matériau est difficile à éviter, même en minimisant les temps de préparation d'échantillon et d'expériences. Ce vieillissement pourrait être limité avec des températures de caractérisation plus faibles, mais la température minimale de 340°C a été choisie comme étant supérieure à celle de fusion thermodynamique du PEKK (T_{m0}=340°C pour le PEKK 6002 [19]) afin de s'assurer de l'état amorphe et fondu du polymère. Ces mesures restent exploitables, grâce au bon fonctionnement de la transformation sur $G''(f)$ et aux valeurs cohérentes provenant du balayage en fréquence.

La prolongation des équations des droites de $G'(f)$ et de $G''(f)$ à partir des mesures effectuées en fluage-recouvrement permet alors de déterminer la fréquence à leur intersection, notée $f_{\text{intersection}}$, donnant le temps de relaxation :

$$t_{\text{relaxation}} = \frac{1}{2\pi f_{\text{intersection}}} \tag{4.14}$$

Les valeurs identifiées sont données dans le Tableau 4.8.

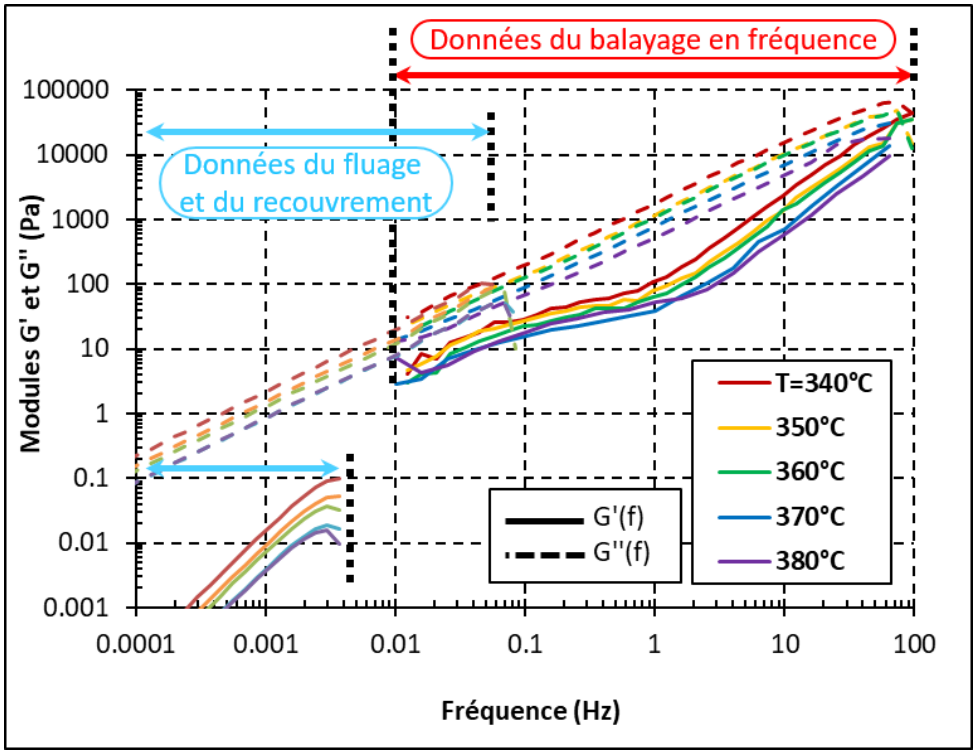


FIGURE 4.15 – Évolution des modules G' et G'' sur une vaste gamme de fréquences. À haute fréquence, les données sont obtenues par un balayage en fréquences, à basse fréquence à partir du test de fluage-recouvrement.

Température (°C)	**Temps de relaxation (s)**
340	1,14
350	0,97
360	0,90
370	0,74
380	0,69

Tableau 4.8 – Temps de relaxation identifiés pour chaque température à partir de l'intersection des modules G' et G'' provenant des données du fluage-recouvrement.

Une loi d'Arrhenius inverse (avec un signe positif devant l'énergie d'activation) est ajustée sur les données caractérisées, comme représenté sur la Figure 4.16 :

$$t_{\text{relaxation}} = K \times \exp\left(\frac{E_a}{R \times T}\right) \quad \text{avec} \quad K = 2,04 \cdot 10^{-4}\ s \text{ et } E_a = 43970\ J/(mol \cdot K) \quad (4.15)$$

Le coefficient d'ajustement est R^2=0,97.

Aucune source n'a été trouvée concernant le temps de relaxation du PEKK 6004 dans la littérature. Defauchy [82] indique un temps de relaxation de 1 s à 360°C, avec

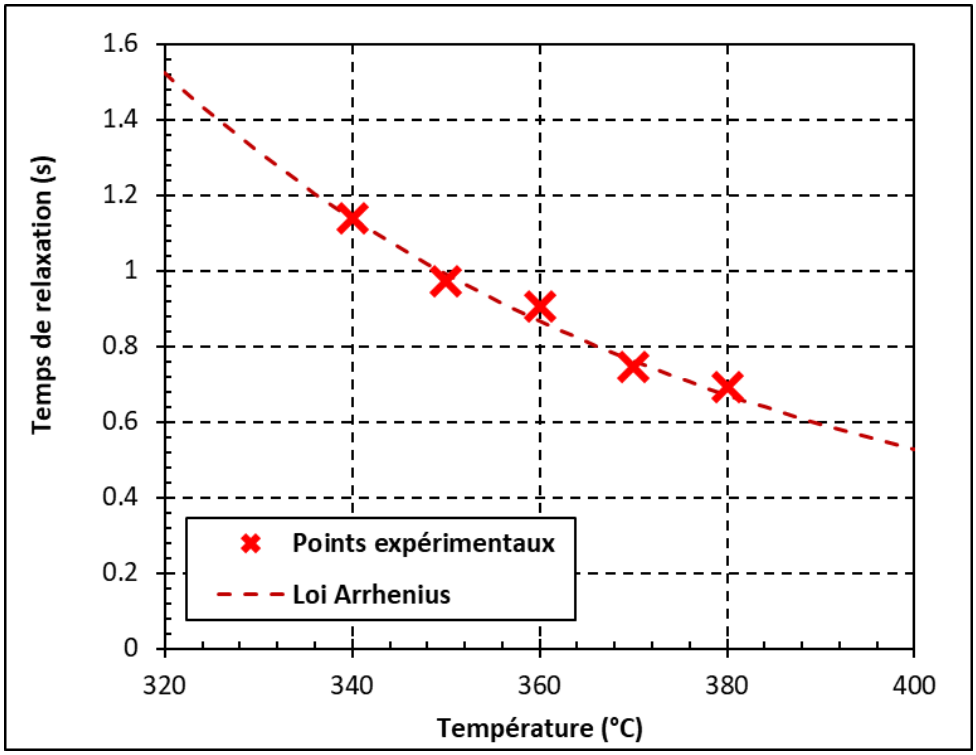


FIGURE 4.16 – Temps de relaxation du polymère en fonction de la température, données obtenues à partir du fluage-recouvrement.

une énergie d'activation de la loi d'Arrhenius de E_a=56,7 kJ/mol pour un grade de PEKK dont le ratio T/I et la masse molaire sont inconnus. Le temps de relaxation dépend de la masse molaire des chaines [91] et rend donc difficile la comparaison avec d'autres grades de PEKK.

Le temps de relaxation identifié est de l'ordre de la seconde pour les températures de mise en œuvre du matériau. Ce temps sera utilisé pour modéliser la cicatrisation de l'interface entre deux cordons. La faible valeur de ce temps est un point positif pour le procédé, car cela favorise le développement de la cicatrisation.

4.2.4 Identification de la viscosité

À partir des résultats obtenus avec le balayage en fréquence (Section 4.2.3) et le fluage-recouvrement (Section 4.2.3), la viscosité newtonienne peut être obtenue avec trois méthodes : en balayage en fréquence, lorsque $|\mu^*|$ est constante pour de faibles fréquences, avec les diagrammes de Cole-Cole et en fluage, lorsque la complaisance devient linéaire en fonction du temps. Ces trois méthodes sont détaillées ci-dessous.

Pour la méthode du balayage en fréquence, la viscosité newtonienne est obtenue lorsque le module de la viscosité dynamique complexe $|\mu^*|$ devient constant, pour

les plus faibles fréquences possibles. La Figure 4.17 présente les valeurs des $|\mu^*|$ en fonction de la fréquence f. Les valeurs de $|\mu^*|$ s'écartent d'une tendance constante lorsque $f < 0{,}5$ et $f > 10$ Hz. La viscosité newtonienne est alors identifiée à partir des valeurs constantes, moyennée sur cinq valeurs entre $f = 0{,}5$ et 6 Hz. Le début de vieillissement est observé aux faibles fréquences, particulièrement à 380°C lorsque $f < 0{,}05$ Hz.

Les valeurs de viscosité newtonienne obtenues sont dans le Tableau 4.9.

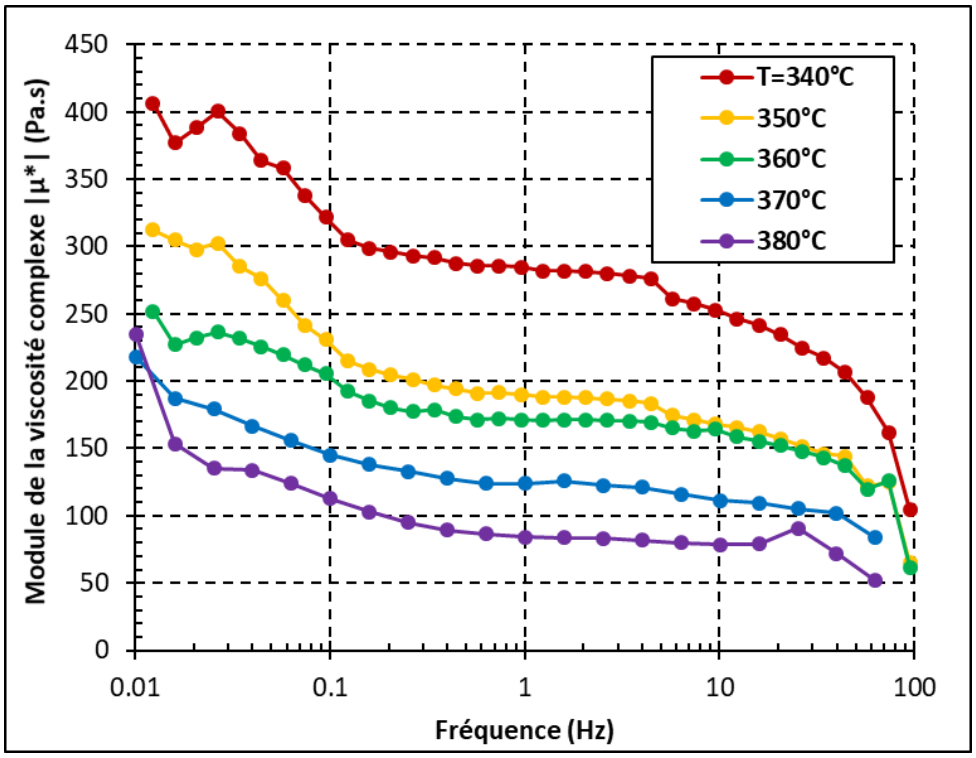


FIGURE 4.17 – Balayage en fréquence : module de la viscosité dynamique complexe $|\mu^*|$ en fonction de la fréquence, pour cinq températures de 340 à 380°C. Le plateau newtonien est atteint en dessous de 6 Hz. L'effet du vieillissement est visible pour les fréquences plus basses.

Température (°C)	**Viscosité newtonienne μ_0 (Pa·s)**
340	281,4 ± 2,2
350	187,7 ± 1,6
360	171,0 ± 0,3
370	123,5 ± 1,8
380	82,5 ± 1,6

Tableau 4.9 – Viscosité newtonienne obtenue par identification depuis les mesures de balayage en fréquence, moyennées à partir de cinq valeurs du plateau newtonien.

À partir des résultats du balayage en fréquence, les diagrammes Cole-Cole, représentant l'évolution de la viscosité μ'' en fonction de μ', sont tracés pour les 5 tempé-

ratures testées et sont donnés, avec la méthode d'identification de la viscosité newtonienne sur la Figure E.4 en Annexe E. Les résultats de viscosité newtonienne obtenus sont donnés sur la Figure 4.18.

Les résultats provenant du fluage permettent également d'identifier la viscosité newtonienne. Lorsque le fluage est appliqué avec la contrainte de τ=50 Pa, la pente de la complaisance J en fonction du temps devient alors linéaire et égale à l'inverse de la viscosité newtonienne.

Les trois évolutions de viscosité newtonienne obtenues avec les méthodes mentionnées sont tracées en fonction de la température sur la Figure 4.18.

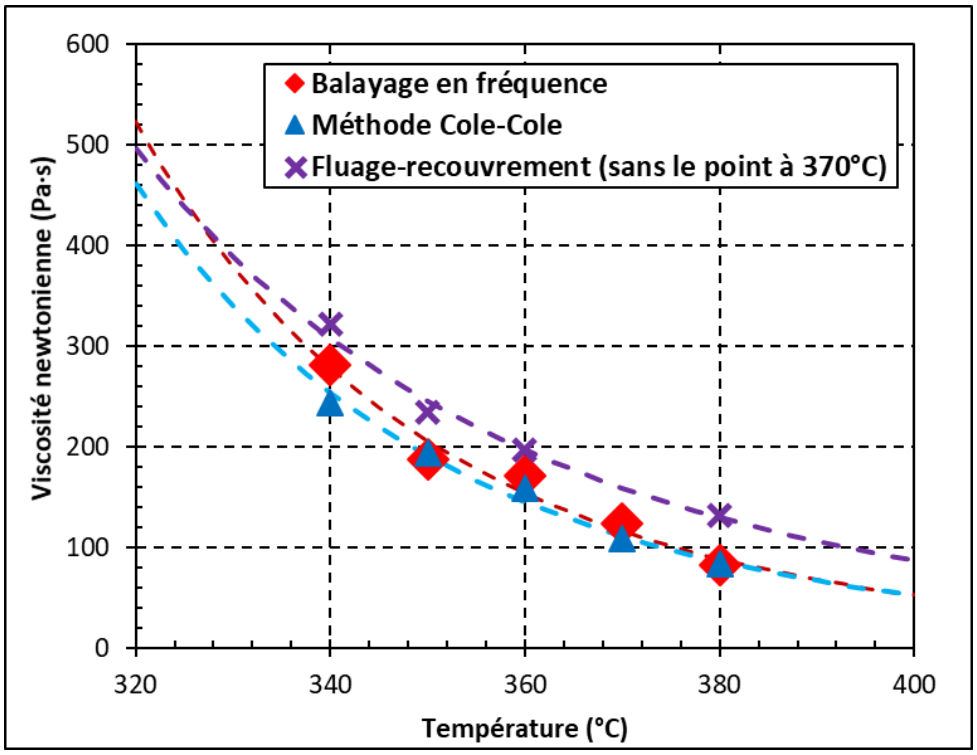


FIGURE 4.18 – Résultats de la caractérisation de la viscosité newtonienne en fonction de la température avec trois méthodes différentes. Les lois d'Arrhenius identifiées sont tracées en pointillés.

L'énergie d'activation de la méthode Cole-Cole (E_a = 90,3 kJ/mol) est proche de celle obtenue pour le balayage en fréquence (E_a = 95,4 kJ/mol), alors que celle du fluage-recouvrement (E_a = 72,2 kJ/mol) s'éloigne des deux autres.

La méthode du fluage recouvrement apparaît comme moins fiable. La méthodologie retenue est celle du balayage en fréquence en raison de la meilleure correspondance de son énergie d'activation avec la méthode Cole-Cole et avec le facteur de translation a_T du principe de superposition temps-température (E_a = 84,4 kJ/mol).

La viscosité newtonienne, provenant du balayage en fréquences, est alors ajustée

avec une loi d'Arrhenius inverse et s'écrit :

$$\mu_0 = K \times \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{avec} \quad K = 2,07 \cdot 10^{-6}\ Pa \cdot s \text{ et } E_a = 95415\ J/(mol \cdot K) \qquad (4.16)$$

Le coefficient d'ajustement de loi Arrhenius est de $R^2 = 0,97$.

Comme pour le temps de relaxation, il n'y a pas de données dans la littérature concernant la viscosité newtonienne du grade PEKK 6004. Des valeurs sur d'autres grades ont cependant été trouvées, avec pour le PEKK 7003 à 355°C, μ_0 =710 Pa·s à en balayage en fréquence et μ_0=716 Pa·s avec la méthode Cole-Cole [150]. Par ailleurs, cette étude indique également que les énergies d'activation trouvées pour le facteur de glissement a_T sont approximativement les mêmes que celles de la viscosité newtonienne μ_0. Pour le PEKK 7003, l'énergie d'activation est égale à E_a =156 kJ/mol pour a_T et 153 kJ/mol pour μ_0 et pour le PEKK 6003, E_a =136 kJ/mol pour a_T et 131 kJ/mol pour μ_0 [150]. Le choix de la méthode pour déterminer la viscosité newtonienne en sélectionnant celle pour laquelle l'énergie d'activation est proche de celle du facteur de glissement a_T reste donc cohérent.

4.3 Modélisation de l'adhésion

L'adhésion de deux filaments fabriqués avec le procédé FFF implique deux phénomènes : la coalescence et la cicatrisation d'interface [36, 39]. Une modélisation de ces deux phénomènes est proposée afin de pouvoir prédire les degrés de coalescence, de cicatrisation et d'adhésion, définissant le taux d'avancement de ces différents phénomènes.

4.3.1 Modélisation de la coalescence

La coalescence est l'un des deux phénomènes nécessaires pour assurer l'adhésion de cordons dans le procédé FFF. Comme illustré sur la Figure 4.19, ce phénomène décrit l'évolution temporelle de la géométrie de deux cordons en contact. Les modèles visent à prédire soit l'angle de contact $\theta(t)$, soit la longueur d'interface $x(t)$.

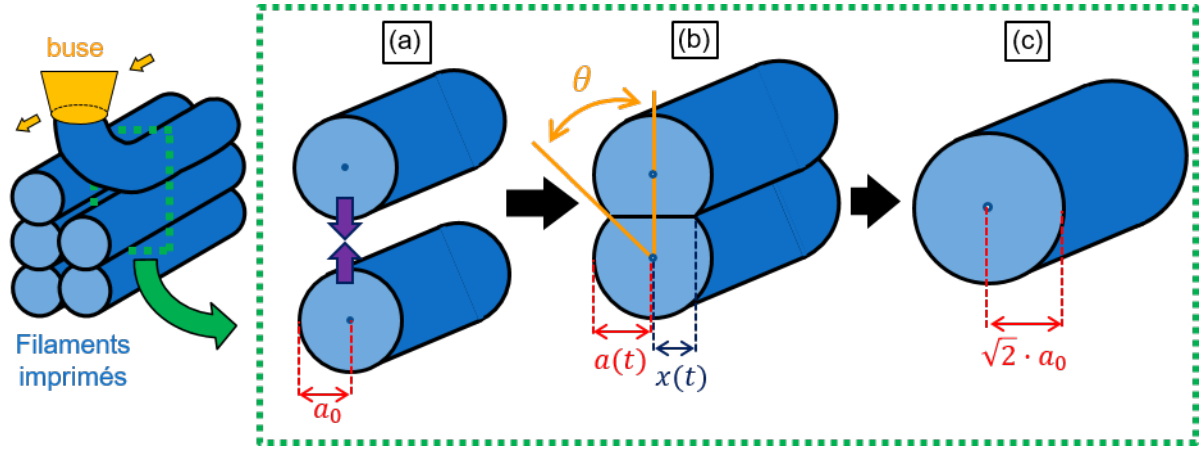


FIGURE 4.19 – Schématisation de l'évolution de la coalescence, (a) avant le contact, (b) pendant que la coalescence se déroule et (c) à l'état final lorsque la coalescence est terminée et totale.

La forme initiale de la section du cordon dépend de l'écrasement du cordon par la buse. Cependant, ce travail se focalise sur l'évolution géométrique de la section du cordon, une fois que celui-ci est extrudé. Comme évoqué dans l'étude bibliographique (Section 1.4.1), plusieurs modèles simplifiés existent, sur des sphères ou des cylindres. Ces modèles ont des hypothèses fortes, mais donnent une première idée de l'évolution de la coalescence.

La coalescence est modélisée par Frenkel-Eshelby [80] (Équation 1.18) pour des sphères, et par Defauchy [82] (Équation 1.23) pour des cylindres semi-infinis. Ces modélisations s'écrivent à l'aide du produit de deux fonctions, la première est liée aux propriétés du matériau, et la seconde à la géométrie :

$$\frac{d\theta}{dt} = A(T) \times B(\theta) \tag{4.17}$$

avec $\theta(t)$ l'angle de contact (cf. Figure 4.19), $A(T)$ la contribution du matériau et $B(\theta)$ la contribution géométrique.

La demi-longueur d'interface $x(t)$, comme illustré sur la Figure 4.19, s'obtient à partir de l'angle de contact θ par la relation trigonométrique $x(t) = sin\ \theta \times a(t)$.

Le Tableau 4.10 détaille les contributions pour deux sphères et pour deux cylindres, dont le rayon initial est a_0. La description pour les cylindres de Defauchy [82] correspond à l'application de la méthodologie de Frenkel-Eshelby [80] pour le cas de deux cylindres semi-infinis.

Géométrie concernée	**Contribution du matériau** $A(T)$	**Contribution géométrique** $B(\theta)$
Sphères [80]	$A(T) = \gamma(T)/(a_0\ \mu_0(T))$	Rayon $a(\theta(t)) = a_0\left(\frac{4}{(1+\cos\theta)^2\cdot(2-\cos\theta)}\right)^{1/3}$ $B(\theta) = \frac{2^{-5/3}\cos\theta\sin\theta(2-\cos\theta)^{1/3}}{(1-\cos\theta)(1+\cos\theta)^{1/3}}$
Cylindres semi-infinis [82, 87]	$A(T) = \gamma(T)/(a_0\ \mu_0(T))$	Rayon $a(\theta(t)) = a_0\left(\frac{\pi}{\pi-\theta+\cos\theta\sin\theta}\right)^{1/2}$ $B(\theta) = \frac{1}{2\cdot\sqrt{\pi}}\left(\frac{\left(\cos\theta+\frac{\sin\theta}{\pi-\theta}\right)\cos\theta(\pi-\theta+\cos\theta\sin\theta)^{1/2}}{(\sin\theta)^2(\pi-\theta)}\right)$

Tableau 4.10 – Équations des rayons et des fonctions de l'Équation 4.17, pour la coalescence de deux sphères ou de deux cylindres.

Pour ces deux modèles, trois hypothèses sont effectuées :

— Fluide visqueux newtonien incompressible.

— Système isolé sans action extérieure (contact, gravité, pression) et pour seule force motrice la tension de surface.

— Déformation homogène en tout point du volume.

La première hypothèse est largement acceptable, compte-tenu du matériau étudié qui est un polymère, souvent approximé comme un fluide visqueux newtonien lorsqu'il est à l'état liquide. Avec la seconde hypothèse, l'écrasement du cordon par la buse sur le cordon précédent est négligé, ainsi que le contact avec le nouveau cordon déposé. La dernière hypothèse est très forte, car la déformation du cordon n'est pas du tout homogène. Les déformations sont en effet concentrées sur les interfaces entre le polymère et l'air, et particulièrement sur la partie de cette interface où les deux cylindres sont en contact.

Comme évoqué dans la bibliographie (cf. Section 1.4.1), le modèle semble être prédictif dans le cas d'une coalescence expérimentale de deux cylindres en polymère (Figures 1.26 et 1.28), c'est à dire en étudiant la coalescence de deux cylindres chauffés dans une enceinte. Cependant, cette modélisation s'éloigne de la coalescence finale atteinte sur une pièce imprimée en FFF (Figure 1.27). Cette mauvaise adéquation peut

provenir soit d'une mauvaise estimation de la température des cordons (utilisation d'un modèle numérique), soit du modèle de coalescence erroné.

Lorsque la coalescence est terminée, les deux entités géométriques n'en donnent plus qu'une seule, avec égalité de volume. L'exemple pour le cylindre est donné sur la Figure 4.19 (c). La demi longueur d'interface x peut alors être normalisée, pour obtenir le degré de coalescence $D_{\text{coal}} = x(t)/x_{\text{final}}$, défini par :

$$\begin{aligned} D_{\text{coal}} &= x(t)/\left(\sqrt[3]{2}\, a_0\right) \quad \text{pour les sphères} \\ D_{\text{coal}} &= x(t)/\left(\sqrt{2}\, a_0\right) \quad \text{pour les cylindres} \end{aligned} \tag{4.18}$$

avec $x(t)$ l'évolution temporelle du rayon, et $\sqrt[3]{2}\, a_0$ et $\sqrt{2}\, a_0$ les rayons finaux de la sphère et du cylindre, respectivement.

Bien que plusieurs travaux relatifs à l'étude des cordons imprimés avec le procédé FFF utilisent le modèle de coalescence pour les sphères, le modèle des cylindres correspond mieux à la géométrie des cordons imprimés. Il est retenu pour la suite.

La géométrie des rectangles aux coins arrondis serait encore plus réaliste pour décrire la section des cordons, mais il n'y a pas de modèle analytique correspondant dans la littérature. Pour rester cohérent, le rayon initial des cylindres est calculé en conservant la même aire que la section du cordon rectangulaire aux coins arrondis, soit :

$$S_{\text{géom. rectang. coins arrondis}} = S_{\text{géom. cylindrique}} \quad \Leftrightarrow \quad L_y L_z + (\pi - 4) {R_{yz}}^2 = \pi {a_0}^2 \tag{4.19}$$

avec S la surface, L_y la largeur du cordon, L_z la hauteur du cordon, R_{yz} le congé d'arête, pour la géométrie de rectangle aux coins arrondis, et a_0 le rayon initial équivalent pour le cylindre.

Le rayon initial du cordon peut alors être identifié en fonction des paramètres géométriques déjà utilisés :

$$a_0 = \sqrt{\frac{L_y L_z + (\pi - 4) {R_{yz}}^2}{\pi}} \tag{4.20}$$

Temps capillaire

Le temps capillaire τ_c, correspondant à l'inverse de la contribution du matériau $\tau_c = 1/A(T)$ de l'équation 4.17, est introduit :

$$\tau_c = a_0 \times \mu_0(T)/\gamma(T) \tag{4.21}$$

avec a_0 le rayon initial, $\mu_0(T)$ la viscosité newtonienne dynamique et $\gamma(T)$ la tension de surface.

La Figure 4.20 (a) montre l'évolution des propriétés nécessaires au calcul du temps capillaire en fonction de la température. Les propriétés proviennent directement des caractérisations effectuées dans la Section 4.1 pour la tension de surface et dans la Section 4.2.4 pour la viscosité. La Figure 4.20 (b) représente l'évolution du temps capillaire en fonction de la température pour trois rayons initiaux a_0 différents.

Ces trois rayons sont définis pour correspondre à la géométrie de plusieurs cas d'études :

— **Cas 1 :** a_0=0,77 mm, correspond à la situation numérique de référence, décrite dans la Section 3.3.1. Le rayon initial des cylindres a_0 est calculé avec l'Équation 4.20 pour les paramètres géométriques L_y=2,5 mm, L_z=0,8 mm, R_{yz}=0,4mm. Cette situation équivaut à la configuration testée expérimentalement, avec une buse de diamètre ϕ_{buse}=1 mm et avec un rapport de surextrusion $R_{\text{extr.}}$= 2. Les paramètres géométriques sont calculés en respectant les critères conventionnels de $L_y = 1,25 \times \phi_{\text{buse}} \times R_{\text{extr.}}$ et $L_z = 0,8 \times \phi_{\text{buse}}$.

— **Cas 2** : a_0=0,52 mm, correspond aux paramètres géométriques L_y=1,25 mm, L_z=0,8 mm, R_{yz}=0,4mm, calculés à partir de la sélection de ϕ_{buse}=1 mm et $R_{\text{extr.}}$ = 1.

— **Cas 3 :** a_0=0,21 mm, correspond aux paramètres géométriques L_y=0,48 mm, L_z=0,32 mm, R_{yz}=0,4mm calculés à partir de la sélection de ϕ_{buse}= 0,4 mm et $R_{\text{extr.}}$ = 1. Cette situation correspond à ce qui est utilisé plus conventionnellement pour le procédé FFF.

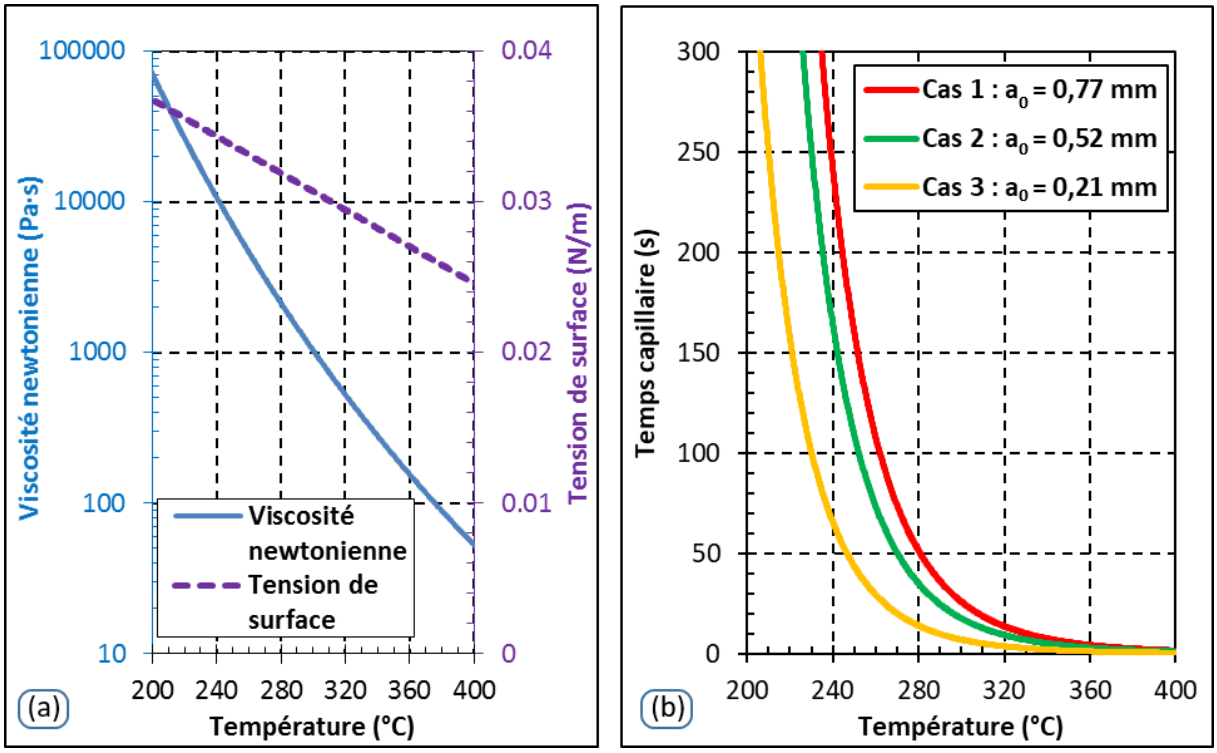


FIGURE 4.20 – (a) Viscosité newtonienne et tension de surface caractérisées précédemment et (b) temps capillaire pour trois rayons initiaux différents.

Un temps capillaire de $\tau_c = 1\ s$ implique que les forces de viscosité et celles liées à la tension de surface sont du même ordre de grandeur, indiquant que la coalescence est en cours. Pour un temps capillaire $\tau_c << 1\ s$, la coalescence est instantanée. Pour un temps capillaire $\tau_c >> 1\ s$, il n'y a plus de coalescence.

Lors du refroidissement, une augmentation est constatée pour la tension de surface, ce qui favorise la cinétique de coalescence, ainsi que pour la viscosité, qui freine cette cinétique. Cependant, l'augmentation de la viscosité est nettement plus considérable que l'augmentation de la tension de surface, avec de 400 à 300°C, une variation de +1860% pour la viscosité et de +25% pour la tension de surface. La contribution du matériau participant à la cinétique de la coalescence est donc principalement limitée par l'augmentation de viscosité pendant le refroidissement.

Plus le temps capillaire est élevé, et plus la vitesse de croissance de l'interface dx/dt est faible. Par exemple, pour a_0=0,77 mm (cas 1), le temps capillaire est déjà supérieur à τ_C=100 s pour des températures T<260°C, indiquant que la cinétique de croissance est 10 fois plus lente comparée à la température T=330°C où le temps capillaire est égal à τ_C= 10 s. Le temps capillaire augmente avec le rayon initial du cylindre a_0, impliquant une coalescence plus lente pour des conditions isothermes.

Adimensionnalisation et résolution du modèle de Defauchy en isotherme

Le problème peut être adimensionnalisé grâce au temps capillaire précédemment introduit, et au rayon initial des cylindres a_0 en posant :

$$x^* = x/a_0 \quad \text{et} \quad t^* = t/\tau_c \tag{4.22}$$

La forme adimensionnelle de l'équation différentielle 4.17 est résolue avec l'outil numérique COMSOL®. L'intégration doit démarrer à une valeur non-nulle pour éviter la singularité numérique du début de coalescence, avec une vitesse infinie. Pour remédier à cette limite numérique, un angle de contact initial non nul est imposé. La convergence est assurée pour une valeur $\theta_{\text{initial}} = 10^{-6}$ rad.

L'évolution du degré de coalescence D_{coal} est tracée sur la Figure 4.21.

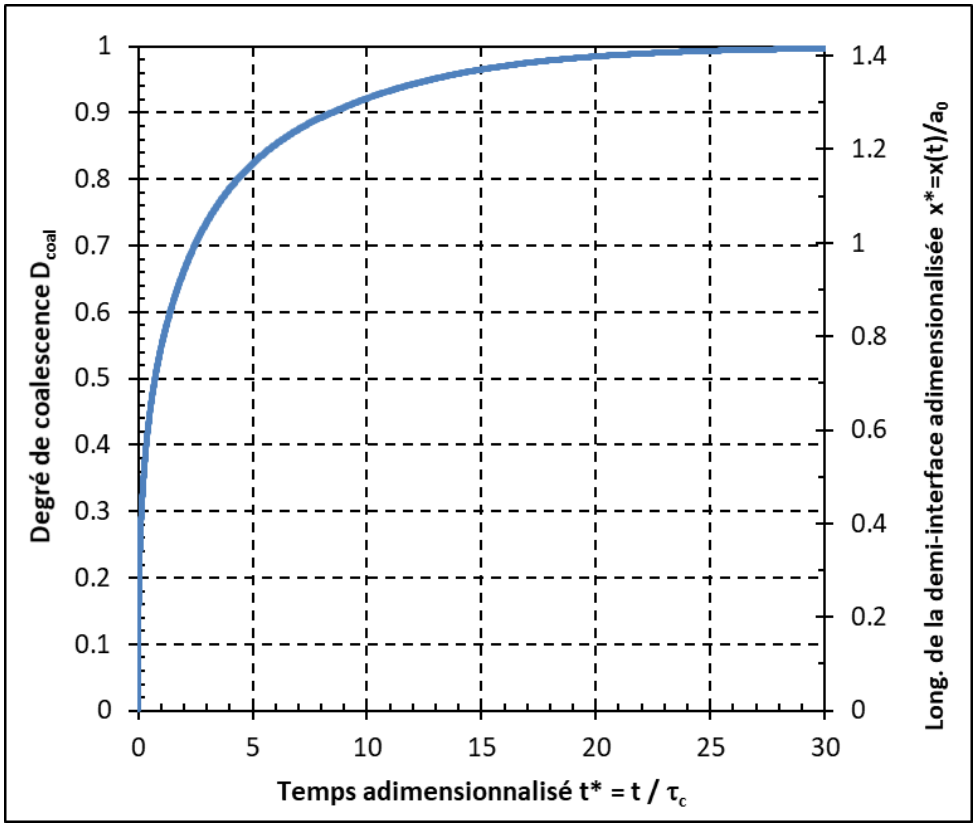


FIGURE 4.21 – Évolution du degré d'adhésion pour deux cylindres en description adimensionnelle, à partir du modèle de Defauchy [82]. Pour chaque degré de coalescence, une longueur de demi-interface adimensionnalisée $x^*(t^*)$ correspond, comme indiqué sur le second axe des ordonnées.

Pour un cas isotherme, la situation peut être redimensionnalisée avec :

— Temps dimensionnel : $t = t^* \times \tau_c$

— Longueur de demi-interface $x(t) = x^*(t^*) \times a_0$

Les résultats de la Figure 4.21 montrent que la cinétique de coalescence est très rapide pour les premiers instants, et devient ensuite très lente et asymptotique pour des temps plus longs. Pour illustrer cette remarque, la coalescence est calculée avec l'exemple de deux cylindres en contact, de rayons initiaux a_0= 0,21 mm, chauffés à 300°C. La lecture directe du graphique permet de visualiser la demi-coalescence D_{coal}=0,5 atteinte au bout d'un temps adimensionnel de 0,73, équivalent à 2,7 s pour l'exemple mentionné, alors qu'une coalescence quasi-totale de D_{coal}=0,95 nécessite un temps adimensionnel de 12,80, équivalent à 48,6 s toujours pour a_0= 0,21 mm.

D'une manière générale, pour une température donnée et lorsque deux cylindres coalescent pendant une durée égale au temps capillaire, le degré de coalescence atteint D_{coal}=0,55, correspondant à une longueur de demi-interface adimensionnalisée de x^*=0,77. Pour l'exemple précédemment mentionné, si les deux cylindres coalescent pendant un temps de t=τ_C(T=300°C,a_0=0,21mm)=3,8 s, ils atteignent alors une longueur de demi-interface dimensionnelle de x=0,15 mm.

Résolution du modèle de Defauchy pour des conditions anisothermes

Une température non-constante au cours du temps provoque une variation du temps capillaire, et donc de la cinétique de coalescence.

Les trois cas mentionnés dans l'étude du temps capillaire (cf. Section 4.3.1) sont également utilisés pour calculer le degré de coalescence en condition anisotherme. Les températures d'interface sont utilisées pour le calcul des temps capillaires. Elles sont calculées à partir des simulations effectuées sur les différentes morphologies de cordon. Les conditions sont :

— **Cas 1 :** a_0=0,77 mm, équivalent à la simulation numérique de référence, décrite dans la Section 3.3.1. Cette configuration correspond à la situation expérimentale, avec une buse de diamètre ϕ_{buse}=1 mm et avec un rapport de surextrusion $R_{extr.}$= 2. L'histoire thermique imposée correspond à celle du cas A de la Section 3.3.5.

— **Cas 2** : a_0=0,52 mm, équivalent à ϕ_{buse}= 1 mm et $R_{extr.}$= 1. L'histoire thermique imposée correspond à celle du cas C de la Section 3.3.5.

— **Cas 3 :** a_0=0,21 mm, équivalent à ϕ_{buse}= 0,4 mm et $R_{extr.}$= 1 (caractéristique des utilisateurs du procédé FFF). L'histoire thermique imposée correspond à celle du cas E de la Section 3.3.5.

Pour rappel, les autres paramètres thermiques utilisés pour calculer la température d'interface entre deux cordons restent inchangés (cf. Tableau 3.5) :

— **Paramètres du procédé :** $T_{\text{extrusion}}$= 340°C ; T_{∞}= variable (cycles entre 130 et 145°C) ; T_{plateau}= 140°C et $t_{\text{dépôts}}$= 30 s.

— **Paramètres de la modélisation thermique :** $h_{\text{échange}}$=50 W/m^2·K ; RTC_{cordons} = 1×10^{-4} m^2·K/W et $RTC_{\text{plateau}} = 5 \times 10^{-5}$ m^2·K/W.

La température d'interface entre deux cordons pour le cas 1 est représentée sur la Figure 4.22 (a). Les propriétés rhéologiques résultantes sont calculées et représentées sur la Figure 4.22 (b).

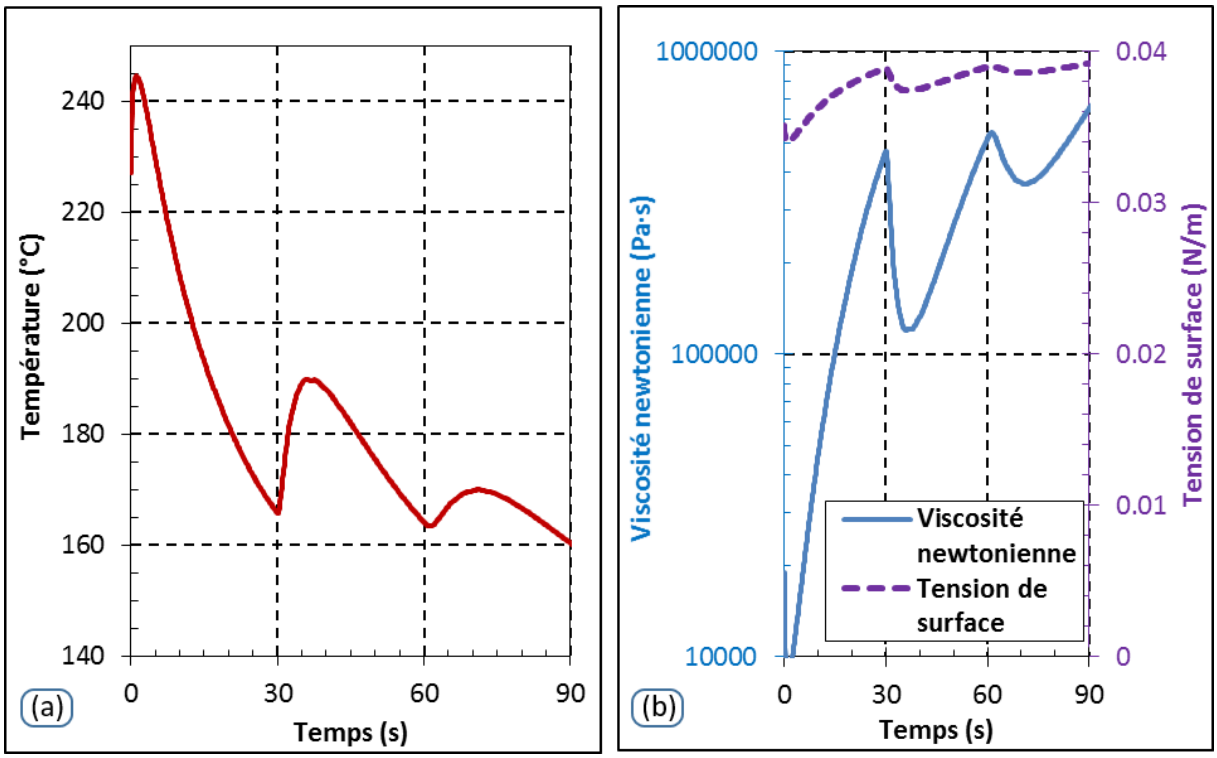


FIGURE 4.22 – (a) Évolution temporelle de la température calculée numériquement à l'interface entre deux cordons pour le cas de référence (cas 1), et (b) évolution correspondante de la viscosité newtonienne et de la tension de surface.

Comme analysée dans le chapitre précédent, l'augmentation de température à t = 30 et 60 s correspond au phénomène de réchauffage provoqué par le dépôt d'un nouveau cordon par-dessus celui qui est étudié. Ce phénomène produit des singularités sur l'évolution des propriétés rhéologiques.

Le calcul du degré de coalescence est ensuite réalisé à partir des contributions du matériau $A(T) = \gamma/(\mu_0 a_0)$ et de la géométrie $B(\theta)$ en résolvant l'équation différentielle 4.17 avec $\theta_{\text{initial}} = 10^{-6}$, à l'aide de l'outil numérique COMSOL Multiphysics®. Pour les trois cas mentionnés, les températures d'interface sont rappelées sur la Figure 4.23 (a), et proviennent des calculs effectués dans la Section 3.3.5. Le degré de coalescence est calculé et représenté sur la Figure 4.23 (b), pour les trois rayons initiaux mentionnés.

La Figure 4.20 montrait que le temps capillaire devenait plus long lorsque la sec-

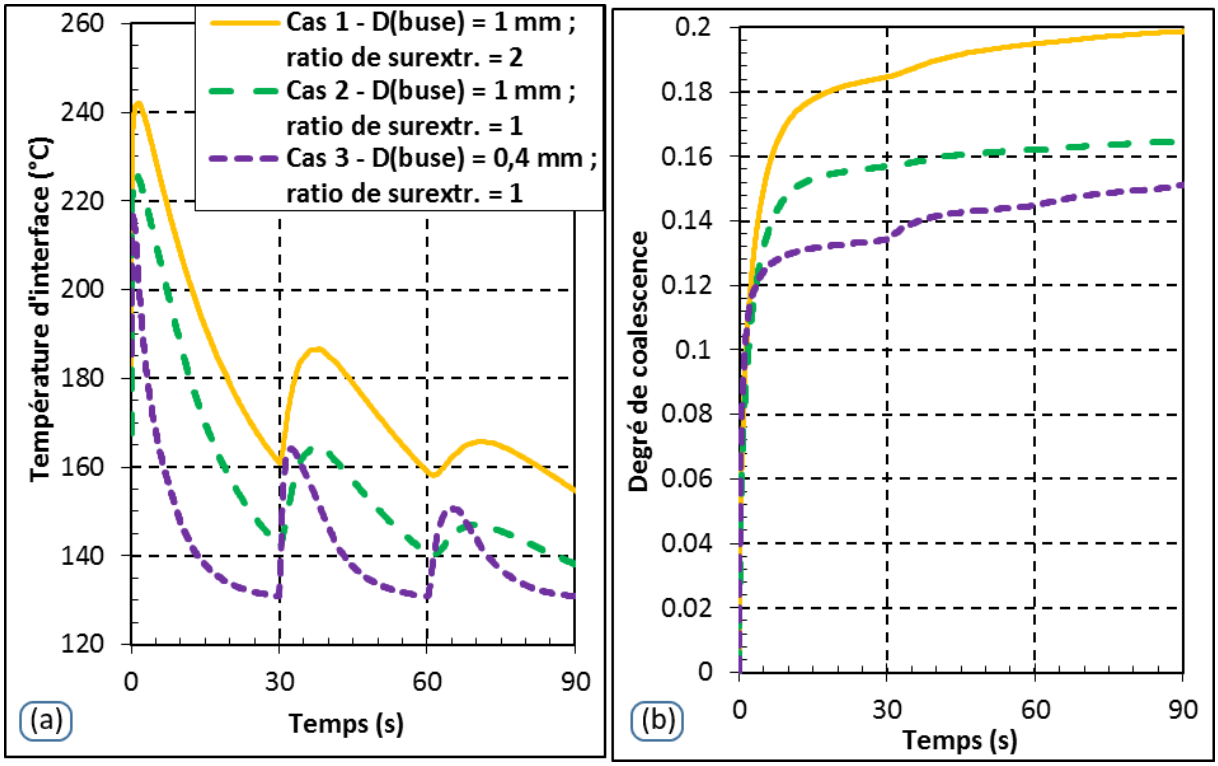


FIGURE 4.23 – Étude de la coalescence pour trois morphologies de cordon, avec les évolutions temporelles (a) de la température d'interface et (b) du degré de coalescence

tion du cordon augmentait, ce qui induisait une cinétique de coalescence plus lente. Cependant, les résultats de la Figure 4.23 (b) intégrant l'histoire thermique de l'interface indiquent la tendance inverse : lorsque la section du cordon est plus importante, alors le degré de coalescence devient plus élevé.

Pour comprendre ce phénomène, il est nécessaire d'étudier les contributions du matériau $A(T)$ et de la géométrie $B(\theta)$ sur la cinétique de coalescence, qui sont représentées sur la Figure 4.24

Les résultats de la Figure 4.24 montrent que lorsque la section initiale du cordon diminue, en passant du cas 1 au cas 3 par exemple, la contribution du matériau $A(T)$ diminue aussi, alors que celle liée à la géométrie $B(\theta)$ augmente. Cependant, la variation de $B(\theta)$ est beaucoup moins importante que celle de $A(T)$. Cela implique une cinétique de coalescence plus lente pour les sections de cordons plus petites, et donc un degré de coalescence final plus faible. La coalescence est alors plutôt contrôlée par l'évolution de ses propriétés due au refroidissement, qu'à l'aspect géométrique du cordon.

Les valeurs de ce modèle simplifié de coalescence sont à prendre avec précaution. En effet, la section initiale d'un cordon déposé sur un autre est différente de deux cylindres en contact en un point. L'effet d'écrasement de la buse sur le cordon précédent

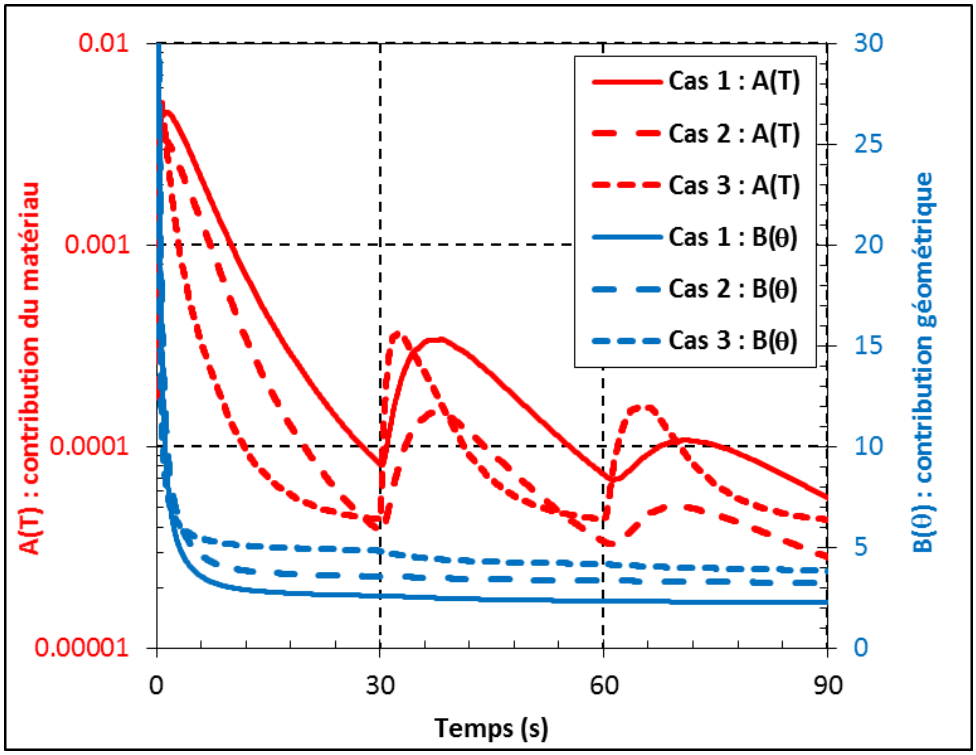


FIGURE 4.24 – Étude de la coalescence pour trois cas de morphologie de cordon, avec les évolutions temporelles (a) de la température d'interface et (b) du degré de coalescence

induit une distance d'interface initiale, impactant donc la cinétique de coalescence. De plus, le modèle utilise l'hypothèse forte d'une déformation homogène en tout point de la section du cylindre, contraire à l'effet de la tension de surface qui induit une forte déformation à l'interface des deux cordons, et à l'interface polymère-air. Toutefois, l'utilisation de ce modèle donne une bonne indication permettant de prendre en compte la coalescence et la formation des macroporosités dans le développement de l'adhésion.

Pour finir, la coalescence totale, et donc $D_{\text{coal.}} = 1$, n'est pas l'objectif visé concernant le procédé FFF. Il est important de conserver les tolérances géométriques et la précision du dépôt de couche de l'imprimante 3D. Avec une coalescence trop avancée, l'utilisateur perd le contrôle de la forme du filament. Il s'agit alors de trouver un compromis, pour ne pas trop déformer le cordon, tout en minimisant les macroporosités formées entre ces cordons. La valeur du degré de coalescence idéale dépend alors de l'utilisateur, et est un compromis entre respect de la géométrie et diminution des macroporosités.

4.3.2 Cicatrisation de l'interface

Modélisation de la cicatrisation

Comme évoqué dans la Section 1.4.2, la cicatrisation peut être modélisée avec le degré d'adhésion $D_{\text{cicatrisation}}$, une valeur comprise entre 0 et 1 représentant l'avancement de la cicatrisation de l'interface.

$$D_{\text{cicatrisation}}(t) = \left(\frac{t}{t_{\text{soudage}}(T)} \right)^{1/4} \tag{4.23}$$

avec $t_{\text{soudage}}(T)$ le temps de soudage, qui sera assimilé ici au temps de relaxation rhéologique caractérisé dans la Section 4.2.3 pour le PEKK 6004.

En posant :

$$A = (D_{\text{cicatrisation}})^4 = \frac{t}{t_{\text{soudage}}} \tag{4.24}$$

l'équation précédente peut être dérivée afin de donner sa forme différentielle :

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{t_{soudage}} \tag{4.25}$$

Un schéma de résolution explicite permet d'intégrer A à un instant t+1 à partir de l'instant t :

$$[A]_{t+1} = \frac{\Delta t}{t_{\text{soudage}}} + [A]_t \tag{4.26}$$

Et à partir du changement de variable $A = {D_{\text{cicatrisation}}}^4$, le degré de cicatrisation peut alors se calculer avec la formulation explicite :

$$[D_{\text{cicatrisation}}]_{t+1} = \left(\frac{\Delta t}{t_{\text{soudage}}(T)} + [D_{\text{cicatrisation}}]_t{}^4 \right)^{1/4} \tag{4.27}$$

Le degré de cicatrisation peut donc être calculé, à partir de l'évolution du temps de soudage correspondant à une histoire thermique donnée.

Résolution numérique

Le degré de cicatrisation est maintenant calculé à partir d'histoires thermiques représentatives du procédé FFF donnant l'évolution temporelle de la température d'interface entre le 10ème et le 11ème cordon du modèle numérique (cf. Section 3.3.3).

Les trois cas de la Section 4.3.1 sont étudiés, avec trois histoires thermiques de température d'interface différentes, correspondant à des cordons avec des géométries différentes.

Le degré de cicatrisation (cf. Équation 4.27) est calculé à partir de l'évolution temporelle de la température d'interface correspondant à chaque morphologie de cordon (cf. Section 3.3.5). Le temps de soudage considéré est le temps de relaxation rhéologique, caractérisé dans la Section 4.2.3. Les évolutions temporelles de la température d'interface et du degré de cicatrisation sont représentées sur la Figure 4.25.

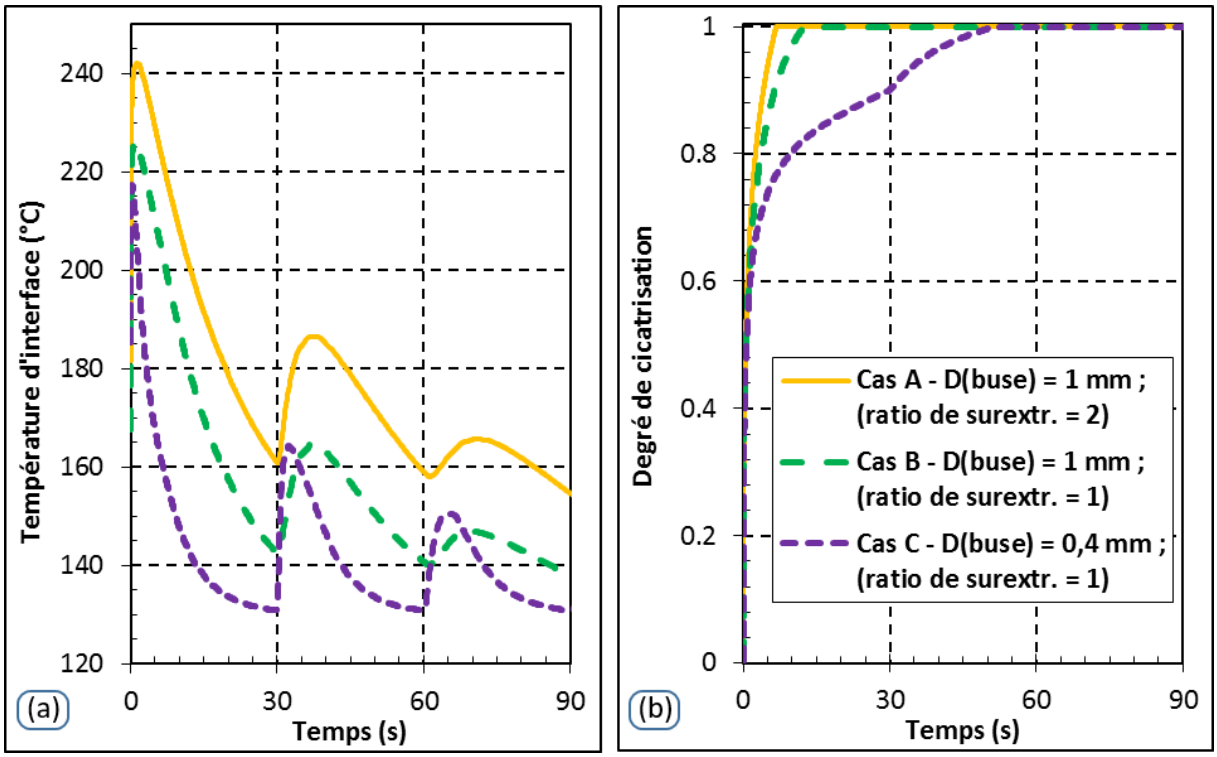


FIGURE 4.25 – Évolution temporelle (a) de la température au milieu de l'interface entre le 10ème et le 11ème cordon, et (b) le degré de cicatrisation correspondant.

Le degré de cicatrisation maximal $D_{\text{cicatrisation}}$=1 est atteint très rapidement, à t=7 s pour le cas 1 et à t = 12 s pour le cas 2, alors que ce n'est encore que le début du refroidissement. Pour le cas 3, le refroidissement du cordon étant beaucoup plus rapide, la cicatrisation totale n'est atteinte qu'après 51 s, montrant l'influence de la morphologie du cordon sur la cinétique de cicatrisation.

La valeur de $D_{\text{cicatrisation}}$=1 signifie que l'interface a retrouvé les propriétés du matériau volumique. La cinétique de cicatrisation obtenue est particulièrement rapide en raison des temps courts de relaxation du grade de PEKK étudié. Ce grade possède la viscosité la plus faible parmi les grades de PEKK et montre son avantage en termes de rapidité de cicatrisation. Un autre grade de PEKK, avec des chaînes moléculaires plus longues, et donc une viscosité plus importante, aura des temps de cicatrisation plus longs pour les mêmes températures, et pourrait alors impliquer une cicatrisation partielle de l'interface pour un même refroidissement du cordon.

4.3.3 Modélisation de l'adhésion

À partir du degré de coalescence $D_{\text{coalescence}}$ et du degré de cicatrisation $D_{\text{cicatrisation}}$, un nouveau nombre est défini, le degré d'adhésion $D_{\text{adhésion}}$. Mantell et Springer [99] définissent :

$$D_{adhésion} = D_{contact\ intime} \times D_{cicatrisation} \tag{4.28}$$

Le degré de contact intime $D_{contact\ intime}$ quantifie l'aire réelle de contact entre deux filaments. Il est remplacé dans cette étude par le degré de coalescence $D_{\text{coalescence}} = D_{\text{contact intime}}$.

Les trois cas présentés dans la modélisation de la coalescence et de la cicatrisation d'interface sont également étudiés. Les degrés de coalescence, de cicatrisation et d'adhésion sont calculés et représentés sur la Figure 4.26.

Les résultats de la Figure 4.26 montrent que pour le grade de PEKK testé, l'adhésion est limitée par la coalescence. Pour les trois cas, la cicatrisation est totale, alors que la coalescence ne dépasse pas les 20%, induisant donc des degrés d'adhésion finaux également inférieurs à 20%.

Le degré d'adhésion, dans sa définition proposée, dépend du degré de coalescence. Mais comme déjà indiqué précédemment, un degré de coalescence égal à 1 n'est pas un objectif souhaitable pour l'impression de pièces, les tolérances géométriques devant être respectées. Lorsque le degré d'adhésion est représenté, il est donc important de pouvoir identifier quelle est la part de coalescence et de cicatrisation pour rendre compte de la qualité d'adhésion.

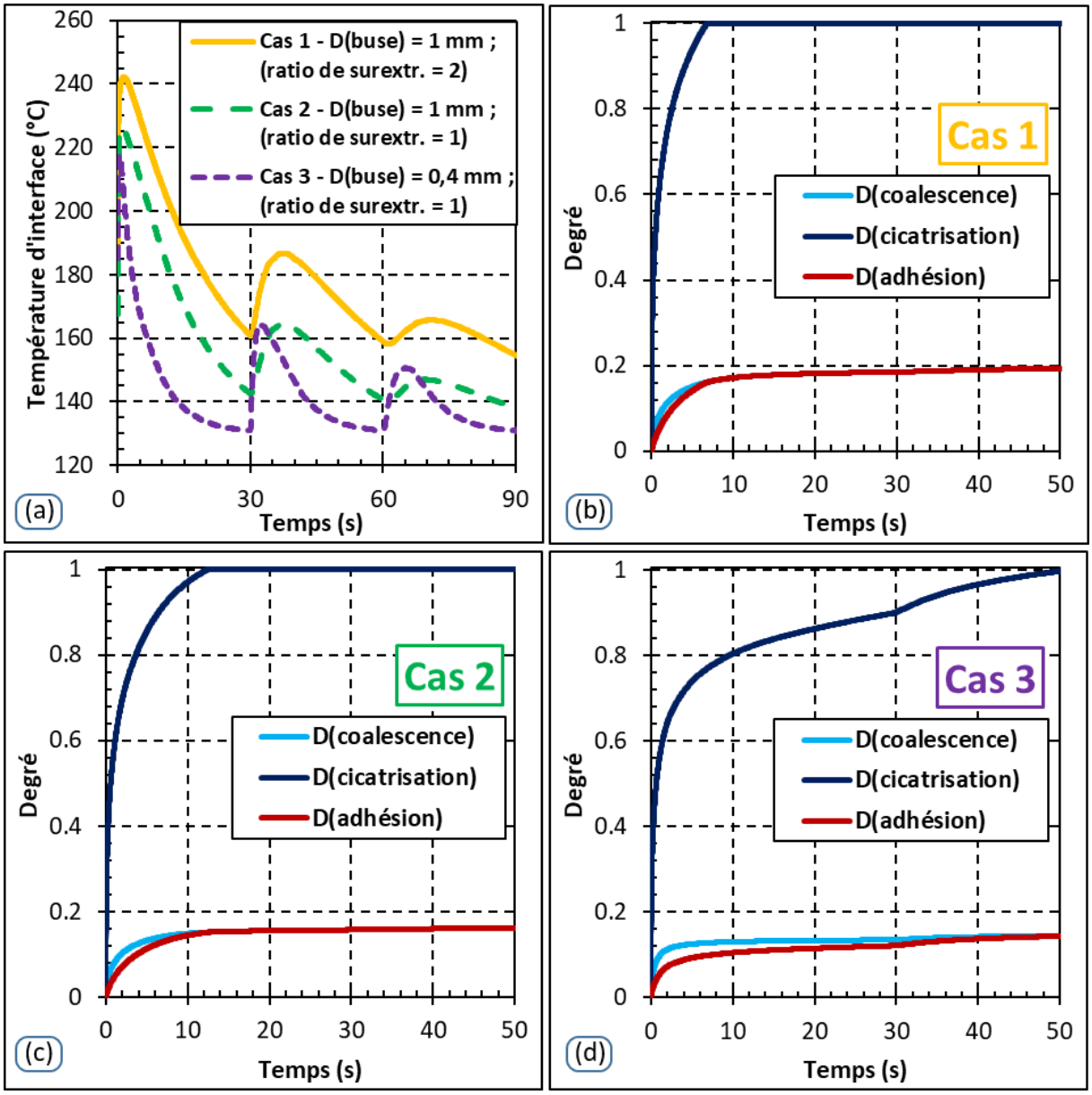


FIGURE 4.26 – Représentation de l'adhésion avec (a) le rappel des températures d'interface obtenues, et (b, c, d) les évolutions temporelles des degrés de coalescence, de cicatrisation et d'adhésion pour les trois cas présentant des morphologies de cordons différentes.

4.4 Définition de la fenêtre procédé avec une analyse paramétrique

La fenêtre procédé du matériau permet de borner les paramètres que l'utilisateur doit sélectionner pour aboutir à une pièce satisfaisante. Pour le procédé FFF, à chaque jeu de paramètres correspond un refroidissement spécifique pouvant être calculé numériquement, permettant d'obtenir les degrés de coalescence, de cicatrisation et d'adhésion associés.

La fenêtre procédé est d'abord établie pour des conditions isothermes avec la construction des diagrammes TTC (Time, Temperature, Coalescence) et TTH (Time, Temperature, Healing).

Cependant, le refroidissement d'un cordon avec le procédé FFF est fortement anisotherme. Ces diagrammes donnent donc une première idée de la cinétique de coalescence et de cicatrisation à l'interface de deux cordons. Pour être plus précis dans la détermination des degrés de coalescence et d'adhésion, une étude paramétrique anisotherme est menée, afin de quantifier l'influence de chacun des paramètres du procédé.

4.4.1 Situation isotherme : construction des diagrammes TTC et TTH

À partir d'une situation isotherme, définie par une durée et une température, les degrés de coalescence et de cicatrisation peuvent être représentés graphiquement.

Diagramme TTC - Time, Temperature, Coalescence

Dans le cas isotherme, l'utilisation du modèle de coalescence de Defauchy peut être grandement simplifiée à partir de la résolution adimensionnelle (cf. Section 4.3.1). Le problème peut être redimensionnalisé avec la connaissance du temps capillaire τ_c et du rayon initial du cylindre a_0 afin de calculer le degré de coalescence résultant pour n'importe quelle isotherme.

La Figure 4.27 présente les diagrammes TTC du PEKK étudié. Étant donné que le rayon initial du cylindre influence grandement la coalescence, les trois exemples mentionnés dans la Section 4.3 sont étudiés. Le cas 1 correspond à la situation expérimentale, dont la modélisation de la thermique a été validée dans la Section 2, pour une buse de 1 mm de diamètre et un ratio de surextrusion de 2. Le cas 3 s'inspire des conditions usuelles des utilisateurs du procédé FFF, c'est à dire une buse de diamètre 0,4 mm et un ratio de surextrusion égal à 1. Le cas 2 représente un cas intermédiaire entre les cas 1 et 3, afin de ne faire varier qu'un paramètre à la fois, et équivaut à une buse de 1 mm avec un ratio de surextrusion égal à 1.

Un exemple d'utilisation du diagramme TTC est donné pour le cas 1, correspondant à la géométrie de cordon dont le modèle thermique a été validé expérimentalement. À T=300°C, 10% de la coalescence est atteinte après t=0,1 s, ce qui est très rapide. Mais à cette même température, il faudra 220 s pour dépasser les 90% de coalescence. Cela illustre la cinétique de la coalescence, très rapide au début et qui devient très lente ensuite.

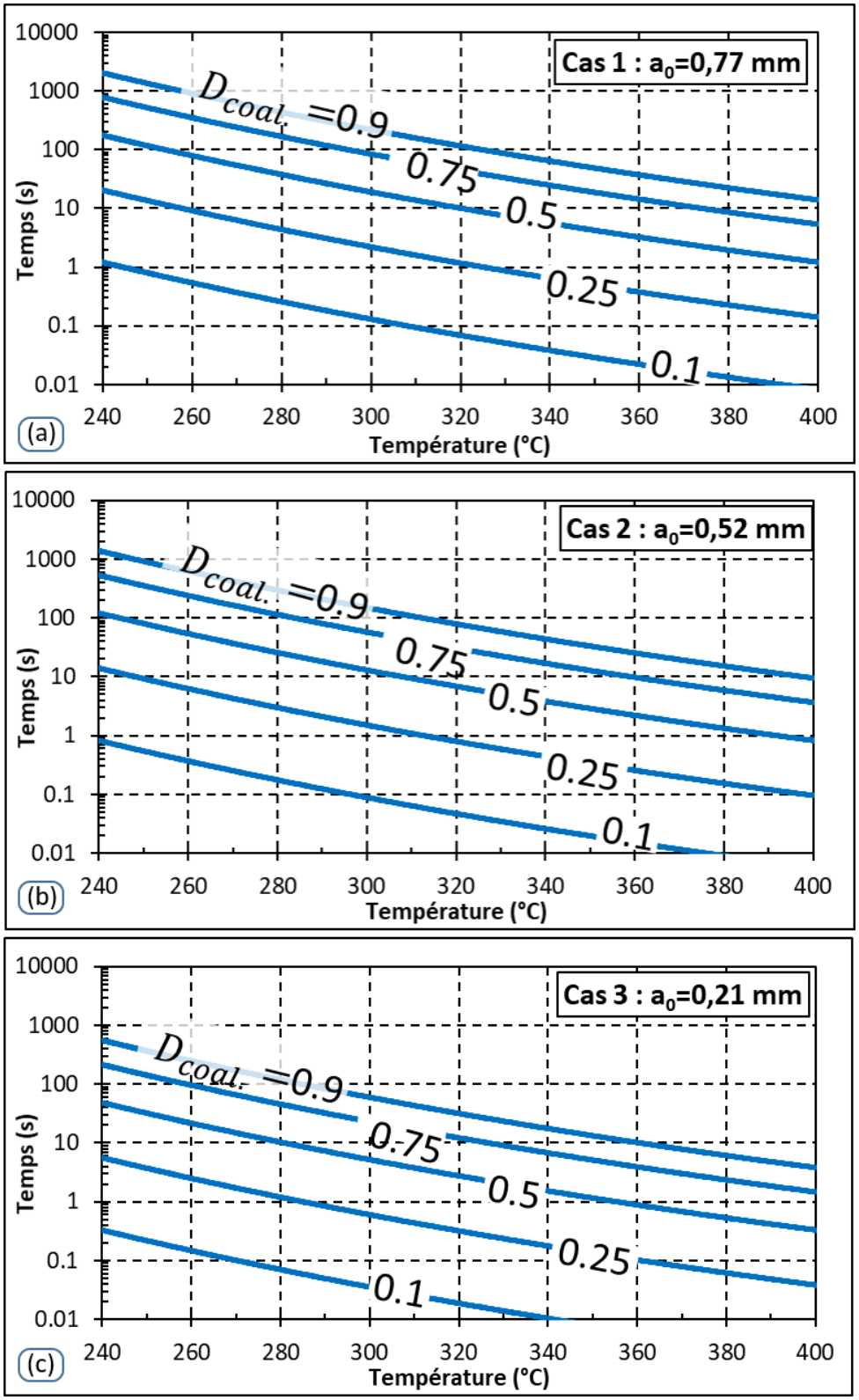


FIGURE 4.27 – Diagrammes TTC (Time-Temperature-Coalescence) du PEKK pour des rayons initiaux de cylindre de (a) a_0=0,77 mm, cas correspondant à la situation expérimentale), (b) a_0=0,52 mm, un cas intermédiaire et (c) a_0=0,21mm, cas représentant une situation correspondant plus à l'utilisation courante du procédé FFF.

En comparant les trois cas, à T=300°C, la demi-coalescence (soit $D_{coalescence}$=0,5) est atteinte à t = 10 s pour le cas 1, à t = 13 s pour le cas 2 et à t = 5 s pour le cas 3, montrant encore l'augmentation de la vitesse de coalescence pour de faibles rayons initiaux.

Diagramme TTH - Time, Temperature, Healing

La Figure 4.28 présente le diagramme TTH du grade de PEKK étudié.

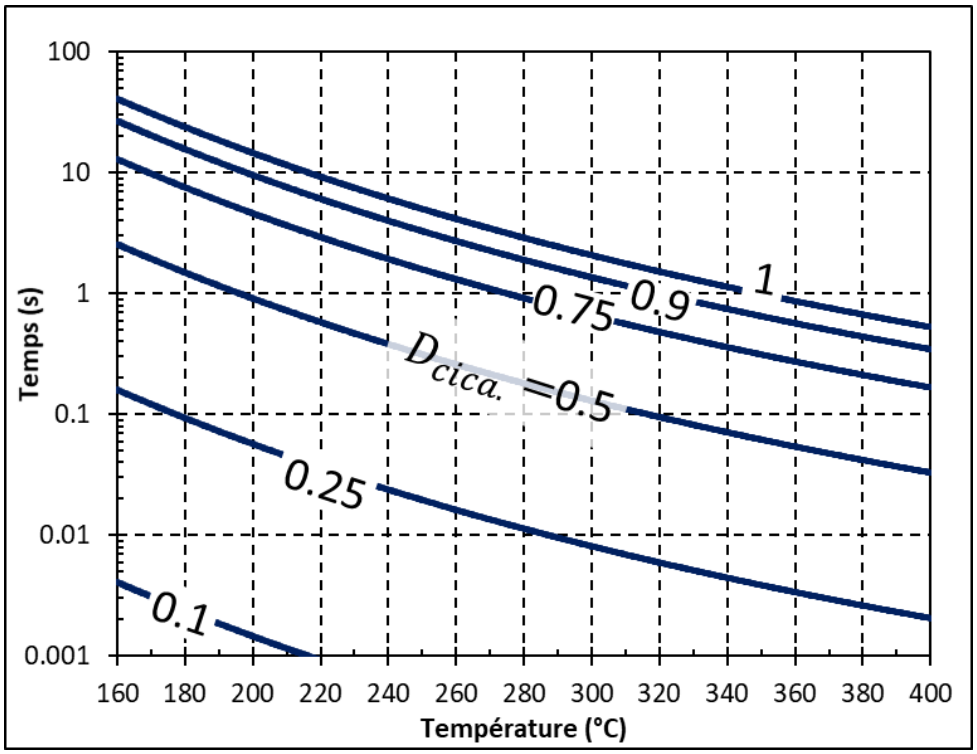


Figure 4.28 – Diagramme TTH (Time-Temperature-Healing) du PEKK.

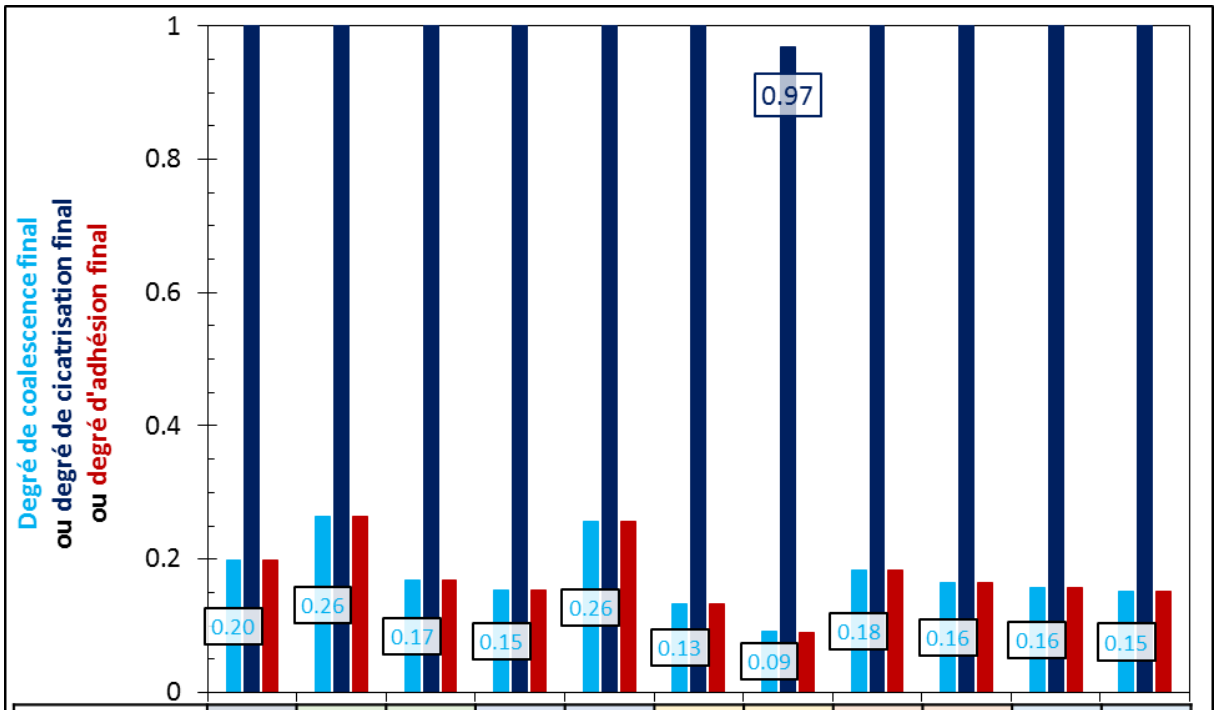
Comme évoqué dans la Section 4.3.2, la cinétique de cicatrisation de ce grade de PEKK est particulièrement rapide. Le diagramme TTH s'utilise comme le diagramme TTC. Par exemple, pour atteindre une cicatrisation totale, soit $D_{cicatrisation}$=1, il faut que l'interface soit maintenue à 260°C pendant 4 s, ou pendant 15 s à 200°C. Un autre exemple permet d'identifier que la demi-cicatrisation, soit $D_{cicatrisation}$=0,5, sera atteinte après 1 s passée à T=200°C, ou 0,1 s à T=320°C.

4.4.2 Analyse paramétrique anisotherme

À partir de chaque paramètre imposé, une étude numérique thermique est menée pour calculer la température d'interface entre deux cordons. L'évolution de température provoquera également une évolution de la viscosité et de la tension de surface,

impactant alors la coalescence, mais aussi du temps de relaxation, impactant la cicatrisation de l'interface.

Les degrés de coalescence et de cicatrisation sont post-traités à partir du choix des paramètres du procédé. Les résultats pour 11 cas sont donnés en Annexe F. La Figure 4.29 récapitule l'étude paramétrique pour les conditions anisothermes, avec la représentation des degrés de coalescence, de cicatrisation et d'adhésion finaux obtenus. Les paramètres utilisés pour le modèle thermique sont redonnés sur le tableau présent en abscisse. Les résultats de la Figure 4.29 sont analysés ci-dessous.



Paramètres	Cas a	Cas b	Cas c	Cas d	Cas e	Cas f	Cas g	Cas h	Cas i	Cas j	Cas k
$t_{dépôts}$ (s)	30	**15**	**60**	10	10	10	10	10	10	10	10
$T_{extrusion}$ (°C)	340	360	360	**300**	**380**	360	360	360	360	360	360
T_∞ (°C)	130 à 145	130 à 145	130 à 145	130 à 145	130 à 145	**90 à 105**	**50 à 65**	130 à 145	130 à 145	130 à 145	130 à 145
$L_x \times L_y$	2,5×0,8	2,5×0,8	2,5×0,8	2,5×0,8	2,5×0,8	2,5×0,8	2,5×0,8	1,875× 0,8	1,25× 0,8	**0,875× 0,56**	**0,48× 0,32**
	Réf.	Étude de $t_{dépôts}$		Étude de $T_{extrusion}$		Étude de T_∞		Étude du ratio de surextrusion		Étude de la section	

FIGURE 4.29 – Récapitulatif de l'étude paramétrique : représentation des degrés de coalescence et de cicatrisation (premier axe des ordonnées) et du temps nécessaire pour atteindre une cicatrisation totale $D_{cicatrisation}$=1. Les valeurs des paramètres imposés sont redonnées dans le tableau correspondant à l'abscisse.

Influence des paramètres sur la cicatrisation

Pour 10 des 11 cas, la cicatrisation de l'interface est totale, soit $D_{cicatrisation}$=1. Le cas montrant une cicatrisation partielle, mais quasi-complète ($D_{cicatrisation}$=0,97) correspond au cas g, avec une température d'environnement qui varie de 50 à 65°C (variations décrites dans la Section 3.3.5).

Les temps nécessaires pour atteindre la cicatrisation totale sont donnés sur la Figure 4.30. Ces temps varient de t = 4 à 51 s et ne sont pas proportionnels aux degrés de coalescence atteints, montrant que l'histoire thermique affecte différemment la cinétique de coalescence et de cicatrisation.

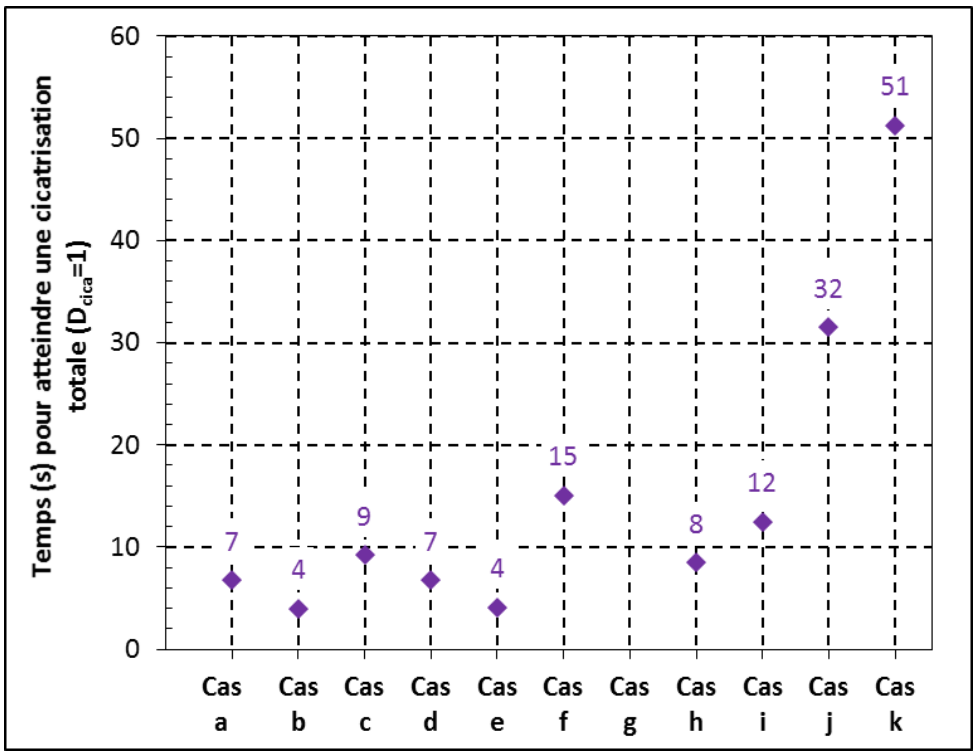


FIGURE 4.30 – Instants où la cicatrisation est complète, soit $D_{cicatrisation}$=1. Les paramètres des cas a à k sont donnés sur la Figure 4.29.

Influence du temps entre deux dépôts successifs

Le degré de coalescence final passe de $D_{coalescence}$=0,26 à 0,17 pour un temps variant de $t_{dépôts}$=15 s à 60 s. Comme déjà analysé dans la Section 3.3.5, pour $t_{dépôts}$=60 s, 96% du refroidissement total est déjà atteint entre chaque dépôt. Ainsi, le fait d'augmenter le temps au-delà de $t_{dépôts}$=60 s n'impactera plus le degré de coalescence.

Dans le cas où l'utilisateur souhaite maximiser le degré de coalescence, il doit d'abord identifier le temps limite entre deux dépôts, pour lequel le refroidissement

total est atteint. Ce temps limite $t_{\text{dépôts limite}}$ est identifié lorsque la température du polymère a atteint 95% du refroidissement, soit $T = T_{ini} - 0,95 \times (T_{ini} - T_{finale})$, en considérant le dépôt d'un seul cordon. Ainsi, pour favoriser la cinétique de coalescence, l'utilisateur peut diminuer le temps entre deux dépôts $t_{\text{dépôts}}$, à la condition que celui-ci soit déjà en-dessous du temps de dépôt limite $t_{\text{dépôts limite}}$.

Pour le cas a, soit la situation de référence expérimentale, $t_{\text{dépôts limite}}$=56 s. Une marge d'optimisation est donc possible en diminuant ce temps, pour des pièces suffisamment petites. Cependant, pour une situation correspondant plus à l'utilisation du procédé FFF (soit le cas k), $t_{\text{dépôts limite}}$=13 s. Pour imprimer une pièce 3D, la vitesse d'avancée de buse ne sera généralement pas suffisante pour assurer un temps inférieur à 13 s entre le dépôt de deux couches.

Influence de la température d'extrusion

Lorsqu'elle augmente, elle permet de favoriser la coalescence (cas a, d et e). Comme évoqué dans la Section 3.3.5, la température d'extrusion imposée n'influe que faiblement sur la température à l'interface de deux cordons. Cependant, l'évolution du degré de coalescence est non négligeable, avec une augmentation de 0,15 à 0,26 lorsque la température d'extrusion passe de $T_{\text{extrusion}}$=300 à 380°C.

Pour favoriser la coalescence, l'utilisateur peut donc augmenter la température d'extrusion. Cependant, la température doit rester suffisamment basse pour éviter le vieillissement prématuré du polymère. Par exemple, le module de conservation *G'* évolue après une dizaine de minutes à 380°C (cf. Section 4.2.2). La température du polymère est cependant égale à la température de la buse pendant un temps très court, lorsque celui-ci passe dans l'extrudeur. Toutefois, l'écoulement du polymère à l'intérieur de l'extrudeur est complexe. Il peut exister des zone de stagnation, notamment dans la zone de transition entre le polymère solide et fluide, comme indiqué par Serdeczny *et al.* [151]. Un vieillissement pourrait ainsi avoir lieu. La sélection de la température d'extrusion maximale est également conditionnée par la viscosité atteinte. La viscosité doit rester suffisamment élevée pour permettre une consolidation rapide après extrusion, afin de respecter les tolérances géométriques imposées par la CAO de la pièce à imprimer.

Influence de la température de l'environnement

La température d'environnement (cas a, f et g) est l'un des paramètres les plus influent sur la coalescence. L'augmentation de la température d'environnement de

T_∞=50-65°C (cas g), à 130-145°C (cas a) permet d'augmenter le degré de coalescence finale de $D_{\text{coalescence}}$=0,09 à 0,20.

Comme évoqué dans la Section 3.3.5, la température d'environnement doit rester inférieure à T_g=160°C pour limiter les déformations. La majorité des imprimantes commerciales ne possèdent pas d'enceinte thermique. Les imprimantes qui en possèdent ne dépassent généralement pas les 60-70°C, à cause de la fragilité des équipements électroniques et de la dilatation des parties mécaniques. L'impression des polymères PAEK nécessitent une température d'enceinte suffisamment haute, ainsi que la présence d'un plateau chauffant. L'absence d'enceinte thermique et de plateau chauffant entraînerait un gradient thermique trop important pour les couches imprimées, induisant alors une rétractation menant soit au décollement de la pièce du plateau, soit à la délamination des couches pendant l'impression. Cette délamination intercouche est fortement liée à un manque de cicatrisation à l'interface, couplée à leur contraction thermique.

Pour favoriser une bonne coalescence et s'assurer d'une cicatrisation de l'interface totale pour le grade de PEKK étudié, l'utilisateur doit sélectionner une température d'environnement la plus haute possible, tout en restant inférieure à la température de transition vitreuse. Si une déformation trop importante de la structure apparaît, l'utilisateur devra réduire la température d'enceinte jusqu'à obtenir une pièce stable.

Influence de la morphologie

La section du cordon est également un paramètre impactant fortement la coalescence (cas a, h, i, j et k). Le degré de coalescence diminue lorsque la section du cordon diminue, avec un degré de coalescence final variant de $D_{\text{coalescence}}$=0,20 à 0,15 lorsque la section du cordon évolue de 1,86 mm^2 (cas a) à 0,14 mm^2 (cas k). La cicatrisation est totale pour les cinq cas, mais le degré de cicatrisation ($D_{\text{cicatrisation}}$ =1) est atteint plus tardivement pour les sections plus petites, à t = 7 s pour le cas a ($S = 1,86\ mm^2$) et à t=51 s pour les cas k ($S = 0,14\ mm^2$).

De grandes sections de cordon favorisent donc la coalescence. Pour cela, l'utilisateur peut utiliser des buses avec des diamètres plus important que ϕ_{buse}=0,4 mm, utilisé conventionnellement. Cependant, plus la taille de buse augmente, et moins l'impression sera précise, et donc plus l'impression de détails fins sera délicate. Il s'agit encore une fois d'un compromis à identifier en fonction du besoin.

Degré d'adhésion

Comme expliqué dans la Section 4.3.2, la cicatrisation d'interface est particulièrement rapide pour le grade de PEKK étudié. Le degré d'adhésion est donc égal aux degrés de coalescence.

4.5 Bilan de l'étude de l'adhésion du procédé FFF

Cette étude de l'adhésion entre deux cordons imprimés avec le procédé FFF se focalise sur deux phénomènes : la coalescence et la cicatrisation de l'interface.

La modélisation de ces deux phénomènes fait intervenir des propriétés rhéologiques, qui ont été caractérisées pour le grade de PEKK étudié. D'abord, la tension de surface a été déterminée à 25°C et 80°C avec la méthode de la goutte posée, et ensuite à des températures comprises entre 320 et 373°C avec la méthode de la goutte pendante. Ces données sont comparées avec la démarche empirique Parachor, montrant une bonne adéquation à haute température. Ensuite, la viscosité newtonienne et le temps de relaxation sont caractérisés par rhéologie. Le temps de relaxation étant délicat à caractériser pour ce polymère, une expérience de fluage-recouvrement a permis d'obtenir des données à des fréquences de sollicitation beaucoup plus faibles. La tension de surface et la viscosité permettent alors de modéliser la coalescence, alors que le temps de relaxation permet de décrire la cicatrisation d'interface.

La coalescence, décrivant l'augmentation de la longueur d'interface entre deux cordons en contact, a été modélisée en reprenant un modèle analytique simplifié. La contribution apportée par le matériau $A(T)$, et celle apportée par la géométrie $B(\theta)$ ont été étudiées. En condition isotherme, lorsque la température augmente, la contribution du matériau augmente également, favorisant ainsi la coalescence. Par contre, toujours pour des conditions isothermes, une augmentation de la section du cordon diminue la cinétique de coalescence. Cependant, pour des conditions anisothermes, l'augmentation de la section du cordon vient favoriser la cinétique de coalescence lorsque l'histoire thermique obtenue avec le modèle est prise en compte. La contribution du matériau est l'élément pilotant la cinétique de coalescence, avec l'influence dominante de la variation de viscosité face à celle de la tension de surface.

La cicatrisation de l'interface est modélisée en définissant le degré de cicatrisation dont l'évolution dépend du temps de relaxation. La cinétique de cicatrisation est très rapide, et provient des temps courts de relaxation identifiés, spécifique au grade PEKK 6004. Lorsque la section du cordon augmente, la cicatrisation est favorisée due à l'aug-

mentation de l'énergie interne associée du filament.

Enfin, ces deux modèles sont utilisés pour définir la fenêtre du procédé FFF, en quantifiant l'influence de chaque paramètre sur les degrés de coalescence, de cicatrisation et d'adhésion globale. Des diagrammes TTC (Time-Temperature-Coalescence) et TTH (Time-Temperature-Healing) sont construits pour décrire la coalescence et la cicatrisation d'interface en conditions isothermes. L'influence des paramètres est ensuite étudiée pour des histoires thermiques provenant du modèle numérique représentatives du procédé FFF. Les résultats permettent de proposer des pistes d'optimisation à l'utilisateur.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Cette thèse s'est inscrite dans le projet FACT porté par l'IRT Jules Verne, où les procédés de fabrication additive sont étudiés pour la production de pièces en polymère et en composite pour le secteur aéronautique. Le but de ce projet est de mieux comprendre les phénomènes physiques permettant d'améliorer les performances de la fabrication additive par FFF et LS, avec des matériaux à hautes performances, et de définir la fenêtre procédé la plus adaptée pour fabriquer des pièces résistantes mécaniquement.

L'objectif de ce travail de thèse a été de prédire et quantifier l'adhésion entre les cordons d'une pièce imprimée avec le procédé FFF. Cette adhésion a été étudiée au travers de deux phénomènes : la coalescence et la cicatrisation de l'interface. La coalescence décrit l'augmentation de la longueur d'interface entre deux cordons en contact et la cicatrisation permet d'analyser l'interdiffusion des chaines moléculaires pour que l'interface retrouve les mêmes propriétés mécaniques que le matériau volumique. Ces deux phases d'adhésion étant contrôlées par la thermique, les transferts de chaleur du procédé FFF ont d'abord été étudiés.

Le Chapitre 1 a présenté l'état de l'art relatif à l'étude de la thermique et de l'adhésion liées au procédé FFF. Le procédé de fabrication additive FFF a d'abord été décrit. Les spécificités du matériau PEKK ont ensuite été présentées.

Les modélisations de la thermique du procédé FFF issues de la littérature ont été répertoriées avec des modèles analytiques 1D, ainsi que pour d'autres modèles plus complexes mais plus exacts. Le modèle d'ailette 1D a semblé limité pour décrire la thermique du cordon, d'abord parce qu'une température homogène est considérée sur toute la section, et ensuite parce qu'il ne prédit pas le rechauffage induit par le dépôt des cordons suivants. Il a donc été nécessaire de s'inspirer des modèles 3D plus récents et plus complets, en accordant une importance prononcée aux phénomènes princi-

paux dans le refroidissement du polymère : la convection avec l'environnement et les échanges avec les cordons adjacents par conduction. De plus, les propriétés thermiques ont toujours été considérées comme constantes dans la littérature, et les matériaux hautes performances comme le PEEK et le PEKK ont très peu été étudiés. La nécessité d'effectuer une campagne de caractérisation des propriétés du PEKK, en fonction de la température, est alors apparue.

L'état de l'art de la mesure expérimentale de la thermique du cordon imprimé a montré que ces mesures ont été effectuées soit avec des thermocouples, d'une manière intrusive, soit avec une caméra IR, mais à l'échelle de la pièce. De plus, les matériaux fréquemment étudiés restent l'ABS et le PLA, ne nécessitant pas une enceinte thermique à haute température. Pour analyser plus précisément le dépôt d'un filament extrudé en PEKK, le choix de ce travail s'est porté sur la mesure de la température du polymère avec une caméra IR, à l'échelle du cordon, et pour une impression dans une enceinte régulée à haute température.

L'adhésion des polymères a ensuite été étudiée. Les phénomènes de coalescence et de cicatrisation ont été identifiés comme les éléments clés dans l'adhésion de l'interface. Les différents modèles existants qui décrivent la coalescence ont alors été analysés. De même, la modélisation de la cicatrisation a été présentée via la théorie de la reptation.

Comme pour les propriétés thermiques, les propriétés liées à l'adhésion n'ont pas été caractérisées dans la littérature pour le PEKK 6004, pourtant essentielles à la modélisation de l'adhésion. Cela a donc mis en évidence la nécessité de le caractériser. La majorité des travaux se sont intéressés soit à la coalescence, soit à la cicatrisation, mais très rarement aux deux. Ce travail a donc proposé une méthodologie globale prenant en compte ces deux phénomènes.

Le Chapitre 2 a traité de l'étude expérimentale de la thermique. Un banc d'essai a été conçu et fabriqué et a permis de mesurer, à l'échelle du cordon, le refroidissement du polymère. Une enceinte thermique a été dimensionnée à partir d'une analyse des déperditions thermiques. Cette enceinte peut atteindre des températures jusqu'à 220°C et a été instrumentée avec une caméra IR, un pyromètre et des thermocouples. Pour valider l'utilisation de la caméra IR, les propriétés radiatives du PEKK ont été caractérisées et ont montré une émissivité de ε=0,75 ± 0,01 sur la gamme de longueur d'onde de mesure de la caméra, soit λ=1,5 à 5,1 µm. La caméra IR a été calibrée au moyen d'un four cylindrique, grâce à une seconde mesure de la température avec des thermocouples. Ainsi, l'évolution de la tension des capteurs de la caméra IR en fonction de la température de surface du polymère a été identifiée pour les quatre temps d'intégration utilisés.

Le banc expérimental a d'abord été utilisé pour faire une analyse qualitative sur des pièces imprimées en ABS. Les résultats ont montré que le gradient thermique dans la direction verticale est fortement supérieur à celui dans la direction horizontale. Ceci a permis d'appuyer l'hypothèse, qui sera validée par l'étude dimensionnelle, que l'analyse des échanges de chaleur pouvait être simplifiée en négligeant la conduction selon l'axe longitudinal des cordons.

Les températures des cordons de pièces imprimées en PEKK ont ensuite été mesurées. Un phénomène de pollution du signal reçu par la caméra IR est provoqué par les réflexions à l'intérieur de l'enceinte des éléments chauds, comme la buse, le plateau ou les parois de l'enceinte. Cet artefact de mesure a été mesuré jusqu'aux alentours de la $25^{\text{ème}}$ couche. Une fois que cette couche seuil a été dépassée, la répétabilité de la mesure de température de surface du polymère est devenue très bonne.

La campagne expérimentale a permis de montrer que :

— Le temps entre deux dépôts successifs a une influence forte sur le refroidissement des cordons, jusqu'à une différence d'environ 40°C après 30 secondes de refroidissement.

— Malgré la mise en œuvre de différents réglages de température imposée au souffleur d'air, la température de l'enceinte est restée globalement identique. Cela peut être expliqué par la forte inertie de la partie fixe de l'enceinte, le faible volume de l'enceinte et la forte influence du chauffage du plateau pour chauffer l'air de l'enceinte.

— Un effet de réchauffage local de l'air autour des cordons, dû au passage de la buse, est observé. La variation de température mesurée atteint une quinzaine de degrés, indiquant la nécessité de prendre en compte ce phénomène dans la simulation.

Le Chapitre 3 a concerné l'étude numérique thermique du procédé FFF. Il a débuté avec la caractérisation de la masse volumique, de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique du PEKK 6004. Ces propriétés thermiques sont nécessaires afin d'alimenter le modèle.

La modélisation des échanges de chaleur a commencé par une analyse dimensionnelle. La condition permettant de simplifier la géométrie d'étude 3D vers une géométrie 2D est $L_x > 10\ L_y$ pour un matériau isotrope comme le PEKK, avec L_x la longueur du cordon et L_y la hauteur de sa section. Le modèle 2D temporel a été résolu avec l'outil numérique COMSOL® Multiphysics. La confrontation avec les situations expérimentales a permis de valider ce modèle et d'identifier la valeur du coefficient d'échange avec l'environnement $h_{\text{échanges}} = 50\ W/(m^2 \cdot K)$, regroupant les effets convectif et radiatif.

Les échanges de chaleur ont ensuite été étudiés en prenant en compte des paramètres de référence représentatifs des situations expérimentales du chapitre 2. D'abord, il a été montré que le plateau influence la thermique jusqu'au dépôt de la 8ème couche. Ensuite, l'hétérogénéité thermique de la section du cordon a été étudiée. Le gradient vertical dans la section atteint 225°C/mm à l'instant initial entre le cœur du cordon et l'interface, mais diminue très vite à 12°C/mm après 10 s de refroidissement. Les résultats ont également montré que le refroidissement des cordons est assuré à 57% par conduction avec les filaments du dessous et à 43% par l'échange regroupant les effets convectifs et radiatifs. Pour un cordon avec une géométrie plus représentative du procédé FFF (section de 0,5×0,32 mm), la température du cordon est plus homogène et la fin du refroidissement, avant le dépôt du cordon suivant, est atteinte au bout d'une vingtaine de secondes. L'étude de sensibilité a mis en évidence l'attention qui doit être portée à chaque paramètre intervenant dans la simulation. Par exemple, la détermination précise de la conductivité thermique n'est pas un paramètre essentiel, contrairement au terme $\rho \times C_p$. Ainsi, une attention plus prononcée a été portée à la caractérisation de la masse volumique et de la chaleur spécifique, comparée à celle de la conductivité thermique.

Une étude paramétrique a ensuite porté sur l'influence des principaux paramètres procédé que l'utilisateur doit choisir : le temps entre deux dépôts successifs (relatif à la géométrie et à la vitesse d'impression), la température d'extrusion, la température d'enceinte et la morphologie du cordon calculée à partir du diamètre de buse et du ratio de surextrusion. Ces paramètres ont également été utilisés dans l'analyse paramétrique de l'adhésion, présentés dans le chapitre 4. Les résultats sont donc davantage discutés ultérieurement, mais le paramètre montrant la plus grande influence sur le refroidissement est la température de l'environnement.

Le Chapitre 4 a traité de l'adhésion des pièces imprimées avec le procédé FFF. Tout d'abord, les propriétés nécessaires à la modélisation de l'adhésion ont été caractérisées en fonction de la température du polymère. La tension de surface a été déterminée avec la méthode de la goutte posée à faible température et avec celle de la goutte pendante à haute température. Ainsi, cette propriété est caractérisée jusqu'à 373°C, inclue dans la gamme de température de mise en œuvre du matériau. La viscosité et le temps de relaxation ont été déterminés par une analyse rhéologique. Le temps de relaxation des chaines les plus longues du PEKK 6004, étant identifiable à très faibles fréquences, a été déterminé à l'aide d'une expérience en fluage-recouvrement.

Ensuite, l'adhésion a été modélisée en se focalisant sur la coalescence et la cicatrisation de l'interface. La coalescence a été modélisée analytiquement à partir d'un modèle existant et a permis, avec la connaissance de la tension de surface, de la viscosité et du

rayon initial, de prédire l'évolution de la longueur d'interface entre deux cordons. Le degré de coalescence, compris entre 0 et 1, a été défini. Un degré de coalescence de 1 n'est pas souhaitable pour le procédé FFF afin de respecter la géométrie imposée. Cependant, ce degré donne une bonne indication de la présence des macroporosités entre les cordons. En parallèle, le degré de cicatrisation a pu être calculé en s'inspirant de la théorie de la reptation avec le temps associé, qui a été approximé ici par le temps de relaxation du polymère. Le degré d'adhésion a alors été calculé comme le produit du degré de coalescence par le degré de cicatrisation.

Enfin, ces modèles ont permis de participer à la définition de la fenêtre procédé. Dans un premier temps, des diagrammes TTC (Time-Temperature-Coalescence) et TTH (Time-Temperature-Healing) ont été construits pour des conditions isothermes. Ces conditions s'éloignent de celles rencontrées dans le procédé FFF, mais les diagrammes obtenus présentent l'avantage d'une lecture rapide des cinétiques de coalescence et de cicatrisation pour une température constante et un temps donné.

Dans un second temps, des conditions thermiques anisothermes, correspondantes au procédé FFF ont été considérées, en utilisant les évolutions de températures d'interface calculées dans le Chapitre 3. Afin de mettre en lien toute l'étude réalisée avec les besoins industriels, une analyse paramétrique a été menée pour déterminer l'influence des paramètres du procédé sur le refroidissement du cordon, sur la coalescence et enfin sur la cicatrisation. Cette étude a montré que :

— La cicatrisation de l'interface est totale pour quasiment tous les cas. La cicatrisation particulièrement rapide observée provient des temps de relaxation courts du PEKK 6004, et sont spécifiques à la haute fluidité de ce grade. Le degré d'adhésion est donc contrôlé par le degré de coalescence.

— Lorsque le temps entre deux dépôts successifs de cordons diminue, et lorsqu'il est inférieur à une valeur limite, celui-ci favorise la coalescence.

— La température d'extrusion influence faiblement le refroidissement, mais fortement le degré de coalescence final.

— L'étude de la morphologie des cordons met en évidence que la coalescence est favorisée lorsque la section du cordon augmente. Cela est dû au refroidissement moins prononcé du polymère provoquant la diminution du temps capillaire.

— La température de l'enceinte est le paramètre qui influence le plus le refroidissement et le degré de coalescence. C'est le paramètre clé, qu'il est nécessaire de maîtriser pour assurer la bonne adhésion des couches.

Perspectives

De nombreuses perspectives ont émergé de ce travail de thèse, tant sur l'aspect expérimental que sur l'aspect numérique.

Aspect expérimental

À court terme, il serait d'abord intéressant d'utiliser le banc d'essai en faisant varier les paramètres procédé déjà étudiés, sur une gamme plus élargie de valeurs, par exemple des températures d'enceinte plus basses ou des temps entre dépôts successifs plus longs. De plus, tester l'influence d'autres paramètres comme la hauteur et la largeur de cordon, le ratio de surextrusion ou encore la température d'extrusion permettrait d'étudier le refroidissement du cordon dans d'autres cas afin de confronter les résultats expérimentaux nouvellement obtenus avec les simulations numériques. Cela permettrait d'améliorer l'exactitude du modèle en illustrant des situations d'utilisation du procédé plus variées.

L'utilisation d'une caméra IR avec une meilleure résolution pourrait également permettre l'étude de cordons extrudés respectant plus les conditions industrielles, c'est à dire avec une buse de diamètre 0,4 ou 0,5 mm, au lieu de celle utilisée dans ce travail (1 mm).

La confirmation des résultats de températures apportés par la caméra IR avec la présence d'un thermocouple au niveau du cordon serait également intéressante. Cependant, le positionnement du thermocouple à l'intérieur du cordon imprimé serait délicat à contrôler. La mesure resterait toutefois fiable dans le cas d'une section de cordon homogène en température, situation qui est favorisée par des sections de cordons plus petites.

Par ailleurs, des mesures effectuées sur le filament chargé avec des fibres courtes de carbone permettraient d'étudier l'influence de ces fibres sur l'adhésion. Les propriétés thermiques devraient être modifiées, ce qui influencera le refroidissement du polymère. Par ailleurs, la viscosité du matériau composite étant plus élevée que celle de la matrice, des températures d'extrusion et d'enceinte plus chaudes pourront être utilisées, favorisant ainsi l'adhésion.

À moyen terme, une validation expérimentale du modèle analytique de coalescence serait pertinente. Des études de coalescence, observée au microscope, de deux cylindres chauffés dans un four ont déjà été reportées dans la littérature (Figures 1.25 et 1.26). Cette situation idéale s'éloignant des conditions expérimentales du procédé

FFF, il serait plutôt intéressant d'étudier l'exactitude du modèle en mesurant le degré de coalescence final atteint des pièces imprimées, en faisant varier les paramètres imposés.

Les viscosités et les temps de relaxation utilisés pour modéliser la coalescence et la cicatrisation ont été caractérisés de 340 à 380°C. Ces hautes températures sont nécessaires pour empêcher la cristallisation du polymère pendant sa caractérisation qui peut durer plusieurs dizaines de minutes. Pourtant, les températures d'interface des cordons provenant de la simulation sont généralement comprises entre 130 et 270°C. Le refroidissement étant rapide, le polymère conserve son état amorphe même dans ces conditions. Les caractérisations des viscosités et des temps de relaxation à des températures plus faibles, par exemple de 300 à 340°C, permettraient de se rapprocher des températures de cordon calculées et ainsi d'améliorer l'ajustement de leurs thermodépendances avec les lois d'Arrhenius. Ces ajustements permettraient ainsi d'améliorer l'exactitude des simulations de l'adhésion des cordons. Cependant, l'utilisateur devra rester vigilant à ce que les températures et les temps de caractérisation imposés n'entraînent pas la cristallisation du polymère, pour rester en adéquation avec les conditions du procédé.

Enfin, à long terme, une caractérisation des propriétés mécaniques des pièces imprimées permettrait de valider la modélisation de l'adhésion globale. Afin de décorréler les effets de la coalescence et de la cicatrisation, il serait alors également nécessaire de mesurer le degré de coalescence final atteint de ces pièces testées. Bien qu'il n'existe pas encore de normes concernant la caractérisation mécanique de pièces imprimées, il serait envisageable de découper des éprouvettes respectant les mêmes dimensions que les autres normes existantes. Afin de solliciter la résistance intercouche, il serait possible de découper des éprouvettes à partir de murs imprimés avec tous les cordons orientés parallèlement. En fonction de différents paramètres procédé imposés pour fabriquer ces murs, la résistance mécanique devrait varier. Ainsi, en simulant l'histoire thermique de ces cordons avec le modèle, les degrés de coalescence, de cicatrisation et d'adhésion associés pourraient être calculés et comparés avec les propriétés mécaniques. Les modélisations des degrés de coalescence, de cicatrisation et d'adhésion pourraient alors être améliorées en les reliant aux propriétés mécaniques mesurées de l'interface.

Aspect numérique

À court terme, le développement d'un modèle de coalescence analytique simplifié, comme dans la démarche de Frenkel et Defauchy, prenant en compte une section de

forme oblongue permettrait de décrire plus précisément les conditions d'impression avec le procédé FFF.

Ensuite, le phénomène de coalescence pourrait être décrit avec plus de précision grâce à un modèle résolvant les équations de Navier-Stokes. Ce travail a déjà été initié. Ce modèle permettrait de s'affranchir de l'hypothèse forte des modèles analytiques qui considèrent une déformation homogène sur toute la section du cordon. Un des problèmes réside dans le maillage de deux points singuliers, les extrémités du segment formant l'interface entre deux filaments en cours de coalescence dans une description 2D. Cette difficulté provient de la très forte déformation que subissent ces zones mais peut être surmontée avec l'utilisation d'un maillage auto-adaptatif.

À plus long terme, il serait également judicieux de modéliser le dépôt du cordon, en s'intéressant spécifiquement à l'écrasement du filament par la buse, juste après l'extrusion afin de tenir compte de la forme initiale du cordon. Couplée avec la modélisation de la coalescence, la géométrie serait décrite avec plus d'exactitude, et la prédiction de la formation des macroporosités serait ainsi améliorée.

La géométrie testée dans ce travail se focalise sur un mur simple. Cette géométrie est restée identique dans la modélisation, pour rester fidèle aux données expérimentales ayant validé le modèle. La température d'une pièce avec une géométrie plus complexe serait plus difficile à mesurer. En effet, la méthode de mesure qui utilise le rayonnement IR ne permet de mesurer que la température de surface, ce qui rend inaccessible la mesure des cordons intermédiaires dans une pièce plus complexe. Cependant, des mesures et une modélisation sur une pièce ayant une géométrie plus complexe permettrait de mieux décrire la diversité des pièces imprimées.

Enfin, il serait intéressant de coupler le modèle thermique avec celui de coalescence basé sur la mécanique des fluides. Cela permettrait de rendre compte des phénomènes de refroidissement et de coalescence des cordons d'une manière plus précise.

Autres aspects

Afin de renforcer les propriétés mécaniques, il pourrait être judicieux d'investiguer la cristallisation du polymère. D'abord, la cristallisation induit des propriétés mécaniques plus élevées pour le module et la résistance à la rupture, en induisant un comportement moins ductile. De plus, dans le cas où la cristallisation se déroule après la cicatrisation d'interface est complète, il est fortement possible que des zones cristallines viennent renforcer la liaison intercouche. Cependant, et comme pour les autres procédés de mise en œuvre des matériaux semi-cristallins, un retrait s'effectue durant

la cristallisation et forme des contraintes internes dans la pièce, néfaste pour la qualité mécanique. Les pièces fabriquées par FFF disposant de macroporosités, il est possible que le développement de ces contraintes internes reste limité. Il faudrait donc analyser quel est le gain mécanique de cette cristallisation, spécifiquement pour des pièces imprimées avec le procédé FFF.

Ce travail ne s'intéresse qu'à l'une des limites actuelles du procédé, avec la réduction des propriétés mécaniques à l'interface. Mais d'autres limites majeures du procédé, comme la taille des pièces, ou la vitesse d'impression, sont également fortement liées à la thermique du procédé. En effet, la petite taille des pièces est contraignante pour l'industrie. Même si de nombreux travaux récents étudient la fabrication additive des grandes pièces (BAAM : Big Area Additive Manufacturing), les matériaux nécessitant une enceinte thermique sont plus difficiles à mettre en œuvre, et nécessitent alors un chauffage des cordons avant et/ou après le dépôt pour faciliter l'adhésion intercouche avec par exemple un chauffage par IR [110]. Concernant la vitesse d'impression, l'un des éléments limitant est la mise en chauffe du filament lors de son passage dans l'extrudeur. Même si la grande majorité des extrudeurs utilise un chauffage à l'aide d'une cartouche insérée dans un bloc conducteur, d'autres travaux étudient l'utilisation d'un laser pour chauffer le polymère avant son extrusion [30] permettant d'améliorer les débits de manière significative.

Contributions

Cette étude s'inscrit dans le projet FACT, porté par l'IRT Jules Verne. Les partenaires industriels et académiques du projet associés à ce travail de thèse sont : Airbus, Arkema, CANOE, CNRS, Daher, Dedienne, ENSAM, EOS, Liebherr, LTeN, PIMM, Safran, Tobeca, Université de Nantes et Zodiac Engineering. Ce projet a permis de financer la thèse et de mettre à disposition un budget spécifique pour la construction du banc d'essai expérimental, avec l'instrumentation associée. Arkema et la plateforme CANOE ont fourni les matériaux bruts.

Gwenaël BIOTTEAU, travaillant au service technique du laboratoire LTeN, a fortement contribué à la conception et à la réalisation du banc d'essai, sous les conseils précieux de Nicolas LEFÈVRE.

Les caractérisations effectuées avec le rhéomètre ont été réalisées par Violaine LE LOUËT, travaillant au sein de la cellule Capacités de l'Université de Nantes, pour la détermination de la viscosité et du temps de relaxation du polymère.

La caractérisation de la tension de surface a été rendue possible grâce au partenariat avec Vincent GAUDEFROY et Jean-Philippe TERRIER, respectivement chercheur et technicien, travaillant pour le laboratoire MIT de l'Université Gustave Eiffel de Bouguenais, anciennement IFSTTAR. Le tensiomètre a pu être utilisé convenablement grâce à leurs conseils et à leur aide.

Bibliographie

[1] T. T. Wohlers, I. Campbell, O. Diegel, R. Huff, and J. Kowen, "Wohlers Report 2019," tech. rep., Wohlers Associates, Inc., 2019.

[2] Ouest Valorisation, "L'impression 3D : La révolution du secteur du BTP," tech. rep., 2017.

[3] S. S. Crump, "Apparatus and method for creating three-dimensional objects - Patent 5121329," 1992.

[4] B. Turner, R. Strong, and S. Gold, "A review of melt extrusion additive manufacturing processes : I. Process design and modeling," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 20, no. 3, pp. 192–204, 2014.

[5] D. T. Pham and R. S. Gault, "A comparison of rapid prototyping technologies," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 38, no. 10-11, pp. 1257–1287, 1998.

[6] A. Ambrosi and M. Pumera, "3D-printing technologies for electrochemical applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 10, pp. 2740–2755, 2016.

[7] A. Bellini, L. Shor, and S. I. Guceri, "New developments in fused deposition modeling of ceramics," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 11, no. 4, pp. 214–220, 2005.

[8] N. Aliheidari, R. Tripuraneni, A. Ameli, and S. Nadimpalli, "Fracture resistance measurement of fused deposition modeling 3D printed polymers," *Polymer Testing*, vol. 60, pp. 94–101, 2017.

[9] B. Brenken, E. Barocio, A. Favaloro, V. Kunc, and R. B. Pipes, "Fused filament fabrication of fiber-reinforced polymers : A review," *Additive Manufacturing*, vol. 21, no. October 2017, pp. 1–16, 2018.

[10] Arkema, "Kepstan®, le polymère de l'extrême. Revue commerciale présentant le polymère thermoplastique PEKK.," tech. rep., 2019.

[11] M. Glotin, "Les composites thermoplastiques PEKK : une réponse pour les nouvelles cadences aéronautiques, conférences JEC à Paris, ARKEMA," tech. rep., 2017.

[12] P. Peyre, Y. Rouchausse, D. Defauchy, and G. Régnier, "Experimental and numerical analysis of the selective laser sintering (SLS) of PA12 and PEKK semi-crystalline polymers," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 225, pp. 326–336, 2015.

[13] P. Tadini, N. Grange, K. Chetehouna, N. Gascoin, S. Senave, and I. Reynaud, "Thermal degradation analysis of innovative PEKK-based carbon composites for high-temperature aeronautical components," *Aerospace Science and Technology*, vol. 65, pp. 106–116, 2017.

[14] M. Villar, C. Garnier, F. Chabert, V. Nassiet, D. Samélor, J. Diez, A. Sotelo, and M. Madre, "In-situ infrared thermography measurements to master transmission laser welding process parameters of PEKK," *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 106, no. September 2017, pp. 94–104, 2018.

[15] T. Choupin, B. Fayolle, G. Régnier, C. Paris, J. Cinquin, and B. Brulé, "Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer," *Polymer (United Kingdom)*, vol. 111, pp. 73–82, 2017.

[16] B. S. Hsiao, I. Y. Chang, and B. B. Sauer, "Isothermal crystallization kinetics of poly (ether ketone ketone) and its carbon-fibre-reinforced composites," *Polymer*, vol. 32, no. 15, pp. 2799–2805, 1991.

[17] W. J. Swanson, P. W. Turley, P. Leavitt, P. J. Karwoski, J. E. LaBossiere, and R. L. Skubic, "High temperature modeling apparatus - US6722872B1," 2004.

[18] ARKEMA and R. REBER, "PEKK 3D Printing Brochure - A basic overview of Kepstan® PEKK performance versus traditional PEEK resins," tech. rep., 2018.

[19] T. Choupin, *Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters*. PhD thesis, Thesis, Paris Institue of Technology, ENSAM, 2017.

[20] M. Avrami, "Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, no. 2, pp. 212–224, 1940.

[21] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano, "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization

temperature, crystallinity, and cooling conditions," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 16, pp. 1077–1091, 1972.

[22] S. A. Chelaghma, O. De Almeida, P. Margueres, J. C. Passieux, J. N. Perie, A. Vinet, and B. Reine, "Identification of isothermal crystallization kinetics of poly(ether-ketone-ketone) based on spherulite growth measurements and enthalpic data," *Polymer Crystallization*, vol. 3, no. 4, 2020.

[23] I. H. Hillier, "Modified avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers," *Journal of Polymer Science Part A : General Papers*, vol. 3, no. 9, pp. 3067–3078, 1965.

[24] M. H. Salek, *Effect of Processing Parameters on the Mechanical Properties of Carbon/PEKK Thermoplastic Composite Materials*. PhD thesis, Concordia University, 2005.

[25] E. Courvoisier, Y. Bicaba, and X. Colin, "Proposition d'un modèle cinétique pour la dégradation thermique de la matrice PEEK," *Matériaux & Techniques*, vol. 104, no. 2, 2016.

[26] C. Nicodeau, *Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique*. PhD thesis, Thèse de doctorat, ENSAM Paris, 2005.

[27] R. P. Wool and K. M. O'Connor, "A theory of crack healing in polymers," *Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 10, pp. 5953–5963, 1981.

[28] F. Yang and R. Pitchumani, "Healing of thermoplastic polymers at an interface under nonisothermal conditions," *Macromolecules*, vol. 35, no. 8, pp. 3213–3224, 2002.

[29] J.-F. Lamèthe, *Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins ; application à la mise en oeuvre par soudure*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005.

[30] J. Go and A. J. Hart, "Fast Desktop-Scale Extrusion Additive Manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 18, pp. 276–284, 2017.

[31] R. Jerez-Mesa, G. Gomez-Gras, J. A. Travieso-Rodriguez, and V. Garcia-Plana, "A comparative study of the thermal behavior of three different 3D printer liquefiers," *Mechatronics*, vol. 56, pp. 297–305, 2018.

[32] F. Pigeonneau, D. Xu, M. Vincent, and J. F. Agassant, "Heating and flow computations of an amorphous polymer in the liquefier of a material extrusion 3D printer," *Additive Manufacturing*, vol. 32, no. November 2019, 2020.

[33] M. Yardimci and S. Danforth, "A phenomenological numerical model for fused deposition processing of particle filled parts," *Solid Freeform Fabrication Symposium*, pp. 189–195, 1995.

[34] M. Yardimci and S. Güçeri, "Conceptual framework for the thermal process modelling of fused deposition," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 2, no. 2, pp. 26–31, 1996.

[35] L. Li, Q. Sun, C. Bellehumeur, and P. Gu, "Investigation of bond formation in FDM process," *Solid Freeform Fabrication Proceedings*, no. 403, pp. 400–407, 2002.

[36] C. Bellehumeur and L. Li, "Modeling of Bond Formation Between Polymer Filaments in the Fused Deposition Modeling Process," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 6, no. 2, pp. 170–178, 2004.

[37] J. P. Thomas and J. F. Rodriguez, "Modeling the Fracture Strength Between Fused-Deposition Extruded Roads," *Solid Freeform Fabrication Proceedings*, pp. 17–23, 2000.

[38] L. Li, Q. Sun, C. Bellehumeur, and P. Gu, "Composite Modeling and Analysis for Fabrication of FDM Prototypes with Locally Controlled Properties," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 4, no. 2, pp. 129–141, 2002.

[39] Q. Sun, G. Rizvi, C. Bellehumeur, and P. Gu, "Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 14, no. 2, pp. 72–80, 2008.

[40] S. F. Costa, *Free Form Extrusion : Extrusion of 3D Components Using Complex Polymeric Systems*. PhD thesis, University of Minho, 2012.

[41] S. F. Costa, F. M. Duarte, and J. A. Covas, "Thermal conditions affecting heat transfer in FDM/FFE : a contribution towards the numerical modelling of the process," *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 10, no. 1, pp. 35–46, 2014.

[42] S. F. Costa, F. M. Duarte, and J. A. Covas, "Estimation of filament temperature and adhesion development in fused deposition techniques," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 245, pp. 167–179, 2017.

[43] C. Ionescu, S. Costa, F. Duarte, and J. A. Covas, *Matlab, an ubiquitous tool for the practical engineer - Using matlab to compute heat transfer In free form extrusion*. 2011.

[44] J. Zhang, X. Z. Wang, W. W. Yu, and Y. H. Deng, "Numerical investigation of the influence of process conditions on the temperature variation in fused deposition modeling," *Materials and Design*, vol. 130, no. March, pp. 59–68, 2017.

[45] D. Delaunay, P. Le Bot, R. Fulchiron, J. F. Luye, and G. Regnier, "Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part I : influence of a non-perfect thermal contact," *Polymer Engineering and Science*, vol. 40, no. 7, pp. 1682–1691, 2000.

[46] A. Bendada, A. Derdouri, M. Lamontagne, and Y. Simard, "Analysis of thermal contact resistance between polymer and mold in injection molding," *Applied Thermal Engineering*, vol. 24, no. 14-15, pp. 2029–2040, 2004.

[47] R. Le Goff, G. Poutot, D. Delaunay, R. Fulchiron, and E. Koscher, "Study and modeling of heat transfer during the solidification of semi-crystalline polymers," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, no. 25-26, pp. 5417–5430, 2005.

[48] B. Pignon, *Cristallisation des polymères semi-cristallins en condition thermique extrême*. PhD thesis, University of Nantes, LTEN, 2015.

[49] J. F. Rodriguez, J. P. Thomas, and J. E. Renaud, "Characterization of the mesostructure of fused-deposition acrylonitrile-butadiene-styrene materials," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 6, no. 3, pp. 175–185, 2000.

[50] B. Brenken, E. Barocio, A. Favaloro, V. Kunc, and R. B. Pipes, "Development and validation of extrusion deposition additive manufacturing process simulations," *Additive Manufacturing*, vol. 25, pp. 218–226, 2019.

[51] AlphaStar, "GENOA 3DP SIMULATION." http ://alphastarcorp.com/additive-manufacturing/.

[52] C. Fairclough, "COMSOL - Advancing Additive Manufacturing with Sequential Simulations." https ://www.comsol.com/blogs/advancing-additive-manufacturing-with-sequential-simulations/, 2018.

[53] J. Fort and S. Sett, "Simulia software - Dassault Systemes - How Simulation Can Help Advance Additive Manufacturing Technology." https ://www.3ds.com/products-services/simulia/resources/how-simulation-can-help-advance-additive-manufacturing-technology/.

[54] A. J. Favaloro, B. Brenken, E. Barocio, and R. B. Pipes, "Simulation of Polymeric Composites Additive Manufacturing using Abaqus," *Science in the Age of Experience*, no. March 2019, pp. 103–114, 2017.

[55] E. Barocio, B. Brenken, E. Favaloro, M. Ramirez, J. Ramirez, and R. B. Pipes, "Prediction of the Degree of Bonding in the Extrusion Deposition Additive Manufacturing Process of Semi-Crystalline Polymer Composites," in *Dassault Systemes - Science In the Age of Experience*, pp. 90–102, 2018.

[56] C. Kousiatza and D. Karalekas, "In-situ monitoring of strain and temperature distributions during fused deposition modeling process," *Materials and Design*, vol. 97, pp. 400–406, 2016.

[57] F. Peng, B. D. Vogt, and M. Cakmak, "Complex flow and temperature history during melt extrusion in material extrusion additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 22, no. May, pp. 197–206, 2018.

[58] D. Xu, Y. Zhang, and F. Pigeonneau, "Thermal analysis of the fused filament fabrication printing process : Experimental and numerical investigations," *International Journal of Material Forming*, 2020.

[59] R. B. Dinwiddie, L. J. Love, and J. C. Rowe, "Real-time process monitoring and temperature mapping of a 3D polymer printing process," *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, no. May 2013, 2013.

[60] J. E. Seppala and K. D. Migler, "Infrared thermography of welding zones produced by polymer extrusion additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 12, pp. 71–76, 2016.

[61] J. E. Seppala, S. Hoon Han, K. E. Hillgartner, C. S. Davis, and K. B. Migler, "Weld formation during material extrusion additive manufacturing," *Soft Matter*, vol. 13, no. 38, pp. 6761–6769, 2017.

[62] E. Ferraris, J. Zhang, and B. Van Hooreweder, "Thermography based in-process monitoring of Fused Filament Fabrication of polymeric parts," *CIRP Annals*, vol. 68, no. 1, pp. 213–216, 2019.

[63] M. Aufray, "Adhésion et adhérence des matériaux - Cours 3A INP-ENSIACET," tech. rep., 2009.

[64] G. Cazaux, *Faisabilité des procédés LCM pour l'élaboration de composites renfort continu à matrice thermoplastique polyamide*. PhD thesis, Le Havre University, 2017.

[65] McBain and Hopkins, "On Adhesives and Adhesive Action," *J. Phys. Chem.*, vol. 29, no. 2, pp. 188–204, 1925.

[66] B. V. Deryagin and N. A. Krotova, "Electrical theory of adhesion of films to solid surfaces," *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, vol. 61, 1948.

[67] J. J. Bikerman, "Causes of Poor Adhesion : Weak Boundary Layers," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 59, no. 9, pp. 40–44, 1967.

[68] S. Voyutskii, *Autoadhesion and adhesion of high polymers*, vol. 405. 1963.

[69] M. Aufray, "Adhésion et adhérence des matériaux - Cours niveau ingénieur," tech. rep., 2019.

[70] L. H. Sharpe, "The Interphase in Adhesion," *The Journal of Adhesion*, vol. 4, no. 1, pp. 51–64, 1972.

[71] W. I. Lee and G. S. Springer, "A Model of the Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites," *Journal of Composite Materials*, vol. 21, no. 11, pp. 1017–1055, 1987.

[72] R. J. Wise, *Thermal welding of polymers*. Woodhead Publishing, Cambridge England : Abington Publishing, Victoire Press Ltds, 1999.

[73] R. S. Crockett, *The liquid-to-solid transition in stereodeposition techniques*. PhD thesis, 1997.

[74] J. F. Agassant, F. Pigeonneau, L. Sardo, and M. Vincent, "Flow analysis of the polymer spreading during extrusion additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 29, no. July, p. 100794, 2019.

[75] M. P. Serdeczny, R. Comminal, D. B. Pedersen, and J. Spangenberg, "Experimental validation of a numerical model for the strand shape in material extrusion additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 24, no. September, pp. 145–153, 2018.

[76] M. Hebda, C. McIlroy, B. Whiteside, F. Caton-Rose, and P. Coates, "A method for predicting geometric characteristics of polymer deposition during fused-filament-fabrication," *Additive Manufacturing*, vol. 27, no. October 2018, pp. 99–108, 2019.

[77] M. K. Agarwala, V. R. Jamalabad, N. A. Langrana, A. Safari, P. J. Whalen, and S. C. Danforth, "Structural quality of parts processed by fused deposition," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 2, no. 4, pp. 4–19, 1996.

[78] S. Bakrani Balani, *Additive manufacturing of the high-performance thermoplastic : Experimental study and numerical simulation of the Fused Filament Fabrication*. PhD thesis, University of Toulouse, 2019.

[79] O. Pokluda, C. T. Bellehumeur, and J. Machopoulos, "Modification of Frenkel's Model for Sintering," *AIChE Journal*, vol. 43, no. 12, pp. 3253–3256, 1997.

[80] J. Frenkel, "Viscous Flow of Crystalline Bodies under the Action of Surface Tension," *J. Phys. (U.S.S.R)*, vol. 9, no. 5, p. 385, 1945.

[81] J. Eshelby, "Discussion of 'Seminar on the Kinetics of Sintering'," *Metallurgical Transactions*, vol. 185, pp. 796–813., 1949.

[82] D. Defauchy, *Simulation du procédé de fabrication directe de pièces thermoplastiques par fusion laser de poudre*. PhD thesis, Paris Institue of Technology, ENSAM, 2013.

[83] R. W. Hopper, "Coalescence of Two Equal Cylinders : Exact Results for Creeping Viscous Plane Flow Driven by Capillarity," *Communication of the American Ceramic Society*, vol. 67, no. 1974, pp. 262–264, 1984.

[84] A. Jagota and P. R. Dawson, "Micromechanical modeling of powder compacts-I. Unit problems for sintering and traction induced deformation," *Acta Metallurgica*, vol. 36, no. 9, pp. 2551–2561, 1988.

[85] R. W. Hopper, "Coalescence of Two Viscous Cylinders by Capillarity : Part I, Theory," *Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 12, pp. 2947–52, 1993.

[86] R. W. Hopper, "Coalescence of Two Viscous Cylinders by Capillarity : Part II, Shape Evolution," *Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 12, pp. 2953–2960, 1993.

[87] K. Hirao and M. Tomozawa, "Kinetics of Crack Tip Blunting of Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, no. 1, pp. 43–48, 1987.

[88] S. Bakrani Balani, C. France, and N. Valerie, "Toward improvement of the properties of parts manufactured by FFF (fused filament fabrication) through understanding the influence of temperature and rheological behaviour on the coalescence phenomenon," in *AIP Conference Proceedings 1896*, vol. 040008, 2017.

[89] S. Prager and M. Tirrell, "The healing process at polymer-polymer interfaces," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 75, no. 10, pp. 5194–5198, 1981.

[90] P. G. de Gennes, "Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 55, no. 2, pp. 572–579, 1971.

[91] R. P. Wool, B. L. Yuan, and O. J. McGarel, "Welding of polymer interfaces," *Polymer Engineering & Science*, vol. 29, no. 19, pp. 1340–1367, 1989.

[92] L. J. Bastien and J. W. Gillespie, "A non-isothermal healing model for strength and toughness of fusion bonded joints of amorphous thermoplastics," *Polymer Engineering & Science*, vol. 31, no. 24, pp. 1720–1730, 1991.

[93] G. Jarrousse, "Self adhesion of semi-crystalline polymers between their glass transition temperature and their melting temperature," *PhD Thesis*, vol. 1, no. 1, p. 254, 2004.

[94] J. Bartolai, T. W. Simpson, and R. Xie, "Predicting strength of additively manufactured thermoplastic polymer parts produced using material extrusion," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 24, no. 2, pp. 321–332, 2017.

[95] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. Library of Congress Cataloging, john wiley ed., 1980.

[96] J. M. Dealy and R. G. Larson, *Structure and Rheology of Molten Polymers*. Hanser Publishers, Munich, 2006.

[97] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, no. 14, pp. 3701–3707, 1955.

[98] J. Avenet, A. Levy, J. L. Bailleul, S. Le Corre, and J. Delmas, "Adhesion of high performance thermoplastic composites : Development of a bench and procedure for kinetics identification," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 138, no. April, 2020.

[99] S. C. Mantell, Q. Wang, and G. S. Springer, "Processing Thermoplastic Composites in a Press and by Tape Laying—Experimental Results," *Journal of Composite Materials*, vol. 26, no. 16, pp. 2378–2401, 1992.

[100] C. A. Butler, R. L. McCullough, R. Pitchumani, and J. W. Gillespie Jr, "An analysis of mechanisms governing fusion bonding of thermoplastic composites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 11, no. July, 1998.

[101] A. Pandey and S. K. Pradhan, "Investigations into Complete Liquefier Dynamics and Optimization of Process Parameters for Fused Deposition Modeling," *Materials Today : Proceedings*, vol. 5, no. 5, pp. 12940–12955, 2018.

[102] C. Hérard, *Les effets de la température lors de la fabrication additive par fdm de composites thermoplastiques renforcés et leurs propriétés mécaniques*. PhD thesis, University of Montreal, 2017.

[103] S. Shaffer, K. Yang, J. Vargas, M. A. Di Prima, and W. Voit, "On reducing anisotropy in 3D printed polymers via ionizing radiation," *Polymer*, vol. 55, no. 23, pp. 5969–5979, 2014.

[104] C. S. Davis, K. E. Hillgartner, S. H. Han, and J. E. Seppala, "Mechanical strength of welding zones produced by polymer extrusion additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 16, pp. 162–166, 2017.

[105] A. K. Ravi, A. Deshpande, and K. H. Hsu, "An in-process laser localized pre-deposition heating approach to inter-layer bond strengthening in extrusion based polymer additive manufacturing," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 24, pp. 179–185, 2016.

[106] C. Yang, X. Tian, T. Liu, Y. Cao, and D. Li, "3D printing for continuous fiber reinforced thermoplastic composites : Mechanism and performance," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 23, no. 1, pp. 209–215, 2017.

[107] E. R. Fitzharris, I. Watt, D. W. Rosen, and M. L. Shofner, "Interlayer bonding improvement of material extrusion parts with polyphenylene sulfide using the Taguchi method," *Additive Manufacturing*, vol. 24, no. August, pp. 287–297, 2018.

[108] A. C. Abbott, G. P. Tandon, R. L. Bradford, H. Koerner, and J. W. Baur, "Process-structure-property effects on ABS bond strength in fused filament fabrication," *Additive Manufacturing*, vol. 19, pp. 29–38, 2018.

[109] D. Young, N. Wetmore, and M. Czabaj, "Interlayer fracture toughness of additively manufactured unreinforced and carbon-fiber-reinforced acrylonitrile butadiene styrene," *Additive Manufacturing*, vol. 22, no. November 2017, pp. 508–515, 2018.

[110] V. Kishore, C. Ajinjeru, A. Nycz, B. Post, J. Lindahl, V. Kunc, and C. Duty, "Infrared preheating to improve interlayer strength of big area additive manufacturing (BAAM) components," *Additive Manufacturing*, vol. 14, pp. 7–12, 2017.

[111] M. Imbriale, *Inverse Heat Transfer Method for Ceramic Materials Thermo-Physical Properties Evaluation*. PhD thesis, University of Naples Federico II, 2013.

[112] Arkema, "Kepstan 6000 Series - Datasheet," tech. rep.

[113] D. Hakoume, L. A. Dombrovsky, D. Delaunay, and B. Rousseau, "Spectroscopic diagnostics of morphological changes arising in thermal processing of polypropylene," *Applied Optics*, vol. 53, no. 12, p. 2702, 2014.

[114] Verbatim, "Verbatim black ABS - datasheet." https ://www.verbatim.fr/fr/prod/verbatim-abs-filament-1-75mm-1kg-black-55010/.

[115] R. Morgan, R. Reid, A. Baker, B. Lucero, and J. Bernardin, "Emissivity Measurements of Additively Manufactured Materials," tech. rep., Los Alamos National Laboratory, 2017.

[116] J. Go, S. N. Schiffres, A. G. Stevens, and A. J. Hart, "Rate limits of additive manufacturing by fused filament fabrication and guidelines for high-throughput system design," *Additive Manufacturing*, vol. 16, pp. 1–11, 2017.

[117] P. Tait, "Physics and Chemistry of the voyage of H.M.S Challenger," *Londres*, vol. 2, 1888.

[118] G. Tammann, "Über die Abhängigkeit der Volumina von Lösungen vom Druck," *Z. Phys. Chemi*, vol. 17, p. 620, 1895.

[119] J. H. Dymond and R. Malhotra, "The Tait equation : 100 years on," *International Journal of Thermophysics*, vol. 9, no. 6, pp. 941–951, 1988.

[120] F. P. Incropera, T. L. Bergman, A. S. Lavine, and D. P. DeWitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, Inc., 2011.

[121] S. W. Churchill and H. H. Chu, "Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 18, no. 11, pp. 1323–1329, 1975.

[122] "The Engineering Toolbox - Dry air properties with temperature dependance." https ://www.engineeringtoolbox.com/dry-air-properties-d_973.html.

[123] B. B. Sauer and N. V. Dipaolo, "Surface Tension and Dynamic Wetting of Polymers Using the Wihelmy Method : Applications to High Molecular Weights and Elevated Temperatures," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 144, no. 2, 1991.

[124] M. R. Bowditch and S. J. Shaw, "Adhesive bonding for high performance materials," *Advanced Performance Materials*, vol. 3, no. 3-4, pp. 325–342, 1996.

[125] S. W. Ha, R. Hauert, K. H. Ernst, and E. Wintermantel, "Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 96, no. 2-3, pp. 293–299, 1997.

[126] H. M. Iqbal, S. Bhowmik, and R. Benedictus, "Surface modification of high performance polymers by atmospheric pressure plasma and failure mechanism of adhesive bonded joints," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 30, no. 6, pp. 418–424, 2010.

[127] N. Bhatnagar, S. Jha, and S. Bhowmik, "Energy dispersive spectroscopy study of surface modified PEEK," *Advanced Materials Letters*, vol. 2, no. 1, pp. 52–57, 2011.

[128] S. Kluska, E. Pamuła, S. Jonas, and Z. Grzesik, "Surface modification of polyetheretherketone by helium/nitrogen and nitrous oxide plasma enhanced chemical vapour deposition," *High Temperature Materials and Processes*, vol. 33, no. 2, pp. 147–153, 2014.

[129] Y. Su, M. de Rooij, W. Grouve, and R. Akkerman, "The effect of titanium surface treatment on the interfacial strength of titanium – Thermoplastic composite joints," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 72, no. October 2016, pp. 98–108, 2017.

[130] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids," *Philos. Trans. Rev. Soc. Lond*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.

[131] A. Dupré, "Théorie Mécanique de la Chaleur," *Théorie Mécanique de la Chaleur*, no. Paris : Gauthier-Villars, 1869.

[132] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers," *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, vol. 13, pp. 1741–1747, 1969.

[133] KRÜSS, "ADVANCE Software - database for Drop Shape Analyzers," 2014.

[134] "DataPhysics Instruments - Measurement equipment for surface and interfacial science."

[135] C. Rulison, "Effect of Temperature on the Surface Energy of Solids - Kruss - application report - Scientific Augustine," tech. rep., 2005.

[136] L. Eötvös, "Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen," *Annalen der Physik*, no. 27, p. 448, 1886.

[137] E. A. Guggenheim, "The Principle of Corresponding States," *J. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 7, pp. 253–261, 1945.

[138] D. Macleod, "On a relation between surface tension and density," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 19, pp. 38–41, 1923.

[139] B. B. Sauer and G. T. Dee, "Surface Tension and Melt Cohesive Energy Density of Polymer Melts Including High Melting and High Glass Transition Polymers," *Macromolecules*, vol. 35, no. 18, pp. 7024–7030, 2002.

[140] D. G. Legrand and G. L. Gaines, "The molecular weight dependence of polymer surface tension," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 31, no. 2, pp. 162–167, 1969.

[141] B. Song and J. Springer, "Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing - 1. Theoretical," vol. 184, pp. 64–76, 1996.

[142] O. R. Quayle, "The Parachors of Organic Compound - An Interpretation and Catalogue," *Chem. Rev.*, vol. 53, no. 3, pp. 439–589, 1953.

[143] S. Sugden, "A relation between surface tension, density, and chemical composition," *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 125, no. CXLII, pp. 1177–1189, 1924.

[144] S. A. Mumford and J. W. C. Phillips, "The Evaluation and Interpretation of Parachors," *Journal of the Chemical Society*, no. CCLXXIV, pp. 2112–2133, 1929.

[145] A. I. Vogel, "Physical Properties and Chemical Constitution.," *Journal of the Chemical Society*, vol. 83, pp. 333–341, 1934.

[146] H. P. Meissner and E. M. Redding, "Prediction of Critical Constants," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 521–526, 1942.

[147] S. Wu, "Interfacial and Surface Tensions of Polymers," *Journal of Macromolecular Science, Part C*, vol. 10, no. 1, pp. 1–73, 1974.

[148] N. R. Demarquette, F. T. Da Silva, S. D. Brandi, and D. Gouvêa, "Surface Tension of Polyethylene Used in Thermal Coating," *Polymer Engineering and Science*, vol. 40, no. 7, pp. 1663–1671, 2000.

[149] S. Wu, "Chapter 3 - Interfacial and Surface Tensions of Polymer Melts and Liquids," in *Polymer interface and adhesion*, pp. 67–132, 1982.

[150] M. Coulson, L. Quiroga Cortés, E. Dantras, A. Lonjon, and C. Lacabanne, "Dynamic rheological behavior of poly(ether ketone ketone) from solid state to melt state," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 27, pp. 1–7, 2018.

[151] M. P. Serdeczny, R. Comminal, M. T. Mollah, D. B. Pedersen, and J. Spangenberg, "Numerical modeling of the polymer flow through the hot-end in filament-based material extrusion additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 36, no. May, p. 101454, 2020.

[152] M. Fontanille and Y. Gnanou, "Structure morphologique des polymères," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, no. AM 3 038, pp. 1–18, 2009.

ANNEXES

Annexe A

Description de la cristallisation du PEKK

Définitions

Afin de mieux comprendre la cristallisation, les concepts de taux de cristallinité, taux de cristallinité final, taux de cristallinité maximale et cristallinité relative doivent être définis.

— Le **taux de cristallinité** $X(t)$ définit la proportion de phase cristalline, au cours du temps, dans le matériau.

$$X(t) = \frac{V_{\text{phase cristalline}}(t)}{V_{\text{total échantillon}}} \tag{A.1}$$

avec $X(t)$ le taux de cristallinité et V le volume.

— Le **taux de cristallinité final** X_C. Après avoir subi une histoire thermique, et éventuellement mécanique, le processus de cristallisation se déroule entraînant l'augmentation du volume de phase cristalline, ce qui fait également augmenter $X(t)$, jusqu'à ce que la totalité de la transformation soit effectuée, définissant ainsi le taux de cristallinité final Xc.

$$X_C = \frac{V_{\text{phase cristalline}}\,(t = t_{\text{final}})}{V_{\text{total échantillon}}} \tag{A.2}$$

avec X_C le taux de cristallinité final ; V le volume et t_{final} le temps pour lequel le processus de cristallisation est terminé.

— Le **taux de cristallinité maximal** $X_{C\ MAX}$ est la proportion maximale atteignable par un matériau donnée. C'est une valeur fixe qui est une propriété intrinsèque au matériau. Pour le PEKK 6002, par exemple, cette valeur est de $X_{C\ MAX} = 0,28$. Cela signifie que même dans le meilleur des cas de cristallisation, il ne pourra

pas y avoir plus de 28% de volume de polymère dans une structure cristallisée.

— La **cristallinité relative** α est un nombre qui varie de 0 à 1, et qui définit l'avancement de la cristallisation, par rapport à la cristallinité finale atteignable dans les conditions données. Certaines de ces conditions font que le processus de cristallisation ne peut pas se faire, par exemple lorsque le matériau est refroidi très rapidement, où l'organisation de la matière n'est pas possible thermodynamiquement. Lorsque le matériau passe en dessous de la température de transition vitreuse T_g, le processus de cristallisation s'interrompt à cause du manque de mobilité moléculaire des chaînes de polymères.

$$\alpha = \frac{X(t)}{X_C} \tag{A.3}$$

avec α la cristallinité relative ; $X(t)$ le taux de cristallinité et X_C le taux de cristallinité final.

Ces proportions peuvent être exprimées en fonction de la masse ou du volume, la différence entre les deux est négligeable [152].

Cristallisation en refroidissement à vitesse constante

Choupin [19] a mesuré la cristallisation des PEKK 6002, 7002 et 8002 en conditions isothermes et pour différentes vitesses de refroidissement constantes. Les cristallinités finales obtenues sont données avec le Tableau A.1.

	X_C(%) à 10°C/min	X_C(%) à 5°C/min	X_C(%) à 1°C/min
PEKK 8002	39	39	40
PEKK 7002	31	32	33
PEKK 6002	2	14	28

Tableau A.1 – Cristallinité finale obtenue en fonction de différentes vitesses de refroidissement [19].

Le refroidissement très lent à 1°C/min définit la propriété matériau du taux de cristallinité maximal : $X_{C\ max}(PEKK6002) = 0,28$; $X_{C\ max}(PEKK7002) = 0,33$ et $X_{C\ max}(PEKK8002) = 0,40$. Les PEKK 7000 et 8000 atteignent rapidement leur cristallinité maximale, même pour un refroidissement un peu plus rapide : 39% de cristallinité pour le PEKK 8002 et 31% pour le 7002 à 10°C/min, contrairement au 2% de cristallinité relative du PEKK 6002, correspondant bien à un état pseudo-amorphe.

Cristallisation en refroidissement à température constante

La Figure A.1 représente les diagrammes TTT (Temps Température Transformation) du PEKK 6002 et du PEKK 7002. Ce type de graphique donne beaucoup d'informations sur la transformation et a été tracé à partir d'une modélisation de la cristallisation avec identification des paramètres associés [19]. Sont tracées ici les courbes d'iso-cristallinité relative, en fonction de la température et du temps. Les nombres 1, 15, 50, ... 98, 99 représentent la valeur de la cristallinité relative. Par exemple, avec un maintien isotherme à 230°C pendant 10 min, le PEKK 6002 atteindra une cristallinité relative entre 50 et 70% alors que le PEKK 7002 atteindra presque 99,9% de cristallinité relative. La température pour laquelle la cristallisation du PEKK 6002 est la plus rapide est 235°C alors que celle pour le PEKK 7002 est 240°C.

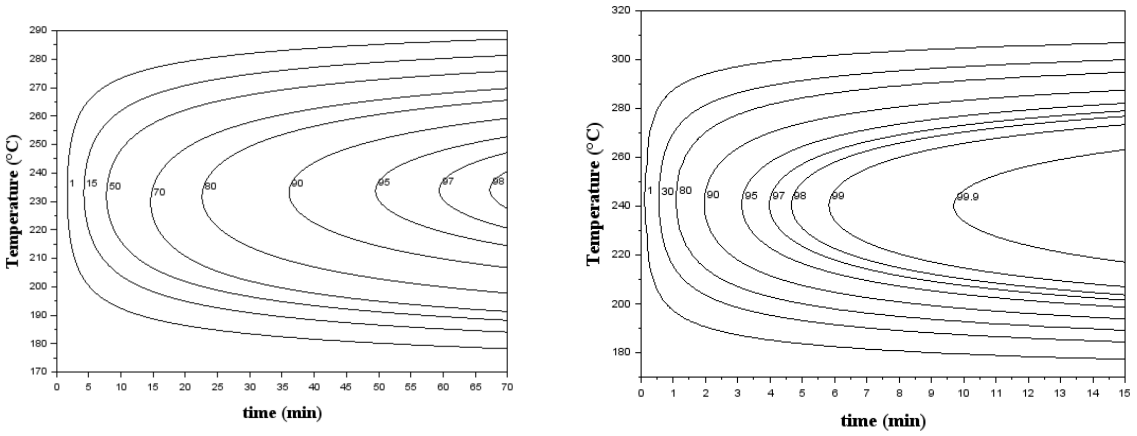


Figure A.1 – Diagrammes TTT (Temps-Température-Transformation) depuis le fondu (a) du PEKK 6002 et (b) du PEKK 7002 [19].

Annexe B

Caractérisations des propriétés radiatives

En complément de la Section 2.2.3, où les propriétés radiatives du PEKK sont caractérisées, les mesures de transmittance normale-hémisphérique sont données avec la Figure B.1, et celles de réflectance normale-hémisphérique avec la Figure B.2. Sur ces figures sont présentées deux gammes de longueurs d'ondes différentes, pour visualiser la totalité de la gamme caractérisée, et celle qui est intéressante dans le cadre de ce travail. De plus, la Figure B.3 représente l'absorbance calculée à partir des résultats précédents, de λ=1,5 à 18 µm.

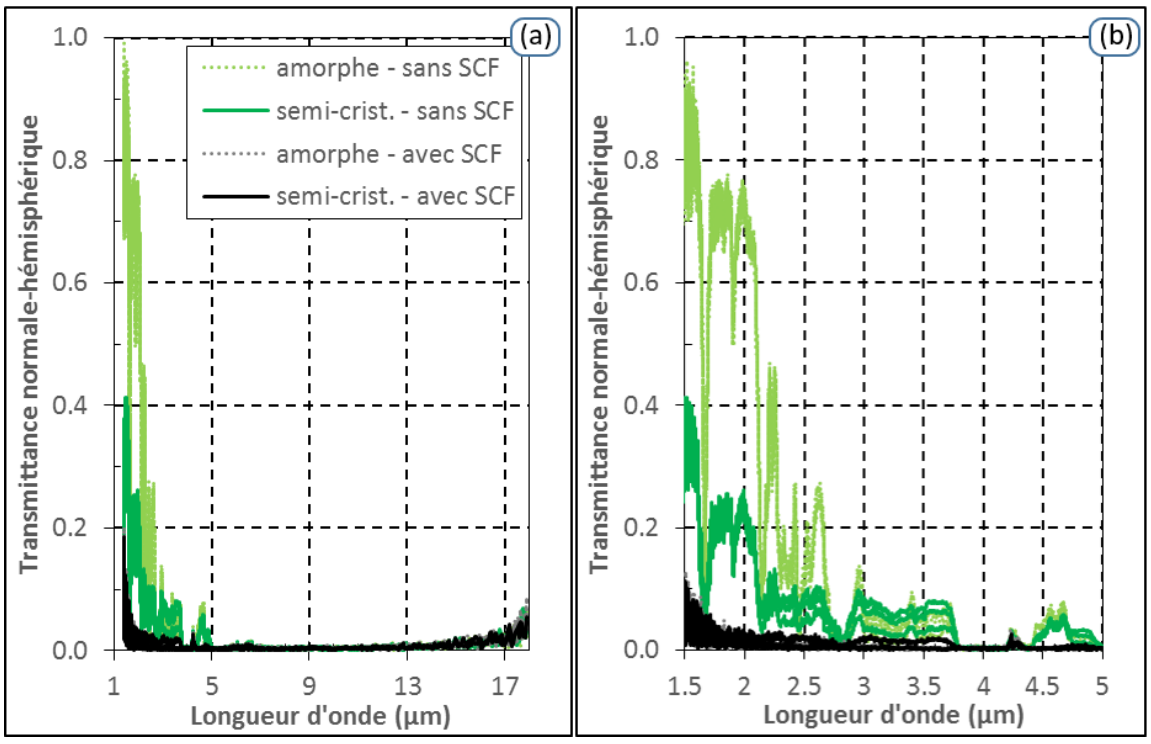


Figure B.1 – Mesure de la transmittance normale-hémisphérique pour des échantillons de PEKK d'épaisseur 1,5mm, en fonction de la longueur d'onde (a) de 1,5 à 18 µm et (b) de 1,5 à 5 µm.

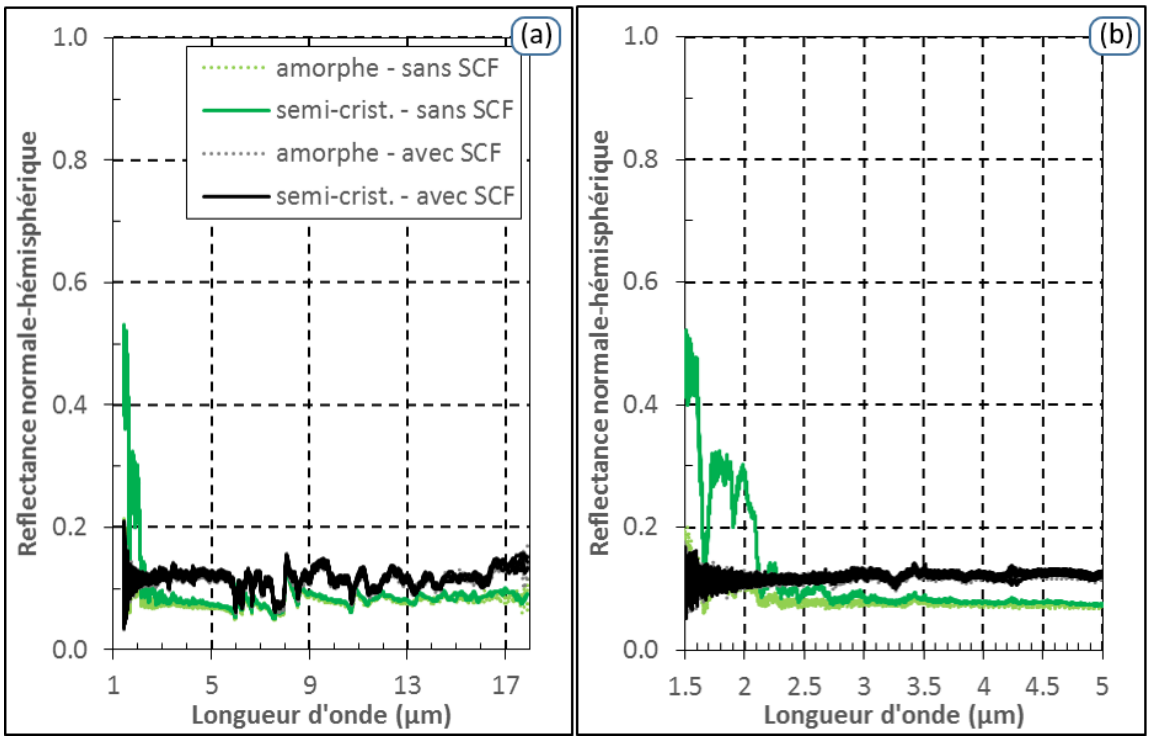


FIGURE B.2 – Mesure de la réflectance normale-hémisphérique pour des échantillons de PEKK d'épaisseur 1,5mm, en fonction de la longueur d'onde (a) de 1,5 à 18 µm et (b) de 1,5 à 5 µm.

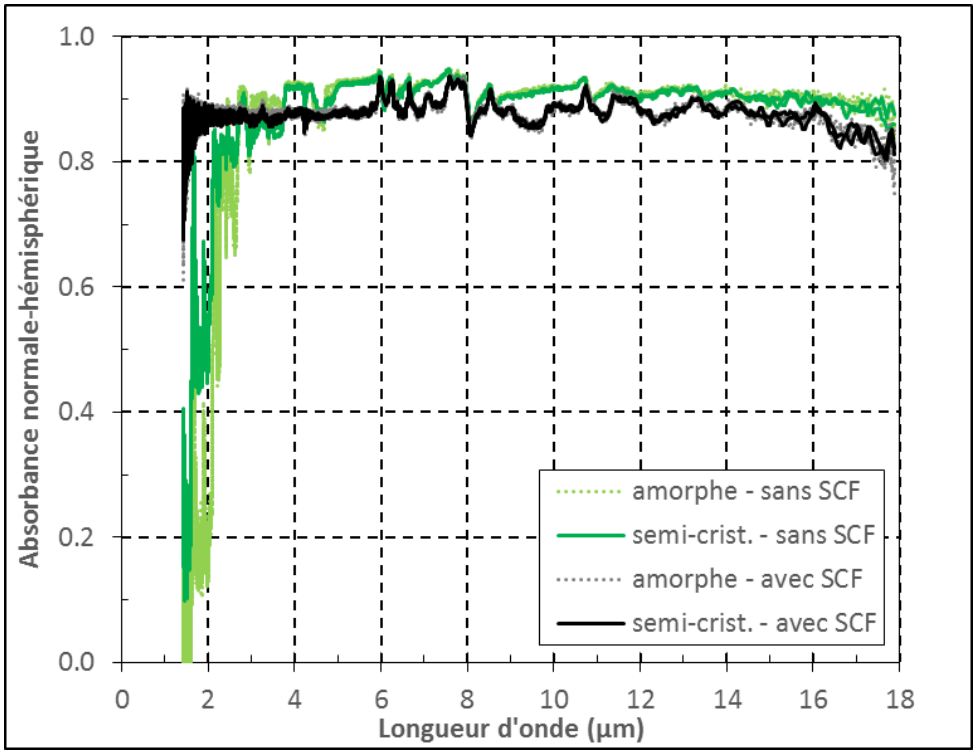


FIGURE B.3 – Calcul de l'absorbance normale-hémisphérique pour des échantillons de PEKK d'épaisseur 1,5mm, en fonction de la longueur d'onde de 1,5 à 18 µm.

Annexe C

Banc instrumenté : adaptation de l'imprimante 3D et calibrations

Références des éléments du banc expérimental

Les différentes références utilisées dans la construction du banc d'essai sont :

- Extrudeur : conçu sur mesure par TOBECA® :
  - Système de refroidissement en circuit fermé, avec de l'eau refroidie par un échangeur / ventilateur.
  - Contrôle de température : sonde PT100.
  - Buse : E3D Volcano, Hercules A2 acier trempé, diamètre 1 mm (3DXTech®).
- Plateau chauffant :
  - Régulateur de puissance EFIT, référence 16A/240V/0V10/PA/FRA/SELF/XX/FUSE, du fournisseur Eurotherm®.
  - PID de référence 3208/CC/VH/DRDX /X/RCL/G/FRA, de Eurotherm®.
  - Six patchs chauffants : les spécifications sont 150 W, 100x100 mm^2, 230V, plage de température -40 à 250°C. Plaque d'acier inoxydable recouverte des patchs enrobés dans du silicone, du fournisseur Guangzhou Kungfu High Tech Co®.
- Enceinte thermique :
  - Parois fabriquées à partir d'aluminium 2017 de 6 mm d'épaisseur (Almet®), d'isolant P1100S (Final Materials®) de 30 mm d'épaisseur et de PTFE standard de quelques mm d'épaisseur.
  - Outil d'injection d'air chaud : Yihua® 992DA+. La température de l'outil chauffant sur lequel de l'air est soufflé est modulable de 100 à 480°C. La température de l'air en sortie est donc inférieure à cette gamme. Le débit d'air est modulable de 10 à 100%, pour un débit annoncé maximum de 28 L/min.

Les références relatives à l'instrumentation du banc sont également données :

— Caméra IR : FLIR® SC7500 InSb.

— Pyromètre : DPE10M 0.6mm@140mm, conçu sur mesure pour avoir un spot de 0,6 mm de diamètre à 140 mm de distance.

— Thermocouples : type K, fabriqués en laboratoire. L'acquisition est assuré par la station NI TB-9212 montée sur le châssis cDAQ-9171 de chez National Instruments ®.

— Fenêtres transparentes aux IR : le matériau retenu est le CaF_2. D'après le fournisseur Thorlabs®, une fenêtre de CaF_2 sans revêtement et d'épaisseur 5 mm dispose d'une transmittance égale à 94,3% avec un écart-type de 0,1 sur la gamme de longueur d'onde 1,5 à 5,1 µm. Les fenêtre utilisées sont :

  — Pour la caméra IR : les spécifications indiquent deux faces polies, un parallélisme inférieur à 1 arcmin, les défauts de type S/D à 40-20, des dimensions de 100x100x5 mm^3 avec une tolérance de 0/-0,2 mm. Le fournisseur est SOREM France®.

  — Pour le pyromètre : géométrie de 25 de diamètre et 3 mm d'épaisseur, du fournisseur Edmund Optics®.

Modification du firmware Marlin (utilisation de la sonde PT100)

Le nouvel extrudeur dispose d'une régulation en température assurée par une sonde PT100. Pour convertir convenablement la résistance mesurée en température, un amplificateur de puissance directement branché entre la carte électronique et la sonde PT100 est nécessaire. Le connecteur électronique de la thermistance dispose de deux broches, alors que celui de la sonde PT100 en a trois. La sonde PT100 est alors placée sur un autre emplacement de la carte électronique : le connecteur n°A11.

Le micro-logiciel MARLIN permettant de communiquer avec l'imprimante est également modifié grâce à l'éditeur ARDUINO, avec les lignes de code suivantes :

— Dans le fichier configuration.h, la ligne "define TEMP_SENSOR_0 1" est devenue "define TEMP_SENSOR_0 2" pour identifier le capteur de température comme étant une sonde PT100.

— Dans le fichier configuration.h, la ligne "define_HEATER_0_MAXTEMP 275" est devenue "define_HEATER_0_MAXTEMP 600" afin de positionner la sécurité de chauffage de la buse à la température maximale de 600°C.

— Dans tous les sous-fichiers du firmware, toutes les lignes "define HEATER_0_PIN 13" sont devenues "define HEATER_0_PIN 11" afin de prendre en compte le nouvel emplacement du connecteur électronique relié à la sonde PT100.

Calibration du chauffage de la buse et du plateau

L'imprimante 3D est calibrée en déplacement grâce à l'impression de barres tests, avec correction dans le micro-logiciel (firmware) des nombres de pas par millimètre pour conserver la précision dimensionnelle.

Concernant le chauffage de la buse, le PID a été automatiquement optimisé via le logiciel Simplify3D en envoyant les commandes Gcode :

— M503 → lecture des valeurs actuelles du PID de la buse.

— M303 E0 S350 C10 → lancement de la procédure d'optimisation des valeurs du PID, avec l'identification de l'extrudeur concerné (E0), la température de consigne de 350°C (S350) et avec une répétabilité de 10 passages (C10). Les valeurs de KP, KI et KD sont restituées par le logiciel.

— M301 P13.76 I0.85 D55.47 → définition des nouvelles valeurs du PID, avec ici, KP=13,76 ; KI = 0,85 et KD=55,47.

— M500 → enregistrement définitif des valeurs du PID dans le micro-logiciel de l'imprimante 3D.

Pour le chauffage du plateau, les valeurs KP, KI et KD sont directement optimisées et enregistrées à partir de l'appareil PID.

La régulation de la température de l'enceinte avec l'injecteur d'air chaud ne peut pas être optimisée. L'appareil propose une température de consigne pour chauffer l'air de 100°C à 480°C, avec une régulation du débit d'air de 10% à 100%. Lorsque le débit est augmenté, la température de sortie de l'injecteur d'air diminue, la régulation semble se faire sur un corps chauffant à l'intérieur de l'appareil, qui ne prend pas en compte le débit de l'air.

Sur les huit thermocouples de mesure utilisés, un est réservé pour le contrôle de la température de buse. Un second, positionné entre la plaque de MACOR et le laiton (dispositif du plateau chauffant décrit dans la Section 2.1.4) est utilisé pour mesurer la température de plateau.

Annexe D

Découpage de la CAO (fichier .stl) en trajectoires (fichier .gcode)

Lors du découpage en couches, de nombreux paramètres interviennent. Les principaux utilisés sont :

- **Rétractation du filament dans l'extrudeur** distance de 5 mm à 60 mm/s. Ce paramètre permet d'éviter les fuites de polymère au niveau de la buse lorsqu'elle est en mouvement, et censée ne pas extruder de matière.
- **Géométrie de la première couche** : hauteur à 50%, largeur à 100%, vitesse à 100%. Pour favoriser l'accroche de la première couche avec le support, un surplus de matière est extrudé. Ainsi, la quantité habituelle de polymère sera extrudée, mais pour une couche ne faisant que la moitié de la hauteur de référence.
- **Accroche au support** : une structure de type jupe, mais collée à la pièce ("brim" en anglais) est ajoutée pour augmenter la surface d'accroche de la pièce sur le support. Cette addition est un déchet à retirer de la pièce une fois celle-ci imprimée. Cette structure permet également de bien initialiser l'extrusion de polymère, afin que le cordon soit régulier pour fabriquer la pièce. La structure d'accroche est ici composée de deux contours supplémentaires, uniquement sur la première couche et à 100% de la vitesse d'extrusion.
- **Vitesses de déplacement de la buse lorsqu'elle n'imprime pas** : ce paramètre permet de diminuer le temps total d'impression pour les déplacements sans extrusion de matière. Ces vitesses sont réglées à 30 mm/s pour les axes X et Y et à 16,7 mm/s pour l'axe Z (paramètres par défaut).

Pour forcer le logiciel à imposer la trajectoire pour fabriquer un mur composé d'un seul cordon dans l'épaisseur, il est nécessaire d'activer l'option "paramètres avancés / type de murs fins extérieurs : accepter l'extrusion simple de murs". Toute la pièce est ainsi considérée en type "périmètre" et n'est donc pas constituée de structures de type "remplissage" ou "support".

Par défaut, la buse va extruder la matière tout en faisant des allers-retours sur le mur. Afin d'obtenir des trajets de buse qui soient toujours dans la même direction (début d'extrusion toujours à la même extrémité de la pièce), le point de départ de la couche est toujours imposé au même endroit (ici, fixé à X=4 et Y=59).

Les scripts suivants sont paramétrés dans le logiciel :

— **Script de démarrage** : commandes que l'imprimante doit exécuter au lancement du programme Gcode.

G28 ; → l'unité d'extrusion doit se déplacer jusqu'à activer les trois capteurs de position initiale X_0, Y_0 et Z_0. C'est une option instaurée par défaut.

— **Script de changement de couche** : permet de définir une trajectoire supplémentaire entre les couches, avec ici un déplacement de la buse pour sortir du champ de la caméra, et faire une pause pour obtenir un dépôt de couche à une période régulière (les périodes testées entre 2 cordons sont 15 et 30 sec).

G91 ; → permet de passer en coordonnées relatives pour l'utilisation de G1.
G1 Z15 ; → indique un déplacement selon Z de +15mm.
G1 X-41 ; → indique un déplacement selon X de -41mm.
G4 P17700 ; → indique le temps d'attente (en ms), correspond ici à 17,7s.
G1 Z-15 ; → indique un déplacement selon Z de -15mm.
G90 ; → repasse en coordonnées absolues, pour les lignes suivantes en G1.

— **Script de fin** : définit les commandes qui s'effectuent une fois que l'impression de la pièce est terminée

G28 X0 ; → l'extrudeur doit se déplacer à X=0 (en conservant le Y et le Z).
G91 ; → passage en coordonnées relatives.
G1 Z30 ; → indique un déplacement selon Z de +30mm.
G90 ; → repasse en coordonnées absolues, pour les commandes suivantes éventuelles utilisant la fonction G1.
M18 X Y ; → indique de couper la tension de maintien des moteurs selon les axes X et Y, permettant l'accès à la pièce pour la décoller du support, en déplaçant les axes à la main sur le banc.

Annexe E

Caractérisations rhéologiques - méthodologies et résultats intermédiaires

Méthodologies en rhéologie

Les grandeurs caractéristiques d'une mesure en rhéologie sont données pour les expériences de balayage en fréquence et pour le fluage-recouvrement [95, 96].

Méthodologie du balayage en fréquence

Pendant l'expérience du balayage en fréquence, la déformation en cisaillement imposée au polymère $\gamma(t)$ s'écrit :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \times sin(\omega t) \tag{E.1}$$

avec γ_0 l'amplitude de déformation et ω la pulsation.

L'amplitude de déformation étant suffisamment faible pour assurer une réponse linéaire, la contrainte résultante $\tau(t)$ est alors également sinusoïdale, mais avec l'apparition d'un déphasage δ. Cette contrainte s'écrit :

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{E.2}$$

avec τ_0 l'amplitude de la contrainte.

A partir de la mesure de la réponse rhéologique du matériau, le module de conservation G', traduisant le comportement élastique du matériau, et le module de perte G'', traduisant le comportement visqueux, peuvent s'identifier :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos\delta \quad , \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\delta \quad \text{et} \quad \tan\delta = \frac{G''}{G'} \tag{E.3}$$

Le module de cisaillement complexe G^* est introduit à partir de G' et G'' :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \tag{E.4}$$

D'une manière analogue au module complexe, la viscosité dynamique complexe peut s'écrire :

$$\mu^*(\omega) = \mu'(\omega) - i\mu''(\omega) \tag{E.5}$$

avec μ', la partie réelle de la viscosité complexe associée au module de perte $\mu'(\omega) = G''/\omega$ et μ'', la partie imaginaire, associée au module de conservation $\mu''(\omega) = G'/\omega$.

Le module de la viscosité complexe $|\mu^*|$ est la grandeur fréquemment utilisée pour prendre en compte l'effet combiné du comportement élastique et visqueux.

Pendant l'expérience du balayage en fréquence, des cycles de déformation en cisaillement avec un pilotage sur la fréquence (par ex. f=0.01 à 100 Hz) sont imposés au matériau. Les données rhéologiques (par ex : $\tau, G', G'', |\mu^*|, \gamma$) seront alors identifiées par l'interface logicielle avec le rhéomètre, à partir de la réponse du matériau à la sollicitation.

Méthodologie du fluage-recouvrement

L'expérience de fluage-recouvrement est décrite sur la Figure E.1 et se décompose en deux parties distinctes : le fluage où une contrainte $\tau = \tau_0$ est imposée, et le recouvrement où celle-ci est relâchée $\tau = 0$. La complaisance est mesurée $J = \gamma(t)/\tau_0$ pendant ces deux phases.

Pendant le fluage ($0 < t < t_1$), la complaisance est égale à la somme des complaisances liées aux comportements visqueux et élastique du matériau :

$$J_{\text{fluage}}(t) = J_{\text{élastique}}(t) + J_{\text{visqueuse}}(t) \tag{E.6}$$

Pour un temps suffisamment long de fluage, mais avant le recouvrement à $t = t_1$, la partie élastique de la complaisance de fluage devient constante, et la complaisance totale devient linéaire, avec une pente égale à $1/\mu_0$.

$$J_{\text{fluage}}(t) = J^0_{\text{élastique}} + t/\mu_0 \tag{E.7}$$

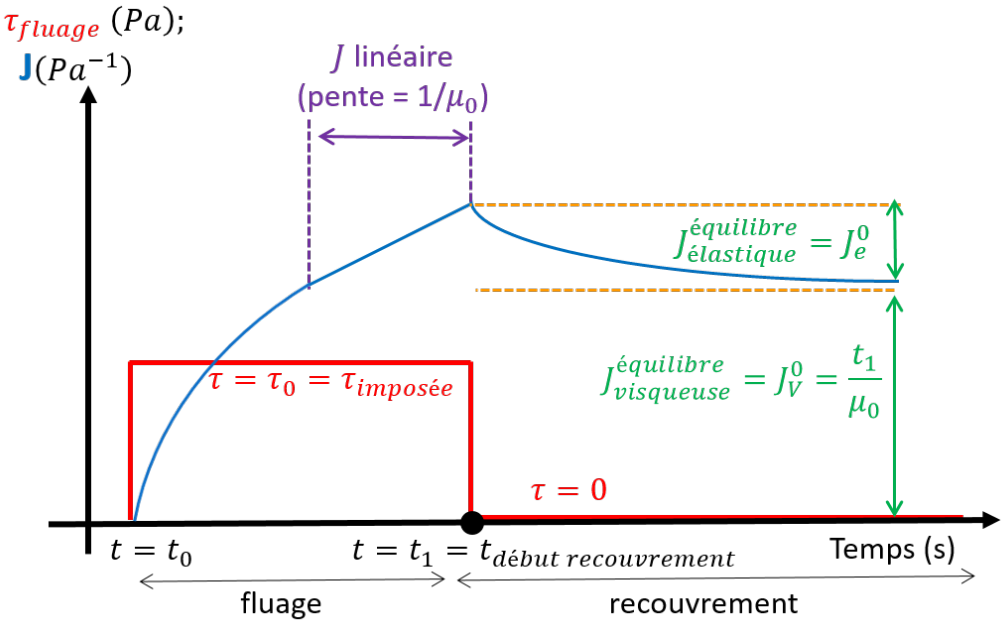


FIGURE E.1 – Méthodologie du fluage-recouvrement.

Pendant le recouvrement ($t > t_1$), la contrainte se relâche dans le matériau. La partie visqueuse de la déformation est alors totalement dissipée, la réponse du recouvrement correspond uniquement au retour élastique. La complaisance totale est donc égale à :

$$J_{\text{recouvrement}}(t > t_1) = J^0_{\text{élastique}} + \frac{t}{\mu_0} - J_{\text{fluage}}(t - t_1) \tag{E.8}$$

Lorsque le temps est suffisamment grand pour que le retour élastique soit total, la complaisance a perdu sa portion élastique d'équilibre $J^0_{\text{élastique}}$, et atteint la portion visqueuse d'équilibre $J^0_{\text{visqueuse}}$.

$$J_{\text{recouvrement}}(t \to \infty) = J^0_{\text{visqueuse}} = t_1/\mu_0 \tag{E.9}$$

A partir de ces équations, l'évolution de la portion élastique de la complaisance pendant le fluage peut être identifiée :

$$J_{\text{élastique}}(t) = J_{\text{fluage}}(t) - J_{\text{visqueuse}}(t) \tag{E.10}$$

La complaisance $J_{\text{fluage}}(t)$ est mesurée par le rhéomètre pendant l'expérience de fluage, et $J_{\text{visqueuse}}(t) = t/\mu_0$. La viscosité newtonienne est identifiée à partir de la mesure de la complaisance d'équilibre en recouvrement portion visqueuse d'équilibre

A partir de l'évolution de $J_{\text{élastique}}(t)$ et de l'identification des constantes $J^0_{\text{élastique}} = J^0_e$ et μ_0, les complaisances de conservation $J'(\omega)$ et de perte $J''(\omega)$ peuvent être calcu-

lées, pour passer du domaine des temps $J(t)$ au domaine fréquentiel $(J'(\omega), J''(\omega))$, avec les équations :

$$\begin{aligned} J'(\omega) &= J_e^0 - \omega \int_0^\infty \left(J_e^0 - J_{\text{élastique}}(t)\right) \sin(\omega t)\ dt \\ J''(\omega) &= \omega \int_0^\infty \left(J_e^0 - J_{\text{élastique}}(t)\right) \cos(\omega t)\ dt + 1/(\omega\ \mu_0) \end{aligned} \tag{E.11}$$

Les modules équivalents de conservation $G'(\omega)$ et de perte $G''(\omega)$ peuvent alors être calculés :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \frac{J'(\omega)}{J'(\omega)^2 + J''(\omega)^2} \\ G''(\omega) &= \frac{J''(\omega)}{J'(\omega)^2 + J''(\omega)^2} \end{aligned} \tag{E.12}$$

Les deux modules $(G'(\omega), G''(\omega))$ permettent ainsi de compléter la réponse rhéologique du matériau apportée par l'expérience de balayage en fréquence, mais cette fois-ci pour de plus faibles fréquences.

Résultats intermédiaires

Résultats du balayage en fréquence

Les résultats du balayage en fréquence de f=0,01 à 100 Hz sont donnés sur la Figure E.2 pour les cinq températures de 340 à 380°C.

Le principe de superposition temps-température est appliqué afin de définir l'évolution du facteur de translation a_T en fonction de la température. Le facteur de translation a_T est optimisé graphiquement pour chaque température.

Ainsi, la Figure E.3 donne les évolutions de $G' = f(a_T \times \omega)$, $G'' = f(a_T \times \omega)$, de $|\mu^*|/a_T = f(\omega)$ et de $a_T = f(T)$. La loi Arrhénius décrivant l'évolution du facteur de translation en fonction de la température est identifiée :

$$a_T(T) = K \times exp\left(\frac{E_a}{R \times T}\right) \quad \text{avec} \quad K = 1.99 \cdot 10^{-8} \text{ et } E_a = 90312\ J/(mol \cdot K) \tag{E.13}$$

Le coefficient d'ajustement de loi Arrhénius est de $R^2 = 0,98$.

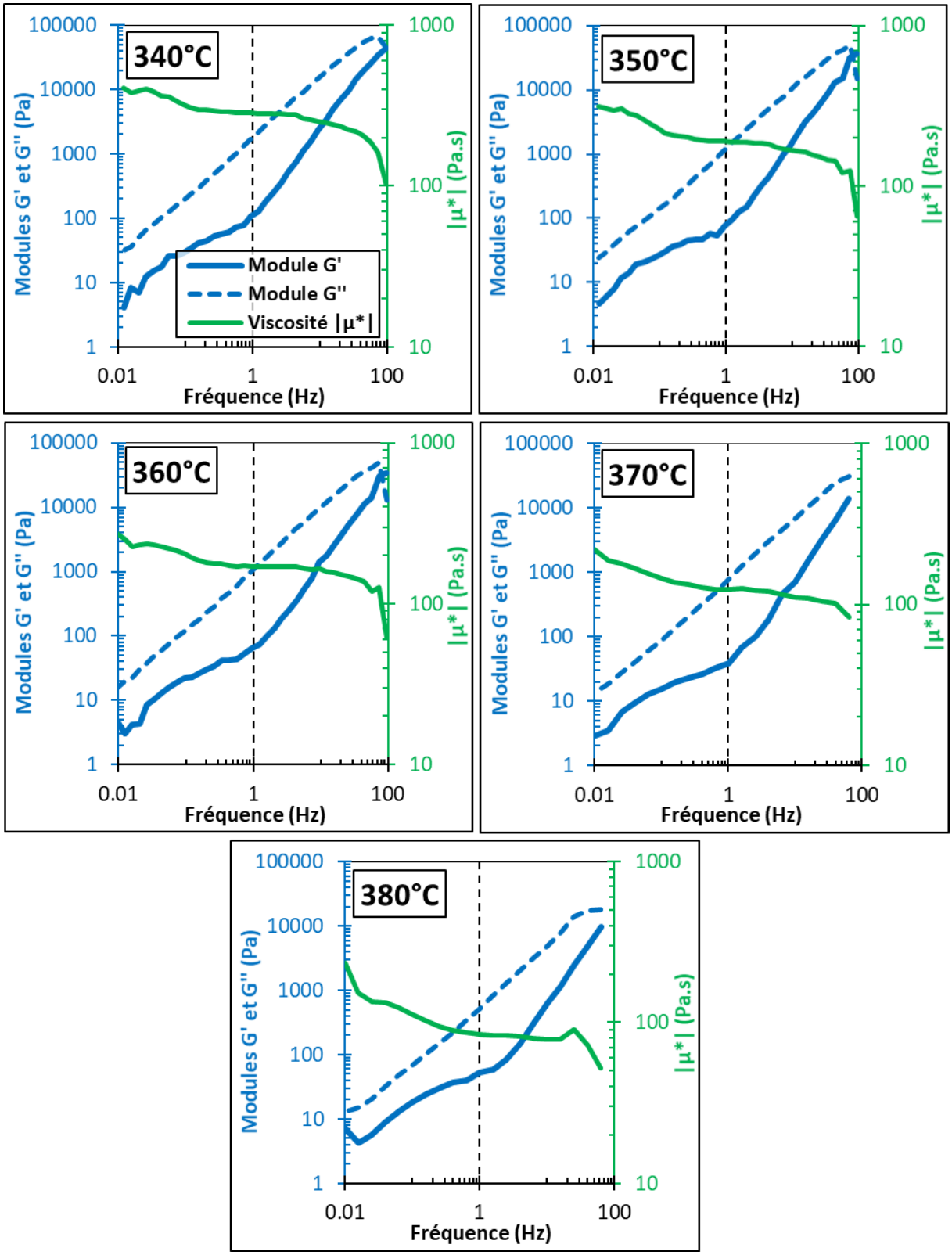


FIGURE E.2 – Résultats du balayage en fréquence, avec évolution de $G'(f)$, $G''(f)$ et $|\mu^*|$ pour cinq températures de 340 à 380°C.

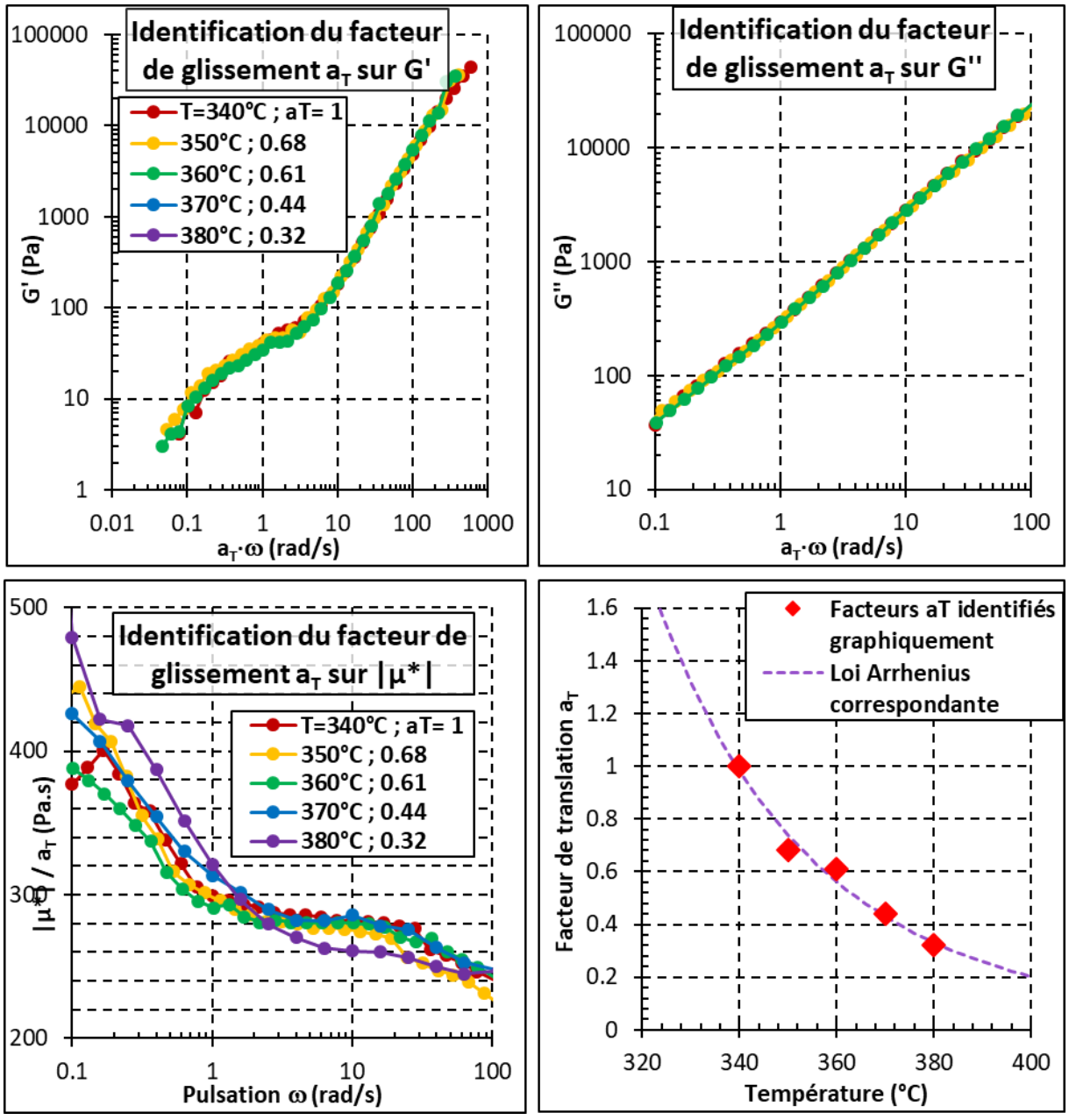


FIGURE E.3 – Utilisation du principe d'équivalence temps-température.

Diagrammes de Cole-Cole

Les diagrammes de Cole-Cole du PEKK sont donnés avec la Figure E.4. La viscosité $\mu'' = G'/\omega$ est tracée en fonction de $\mu' = G''/\omega$. À l'aide d'une équation paramétrique, un demi-cercle de centre (x_c, y_c) et de rayon R est ajusté sur les points expérimentaux. La viscosité newtonienne est identifiée par la valeur des abscisses lorsque l'ordonnée du demi-cercle est nulle, soit :

$$(\mu_0 - x_c)^2 + (0 - y_c)^2 = R^2 \tag{E.14}$$

La viscosité newtonienne est alors identifiée [29] :

$$\mu_0 = x_c + \sqrt{R^2 - y_c} \tag{E.15}$$

Les ajustements graphiques des diagrammes de Cole-Cole sur les points expérimentaux provenant de la mesure de balayage en fréquence présentés précédemment, de 340 à 380°C sont donnés sur la Figure E.4.

Les diagrammes de Cole-Cole présentent un deuxième demi-cercle. L'origine de ce phénomène n'est pas clairement identifiée, mais il pourrait s'agir de la présence de deux phases, ayant des réponses rhéologiques différentes.

Les résultats de la méthodologie Cole-Cole pour identifier la viscosité newtonienne identifiés sont donnés dans le Tableau E.1.

Température (°C)	**Viscosité newtonienne μ_0 (Pa.s)**
340	244
350	194
360	158
370	108
380	84

Tableau E.1 – Résultats de la viscosité newtonienne identifiée en fonction de la température avec la méthode Cole-Cole.

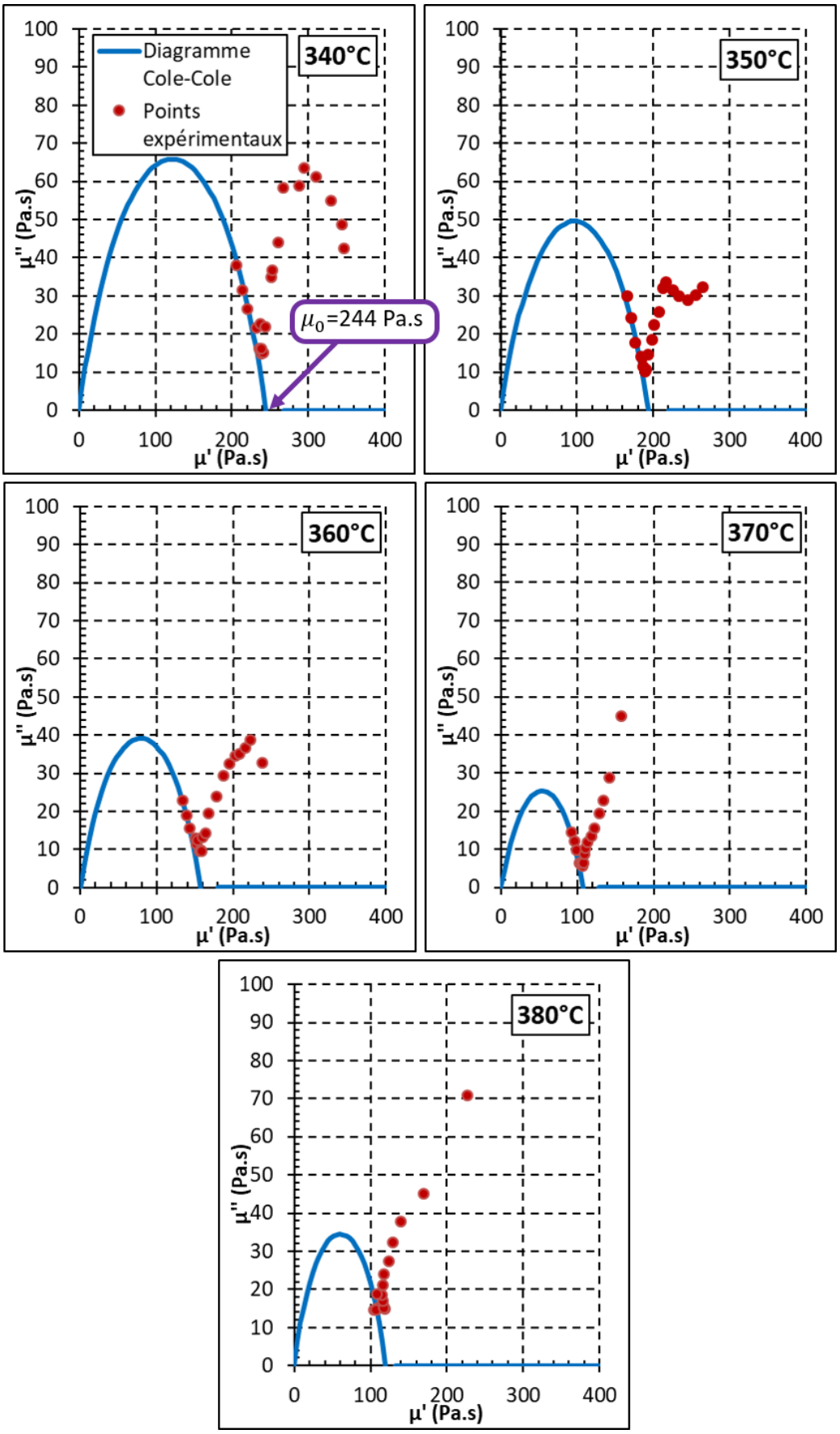


FIGURE E.4 – Diagrammes Cole-Cole de 340 à 380°C permettant d'identifier la viscosité newtonienne μ_0 en fonction de la température.

Résultats du fluage-recouvrement

L'évolution temporelle de la complaisance est calculée avec le rhéomètre, pendant le fluage ($0 < t < 50$ s) et pendant le recouvrement ($50 < t < 250$ s) avec une contrainte appliquée de τ_0=50 Pa de t=0 à 50 s. Les résultats sont donnés sur la Figure E.5.

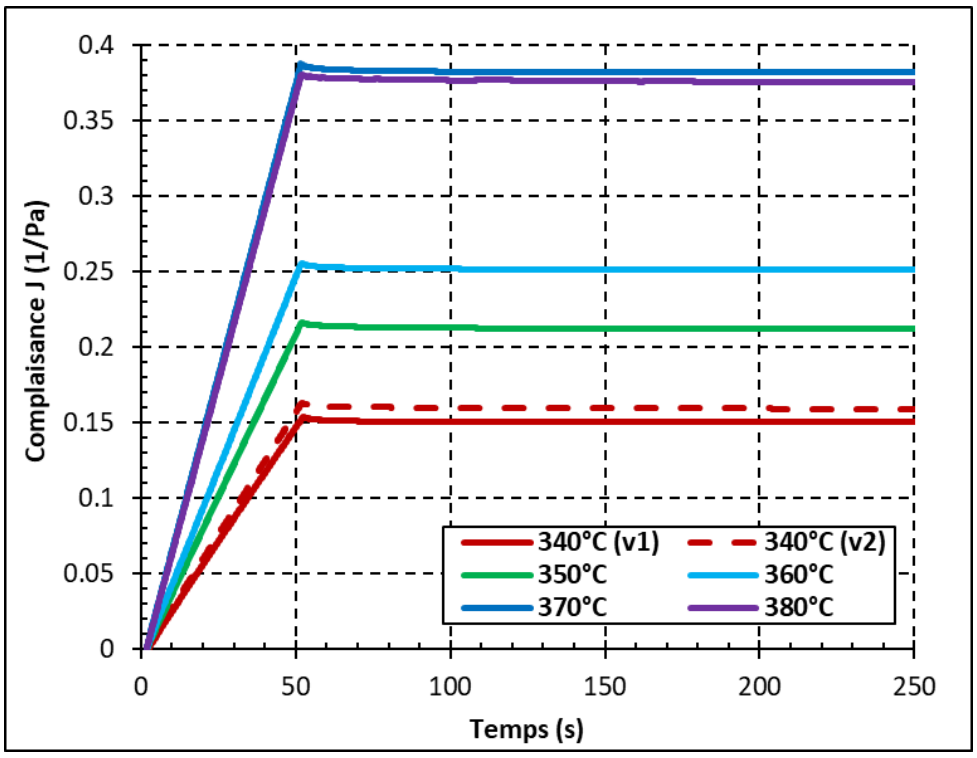


FIGURE E.5 – Résultats du fluage-recouvrement. Évolution de la complaisance J en fonction du temps, pendant le fluage (de 0 à 50 s) et le recouvrement (de 50 à 250 s).

Les échantillons ayant subit le fluage-recouvrement sont ensuite sollicités par un balayage en fréquence de ω=0,06 à 92 rad/s. Les pulsations inférieures à ω=0,06 ne peuvent pas être obtenues en raison du vieillissement rapide du polymère à ces températures. Les résultats sont présentés avec la Figure E.6 pour les cinq températures de 340 à 380°C.

Le principe de superposition temps-température est appliqué sur ces mesures, dont les résultats sont donnés sur la Figure E.7

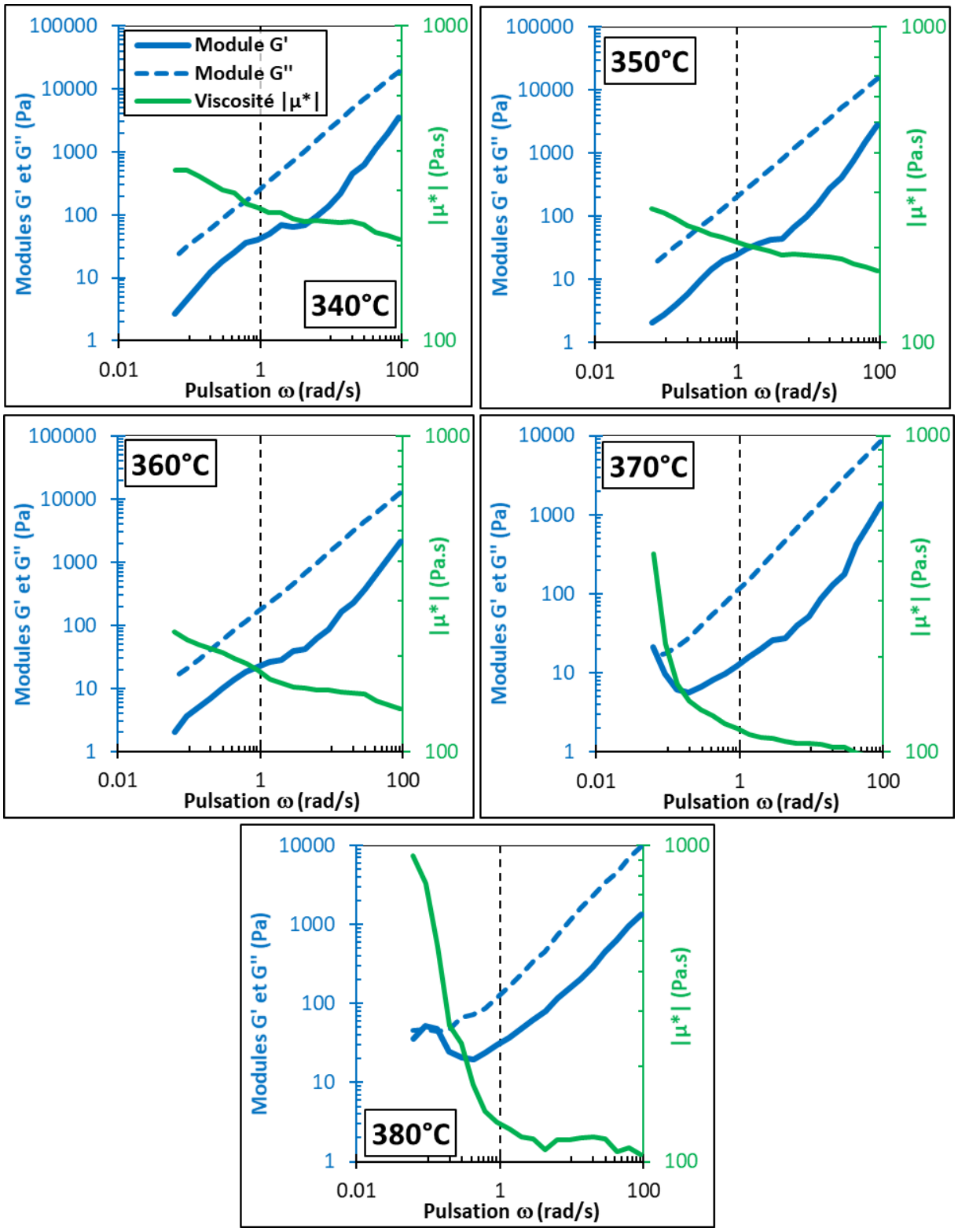


FIGURE E.6 – Balayage en fréquence sur des échantillons ayant subi le cycle de fluage-recouvrement, induisant un vieillissement du polymère.

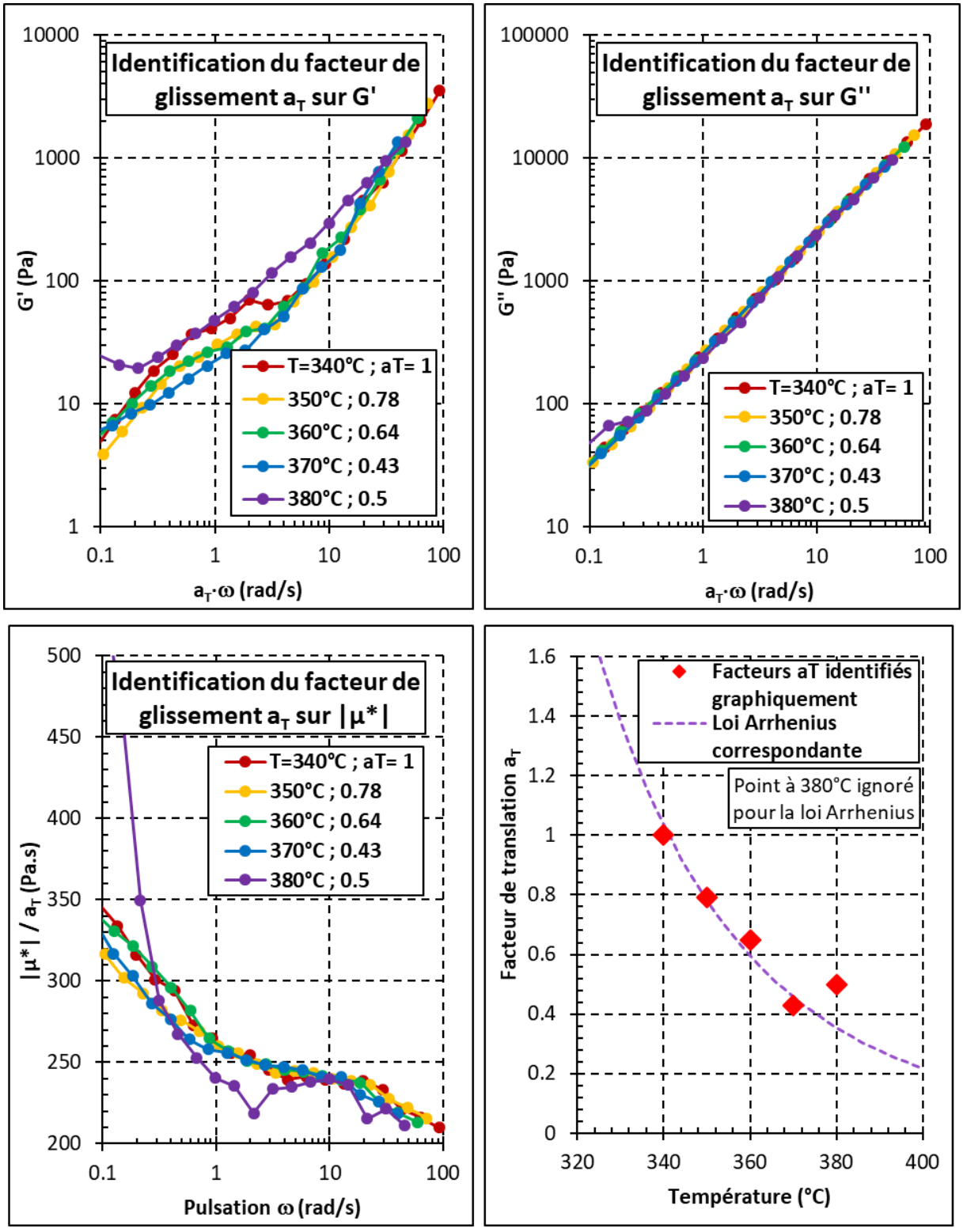


FIGURE E.7 – Principe de superposition temps-température sur les échantillons ayant subi le balayage en fréquence après le cycle de fluage-recouvrement.

Annexe F

Étude paramétrique en anisotherme sur l'adhésion - résultats intermédiaires

Les résultats intermédiaires de l'étude paramétrique sont donnés de la Figure F.1 à F.4. Pour chacun des paramètres étudiés, les évolutions des températures sont données à titre de rappel sur les graphiques de gauche. Sur les graphiques de droite sont tracées les évolutions des degrés de coalescence et de cicatrisations correspondants.

Influence du temps entre deux dépôts successifs

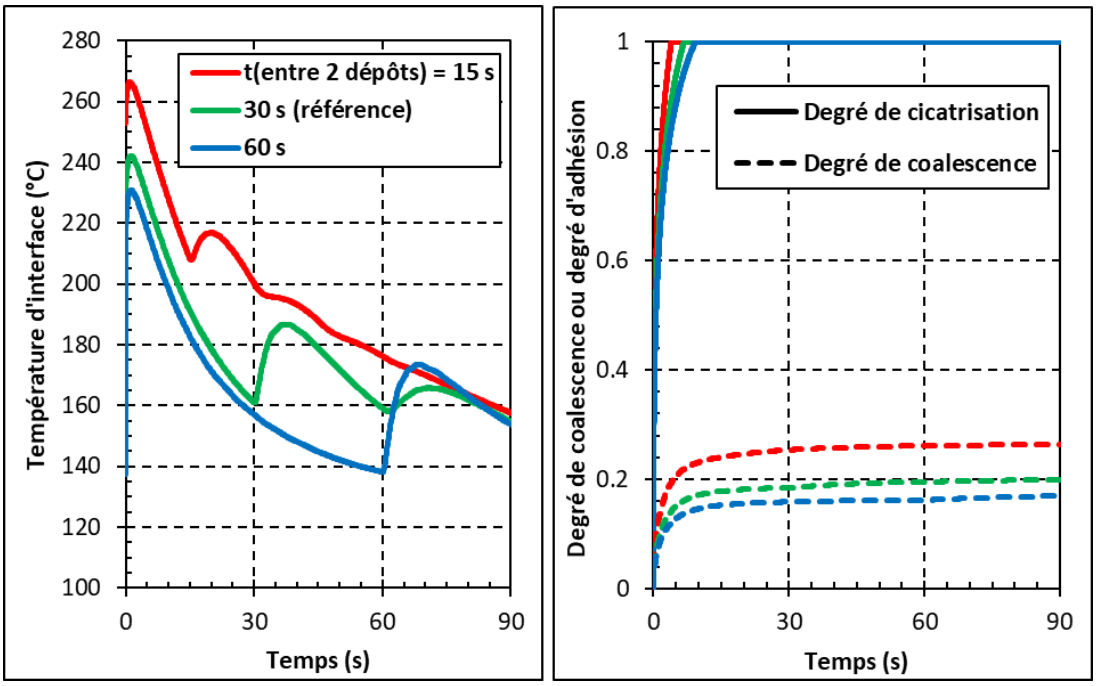


FIGURE F.1 – Pour trois temps de dépôts entre couches successives, (à gauche) évolutions temporelles de la température, et (à droite) des degrés de coalescence et de cicatrisation.

Influence de la température d'extrusion

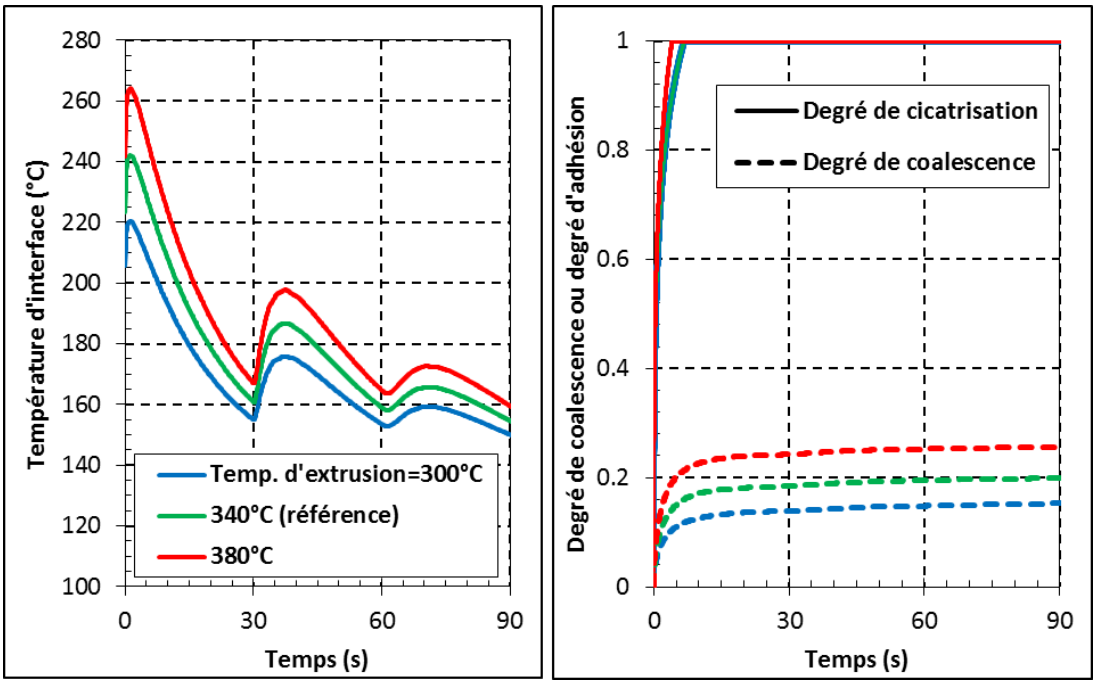


FIGURE F.2 – Pour trois températures d'extrusion, (à gauche) évolutions temporelles de la température, et (à droite) des degrés de coalescence et de cicatrisation.

Influence de la température d'environnement

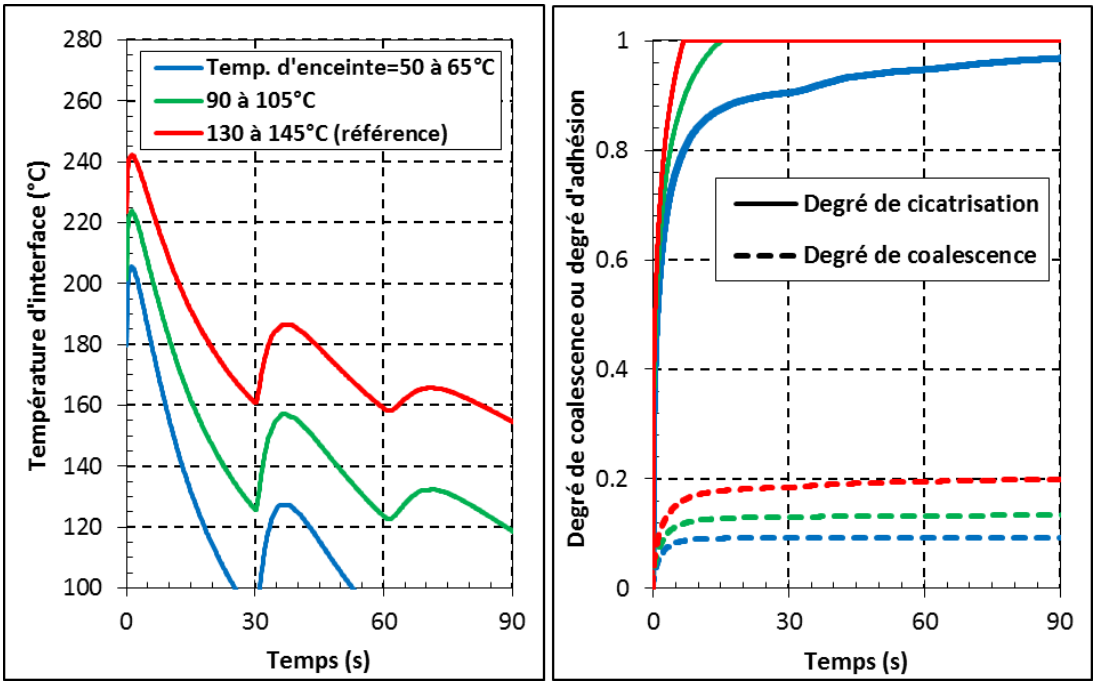


FIGURE F.3 – Pour trois températures d'environnement, (à gauche) évolutions temporelles de la température, et (à droite) des degrés de coalescence et de cicatrisation.

Influence de la morphologie du cordon

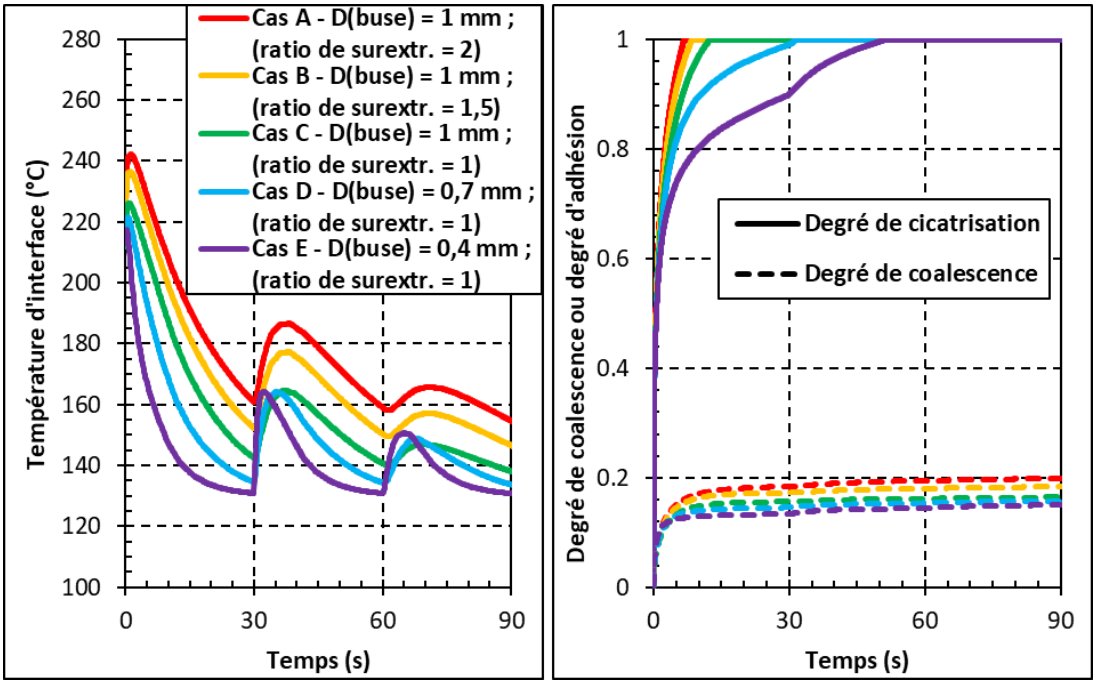


FIGURE F.4 – Pour des paramètres menant à cinq morphologies de cordons (à gauche) évolutions temporelles de la température, et (à droite) des degrés de coalescence et de cicatrisation.

UNIVERSITE BRETAGNE SCIENCES LOIRE POUR L'INGENIEUR

UNIVERSITÉ DE NANTES

Titre : Étude des transferts thermiques et de l'adhésion à l'échelle du cordon dans le procédé de fabrication additive FFF (extrusion de filament fondu).

Mots clés : thermique, adhésion, coalescence, cicatrisation, FFF, PEKK

Résumé : Le procédé de fabrication additive FFF (Fused Filament Fabrication) consiste à extruder un polymère fondu selon un chemin dont les trajectoires sont définies à partir d'une définition 3D de la pièce. L'un des inconvénients majeurs de ce procédé est la diminution des propriétés mécaniques des pièces par rapport à la fabrication conventionnelle par injection. Cette diminution des propriétés est liée d'une part à la présence de macroporosités dans la pièce et d'autre part à l'adhésion limitée entre les couches déposées. Ces deux phénomènes dépendent fortement de l'histoire thermique du polymère. Ce travail de thèse permet de prédire les conditions thermiques menant à une adhésion suffisante, pour fabriquer des pièces assez résistantes mécaniquement. Un banc instrumenté a ainsi été conçu et développé à partir d'une imprimante 3D, afin de mesurer le refroidissement, à l'échelle du cordon, de pièces imprimées en PEKK. En parallèle, la thermique du procédé a été simulée à l'aide d'un modèle, validé avec les données expérimentales apportées par le banc. L'adhésion a également été modélisée en décrivant les phénomènes de coalescence et de cicatrisation d'interface. Les propriétés physiques nécessaires aux modèles ont été caractérisées avec la prise en compte de leurs thermodépendances. Une étude paramétrique a donc permis de quantifier l'influence de chaque paramètre sur la thermique du polymère, ainsi que sur l'adhésion intercouche, participant ainsi à la définition de la fenêtre procédé.

Title : Heat transfer and adhesion study at the filament scale in the FFF (Fused Filament Fabrication) additive manufacturing process.

Keywords : heat transfer, adhesion, coalescence, healing, FFF, PEKK

Abstract : The FFF (Fused Filament Fabrication) additive manufacturing process consists in extruding a molten polymer along a path with trajectories defined from a 3D definition of the part. One of the major drawbacks of this process is the reduction of the mechanical properties of the parts compared to conventional manufacturing by injection. On the one hand, this reduction of properties is linked to the presence of macroporosities in the part and, on the other hand, to the limited adhesion between the deposited layers. These two phenomena strongly depend on the thermal history of the polymer. This thesis work gives the prediction of the thermal conditions leading to sufficient adhesion, to manufacture parts that are mechanically strong enough. An instrumented bench was developed from a 3D printer in order to measure the cooling, at the filament scale, of the parts printed in PEKK material. In parallel, heat transfer of the FFF process were simulated using a model, validated with the experimental data provided by the bench. The adhesion was also modeled by describing the phenomena of coalescence and interface healing. The physical properties necessary for the models were characterized with the consideration of their thermodependencies. A parametric study was therefore performed in order to quantify the influence of each parameter on the temperature of the polymer, as well as on the interlayer adhesion, thus participating in the definition of the process window.