

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES

ECOLE DOCTORALE N° 602

*Sciences pour l'Ingénieur*

Spécialité : *Energétique-Thermique-Combustion*

Par

**Julien AVENET**

**Assemblage par fusion de composites à matrice thermoplastique :**  
Caractérisation expérimentale et modélisation de la cinétique d'auto-adhésion hors équilibre

Thèse présentée et soutenue à l'Université de Nantes, le 07 Octobre 2021

Unité de recherche : Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes (LTeN), UMR 6607  
IRT Jules Verne

## Rapporteuses :

France Chabert  
Martine Dubé

Maître de conférence, HDR, ENIT – INPT, Université de Toulouse  
Professeure, Ecole de Technologie Supérieure, Montréal, Québec, Canada

## Composition du Jury :

Examineurs :

Erwan Verron  
Olivier De Almeida  
Henri Perrin

Professeur, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes  
Maître-assistant, ICA, IMT Mines Albi, Université de Toulouse  
Docteur, Luxembourg Institute of Science and Technology

Directeur de thèse :  
Co-directeur de thèse :  
Co-encadrant de thèse :

Steven Le Corre  
Jean-Luc Bailleul  
Arthur Levy

Professeur, LTeN, Université de Nantes  
Professeur, LTeN, Université de Nantes  
Maître de conférences, LTeN, Université de Nantes

**Référent en entreprise :** Benjamin Masseteau Ingénieur de recherche, IRT Jules Verne



# Remerciements

Une de mes conclusions de ces trois années c'est qu'une thèse n'est certainement pas linéaire (encore moins en temps de pandémie). Ainsi, au-delà de l'aspect scientifique, ce voyage nous en apprend énormément - peut-être même plus - sur nous-mêmes de part l'aspect pluridisciplinaire de la thèse en elle-même, mais également grâce aux nombreuses personnes dont on est amené à croiser le chemin. Je remercie d'ailleurs par avance toutes les personnes que j'oublierais peut-être au cours des prochaines lignes et qui ont, de près ou de loin, contribué à l'aboutissement de ce travail.

Mes premiers remerciements vont à ceux qui ont dirigé et encadré ces travaux et qui ont fait preuve d'une confiance sans faille envers mon travail. Tout d'abord à Steven Le Corre qui a su, grâce à son énergie et sa passion, me pousser hors de ma zone de confort. À Jean-Luc Bailleul pour la pertinence de ses commentaires et ses conseils qui m'ont permis d'avoir une vision bien plus globale de mes travaux. À Arthur Levy, pour son enthousiasme à toute épreuve et qui s'est montré si patient face à mes incompréhensions devant les aspects numériques. Merci à tous les trois de m'avoir poussé dans mes retranchements, de m'avoir si bien accompagné et remotivé pendant les périodes de creux. Ce fût un plaisir de travailler avec vous tous.

J'exprime ma gratitude à Mesdames France Chabert et Martine Dubé, qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteuses de ce manuscrit et d'évaluer mes travaux, à Monsieur Erwan Verron d'avoir présidé ce jury, ainsi qu'à Messieurs Olivier De Almeida et Henri Perrin pour leurs participations à ce jury. Merci de l'intérêt que vous avez manifesté pour ce travail et pour les discussions engagées durant la soutenance.

Je tiens également à remercier l'IRT Jules Verne pour avoir financé ce projet de thèse, et en particulier Philippe Le Bot et Yannick Amosse, qui se sont succédés à la tête de l'équipe *Procédés Matériaux Composites*. Merci à Benjamin Masseteau de m'avoir également encadré et d'avoir apporté une vision industrielle à mes travaux.

Un grand merci à Cathy Castelain, directrice du LTeN, pour m'avoir si bien accueilli au laboratoire pendant ces trois années. Je salue votre patience face à toutes les contraintes administratives pour que ma soutenance (et surtout mon pot) se déroule au mieux, compte tenu des directives sanitaires.

Mes remerciements vont ensuite à l'ensemble de mes collègues du LTeN, en particulier Amandine et Michèle-Anne pour leur disponibilité au quotidien ainsi que pour tous les efforts qu'elles mettent en œuvre pour s'assurer du bon déroulement de notre passage au labora-

toire. Un grand merci à Nathalie, pour ta bienveillance et pour t'être montrée si patiente face à mes problèmes informatiques, généralement résolus en quelques secondes. Sans oublier Nicolas et Jérôme sans qui mes merveilleuses manips n'auraient jamais vu le jour, merci de m'avoir épaulé tout au long de cette thèse sur les aspects techniques et humains (et d'avoir participé à l'entretien de ma voiture). Merci à Julien d'avoir accepté de m'aider sur la partie automatisé ainsi qu'aux autres membres du SEF, Arnaud, Christophe et Gwen, qui ont toujours su se rendre disponibles.

J'adresse ma sincère gratitude à celles et ceux qui, grâce à ces moments au quotidien, ont rendu les jours difficiles beaucoup plus supportables. Tout d'abord, à Ketaki et Rafic ce fut un plaisir de partager le bureau avec vous, je m'excuse d'avoir parfois râlé dans mon coin contre la lenteur de mon ordi. Merci à toutes les personnes qui ont animé les déjeuners autour des mots fléchés notamment et tous les autres jeux de devinettes. A Rima, merci beaucoup d'avoir toujours été présente, je te souhaite plein de courage pour la fin de ta thèse. C'était toujours un plaisir de procrastiner en discutant de tes résultats, de mécanique mais surtout de notre passion pour les plantes. Juliana, à toi aussi merci d'avoir été toi jusqu'au bout, de m'avoir fait rire et soutenu même de loin durant la dernière année. Merci également à Théo de m'avoir tant aidé sur la partie radiative et d'avoir répondu présent à chaque fois pour déboguer mon Matlab. Pierre, Arthur, Enrique et Luc, merci pour les discussions scientifiques ainsi que pour votre aide. J'adresse tout mon courage, enfin, à celles et ceux qui sont sur la dernière ligne droite, qui rédigent ou sont sur le point de soutenir, ainsi qu'aux nouveaux arrivants.

Vincent, Maxime et Violaine je vous remercie, tout d'abord pour les échanges que l'on a pu avoir sur les aspects scientifiques et techniques de mes travaux, ce fut précieux. Je suis également très heureux et impatient de vous rejoindre pour les prochains mois, merci de m'accorder votre confiance.

Il y a des ami.es qui, même éloigné.es géographiquement, font preuve d'un soutien incroyable. Je pense également à toutes et tous les doctorant.es qui ont formé une communauté soudée au cours du premier confinement et qui perdure encore aujourd'hui. Merci tout d'abord à Mathilde, pour toutes tes idées et les initiatives que tu prends pour la visibilité du doctorat. Merci, surtout, à celles et ceux avec qui j'ai partagé l'intensité de la rédaction et de la soutenance. La team rush final c'est pour vous : (Dr.) Catherine, Isa, Clémentine, Muriel, Malina, Thomas, Olivia, Barnabé, Marie, Marine, Camille, Charlotte, (Dr.) Pauline, Inès, Loren, Hélène, Marie, Guillaume. Vous êtes merveilleuses et merveilleux, les derniers mois auraient sans doute été plus compliqués sans vous et j'ai tellement hâte de vous voir devenir de magnifiques docteur.es! Merci beaucoup également à Lucie et Clémence!

Pour finir, un énorme merci à mes parents, Olivier et Claudie, pour avoir fait preuve d'un soutien indéfectible et pour tout ce que vous avez pu faire pour moi, sans oublier Damien, mon frère, et Océane. Mes derniers remerciements vont à celui qui m'a soutenu depuis bien avant mon choix de déménager à Nantes pour mener à bien cette thèse et qui continue aujourd'hui. Merci Clément pour tout le bonheur que tu m'apportes au quotidien et pour avoir compensé mon stress des dernières semaines.

Julien

# Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Nomenclature	ix
Contributions	xiii
Introduction générale	1
<b>I Le soudage des composites à matrice thermoplastique</b>	<b>7</b>
I.1 Le soudage et l'adhésion des composites thermoplastiques semi-cristallins . .	8
I.1.1 Les différents procédés de soudage . . . . .	9
I.1.2 Les procédés de consolidation en continu . . . . .	11
I.1.3 Bilan . . . . .	12
I.2 Dynamique des chaînes macromoléculaires . . . . .	13
I.2.1 Statistique des chaînes . . . . .	13
I.2.2 Modèle de Rouse . . . . .	14
I.2.3 Théorie de la reptation . . . . .	15
I.2.4 La visco-élasticité linéaire . . . . .	18
I.3 La cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins . . . . .	21
I.3.1 Les thermoplastiques amorphes et semi-cristallins . . . . .	21
I.3.2 Germination et croissance de la phase cristalline . . . . .	23
I.3.3 Cinétiques de cristallisation . . . . .	27
I.3.3.1 Modèle isotherme . . . . .	29
I.3.3.2 Modèles anisothermes . . . . .	30
I.3.3.3 La cristallisation secondaire . . . . .	31
I.3.4 La cristallisation dans les composites . . . . .	32
I.4 Mécanique de la rupture des polymères . . . . .	33
I.4.1 Mécanique de la rupture élastique linéaire . . . . .	33
I.4.2 Approche énergétique . . . . .	34
I.4.2.1 Équilibre énergétique au cours de la fissuration . . . . .	34
I.4.2.2 La théorie de Griffith . . . . .	35
I.4.2.3 Approche locale directe . . . . .	36
I.4.2.4 Relations entre G et K . . . . .	37
I.4.3 Limitations de l'élasticité linéaire - Étendue au domaine plastique . .	37

I.4.4	Mécanique de la rupture appliquée à l'adhésion des polymères . . . . .	38
I.4.4.1	Mécanismes de rupture des polymères . . . . .	38
I.4.4.2	L'extraction des chaînes . . . . .	39
I.4.4.3	La scission des chaînes . . . . .	40
I.4.4.4	Les craquelures . . . . .	41
I.4.4.5	Transitions entre les différents mécanismes de rupture . . . . .	42
I.4.5	Techniques expérimentales de caractérisation de l'adhésion . . . . .	42
I.5	Mécanismes impliqués lors de l'adhésion de substrats thermoplastiques . . . . .	46
I.5.1	Mécanismes d'adhésion . . . . .	46
I.5.1.1	Contact intime à l'interface . . . . .	47
I.5.1.2	Interdiffusion des chaînes et cicatrisation de l'interface . . . . .	50
I.5.1.3	Couplage contact intime - cicatrisation . . . . .	56
I.5.2	Cas particulier de l'auto-adhésion de polymères semi-cristallins . . . . .	57
I.5.3	Orientation des plis dans le cas des composites stratifiés . . . . .	61
I.6	Bilan de l'état de l'art et positionnement de la thèse . . . . .	62
 <b>II Caractérisation expérimentale des propriétés thermiques du composite PEKK-Carbone</b>		<b>65</b>
II.1	Le Poly-éther-cétone-cétone et le composite PEKK-Carbone . . . . .	67
II.1.1	Caractéristiques générales . . . . .	67
II.1.1.1	PAEK : Des polymères hautes performances . . . . .	67
II.1.1.2	Le PEKK KEPSTAN® . . . . .	67
II.1.2	Cristallisation . . . . .	68
II.1.2.1	Cristallisation de la matrice PEKK . . . . .	68
II.1.2.2	Cristallisation du composite PEKK-Carbone . . . . .	69
II.1.2.3	Influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques . . . . .	70
II.1.3	Dégradation thermique . . . . .	71
II.2	Matériau de l'étude . . . . .	74
II.3	Caractérisation expérimentale des propriétés thermiques du matériau d'étude	76
II.3.1	Masse volumique . . . . .	76
II.3.2	Conductivité thermique . . . . .	82
II.3.3	Capacité calorifique . . . . .	86
II.3.4	Dégradation thermique . . . . .	87
II.4	Caractérisation expérimentale de la cinétique de cristallisation . . . . .	88
II.4.1	Dispositif de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) . . . . .	88
II.4.2	Cinétique de cristallisation isotherme . . . . .	89
II.4.2.1	Protocole expérimental . . . . .	89
II.4.2.2	Identification de la cinétique isotherme . . . . .	89
II.4.2.3	Analyse de la fusion . . . . .	93
II.4.2.4	Comparaison entre la matrice et le composite . . . . .	93
II.4.3	Cinétique de cristallisation anisotherme . . . . .	95
II.4.4	Impacts sur le procédé de soudage . . . . .	98
II.5	Conclusion partielle . . . . .	99

<b>III Développement d'un protocole expérimental de soudage en condition isotherme</b>	<b>101</b>
III.1 Développement d'un banc expérimental de soudage . . . . .	103
III.1.1 Contexte et historique des études sur l'adhésion au LTeN . . . . .	103
III.1.2 Présentation du dispositif de soudage TACOMA . . . . .	104
III.1.2.1 Présentation générale . . . . .	104
III.1.2.2 Pilotage et chaîne d'acquisition . . . . .	105
III.1.3 Préparation des échantillons . . . . .	108
III.2 Validation expérimentale thermique du dispositif . . . . .	111
III.2.1 Confinement thermique . . . . .	111
III.2.2 Évolution expérimentale des températures lors d'un essai de soudage	112
III.2.3 Définition du protocole expérimental de soudage . . . . .	112
III.3 Validation numérique de la thermique du dispositif . . . . .	114
III.3.1 Géométrie . . . . .	115
III.3.1.1 Essai préliminaire . . . . .	115
III.3.1.2 Simplification de la géométrie . . . . .	117
III.3.1.3 Influence du maillage . . . . .	117
III.3.2 Construction du modèle thermique . . . . .	118
III.3.3 Résultats numériques de la thermique du banc TACOMA . . . . .	123
III.3.4 Analyse de sensibilité . . . . .	125
III.4 Essais préliminaires de soudage . . . . .	126
III.4.1 Premiers résultats et observation des échantillons . . . . .	127
III.4.2 Caractérisation de la santé matière post-soudage . . . . .	128
III.4.3 Améliorations du banc de soudage et validation du protocole . . . . .	130
III.5 Caractérisation mécanique de l'assemblage soudé . . . . .	131
III.5.1 Le test d'ouverture en mode I - Double Cantilever Beam . . . . .	131
III.5.2 Principe de la mesure de l'énergie d'adhésion . . . . .	132
III.5.3 Validation expérimentale de l'énergie d'amorçage de la fissure . . . . .	134
III.5.4 Premiers résultats de suivi de fissure in-situ . . . . .	136
III.6 Conclusion partielle . . . . .	137
<b>IV Caractérisation expérimentale thermo-cinétique de l'adhésion en conditions isothermes</b>	<b>139</b>
IV.1 Identification de la cinétique de cicatrisation du composite . . . . .	141
IV.1.1 Protocole et matrice d'essais . . . . .	141
IV.1.2 Évolution expérimentale de l'adhésion en conditions isothermes . . . . .	142
IV.1.2.1 Identification des différents régimes d'adhésion . . . . .	142
IV.1.2.2 Identification de $G_{IC,\infty}$ . . . . .	147
IV.1.2.3 Validation expérimentale de la valeur de $G_{IC,\infty}$ . . . . .	147
IV.1.3 Identification de la cinétique de cicatrisation . . . . .	148
IV.2 Corrélation entre adhésion et rhéologie . . . . .	149
IV.2.1 Rhéologie oscillatoire du polymère . . . . .	151
IV.2.1.1 Préparation des échantillons . . . . .	151
IV.2.1.2 Domaine de viscoélasticité linéaire . . . . .	151
IV.2.1.3 Effet du vieillissement sur les propriétés rhéologiques . . . . .	151

IV.2.2	Caractérisation des temps de relaxation rhéologique du polymère . . .	153
IV.2.2.1	Balayage en fréquence . . . . .	154
IV.2.2.2	Fluage - Recouvrement . . . . .	155
IV.2.2.3	Évolution des temps de relaxation en fonction du vieillissement thermique et corrélation avec l'adhésion . . . . .	158
IV.2.3	Essai de vieillissement thermique du composite . . . . .	159
IV.2.4	Conclusions - Impact du vieillissement sur l'adhésion . . . . .	162
IV.3	Effets de la pression de contact lors du soudage . . . . .	162
IV.3.1	Influence de la pression sur l'établissement du contact intime . . . . .	163
IV.3.2	Influence de la pression sur la cinétique de cicatrisation . . . . .	164
IV.3.3	Identification du temps d'établissement du contact intime . . . . .	165
IV.4	Impact de la cristallisation sur la cinétique de cicatrisation . . . . .	168
IV.4.1	Essais de soudage en surfusion - Protocole expérimental . . . . .	168
IV.4.2	Résultats en termes d'adhésion . . . . .	169
IV.4.3	Caractérisation de la cristallinité des échantillons . . . . .	172
IV.4.3.1	Diminution de l'énergie d'adhésion $G_{IC,\infty}$ . . . . .	172
IV.4.3.2	Accélération apparente de la cinétique de cicatrisation . . .	175
IV.4.4	Conclusions - Impact de la cristallisation sur le procédé de soudage .	177
IV.5	Conclusion partielle . . . . .	178
<b>V</b>	<b>Étude expérimentale de l'adhésion hors-équilibre</b>	<b>179</b>
V.1	Développement du dispositif de soudage hors-équilibre : TARAMA . . . . .	181
V.1.1	Objectif du dispositif . . . . .	181
V.1.2	Description du banc de soudage TARAMA . . . . .	181
V.2	Caractérisation expérimentale thermique du procédé de soudage radiatif . . .	183
V.2.1	Protocole et montages expérimentaux . . . . .	183
V.2.1.1	Instrumentation des éprouvettes . . . . .	183
V.2.1.2	Configurations de positionnement de chauffelette . . . . .	183
V.2.2	Homogénéité thermique du chauffage . . . . .	184
V.2.3	Bilan sur l'homogénéité thermique du dispositif . . . . .	187
V.3	Modélisation thermique de TARAMA . . . . .	188
V.3.1	Rappels sur les transferts thermiques radiatifs . . . . .	188
V.3.1.1	Flux thermique radiatif . . . . .	188
V.3.1.2	Facteur de forme . . . . .	189
V.3.1.3	Échanges radiatifs entre surfaces en environnement clos . . .	190
V.3.2	Détermination du facteur de forme dans le dispositif TARAMA . . .	191
V.3.3	Analyse des transferts convectifs . . . . .	195
V.3.4	Géométrie et conditions aux limites . . . . .	198
V.3.5	Comparaison et validation du modèle thermique . . . . .	200
V.4	Résultats expérimentaux en termes d'adhésion . . . . .	202
V.4.1	Influence du temps de chauffage radiatif . . . . .	202
V.4.1.1	Essais instrumentés . . . . .	202
V.4.1.2	Déconsolidation du composite . . . . .	204
V.4.2	Influence de la puissance de chauffage . . . . .	207
V.4.3	Influence du temps de contact . . . . .	208

V.4.4	Influence du temps de transfert . . . . .	209
V.5	Conclusion partielle . . . . .	212
<b>Conclusion générale et perspectives</b>		<b>215</b>
<b>Annexes</b>		<b>223</b>
A	Mesure in situ de la longueur de fissure au cours de l'essai mécanique . . . . .	223
B	Analyse de sensibilité du modèle thermique de TARAMA . . . . .	226
<b>Références bibliographiques</b>		<b>229</b>



# Nomenclature

## Lettres latines

Symbole	Description	Unité
$a$	Longueur de fissure	m
$a_0$	Longueur de fissure initiale	m
$b$	Largeur de l'éprouvette	m
$C$	Complaisance mécanique	Pa <sup>-1</sup>
$C_p$	Chaleur spécifique	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$C_\infty$	Rapport de Flory	-
$CTE$	Coefficient de dilatation thermique	K <sup>-1</sup>
$D_a$	Degré d'adhésion	-
$D_{ic}$	Degré de contact intime	-
$D_{ic,0}$	Degré de contact intime initial	-
$D_G$	Degré de dégradation	-
$D_h$	Degré de cicatrisation	-
$D_{h,min}$	Degré de cicatrisation minimal	-
$D_N$	Coefficient de diffusion d'une chaîne	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$D_s$	Coefficient d'auto-diffusion	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$E$	Module de Young	Pa
$E_a$	Énergie d'activation	kg.mol <sup>-1</sup>
$E_i$	Émittance d'une surface $A_i$	W.m <sup>-2</sup>
$F$	Facteur de correction de grands déplacements (DCB)	-
$F_g$	Coefficient de tranmission (TARAMA)	-
$F_{ij}$	Facteur de forme entre deux surfaces $A_i$ et $A_j$	-
$g$	Accélération de la pesanteur	m.s <sup>-2</sup>
$G$	Taux de restitution d'énergie	kJ.mol <sup>-1</sup>
$G'$	Module élastique	Pa
$G''$	Module de perte	Pa
$G_C$	Taux de restitution d'énergie critique	kJ.mol <sup>-1</sup>
$G_g$	Vitesse de croissance des sphérolites	m. <sup>-1</sup>
$G_{IC}$	Taux de restitution d'énergie critique en mode I	kJ.mol <sup>-1</sup>
$G_{IC,amorce}$	$G_{IC}$ en amorce de fissure	kJ.mol <sup>-1</sup>
$G_{IC,amorphe}$	$G_{IC}$ d'une interface amorphe	kJ.mol <sup>-1</sup>
$G_{IC,crist}$	$G_{IC}$ d'une interface cristallisée	kJ.mol <sup>-1</sup>

$G_{IC,prop}$	$G_{IC}$ en propagation de fissure	$\text{kJ.mol}^{-1}$
$G_r$	Nombre de Grashof	-
$h$	Épaisseur	m
$h_0$	Épaisseur initiale	m
$h_{air}$	Coefficient d'échanges convectifs avec l'air environnant	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$h_{chauffe}$	Coefficient d'échanges convectifs pendant la phase de chauffage radiatif (TARAMA)	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$h_{prechauffe}$	Coefficient d'échanges convectifs pendant la phase de pré-chauffage (TARAMA)	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$I$	Moment d'inertie du matériau	$\text{kg.m}^{-2}$
$J$	Complaisance rhéologique	$\text{Pa}^{-1}$
$J_e^0$	Limite de complaisance élastique	$\text{Pa}^{-1}$
$J_i$	Radiosité d'une surface $A_i$	$\text{W.m}^{-2}$
$K$	Facteur d'intensité des contraintes	$\text{Pa/m}^{1/2}$
$K_{Av}$	Fonction d'Avrami	$\text{s}^{-n}$
$k_B$	Constante de Boltzmann	$1,38.10^{-23} \text{J.K}^{-1}$
$K_{Nak}$	Fonction de Nakamura	$\text{s}^{-1}$
$K_{Oz}$	Fonction d'Ozawa	$(\text{s/K})^{-n}$
$l_0$	Longueur d'un segment d'une chaîne idéale	m
$l_b$	Longueur de Khun	m
$M_0$	Masse molaire d'un monomère	$\text{g.mol}^{-1}$
$M_c$	Masse molaire critique	$\text{g.mol}^{-1}$
$M_e$	Masse molaire entre deux enchevêtrements	$\text{g.mol}^{-1}$
$n$	Coefficient d'Avrami	-
$N_0$	Nombre de motifs monomères d'une chaîne idéale	-
$\tilde{N}$	Nombre de monomères d'une chaîne réelle	-
$N_u$	Nombre de Nusselt	-
$P$	Force	N
$P_c$	Force critique pour la propagation de fissure	N
$P_{chauff}$	Puissance électrique imposée à la chaufferette	W
$P_r$	Nombre de Prandtl	-
$Q_v$	Terme source volumique	-
$R$	Constante des gaz parfaits	$8,314 \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$R_0$	Distance bout à bout	m
$R_a$	Nombre de Rayleigh	-
$R_c$	Paramètre de rugosité	-
$R_g$	Rayon de giration	m
$R_i$	Résistance thermique d'une surface $A_i$	$\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$
$R_{ij}$	Résistance thermique entre deux surfaces $A_i$ et $A_j$	$\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$
$RTC$	Résistance thermique de contact	$\text{K.m}^2.\text{W}^{-1}$
$S$	Sensibilité	-
$S^*$	Sensibilité réduite	-
$t_{ic}$	Temps d'établissement du contact intime	s
$t_{rep}$	Temps de reptation	s
$t_w$	Temps de soudage	s

---

$t_{w,\infty}$	Temps de soudage - Interface cicatrisée à 100%	s
$T$	Température	K
$T_c$	Température de cristallisation	K
$T_{cc}$	Température de cristallisation froide	K
$T_f$	Température de fusion	K
$T_f^0$	Température de fusion thermodynamique	K
$T_g$	Température de transition vitreuse	K
$V_f$	Fraction volumique de fibres dans le composite	-

## Lettres grecques

Symbole	Description	Unité
$\alpha$	Cristallinité relative	-
$\alpha_e$	Cristallinité relative étendue	-
$\alpha_1$	Cristallinité relative primaire	-
$\alpha_2$	Cristallinité relative secondaire	-
$\alpha_{\lambda,T}$	Absorptivité	-
$\beta$	Dilatation thermique	K <sup>-1</sup>
$\dot{\gamma}$	Vitesse de déformation	s <sup>-1</sup>
$\delta$	Déplacement	m
$\Delta G$	Enthalpie libre du fondu	J.g <sup>-1</sup>
$\Delta H_c$	Enthalpie de cristallisation	J.g <sup>-1</sup>
$\Delta H_{cc}$	Enthalpie de cristallisation froide	J.g <sup>-1</sup>
$\Delta H_f$	Enthalpie de fusion	J.g <sup>-1</sup>
$\Delta T$	Degré de surfusion	K
$\varepsilon_i$	Émissivité d'une surface $A_i$	-
$\varepsilon_{33}$	Déformation dans l'épaisseur	-
$\eta$	Viscosité	Pa.s
$\eta_0$	Viscosité newtonienne	Pa.s
$\lambda_L$	Conductivité longitudinale du composite [0°/90°]	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\lambda_P$	Conductivité plane du composite [0°/90°]	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\lambda_r$	Temps de relaxation rhéologique	s
$\lambda_\omega$	Temps de relaxation terminal	s
$\lambda_{x,z}$	Conductivités transverses du composite [0°/90°]	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\mu$	Viscosité dynamique	kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
$\nu$	Coefficient de Poisson	-
$\xi$	Coefficient de friction entre macromolécules	-
$\rho$	Masse volumique	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_{\lambda,T}$	Réfectivité	-
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann	5,67.10 <sup>-8</sup> J.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .K <sup>-4</sup>
$\sigma$	Contrainte à rupture	Pa
$\sigma_\infty$	Contrainte à rupture maximale	Pa
$\sigma_{yy}$	Contrainte normale au plan de fissure	Pa

## Nomenclature

---

$\Sigma$	Densité de surface des monomères	-
$\tau$	Contrainte de cisaillement	Pa
$\tau_{\lambda,T}$	Transmissivité	-
$\tau_{Rouse}$	Temps de relaxation de Rouse	s
$\chi$	Taux de cristallinité	%
$\chi_{\infty}$	Taux de cristallinité maximal	%
$\omega$	Fréquence angulaire	rad.s <sup>-1</sup>
$\Omega$	Paramètre adimensionnel de Butler	-

---

# Contributions

L'auteur de ce manuscrit de thèse a effectué tout le travail présenté (développement de protocoles, campagnes expérimentales, simulations, etc) à l'exception des points suivants :

- Chapitre III : Thomas Cender, au cours de son post-doctorat, a participé à imaginer le dispositif de soudage TACOMA. Jérôme Delmas a réalisé la fabrication et a aidé au montage de TACOMA. Nicolas Thibaud, a participé aux premiers essais de validation thermique avec l'instrumentation des éprouvettes au cours de son stage de 2ème année d'IUT. Théo Baumard, post-doctorant au LTeN, a réalisé l'étude numérique préliminaire d'un demi moule de TACOMA présentée à la page 116.
- Chapitre IV : Thomas Cender a réalisé la caractérisation rhéologique de la matrice (sous-section IV.2.1 et sous-section IV.2.2) et a développé le protocole de vieillissement avec l'aide de Juliana Amirdine.
- Chapitre V : Théo Baumard a réalisé la caractérisation des émissivités ainsi que les essais instrumentés à 40 et 50 V pendant 100 secondes présentés aux pages 203 et 204.
- Annexe A : Florent Autrusseau a réalisé l'analyse numérique des vidéos des essais DCB pour le suivi de fissure présentées notamment la Figure A.1 (page 224).

L'auteur remercie tous les contributeurs pour leur aide.



# Introduction générale

A l'heure de la transition écologique, la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> passe par la diminution de la consommation de carburant des transports. L'introduction des normes Euro 5 et Euro 6, régulant les émissions de polluants, a imposé aux constructeurs automobile d'adapter la conception de leurs véhicules depuis les années 2000 [1]. La Figure 1 montre l'évolution des émissions de CO<sub>2</sub> des voitures depuis le début du siècle et les objectifs imposés par les normes mises en place. Ces exigences strictes ont déjà permis de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> de 3,5% par an pendant la première phase de régulation. En 2020, une diminution drastique de 20,5% des émissions a été observée qui peut être la conséquence de l'accélération des politiques de transition écologique. Les réglementations imposent une réduction de ces émissions de 5% par an, nécessitant alors la mise en place d'efforts supplémentaires pour atteindre ces objectifs soit par le développement des véhicules électriques, soit par l'utilisation massive de matériaux plus légers.

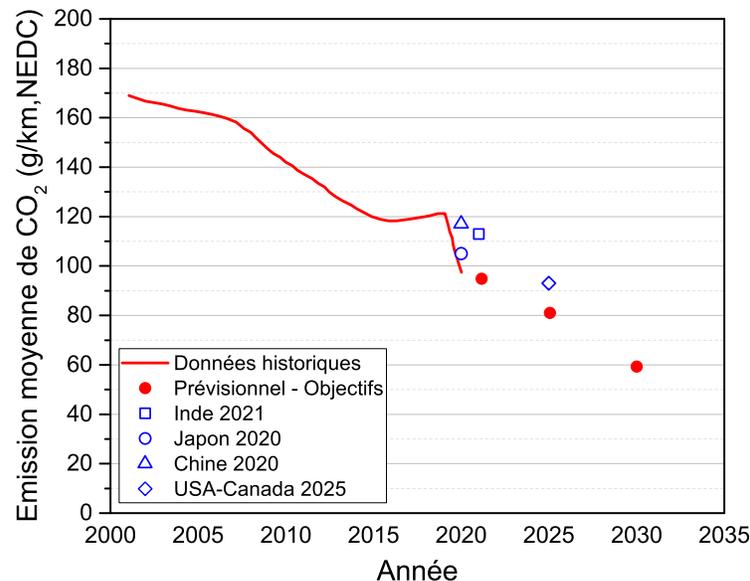


FIGURE 1 – Évolution des émissions de CO<sub>2</sub> issues des voitures en Europe entre 2000 et 2020 [2] et objectifs pour 2030 [3]

Les transports aériens, quant à eux, contribuaient à eux seuls à environ 2% des émissions de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) d'origine humaine en 2013. L'objectif est de réduire de 50% les émissions de CO<sub>2</sub> d'ici 2050 afin de compenser la hausse de la demande estimée à 50%. Cet

Tableau 1 – Comparaison des propriétés des matériaux du secteur aéronautique - HR : Haute résistance, HM : Haut Module et UD 0° : Unidirectionnel dans le sens des fibres [5]

Matériau	Densité d	Module de Young E en traction UD 0° (GPa)	Résistance à la rupture en traction UD 0° (MPa)	Rapport E/d
Aluminium	2,7	70	300 - 350	26
Acier	7,8	70	/	27
Titane	4,5	120	1100	27
Epoxy - Fibres de carbone HR	1,6	143	2000	89
Epoxy - Fibres de carbone HM	1,7	320	2000	188
Epoxy - Fibres de verre 55% $V_f$	2	25	350	12,5

objectif ne peut être atteint que via la réduction de la consommation de kérosène tout en optimisant les performances des avions. Tout comme le secteur automobile, plusieurs options peuvent être mises en œuvre afin de répondre à cette problématique :

- Amélioration de l'aérodynamisme des appareils avec le développement de nouvelles configurations ;
- Réduction du poids des appareils via l'allègement des structures ;
- Développement d'alternatives aux énergies fossiles utilisées comme carburant ou via l'amélioration de l'efficacité des réacteurs.

L'allègement des structures, aussi bien dans le transport automobile qu'aérien, peut en partie être assuré par une adaptation des matériaux tout en conservant ou améliorant les propriétés mécaniques. C'est dans cette optique que les constructeurs se tournent aujourd'hui vers l'utilisation de matériaux composites caractérisés par des propriétés mécaniques spécifiques plus importantes que celles des alliages métalliques historiquement utilisés (Tableau 1). Historiquement, les composites à matrice therm durcissable ont été utilisés majoritairement dans les industries automobiles mais généralement pour les pièces semi-structurales ou dites cosmétiques [4]. L'industrie aéronautique, quant à elle, utilise de plus en plus de composites therm durcissables dans les pièces structurales des avions telles que l'empennage, le fuselage, ou les ailes avec une proportion de composites de plus en plus importante aujourd'hui (Figure 2).

L'inconvénient majeur des composites therm durcissables réside dans leur cinétique de réticulation généralement longue (environ 6 heures) qui nécessite souvent une étape de post-consolidation en autoclave afin de terminer la polymérisation. Les composites à matrice thermoplastique sont alors aujourd'hui les meilleurs candidats pour ces applications. Ils possèdent des propriétés mécaniques comparables voire supérieures à celles des therm durcissables, une stabilité qui leur permet d'être stockés sans durée de vie ainsi qu'une meilleure résistance environnementale et aux hautes températures. L'absence de réticulation permet de fondre la matrice, favorise potentiellement leur recyclage, réduit les temps de mise en forme mais

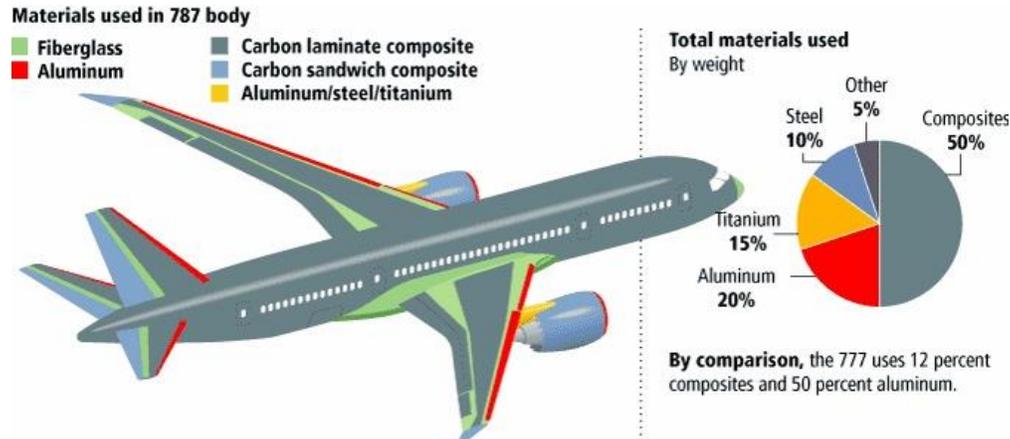


FIGURE 2 – Proportion de composites dans le Boeing 787

surtout leur confère des propriétés de formabilité à chaud et de soudabilité. De plus, des techniques dites "Out-Of-Autoclave" (OOA) permettent de réduire les coûts de fabrication via l'élimination de l'étape de consolidation en autoclave onéreuse usuelle pour les composites thermodurcissables.

Les composites thermoplastiques, de par leurs propriétés, ont permis le développement de nouveaux procédés de soudage dans le cadre de la problématique d'allègement des structures amenant à la suppression de matériaux externes pour l'assemblage, tels que les rivets, qui représentent un poids considérable au vu de la taille d'un avion et qui peuvent générer des problèmes d'usure au niveau des trous des matériaux à assembler. En outre, des procédés rapides de mise en forme de composite à matrice thermoplastique ont été développés (Figure 3). On notera, à titre d'exemple, les procédés de surmoulage, d'assemblage par fusion ou de dépose de bandes. Chacun de ces procédés consiste à assembler deux substrats thermoplastiques entre eux au cours desquels les temps disponibles pour le développement de l'adhésion sont courts et vont de quelques secondes à quelques millisecondes. Cependant, l'utilisation de telles techniques est encore limitée en raison du coût important des matériaux et du manque de maturité de la technologie pour des systèmes complexes. La raison principale en est le manque de prédiction et de contrôle des phénomènes multi-physiques aux interfaces pour des temps aussi courts, notamment dans le cas de composites stratifiés et tissés.

En effet, les études historiques sur le soudage des thermoplastiques hautes performances et leurs composites ont montré des temps de soudage longs de l'ordre de l'heure qui ne sont donc pas compatibles avec les procédés rapides actuellement en développement. De plus, la caractérisation expérimentale de l'adhésion dans la littérature est pauvre et les temps les plus courts, qui y sont caractérisés, sont de l'ordre de la centaine de secondes.

D'autre part, un des candidats de référence pour les applications aéronautique et aérospatiale est le composite à matrice PEEK (poly-éther-éther-cétone) renforcée en fibres longues de carbone. Cependant, le coût important de cette matrice a permis le retour d'une autre

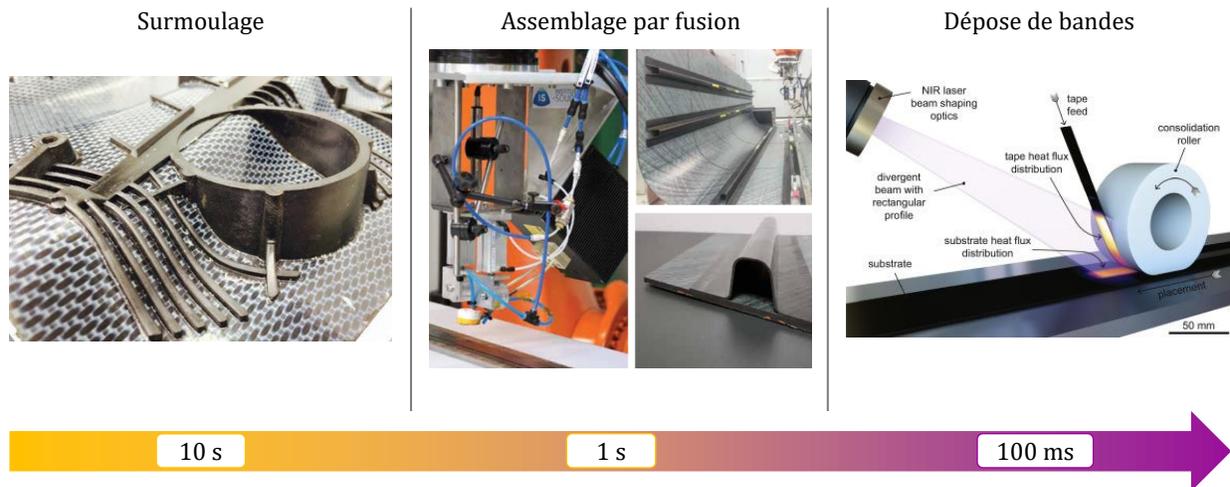


FIGURE 3 – Temps caractéristiques pour le développement de l’adhésion entre les substrats au cours de différents procédés de soudage rapides

matrice hautes performances, le PEKK (poly-éther-cétone-cétone) en tant qu’alternative [6]. Ses températures caractéristiques plus faibles permettent alors une diminution des coûts de transformation mais les études sur cette matrice sont encore peu nombreuses.

Cette thèse s’intéresse ainsi à la caractérisation expérimentale de l’adhésion et des phénomènes multiphysiques à l’interface lors de l’assemblage par fusion d’un composite thermoplastique hautes performances semi-cristallin PEKK ainsi qu’au développement d’un modèle d’adhésion. Celui-ci sera alors implémenté dans les outils de simulation et validé sur des cas simples.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes et financé par l’Institut de Recherche Technologique (IRT) Jules Verne dans le cadre du programme PERFORM (Programme de Recherche Fondamentale et de Ressourcement sur le Manufacturing), programme de soutien au développement de thèses qui permet : (1) aux industriels d’avoir accès aux résultats des thèses et de disposer d’un outil de veille ciblé, (2) aux académiques de bénéficier d’un levier supplémentaire pour développer la recherche fondamentale et créer de nouvelles opportunités de collaboration avec les acteurs industriels et (3) à l’IRT Jules Verne de préparer l’avenir en participant au développement de recherches avancées et en capitalisant sur les travaux des doctorants.

Sur ce dernier point ce travail, en particulier, est dans la continuité de premières études sur l’adhésion de composites réalisés dans le cadre du projet STIICPA, de la chaire COMPETH [7,8] sur la dépose de bandes par AFP et du projet SIDEFFECT [9,10] sur le soudage dynamique par induction. Il permet finalement d’alimenter d’autres projets portés par l’IRT

Jules Verne tels que le projet COSMOS [11] sur l'étude du procédé de compression - surmoulage sur un composite à matrice PEKK ou SPECTRA [12] sur le soudage statique de composites thermoplastiques pour l'aéronautique.

Le **chapitre I** du manuscrit consiste en un état de l'art du soudage des composites à matrice thermoplastique. Tout d'abord, la première partie s'intéresse aux différents procédés de soudage et aux mécanismes impliqués permettant le développement de l'adhésion à l'interface. Enfin, la seconde partie présente les notions de bases concernant le comportement des polymères fondus et solides ainsi que les théories de la mécanique de la rupture des polymères et composites. Le chapitre sera conclu par un positionnement de la thèse par rapport à la littérature et définira les objectifs scientifiques.

Après avoir présenté les caractéristiques du matériau de l'étude, à savoir un composite thermoplastique hautes performances à matrice PEKK renforcé en fibres de carbone, le **chapitre II** s'intéressera à la caractérisation expérimentale des propriétés thermiques de ce matériau. Sa cinétique de cristallisation sera ensuite étudiée et les cinétiques de la matrice polymère seule et du composite seront comparées et permettront de discuter de l'impact de la présence de fibres sur la cinétique de cristallisation.

Il conviendra ensuite de développer un nouveau dispositif de soudage capable de refroidir rapidement les plaques composites à assembler et permettant une compréhension fine des paramètres température, pression et temps afin de maîtriser la cinétique d'adhésion. Les études réalisées au LTeN ont déjà montré qu'un tel système était possible [13]. Il s'agit alors d'un essai rapide (de l'ordre de quelques secondes) dit homogène en chauffage volumétrique mais qui est limité par l'épaisseur des échantillons en terme de vitesse de refroidissement. Le **chapitre III** s'intéressera alors au développement du nouveau banc de soudage permettant la caractérisation de l'adhésion en conditions isothermes. Le protocole expérimental de caractérisation de la résistance mécanique de l'assemblage sera également développé.

Le **chapitre IV** sera consacré à la caractérisation expérimentale de l'adhésion en conditions isothermes. Dans un premier temps, la cinétique de cicatrisation est identifiée et traduit la thermo-dépendance du temps de soudage nécessaire pour avoir une cicatrisation complète de l'interface et donc des propriétés mécaniques de l'assemblage identiques à celles du matériau vierge. Le phénomène de dégradation thermique joue également un rôle crucial sur le développement de l'adhésion. L'étude réalisée par Thomas Cender [10] pendant son post-doctorat au LTeN et dans le cadre du projet SIDEFFECT de l'IRT Jules Verne a permis de mettre en évidence l'impact de l'histoire thermique des plaques composites à assembler. Le cycle temps-température subi par le matériau pendant sa mise en oeuvre par autoclave entraîne une augmentation de la viscosité et des temps de relaxation probablement en raison d'un phénomène de branchement du réseau macromoléculaire. Par conséquence, les temps de relaxation des chaînes en seront impactés ainsi que les temps nécessaires à l'établissement d'une adhésion complète entre les substrats. Ce résultat sera l'objet d'une validation expérimentale permettant ainsi de corrélérer l'aspect rhéologique et la caractérisation mécanique des temps de soudage.

Par ailleurs, les lois d'adhésion ont été largement vérifiées pour des polymères amorphes mais peu d'études prennent en compte le caractère semi-cristallin des matrices thermoplastiques. En effet, il a été démontré que pour souder deux composites à matrice thermoplastique, l'interface doit être chauffée aux alentours de la température de fusion. La matrice est alors dans l'état fondu permettant l'écrasement des aspérités de surface ce qui encourage l'interdiffusion des chaînes. Lors du refroidissement, les chaînes macromoléculaires s'organisent partiellement sous forme de lamelles cristallines ou de sphérolites suivant les conditions de refroidissement. A l'heure actuelle, les travaux existants se contentent de prédire le taux de cristallinité final de la pièce en intégrant les cinétiques de cristallisation dans leurs modèles d'adhésion. Mais que se passe-t-il réellement au niveau de la micro-structure lors du refroidissement ? D'après la littérature il n'existe pas de consensus sur l'impact de la structure cristalline sur les performances des assemblages soudés : certains auteurs suggèrent que les sphérolites empêchent la diffusion des chaînes à l'interface prohibant ainsi le développement de l'adhésion [14, 15] tandis que d'autres ont montré qu'une co-cristallisation (jonction de sphérolites) à l'interface augmente les performances mécaniques puisqu'il est alors nécessaire de "casser" cette structure cristalline [16–18] pour propager une fissure. Des essais à des températures basses (sous la température de fusion) seront également présentés dans le **chapitre IV** pour mettre en évidence l'impact de la cristallisation sur les cinétiques d'adhésion. Ces essais nécessiteront alors un contrôle des rampes de chauffage jusqu'à  $T > T_f$  et de refroidissement de  $T_f$  à la température isotherme de soudage.

Enfin, suivant les paramètres procédés, le phénomène limitant pour le développement de l'adhésion sera soit l'établissement du contact intime à l'interface, soit la cicatrisation de l'interface. L'impact de la pression sera également quantifié dans ce **chapitre IV** et permettra la comparaison avec le modèle le plus utilisé dans la littérature dont les hypothèses pourraient être remises en question.

Bien que permettant une caractérisation de l'adhésion aux temps courts, le dispositif expérimental de soudage développé est limité par l'épaisseur des échantillons étudiés. En effet, les plaques d'une épaisseur de 2 mm nous imposent un temps caractéristique de refroidissement par conduction de quelques secondes. Pour réduire ce temps, il est alors nécessaire de se diriger vers des essais hétérogènes au cours desquels le chauffage est local et limité à l'interface entraînant alors un refroidissement brutal, impliquant un arrêt immédiat du processus d'adhésion. C'est l'objet du **chapitre V** qui propose la modification du banc de soudage. Ce dispositif présente alors un chauffage localisé à l'interface des échantillons à souder via l'ajout d'une chaufferette radiative. Finalement, l'objectif sera de valider la cinétique isotherme identifiée en conditions hors équilibre.

# Chapitre I

## Le soudage des composites à matrice thermoplastique

### Sommaire

---

I.1	Le soudage et l'adhésion des composites thermoplastiques semi-cristallins	<b>8</b>
I.1.1	Les différents procédés de soudage . . . . .	9
I.1.2	Les procédés de consolidation en continu . . . . .	11
I.1.3	Bilan . . . . .	12
I.2	Dynamique des chaînes macromoléculaires . . . . .	<b>13</b>
I.2.1	Statistique des chaînes . . . . .	13
I.2.2	Modèle de Rouse . . . . .	14
I.2.3	Théorie de la reptation . . . . .	15
I.2.4	La visco-élasticité linéaire . . . . .	18
I.3	La cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins . . . . .	<b>21</b>
I.3.1	Les thermoplastiques amorphes et semi-cristallins . . . . .	21
I.3.2	Germination et croissance de la phase cristalline . . . . .	23
I.3.3	Cinétiques de cristallisation . . . . .	27
I.3.4	La cristallisation dans les composites . . . . .	32
I.4	Mécanique de la rupture des polymères . . . . .	<b>33</b>
I.4.1	Mécanique de la rupture élastique linéaire . . . . .	33
I.4.2	Approche énergétique . . . . .	34
I.4.3	Limitations de l'élasticité linéaire - Étendue au domaine plastique	37
I.4.4	Mécanique de la rupture appliquée à l'adhésion des polymères . .	38
I.4.5	Techniques expérimentales de caractérisation de l'adhésion . . . .	42
I.5	Mécanismes impliqués lors de l'adhésion de substrats thermoplastiques . .	<b>46</b>
I.5.1	Mécanismes d'adhésion . . . . .	46
I.5.2	Cas particulier de l'auto-adhésion de polymères semi-cristallins . .	57
I.5.3	Orientation des plis dans le cas des composites stratifiés . . . . .	61
I.6	Bilan de l'état de l'art et positionnement de la thèse . . . . .	<b>62</b>

---

## I.1 Le soudage et l'adhésion des composites thermoplastiques semi-cristallins

Grâce à leurs propriétés de résistance aux impacts, de stockage, d'allègement des structures, de recyclabilité et de résistance aux hydrocarbures, les composites à matrice thermoplastique hautes performances sont des candidats idéaux pour les industries aéronautique et automobile. La possibilité de fondre la matrice de ces matériaux a fait émerger de nouveaux procédés rapides tels que la dépose de bandes, le surmoulage ou encore l'assemblage par fusion (*i.e.* le soudage). Chacun de ces procédés met en œuvre des mécanismes d'adhésion entre les différents substrats et possède des vitesses caractéristiques rapides.

L'assemblage par fusion est généralement défini comme l'assemblage entre deux pièces polymères par la fusion et la consolidation (définie comme correspondant à l'élimination des porosités et la solidification de la matière) de leur interface. Certains auteurs ont montré que les propriétés des joints soudés peuvent approcher celles des polymères adhérents [19,20]. De manière générale le soudage des polymères élimine les problèmes liés au collage structural en évitant l'introduction de matériaux externes et les concentrations de contraintes induites par les attaches mécaniques. Cela permet également de réduire les temps de fabrication ainsi que la préparation de surface. Cependant certains problèmes surviennent lors de l'assemblage par fusion de composites renforcés, notamment avec des fibres de carbone à cause de leurs hautes conductivités thermiques et électriques qui peuvent conduire à un chauffage non homogène, au délaminage ou la déformation des stratifiés. Le soudage des thermoplastiques semi-cristallins est encore plus complexe puisqu'il nécessite de chauffer au-dessus de la température de fusion pour fondre la totalité des cristaux et donc risque de générer un mouvement des fibres, un écoulement excessif de la résine et éventuellement une dégradation thermique du matériau.

Benatar & Gutowski [21] décrivent le procédé de soudage suivant 5 étapes :

1. **La préparation de la surface** : la surface doit être propre et ne pas contenir de traces d'agent de démoulage même si le procédé est relativement tolérant quant à l'état de surface initial des pièces à assembler. Ainsi la préparation de surface est moins critique que lors du collage de polymères. Enfin, le soudage est particulièrement adapté aux matériaux présentant une faible énergie de surface (polyéthylène et polypropylène par exemple) contrairement au procédé de collage classique qui entraîne un traitement de surface sur ces matériaux afin d'améliorer leur énergie de surface et augmenter leur capacité à adhérer.
2. **Le chauffage** : de nombreuses techniques d'assemblage par fusion existent du fait des différentes méthodes de chauffage. On citera par exemple les techniques de soudage en deux temps ou par sollicitation mécanique (voir sous-section I.1.1).
3. **La pression** : Si l'on assemble deux thermoplastiques renforcés par des fibres, l'énergie élastique emmagasinée dans les fibres est relâchée après la fusion de la matrice thermoplastique ce qui a pour effet d'entraîner une déformation et une déconsolidation de l'assemblage. Le but lorsque l'on applique une pression est de réduire cette déconsolidation en "forçant" la résine à s'écouler et l'air à s'évacuer.

4. **La diffusion** : lorsque deux matériaux polymères sont amenés en contact à une température au-dessus de leur transition vitreuse, l'interface disparaît progressivement et la résistance mécanique de l'interface polymère-polymère se développe. Le mécanisme de cicatrisation induit alors une migration des chaînes macromoléculaires à travers l'interface [22].
5. **Le refroidissement** : une fois que l'interdiffusion des chaînes est terminée, on impose un refroidissement afin de solidifier l'assemblage. Dans le cas de polymères semi-cristallins, la vitesse de refroidissement déterminera le taux de cristallinité final de l'assemblage ainsi que la taille des cristaux ce qui, *in fine*, déterminera la résistance au solvant et la résistance mécanique de la pièce finale.

### I.1.1 Les différents procédés de soudage

Comme évoqué précédemment, de façon générale, les différents procédés de soudage sont classifiés suivant les différentes technologies utilisées pour le chauffage (Figure I.1). Ageorges [23] a ainsi organisé les techniques d'assemblage par fusion en 4 groupes :

- Chauffage complet de la pièce
- Chauffage par frottement
- Chauffage électromagnétique
- Soudage en deux temps

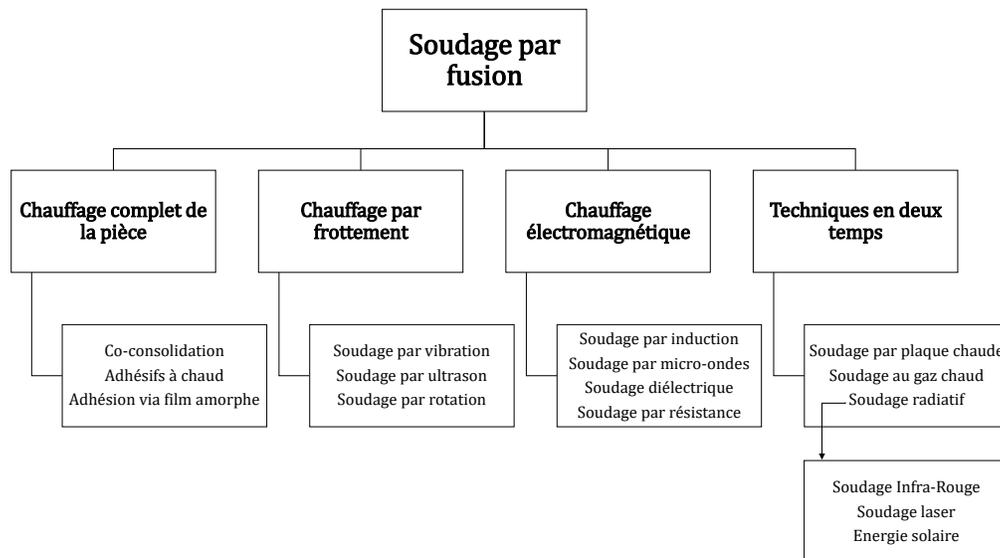


FIGURE I.1 – Classification des techniques de soudage [23]

#### Le soudage par chauffage complet de la pièce

La principale technique de soudage par chauffage complet de la pièce est la co-consolidation qui est généralement obtenue par consolidation autoclave et moulage par compression. Le principe repose essentiellement sur le maintien sous pression des deux matériaux à température constante, au dessus de la température de transition vitreuse ou de fusion dans le cas

de matériaux thermoplastiques. Cette technique permet d'obtenir une interface soudée entre les substrats quasi-parfaite. En revanche, puisque la totalité des substrats se trouve dans le fondu, elle engendre souvent des difficultés d'outillage pour assurer une pression constante et homogène afin d'éviter tout problème de déconsolidation.

Contrairement au soudage par chauffage volumique où la totalité des substrats est fondue, les autres techniques existantes nécessitent de chauffer uniquement l'interface à souder.

### Le soudage par sollicitation mécanique

Les techniques de soudage par procédé mécanique consiste à générer de la chaleur à l'interface à souder via l'application d'un travail mécanique sur l'un ou les deux substrats. On retrouve alors le soudage par vibration, par ultrasons ou par rotations. Dans le cas du soudage par vibration, un déplacement relatif oscillant des deux substrats est appliqué tout en maintenant la pression. Ce procédé semble avoir une certaine limite dans le cas des composites puisqu'il risque de générer une détérioration des microstructures ou des fibres à l'interface. Le soudage par ultrasons représenté en Figure I.2a est très utilisé pour le soudage de thermoplastiques et consiste à appliquer une compression sinusoïdale à fréquence ultrasonore perpendiculairement aux substrats. Ici, il est généralement nécessaire de mouler sur l'un des substrats des "picots" appelés directeurs d'énergies qui assureront le chauffage par déformation visqueuse (Figure I.2b).



FIGURE I.2 – (a) Principe du soudage par ultrasons et (b) déformation visqueuse des directeurs d'énergie [24]

### Le soudage par chauffage électromagnétique

Parmi les procédés de soudage par chauffage électromagnétique, on retiendra principalement les techniques par résistance ou induction qui s'avèrent bien plus efficaces que les techniques micro-ondes ou diélectriques. Le soudage par résistance consiste à envoyer un courant électrique soit dans le composite si les fibres sont conductrices, soit via un élément chauffant positionné à l'interface dans le cas contraire [25, 26]. L'effet Joule assure alors le chauffage localisé à l'interface. Ce type de procédé engendre cependant un certain nombre de problèmes de connexions électriques. Ces problèmes sont palliés dans le cas du soudage par induction au cours duquel, des courants de Foucault sont induits au sein du matériau conducteur (dans le cas de composites renforcés en carbone) grâce à une bobine. Comme pour le résistif, si le matériau n'est pas conducteur, il est nécessaire d'ajouter un suscepteur à l'interface. La présence de tels éléments à l'interface pose la question de la qualité de l'adhésion interfaciale

finale, notamment en termes de propagation de fissure. La rupture peut alors soit se faire au sein de l'élément chauffant généralement en raison d'une faible qualité de soudage ou de façon cohésive dans le composite résultant en une meilleure résistance mécanique [27].

### Le soudage en deux temps

Contrairement aux procédés précédemment présentés, le soudage en deux temps consiste d'abord à chauffer localement les surfaces qui formeront l'interface soudée puis à retirer la source de chauffage avant de mettre l'ensemble sous pression. C'est le cas du soudage infrarouge (Figure I.3) ou du soudage par gaz chaud. Du point de vue pratique, l'assemblage de pièces de taille importante s'avère difficile dans ce cas puisqu'il est nécessaire de chauffer uniformément les surfaces à souder. De plus, au moment du retrait de la source de chaleur, la température chute immédiatement, limitant ainsi le temps nécessaire pour développer l'adhésion de l'interface. Nicodeau [28] a montré que l'utilisation de torches azote pour la dépose de bandes n'est pas possible puisque cela nécessite de chauffer trop longtemps ou trop haut en température l'interface induisant ainsi une dégradation du matériau. Lamèthe [29] a quant à lui réussi à obtenir des résultats satisfaisants lors du soudage infrarouge tout en admettant que la phase de refroidissement après retrait des lampes nécessite un travail supplémentaire pour permettre au matériau de continuer à cicatriser plus longtemps.

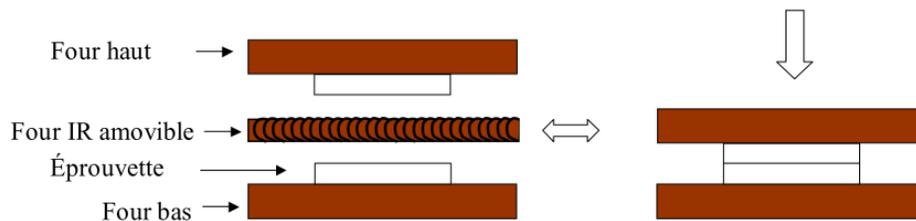


FIGURE I.3 – Principe du soudage infra-rouge [29]

### I.1.2 Les procédés de consolidation en continu

Dans l'optique de s'affranchir des étapes de consolidation sous autoclave, de nouveaux procédés de consolidation in situ se développent actuellement et font l'objet de nombreuses études. Il s'agit des procédés de consolidation en continu. De tels procédés permettraient alors de réaliser de grandes pièces à une cadence élevée. Au cours de ces procédés, on assiste à un drapage automatisé des pré-imprégnés et à un soudage simultané des plis entre eux permettant ainsi de réduire la fabrication des pièces à une seule étape. Outre une réduction non négligeable des coûts de production, ces procédés permettent également de réaliser des pièces aux formes complexes. Ici le chauffage local se fait principalement à l'aide d'une source laser qui va venir chauffer localement la surface de chacun des plis (Figure I.4). La pression quant à elle est assurée à l'aide d'un rouleau de compaction qui permet alors la consolidation immédiate et continue des plis entre eux.

En outre, les procédés continus induisent des temps caractéristiques, de chauffage, adhésion et refroidissement bien plus courts que les techniques classiques. Ainsi, atteindre des propriétés mécaniques de l'assemblage identiques à la consolidation sous autoclave est un des

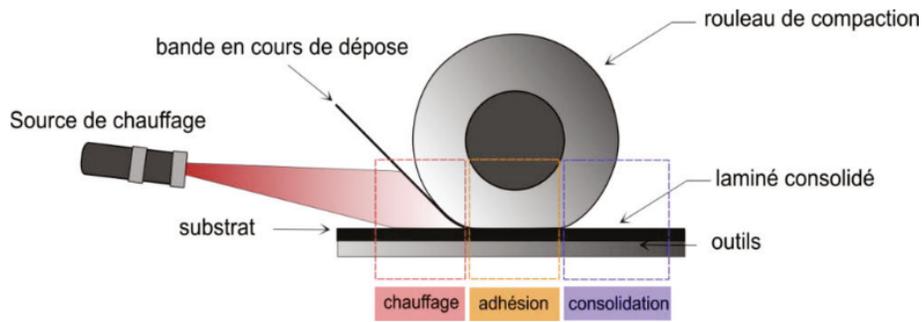


FIGURE I.4 – Principe du procédé de dépôt de bande par chauffage laser [8]

verrous techniques majeur de ce procédé [30]. Une caractérisation précise de la thermique de ce procédé est donc un véritable enjeu afin de prédire correctement la qualité finale de l'assemblage [8, 28].

### I.1.3 Bilan

Globalement, chacune des différentes techniques de soudage implique les mêmes mécanismes physiques. Ainsi les auteurs qui visent à modéliser le soudage de composites à matrice thermoplastique décomposent leurs modèles suivant les différents phénomènes mis en jeu lors de l'adhésion de polymères, à savoir : le transfert de chaleur, le contact intime, la cicatrisation (ou diffusion des chaînes à l'interface) et la consolidation. Cependant, tous les procédés ne sont pas équivalents et certains impliquent de modéliser des phénomènes annexes suivant le type de polymère étudié ou la méthode d'assemblage. De nombreux modèles ont été développés permettant de décrire la fusion et la cristallisation du matériau, le taux de porosité, la dégradation du polymère ou encore les contraintes résiduelles. Tous les phénomènes sont dépendants de la température ou de son gradient, il est donc impératif de construire un modèle thermique en premier. L'effet des paramètres procédés et des paramètres matériaux est à étudier et à intégrer dans les modèles pour finalement construire un modèle complet décrivant la totalité de chaque technique de soudage.

Ces techniques sont majoritairement étudiées pour des applications aéronautiques dans le cas du soudage de raidisseurs au fuselage par exemple. Ainsi, les matériaux les plus utilisés sont souvent et de plus en plus des matériaux polymères thermoplastiques hautes performances renforcés de fibres de carbone. De tels matériaux permettent de supporter les hautes températures, notamment lors de la dépôt de bandes par chauffage laser, sans détériorer leurs propriétés. On notera alors l'utilisation du PEEK (poly-éther-éther-cétone), du PEKK (poly-éther-cétone-cétone) et de la plupart des PAEK, du PPS (sulfure de polyphénylène) ainsi que leurs composites respectifs.

## I.2 Dynamique des chaînes macromoléculaires

### I.2.1 Statistique des chaînes

Une chaîne idéale dans le fondu peut être représentée par une succession de  $i$  segments de longueur  $l_0$  capables de prendre toutes les orientations de l'espace indépendamment les uns des autres (Figure I.5). A l'équilibre, cette chaîne adopte une conformation gaussienne de pelote statistique définie par Flory [31].

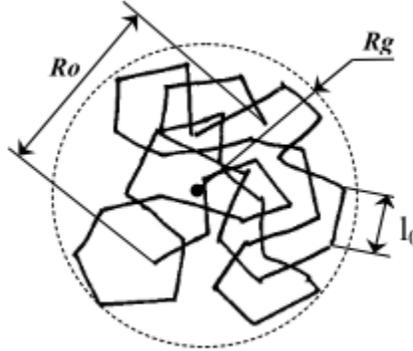


FIGURE I.5 – Représentation de la conformation d'une chaîne [28]

Considérons une chaîne comportant  $N_0$  motifs monomères de masse molaire  $M_0$ . La masse molaire de cette chaîne macromoléculaire est alors  $M = N_0 M_0$ . La distance bout à bout  $R_0$  et le rayon de gyration  $R_g$  sont définis par les Équations I.1 [32] :

$$\langle R_0^2 \rangle = C_\infty i N_0 l_0^2 \quad \text{et} \quad R_g^2 = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{6} \quad (\text{I.1})$$

où  $C_\infty$  est le rapport caractéristique de la chimie du polymère qui prend en compte la rigidité de la chaîne. En effet, dans la réalité, il existe des contraintes qui s'opposent aux rotations libres des segments les uns par rapport aux autres. Lorsque  $C_\infty$  est faible, la macromolécule est vue comme plus flexible. Toutefois, il est possible de négliger cette notion de contrainte en admettant que la chaîne réelle est constituée de  $\tilde{N}$  monomères de longueur  $l_b$  tels que :

$$\tilde{N} = \frac{N_0}{C_\infty} \quad \text{et} \quad l_b = C_\infty l_0 \quad (\text{I.2})$$

Ainsi on retrouve l'écriture de la chaîne idéale :

$$\langle R_0^2 \rangle = N_0 l_0^2 = \tilde{N} b^2 \quad \text{et} \quad R_g^2 = \frac{\tilde{N} b^2}{6} \quad \text{Avec } b \text{ la longueur de Kuhn} \quad (\text{I.3})$$

En réalité, en phase liquide, les chaînes macromoléculaires sont interpénétrées les unes dans les autres. On introduit alors la notion primordiale d'enchevêtrement pour décrire et comprendre le comportement viscoélastique des polymères. On définit  $M_e$  la masse molaire entre deux

enchevêtrements successifs, il existe alors une valeur critique  $M_c$  de cette masse molaire qui représente le passage du régime non enchevêtré au régime enchevêtré et qui est relié à  $M_e$  par  $M_c \approx 2M_e$ . Généralement, ce changement de régime est représenté par la variation de la viscosité newtonienne en fonction de la masse molaire (Figure I.6).

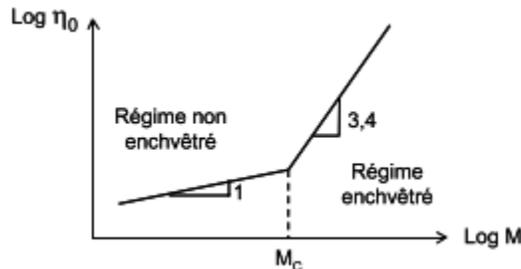


FIGURE I.6 – Variation de la viscosité newtonienne avec la masse molaire [28]

### I.2.2 Modèle de Rouse

Lorsque  $M < M_c$ , les chaînes ne sont pas enchevêtrées et ne sont alors limitées dans leur mouvement que par les chaînes voisines suivant un coefficient de friction  $\xi$ . Le modèle de Rouse [33] est généralement considéré comme étant représentatif du comportement de ces polymères de faibles masses molaires. Ce modèle qui, initialement, avait pour vocation à décrire les propriétés viscoélastiques des polymères en solution suivant la structure moléculaire de leurs chaînes a été modifié par Zimm [34] qui considère une chaîne macromoléculaire comme une succession de  $N$  ressorts harmoniques reliant  $N + 1$  billes. Chaque ressort est supposé être représenté par une fonction gaussienne et les interactions entre ressorts sont négligées si bien que la force qui s'exerce sur chaque ressort est composée de :

- Une force d'élasticité, résultant des réactions des deux ressorts adjacents
- Une force visqueuse ou force de friction proportionnelle au taux d'élongation relatif du ressort par rapport à celui du solvant.  $\xi = N\xi_0$  est le coefficient de friction et représente la somme des  $N$  contributions de friction dues à chaque segment dont le coefficient vaut  $\xi_0$ .
- Une force Brownienne qui est la force moyenne due aux chocs aléatoires avec les molécules dans le voisinage.

Il en résulte ainsi une force exercée sur chaque ressort dont la direction moyenne est perpendiculaire à la chaîne et la résolution de l'équation conduit à  $N$  modes coopératifs ayant chacun un temps de relaxation  $\tau$ . Le plus long mode interne correspond au mouvement du vecteur bout à bout avec un temps :

$$\tau_{Rouse} = \frac{\xi_0 l_0^2 N^2}{3\pi^2 k_B T} \propto N^2 \quad (\text{I.4})$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $l_0$  la longueur d'un segment de la chaîne.  $\tau_{Rouse}$  est donc proportionnel au carré de la longueur de la chaîne et décrit le temps caractéristique le plus long du système, c'est-à-dire le temps mis par la chaîne pour

se déplacer d'un rayon de giration, ou encore le temps de renouvellement de la conformation de la chaîne. On peut également calculer le coefficient de diffusion  $D_N$  qui correspond à un déplacement de  $\Delta R_0$  de la chaîne en considérant que la variation de la distance bout à bout  $\Delta R_0$  est de l'ordre de  $R_0$  pendant le temps de Rouse :

$$D_N = \frac{(\Delta R_0)^2}{\tau_{Rouse}} \approx \frac{R_0^2}{\tau_{Rouse}} \propto \frac{N}{N^2} \propto \frac{1}{N} \quad (\text{I.5})$$

Ainsi, pour des polymères de faibles masses non enchevêtrés, le coefficient d'autodiffusion du polymère selon Rouse varie selon l'inverse de la masse molaire :  $D_N \propto N^{-1}$  et expérimentalement la viscosité newtonienne varie comme la masse molaire :  $\eta_0 \propto M$ .

### I.2.3 Théorie de la reptation

Afin d'étudier le comportement visco-élastique d'un polymère de haute masse molaire il est nécessaire de prendre en compte la notion d'enchevêtrement. Le modèle de Rouse fait l'hypothèse que la chaîne possède un mouvement libre et que les monomères sont capables de se traverser. Cependant dans un fondu l'enchevêtrement impose que les mouvements des chaînes soient contraints par la présence des autres chaînes puisque d'un point de vue dynamique les monomères ne peuvent plus se traverser mutuellement. En réalité, dans un système enchevêtré, les mouvements des chaînes macromoléculaires peuvent être divisés en deux types :

- A petite échelle, localement des mouvements diffusifs browniens des monomères sont possibles et ces mouvements sont régis par le temps de relaxation de Rouse proportionnel à  $M^2$ .
- A plus grande échelle, sur des distances plus importantes, les mouvements deviennent limités par la présence des autres chaînes et sont régis par un temps de relaxation différent de celui de Rouse : le temps de reptation.

De Gennes [35] fut le premier à introduire la notion de reptation pour décrire les mouvements des chaînes macromoléculaires dans un système enchevêtré. Dans un premier temps il considère que la chaîne est entourée d'obstacles fixes autour desquels elle est libre de se mouvoir mais ne peut pas traverser les obstacles. Ainsi, les seuls mouvements de chaînes possibles sont ceux de certains défauts qui migrent le long de la chaîne. De Gennes suppose alors que la chaîne est confinée dans un tube permanent et indéformable et que le mouvement de cette chaîne est fortement anisotrope : les mouvements latéraux ne sont plus possibles tandis que le polymère se relaxe par mouvements monodirectionnels le long de son propre tube et la seule manière possible pour la chaîne de sortir du tube est de s'extirper par les extrémités.

La théorie de la reptation a ensuite été reprise par Doi et Edwards [36] afin de décrire la réponse mécanique d'un polymère fondu en viscoélasticité linéaire. Les auteurs définissent le diamètre du tube  $d_{tube}$  comme étant la distance entre deux enchevêtrements successifs séparés par  $N_e$  monomères :

$$d_{tube} = \sqrt{N_e} l_0 \quad (\text{I.6})$$

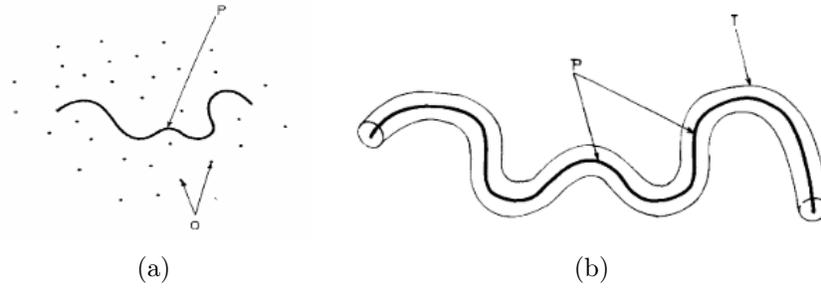


FIGURE I.7 – Représentation d’une chaîne (a) entourée d’obstacles et (b) confinée dans un tube [35]

Avec  $l_0$  la longueur d’un segment et  $N_e$  le nombre de monomères entre enchevêtrements.

La chaîne, confinée dans son tube, est obligée d’en sortir via ses extrémités. Ce faisant, elle « oublie » son ancienne conformation, c’est-à-dire les portions du tube qu’elle abandonne, et pénètre dans de nouvelles qui correspondent aux contraintes topologiques de la nouvelle région explorée (Figure I.8). Doi et Edwards définissent alors une fonction mémoire  $\mu(t)$  pour décrire les portions de tubes restantes à tout instant  $t$ . Cette fonction mémoire est fonction du temps  $t_d$  nécessaire à la chaîne pour s’extirper de son tube initial selon l’Équation I.7 dont l’expression est similaire à celle obtenue pour une diffusion Fickienne.

$$\mu(t) = \sum_{p=1, \text{impair}}^N \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \exp\left(\frac{-p^2 t}{t_d}\right) \quad (\text{I.7})$$

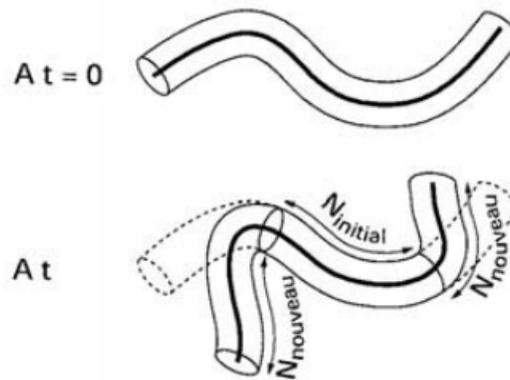


FIGURE I.8 – Renouvellement de la configuration du tube [36]

Comme cela a été expliqué précédemment, le mouvement de la chaîne est une diffusion unidirectionnelle le long de l'axe curvilinéaire de la chaîne. Il est alors contrôlé par le coefficient de diffusion curvilinéaire le long du tube  $D_{tube}$  qui est fonction de la constante de Boltzmann  $k_B$ , de la température  $T$ , du nombre de monomères  $N$  de la chaîne et du coefficient de friction monomère-monomère  $\xi$  :

$$D_{tube} = \frac{k_B T}{N \xi} \propto N^{-1} \quad (\text{I.8})$$

Ainsi, la chaîne a complètement « oublié » sa conformation initiale, c'est-à-dire qu'elle est entièrement sortie de son tube initial, au bout d'un temps de relaxation caractéristique appelé temps de reptation  $t_{rep}$ . Ce temps correspond également au temps nécessaire pour le renouvellement du tube. Afin de s'échapper de ce premier tube, le centre de gravité de la chaîne doit se mouvoir sur une distance quadratique moyenne égale à  $L$  la longueur du tube :

$$L^2 = 2D_{tube}t_{rep} \quad (\text{I.9})$$

Cette relation peut aussi s'écrire :

$$t_{rep} = \frac{L^2}{2D_{tube}} \cong \tau_0 \frac{N^3}{N_e} \quad (\text{I.10})$$

Avec  $N$  et  $N_e$  respectivement le nombre de monomères dans la chaîne et le nombre de monomères entre enchevêtrements. Le temps  $\tau_0$  est un temps caractéristique d'un monomère de l'ordre de  $10^{-9} - 10^{-11}$  secondes dans un fondu. Ce temps est fonction de la température et du coefficient de friction monomère-monomère :

$$\tau_0 \cong \frac{\xi l_0^2}{\pi^2 k_B T} \quad (\text{I.11})$$

Ainsi, les équations précédentes donnent une expression du temps de reptation  $t_{rep}$  en fonction des différents paramètres précédemment définis :

$$t_{rep} = \frac{\xi l_0 N^3}{\pi^2 k_B T d_{tube}^2} \propto N^3 \quad (\text{I.12})$$

En conséquence, puisque le temps de reptation n'est valable que pour des systèmes enchevêtrés, c'est-à-dire avec une masse molaire  $M > M_c$ , on est dans le cas où les polymères comportent un nombre de monomères de l'ordre de  $10^4$ . De plus, comme le temps de reptation varie en fonction du cube du nombre de monomères, il en résulte que le temps de reptation est considérablement plus important que le temps de Rouse qui lui, varie selon le carré de  $N$ .

Finalement, il est également possible de définir un coefficient d'autodiffusion  $D_s$  selon De Gennes qui postule que pendant un temps  $t_{rep}$ , le centre de masse de la chaîne se sera déplacé d'une distance égale à son rayon de giration :

$$D_s = \frac{R_g^2}{t_{rep}} = \frac{R_0^2}{6t_{rep}} = \frac{Nl_0^2}{6t_{rep}} \propto \frac{N}{N^3} \propto N^{-2} \quad (\text{I.13})$$

Il est à noter que, typiquement, ce coefficient d'autodiffusion présente une valeur très faible de l'ordre de  $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui nécessite soit de très longs temps pour pouvoir le mesurer, soit de pouvoir mesurer de très faibles intervalles de temps.

Il existe ainsi différentes échelles de temps caractéristiques selon la taille des chaînes macromoléculaires. De Gennes décrit le déplacement quadratique moyen d'une chaîne dans un système fondu et non réticulé en fonction de ces différents temps caractéristiques :

- Pour une molécule de petite taille, le déplacement d'un monomère est proportionnel à  $t$  :  $\langle r^2 \rangle \propto t$
- Pour un monomère appartenant à une chaîne libre de type Rouse, le déplacement est proportionnel à la racine du temps  $t$  :  $\langle r^2 \rangle \propto t^{1/2}$
- Pour une chaîne se situant dans le domaine de reptation le mouvement est beaucoup plus lent à cause de la taille importante de la macromolécule  $t$  :  $\langle r^2 \rangle \propto t^{1/4}$

Les hypothèses derrière la théorie de la reptation décrite précédemment sont relativement simplistes. Par exemple, selon ce modèle, la pelote polymère se meut à l'intérieur d'une matrice rigide et statique. Une approche plus sophistiquée pourrait prendre en compte la contribution de la dynamique du milieu pour décrire le processus de relaxation des chaînes [37, 38]. Plusieurs travaux expérimentaux sur des polymères en solution semi-diluée ont montré que le coefficient de diffusion et le temps de reptation ne varient pas en fonction de la masse molaire selon  $M^{-2}$  et  $M^3$  respectivement comme postulé dans la théorie de la reptation mais plutôt selon  $M^{-2.4}$  et  $M^{3.4}$ . Ainsi, plusieurs modifications du modèle ont été suggérées pour expliquer ces résultats expérimentaux. On peut citer la notion de fluctuation du tube introduite par Doi [39], le modèle de double reptation de Des Cloizeaux [40], le concept de "relâchement de contraintes" de Graessley [41] ou encore la théorie des reptons de Rubinstein [42] qui est une discrétisation du modèle de reptation. Certains auteurs proposent également de prendre en compte les effets de la polymolécularité [43, 44]. Ainsi, pour décrire le comportement des chaînes de manière plus réaliste, de nombreux auteurs ont couplé les différents modèles [45–49].

## I.2.4 La visco-élasticité linéaire

Afin de caractériser le comportement viscoélastique linéaire des polymères fondus, il est courant de réaliser des essais de rhéologie dynamique. Doi & Edwards ont appliqué cette approche à la théorie de la reptation. Ils considèrent que lors d'un essai de relaxation de contraintes, l'application d'une déformation macroscopique à  $t = 0$  entraîne une déformation de chacun des tubes entourant chacune des chaînes. Ils relient alors le module de relaxation  $G(t)$  à la fonction mémoire  $\mu(t)$  précédemment décrite et suggèrent que tant qu'il reste une portion du tube initial encore déformée, alors le système reste sous contrainte jusqu'au temps  $t_{rep}$ . Rappelons que  $\mu(t)$  représente la fraction restante du tube initial et relaxe exponentiellement comme  $\exp(-t/t_{rep})$ . Lors de l'application d'une sollicitation mécanique sinusoïdale, typiquement dans un essai de cisaillement plan-plan, on définit un module de relaxation  $G^*(\omega)$

composé de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  respectivement le module de stockage et le module de perte. A partir des Figures I.9a et I.9b, on remarque que pour des sollicitations à des temps courts, le module de relaxation est important et les mouvements de chaînes sont limités ce qui est caractéristique de l'état vitreux du polymère. En augmentant la fréquence de sollicitation on approche de la zone de transition entre un comportement amorphe et caoutchoutique caractérisé par une chute du module de relaxation à un temps de relaxation  $\tau_1$ . Pour des temps encore supérieurs, les chaînes relaxent de plus en plus et on atteint le plateau caoutchoutique pour  $G(t) = G_N^0 = \rho RT/M_e$  avec  $M_e$  la masse molaire entre enchevêtrements. Ainsi, la hauteur du plateau ne dépend que de  $M_e$ . Ce sont ces enchevêtrements qui limitent les mouvements des chaînes à ce stade. Finalement pour de basses fréquences on se trouve dans la zone terminale, les enchevêtrements n'existent plus et la chaîne est libre de se mouvoir. Dans cette zone, les pentes des modules  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  prennent respectivement les valeurs de 2 et 1. Ainsi, on considère généralement que le temps de relaxation maximal est associé au temps de reptation  $t_{rep}$ . C'est bien ce temps que l'on veut quantifier pour déterminer le temps de soudage  $t_w$  nécessaire à l'interdiffusion des chaînes à l'interface.

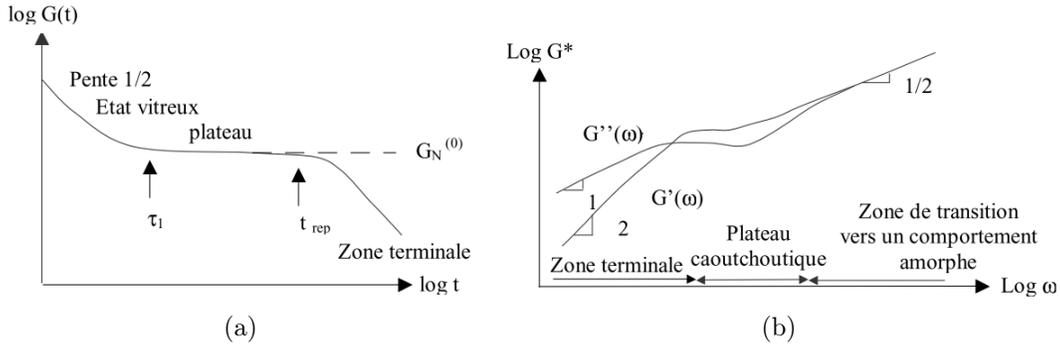


FIGURE I.9 – Représentation schématique de (a)  $G(t)$  et (b)  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  [29]

La zone terminale peut être modélisée par le modèle de Maxwell généralisé qui est constitué de l'association en parallèle de  $n$  liquides de Maxwell chacun d'entre eux étant composé d'un ressort correspondant au module  $G_i$  et d'un amortisseur correspondant à la viscosité  $\eta_i$ . Ainsi les composantes élastiques et visqueuses du module sont décrites par l'équation constitutive du modèle de Maxwell :

$$G' = \frac{\omega^2 \eta \lambda_r}{1 + \lambda_r^2 \omega^2} \quad \text{et} \quad G'' = \frac{\eta \omega}{1 + \lambda_r^2 \omega^2} \quad (\text{I.14})$$

où  $\lambda_r = \frac{\eta}{G}$  est le temps caractéristique de relaxation. On remarque alors que pour  $\omega = \frac{1}{\lambda_r}$  on a  $G' = G''$ , indiquant que le temps de relaxation de Maxwell est déterminé par le croisement des courbes  $G'$  et  $G''$  dans la zone terminale.

Dans la pratique, on utilise un modèle de Maxwell dit généralisé à  $n$  temps de relaxation qui permet de prendre en compte le comportement réel du matériau. Dans ce modèle on considère un ensemble de  $n$  ressorts et  $n$  amortisseurs en parallèle. Le modèle de Maxwell généralisé multi-modes permet alors de décrire le comportement rhéologique du matériau :

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(\frac{-t}{\lambda_i}\right) \quad (\text{I.15})$$

La généralisation de cette équation à  $n$  modes de relaxation donne respectivement les expressions suivantes du module élastique (Équation I.16) et du module de perte (Équation I.17) :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i \omega^2 \lambda_i}{1 + \lambda_i^2 \omega^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{(\omega \lambda)^2}{1 + (\omega \lambda)^2} d \ln \lambda \quad (\text{I.16})$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i \omega}{1 + \lambda_i^2 \omega^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{(\omega \lambda)}{1 + (\omega \lambda)^2} d \ln \lambda \quad (\text{I.17})$$

où  $H(\lambda)$  représente le spectre des temps de relaxation

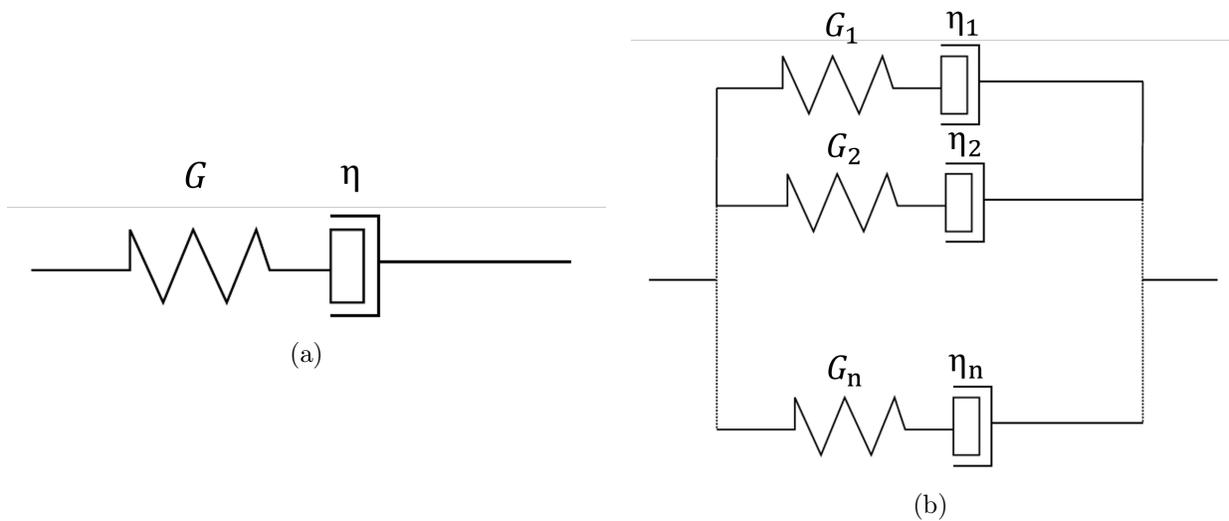


FIGURE I.10 – Représentation (a) du modèle de Maxwell et (b) du modèle de Maxwell généralisé

D'un point de vue pratique, il existe plusieurs méthodes permettant de déterminer le temps de relaxation d'un polymère. Les différentes méthodes sont représentées graphiquement en Figure I.11. Il reste cependant difficile de déterminer quel temps de relaxation doit être utilisé pour caractériser la diffusion des chaînes dans le cas du soudage. C'est particulièrement le cas pour les polymères polymoléculaires en raison des mouvements complexes de leurs chaînes [50]. Dans tous les cas, puisque la cicatrisation de l'interface soudée nécessite la diffusion complète des chaînes, il semble juste d'utiliser le temps le plus long de la zone terminale. Afin de déterminer ce temps de relaxation le plus long du polymère, il existe trois méthodes :

- Le modèle de Maxwell, présenté précédemment, qui détermine un temps de relaxation terminal à partir du croisement des courbes  $G'$  et  $G''$ .
- Le croisement des pentes limites de  $G'$  et  $G''$ , respectivement de 1 et 2, quand  $\omega$  tend vers 0. Le temps de relaxation terminal est alors défini en fonction de la complaisance élastique limite  $J_e^0$  et la viscosité newtonienne  $\eta_0$  :

$$\lambda_\omega = \eta_0 J_e^0 \quad (\text{I.18})$$

- La loi de Carreau qui définit le temps de relaxation à la transition entre le plateau newtonien et le régime pseudo-plastique

Ces trois méthodes donnent des temps longs équivalents correspondants à la relaxation d'une longue chaîne macromoléculaire [28].

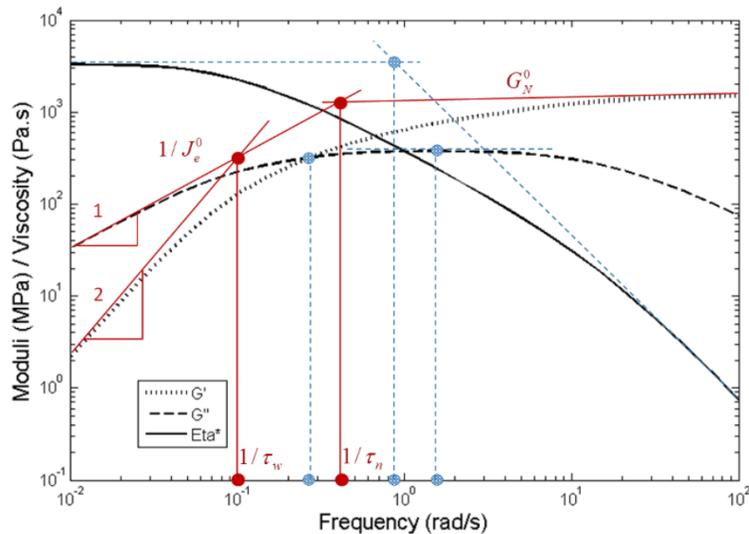


FIGURE I.11 – Détermination des temps de relaxation à partir d'un essai rhéologique [50]

## I.3 La cristallisation des thermoplastiques semi-cristallins

### I.3.1 Les thermoplastiques amorphes et semi-cristallins

La particularité des polymères thermoplastiques, contrairement aux polymères thermodurcissables, est la présence unique de liaisons faibles de type Van der Waals ou hydrogène reliant les chaînes macromoléculaires entre elles. Cela leur permet de subir des changements de phase réversibles. Les polymères thermoplastiques sont classiquement divisés en deux grandes familles, les amorphes et les semi-cristallins.

Un polymère amorphe est caractérisé par l'absence d'ordre des macromolécules, elles sont enchevêtrées les unes dans les autres de façon aléatoire (pelote statistique). La température de transition vitreuse  $T_g$  définit le passage de l'état vitreux où le polymère est rigide à l'état caoutchoutique où les mouvements de chaînes sont libres.

Au contraire, un polymère semi-cristallin possède une structure ordonnée due à la stéréorégularité des chaînes qui permet l'agencement sous forme de structures cristallines [51]. Cependant, un polymère n'est jamais complètement cristallin, il existe toujours des zones amorphes entre les zones cristallines à cause de la présence de défauts au sein des chaînes, c'est pourquoi on parle de polymères semi-cristallins. Ces polymères sont caractérisés par deux transitions : la transition vitreuse  $T_g$  dans la phase amorphe et la fusion  $T_f$ . Ces deux

transitions sont visibles lors du chauffage du polymère. Lors du refroidissement depuis le fondu, la transition entre la phase amorphe et la phase cristalline est caractérisée par la cristallisation à  $T_c$  comprise entre  $T_g$  et  $T_f$ .

### Micro-structure de la phase cristalline

Les polymères avec des chaînes flexibles cristallisent en formant de fines lamelles perpendiculairement ou inclinées par rapport au plan de base. L'épaisseur des lamelles cristallines est très fine, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, par rapport à l'épaisseur transverse de plusieurs dizaines de micromètres [52]. La taille usuelle d'une chaîne macromoléculaire est beaucoup plus importante que celle des lamelles. Ainsi, dans les mono-cristaux la chaîne est obligée de se replier de façon régulière entre les deux plans de la lamelle cristalline. Il existe plusieurs morphologies cristallines suivant l'état du polymère : s'il cristallise en volume de façon statique, c'est une structure sphérolitique qui va se développer alors que dans le cas où l'échantillon est soumis à une forte contrainte de cisaillement, les chaînes seront étirées et la structure cristalline développée sera sous forme de "shish-kebab". Au voisinage de parois et/ou dans des films minces, les structures cristallines peuvent également être en 2 dimensions. Un sphérolite est constitué de lamelles cristallines radiales développées à partir d'un germe et d'espaces inter-lamellaires amorphes. Dans certains cas une cristallisation secondaire peut avoir lieu résultant en une épitaxie inter-lamellaire.

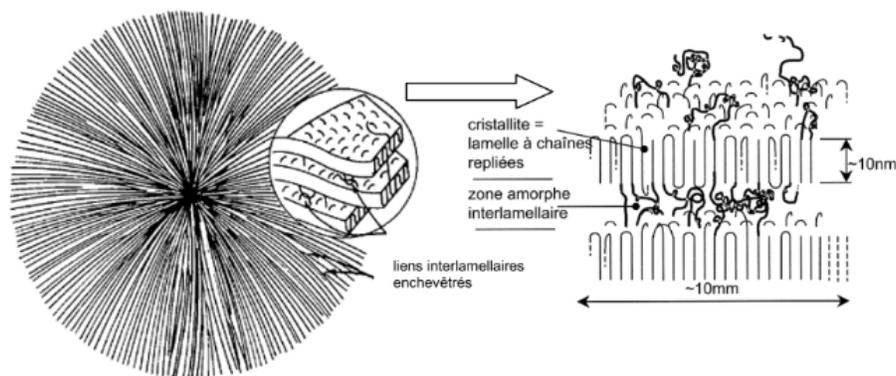


FIGURE I.12 – Représentation de la structure d'un sphérolite [53]

### Température de fusion thermodynamique

La température de fusion thermodynamique  $T_f^0$  est définie comme étant la température de fusion d'un cristal infini, négligeant ainsi les effets de surface. Du point de vue thermodynamique, il s'agit de l'égalité entre l'enthalpie libre  $\Delta G$  du fondu et celle du solide parfait. En dessous de  $T_f^0$ , l'état solide est stable et au dessus, l'état liquide est le plus stable. Les polymères semi-cristallins présentent un point de fusion  $T_f$  inférieur à  $T_f^0$  à cause de la faible épaisseur des lamelles cristallines. On définit le degré de surfusion  $\Delta T$  comme étant la différence entre la température du polymère et la température de fusion thermodynamique. C'est ce paramètre qui régit la cristallisation du polymère :

$$\Delta T = T_f^0 - T \quad (\text{I.19})$$

La température de fusion thermodynamique peut être déterminée à l'aide de deux méthodes : la relation de Gibbs-Thomson et la relation d'Hoffman-Weeks [54].

La méthode de Gibbs-Thomson (Équation I.20) décrit  $T_f$  comme fonction de la température de fusion thermodynamique  $T_f^0$ , de l'épaisseur des lamelles  $l$ , de l'enthalpie de fusion du cristal  $\Delta H_f$ , de la densité du cristal  $\rho_c$  et de l'énergie de surface du cristal  $\sigma_e$ . Ainsi, en raison de la présence des fines lamelles cristallines dans les polymères semi-cristallins, le rapport surface/volume augmente et on observe une température de fusion  $T_f$  plus faible que  $T_f^0$ .

$$T_f = T_f^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_f l} \right) \quad (\text{I.20})$$

L'épaisseur des lamelles est mesurée par AFM, SAXS ou TEM [55] et la température de fusion  $T_f$  ainsi que  $\Delta H_f$  sont obtenus par DSC. Il est alors possible de tracer l'évolution de la température en fonction de l'inverse de l'épaisseur des lamelles. En extrapolant la droite aux dimensions infinies des lamelles (quand  $l$  tend vers 0), on obtient la température de fusion thermodynamique  $T_f^0$ .

La relation d'Hoffman-Weeks (Équation I.21) se base sur la relation de Gibbs-Thomson et décrit la température de fusion en fonction d'un coefficient de proportionnalité  $\gamma$  entre l'épaisseur des lamelles  $l$  et une épaisseur critique  $l^*$ . Expérimentalement, la température  $T_f$  est mesurée après cristallisation isotherme à différentes températures  $T_c$ . Cette méthode pose quelques problèmes liés à l'épaississement des lamelles et il a été montré dans le cas d'un polypropylène isotactique que la relation d'Hoffman-Weeks n'est valable que lorsque  $l \propto 1/\Delta T$  [56].

$$T_f = T_f^0 \left( 1 - \frac{1}{\gamma} \right) + \frac{T_c}{\gamma} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{l}{l^*} = \frac{l \Delta H_f (T_f^0 - T_c)}{2\sigma_e T_f^0} \quad (\text{I.21})$$

### I.3.2 Germination et croissance de la phase cristalline

À l'échelle microscopique, la cristallisation peut être décomposée en deux phases : la germination et la croissance des entités cristallines. Ces deux phénomènes se basent sur les aspects thermodynamiques décrits par Lauritzen & Hoffman [57] et Hoffman-Miller [58].

#### La germination

Il existe deux types de germination :

- Homogène lorsque le germe apparaît spontanément à partir du polymère sous l'effet de la température
- Hétérogène lorsque la germination débute à partir d'une impureté ou d'un cristal déjà formé

Lorsque la température est supérieure à la température de fusion thermodynamique, l'état liquide est le plus stable, ainsi la formation d'un germe n'est pas favorable empêchant donc la cristallisation. En revanche, à des températures inférieures à  $T_f^0$ , l'état solide est le plus stable, favorisant l'apparition de germes. Toutefois, en raison de la présence d'énergies de surfaces non négligeables, la germination ne se produit pas systématiquement, il faut regarder la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  d'apparition du germe donné par :

$$\Delta G = -\Delta gV + \sum_{i=1}^n A_i\sigma_i \quad \text{avec} \quad \Delta g = \frac{\Delta H_f\Delta T}{T_f^0} = \frac{\Delta H_f(T_f^0 - T)}{T_f^0} \quad (\text{I.22})$$

avec :  $\Delta g$  l'enthalpie libre de fusion par unité de volume,  $V$  le volume du germe,  $\sigma_i$  l'enthalpie libre de surface à l'interface  $i$  "fondu-cristal" de surface  $A_i$

La formation de germes résulte ainsi de la compétition entre deux phénomènes :

- Un terme volumique négatif favorable à la phase solide
- Un terme surfacique positif défavorable à la création d'interface solide/liquide, autrement dit, défavorable à la germination

Ainsi, pour qu'un germe apparaisse et soit stable il faut que  $\Delta G < 0$ . Il faut donc que le terme volumique prenne le dessus sur le terme surfacique. On définit alors un volume de germe critique  $V^*$  au-delà duquel la formation du germe est favorable. Le degré de surfusion catalyse également la germination puisque lorsque  $\Delta T$  augmente, le terme volumique augmente également entraînant ainsi une diminution du rayon critique. Une augmentation de la température induit alors une diminution de la surfusion et une diminution de  $\Delta g$ . En revanche, une diminution de la température augmente la probabilité que le germe soit stable.

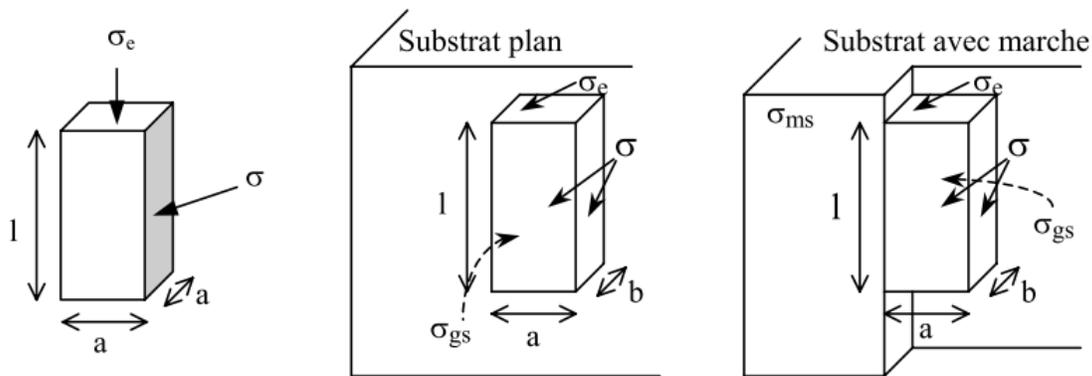


FIGURE I.13 – Les différents types de germination [55]

Il existe différents types de germination (représentés en Figure I.13) suivant le lieu où le germe apparaît :

- Germination primaire quand le germe est issu du polymère fondu via une germination homogène

- Germination secondaire quand il s'agit d'une germination hétérogène et qu'il n'existe qu'un seul plan en commun entre le substrat et le germe
- Germination tertiaire lorsque la germination a lieu sur un substrat à marche (2 plans en commun entre le substrat et le germe)

Le Tableau I.1 récapitule les paramètres des différents types de germination. A partir de l'expression de l'enthalpie libre  $\Delta G$ , il est possible de remonter aux expressions des dimensions critiques  $a^*$ ,  $b^*$  et  $l^*$  du germe en dérivant  $\Delta G$  par rapport à  $a$ ,  $b$  et  $l$  et en annulant les dérivées partielles. On obtient ainsi l'enthalpie libre d'activation  $\Delta G^*$ , paramètre définissant la probabilité pour que la germination ait lieu. Notons que pour une germination hétérogène il est nécessaire de prendre en compte l'énergie de surface "germe-substrat"  $\sigma_{gs}$  et l'énergie de surface "fondu-substrat"  $\sigma_{ms}$ . Dans ce cas, la variation d'énergie de surface est égale à  $\Delta\sigma = \sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms}$ .

Tableau I.1 – Paramètres des différents modes de nucléation d'un germe. Tableau issu de [59]

	Germination primaire	Germination secondaire	Germination tertiaire
Variation d'enthalpie libre	$\Delta G = -a^2 l \Delta g + 2a^2 \sigma_e + 4al\sigma$	$\Delta G = -ab(l\Delta g - 2\sigma_e) + 2bl\sigma + al(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})$	$\Delta G = -ab(l\Delta g - 2\sigma_e) + (a+b)l(\sigma + \sigma_{gs} + \sigma_{ms})$
Dimensions critiques du germe	$a^* = \frac{4\sigma}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$	$a^* = \frac{4\sigma}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$ $b^* = \frac{2(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{\Delta g}$	$a^* = b^* = \frac{2(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$
Variation d'enthalpie libre critique	$\Delta G^* = \frac{32\sigma^2\sigma_e}{(\Delta g)^2}$	$\Delta G^* = \frac{16\sigma\sigma_e(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{(\Delta g)^2}$	$\Delta G^* = \frac{8\sigma_e(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})^2}{(\Delta g)^2}$

## La croissance cristalline

La théorie de la croissance cristalline telle que décrite par Lauritzen-Hoffman [57] repose sur l'hypothèse que la croissance se fait par addition de germes sur les faces latérales des lamelles. Le premier germe à apparaître suit une nucléation secondaire, les suivants suivent une nucléation tertiaire à partir des faces du premier germe et du substrat. Dans le cas où le substrat est de même nature que le germe déposé, on parle de substrat cohérent. Dans ce cas,  $\Delta\sigma = 0$ . La croissance cristalline est alors due au dépôt de germes secondaires et tertiaires sur un substrat cohérent. Finalement, la croissance cristalline (Figure I.14) est fonction de différentes vitesses : la vitesse de dépôt  $i$  des germes secondaires, la vitesse de complétion  $g_c$  de la couche (vitesse de dépôt des germes tertiaires) et la vitesse globale  $G_g$  de croissance des lamelles qui est définie par :

$$G_g = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_t}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (\text{I.23})$$

L'Équation I.23 peut être décomposée en deux parties : respectivement, le premier terme est un terme de transport basé sur la diffusion des chaînes dans le fondu et le second terme décrit la croissance des lamelles cristallines.

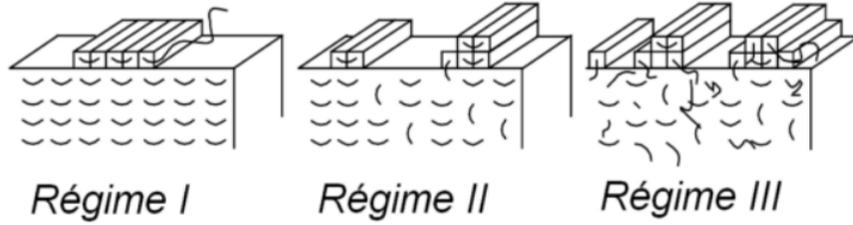


FIGURE I.14 – Mécanisme de croissance cristalline suivant les différents régimes [55, 59]

A partir des différentes vitesses et suivant le degré de surfusion, trois régimes de croissance ont été mis en évidence :

- Régime I : Pour une faible surfusion, la vitesse  $i$  de dépôt des germes secondaires est très faible devant la vitesse  $g_c$  de dépôt des germes tertiaires. La surface est alors recouverte de germes et la croissance se fait par ajout de monocouches (Figure I.14). L'enthalpie libre critique de formation d'un germe secondaire sur substrat cohérent est le facteur limitant :

$$\Delta G^* = \frac{4b_0\sigma\sigma_e}{k_B T \Delta g} = \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_f^0}{k_B T \Delta H_f \Delta T} \quad (\text{I.24})$$

Ainsi on peut réécrire le terme de croissance comme :

$$G_g \propto \exp\left(-\frac{K_g^I}{T\Delta T}\right) \quad \text{avec} \quad K_g^I = \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_f^0}{k_B T \Delta H_f} \quad (\text{I.25})$$

- Régime II : Pour une surfusion moyenne, les deux vitesses de dépôt de germes secondaires et tertiaires sont approximativement les mêmes. Ici la croissance se fait via l'ajout de couches même si la première n'est pas complète (Figure I.14). On obtient alors :

$$K_g^{II} = \frac{2b_0\sigma\sigma_e T_f^0}{k_B T \Delta H_f} \quad (\text{I.26})$$

- Régime III : Pour une surfusion importante, les germes secondaires se déposent plus vite que les germes tertiaires. Ainsi la croissance se fait par dépôts successifs de germes secondaires sur une même couche. La germination secondaire est, comme pour le régime I, le facteur limitant. On retrouve alors :

$$K_g^{III} = K_g^I = \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_f^0}{k_B T \Delta H_f} \quad (\text{I.27})$$

Chacun des régimes est mis en évidence lorsque l'on trace  $\log(G_g) + \frac{U^*}{R(T - T_\infty)}$  en fonction de  $\frac{1}{T\Delta T}$  ( I.15b). Les pentes des régimes I et III sont ainsi les mêmes et la pente du régime II correspond à la moitié de celles-ci.

Le terme de transport, quant à lui, est relié au principe de la reptation puisqu'il décrit la capacité des chaînes à diffuser dans le fondu (Hoffman [60]). On peut écrire ce terme grâce à une loi semi-empirique de Vogel (équivalente à la loi de Williams, Landel et Ferry WLF [61]) en introduisant l'énergie d'activation du mouvement des chaînes  $U^*$  en phase liquide et la température à partir de laquelle les mouvements de chaînes ne sont plus possibles  $T_\infty = T_g - 30^\circ C$ . Ce terme de transport décroît ainsi fortement avec la température.

$$G_g \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_t}{k_B T}\right) \propto \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \quad (\text{I.28})$$

Finalemt, la vitesse de croissance des lamelles cristallines peut s'écrire comme le produit des deux termes précédemment décrits (Équation I.25 et Équation I.28) sous la forme :

$$G_g = \exp\left(-\frac{K_g}{T\Delta T}\right) \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \quad (\text{I.29})$$

Du point de vue expérimental, l'évolution de  $G_g$  en fonction de la température  $T$  prend la forme d'une cloche (Figure I.15a) avec un maximum correspondant à la température de cristallisation maximale  $T_{c,max}$  et deux bornes nulles :

- Pour des températures proches de  $T_\infty$ ,  $G_g$  tend vers 0 puisque le mouvement des chaînes est bloqué par le passage sous la  $T_g$
- Pour des températures proches de  $T_f$ , la croissance des germes est défavorisée du point de vue thermodynamique puisqu'on s'approche des hautes températures

Notons que la masse molaire a une influence sur la vitesse de croissance cristalline puisque le terme pré-exponentiel  $G_0$  est inversement proportionnel à la masse molaire [63]. Ainsi, plus les chaînes macromoléculaires seront longues, plus la vitesse de croissance sera lente.

### I.3.3 Cinétiques de cristallisation

Du point de vue macroscopique, les cinétiques de cristallisation prédisent l'évolution relative du taux de cristallinité  $\alpha$  en fonction du temps et de la température. Ces modèles reposent sur un certain nombre d'hypothèses :

- Il existe  $N_0$  germes potentiels répartis de façon aléatoire dans le volume
- Le volume total de matière est constant
- La croissance d'un germe est immédiate
- Les germes ne peuvent disparaître que par activation ou absorption d'une entité cristalline

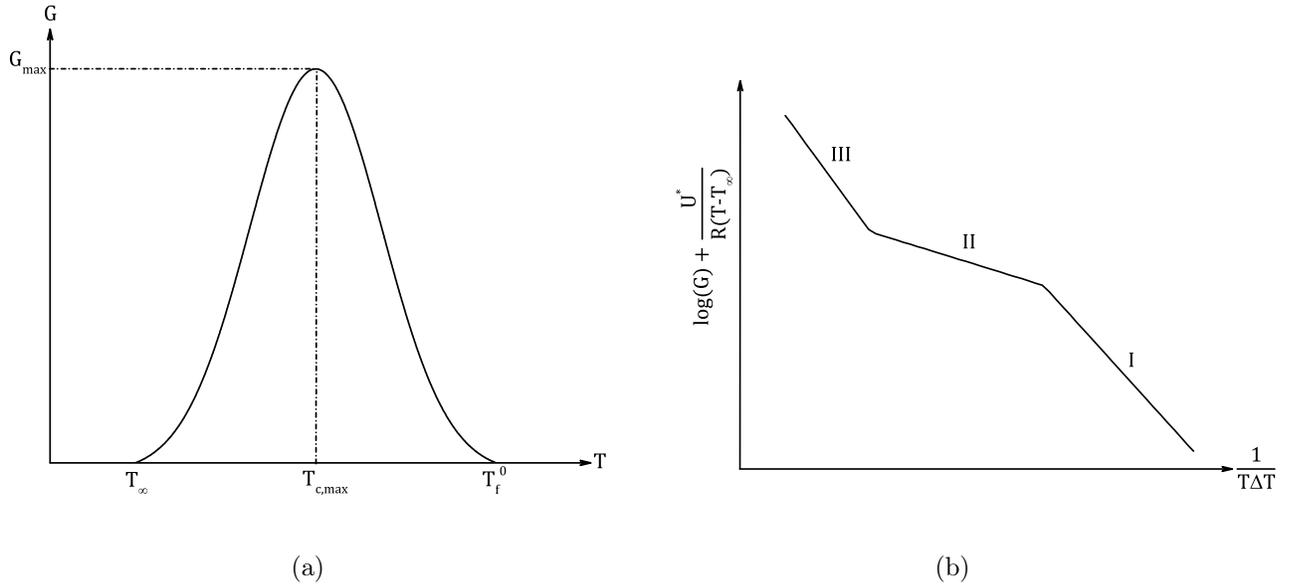


FIGURE I.15 – (a) Évolution de  $G_g$  en fonction de la température [53] et (b) Représentation graphique des trois régimes du modèle Lauritzen-Hoffman [62]

- La géométrie des cristaux est imposée : bâtonnet en 1D, bâtonnet ou disque en 2D, bâtonnet, disque ou sphère en 3D

La théorie générale de la cristallisation est décrite par la théorie d'Avrami, aussi connue sous le nom de modèle de JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov). La notion de fraction volumique étendue  $\alpha_e(t)$  est ainsi introduite et correspond au volume de la phase cristallisée si on considère qu'elle croît indépendamment des autres phases sans se recouvrir [64]. La fraction volumique cristallisée s'écrit alors :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-\alpha_e(t)) \quad (\text{I.30})$$

Il est alors possible de définir la fraction volumique cristallisée dans l'échantillon représentée par  $\alpha(t)$  en fonction de  $E(t)$ , le nombre d'entité cristallines qui ont passé un point quelconque entre 0 et  $t$  :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-E(t)) \quad \text{et} \quad E(t) = \frac{8\pi N_0 G_g^3}{q^3} \left[ \exp(-qt) - 1 + qt - \frac{(qt)^2}{2} + \frac{(qt)^3}{6} \right] \quad (\text{I.31})$$

Avec  $G_g$  la vitesse de croissance des entités cristallines et  $q$  la fréquence d'activation des germes. Le taux final de cristallinité dans le polymère est alors écrit comme le produit entre la cristallinité relative  $\alpha(t)$  (comprise entre 0 et 1) et le taux maximal de cristallinité  $\chi_\infty$  :

$$\chi(t, T) = \alpha(t, T) \cdot \chi_\infty \quad (\text{I.32})$$

### I.3.3.1 Modèle isotherme

La cristallisation en conditions isothermes est généralement modélisée avec la théorie d'Avrami-Evans [65–67]. Pour se placer en conditions isothermes, de nouvelles hypothèses sont formulées :

- La vitesse de croissance  $G_g$  est constante dans le temps
- La fréquence d'activation des germes  $q$  est constante et peut être instantanée

Avrami propose de se placer dans les deux cas extrêmes de la germination : (1) la germination hétérogène avec un facteur d'activation  $q$  très élevé et (2) la germination homogène avec  $q$  très faible. On peut alors réécrire la fonction  $E(t)$  selon les deux cas :

$$(1) \quad E(t) = \frac{4\pi N_0 G_g^3 t^3}{3} = Kt^3 \quad \text{et} \quad (2) \quad E(t) = \frac{4\pi N_0 G_g^3 q t^4}{3} = Kt^4 \quad (\text{I.33})$$

Finalement l'Équation I.31 peut s'écrire comme fonction d'une constante d'Avrami  $K_{Av}$ , du temps  $t$  et du coefficient d'Avrami  $n$  :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-E(t)) = 1 - \exp(-K_{Av} t^n) \quad (\text{I.34})$$

Les différentes valeurs du coefficient d'Avrami et de la constante d'Avrami sont récapitulées dans les Tableaux I.2 et I.3 en fonction du mode de germination et de la géométrie des cristaux. On notera qu'il est possible de relier la constante d'Avrami à la théorie de Lauritzen-Hoffman qui décrit la vitesse de croissance des germes  $G_g$ .

Tableau I.2 – Valeurs du coefficient d'Avrami

	Germination sporadique	Germination instantanée
3 dimensions	4	3
2 dimensions	3	2
1 dimension	2	1

Tableau I.3 – Valeurs de la constante d'Avrami

	Germination sporadique	Germination instantanée
3 dimensions	$\frac{q\pi N_0 G_g^3}{3}$	$\frac{4\pi N_0 G_g^3}{3}$
2 dimensions	$\frac{q\pi N_0 G_g^2}{3}$	$\pi N_0 G_g^2$

En réalité les valeurs de  $n$  sont rarement entières puisque la germination est souvent intermédiaire (entre sporadique et instantanée) et les germes potentiels  $N_0$  ne sont pas systématiquement répartis de façon aléatoire. De plus le modèle ne prend pas en compte la cristallisation

secondaire qui peut se produire une fois que la cristallisation primaire est terminée à partir des zones amorphes restantes. Expérimentalement, pour déterminer le coefficient et la constante d'Avrami il est d'usage de tracer  $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$  en fonction de  $\ln(t)$ . On obtient alors une droite de pente  $n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(K_{Av})$ .

### I.3.3.2 Modèles anisothermes

Le modèle d'Avrami a été étendu au cas anisotherme dans le cas de vitesses de refroidissement constantes par Ozawa [68]. Ici l'auteur considère que la variation de température induit une variation de la vitesse de croissance  $G_g$  et de la fréquence d'activation  $q$  des germes. Cependant, ces deux paramètres varient de la même façon avec la température, on fait donc une hypothèse isocinétique :  $q/G_g = k$  où  $k$  est une constante. En ne considérant que les cas limites de la germination, la loi d'Ozawa s'écrit :

$$\alpha(T, \dot{T}) = 1 - \exp \left[ -\frac{K_{Oz}}{\dot{T}^n} \right] \quad (I.35)$$

Avec  $\dot{T}$  la vitesse de refroidissement,  $n$  le coefficient d'Avrami et  $K_{Oz}$  la constante d'Ozawa fonction de la température.

Expérimentalement on réalise des cristallisations à différentes vitesses de refroidissement et on obtient des taux de transformation dépendants à la fois de  $T$  et de la vitesse  $\dot{T}$ . On trace ensuite  $\ln[-\ln(1 - \alpha(T, \dot{T}))]$  en fonction de  $\ln(\dot{T})$ , la courbe a une pente  $n$  et une ordonnée à l'origine  $\ln(K_{Oz})$ .

Le modèle d'Avrami sera enfin étendu à des vitesses de refroidissement quelconques par Nakamura *et al.* [69,70]. Ce modèle, de forme générale, permet de décrire des refroidissements complexes :

$$\alpha(t, T) = 1 - \exp \left[ -\left( \int_0^t K_{Nak}(T) dt \right)^n \right] \quad (I.36)$$

Chacun des trois modèles développés précédemment (Avrami, Ozawa et Nakamura) peuvent être reliés mathématiquement les uns aux autres :

$$K_{Av} = \left[ -\frac{d(K_{Oz}^{1/n}(T))}{dT} \right]^n \quad K_{Oz} = \left[ \int_T^{T_i} K_{Av}^{1/n}(T') dT' \right]^n \quad K_{Nak} = K_{Av}^{1/n} \quad (I.37)$$

Ces modèles sont très utilisés pour l'étude de la cristallisation des polymères semi-cristallins. Cependant, ils supposent un bon nombre d'hypothèses qui limitent leurs utilisations. En effet, dans la réalité, on observe des cristaux avec des exposants d'Avrami  $n$  non entiers. Ceci s'explique par la présence d'un temps d'induction avant l'activation des germes, une vitesse de croissance  $G_g$  des germes réelle non constante, notamment en fin de cristallisation

où l'on peut observer une diminution de cette vitesse due au rejet des défauts dans la phase amorphe tout au long du procédé. Et enfin, le phénomène de cristallisation secondaire est complètement négligé.

Des approches différentielles des modèles de cristallisation ont été développées afin de pouvoir les implémenter dans les outils de calcul. A titre d'exemple, le modèle de Haudin et Chenot [71], plus généraliste et basé sur la théorie de JMAK, permet de déterminer la cinétique de cristallisation en intégrant une distribution de taille de germes à partir de trois paramètres : la densité initiale de germes potentiels  $N$ , la fréquence d'activation  $q$  et la vitesse de croissance  $G_g$ .

### I.3.3.3 La cristallisation secondaire

Certains polymères sont caractérisés par une cristallisation primaire et une cristallisation dite secondaire. C'est notamment le cas du PA, du PEEK ou du PEKK. De façon générale, les étapes de germination et croissance sont associées à la cristallisation primaire qui se termine lorsque les sphérolites occupent tout l'espace disponible, lorsqu'ils se rencontrent. Au contraire, la cristallisation secondaire consiste notamment en un perfectionnement des cristaux déjà existants. Les lamelles issues de la cristallisation primaire servent alors de germes pour la secondaire au cours de laquelle les lamelles cristallines existantes s'épaississent. Dans certains cas, la cristallisation secondaire peut également être caractérisée par une cristallisation tardive de la phase amorphe inter-lamellaire. Il faut néanmoins attendre la formation de "superstructures" issues de la cristallisation primaire avant d'initier la cristallisation secondaire. C'est pourquoi elle a généralement lieu en fin de transformation.

En pratique, puisque les modèles précédemment présentés ne tiennent pas compte de la cristallisation secondaire, on remarque une déviation du modèle par rapport aux données expérimentales lors des derniers instants de la transformation. De nouveaux modèles ont alors été développés afin de prendre en compte cette transformation secondaire. Ces modèles permettent généralement de bien prendre en compte le ralentissement en fin de transformation dû à la cristallisation secondaire qui devient majoritaire. De façon pratique, ils nécessitent la plupart du temps d'ajuster un certain nombre de paramètres afin d'arriver à ce résultat mais notons qu'il est important de les utiliser avec précaution afin de prédire correctement la réalité physique de la cristallisation.

Dans un premier temps, Hillier [72] propose de modéliser la cristallisation comme deux mécanismes de cristallisation distincts. Le premier reprend la formulation classique d'Avrami et décrit l'avancement de la cristallisation primaire. Le second, pour la cristallisation secondaire, est écrit comme une convolution de la fonction d'Avrami et d'une exponentielle décroissante. Le tout est pondéré par un coefficient  $\omega_1$  déterminant la part de cristallisation primaire dans la transformation totale.

$$\alpha_{tot}(t) = \omega_1 \alpha_1(t) + [1 - \omega_1] K_2 \int_0^t [1 - \exp(-K_1 \theta^n)] [\exp(-K_2(t - \theta))] d\theta \quad (\text{I.38})$$

où

$$\alpha_1(t) = [1 - \exp(-K_1 t_1^n)] \quad (\text{I.39})$$

Velisaris & Seferis [73] quant à eux proposent de décrire la cristallisation du PEEK comme la succession de deux fonctions d'Avrami successives également pondérées par le coefficient  $\omega_1$ . Bien que permettant de décrire correctement l'avancement de la cristallisation, le modèle a été critiqué par plusieurs auteurs [59, 74, 75] qui considèrent qu'il n'est pas représentatif de la physique du phénomène. En effet, les auteurs [73], pour une cristallisation isotherme, reportent une valeur de  $\omega_1 = 0,085$  ce qui semble être physiquement impossible puisqu'il s'agirait d'affirmer que la cristallisation primaire est quasi nulle alors même que la cristallisation secondaire ne peut démarrer qu'après la formation des premières structures cristallines.

$$\alpha_{tot}(t) = \omega_1 [1 - \exp(-K_1(T)t^{n_1})] + (1 - \omega_1) [1 - \exp(-K_2(T)t^{n_2})] \quad (\text{I.40})$$

Des lois complémentaires seraient en outre nécessaires pour définir l'évolution des proportions  $\omega_1$  et  $\omega_2$  en fonction des conditions de refroidissement.

### I.3.4 La cristallisation dans les composites

Nombreux sont les auteurs qui ont reporté l'effet nucléant des fibres dans les composites impactant ainsi les cinétiques de cristallisation et la morphologie finale du composite. L'introduction de fibres dans un matériau polymère peut considérablement influencer l'équilibre entre phases cristallines et amorphes et modifier la cinétique globale de cristallisation du matériau. Ainsi, dans le cas des composites à base de PEEK ou PEKK renforcés en fibres de carbone, il a été démontré que la densité de germination dans le composite pouvait être bien supérieure à celle observée dans le cas de la matrice polymère seule. En particulier, à l'interface fibre/matrice, il en résulte une croissance fortement orientée des cristaux de façon perpendiculaire à l'axe de la fibre. On parle alors de transcristallinité lorsque la cristallisation est induite par la présence des fibres [76–78]. Cependant, notons que l'ensimage des fibres joue également un rôle dans l'apparition de régions transcristallines [76] et que dans certains cas la nucléation n'est pas toujours affectée par la présence des fibres puisque l'ensimage peut réduire le nombre de sites de nucléation disponibles. Par exemple, les travaux de Choupin [75] ont montré que la transcristallinité apparaissait dans le cas de fibres non-ensimées. Chelaghma [6] montre finalement que la transcristallisation est favorisée par l'absence d'ensimage et il l'explique par la modification de l'énergie de surface des fibres qui influence la formation de germes.

Globalement la présence de fibres peut accélérer la cinétique de cristallisation au sein du composite suivant les conditions de refroidissement ou de recuit. Ainsi, à hautes températures ou après un maintien dans le fondu pendant un long moment, la cinétique de cristallisation de la matrice est lente et le mécanisme majoritaire de cristallisation se fera à partir des sites de nucléation autour des fibres. Des auteurs [79] ont également montré une compétition entre la cristallisation sphérolitique de la matrice et la transcristallinité. Le nombre de sphérolites diminue également à mesure que l'interphase transcristalline se développe.

Les propriétés mécaniques des composites sont également impactées par cette phase trans-cristalline. De façon générale, on sait que lors de la cristallisation à haute température, la cristallisation sphérolitique de la matrice est très lente, promouvant ainsi le phénomène de transcristallinité. Plusieurs auteurs se sont alors placés dans cette configuration et en ont caractérisés les propriétés mécaniques. Dans le cas de composites PEEK-Carbone, Chen & Hsiao [80] ainsi que Gao & Kim [81] ont alors montré une amélioration des performances mécaniques due à la présence de l'interphase transcristalline qui conduit à une amélioration de l'adhésion fibre/matrice et à une amélioration du transfert des contraintes entre les fibres et la matrice. Ces résultats ont été validés par Choupin [75] sur un composite PEKK 6002 renforcé en fibres de carbone qui remarque alors une augmentation des modules de Young et de cisaillement.

## I.4 Mécanique de la rupture des polymères

La mécanique de la rupture consiste en une approche macroscopique de la propagation de fissures ou de défauts préexistants dans les matériaux. Elle est employée pour l'étude et la prédiction de la propagation de fissures dans les matériaux solides supposés élastiques (en rapport à l'échelle macroscopique d'observation), en fonction des conditions de sollicitation et de la géométrie de chargement mais aussi de comportements plus complexes.

### I.4.1 Mécanique de la rupture élastique linéaire

La théorie de la mécanique de la rupture élastique linéaire (Linear Elastic Fracture Mechanics, LEFM) permet de décrire la propagation de fissure dans un système solide élastique en petites déformations. Historiquement cette théorie fut développée pour des matériaux fragiles par nature rigides sans déformation inélastiques en pointe de fissure. Par la suite cette théorie fut étendue à des cas plus généraux pouvant alors être appliquée aux matériaux polymères : plasticité, hyperélasticité, etc.

On considèrera un milieu solide linéaire élastique homogène et isotrope caractérisé par un module élastique  $E$  et un coefficient de Poisson  $\nu$  possédant une fissure droite et de longueur  $a$ . La fissure est considérée comme infiniment fine.

Enfin, la théorie élastique linéaire repose sur l'hypothèse d'une propagation de fissure quasi-statique (pas d'effets d'inertie), isotherme (pas d'échauffement causé par la rupture), irréversible et dissipative. Nous verrons qu'il existe deux approches pour la détermination d'un critère de rupture : l'approche énergétique et l'approche locale en champs de contraintes qui s'avèreront complémentaires et équivalentes.

Il existe différents modes de sollicitation induisant différents modes de propagation de la fissure (Figure I.16). La rupture en mode I, c'est-à-dire en ouverture, est sans doute le mode le plus important puisque plus sensible aux instabilités de fissure. Le mode II, quant à lui est caractérisé par une sollicitation en cisaillement perpendiculaire au front de fissure et dans le plan de la fissure. Enfin, le mode III est caractérisé par une sollicitation en torsion de chacun des substrats, parallèle au plan de fissure.

Ici nous nous concentrerons sur la rupture en mode I puisque c'est celle ci qui sera étudiée expérimentalement par la suite.

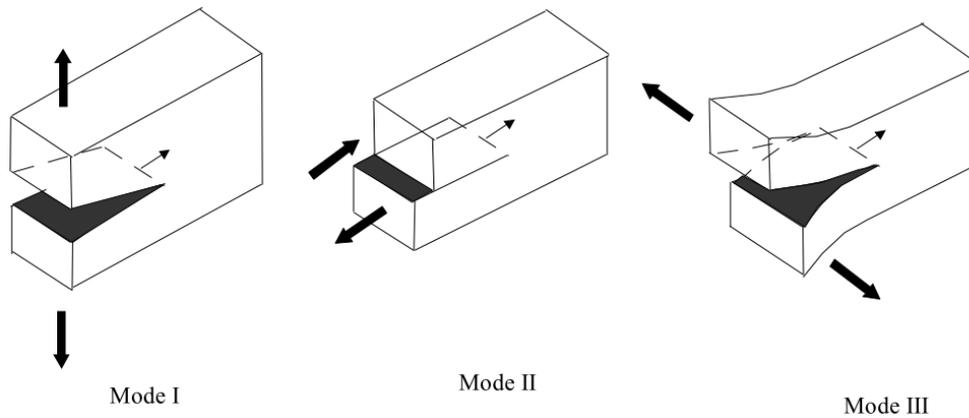


FIGURE I.16 – Les différents modes de sollicitations pour quantifier l’adhésion entre deux matériaux [29]

## I.4.2 Approche énergétique

Dans les années 1920, Griffith [82] fut le premier à s’intéresser au problème de propagation de fissure dans un matériau. Il est parti de l’observation suivante : il existe une différence notable entre la contrainte à rupture théorique et expérimentale d’un matériau fragile. Il estime alors que ceci peut être expliqué par la présence de défauts au sein du matériau qui induisent des concentrations de contrainte. Il assimile ces défauts à des fissures qui peuvent se propager au delà d’un certain seuil d’énergie. L’approche énergétique de Griffith est basée sur le principe de l’évolution de tout système physique vers une configuration correspondant au minimum de son énergie potentielle.

### I.4.2.1 Équilibre énergétique au cours de la fissuration

Considérons un corps élastique contenant une fissure interne de longueur  $a$  qui est soumis à un chargement. Selon la loi de la conservation d’énergie on peut écrire :

$$\dot{W} = \dot{E}_e + \dot{E}_p + \dot{K} + \dot{\Gamma} \quad (\text{I.41})$$

où  $\dot{W}$  est le travail effectué par le chargement par unité de temps,  $\dot{E}_e$  et  $\dot{E}_p$  sont respectivement les énergies internes élastique et plastique du matériau,  $\dot{K}$  est l’énergie cinétique et  $\dot{\Gamma}$  est l’énergie par unité de temps utilisée pour accroître la fissure d’une unité de surface.

Si le chargement imposé est indépendant du temps et que la propagation de la fissure se fait suffisamment lentement, le terme cinétique peut être négligé dans l’Équation I.41. Puisque tous les changements liés au temps sont causés par la propagation de la fissure, on peut écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial a}{\partial t} \frac{\partial}{\partial a} = \dot{a} \frac{\partial}{\partial a}, \quad a \geq 0 \quad (\text{I.42})$$

où  $a$  est la longueur de la fissure. L'Équation I.41 devient :

$$\frac{\partial W}{\partial a} = \left( \frac{\partial U_e}{\partial a} + \frac{\partial U_p}{\partial a} \right) + \frac{\partial \Gamma}{\partial a} \quad (\text{I.43})$$

L'Équation I.43 représente la balance énergétique au cours de la propagation de fissure. Concrètement, l'énergie reçue par le système est égale à la somme des énergies élastiques, plastiques emmagasinées dans le matériau et l'énergie dissipée lors de la propagation de la fissure. L'Équation I.43 peut également être écrite sous la forme :

$$-\frac{\partial \Pi}{\partial a} = \frac{\partial U_p}{\partial a} + \frac{\partial \Gamma}{\partial a} \quad (\text{I.44})$$

où

$$\Pi = U_e - W \quad (\text{I.45})$$

est l'énergie potentielle du système. L'Équation I.44 montre ainsi que la diminution d'énergie potentielle lors de la propagation de fissure est égale à l'énergie dissipée par déformation plastique et par la propagation de la fissure.

### I.4.2.2 La théorie de Griffith

Considérons un matériau homogène élastique avec un module élastique  $E$  et un coefficient de Poisson  $\nu$ . Ce matériau possède une fissure elliptique centrale de longueur  $a$  et est soumis à une contrainte globale  $\sigma$ . Griffith suppose qu'il existe une énergie spécifique  $\gamma$  par unité de surface, caractéristique du matériau et nécessaire pour la création de nouvelles surfaces. Pour un matériau idéal fragile, l'énergie dissipée sous forme de déformations plastiques est négligeable. L'Équation I.43 peut alors être réécrite :

$$G = \frac{\partial W}{\partial a} - \frac{\partial U_e}{\partial a} = \frac{\partial \Gamma}{\partial a} = 2\gamma \quad (\text{I.46})$$

où le facteur 2 dans le terme de droite correspond aux deux nouvelles surfaces créées par la propagation de la fissure. Le terme de gauche de l'équation représente l'énergie disponible pour la propagation de fissure et est notée  $G$  en l'honneur de Griffith. Le terme de droite représente la résistance du matériau qui doit être dépassée pour permettre la propagation de la fissure et est une caractéristique du matériau. L'Équation I.46 est donc le critère de rupture pour la propagation de fissure.

A partir de l'Équation I.44, l'Équation I.46 peut être exprimée en fonction de l'énergie potentielle  $\Pi$  du système :

$$G = -\frac{\partial \Pi}{\partial a} = 2\gamma \quad (\text{I.47})$$

Enfin, en combinant les Équations I.46 et I.47, Griffith définit l'énergie potentielle totale du système ( $\Pi + \Gamma$ ) comme étant stationnaire :

$$\frac{\partial (\Pi + \Gamma)}{\partial a} = 0 \quad (\text{I.48})$$

Ainsi, Griffith énonce une condition globale d'instabilité indépendante de toute hypothèse : pour que la fissure se propage il faut que l'énergie emmagasinée nécessaire à l'extension de la fissure dans un matériau fragile soit égale ou supérieure à l'énergie nécessaire à la formation de nouvelles surfaces. Le bilan énergétique du système permet alors de définir un critère de rupture en terme de contraintes :

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} = \sigma_c \quad \text{en contraintes planes} \quad (\text{I.49a})$$

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a (1 - \nu^2)}} = \sigma_c \quad \text{en déformations planes} \quad (\text{I.49b})$$

Enfin, le taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  s'écrit :

$$G_c = 2\gamma = \frac{\pi a \sigma^2}{E} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{2E}{\pi a} \quad (\text{I.50})$$

### I.4.2.3 Approche locale directe

L'approche locale de la théorie de la mécanique de l'élasticité linéaire (Linear Elastic Fracture Mechanics LEFM) est basée sur la description de la singularité du champ de contrainte à proximité de la pointe de fissure générée par la sollicitation extérieure et la fissure qui agit comme concentrateur de contraintes.

Irwin [83] a ainsi exprimé le premier terme singulier du développement limité des contraintes au voisinage du front de fissure :

$$\sigma_{ij}(r, \theta) = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (\text{I.51})$$

où  $r$  et  $\theta$  sont les coordonnées polaires du point considéré par rapport à la pointe de fissure et  $f_{ij}(\theta)$  est une fonction angulaire que l'on peut déterminer analytiquement.  $K$  est le facteur d'intensité des contraintes et est une constante.

La contrainte normale au plan de la fissure s'écrit :

$$\sigma_{yy} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \quad (\text{I.52})$$

On remarque alors que lorsque  $r$  tend vers 0, on observe une divergence des contraintes en pointe de fissure. En réalité, on observera une plastification en pointe de fissure et/ou une fissure non singulière (non infiniment finie). A partir de cette Équation I.52 on peut finalement définir un critère de rupture  $K_c$  appelé ténacité. Ainsi la fissure ne peut se propager que lorsque  $K > K_c$ .

#### I.4.2.4 Relations entre G et K

L'approche énergétique et l'approche locale en champ de contraintes peuvent être reliées grâce à la relation démontrée par Irwin :

$$G_I = \frac{K_I^2}{E} \quad \text{en contraintes planes} \quad (\text{I.53a})$$

$$G_I = \frac{K_I^2 \cdot (1 - \nu^2)}{E} \quad \text{en déformations planes} \quad (\text{I.53b})$$

### I.4.3 Limitations de l'élasticité linéaire - Étendue au domaine plastique

Comme évoqué dans la sous-sous-section I.4.2.3, les expressions présentées supposent que le matériau a un comportement purement élastique linéaire, ce qui induit des divergences de contraintes en tête de fissure. Dans la pratique, on observe que la pointe de fissure correspond à la zone la plus contrainte induisant alors une plastification du matériau quand celui-ci n'est pas fragile, ce qui est d'autant plus le cas dans les matériaux polymères. Afin de maintenir l'équilibre mécanique, les contraintes doivent augmenter également dans les régions plus éloignées de la fissure. C'est pourquoi la longueur effective de la fissure augmente en raison de cette déformation plastique. Ainsi, lorsque la taille de la zone plastique est petite par rapport à la longueur de la fissure, on considère que les champs de contraintes et de déformations élastiques ne sont pas affectés par la plastification.

Lorsque la taille de la déformation plastique n'est plus négligeable mais qu'elle reste localisée à la pointe de fissure, il est possible de contourner le problème en retravaillant la solution élastique. Ainsi Dugdale [84] a alors pris en compte la présence de ce phénomène en reprenant le modèle de fissures elliptiques de Griffith [82] mais en rajoutant deux zones plastiques à chaque extrémité de la fissure. Il considère que ces extrémités sont soumises à des contraintes de compression, contrairement donc au reste de la fissure qui est soumise à des contraintes de traction. Ces contraintes de compression correspondent ainsi au seuil de plasticité  $\sigma_y$  qui est homogène dans toute la zone plastique. Cette approche permet de prévoir la taille de la zone plastique en pointe de fissure.

Rice [85] propose alors de calculer le profil de la zone plastique, c'est-à-dire la taille de la longueur initiale de fissure  $2a$  en fonction de la taille de la zone plastique de Dugdale [84]  $s$  :

$$2a = \frac{8\sigma_y s}{\pi E^*} \quad (\text{I.54})$$

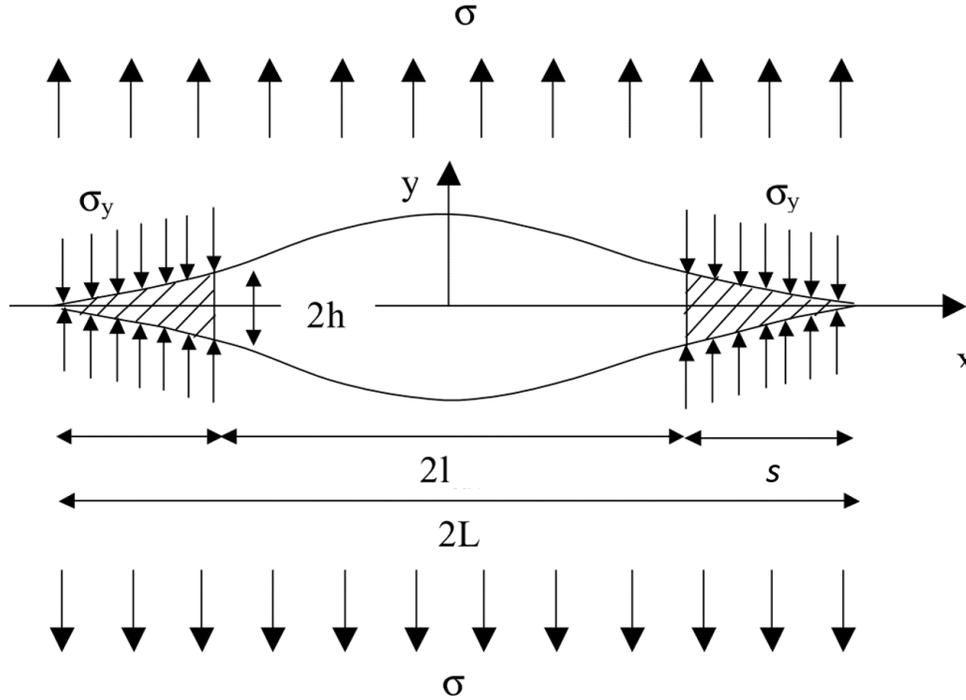


FIGURE I.17 – Représentation schématique du modèle de Dugdale [84]

Le modèle de Dugdale permet également de prédire l'écartement des deux lèvres de la fissure en pointe de fissure :

$$a = h \left[ 1 - \left( \frac{1}{\lambda} \right) \right] \quad (\text{I.55})$$

où  $\lambda$  désigne le taux de déformation de la zone plastique.

Finalement, certains auteurs [86, 87] ont montré que dans le cas d'une zone cohésive de Dugdale on obtient toujours la même relation entre le taux de restitution d'énergie  $G$  et l'écartement de la fissure  $a$ . On définit alors un nouveau critère de rupture :

$$G_c = 2a \times \sigma_y \quad (\text{I.56})$$

Le facteur 2 vient du fait qu'on considère ici une fissure symétrique.

## I.4.4 Mécanique de la rupture appliquée à l'adhésion des polymères

### I.4.4.1 Mécanismes de rupture des polymères

De nombreuses études ont porté sur l'adhésion de deux polymères amorphes immiscibles avec présence d'agents d'interface. Ce sont des copolymères diblocs qui assurent le lien entre les deux polymères amorphes incompatibles. Creton *et al.* [88], dans une revue bibliographique, ont récapitulé les différents mécanismes de fracture de tels systèmes et ont relié la microstructure interfaciale au taux de restitution de l'énergie  $G_{IC}$ . Il s'agit de systèmes

qui sont aujourd'hui bien compris et les conclusions peuvent directement être appliquées à l'interdiffusion des chaînes dans le cas du soudage de polymères compatibles amorphes ou semi-cristallins. Nous allons maintenant passer en revue les principaux résultats de ces études.

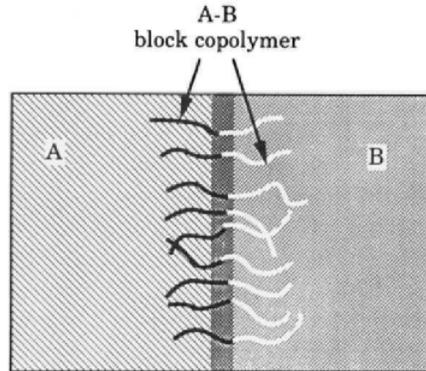


FIGURE I.18 – Principe de l'adhésion de deux polymères amorphes immiscibles à l'aide de copolymères diblocs selon [89]

Le paramètre important résultant des tests d'adhésion est le taux de restitution d'énergie critique  $G_C$  qui représente l'énergie nécessaire pour faire propager une fissure d'une unité de surface. Dans le cas des polymères amorphes, la majorité de l'énergie disponible pour faire propager une fissure est due à une déformation plastique près de la pointe de fissure. Même si le volume de polymère déformé plastiquement est faible comparé aux dimensions de l'échantillon, ce qui permet d'utiliser la mécanique de fracture élastique linéaire, il est cependant plus important que le volume de la zone qui définit l'interface entre les deux polymères.

Les auteurs démontrent que l'énergie d'adhésion de deux polymères amorphes immiscibles renforcés à l'interface par des copolymères diblocs est liée aux paramètres moléculaires des chaînes des copolymères tels que leur taille, *i.e.* le nombre de monomères par chaîne  $N$  et leur densité de surface  $\Sigma$ . Ainsi ils mettent en évidence de manière expérimentale trois modes de rupture qui conduisent dans l'ordre d'énumération à des valeurs de  $G_{IC}$  de plus en plus grandes :

- L'extraction de chaînes ("Chain pullout")
- La scission de chaînes ("Chain scission")
- Les craquelures ("Crazing")

Chacun des modes de rupture est activé par une contrainte en pointe de fissure :  $\sigma_{extraction}$ ,  $\sigma_{scission}$  et  $\sigma_Y$  la contrainte de plasticité. Ainsi, la valeur du  $G_{IC}$  et donc le mode préférentiel de rupture seront déterminés par le minimum de chacune de ces contraintes.

#### I.4.4.2 L'extraction des chaînes

Pour des chaînes de petite taille et pour  $\sigma_{extraction} < \sigma_{scission}$ , la rupture sera initiée par extraction de chaînes. Xu [90] a modélisé ce phénomène à l'aide d'un modèle d'extraction micromécanique. ce modèle est décrit par le schéma en Figure I.19b où une chaîne ancrée

dans un polymère est extraite par une extrémité avec une force  $f$  supérieure à la valeur critique  $f^* = N\xi_{mono}$  en dessous de laquelle l'extraction de chaîne ne peut avoir lieu.  $\xi_{mono}$  représente le coefficient de friction du monomère. Ainsi, en termes de contraintes, l'extraction de chaînes ne peut avoir lieu que si la contrainte en pointe de fissure est plus grande que  $\sigma_{extraction} = \xi_{mono}N\Sigma$  où  $\Sigma$  est la densité de surface des monomères. Ainsi, l'auteur montre que dans le cas d'une faible vitesse de propagation, la taux de restitution d'énergie critique en mode I  $G_{IC}$  est proportionnel à  $N^2\Sigma$ . Ce résultat a été vérifié expérimentalement par Washiyama [91].

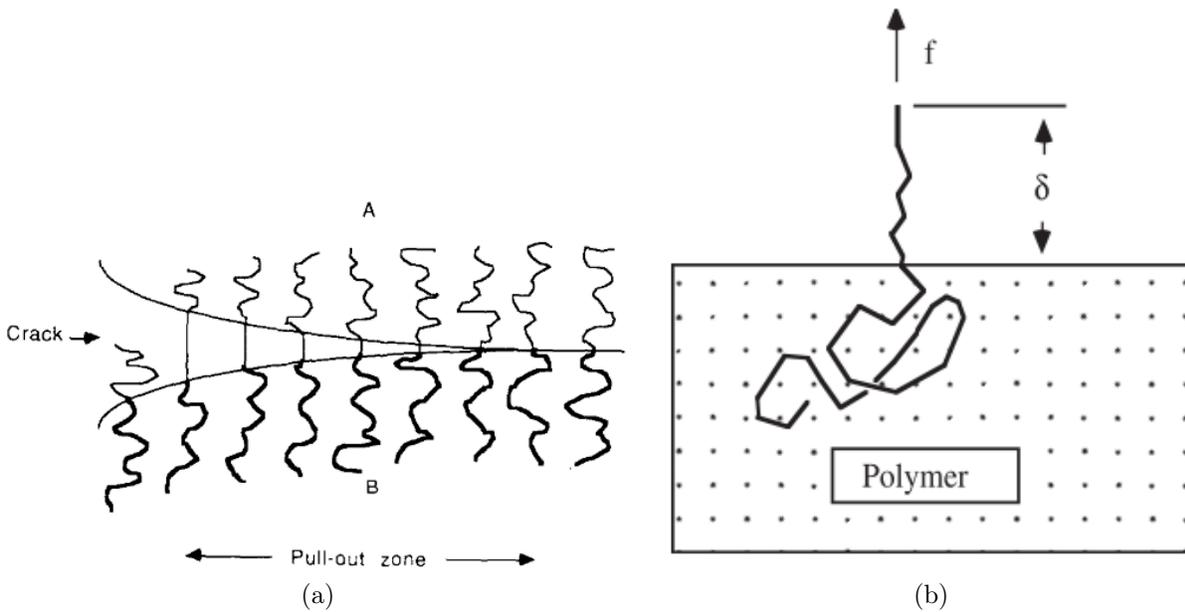


FIGURE I.19 – Principe du modèle d'extraction de chaînes de Xu [90] (a) Représentation microscopique du mécanisme de fracture par extraction de chaînes à une interface et (b) Considération d'une seule chaîne extirpée d'une force  $f$  sur une distance  $\delta$  du polymère [88]

#### I.4.4.3 La scission des chaînes

Lorsque  $\sigma_{scission} < \sigma_{extraction}$  pour des densités de chaînes faibles, alors l'ouverture de fissure se fait par scission des chaînes. Dans ce cas, selon Creton [89],  $\sigma_{scission}$  est indépendante de  $N$  et est proportionnelle à  $f_b\Sigma$  avec  $f_b$  la force nécessaire pour rompre une liaison de la chaîne carbonée  $C - C$  qui prend généralement une valeur de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-9} N$  [92,93]. En d'autres termes, la force nécessaire pour extraire une chaîne sera plus importante que la force pour briser la chaîne carbonée entraînant la rupture des macromolécules. D'autre part, tant que la résistance interfaciale est inférieure à la résistance de craquelure des deux polymères, la rupture se fera par scission des chaînes et la fissure se propagera sans déformation plastique significative.

#### I.4.4.4 Les craquelures

Le phénomène de craquelure, plus couramment appelé "crazing", est un phénomène qui apparaît lorsque la résistance maximum que peut supporter l'interface est supérieure à la résistance aux craquelures du polymère. Ainsi, la propagation de la fissure à l'interface sera précédée par des craquelures en pointe de fissure. Il est à noter que les craquelures apparaissent lorsque la densité de chaînes connectrices est importante, supérieure à une densité de chaînes critique.

Le "crazing" est un mécanisme de déformation qui peut conduire à une forte augmentation de la résistance à la fracture. L'énergie nécessaire pour propager la fissure est principalement dissipée par la croissance de la craquelure en pointe de fissure. Ainsi, cette craquelure correspond à la zone plastique (définie par Dugdale [84]) en tête de fissure [15]. Un des modèles décrivant le mieux ce mécanisme est le modèle de Brown [93]. L'auteur propose de relier la résistance de fracture à la rupture des chaînes polymères au sein de la craquelure en pointe de fissure. Il représente alors la contrainte et la propagation de fissure sur deux échelles (Figure I.20) : l'échelle macroscopique et l'échelle de la craquelure. Le modèle décrit la craquelure comme un ensemble de fibrilles fortement orientées et capable de supporter la charge inter-connectées entre elles ("cross-tie fibrils"). Le rôle de ces jonctions est très important car elles transfèrent la contrainte entre les fibrilles brisées et intactes. Des études expérimentales ont confirmé la présence de ces jonctions inter-fibrilles [94, 95]. Finalement, le modèle de Brown relie la résistance à la rupture  $G_C$  qui est une grandeur macroscopique, aux transferts de contraintes observés à l'échelle moléculaire.

Finalement, si l'on se replace dans le cas de l'adhésion entre deux polymères amorphes avec des chaînes connectrices, il a été montré que lorsque la longueur des chaînes est relativement faible, les craquelures cèdent par désenchevêtrement des chaînes [96] et dans ce cas, d'après De Gennes [43],  $G_{IC}$  est indépendant de la densité de chaîne et  $G_{IC} \propto N^2$ . Au contraire, lorsque la longueur des chaînes augmente, les craquelures cèdent par scission de chaînes. Le modèle de Brown est alors applicable et on retrouve  $G_{IC} \propto \Sigma^2$ .

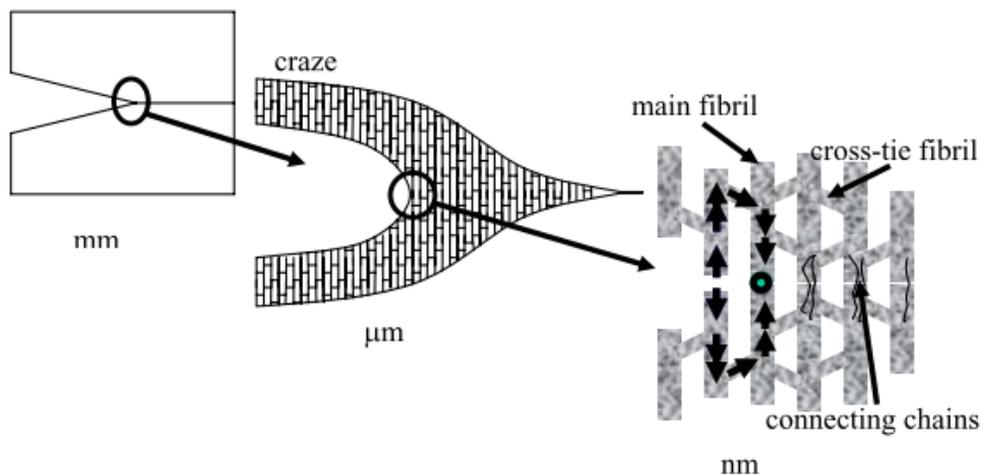


FIGURE I.20 – Géométrie de la craquelure en pointe de fissure à différentes échelles [15, 93]

#### I.4.4.5 Transitions entre les différents mécanismes de rupture

Comme évoqué dans la section précédente, suivant la valeur des contraintes, la taille des monomères et la densité de chaînes, le mode de rupture de l'interface ne sera pas le même. Dans le cas de chaînes courtes ( $N < N_e$  avec  $N_e$  le nombre de monomères entre enchevêtrements), le mécanisme de rupture associé est l'extraction de chaînes. Pour une certaine longueur de chaîne, une augmentation de la densité de surface résulte en une contrainte plus importante que celle supportée par l'interface sans induire de "pullout". La contrainte maximale pouvant être atteinte sera déterminée soit par la saturation de l'interface, soit par la formation de craquelures. Ainsi, la transition entre la simple extraction de chaînes et les craquelures est appelée  $\Sigma^\dagger$ . Dans le cas où la longueur de chaînes est plus importante, les chaînes rompent sans déformation plastique, puis la contrainte augmente jusqu'à une valeur  $\Sigma^*$  où l'apparition de craquelures se fait et prend le relais. L'évolution de l'énergie de rupture  $G_c$  est représentée en Figure I.21.

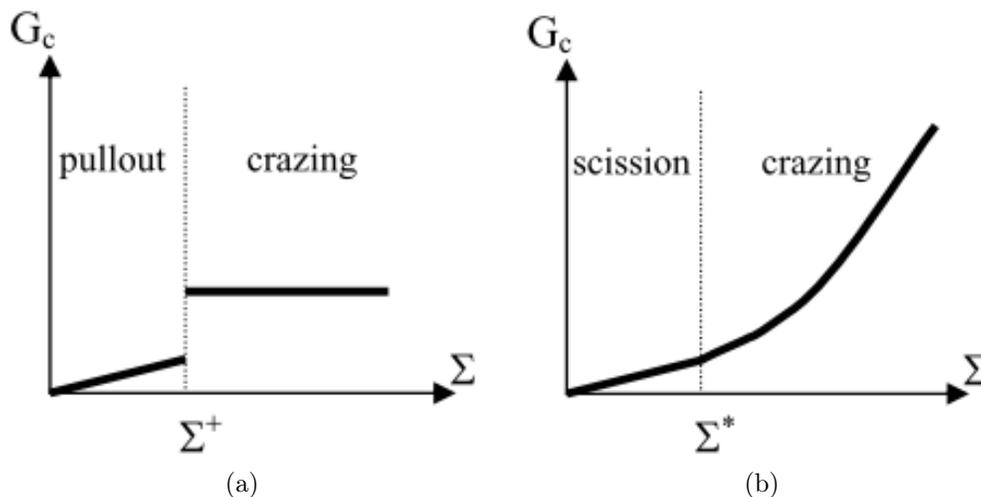


FIGURE I.21 – Évolution de l'énergie de fracture en fonction de la densité de chaîne pour (a)  $N < N_e$  et (b)  $N > N_e$  [15]

Creton [88] a aussi étudié l'ajout d'une couche "tampon" de copolymère à l'interface entre les deux polymères amorphes et a remarqué l'influence de l'épaisseur de cette couche. Finalement l'auteur a cartographié les mécanismes de rupture attendus en fonction des différents paramètres étudiés à savoir la densité de chaînes, la longueur de chaînes et l'épaisseur de la couche interfaciale (Figure I.22).

#### I.4.5 Techniques expérimentales de caractérisation de l'adhésion

La caractérisation expérimentale de l'adhésion entre deux substrats peut se faire à l'aide de différentes techniques dont le principe général est commun et consiste à déterminer l'énergie nécessaire pour rompre l'interface.

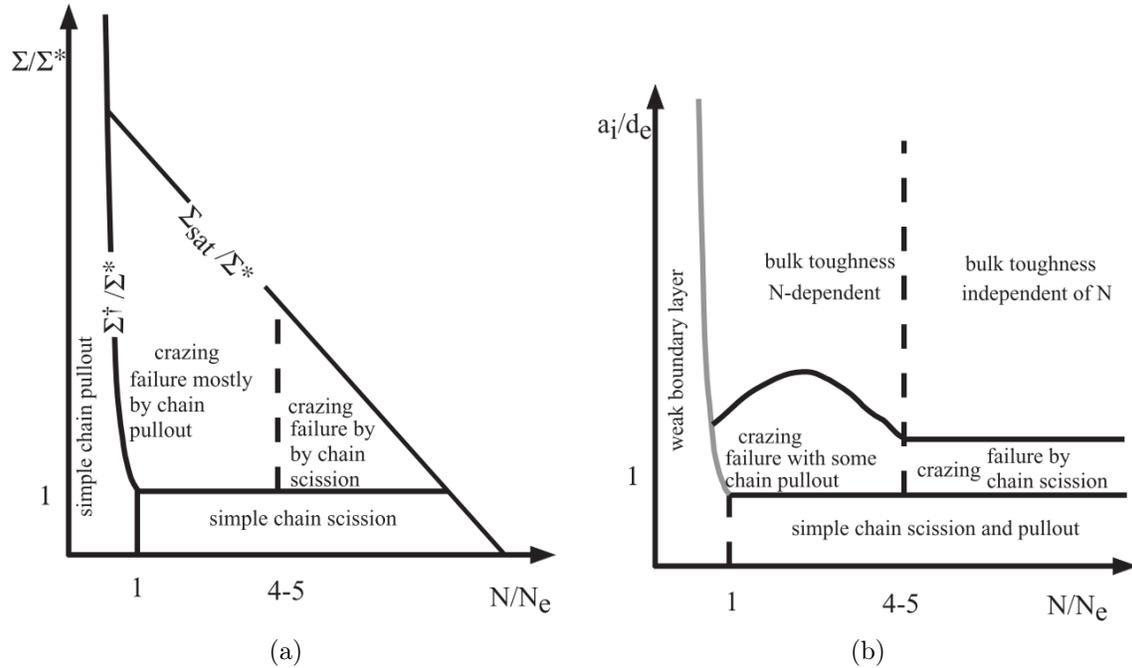


FIGURE I.22 – Cartographie des mécanismes de rupture d'interface entre deux polymères amorphes. Évolution (a) de la densité surfacique des chaînes connectrices et (b) de l'épaisseur interfaciale en fonction du degré normalisé de polymérisation  $N/N_e$  [88]

### Test de pelage

Le test de pelage est largement utilisé en raison de sa simplicité de mise en œuvre. Il est particulièrement intéressant pour caractériser l'adhésion entre une bande et un substrat rigide. Typiquement c'est ce test qui sera utilisé dans le cas de bandes composites déposées par AFP sur un substrat composite pré-consolidé. Au cours de ce test, une force constante est appliquée sur la bande composite et dans certains cas un rouleau est ajouté afin de forcer la bande à se conformer au substrat rigide (Figure I.23). Enfin, selon l'angle de sollicitation des bandes composites, la rupture de l'interface se fait soit en mode I ( $\theta = 90^\circ$ ) ou en mode II ( $\theta = 0^\circ$  ou  $180^\circ$ ). L'inconvénient majeur de cette technique est la difficulté à remonter à une grandeur intrinsèque au matériau et à ses propriétés d'interface en raison d'importantes dissipations et de la présence d'une zone de déformation plastique importante au niveau de la courbure [28].

### Test d'ouverture en mode I - Double Cantilever Beam Test

Le test dit de Double Cantilever Beam (DCB) est un test d'ouverture en mode I au cours duquel tout mode mixte est empêché. Il consiste à faire propager une fissure à l'interface d'un assemblage pré-fissuré (Figure I.24a). Au cours de l'essai, l'échantillon est sollicité à vitesse de déplacement constante et l'analyse du changement de complaisance au cours de la propagation de la fissure permet de déterminer le taux de restitution d'énergie critique  $G_{IC}$  pour toute longueur de fissure. Ce test permet l'utilisation de différentes approches pour le calcul de  $G_{IC}$ . Enfin, le Double Cantilever Beam test permet de distinguer les contributions

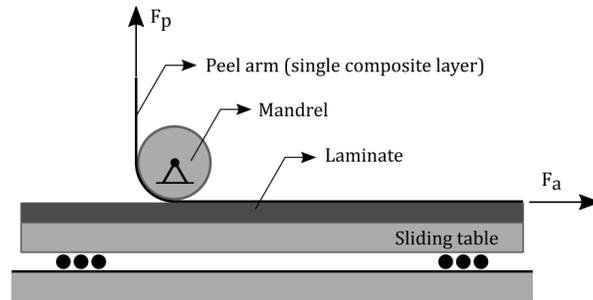


FIGURE I.23 – Principe du test de pelage [97]

de l'interface de celles de la géométrie du test lors de la caractérisation de l'adhésion. Il existe des variantes au test DCB où les géométries des échantillons sont différentes : l'essai TDCB - Tapered Double Cantilever Beam (Figure I.24b) utilisé pour des matériaux présentant un faible module d'élasticité ou l'essai ADCB - Asymmetric Double Cantilever Beam (Figure I.24c) pour quantifier l'adhésion en mode mixte (mode I et mode II).

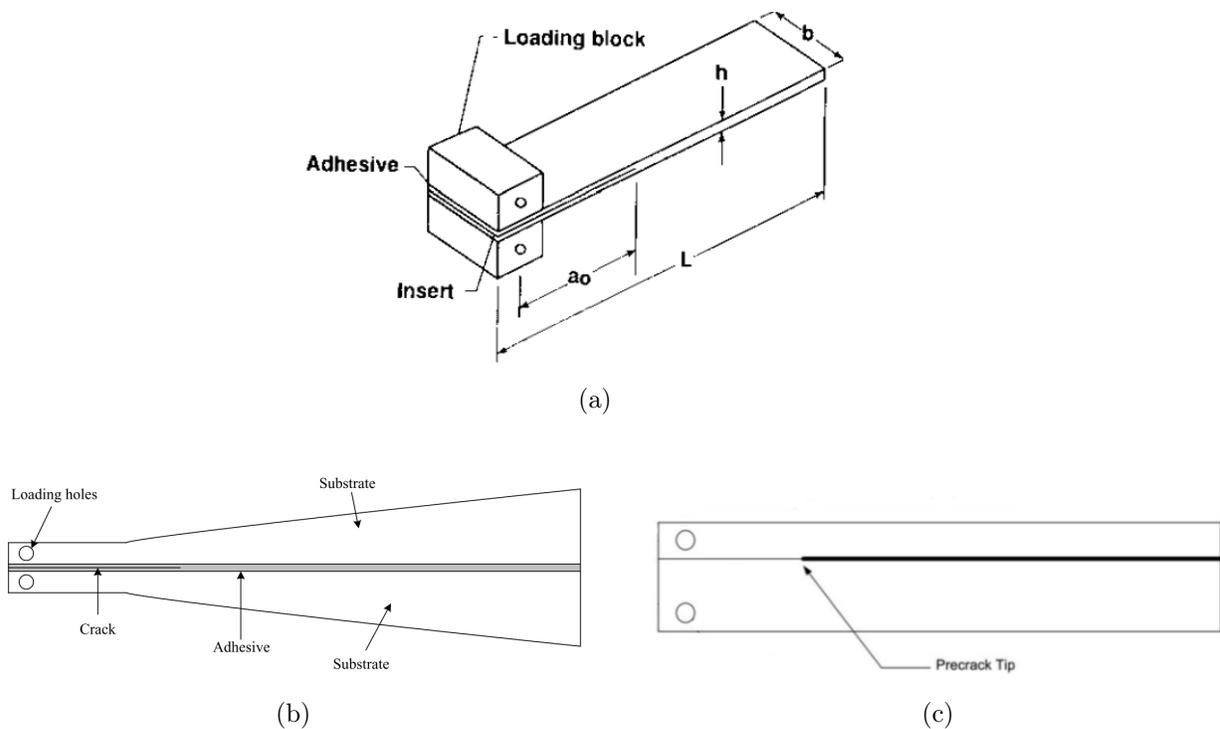


FIGURE I.24 – Éprouvettes caractéristiques des essais de (a) Double Cantilever Beam DCB [98], (b) Tapered Double Cantilever Beam TDCB [99] et (c) Asymmetric Double Cantilever Beam ADCB [100]

Le test de Double Cantilever Beam est celui utilisé dans le cadre de cette étude en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son homogénéité. Il sera présenté en détails au cours du chapitre suivant.

## Clivage en coin

Le taux de restitution d'énergie critique en mode I peut également être déterminé à partir d'un essai de clivage en coin. Ici, un coin d'épaisseur  $\Delta$  est inséré entre les deux bras de l'échantillon d'épaisseur  $h$  (Figure I.25). Une vitesse de déplacement est imposée au coin qui permet alors le contrôle de la propagation de la fissure. Lorsque la fissure est à l'équilibre, l'énergie élastique stockée dans les bras en flexion est directement égale à l'énergie nécessaire pour faire propager la fissure permettant le calcul de  $G_{IC}$ . Le modèle le plus utilisé est le modèle de Kanninen [101] qui considère que la partie encore assemblée repose sur une fondation élastique alors que celle fracturée est libre.  $G_{IC}$  dépend alors du module de flexion  $E_f$ , de la longueur de fissure  $a$ , de l'épaisseur du coin  $\Delta$  et de l'épaisseur de chaque éprouvette  $h$ .

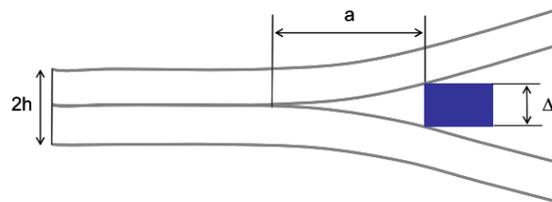


FIGURE I.25 – Principe du test de clivage en coin [28]

## Single Lap Shear

Contrairement aux tests présentés précédemment où chaque bras de l'échantillon était soumis à une force de traction, le test de single lap shear, aussi appelé essai de simple recouvrement, est caractérisé par une sollicitation en cisaillement de l'interface soudée via l'application d'une force de traction de part et d'autre de chaque échantillon. Le mode de rupture dans ce cas est donc le mode II. En revanche, des moments de flexion sont induits en raison de la non co-linéarité des forces appliquées, le mode de rupture n'est alors pas un mode II pur [100] (Figure I.26). Pour pallier ce problème, des essais de double ou quadruple recouvrement ont été développés. Ce test de simple recouvrement est également non homogène.

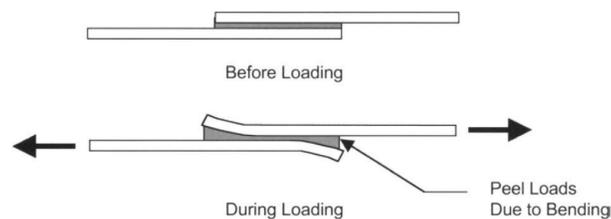


FIGURE I.26 – Principe du test de simple recouvrement (Single Lap Shear - SLS) [102]

De nombreuses autres techniques de caractérisation de l'adhésion existent mais ne sont pas détaillées ici. Le lecteur peut se référer à la thèse de Jean-Baptiste Sauvage [100] qui dresse un tableau comparatif des différentes techniques associées au mode de rupture correspondant ainsi que les avantages et inconvénients de chacune des techniques.

## I.5 Mécanismes impliqués lors de l'adhésion de substrats thermoplastiques

De nombreux travaux [103–105] ont porté sur l'étude de la cicatrisation de fissures sur des polymères amorphes. C'est en réalité Voyutskii [106] qui a initié les études sur l'adhésion et le soudage des polymères. Il considère que le développement de la résistance à l'interface n'est pas seulement dû au mouillage des surfaces mais également à la diffusion des chaînes à travers l'interface.

### I.5.1 Mécanismes d'adhésion

Lors du soudage, le composite doit être chauffé afin de fondre la matrice polymère, c'est alors que les surfaces sont rapprochées pour établir le contact intime. Une fois le contact intime établi sous l'effet de l'écoulement de la matrice, les chaînes sont alors libres d'interdiffuser de part et d'autre de l'interface pour la cicatrifier progressivement et la résistance mécanique de l'interface se construit. Le procédé d'adhésion est représenté sur la Figure I.27.

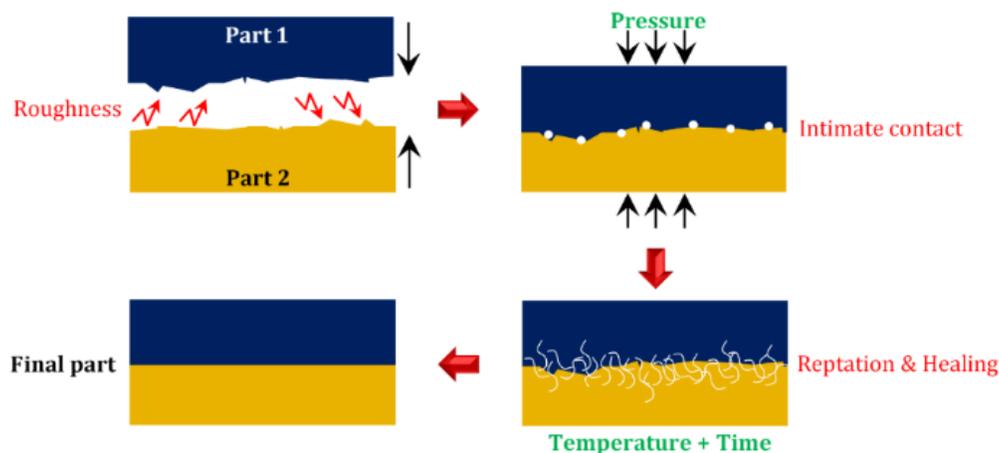


FIGURE I.27 – Description des différentes étapes du procédé de soudage [13]

La théorie de la cicatrisation a largement été étudiée par Wool and O'Connor [22] qui considèrent que ce phénomène a lieu en 5 étapes : (1) Réarrangement des surfaces, (2) approche des surfaces, (3) mouillage, (4) diffusion et (5) réarrangement aléatoire des chaînes.

Une fois le contact intime établi, le phénomène d'adhésion à proprement parler commence. Comme défini dans la section précédente, c'est l'interdiffusion des chaînes à l'interface qui conduit, dans le cas idéal, à la disparition complète de l'interface. Il a alors été introduit la notion de cicatrisation, ou encore "healing" pour décrire l'évolution de l'adhésion et l'établissement de la résistance mécanique au cours du temps. Dans le cas de deux polymères identiques, on parle d'auto-adhésion.

### I.5.1.1 Contact intime à l'interface

Le contact parfait entre deux plis préimprégnés à l'état initial n'existe pas en raison des rugosités de surfaces présentes sur chaque matériau. La notion de contact intime est alors introduite pour décrire l'évolution du contact physique entre les deux plis. Ainsi, le degré de contact intime augmente lorsque les aspérités se déforment sous l'application de la pression et l'écoulement du polymère.

Un certain nombre d'auteurs se sont intéressés à la description du contact intime et notamment à son évolution en fonction de la rugosité de surface, de la pression et du gradient thermique. Dara et Loos [107] furent les premiers à introduire cette notion de contact intime en représentant la surface comme une succession de rectangles de tailles aléatoires.

Lee & Springer [108] schématisent quant à eux les aspérités de surface par une série d'aspérités rectangulaires équivalentes qui fluent sous la pression provoquant ainsi une diminution de leur hauteur et une augmentation de leur largeur simultanément. L'aire de contact interfaciale entre les plis augmente et le degré de contact intime  $D_{ic}$  est défini comme le rapport entre la largeur instantanée des aspérités rectangulaires et la longueur d'onde de l'arrangement périodique. Lorsque le contact intime est achevé, le degré de contact intime prend alors la valeur de 1 :

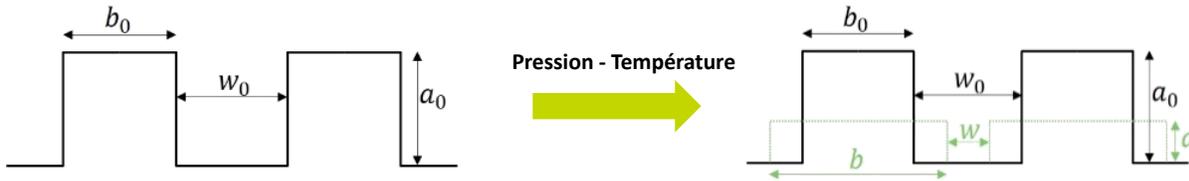


FIGURE I.28 – Représentation schématique de la surface rugueuse selon Lee & Springer [108]

$$D_{ic} = \frac{S_{effective}}{S_{totale}} = \frac{b}{w_0 + b_0} \quad (I.57)$$

En faisant l'hypothèse d'un fluide newtonien, de la conservation de la masse et du volume des rectangles au cours du procédé et en introduisant un écoulement laminaire de type "squeeze flow" dépendant de la viscosité de la matrice et de la pression, Lee & Springer obtiennent une écriture du degré de contact intime en fonction de la pression appliquée  $P_{app}$ , de la viscosité de la matrice  $\eta_{mf}$ , de la géométrie des aspérités et de l'histoire thermique :

$$D_{ic}(t) = \frac{1}{\left(1 + \frac{w_0}{b_0}\right)} \left[ 1 + 5 \left(1 + \frac{w_0}{b_0}\right) \left(\frac{a_0}{b_0}\right)^2 \int_0^t \frac{P_{app}}{\eta_{mf}(T_m)} dt \right]^{\frac{1}{5}} \quad (I.58)$$

Les auteurs décrivent également le temps nécessaire pour obtenir le contact intime parfait entre les deux surfaces, c'est-à-dire quand  $D_{ic} = 1$ . Ce temps est :

$$t_{ic} = \frac{\eta_{mf}}{5P_{app}} \times \frac{1}{\left(1 + \frac{w_0}{b_0}\right)} \times \left(\frac{a_0}{b_0}\right)^2 \times \left[\left(1 + \frac{w_0}{b_0}\right)^5 - 1\right] \sim \frac{\eta_{mf}}{P_{app}} \quad (\text{I.59})$$

Pitchumani et al. [109] reprennent le modèle de Lee & Springer dans le cas d'un procédé de consolidation en continu, en considérant une pression non uniforme sous le rouleau et en se basant sur des mesures de rugosité de surface du composite PEEK-Carbone APC2. Ils proposent un modèle semi-empirique et non-isotherme du contact intime. Dans ce cas, le temps pendant lequel le contact intime peut être achevé est limité par le temps sous le rouleau  $\tau_{ic}$ . Ce modèle dépend alors de la température et de la pression sous le rouleau obtenues via les champs de températures et de pressions estimés à partir d'un modèle numérique :

$$D_{ic}(\tau_{ic}) \approx 0.29 \left[ \int_0^{\tau_{ic}} \frac{P}{\eta_{mf}(T_m(\tau))} d\tau \right]^{\frac{1}{5}} \quad (\text{I.60})$$

Ce modèle n'est alors qu'une spécification de l'Équation I.58 à un cas d'application concret de soudage.

Finalement, Yang & Pitchumani [110] ont décrit la surface sur la base des fractales comme un ensemble de Cantor, c'est-à-dire que chaque aspérité est définie par rapport à une aspérité plus importante. Le degré de contact intime est alors écrit :

$$D_{ic}^{(n)}(t) = \frac{1}{f^n} \left[ \frac{5}{4} \times \left(\frac{h_0}{L_0}\right)^2 \times \frac{f^{\frac{2nD}{2-D} + n + 4}}{(f+1)^2} \int_{t_{n+1}}^t \frac{P_{app}}{\eta} dt + 1 \right]^{\frac{1}{5}} \quad t_{n+1} \leq t \leq t_n \quad (\text{I.61})$$

Ce modèle complexe est équivalent à celui de Lee & et Springer (Équation I.58) où l'on retrouve la dépendance en  $\left(\frac{P}{\eta}\right)^{1/5}$  qui doit être confirmée expérimentalement.

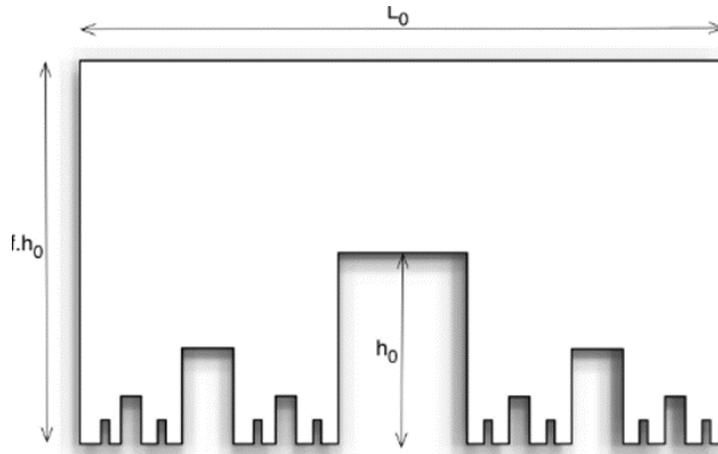


FIGURE I.29 – Représentation de la surface rugueuse selon Yang & Pitchumani [110]

Il est également important de noter que pour la plupart des études sur la cicatrisation, il est supposé que le mouillage se fait instantanément à partir du moment où le phénomène d'interdiffusion commence. Cependant, dans la réalité, lors de la mise en contact, tous les points des deux surfaces approchées ne seront pas en contact intime au même instant. Wool [22] propose ainsi de prendre en compte le phénomène de mouillage et de le modéliser sur un domaine  $X$  par une nucléation du mouillage entre les chaînes à l'interface et une propagation de la zone de mouillage sur tout le domaine de l'interface. L'auteur écrit alors une fonction de mouillage en fonction du temps  $t$  de type Avrami :

$$\phi(t) = 1 - \exp(-kt^m) \quad (\text{I.62})$$

En réalité, cette fonction dite de mouillage peut représenter une autre formulation de la mise en place du contact intime.

Dans ce même article, Wool modifie l'Équation I.62 en prenant en compte le compactage et la fusion des matériaux et obtient :

$$\phi(t) = \phi_0 + (1 - \phi_0)(1 - \exp(-kt^m)) \quad (\text{I.63})$$

Avec  $\phi_0$  la fraction de mouillage "gagnée" sous l'effet de la pression et de la température à l'instant initial  $t = 0$  et  $m$  une constante.

Cette approche a ensuite été reprise par Buckley [111] et appliquée à la cicatrisation dans le cas du soudage de polyéthylène haute densité. Il propose alors de définir une fonction intrinsèque de cicatrisation  $H_1$  qui représente la structure de l'interface, comparée à celle du matériau, en fonction du temps à partir du mouillage de façon que  $H_i \rightarrow 1$  pour une interface symétrique quand  $t \rightarrow \infty$ . Pour prendre en compte la distribution du mouillage dans le temps il suggère de représenter l'état global de l'interface par une fonction  $H(t)$  qui est la valeur de  $H_i(t)$  moyennée sur l'ensemble de l'interface. Si les deux surfaces sont mises en contact au temps  $t_0$ , la fonction cicatrisation est alors :

$$H(t) = H_i(t)A_0 + \int_0^t H_i(t - t_0) \frac{dA(t_0)}{dt_0} dt_0 \quad (\text{I.64})$$

Avec  $A_0$  la fraction initialement en contact qui s'étend à  $A$  au temps  $t_0$ . Concrètement  $A$  correspond au degré de contact intime  $D_{ic}$  précédemment défini.

Parmi les différentes méthodes précédemment décrites, on retiendra que celle de Lee & Springer est la plus simple et la plus utilisée par un grand nombre d'auteurs [112–114].

Comme défini dans la section précédente, l'interdiffusion des chaînes à l'interface conduit, dans le cas idéal, à la disparition complète de l'interface. Il a alors été introduit la notion de cicatrisation, ou encore "healing", pour décrire le développement de la résistance mécanique de la pièce finale en fonction de cette interdiffusion qui elle-même est fonction du temps.

### I.5.1.2 Interdiffusion des chaînes et cicatrisation de l'interface

Une fois que le contact intime est achevé et que le matériau est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse, les mouvements de chaînes sont alors possibles. Les chaînes présentes au voisinage de l'interface peuvent alors interdiffuser de part et d'autre jusqu'à "effacer" l'interface. Ce phénomène d'interdiffusion des macromolécules a été associé à la théorie de la reptation précédemment décrite. De Gennes [115] considère alors qu'une chaîne a une faible probabilité d'interdiffusion au travers de l'interface lorsqu'elle présente une forme en tête d'épingle. Il suggère plutôt que l'interdiffusion se fait par les extrémités des chaînes qui diffusent alors sur une longueur  $l$ , et que la position finale du bout de chaîne se trouve à égale distance de l'interface de sa position initiale tel que décrit sur la Figure I.30.

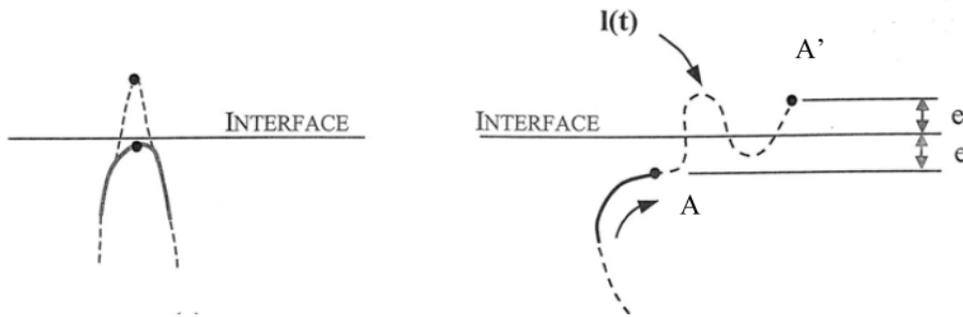


FIGURE I.30 – Interdiffusion des chaînes à l'interface selon De Gennes [115]

Selon Dara & Loos [107], le degré d'adhésion peut être défini de manière convenable par rapport à la résistance de l'interface :

$$D_h(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_\infty} \quad (\text{I.65})$$

Avec  $\sigma(t)$  et  $\sigma_\infty$  respectivement la résistance de l'interface en fonction du temps et la contrainte à rupture du polymère vierge. De nombreux auteurs reprennent ce formalisme et définissent le degré de cicatrisation comme étant une mesure de la résistance maximale pouvant être obtenu après un certain temps. Il s'agit donc du ratio de la résistance autohésive et de la résistance cohésive.

Lee & Springer [108] reprennent le formalisme des précédents auteurs et réécrivent le degré d'adhésion en fonction du temps d'adhésion  $t_h$  et d'une constante  $x$  fonction de la température via une relation d'Arrhénius :

$$D_h = xt_h^{1/4} \quad \text{avec} \quad x = x_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.66})$$

$x_0$  est une constante,  $E_a$  est l'énergie d'activation et  $R$  la constante des gaz parfaits. L'expression de l'adhésion selon Dara & Loos et Lee & Springer a été vérifiée expérimentalement sur un composite PEEK/Carbone et semble en bon accord avec le modèle.

Il faut néanmoins différencier la cicatrization de fissures du soudage. En effet, dans le premier cas, les échantillons initialement en contact ont été fracturés ce qui contribue à l'orientation des chaînes à l'interface alors que dans le cas du soudage, les échantillons n'étaient pas en contact au préalable. Globalement le processus reste cependant le même : contact intime entre les deux surfaces, adhésion et développement de la résistance mécanique via l'interdiffusion des macromolécules à l'interface. Dans le cas de polymères semi-cristallins il faudra également prendre en compte l'étape de cristallisation lors du refroidissement.

### Théorie de De Gennes

La théorie de De Gennes, reprise plus tard par Adolf [116] et Prager [117], suppose que la densité de ponts à l'interface est le facteur qui contrôle l'évolution du degré de cicatrization. La densité de ponts à l'interface à un temps  $t$  est alors liée à la longueur des bouts de chaînes  $l(t)$  sorties du tube de longueur  $L$  et qui ont traversé l'interface (Figure I.30). Ainsi, il stipule que le taux de restitution d'énergie  $G_{IC}$  est proportionnel à la densité de ponts à travers l'interface pour un temps compris entre le temps d'équilibrage des défauts  $t_d$  et le temps de reptation  $t_{rep}$  :

$$\frac{G_{IC}(t)}{G_{IC\infty}} \approx \frac{l(t)}{L} \approx \left( \frac{t}{t_{rep}} \right)^{1/2} \quad (\text{I.67})$$

En considérant que la densité de contact moléculaire est le facteur contrôlant, les auteurs [116, 117] proposent les lois d'échelle suivantes :

$$G_{IC} \sim t^{1/2} M^{-3/2} \quad \text{et} \quad G_{IC\infty} \sim M^0 = \text{constante} \quad (\text{I.68})$$

En ne comptant qu'une fois une chaîne qui traverse l'interface, même si celle-ci la traverse plusieurs fois, on peut considérer une autre approche qui prend en compte la densité de chaînes pontantes  $\Sigma(t)$  plutôt que la densité de ponts :

$$\Sigma(t) \approx \Sigma_0 l(t) \approx \Sigma_0 R_0 \left( \frac{t}{t_{rep}} \right)^{1/4} \quad \text{pour} \quad \tau_{Rouse} < t < t_{rep} \quad (\text{I.69})$$

Avec  $\Sigma_0$  la densité moyenne de chaîne par unité de volume,  $l(t)$  la longueur parcourue par un segment de chaînes et  $R_0 = l_0 N_0^{1/2}$ . Ainsi, en reprenant le modèle de Brown [93], on obtient :

$$G_{IC} \propto \Sigma^2 \propto t^{1/2} \quad (\text{I.70})$$

Jud, Kausch et Williams [118] déduisent de leurs études expérimentales que la résistance à la fracture d'une interface entre deux polymères amorphes identiques augmente avec la racine du temps de contact à une température supérieure à  $T_g$ . Les auteurs proposent alors que, dans le cas d'un mouillage parfait, l'énergie de fracture est déterminée par le nombre d'enchevêtrements par chaîne par unité de distance. On retrouve ainsi la même dépendance au temps que précédemment (Équation I.67) :

$$\frac{G_{IC}(t)}{G_{IC\infty}} = \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{1/2} \quad (\text{I.71})$$

Avec  $t$  le temps de cicatrisation et  $\tau_0$  le temps nécessaire pour le recouvrement complet des propriétés cohésives du matériau. Les auteurs définissent ensuite  $Y$  la distance d'interpénétration du centre de masse comme étant le facteur contrôlant la cicatrisation et aboutissent aux lois d'échelle :

$$G_{IC} \sim t^{1/2} M^{-1/2} \quad \text{et} \quad G_{IC\infty} \sim M^{1/2} \quad (\text{I.72})$$

### Théorie des chaînes mineures

Kim & Wool [119] reprennent le formalisme de De Gennes et introduisent la théorie des "chaînes mineures" qui repose sur la théorie de la reptation : rappelons que la chaîne est confinée dans un tube et qu'elle ne peut s'en échapper que par ses extrémités. La portion de chaîne extraite du tube est libre d'explorer de nouvelles régions et construit alors un nouveau tube, la chaîne s'est entièrement échappée de son tube initial à un temps  $t_{rep}$ . Ainsi, à un temps  $t$  supérieur au temps initial  $t_0$ , Kim & Wool définissent les portions de chaînes qui se sont déjà échappées du tube comme des "chaînes mineures". La portion de chaîne hors du tube augmente donc avec le temps et la longueur d'une chaîne mineure de conformation gaussienne est  $l(t)$ . Ses dimensions statistiques sont représentées par une enveloppe sphérique dit "la plus probable". Les auteurs appliquent ce concept au mouvement des chaînes à l'interface de deux polymères amorphes et postulent qu'à  $t_0$  les chaînes sont séparées par l'interface puis qu'à  $t > t_{rep}$  elles traversent l'interface et s'enchevêtrent (Figure I.31). Considérons  $\xi$  la distance d'un bout de chaîne de l'interface, à l'instant initial la conformation de la chaîne avec deux bouts de chaînes à  $\xi_1$  et  $\xi_2$  est déterminée par une fonction de partition  $Z(\xi_1, \xi_2)$ . Wool détermine ainsi une expression de la longueur de chaîne mineure  $l(t)$  pour  $t < t_{rep}$  en fonction du coefficient de diffusion curvilinéaire  $D_{tube} \propto M^{-1}$  :

$$\langle l \rangle = 2 \left( \frac{D_{tube} t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{I.73})$$

En faisant l'hypothèse qu'aucune chaîne n'est complètement sortie de son tube après un temps  $t < t_{rep}$ , alors on admet que pour un temps infini  $\langle l \rangle \propto L/2$  où  $L$  est la longueur du tube.

Les auteurs relient leur théorie aux grandeurs mécaniques mesurées, notamment la résistance à la contrainte  $\sigma$ . Pour un temps  $0 < t < t_{rep}$ ,  $\sigma$  résulte uniquement des chaînes mineures de longueur moyenne  $\langle l \rangle$ . Contrairement à De Gennes, Wool suppose que le facteur contrôlant la cicatrisation est la distance d'interpénétration  $\chi$  définie comme la distance entre les bouts de chaîne et l'interface et qui varie selon la racine de longueur des chaînes mineures ( $\chi \propto \langle l \rangle$ ) (Figure I.32). De plus, on considère une contrainte à rupture  $\sigma_\infty$  d'un matériau vierge de masse molaire  $M$  et  $\chi_\infty$  la distance d'interpénétration moyenne entre les bouts de chaînes et une surface imaginaire. Expérimentalement il a été observé que  $\sigma_\infty \propto M^{1/2}$  et  $\chi \propto M^{1/2}$ .

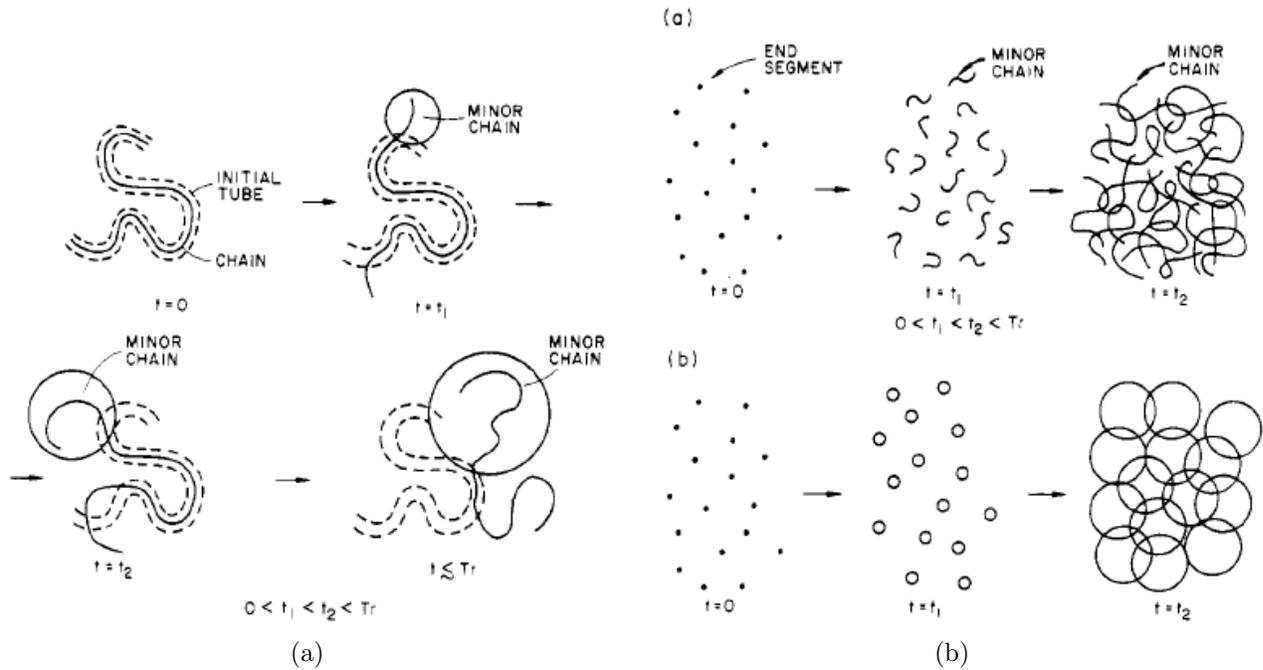


FIGURE I.31 – Représentation (a) des chaînes mineures et (b) de leurs enveloppes sphériques [119]

Finalement on obtient l'évolution de la contrainte de rupture en fonction du temps et de la masse molaire pour  $t < t_{rep}$  :

$$\sigma \propto \left( \frac{t}{M} \right)^{1/4} \quad \text{et} \quad \frac{\sigma}{\sigma_\infty} \propto t^{1/4} M^{3/4} \quad (I.74)$$

Wool montre que lorsque le temps approche le temps de reptation, les étapes de diffusion

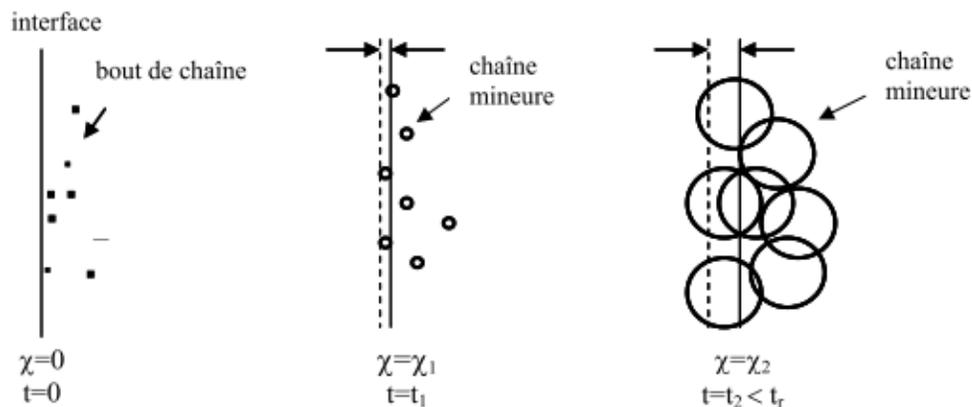


FIGURE I.32 – Représentation de la distance d'interpénétration à différents temps [119]

et de randomisation sont terminées et, par conséquent, la résistance maximale de l'interface  $\sigma_\infty$  est atteinte :

$$\sigma_{\infty} = \left( \frac{t_{rep}}{M} \right)^{1/4} \quad (\text{I.75})$$

Avec  $t_{rep}$  le temps de reptation à une certaine température de référence et qui représente également le temps caractéristique d'établissement d'une cicatrisation complète. Ainsi, en combinant les Équations I.74 et I.75, le degré de cicatrisation, défini par l'Équation I.65, s'écrit :

$$D_h = \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} \propto \left( \frac{t}{t_{rep}} \right)^{1/4} \quad (\text{I.76})$$

Finalement, les lois d'échelle obtenues sont :

$$G_{IC} \sim t^{1/2} M^{-1/2} \quad \text{et} \quad G_{IC\infty} \sim M \quad (\text{I.77})$$

Notons que l'Équation I.76 n'est valide que pour des polymères ayant une faible masse molaire ( $M_c < M < 8M_c$ ), avec  $M_c$  la masse molaire critique d'enchevêtrements). Or, les polymères thermoplastiques couramment utilisés ont une masse molaire bien plus importante que  $8M_c$ . Ainsi, la distance d'interpénétration et la longueur des chaînes mineures n'ont pas besoin d'atteindre leurs valeurs maximales. On introduit alors un temps de soudage  $t_w$  inférieur au temps de reptation  $t_{rep}$ . On peut alors réécrire :

$$D_h = \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} \propto \left( \frac{t}{t_w} \right)^{1/4} \quad (\text{I.78})$$

Yang & Pitchumani [105, 120] prennent en compte ce temps de soudage  $t_w$  et réécrivent l'évolution temporelle du degré de cicatrisation dans le cas non isotherme appliqué au soudage du composite AS4/PEEK. Des essais de lap shear à différents temps et températures ont permis aux auteurs de remonter aux temps de soudage du composite via une relation de type Arrhénius :

$$D_h(t) = \left[ \int_0^t \frac{1}{t_w(T)} dt \right]^{1/4} \quad \text{avec} \quad t_w = A \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (\text{I.79})$$

Bastien & Gillespie [121] développent également un modèle non-isotherme du degré de cicatrisation. Ils discrétisent l'histoire thermique en intervalles de temps  $q$  ( $t_{i+1} - t_i = \Delta t = t/q$ ) pendant lesquels la température  $T_i^*$  est supposée constante et égale à la moyenne des températures aux temps  $t_{i+1}$  et  $t_i$ . Ainsi, dans chaque intervalle de temps, les conditions isothermes et la théorie de la cicatrisation s'appliquent. Finalement le degré de cicatrisation à un temps  $t_p$  s'écrit :

$$D_h = \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \sum_{i=0}^{t_p/\Delta t} \left[ \frac{t_{i+1}^{1/4} - t_i^{1/4}}{t_{rep}^{1/4}} \right] \quad (\text{I.80})$$

Les auteurs ont montré une bonne corrélation entre ce "modèle" et leurs essais expérimentaux sur une large plage de température et pour différents procédés de soudage du composite PEEK/Graphite avec un film de PEI à l'interface. Contrairement au modèle proposé par Yang & Pitchumani (Équation I.79), celui de Bastien & Gillespie est difficilement implémentable dans les outils de simulation.

Agarwal [122] puis Pitchumani [109] ont repris le modèle de Bastien & Gillespie pour le soudage de composites à matrice thermoplastique :

$$D_h(\tau_h) = \left( \frac{1}{t_{rep}} \right)^{1/4} \sum_{j=1}^{\tau_h/\Delta\tau} \left[ \frac{\tau_j^{1/4} - \tau_{j-1}^{1/4}}{a_T(T_j)^{1/4}} \right] \quad (\text{I.81})$$

Avec  $a_T$  le facteur de décalage traduisant la variation avec la température du temps de reptation  $t_{rep}$  déterminé à une température de référence  $T_{ref}$ .

$$a_T(T) = \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (\text{I.82})$$

Finalement, il existe un consensus sur la variation de la restitution de l'énergie en mode I suivant la racine du temps. Cependant la dépendance de  $G_{IC}$  selon la masse molaire n'est pas la même selon les différents auteurs et est récapitulée dans le Tableau I.4.

Tableau I.4 – Résumé des différentes approches pour le soudage de polymères

Référence	Facteur contrôlant la cicatrisation	Lois d'échelle
De Gennes [43]	Densité de ponts à l'interface	$G_{IC} \sim t^{1/2} M^{-3/2}$ $G_{IC\infty} \sim M^0$
Prager [117], Adolf [116]	Densité de chaînes traversantes	$G_{IC} \sim t^{1/2} M^{-3/2}$ $G_{IC\infty} \sim M^0$
Jud, Kausch & Williams [118]	Distance d'interdiffusion du centre de masse	$G_{IC} \sim t^{1/2} M^{-1/2}$ $G_{IC\infty} \sim M^{1/2}$
Kim & Woll [119]	Distance d'interpénétration $\chi$	$G_{IC} \sim t^{1/2} M^{-1/2}$ $G_{IC\infty} \sim M$

### I.5.1.3 Couplage contact intime - cicatrisation

Étant donné que l'établissement du contact intime est un prérequis pour l'interdiffusion des chaînes, et par conséquent la cicatrisation de l'interface, il semble nécessaire de prendre en compte un couplage de ces deux phénomènes physiques. Il est classique de définir ainsi généralement un « degré d'adhésion ». Les avis divergent quant au mécanisme qui limite le développement de la résistance mécanique de l'interface. Certains postulent qu'il s'agit du contact intime tandis que d'autres prétendent qu'il s'agit de la cicatrisation. Le phénomène limitant est en fait déterminé par rapport aux paramètres de procédés et aux propriétés du matériau. Ainsi, pour des températures importantes et une faible viscosité, le temps nécessaire à l'établissement du contact intime devient négligeable et la cicatrisation devient l'étape contrôlante. Au contraire, pour une faible pression appliquée, une forte viscosité et une surface rugueuse, la cicatrisation présente à son tour un temps négligeable et le contact intime prend le dessus. Finalement, pour certaines combinaisons de paramètres, le temps d'établissement de contact intime et de cicatrisation deviennent comparable et une analyse couplée devient nécessaire.

Lee & Springer [103] décrivent le degré d'adhésion à chaque temps  $t$  à l'aide de l'expression suivante :

$$D_a = \sum_{i=1}^{t/\Delta t} [(D_{ic})_{i\Delta t} - (D_{ic})_{(i-1)\Delta t}] [x(t - i\Delta t)^{1/4}] \quad (\text{I.83})$$

Avec  $\Delta t$  un pas de temps arbitraire,  $x$  une constante définie en Équation I.66 et  $D_{ic}$  le degré de contact intime défini dans la sous-sous-section I.5.1.1 (Équations I.58 et I.60). Les auteurs proposent de définir le temps d'adhésion  $t_a$  comme étant le temps nécessaire pour que le degré d'adhésion prenne la valeur unité ( $D_a = 1$ ). Mantell [104] décrit simplement le degré d'adhésion  $D_a$  comme le produit du degré de contact intime  $D_{ic}$  et du degré de cicatrisation  $D_h$  en reprenant les expressions de  $D_{ic}$  et  $D_h$  précédemment définies :

$$D_a = D_{ic} \times D_h \quad (\text{I.84})$$

Enfin, Butler & McCullough [123] décrivent le problème en reprenant la schématisation des rugosités de surface de Lee & Springer [108] et supposent que l'application de la pression déforme les rectangles introduisant ainsi une nouvelle surface en contact à chaque instant pendant le procédé. Cette nouvelle surface commence à cicatrifier et se poursuit durant l'application d'une température supérieure à  $T_0$ , où  $T_0$  représente la température de transition vitreuse  $T_g$  pour un polymère amorphe et la température de fusion  $T_f$  pour un polymère semi-cristallin. Ainsi, la variabilité des temps initiaux de cicatrisation due au développement du contact intime peut être décrite par un degré d'adhésion fonction du temps qui s'exprime par une intégrale de convolution :

$$D_a(t) = D_{ic}(0)D_h(t) + \int_0^t D_h(t - t') \frac{dD_{ic}(t')}{dt'} dt' \quad (\text{I.85})$$

Le premier terme du membre de droite de l'Équation I.85 représente la cicatrisation de la surface initialement en contact,  $D_{ic}(0)$ . La dérivée de  $D_{ic}$  par rapport au temps représente la nouvelle surface mise en contact pendant l'intervalle de temps  $t'$  et  $t' + dt'$ . Et finalement,  $D_h(t - t')$  est le taux de cicatrisation qui s'est développé à partir de la nouvelle surface en contact pendant un temps  $t - t'$ . En imposant certaines conditions aux fonctions  $D_h$  et  $D_{ic}$  et en faisant une analyse adimensionnelle, les auteurs réécrivent l'Équation I.85 en fonction d'un temps  $\tau = \frac{t}{t_{rep}(T)}$  et d'un paramètre non dimensionnel  $\Omega$  :

$$D_a(\tau) = D_{ic}(0)(\tau^{1/4}) + \frac{\Omega}{5} \int_0^\tau (\tau - \tau')^{1/4} \tau'^{-4/5} d\tau' \quad (\text{I.86})$$

$$\text{Avec} \quad \Omega = \left( \frac{Pt_{rep}}{\eta(T)} \right)^{1/5} R_c \quad (\text{I.87})$$

La valeur relative de  $\Omega$  détermine le comportement du degré d'adhésion,  $D_a(\tau)$ , plus précisément le mécanisme contrôlant du procédé d'adhésion sera déterminé par  $\Omega$ . Il dépend de la pression  $P$ , du temps de reptation  $t_{rep}$ , de la viscosité  $\eta(T)$  et d'un paramètre  $R_c$  appelé paramètre de rugosité. Ce paramètre varie de 0 pour la surface la plus rugueuse à 1 pour une surface idéalement lisse selon Mantell & Springer [104]. Ce paramètre est en fait une caractérisation d'une surface idéale et doit être déterminé expérimentalement, cependant il n'existe pas de mesures directes de rugosité consistantes avec le modèle, puisque les techniques telles que la profilométrie donnent une approximation de l'état de surface et non des formes rectangulaire. Ainsi, pour l'instant,  $R_c$  est obtenu par régression des données expérimentales.

Finalement, Butler & McCullough [123] suggèrent que si  $\Omega > 1$  c'est la cicatrisation qui contrôle le processus d'adhésion alors que si  $\Omega < 1$  c'est l'établissement du contact intime qui contrôle la montée en adhésion.

Un certain nombre d'auteurs [124, 125] ont repris le formalisme de l'Équation I.85 pour décrire le degré d'adhésion. Yang & Pitchumani [120] l'ont adapté au cas non isotherme en définissant une nouvelle expression du paramètre adimensionnel  $\Omega$  en exprimant  $R_c$  en fonction de leur paramètres de fractales et par rapport à un temps de soudage  $t_w$ .

## I.5.2 Cas particulier de l'auto-adhésion de polymères semi-cristallins

Dans un polymère semi-cristallin, les performances mécaniques de l'interface sont données soit par l'enchevêtrement des chaînes de part et d'autre de l'interface soit par la co-cristallisation. La microstructure du polymère au voisinage de l'interface, fortement dépendante de l'histoire thermique, influence la déformation plastique du polymère et par conséquent l'énergie de fracture mesurée. L'influence de la cristallisation sur l'auto-adhésion, ou soudage, de polymères semi-cristallins est relativement peu étudiée dans la littérature. On notera néanmoins les études quant à l'influence du gradient de température, de la mobilité des chaînes, de la morphologie et de la co-cristallisation. La co-cristallisation est définie comme la cristallisation

de deux composants différents au sein d'une même lamelle cristalline. Concrètement, dans le cas de l'autohésion il s'agit de la cristallisation des deux substrats dans un même sphérolite généralement au niveau de l'interface.

Boiko [14] étudie l'adhésion lors de l'assemblage de PET amorphe/amorphe, amorphe/semi-cristallin et semi-cristallin/semi-cristallin à des températures proches de la température de transition vitreuse et compare les résultats avec des essais d'adhésion entre deux surfaces incompatibles de PET et PS. Dans le cas de l'adhésion entre deux surfaces de PET amorphes, l'auteur met en évidence une variation linéaire en  $t^{1/4}$  de la résistance au cisaillement sauf pour un essai qui a une température plus importante qui induit une cristallisation au bout de 30 minutes. Il en déduit ainsi que le mécanisme responsable du développement de la résistance mécanique est la diffusion des chaînes. Boiko propose de mettre en évidence la contribution du phénomène de transestérification (réaction chimique entre un bout de chaîne appartenant à la première surface et le centre d'une chaîne appartenant à la deuxième surface) à l'aide d'essais d'adhésion entre deux surfaces semi-cristallines de PET. Il suppose que dans un polymère semi-cristallin, les bouts de chaînes sont localisés dans les régions inter-cristallines désordonnées qui migrent vers la surface. Ainsi il existe le même nombre de bouts de chaînes présents en surface pour chaque échantillon amorphe et semi-cristallin ce qui devrait induire la même résistance après cicatrisation. Or le développement de la résistance est environ 5 à 7 fois plus important dans le cas de deux polymères amorphes. Il confirme que la cicatrisation est contrôlée par la diffusion des chaînes en observant la même variation en  $t^{1/4}$  et que dans le cas de polymères semi-cristallins, la diffusion n'est possible qu'au début du procédé puisqu'une fois la cristallisation initiée, les centres de chaînes sont fermement bloqués dans les cristaux. Finalement il conclut en étudiant l'effet de la cristallisation sur la résistance des interfaces de PET et démontre qu'une résistance plus importante peut être obtenue pour un polymère semi-cristallin si la cicatrisation précède la cristallisation.

Gent a étudié l'effet de la co-cristallisation à travers l'adhésion entre deux polyéthylènes réticulés [16]. L'auteur observe une diminution du taux de cristallinité et de la température de fusion avec l'augmentation du degré de réticulation. Au vu de la faible quantité de molécules disponibles pour interdiffuser dans un échantillon réticulé, les valeurs d'adhésion obtenues par Gent semblent extrêmement importantes. Il en déduit ainsi que la co-cristallisation à travers l'interface explique cette observation (Figure I.33). En effet, lorsque deux molécules appartenant aux deux échantillons en contact co-cristallisent, *i.e.* rejoignent le même sphérolite, alors les cristaux doivent être détruits pour séparer les deux échantillons. Localement cela signifie que l'interface se trouvera dans un état fragile en pointe de fissure. Une déformation plastique en pointe de fissure pourrait alors jouer un rôle majeur dans l'auto-adhésion en augmentant la tenue mécanique.

Xue *et al.* [17] se sont également intéressés à l'effet de la co-cristallisation sur l'auto-adhésion en utilisant un film de polyéthylène haute densité (UHMWPE) cristallisé en solution avec une épaisseur de lamelle de 107 Å. il a été montré qu'après un recuit les lamelles doublent en épaisseur (209 Å). Les auteurs proposent alors d'introduire une certaine quantité de co-cristallisation à l'interface grâce au doublement de l'épaisseur des lamelles après un recuit (Figure I.34) Ainsi, ils observent une augmentation de l'énergie de pelage avec l'augmentation de l'épaisseur des lamelles à travers l'interface à tel point que les deux échantillons ne

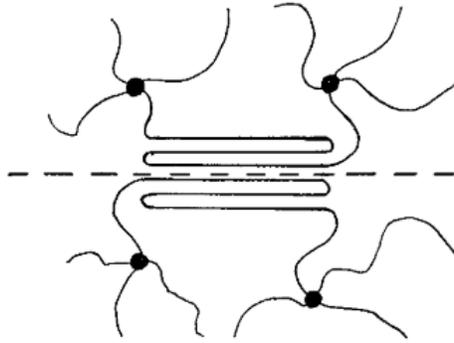


FIGURE I.33 – Représentation de la co-cristallisation des molécules de part et d'autre de l'interface [16]

pouvaient plus être séparés alors que, au contraire, le même test sans co-cristallisation résulte en une faible énergie de séparation. Finalement Xue *et al.* concluent que l'interdiffusion des chaînes, notamment pour des hautes masses moléculaires, n'est pas un pré-requis pour l'établissement d'un bon assemblage dans le cas de polymères semi-cristallins, notamment du polyéthylène, puisque la co-cristallisation se produit à de faibles temps de soudage.

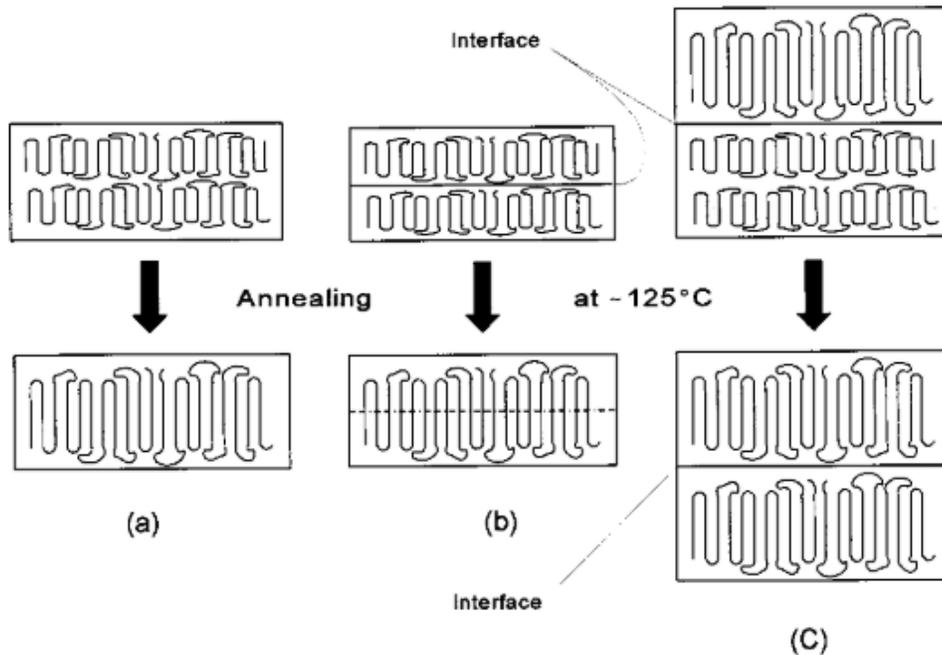


FIGURE I.34 – Représentation de (a) le processus de doublement de lamelles après recuit à 125°C, (b) co-cristallisation à travers l'interface et (c) assemblage où la co-cristallisation est empêchée via un pré-recuit sur une des surfaces [17]

L'impact de la morphologie cristalline a été étudié par Smith [18] lors du soudage isotherme et non-isotherme de deux échantillons de polypropylène. Dans le cas d'un soudage non-isotherme, les échantillons sont portés chacun à des températures différentes. Ils considèrent

ainsi que la température d'interface  $T_i$  est une moyenne des deux températures des deux échantillons. De plus, le temps de contact pour un soudage isotherme est de l'ordre de 40 secondes alors qu'en conditions non-isothermes il est de 600 secondes. Lorsqu'au moins un des échantillons est à une température supérieure à la température de fusion, l'adhésion se caractérise par une nette augmentation de la valeur de  $G_{IC}$  proche de celle maximale du polypropylène. Pour  $T_i < T_f$  (150 °C), l'adhésion en anisotherme (100  $J.m^{-2}$ ) est plus importante que celle isotherme (10  $J.m^{-2}$ ). L'observation des micrographies dans le cas non-isotherme a révélé la présence d'une zone colonnaire dans l'échantillon initialement fondu alors qu'aucun changement n'a été observé pour le cas isotherme. Pour  $T_i > T_f$ , l'essai anisotherme résulte toujours en une énergie de fracture plus importante que pour l'essai isotherme (respectivement 1000  $J.m^{-2}$  et 100  $J.m^{-2}$ ). En conditions non-isothermes une région colonnaire est toujours présente dans l'échantillon initialement fondu alors qu'en conditions isothermes la morphologie initiale semble fortement inclinée de part et d'autre de l'interface. Ainsi, les auteurs concluent que le développement de la résistance mécanique à l'interface n'est pas simplement relié à l'interdiffusion des chaînes mais également à la co-cristallisation.

Jarrousse [15] quant à lui concentre son étude sur l'auto-adhésion de copolymères statistiques de polybutylène téréphtalate (PBT) et polybutylène isophtalate (PBI) entre la température de transition vitreuse et la température de fusion. Il confirme que pour un fort taux de cristallinité il est nécessaire de se trouver au dessus de la température de fusion pour atteindre une qualité d'adhésion suffisante puisqu'en dessous de  $T_f$ , la structure cristalline bloque les chaînes alors que pour des faibles taux de cristallinité les parties amorphes sont libres d'interdiffuser. Il décrit enfin un polymère comme un système bi-couches : une couche de surface où les cristaux sont présents et une couche à cœur. Dans la couche de surface les chaînes sont prisonnières des cristallites et seulement une partie de ces chaînes sont libres de se mouvoir mais ne parviendront pas à interdiffuser sur une distance assez longue pour garantir un bon ancrage et donc assurer une qualité d'adhésion suffisante. Dans la couche à cœur, les chaînes sont libres de diffuser mais sont bloquées par la croissance de la couche cristalline.

Finalement, Martineau [126] dans une étude sur l'autohésion de films épais de polymère PEEK caractérisée par essais mécaniques de simple recouvrement (lap shear test) a montré que les résultats en termes d'adhésion dans le fondu sont uniquement reliés à l'interdiffusion des chaînes alors que dans le domaine caoutchoutique, la mobilité des chaînes est fortement réduite en raison de la présence de zones cristallines. Cela se traduit pas une diminution de la résistance mécanique de l'interface puisque les plus longues chaînes ne sont pas capables de traverser l'interface contrairement aux chaînes les plus courtes.

Les études sur l'influence de la cristallisation sur le développement de l'adhésion à l'interface reste cependant limitées. En effet, peu d'études ont été réalisées sur du PEKK ou même sur des composites. La présence de fibres peut alors générer une transcristallisation qui peut également avoir un rôle dans le développement de l'adhésion via l'accélération possible de la cinétique globale de cristallisation.

### I.5.3 Orientation des plis dans le cas des composites stratifiés

L'influence de l'orientation des fibres lors de l'assemblage de deux composites a notamment été étudiée par Xiao [127] lors du soudage par résistance du composite APC-2 à l'aide d'un élément chauffant composé de pré-imprégnés du même matériau. Deux orientations furent choisies : dans la première configuration, les fibres du pli en surface sont perpendiculaires  $[0^\circ/90^\circ/0^\circ]$  aux fibres de l'élément chauffant alors que dans la deuxième configuration elles sont parallèles  $[90^\circ/90^\circ/90^\circ]$ . Les auteurs observent que l'orientation des fibres a un impact sur les performances mécaniques des joints soudés. En effet, des essais de simple recouvrement ont montré que le joint  $[0^\circ/90^\circ/0^\circ]$  présente une résistance minimale de 30 MPa qui correspond au maximum de la résistance des joints  $[90^\circ/90^\circ/90^\circ]$ . Cependant, ces résultats peuvent être entâchés d'erreur puisque les essais de simple recouvrement conduisent à des ruptures dans les couches plus faibles, soit celles à  $90^\circ$ . L'orientation des fibres a également une influence sur le mode de fracture du composite et ceci a été mis en évidence par Xiao à l'aide d'observations MEB. Ainsi pour les joints perpendiculaires la rupture se fait au sein de l'élément chauffant alors que dans le cas où les fibres sont parallèles elle se fait par délaminage du substrat et fracture de l'élément chauffant. De plus, ceux qui ont subi ces deux modes de rupture simultanément présentent une résistance plus importante que ceux qui ont seulement subi un délaminage du substrat.

Hou *et al.* [128] observent des comportements similaires lors du soudage par résistance de polypropylène renforcé par des fibres de verre avec les mêmes orientations de fibres par rapport à l'élément chauffant que l'étude précédente. Des observations microscopiques ont permis aux auteurs de mettre en évidence 3 modes de rupture :

- Rupture intralaminaires qui correspond à une rupture soit au sein de l'élément chauffant, soit au sein de la matrice soit les deux
- Rupture interfaciale qui se présente à l'interface entre l'élément chauffant et le composite
- Rupture de l'échantillon qui apparaît loin de la zone de soudage

Lorsque les fibres sont orientées parallèlement à l'élément chauffant, les échantillons ne présentent pas de rupture dans la région soudée mais toujours dans la structure composite comme c'est le cas lors de tests de traction transverses de stratifiés unidirectionnels. Cela implique que les performances mécaniques des joints soudés sont supérieures à celles des propriétés transverses en traction du composite seul. Au contraire, lorsque les fibres sont orientées perpendiculairement à l'élément chauffant  $[0^\circ/90^\circ/0^\circ]$ , la rupture se fait dans la zone de soudage par fracture inter ou intra-laminaire.

Sacchetti [129] a étudié l'effet des fibres lors de l'assemblage par fusion de composites PEEK-CF au travers de l'influence de la couche de résine interfaciale. L'ajout de cette couche permet de promouvoir le mouillage des surfaces dans le cas où le taux de fibres dans le composite est important et ainsi d'augmenter les performances mécaniques du joint.

Dans une autre étude, Sacchetti [130] compare le soudage de composites unidirectionnels et tissés. Dans un premier temps, dans le cas d'un test de Double Cantilever Beam, il observe une propagation très instable de la fissure pour l'architecture tissée qui est expliquée par

Hine [131] par la présence de zones localement très résistantes en raison de la nature même du composite tissé. Il s'intéresse ensuite à l'orientation des plis à l'interface avec alors une propagation de la fissure soit parallèle aux fibres, soit perpendiculaire. Il constate que l'énergie d'adhésion est plus importante dans le cas perpendiculaire et justifie ce résultat à l'aide d'une analyse des faciès de rupture. Ceux-ci montrent alors que dans le cas parallèle, la fissure se propage toujours à l'interface. Au contraire, dans le cas perpendiculaire, la fissure se propage dans les zones riches en matrice et puisque l'on se trouve dans le cas d'une architecture tissée cela crée une tortuosité dans le chemin de fissure, augmentant alors la valeur de l'énergie d'adhésion.

## I.6 Bilan de l'état de l'art et positionnement de la thèse

Cette étude bibliographique a permis de présenter les notions et concepts fondamentaux impliqués dans les mécanismes d'adhésion de polymères et composites thermoplastiques semi-cristallins. Nous avons dans un premier temps passé en revue les théories générales sur les polymères à l'état liquide et solide. Par la suite, les procédés de soudage ont été présentés et les mécanismes d'adhésion entre substrats thermoplastiques ont été expliqués.

Il ressort de cet état de l'art que de façon générale, les théories de l'adhésion ont été largement étudiées et validées expérimentalement pour des temps de contact longs allant de quelques minutes à plusieurs heures [105, 107, 108], voire plusieurs jours [106] pour les études les plus anciennes. La Figure I.35 montre les courbes typiques que l'on trouve dans la littérature qui représentent l'évolution du degré de cicatrisation en fonction de la racine quatrième du temps pour des composites hautes performances tels que ceux étudiés dans ce travail. On remarque alors que le temps  $t_{w,\infty}$  pour une adhésion maximale est de l'ordre de l'heure et que le temps le plus court caractérisé dans ce cas est de l'ordre de 600 secondes.

Cependant, les nouveaux procédés de mise en forme des composites tels que le surmoulage, l'assemblage par fusion sont de plus en plus rapides avec des temps caractéristiques pour générer de l'adhésion allant de la dizaine de secondes à quelques millisecondes. Certains procédés tels que la dépose de bandes sont continus, limitant d'autant plus le temps laissé à l'adhésion pour se développer à l'interface des substrats. Au vu des temps caractérisés expérimentalement dans la littérature, il est clair que les méthodes actuelles de caractérisation ne permettent pas de prédire le degré d'adhésion pour des temps aussi courts. D'autre part, les temps expérimentaux nécessaires pour une cicatrisation complète ne sont finalement pas compatibles avec ces procédés dits rapides. Une caractérisation de l'adhésion aux temps courts est donc pertinente pour comprendre et contrôler les procédés industriels rapides.

Par ailleurs, les essais utilisés dans le domaine des composites, s'ils mettent bien en évidence l'influence de l'architecture fibreuse, ne sont pas toujours assez fins pour être convaincants. Les essais de simple recouvrement, notamment, sont à proscrire pour une étude correcte de la cinétique. Le contact intime, quant à lui, est bien identifié comme un mécanisme essentiel au développement de l'adhésion mais aucune approche expérimentale convaincante n'est

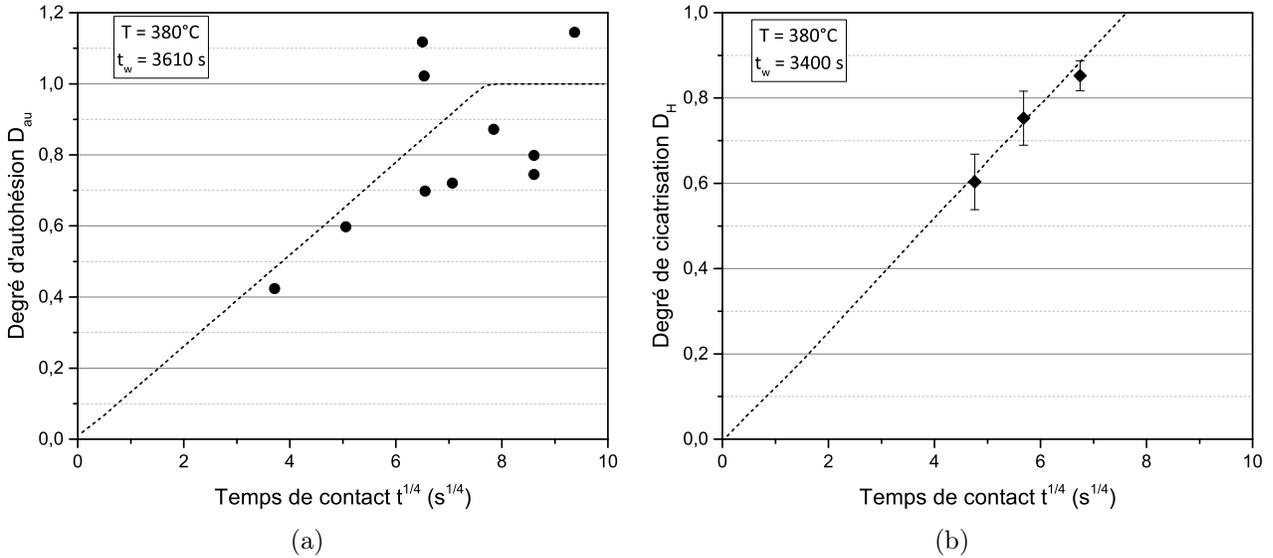


FIGURE I.35 – Évolution de l'adhésion en fonction de la racine quatrième de temps de contact (a) dans le cas d'un composite Carbone/PEEK à  $380^\circ\text{C}$  [108],  $t_w = 3610$  s et (b) dans le cas d'un composite Carbone/PEKK à  $380^\circ\text{C}$  [105],  $t_w = 3400$  s.

proposée dans la littérature. Enfin, d'autres problèmes ouverts pouvant influencer sur la qualité de l'adhésion apparaissent pertinents dans cet état de l'art, c'est le cas par exemple de la co-cristallisation.

L'objectif global de cette étude est donc de comprendre les phénomènes multi-physiques qui ont lieu aux interfaces lors du soudage d'un composite à matrice thermoplastique hautes performances. Ainsi il conviendra de caractériser le développement de l'adhésion aux temps courts ainsi que d'identifier une cinétique d'adhésion comprenant l'établissement du contact intime et la cicatrisation de l'interface. Les spécificités des composites hautes performances sur la physique de l'adhésion seront également investiguées.



# Chapitre II

## Caractérisation expérimentale des propriétés thermiques du composite PEKK-Carbone

### Sommaire

---

II.1	Le Poly-éther-cétone-cétone et le composite PEKK-Carbone . . . . .	<b>67</b>
II.1.1	Caractéristiques générales . . . . .	67
II.1.2	Cristallisation . . . . .	68
II.1.3	Dégradation thermique . . . . .	71
II.2	Matériau de l'étude . . . . .	<b>74</b>
II.3	Caractérisation expérimentale des propriétés thermiques du matériau d'étude	<b>76</b>
II.3.1	Masse volumique . . . . .	76
II.3.2	Conductivité thermique . . . . .	82
II.3.3	Capacité calorifique . . . . .	86
II.3.4	Dégradation thermique . . . . .	87
II.4	Caractérisation expérimentale de la cinétique de cristallisation . . . . .	<b>88</b>
II.4.1	Dispositif de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) . . . . .	88
II.4.2	Cinétique de cristallisation isotherme . . . . .	89
II.4.3	Cinétique de cristallisation anisotherme . . . . .	95
II.4.4	Impacts sur le procédé de soudage . . . . .	98
II.5	Conclusion partielle . . . . .	<b>99</b>

---

Les polymères thermoplastiques dits "hautes performances" sont de plus en plus utilisés pour les applications aéronautiques en particulier et sont généralement caractérisés par le maintien de leurs propriétés même à des températures élevées. Aujourd'hui, deux types de polymères thermoplastiques sont majoritairement utilisés : les PolyArylEtherCétones (PAEK) ou le PolyEtherImide (PEI).

La section II.1 présente les généralités sur les polymères thermoplastiques PAEK puis s'intéresse plus en détails aux propriétés thermo-physiques du PEKK KEPSTAN<sup>®</sup> produit par Arkema et ses différents grades. Ses caractéristiques en termes de cristallisation et dégradation thermique sont aussi développées.

La section II.2 introduit le matériau d'étude de la thèse : un composite unidirectionnel  $[0^\circ/90^\circ]$  à matrice PEKK KEPSTAN<sup>®</sup> 7002 renforcée en fibres de carbone.

La section II.3 s'intéresse à la caractérisation expérimentale des propriétés thermiques du composite : conductivités, chaleur spécifique et masse volumique au travers de différents dispositifs qui seront également présentés. Cette caractérisation est nécessaire pour la simulation du procédé.

Enfin, la cinétique de cristallisation de la matrice et du composite est présentée en section II.4. Les deux matériaux sont étudiés et comparés. Il s'agit de mettre en évidence une éventuelle influence de l'architecture fibreuse du composite qui pourrait avoir des conséquences sur le procédé de soudage suivant les conditions imposées.

---

## II.1 Le Poly-éther-cétone-cétone et le composite PEKK-Carbone

### II.1.1 Caractéristiques générales

#### II.1.1.1 PAEK : Des polymères hautes performances

Les polymères de la famille des Poly-Aryl-Ether-Cétone (PAEK) sont des polymères constitués de noyaux aromatiques reliés entre eux par un atome d'Oxygène (fonction éther) et/ou un groupement Carbonyle (fonction cétone). Cette famille regroupe plusieurs polymères dont les propriétés varient selon leur structure moléculaire et le nombre de fonction éther/cétone (Figure II.1). Ainsi, il existe des polymères PEK, PEEK, PEKK, PEEKK, PEKEKK, etc.

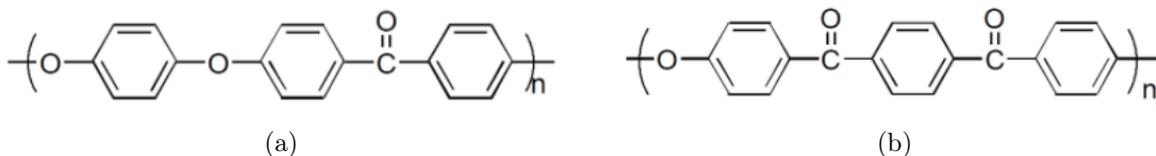


FIGURE II.1 – Formule chimique du (a) Poly-éther-éther-cétone PEEK et (b) du Poly-éther-cétone-cétone PEKK

Ces polymères sont généralement qualifiés de "hautes performances" puisqu'ils conservent leurs propriétés mécaniques sur une large gamme de température ce qui en fait des candidats idéaux pour les procédés de mise en forme de composites thermoplastiques dans le domaine de l'aéronautique ou de l'aérospatial. Actuellement, deux polymères PAEK sont majoritairement candidats dans l'industrie, il s'agit dans un premier temps du PEEK (Poly-Ether-Ether-Cétone) qui est déjà étudié depuis plusieurs dizaines d'années et du PEKK (Poly-Ether-Cétone-Cétone) qui n'est étudié que depuis quelques années mais qui présente un réel avantage en raison de son coût, notamment grâce à une température de transition vitreuse plus importante (en raison de la quantité plus importante de groupements cétones, moins flexibles que les groupements éthers majoritaires dans le PEEK), de la possibilité de contrôler plus finement sa cristallisation, de sa non-inflammabilité et car il ne produit pas de fumées ou gaz toxiques lors de sa mise en œuvre. Malgré tout, ces deux matériaux sont très similaires du point de vue de leurs propriétés thermiques, mécaniques et physiques (Tableau II.1). Contrairement au PEEK, en raison de son développement et son utilisation récente, les études sur le PEKK dans la littérature sont rares. C'est pourquoi dans ce chapitre, les données de caractérisation expérimentale sur le PEKK et son composite seront souvent comparées à celles du PEEK.

#### II.1.1.2 Le PEKK KEPSTAN®

Bien que la synthèse de PEKK ait été initiée dans les années 1960 par Dupont dans le cadre du programme "Apollo", sa production et son industrialisation n'ont commencé que dans les années 2010 par la société américaine Oxford Performance Materials (OPM) et la société française Arkema.

Tableau II.1 – Comparaison des principales propriétés du PEKK 7002 KEPSTAN<sup>®</sup> de Arkema [132] et du PEEK G450<sup>®</sup> de Victrex [133]

	PEKK 7002 KEPSTAN <sup>®</sup>	PEEK G450 <sup>®</sup>
Module de traction (GPa)	3,8	4,0
Résistance à la traction (MPa)	110	98
Module de flexion (MPa)	3,9	3,8
Température de transition vitreuse $T_g$ (°C)	162	143
Température de fusion $T_f$ (°C)	332	343

Le PEKK KEPSTAN<sup>®</sup> est produit par Arkema selon plusieurs séries : 6000, 7000 et 8000 qui se distinguent les unes des autres par le ratio des monomères Téréphthalates (T) / Isophthalate (I). C'est notamment ce ratio qui pilote la cinétique de cristallisation et les températures de transition du polymère. Ainsi, comme indiqué dans le Tableau II.2, plus la proportion de groupement téréphthalates est importante, plus les températures de transition vitreuse  $T_g$  et de fusion  $T_f$  sont élevées et plus la cinétique de cristallisation est rapide.

Chacune des séries est ensuite divisée en différents grades selon la masse molaire et la viscosité du polymère et se distinguent les uns des autres par un indice allant de 1 à 4 correspondant à leur différence d'indice de fluidité (Melt Flow Index, MFI). Ainsi, un grade se terminant par le chiffre 1 sera plus visqueux qu'un grade se terminant par le chiffre 4.

## II.1.2 Cristallisation

### II.1.2.1 Cristallisation de la matrice PEKK

Même si le matériau est récent, la cristallisation du PEKK a déjà été étudiée par un certain nombre d'auteurs. Choupin [75] a comparé la cristallisation de plusieurs grades de PEKK (6002, 7002 et 8002). Il a confirmé dans un premier temps les tendances de cinétique de cristallisation indiquée dans le Tableau II.2 en montrant que le PEKK 8002 cristallise plus rapidement que le PEKK 7002 qui cristallise également plus vite que le PEKK 6002. Cette observation a également été documentée par Cortés [134] qui montre l'apparition d'un pic de cristallisation froide après un refroidissement à différentes vitesses de refroidissement pour les grades 6003, 7003 et 8002. Ainsi, plus le ratio T/I augmente, plus il est nécessaire de tremper rapidement l'échantillon pour observer un pic de cristallisation froide. Puisque l'apparition d'un pic de cristallisation froide est caractéristique d'une cristallisation incomplète durant le refroidissement précédent, cela indique alors que la cinétique de cristallisation est de plus en plus rapide lorsque le ratio T/I augmente.

Tableau II.2 – Propriétés des différentes séries du PEKK KEPSTAN<sup>®</sup> [132]

	Série 6000	Série 7000	Série 8000
<b>Ratio T/I</b>	60/40	70/30	80/20
<b>Température de transition vitreuse <math>T_g</math> (°C)</b>	160	162	165
<b>Température de fusion <math>T_f</math> (°C)</b>	305	332	358
<b>Cinétique de cristallisation</b>	Lente - Pseudo-Amorphe	Moyenne - Semi-cristallin	Rapide - Semi-cristallin

Lors de la cristallisation isotherme du PEKK, Cortés [134] et Gardner [135] ont remarqué l'apparition d'un phénomène de double pic de fusion au cours de la chauffe qui suit l'isotherme et qui n'apparaît pas dans le cas d'une cristallisation anisotherme. Ce phénomène a également déjà été observé pour le PEEK [136–138]. Les auteurs observent un pic endothermique à haute température (HTE) qui n'est pas affecté par la cristallisation isotherme et un deuxième pic endothermique à plus basse température (LTE) qui varie selon la température de l'isotherme de cristallisation avec un écart, de façon générale, de l'ordre de  $T_c + 10^\circ\text{C}$ . Ce phénomène est expliqué, soit par la fusion d'une structure cristalline secondaire [135], phénomène bien connu dans le cas du PEKK, soit par une réorganisation des cristaux lors du chauffage [136, 137], soit enfin par la fusion de cristaux moins stables thermiquement dans le cas du PEEK [139, 140].

### II.1.2.2 Cristallisation du composite PEKK-Carbone

En revanche, peu d'auteurs se sont intéressés au comportement de la cristallisation dans le cas de composites PEKK-Carbone, on notera tout de même les travaux de thèse de Tanguy Choupin [75] et de Saber Chelaghma [6].

Chelaghma [6] a montré dans un premier temps, à partir d'observations sous platine chauffante, l'influence de l'ensimage des fibres de carbone sur la cristallisation du composite. Il remarque ainsi que la présence de fibres non ensimées favorise la germination et la transcristallisation en périphérie des fibres, accélérant par ailleurs la cinétique de cristallisation. En revanche, il affirme que la vitesse de croissance des sphérolites et des phases transcristallines sont identiques, indiquant alors que l'accélération de la cinétique est uniquement due à la quantité plus importante de germes à l'origine de cette transcristallinité. Lorsque les fibres sont ensimées, la présence de région transcristalline est plus sporadique, notamment en raison de la modification de l'énergie de surface des fibres. Choupin [75] a également observé la présence de transcristallinité sur des bandes PEKK-Carbone avec des fibres non ensimées.

Ces résultats ont à chaque fois été validés par des caractérisations des cinétiques de cristallisation par DSC. Chelaghma [6] met en évidence les difficultés liées à la caractérisation DSC de composites. En effet, il est nécessaire que l'échantillon présent dans la capsule de DSC soit représentatif du composite et du taux de fibres. Pour cela, il essaie deux méthodes : la première consiste à ajouter de la poudre de PEKK dans la capsule contenant déjà les fibres sèches (dont la masse est donc connue). La seconde méthode consiste à fabriquer sous presse des échantillons à partir de mèches 12k plus ou moins étalées entre deux films de PEKK. Il en conclut que la première méthode, bien que permettant le contrôle de la fraction volumique de fibres, n'est pas représentative du bulk puisque les fibres ne sont pas imprégnées dans la matrice et que la deuxième méthode présente des résultats plus réalistes. Notons que l'auteur ne met pas en évidence de corrélation entre le taux de fibres et la cinétique de cristallisation. Enfin, il développe un modèle analytique de cristallisation du PEKK-Carbone basé sur le modèle d'Hillier (voir chapitre I) pour lequel les paramètres de germination/croissance sont identifiés expérimentalement et les paramètres cinétiques de la cristallisation secondaire sont obtenus par analyse inverse. Une méthode "pixel coloring" permet alors de prédire la morphologie des structures cristallines avec et sans fibres.

Choupin [75] a étudié la cristallisation anisotherme de bandes à base de PEKK 7002 pour des refroidissements depuis le fondu de 5 et 10 K/min et a comparé les résultats avec ceux de la matrice seule. Il observe ainsi que la cristallisation commence plus tôt pour le composite en raison du plus grand nombre de germes, comme expliqué dans le paragraphe précédent. En revanche, pour un refroidissement à 10 K/min, il observe qu'en dessous de 250°C, la cinétique de cristallisation de la matrice seule devient plus rapide que celle du composite. Il explique ce phénomène par l'évolution expérimentale de la constante  $K_1$  qui est plus importante pour la matrice en dessous de 250°C. Selon lui, ceci est dû au fait que pour les plus basses températures la cinétique de cristallisation primaire est plus importante que celle de la transcristallisation.

### II.1.2.3 Influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques

Il est reconnu que la cristallinité influe considérablement sur les propriétés mécaniques des polymères et des composites. Ici, nous ne nous intéresserons pas en détails aux modèles qui ont pu être développés afin de prédire les propriétés mécaniques du matériau en fin de procédé selon le cycle thermique appliqué. Néanmoins, notons que des études ont été menées sur les composites hautes performances d'intérêt pour notre étude ainsi que sur leurs polymères.

Talbott & Springer [141], par exemple, ont étudié l'influence de l'histoire thermique subie par un polymère PEEK 150P et le composite APC-2 sur diverses propriétés mécaniques. Ils concluent que l'augmentation du taux de cristallinité induit une augmentation des propriétés de traction et de compression pour les deux matériaux. En revanche, ils observent une diminution de la résistance à la rupture en mode I et en mode II avec la cristallinité. Les propriétés mécaniques du composite APC-2 ont été mesurées dans le sens des fibres.

Choupin [75], quant à lui, s'intéresse à la cristallisation de composites à matrice PEKK 7002 et 6002 et ses conséquences sur leurs modules de Young et de cisaillement. Il montre par exemple qu'un composite avec un "taux" de transcristallinité important présente de

meilleures propriétés mécaniques. Il explique cela par l'amélioration de l'adhésion entre les fibres et la matrice due à la transcrystallinité. Cette hypothèse avait déjà été avancée par Gao et Kim [81] qui ont montré que la transcrystallinité augmente le transfert de contraintes et donc les performances mécaniques.

### II.1.3 Dégradation thermique

De façon générale, lorsqu'un polymère est porté à des températures élevées, un mécanisme de dégradation peut avoir lieu via des changements physiques et chimiques. C'est un des phénomènes limitant lors du procédé de soudage de composites thermoplastiques qui nécessite de chauffer à haute température pendant un certain temps les deux matériaux pour fondre la matrice et assurer l'adhésion lors de la mise en contact. Le mécanisme de dégradation des polymères hautes performances a été largement étudié au cours des dernières années, notamment sur le PEEK mais de nouvelles études s'intéressent également au PEKK. Le mécanisme principal de dégradation du PEEK a été décrit par Courvoisier [142] et peut être appliqué également au PEKK. Il s'agit d'un clivage des chaînes macromoléculaires souvent suivi d'une réticulation qui résulte alors en l'apparition de nouvelles liaisons entre chaînes comme illustré en Figure II.2.

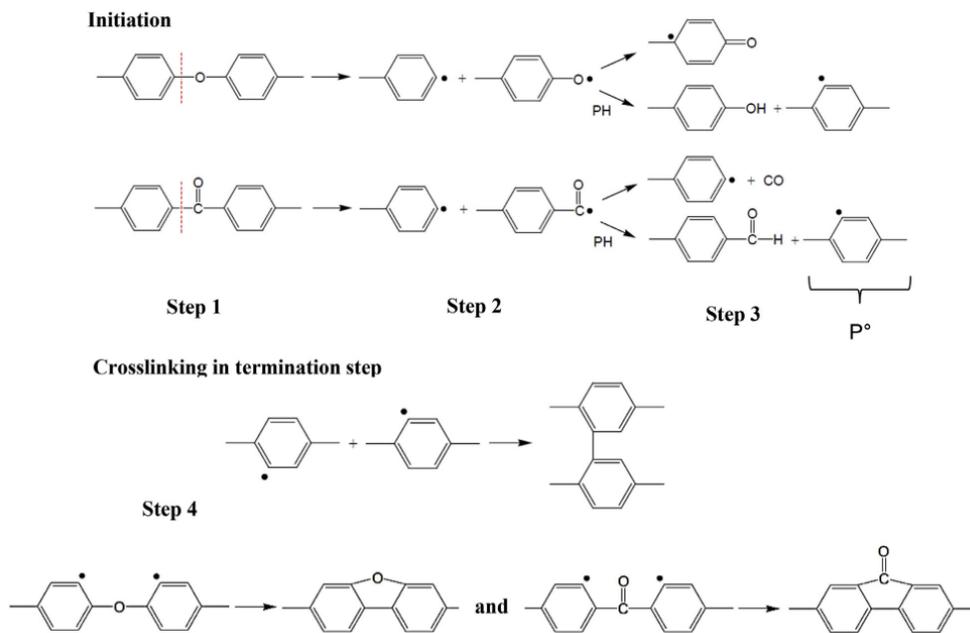


FIGURE II.2 – Mécanisme de réticulation du PEEK [142]

Les cinétiques de dégradation sont souvent décrites par une loi d'Arrhénius où l'énergie d'activation est l'énergie minimum requise pour que la réaction de décomposition débute. Le PEEK est sujet aux scissions de chaînes et à la réticulation. Les principaux produits de décomposition sont le CO, le CO<sub>2</sub>, les phénols et les éthers aromatiques [143–146].

Tsotra [147] a étudié la dégradation du PEEK à haute température (400 - 490°C) et aux temps courts (30 - 300 secondes) à l'aide d'une caractérisation DSC et FTIR. Il en résulte qu'une augmentation de la température et du temps entraîne une augmentation de la  $T_g$  notamment en raison d'une élévation de la densité de réticulation. Une diminution de  $T_f$ , quant à elle, peut être associée à des effets de scission de chaîne et de transformations polymériques principalement dues à la réticulation. Les spectres IR montrent que la dégradation thermique peut être observée avec l'évolution des pics correspondants aux déformations des liaisons C-H dans les régions des anneaux phenyls : diminution en intensité du pic à 840  $\text{cm}^{-1}$  et élargissement des pics à 845 et 865  $\text{cm}^{-1}$ . Les auteurs observent également l'apparition d'une "épaule" entre 1200 et 1280  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'étirement des groupes éthers ainsi que des variations au niveau des liaisons C=C et C=O dans la région 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

Dolo *et al.* [148] ont également quantifié la dégradation thermique du composite APC-2 à l'aide de la spectroscopie infra-rouge en se basant sur les travaux de Cole [143]. Ce dernier proposait alors de chauffer le composite à température contrôlée (entre 400 et 480°C) dans un four pendant différents temps (entre 4 et 359 min). Les auteurs observent ainsi l'évolution des pics à 1711  $\text{cm}^{-1}$  et 1739  $\text{cm}^{-1}$  respectivement reliés aux esters suite à l'oxydation et aux fluorénonnes suite au couplage avec des groupes carbonyles. Ainsi, pour une température donnée  $T_e$ , l'amplitude relative des pics suit une relation linéaire en fonction du temps  $t_e$ . Il est alors possible d'en déduire un degré de dégradation selon une cinétique de type Arrhénius :

$$D_G = t_e \exp\left(-\frac{E_a}{RT_e}\right) \quad (\text{II.1})$$

Dolo [148] adapte cette cinétique au procédé ATP au cours duquel la température n'est pas constante et écrit :

$$D_G = \int_{-\infty}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right) dt \quad (\text{II.2})$$

L'auteur observe alors une bonne corrélation avec les résultats de Cole pour une énergie d'activation de la dégradation de l'APC-2 de 201  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  et introduit un degré de dégradation  $D_G$  prenant en compte le seuil  $x_0 = 11.55$  à partir duquel la dégradation commence (Équation II.3). Finalement, pour  $D_G < 0$  le composite ne s'est pas dégradé et pour  $D_G > 0$ , il peut avoir été dégradé.

$$D_G = x_0 + \log \int_{-\infty}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right) dt \quad (\text{II.3})$$

De nombreuses études basées sur la caractérisation de la dégradation du PEEK par analyse thermogravimétrique (TGA) ont permis de mettre en évidence les mécanismes impliqués lors de la dégradation thermique. Day [149, 150] a réalisé des expériences de TGA sous air et sous azote. Il en ressort que sous atmosphère oxydante, deux processus différents se produisent à basse et haute température lors de la perte initiale de masse. L'énergie d'activation aux hautes températures est proche de celle sous azote en raison de la diffusion lente de l'oxygène en comparaison avec le processus de dégradation. La dégradation sous air est dépendante

du taux de diffusion d'oxygène et du taux de volatilisation des fragments dégradés. A plus faibles températures, les réactions de dégradation sont suffisamment lentes pour que l'oxygène diffuse aux sites de réactions et entraîne un mécanisme d'oxydation. Selon Patel [151, 152] la décomposition du PEEK commence autour de 555°C et est caractérisée par un processus en deux étapes. La première étape est attribuée à la scission aléatoire des liaisons éther et cétone. Cette hypothèse est confirmée par Perng [153] alors que Hay & Kemmish [154] suggèrent qu'il s'agit plutôt de la formation de phénols. Celle-ci se produisant au delà de 600°C, elle est attribuée à l'oxydation des résidus carbonés formés lors de la première réaction qui engendre la décomposition totale du polymère et de son composite.

Récemment de nouvelles études sur la dégradation thermique des polymères hautes performances ont vu le jour. On pourra notamment citer les travaux de Nicodeau [28, 155], Courvoisier [142, 156–158] sur le PEEK ou encore Choupin [75, 159] sur le PEKK. Ces études proposent de quantifier la dégradation thermique en modélisant la cinétique de réticulation des chaînes macromoléculaires. Nicodeau considère que le polymère est initialement formé de chaînes linéaires qui se ramifient alors sous l'effet de la température pour former un réseau unique tridimensionnel où toutes les chaînes sont liées entre elles. Dans ce cas, le point de gel est atteint et la masse molaire en poids  $M_w$  tend vers l'infini. A l'aide d'essais de vieillissement rhéologique, l'auteur propose de suivre l'évolution du nombre d'actes de réticulation :

$$r = \frac{1}{M_{n0}} - \frac{1}{M_n} = \frac{I_{p0}}{M_{w0}} - \frac{I_p}{M_w} \quad (\text{II.4})$$

En faisant l'hypothèse que  $I_p \sim I_{p0}$  (respectivement les indices de polydispersité du matériau vieilli et du matériau vierge) et que la viscosité suit la loi puissance établie pour des chaînes linéaires  $\eta'_0 = K M_w^{3.4}$ , l'équation précédente peut se réécrire :

$$r = \frac{I_{p0}}{M_{w0}} \left[ 1 - \left( \frac{\eta'_0}{\eta'} \right)^{1/3.4} \right] \quad (\text{II.5})$$

Il est finalement possible d'approximer la cinétique de réticulation par  $r = K_{app}t$  où  $K_{app}$  est une constante qui suit une loi d'Arrhénius.

Choupin [159] au cours de son étude a mis en évidence par chromatographie d'exclusion stérique que la dégradation thermique du PEKK 6002 était caractérisée par une augmentation de la proportion des hautes masses molaires à 400°C à partir de 60 minutes d'exposition ainsi que par la formation de petites chaînes (Figure II.3a). Il observe également une augmentation exponentielle de la viscosité du polymère en fonction de la température et du temps d'exposition (Figure II.3b). Des travaux menés dans le cadre du projet SIDEFFECT [10] et dans le cadre de cette thèse [160] ont montré des évolutions similaires de la viscosité en fonction du vieillissement. Enfin, de façon similaire à Nicodeau [28], il en est déduit une cinétique apparente de branchement de la matrice.

Dans le cas du soudage, Nam & Seferis [161] se placent dans des conditions anisothermes et modélisent l'évolution de la perte de masse en fonction du temps par un double mécanisme. Ce modèle a ensuite été repris par Pitchumani [162], Colak [25] et Somnez & Hahn [163]

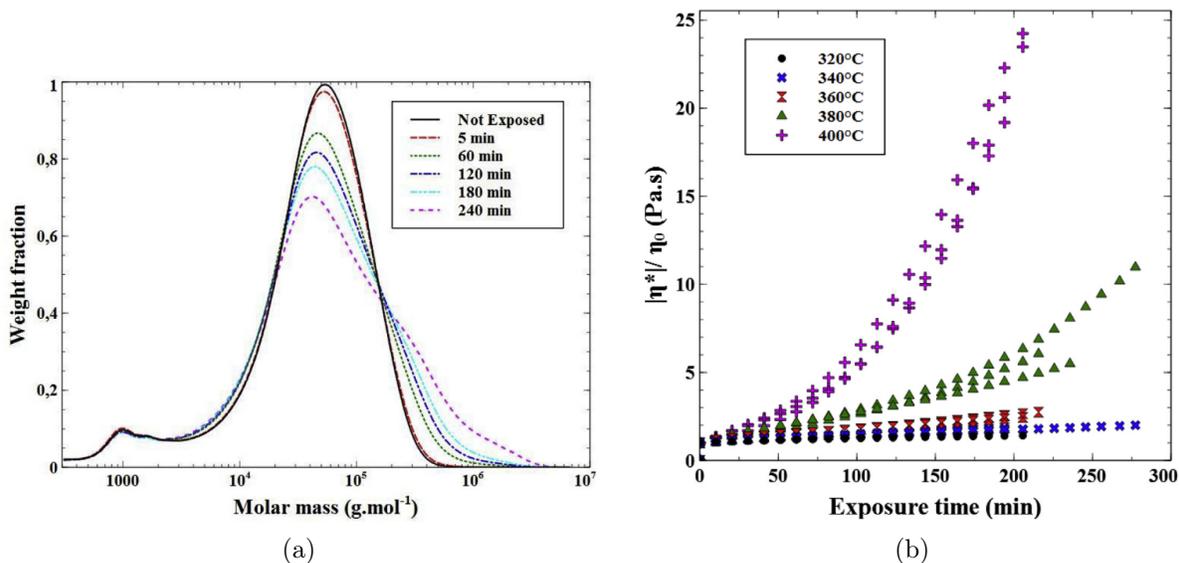


FIGURE II.3 – (a) Évolution de fraction massique en fonction de la masse molaire du PEKK 6002 à 400°C à différents temps d'exposition et (b) Évolution du rapport viscosité complexe sur viscosité Newtonienne en fonction du temps d'exposition sous azote [159]

dans le cas du soudage de l'APC-2 et intégré au modèle thermique. Ils considèrent alors que le mécanisme prédominant n'est pas la réticulation mais la perte de masse et admettent un taux de perte de masse maximal autorisé de 1%.

Nicodeau [28] quant à elle, a développé un modèle qui permet de prédire la cinétique de réticulation du composite APC-2 et l'intègre dans son modèle de soudage et affirme que le degré de réticulation ne doit pas dépasser  $10^{-7}$  mol.g<sup>-1</sup> pour obtenir un soudage optimal. Kahn [164] a repris le modèle de Nicodeau mais admet quant à lui une limite maximale de réticulation de  $10^{-4}$  mol.g<sup>-1</sup>.

## II.2 Matériau de l'étude

Le matériau de cette étude est un composite à matrice thermoplastique renforcée de fibres de carbone Tenax<sup>®</sup>-E HTS45 12K. La matrice est un grade aéronautique de PEKK KEPSTAN 7002 fourni par Arkema. Le stratifié composite consiste en un empilement symétrique de 12 plis unidirectionnels [0°/90°]. Sur une des surfaces, un film de résine pure de PEKK 7002 de 50 μm est appliqué pour faciliter par la suite le processus de soudage. L'empilement est manuel et est consolidé sous 5 bars en autoclave tout d'abord à 330°C pendant 90 minutes puis à 380°C pendant 80 minutes. Les cycles de température et de pression de consolidation en autoclave sont reportés sur la Figure II.4. Un tel cycle n'est pas préconisé par Arkema.

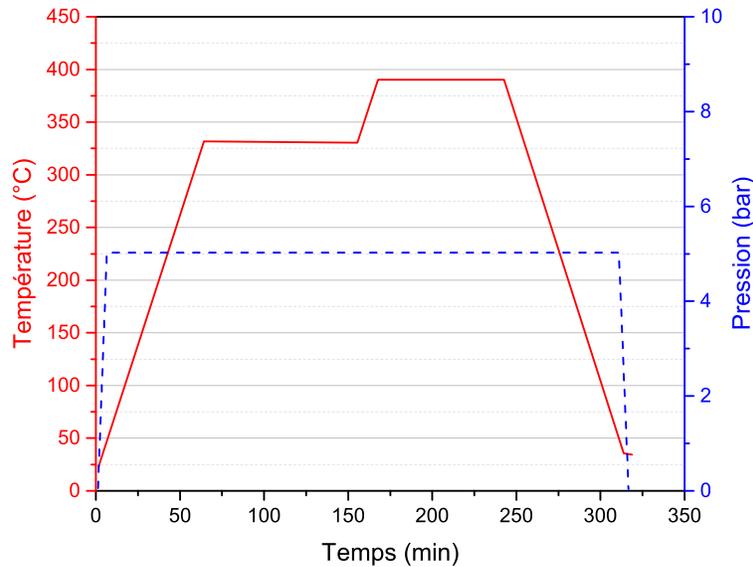


FIGURE II.4 – Cycle de consolidation autoclave des éprouvettes stratifiées de l'étude. Les courbes sont issues du document de traçabilité de Airbus France.

La Figure II.5 montre la face enrichie en polymère pur sur les éprouvettes composites. On remarque alors que l'épaisseur de cette couche n'est pas homogène, ce qui pourrait impliquer une quantité de macromolécules disponibles pour interdiffuser moindre à certains endroits et donc une énergie d'adhésion différente et très probablement variable spatialement.

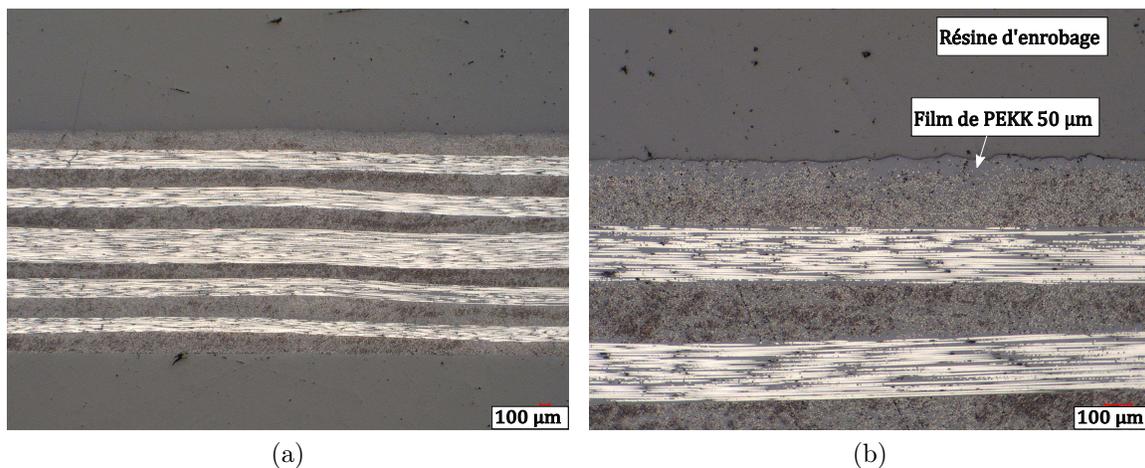


FIGURE II.5 – Observation au microscope optique de coupes d'échantillons composites. Grossissement (a) x50 et (b) x150

Les données issues du fournisseur indiquent un taux de fibres volumique dans chaque pli de 66%. A partir des micrographies de l'échantillon, les épaisseurs des plis ont été mesurées et le taux volumique de fibres a été recalculé afin de prendre en compte l'enrichissement de 50  $\mu\text{m}$  en matrice pure sur la surface. On obtient alors un taux volumique de fibres total dans le composite de 64,7%.

## II.3 Caractérisation expérimentale des propriétés thermiques du matériau d'étude

### II.3.1 Masse volumique

#### Mesure de la masse volumique à température ambiante

La masse volumique à température ambiante est mesurée grâce à la méthode de la double pesée, également appelée pesée hydrostatique, basée sur le principe d'Archimède. Cette méthode consiste, dans un premier temps, à peser la masse d'un échantillon dans l'air puis de nouveau dans un liquide de référence, souvent de l'eau ou un solvant tel que l'éthanol. En réalité, cette seconde pesée permet de déterminer le volume de liquide déplacé lorsque l'échantillon est immergé.

Cette mesure de masse volumique a été réalisée sur 5 échantillons de composite PEKK-Carbone à l'aide d'une balance de précision METTLER TOLEDO<sup>®</sup> AG245 et le liquide de référence utilisé est de l'éthanol. A partir des mesures de masse dans l'air et dans l'éthanol, la masse volumique des échantillons est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\rho_{ech} = \frac{m_{ech/air} \times \rho_{ethanol}}{m_{ech/air} - m_{ech/ethanol}} \quad (\text{II.6})$$

où  $\rho_{ech}$  et  $\rho_{ethanol}$  sont respectivement les masses volumiques de l'échantillon et de l'éthanol,  $m_{ech/air}$  la masse de l'échantillon dans l'air et  $m_{ech/ethanol}$  la masse de l'échantillon immergé dans l'éthanol.

Les résultats sur le composite PEKK-Carbone à 19,5°C donnent une masse volumique de  $\rho_{ech,T=19.5C} = (1565, 2 \pm 2, 7) \text{ kg.m}^{-3}$ .

#### Mesure des coefficients de dilatation thermique jusqu'à 250°C

Afin d'obtenir l'évolution de la masse volumique en fonction de la température, une des méthodes consiste en la détermination du coefficient de dilatation volumique  $CTE_{volumique}$  du matériau. Pour cela les coefficients de dilatations linéiques  $CTE_{xyz}$  dans les trois directions propres de l'échantillon (Figure II.6) ont été mesurés sur un dilatomètre Lineis<sup>®</sup> L75H5500LT sur une plage de température entre 20°C et 250°C avec une vitesse de chauffage de 2 K/min. En raison de la fusion du matériau qui débute vers 300°C, il n'était pas possible de réaliser les mesures de dilatométrie à plus hautes températures sur ce dispositif. La mesure de dilatation se fait en effet à l'aide d'un capteur de déplacement en quartz qui suit la déformation de l'échantillon en appliquant une certaine force. A partir de l'évolution de la longueur de l'échantillon et en considérant un CTE constant, il est possible de déterminer le coefficient de dilatation linéique  $CTE_{linéique}$  en petites déformations à partir de l'équation suivante :

$$\frac{\Delta L}{L_{ini}} = CTE_{linéique} \Delta T \quad (\text{II.7})$$

où  $L_{ini}$  est la longueur initiale de l'échantillon,  $\Delta L$  l'allongement de l'échantillon et  $\Delta T$  la différence de température.

Les mesures dans le sens transverse selon la direction  $z$  ont été réalisées directement sur des échantillons de dimensions  $(10 \times 10)$  mm<sup>2</sup> sur le composite PEKK-Carbone consolidé en autoclave avec un empilement  $[0/90^\circ]$  avec une épaisseur moyenne de 2,35 mm. Pour les mesures dans les directions  $x$  et  $y$ , des barreaux de section  $(8 \times 8)$  mm<sup>2</sup> et de longueur 35 mm ont été découpés dans des plaques unidirectionnelles PEKK-Carbone de 28 plis de façon à obtenir des échantillons avec une direction de fibre longitudinale ou transverse par rapport au capteur de déplacement en quartz du dilatomètre. Afin d'assurer la répétabilité des mesures, chaque direction propre du composite a été caractérisée trois fois. Les directions  $x,y,z$  du composite sont présentées sur la Figure II.6.

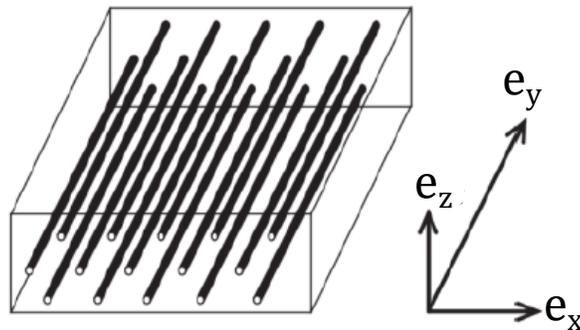


FIGURE II.6 – Représentation schématique d'un composite unidirectionnel et définition des directions propres.

La Figure II.7 présente l'évolution de  $\Delta L/L_{ini}$  dans les trois directions propres  $x,y,z$  du composite. On remarque dans un premier temps un changement de comportement au passage de la température de transition vitreuse qui s'explique par le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique avec la température qui entraîne un changement de pente de  $\Delta L/L_{ini}$  correspondant à une augmentation du coefficient de dilatation thermique du matériau. Sur la Figure II.7 la température de transition vitreuse est représentée à  $160^\circ\text{C}$  par la ligne horizontale verte et la zone de transition entre les deux états du matériau est représentée par la zone grisée à  $\pm 10^\circ\text{C}$  de la  $T_g$ . Les différences de CTE dans les directions  $e_x$  et  $e_z$  viennent du fait que la caractérisation a été effectuée sur l'empilement  $[0^\circ/90^\circ]$  pour la direction  $e_z$ , empilement qui présente une couche de matrice pure supplémentaire. Enfin, dans le sens des fibres ( $e_y$ ) le CTE semble être négligeable par rapport aux deux autres directions en raison de la faible dilatation dans cette direction. Cependant, au passage de la  $T_g$  le CTE diminue légèrement.

On propose alors de déterminer le coefficient de dilatation thermique linéique pour les trois directions propres avant et après la température de transition vitreuse. Les courbes expérimentales issues de la caractérisation en dilatométrie du composite sont présentées en Figure II.7 et les valeurs des coefficients sont reportées dans le Tableau II.3.

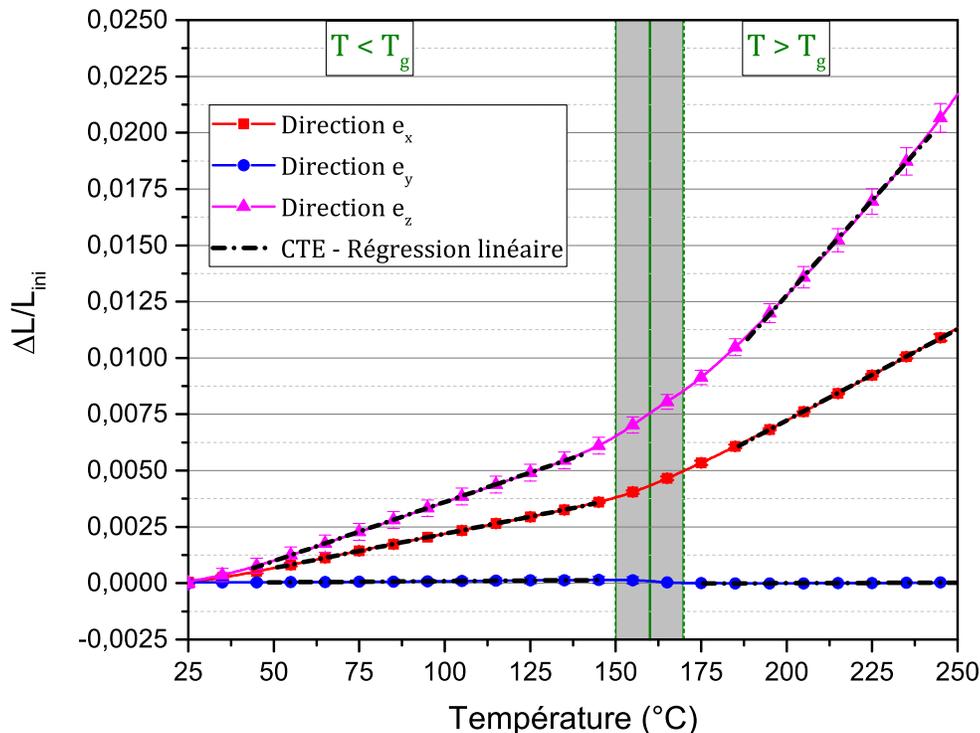


FIGURE II.7 – Courbes expérimentales de dilatométrie dans les 3 directions propres du composite. Moyenne des trois essais de répétabilité.

Tableau II.3 – Valeurs des coefficients de dilatation thermique linéiques dans les trois directions propres du composite avant et après la température de transition vitreuse.

$CTE_{linéique}[K^{-1}]$	$T < T_g$	$T > T_g$
Direction $e_x$	$30,50 \times 10^{-6} \pm 0,02 \times 10^{-6}$	$80,50 \times 10^{-6} \pm 0,11 \times 10^{-6}$
Direction $e_y$	$1,12 \times 10^{-6} \pm 0,01 \times 10^{-6}$	$0,50 \times 10^{-6} \pm 0,02 \times 10^{-6}$
Direction $e_z$	$52,40 \times 10^{-6} \pm 0,05 \times 10^{-6}$	$169,0 \times 10^{-6} \pm 0,47 \times 10^{-6}$

Finalement, dans le cas de petites déformations, le coefficient de dilatation thermique volumique du composite  $CTE_{volumique,composite}$  est égal à la somme des  $CTE_{linéique}$  de chacune des trois directions propres du composite et vaut :

$$CTE_{volumique,composite} = \begin{cases} 84,02 \times 10^{-6} \pm 0,07 \times 10^{-6} K^{-1} & \text{si } T < T_g \\ 251,00 \times 10^{-6} \pm 0,59 \times 10^{-6} K^{-1} & \text{si } T > T_g \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

A partir des mesures de dilatométrie jusqu'à 250°C et du  $CTE_{volumique}$ , il est possible de déterminer l'évolution de la masse volumique  $\rho$  en fonction de la température à partir de la valeur de la masse volumique mesurée à température ambiante.

## Mesure du volume spécifique

Afin de déterminer la masse volumique pour des températures supérieures à 250°C, le dispositif PvT-xT a été utilisé. Ce dispositif, présenté en Figure II.8, a été développé au LTeN [59, 165] initialement dans le but de suivre l'évolution de la cinétique de cristallisation des polymères thermoplastiques sous hautes pressions.

Dans le PvT-xT l'échantillon de polymère est placé entre deux disques de Teflon dans une cavité cylindrique. Le PTFE permet d'assurer l'étanchéité et éviter d'éventuelles fuites. La pression est appliquée directement et de façon constante sur l'échantillon à l'aide d'un piston de diamètre 8 mm pour une capacité maximale de 200 MPa. Le chauffage est assuré par induction via une tresse en cuivre enroulée autour de la cavité. La régulation thermique et les mesures de température sont possibles grâce à trois thermocouples placés à différentes positions de façon radiale à la cavité. Enfin, un capteur LVDT mesure la variation de volume de l'échantillon au cours du cycle thermique.

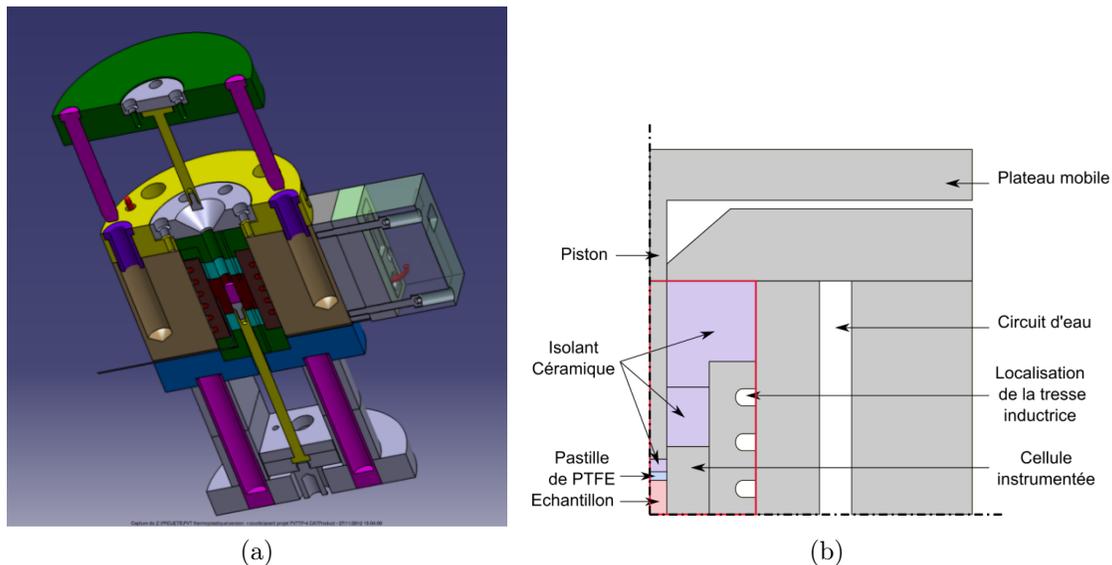


FIGURE II.8 – Le dispositif PvT-xT : (a) Dessin CAO et (b) Représentation schématique [59]

### Protocole expérimental

Environ 1 g de granulés de PEKK 7002 non chargés sont introduits dans le moule et subissent un cycle de chauffe/refroidissement sous 100 bars afin de les mettre en forme. La masse de l'échantillon est alors mesurée après mise en forme avant de lancer l'essai réel. Afin de mesurer l'évolution du volume spécifique du matériau, les essais doivent se faire à des vitesses de refroidissement faibles pour éviter tout gradient thermique dans l'échantillon. Dans le cadre de notre étude, les essais sont réalisés sous 3 pressions différentes, 100, 250 et 500 bars afin de pouvoir extrapoler les résultats à pression ambiante et le cycle thermique est constitué de 4 étapes :

1. Isotherme de 1 minute à 30°C
2. Chauffage jusqu'à 380°C à 30 K/min

3. Isotherme à 380°C pendant 10 minutes afin d'effacer l'histoire thermique
4. Refroidissement jusqu'à 30°C à 2 K/min

### Détermination de la masse volumique dans le fondu

L'évolution du volume de la matrice PEKK 7002 pour les 3 pressions étudiées en fonction de la température lors du refroidissement est présentée en Figure II.9. On y remarque une transition correspondant à la cristallisation du matériau. En revanche, les résultats après le passage de la température de transition vitreuse ne sont pas exploitables en raison d'un blocage de l'échantillon dans le dispositif qui ne permet pas de suivre son déplacement.

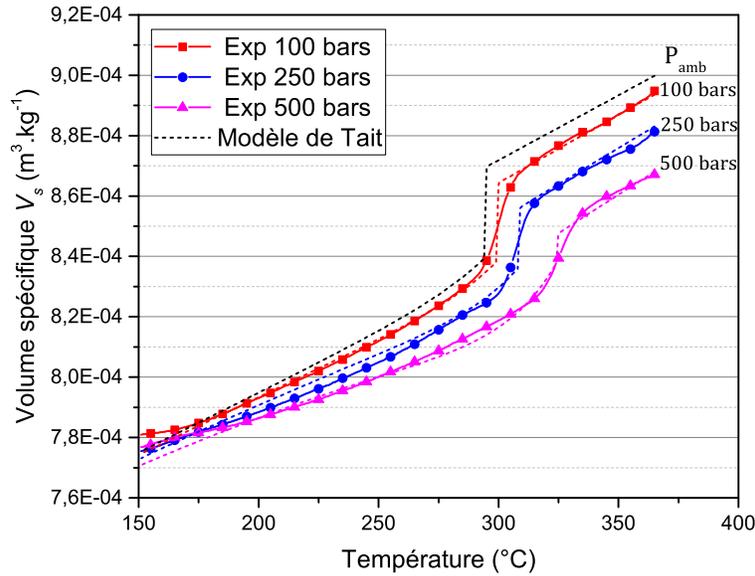


FIGURE II.9 – Évolution expérimentale du volume spécifique du PEKK 7002 à différentes pressions et comparaison avec le modèle de Tait.

Afin d'extrapoler les résultats à température ambiante, le modèle de Tait est utilisé. Il s'agit d'un modèle semi-empirique permettant de décrire l'évolution du volume spécifique dans le domaine liquide en fonction de la pression et de la température selon l'Équation II.9.

$$v = v_0(T) \left[ 1 - C \ln \left( 1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right] \quad (\text{II.9})$$

où  $v_0(T)$  est le volume spécifique à pression atmosphérique,  $C$  une constante prise égale à 0,0894,  $P$  la pression et  $B(T)$  une fonction thermo-dépendante.

L'évolution du volume spécifique d'un matériau amorphe a été étudiée par Hieber [166] en considérant l'évolution de la température de transition  $T^*$  linéaire par rapport à la pression et à partir de plusieurs paramètres :

$$v_0(T) = b_1 + b_2 \times (T - b_5) \quad (\text{II.10})$$

$$B(T) = \begin{cases} b_{3s} \exp(-b_{4s}(T - b_5)) & \text{si } T > T^* \\ b_{3l} \exp(-b_{4l}(T - b_5)) & \text{si } T < T^* \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

$$T^* = b_5 + b_6 P \quad (\text{II.12})$$

Ici la température de transition correspond à la température de cristallisation, caractérisée par un changement de régime sur les courbes de volume spécifique. A partir de l'évolution linéaire de  $T^*$  en fonction de la pression, les coefficients  $b_5$  et  $b_6$  sont identifiés. Par la suite, les autres paramètres sont obtenus par minimisation des moindres carrés entre les données expérimentales à haute pression et le modèle de Tait afin d'extrapoler les résultats à la pression atmosphérique.

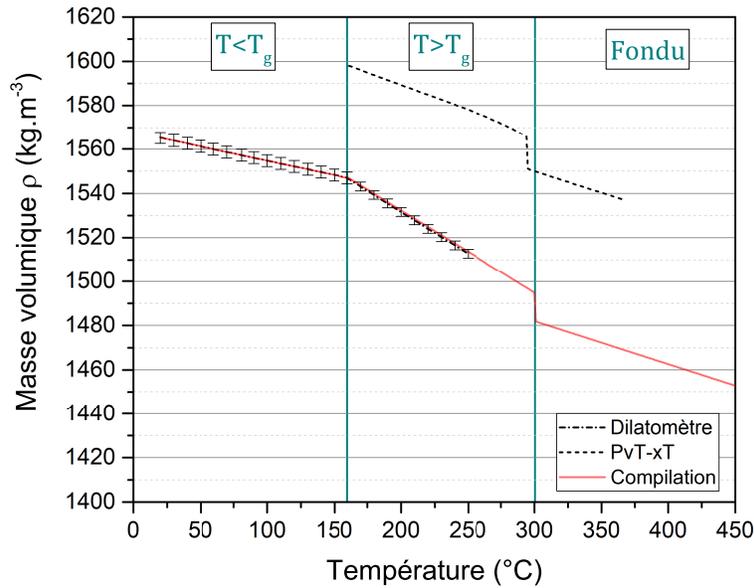


FIGURE II.10 – Évolution de la masse volumique du composite de 20°C à 450°C.

A partir des résultats présentés en Figure II.9, la masse volumique de la matrice est directement obtenue et celle du composite est obtenue en appliquant une loi des mélanges et en prenant la masse volumique des fibres de carbone constante et égale à  $\rho_{CF} = 1770 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  [167]. La masse volumique dans le fondu est ensuite extrapolée jusqu'à 450°C.

Étant donné que la masse volumique du composite ne peut être mesurée au-delà de 300°C à partir de la dilatométrie et que celle issue du PvT sur la matrice ne permet pas une mesure sous la  $T_g$ , la Figure II.10 montre l'évolution de la masse volumique de 20°C à 450°C issue de la compilation des deux méthodes ainsi que les évolutions issues des caractérisations par dilatométrie et PvT-xT. La comparaison de la masse volumique entre les deux méthodes montre que celle issue du PvT est plus importante d'environ  $50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . En effet, l'utilisation de la loi des mélanges ne prend pas en compte la présence éventuelle de porosités et surestime sûrement la masse volumique du composite.

Finalement, la thermo-dépendance de la masse volumique peut se modéliser par morceaux selon les Équations II.13 :

$$\rho(T) = \begin{cases} 1567,74 - 0,13 \times T[^\circ C] & \text{si } T < T_g \\ 1607,38 - 0,38 \times T[^\circ C] & \text{si } T > T_g \\ 1540,21 - 0,19 \times T[^\circ C] & \text{si } T > 300^\circ C \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

### II.3.2 Conductivité thermique

L'objectif de cette campagne de caractérisation est de déterminer l'évolution des conductivités du matériau d'étude dans les trois directions propres telles que définies sur la Figure II.6 (page 77).

Il existe de nombreux dispositifs expérimentaux permettant de déterminer la conductivité d'un matériau [168]. Pour des mesures en régime transitoire on notera la technique de la méthode flash qui consiste à mesurer la diffusivité thermique à partir de l'impulsion d'un flash sur une des faces du matériau. En connaissant la masse volumique et la chaleur spécifique, il est possible de déterminer la conductivité thermique. La technique du "Hot disk" permet également une mesure de la conductivité en régime transitoire et consiste à imposer un flux de chaleur uniforme sur la surface de l'échantillon. Bien que rapide, cette méthode nécessite une épaisseur suffisamment importante et un matériau isotrope. La mesure de conductivité en régime stationnaire se fait généralement par la méthode de la plaque chaude gardée, qui est utilisée dans cette étude et qui sera décrite par la suite. De façon générale les trois méthodes précédemment décrites sont limitées à une gamme de températures inférieures à la fusion dans le cas de polymères ou de composites. La sonde à choc basée sur le principe du disque chaud ou la DSC modulée, plus délicate, permettent de mesurer la conductivité à l'état fondu. Pour plus d'explications, le lecteur est invité à se référer aux travaux de Pignon [59] et Tardif [165]. Pour un matériau composite orthotrope, il est nécessaire de mesurer la conductivité dans ses trois directions propres.

#### Plaque chaude gardée

Le premier dispositif de caractérisation de la conductivité thermique utilisé dans le cadre de cette étude est une plaque chaude gardée qui permet une étude limitée à une gamme de température de 20°C à 150°C en raison de l'utilisation d'huile dans le système de régulation du dispositif. Le principe de la plaque chaude gardée est présenté en Figure II.11. La plaque chaude gardée consiste à mesurer la conductivité en régime stationnaire à partir de la mesure de flux dans un échantillon, ici de dimensions (15 × 15) mm<sup>2</sup>, obtenu en imposant une différence de température au sein de l'échantillon. L'échantillon est entouré d'une garde du même matériau pour limiter les pertes et s'assurer que le transfert de chaleur est 1D à travers l'épaisseur. La différence de température est appliquée grâce à une chaufferette électrique qui se situe entre l'échantillon et l'échangeur chaud. Finalement la conductivité thermique  $\lambda$  est calculée à partir de la loi de Fourier selon l'Équation II.14 :

$$\lambda = \frac{\phi \times e}{S \times \Delta T} \quad (\text{II.14})$$

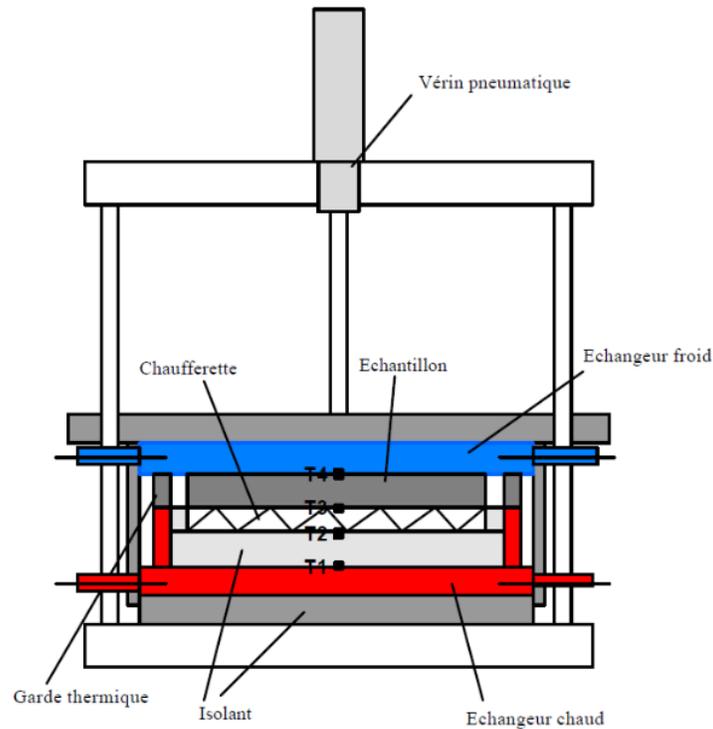


FIGURE II.11 – Schéma de la plaque chaude gardée pour la mesure de conductivités thermique [165]

où  $\phi$  est le flux thermique traversant l'échantillon,  $e$  et  $S$  sont respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon et  $\Delta T$  est l'écart de température entre les thermocouples  $T_3$  et  $T_4$  sur la Figure II.11.

Bien que précise, cette technique est limitée par le temps de mesure. En effet, il est nécessaire que le système soit en régime permanent pour effectuer une mesure à une température donnée. De plus, elle n'est pas adaptée à la caractérisation dans le domaine du fondu qui nécessite un montage complexe à mettre en œuvre.

En parallèle, des mesures de conductivité ont été réalisées sur un deuxième dispositif présent au LTeN, la BT25, également basé sur le principe de la plaque chaude gardée. Ce dispositif permet des mesures allant de  $-50^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, l'échantillon se présente sous forme de disque de diamètre 25 mm et les mesures se font sous vide. Pour des raisons pratiques, seule la conductivité transverse  $\lambda_z$  sur le composite  $[0^\circ/90^\circ]$  a été mesurée à l'aide de ce dispositif.

Dans cette étude, les mesures de conductivité transverse ont été réalisées sur le composite PEKK-Carbone  $[0^\circ/90^\circ]$  présentant une épaisseur moyenne de 2,35 mm ainsi que sur un empilement 100% UD de 28 plis, sur une gamme de température allant de  $25^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$ . On considèrera que les conductivités transverses dans l'épaisseur  $\lambda_z$  et transverses planes  $\lambda_x$  sont égales.

Les mesures de conductivité plane longitudinale  $\lambda_L$  (dans le sens des fibres) ont été réalisées sur des échantillons reconstitués à partir des plaques composite 28 plis 100% UD. 3 barreaux de 8 mm de large et 15 mm de long sont découpés dans les plaques UD puis retournés et collés les uns aux autres (Figure II.12) de façon à obtenir un échantillon de dimensions  $(15 \times 15)$  mm<sup>2</sup> et d'épaisseur 8 mm pour la mesure de conductivité en plaque chaude gardée.

Toutes les mesures de conductivité sur la plaque chaude gardée ont été réalisées sur des échantillons préalablement étuvés à 180°C pendant 20 heures, conditions similaires au protocole de soudage présenté dans le chapitre III.

Enfin, étant donné que le calcul de la conductivité (Équation II.14) est dépendant de l'épaisseur des échantillons, les épaisseurs ont été recalculées à partir des mesures de dilatométrie précédemment présentées afin de prendre en compte les variations dimensionnelles pendant les mesures.

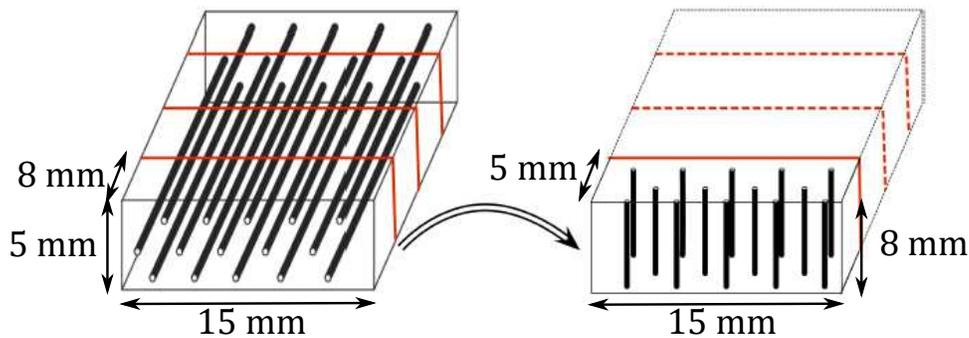


FIGURE II.12 – Représentation schématique de la reconstitution d'échantillons pour les mesures de la conductivité longitudinale  $\lambda_L$ .

### Résultats de conductivité longitudinale $\lambda_L$

Les mesures expérimentales de conductivité longitudinale sur l'empilement UD 28 plis sont compilées sur la Figure II.13a en fonction de la température. Les valeurs élevées de conductivité s'expliquent par le fait que la conductivité axiale des fibres est plus importante que dans le sens transverse. L'évolution de la conductivité longitudinale du composite est linéaire avec le temps jusqu'à 125°C. Faute de caractérisation de la conductivité dans cette direction à plus haute température, ces mesures seront extrapolées. L'évolution de  $\lambda_L$  en fonction de la température est donnée par l'Équation II.15 :

$$\lambda_L [W.m^{-1}.K^{-1}] = 8,59.10^{-3} \times T [^{\circ}C] + 4,47 \quad (II.15)$$

### Résultats de conductivités transverses $\lambda_x$ et $\lambda_z$

Les résultats en termes de conductivités transverses sont présentés sur la Figure II.13b. On remarque dans un premier temps qu'il n'y a pas de saut dans les valeurs de la conductivité  $\lambda_z$  au passage de la température de transition vitreuse de la matrice. Bien que peu visible dans

notre cas, ce changement de propriétés thermiques à la transition vitreuse, dû au changement de capacité calorifique, est un phénomène qui a été largement observé dans la littérature et qui est cohérent puisque la matrice polymère est la phase du composite qui influe le plus sur la thermo-dépendance de la conductivité. Enfin les valeurs expérimentales de la conductivité transverse mesurées sur l'empilement UD 28 plis sont plus importantes que celles mesurées sur le composite  $[0^\circ/90^\circ]$  mais la tendance est similaire. Ceci s'explique par le taux de fibres plus important au sein de l'UD 28 plis ainsi que par la différence de morphologie entre les deux empilements. Un phénomène de constriction de flux inter-plis peut également se produire induisant la présence d'une RTC interne.

A partir de ces résultats, il est possible de faire une régression linéaire sur les valeurs de conductivité avant et après la température de transition vitreuse afin de modéliser par morceaux la thermo-dépendance de la conductivité du composite PEKK-Carbone de l'étude selon l'expression donnée par les Équations II.16.

$$\lambda_{x,z} [W.m^{-1}.K^{-1}] = \begin{cases} 3,91.10^{-4} \times T[^\circ C] + 0,64 & \text{si } T < T_g \\ 4,40.10^{-4} \times T[^\circ C] + 0,63 & \text{si } T > T_g \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

Il est également possible d'utiliser une expression globale de la conductivité transverse entre  $20^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  à partir d'une seule régression linéaire (Équation II.17). Des simulations ont été effectuées en utilisant le modèle thermique présenté dans le chapitre suivant en utilisant soit une fonction par morceaux, soit une seule expression affine de la conductivité. Les résultats restent les mêmes quelle que soit l'expression de la conductivité. Pour la suite des simulations, l'Équation II.17 sera utilisée.

$$\lambda_{x,z} [W.m^{-1}.K^{-1}] = 4,30.10^{-4} \times T[^\circ C] + 0,63 \quad (\text{II.17})$$

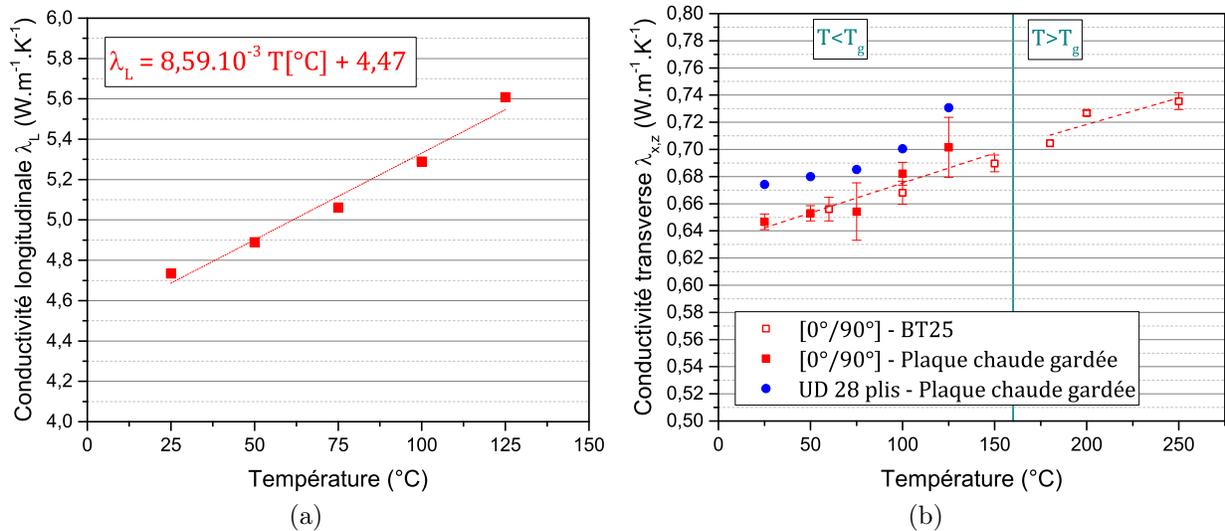


FIGURE II.13 – Évolution des conductivités (a) longitudinale et (b) transverses en fonction de la température.

## Quid des conductivités dans le fondu

Les conductivités longitudinales et transverses n'ont pu être caractérisées expérimentalement dans le domaine du fondu puisque cela nécessiterait un montage spécifique. Peu d'études existent dans la littérature sur l'évolution de la conductivité des polymères dans le fondu. Cependant, au vu des évolutions précédemment caractérisées, nous pouvons imaginer deux scénarios pour le comportement au-delà de la température de fusion : soit la conductivité est considérée comme constante pour minimiser les erreurs d'évolution, soit elle peut être extrapolée linéairement aux plus hautes températures de la même façon que Ageorges [169] pour la conductivité longitudinale. Au cours de cette étude, les deux configurations ont été testées en utilisant le modèle thermique. A nouveau, les résultats montrent peu d'impact sur les températures simulées.

### II.3.3 Capacité calorifique

De façon générale, afin de déterminer la chaleur spécifique d'un matériau, la norme ASTM-E1269-11 préconise l'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le dispositif de DSC utilisé est une DSC Q200 de TA Instruments qui sera présenté en détails dans la prochaine section.

La méthode utilisée dans le cadre de cette étude est la suivante : un premier cycle de chauffage-refroidissement de 20°C à 400°C est imposé au matériau à 20 K/min afin de le fondre une première fois et assurer un bon contact entre l'échantillon et la coupelle en aluminium et afin d'effacer l'histoire thermique du matériau. La mesure de la chaleur spécifique se fait pendant la phase de chauffage suivante de 20°C à 400°C à une vitesse de 5 K/min afin d'éviter les gradients de température dans l'échantillon. La mesure de la chaleur spécifique nécessite la mesure d'une ligne de base qui est effectuée selon le même cycle thermique que présenté précédemment mais avec les deux coupelles vides.

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées directement sur le composite PEKK-Carbone [0°/90°] sur un échantillon de masse d'environ 40 mg. L'échantillon de composite a été obtenu par découpe jet d'eau et correspond à un cylindre de 4 mm de diamètre et 2,5 mm de hauteur correspondant au 12 plis [0°/90°]. L'inconvénient de la mesure directe du  $C_p$  sur un échantillon de cette épaisseur et qu'il est nécessaire d'imposer une vitesse de chauffage assez lente pour ne pas induire de gradients thermiques au sein même de l'échantillon. C'est pourquoi la mesure de la chaleur spécifique est limitée à une vitesse de 5 K/min. L'évolution de la chaleur spécifique du composite en fonction de la température est présentée en Figure II.14 permettant d'observer trois régions correspondantes aux différents états de la matrice : vitreux sous la  $T_g$ , caoutchoutique entre la  $T_g$  et la  $T_f$  et fondu au dessus de la  $T_f$ .

Les Équations II.18 donnent les fonctions identifiées de la chaleur spécifique du composite sans le pic de fusion :

$$C_p(T) = \begin{cases} 911,91 + 3,34 \times T[^\circ C] & \text{si } T < T_g \\ 1031,97 + 2,91 \times T[^\circ C] & \text{si } T > T_g \\ 1415,41 + 1,47 \times T[^\circ C] & \text{si } T > 300^\circ C \end{cases} \quad (\text{II.18})$$

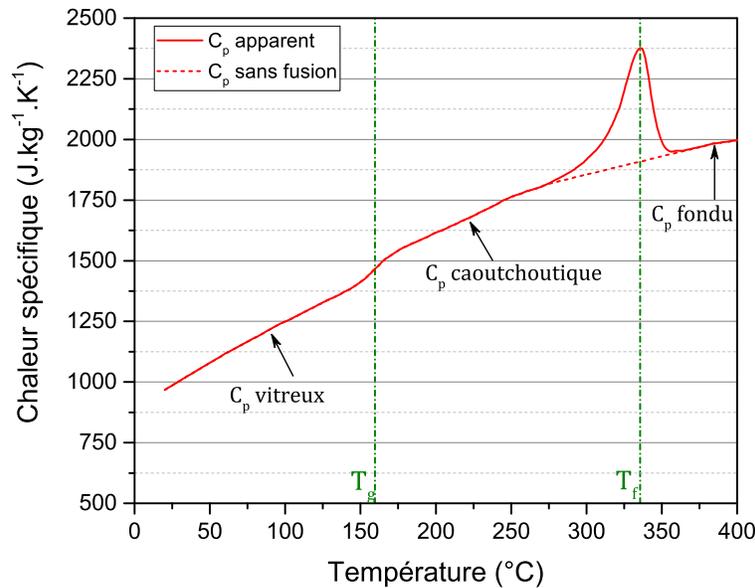


FIGURE II.14 – Évolution de la chaleur spécifique du composite avec et sans pic de fusion endothermique entre 20 et 400°C.

### II.3.4 Dégradation thermique

La validation de la stabilité thermique de l'échantillon a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) sur la matrice PEKK KEPSTAN 7002. Cette technique consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température et est souvent utilisée pour déterminer la composition de certains matériaux. Ici un simple cycle thermique de 20°C à 1000°C à une vitesse de 3 K/min a été imposé au PEKK 7002 sous atmosphère inerte à l'aide d'un flux d'azote pour éviter les effets de dégradation dus à l'oxydation. La courbe expérimentale d'évolution de masse en fonction de la température est présentée en Figure II.15.

On remarque dans un premier temps qu'aucune perte de masse n'est observée pour des températures inférieures à 500°C. A partir de cette température, la masse chute brutalement avec une perte d'environ 30% jusqu'à 600°C. Enfin, la cinétique de perte de masse ralentit à partir de 600°C jusqu'à atteindre 35% à 1000°C. Ce résultat nous permet de définir une "limite maximale" en terme de température pour nos essais expérimentaux de soudage mais les cinétiques de dégradation par perte de masse n'ont pas été caractérisées dans cette étude. Cette perte de masse est une forme de dégradation mais par la suite (chapitre IV) d'autres formes de dégradation ou d'instabilité seront introduites à plus basse température et qui n'entraînent pas nécessairement de perte de masse.

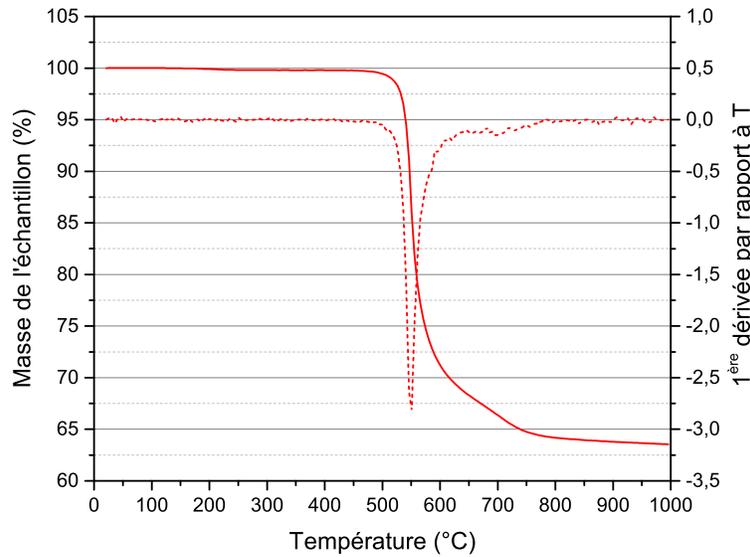


FIGURE II.15 – Évolution de la masse de l'échantillon PEKK 7002 en fonction de la température

## II.4 Caractérisation expérimentale de la cinétique de cristallisation

### II.4.1 Dispositif de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La technique de calorimétrie différentielle à balayage, également appelée DSC, est basée sur les différences d'échange de chaleur entre un échantillon et une référence. Elle permet entre autres de déterminer les températures caractéristiques telles que la température de transition vitreuse  $T_g$ , la température de fusion  $T_f$  et les températures de cristallisation depuis le fondu  $T_c$  ou de cristallisation froide  $T_{cc}$ . Les enthalpies correspondantes de fusion, cristallisation et cristallisation froide, respectivement  $\Delta H_f$ ,  $\Delta H_c$  et  $\Delta H_{cc}$ , permettent également de déterminer par exemple le taux de cristallinité d'un échantillon.

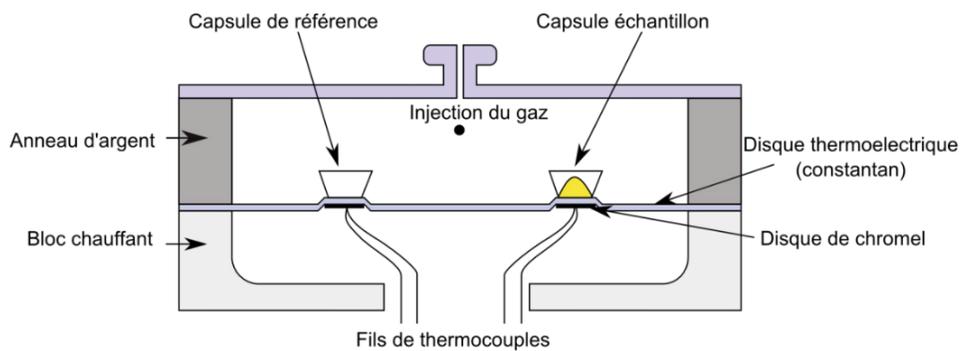


FIGURE II.16 – Schéma de principe de la DSC à flux de chaleur [59].

Des échantillons d'environ 10 mg de PEKK sont préparés à partir de granulés de PEKK 7002 KEPSTAN<sup>®</sup> de chez Arkema. Pour les essais sur le composite, les échantillons sont directement issus des plaques autoclavées. Pour cela, les plaques sont usinées en découpe jet d'eau afin d'obtenir des cylindres de composite de diamètre 4 mm et d'épaisseur 2,5 mm. Étant donné que ces plaques sont constituées de 12 plis unidirectionnels PEKK-Carbone, la masse de chacun des échantillons est de l'ordre de 40 mg. Au vu des dimensions des fibres de carbone, d'un diamètre de l'ordre de 7  $\mu\text{m}$ , le volume de l'échantillon analysé par DSC est considéré comme homogène et représentatif du matériau.

Pour des essais DSC classiques, il existe des résistances thermiques de contact four/capsule et capsule/échantillon, ce qui peut entraîner des erreurs de mesures en raison de forts gradients de températures. C'est notamment vrai pour les polymères qui sont peu conducteurs ou des échantillons trop épais. C'est justement le cas pour nos échantillons de composites d'épaisseur 2,5 mm. Afin d'éliminer tout impact de la vitesse de chauffage sur nos mesures, des essais à différentes vitesses de chauffage (entre 2 et 40 K/min) ont été réalisés sur nos échantillons afin de regarder l'évolution de la température de transition vitreuse. On a ainsi pu observer que les valeurs des températures  $T_g$  et  $T_f$  n'évoluaient pas avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.

Pour chacune des études détaillées par la suite, à savoir les essais isothermes et anisothermes, les résultats pour les deux matériaux (matrice PEKK seule et composite PEKK-Carbone) seront présentés et comparés.

## II.4.2 Cinétique de cristallisation isotherme

### II.4.2.1 Protocole expérimental

Le protocole utilisé pour les essais de cristallisation isotherme est présenté en Figure II.17. Il consiste à chauffer les échantillons de l'ambiante jusqu'à 400°C à 10 K/min. La température est maintenue pendant 10 minutes afin d'effacer l'histoire thermique. Cela permet de fondre tous les cristaux déjà présents et d'éviter le phénomène d'auto-nucléation lors de la phase de cristallisation. Le matériau est ensuite refroidi à 100 K/min jusqu'à la température de cristallisation choisie. Un tel refroidissement permet d'éviter un début de cristallisation avant l'isotherme. Une fois la température atteinte, l'isotherme est maintenu entre 30 et 120 minutes pour permettre au matériau de cristalliser. L'échantillon est ensuite refroidi à 20°C. Après l'étape de cristallisation isotherme, les échantillons sont de nouveau chauffés à une vitesse de 2 K/min afin d'en déduire le flux endothermique correspondant au refroidissement précédent où la cristallisation a eu lieu.

### II.4.2.2 Identification de la cinétique isotherme

Les exothermes correspondants à la cristallisation isotherme de la matrice PEKK 7002 et du composite sont présentés en Figure II.18. Seule une certaine gamme d'isothermes peut être étudiée en DSC classique. En effet, pour les températures trop proches de la température de fusion, soit les flux exothermiques de cristallisation sont trop faibles et ne peuvent pas être

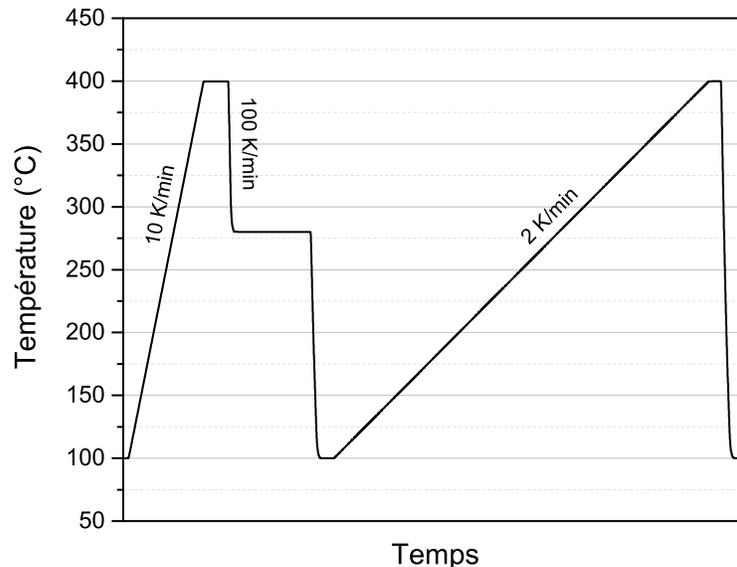


FIGURE II.17 – Protocole expérimental de cristallisation isotherme, cas d'un palier à 280°C

intégrés correctement, soit la cristallisation ne se fait tout simplement pas. De même, pour les températures trop basses, la cristallisation démarre lors de la phase de refroidissement, les pics exothermiques ne sont alors pas exploitables.

Cependant, il est à noter que pour certaines températures isothermes, le décalage entre la ligne de base et le début du pic de cristallisation n'est de l'ordre que de quelques mW. C'est le cas par exemple des essais à 260°C pour la matrice ou 290°C pour le composite. Pour ces températures, l'intégration de ces flux bruts ne pourra pas donner de résultats corrects puisqu'elle ne prendra pas en compte le début de la cristallisation. C'est pourquoi, la méthode développée par Choupin [75] a été appliquée. Elle consiste à extrapoler le début du pic de cristallisation jusqu'à la ligne de base et à intégrer ces "nouveaux" pics de cristallisation pour en déterminer les paramètres du modèle d'Avrami (Figure II.19). Par la suite, les analyses ont été faites soit directement sur les flux exothermiques bruts de DSC, soit à partir de l'extrapolation pour les températures les plus basses (à partir de 280°C pour la matrice et 300°C pour le composite).

La cristallinité relative est ensuite obtenue à partir du rapport entre l'intégration partielle de l'enthalpie de cristallisation et de l'enthalpie totale  $\Delta H_{tot}$  selon l'équation II.19.

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t h(t)dt}{\Delta H_{tot}} \quad (\text{II.19})$$

Les évolutions temporelles du taux de cristallinité relatif  $\alpha$  pour le composite PEKK-Carbone sont présentées sur la Figure II.20. On remarque que le modèle d'Avrami prédit correctement l'évolution de la cristallinité relative en début de transformation. En effet, les courbes expérimentales et modélisées se superposent très bien jusqu'à une valeur  $\alpha$  d'environ 0,7.

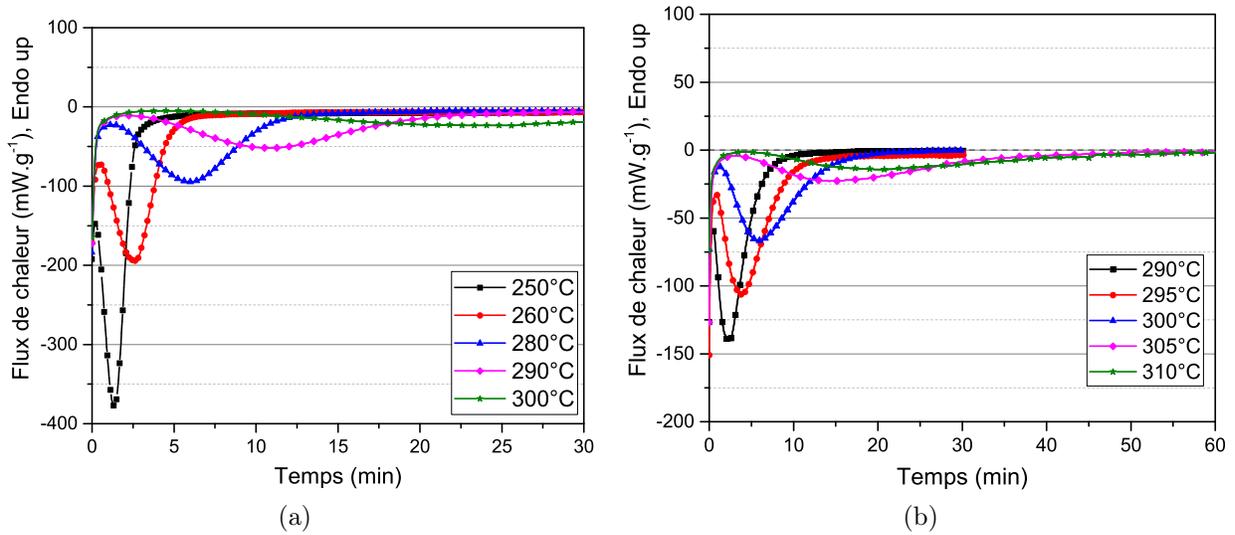


FIGURE II.18 – Évolution des flux de chaleur correspondant à la cristallisation lors d'isothermes pour (a) la matrice PEKK 7002 et (b) le composite PEKK-Carbone.

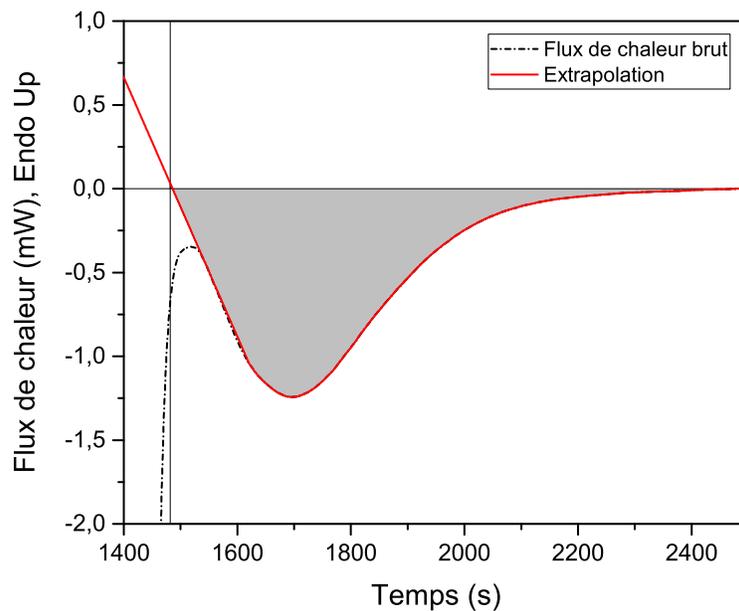


FIGURE II.19 – Exotherme expérimental de cristallisation lors d'une isotherme et extrapolation du début du pic de cristallisation. La zone grisée correspond à l'intégration pour le calcul du taux de transformation ( $\Delta H_{tot}$ ).

La divergence entre le taux de cristallinité relatif expérimental et celui prédit par le modèle d'Avrami est, dans la plupart des cas, causée par une cristallisation secondaire qui a lieu en fin de transformation, comme expliqué dans la sous-section II.1.2.

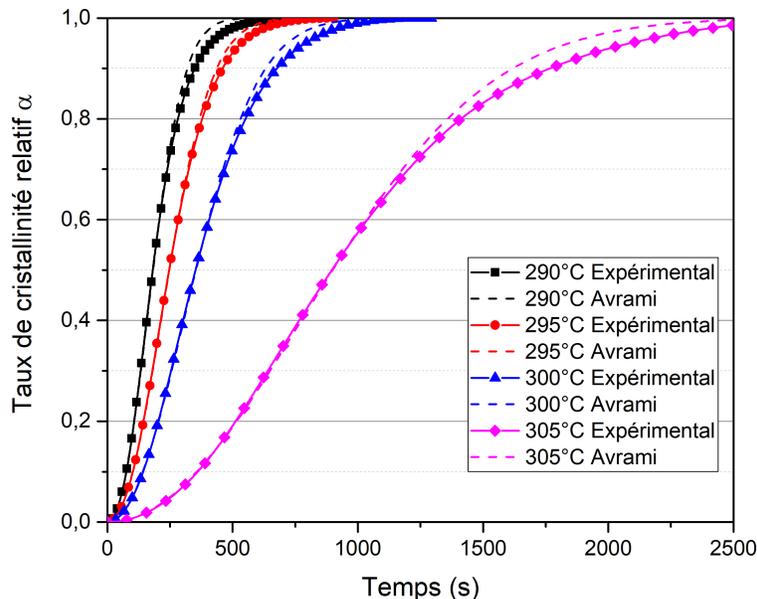


FIGURE II.20 – Évolution des cristallinités relatives expérimentales et modèle d'Avrami pour le composite PEKK-Carbone.

Afin de prendre en compte cette cristallisation secondaire, nous allons utiliser le modèle de Hillier décrit dans le chapitre I. Ce modèle considère la cristallisation comme un phénomène à deux mécanismes. Le premier mécanisme correspond à la formulation classique d'Avrami pour décrire la cristallisation primaire. Le deuxième, quant à lui, est une convolution à exponentielle décroissante. Pour rappel, le modèle s'écrit :

$$\alpha_{tot} = \alpha_1(t) + [1 - \omega_1] K_2 \int_0^t [1 - \exp(-K_1 \theta^n)] [\exp(-K_2(t - \theta))] d\theta \quad (\text{II.20})$$

où

$$\alpha_1(t) = \omega_1 [1 - \exp(-K_1 t_1^n)] \quad (\text{II.21})$$

De façon pratique, l'intégrale est calculée à partir de la quadrature de Gauss-Legendre et l'objectif est ainsi de minimiser l'écart des moindres carrés entre le modèle d'Hillier et le  $\alpha$  expérimental. Pour cela, parmi tous les paramètres, seul le coefficient  $\omega_1$  est fixé à 0,7 correspondant à la cristallisation primaire. Il s'agit de la valeur de  $\alpha$  à partir de laquelle les données expérimentales divergent du modèle d'Avrami (Figure II.20). Les autres sont laissés libres. Les comparaisons entre les évolutions expérimentales de la cristallinité relative et celles prédites par le modèle d'Hillier sont présentées sur la Figure II.21a. On remarque que les deux courbes se superposent parfaitement. En parallèle, la Figure II.21b montre l'évolution de la cristallinité relative du composite issue de la cristallisation primaire et de la cristallisation secondaire pour une isotherme à 295°C. La cristallisation secondaire est retardée par rapport à la cristallisation primaire ce qui confirme qu'il est nécessaire d'avoir un certain nombre de sphérolites présents pour commencer à voir apparaître le phénomène de "perfectionnement" des cristaux caractéristique de la cristallisation secondaire. Enfin, la cristallisation primaire

s'arrête aux alentours de 500 secondes (Figure II.21b), indiquant que les sphérolites sont entrés en contact. Passé ce temps, soit les lamelles s'épaississent, soit les zones amorphes piégées dans les cristaux cristallisent à leur tour.

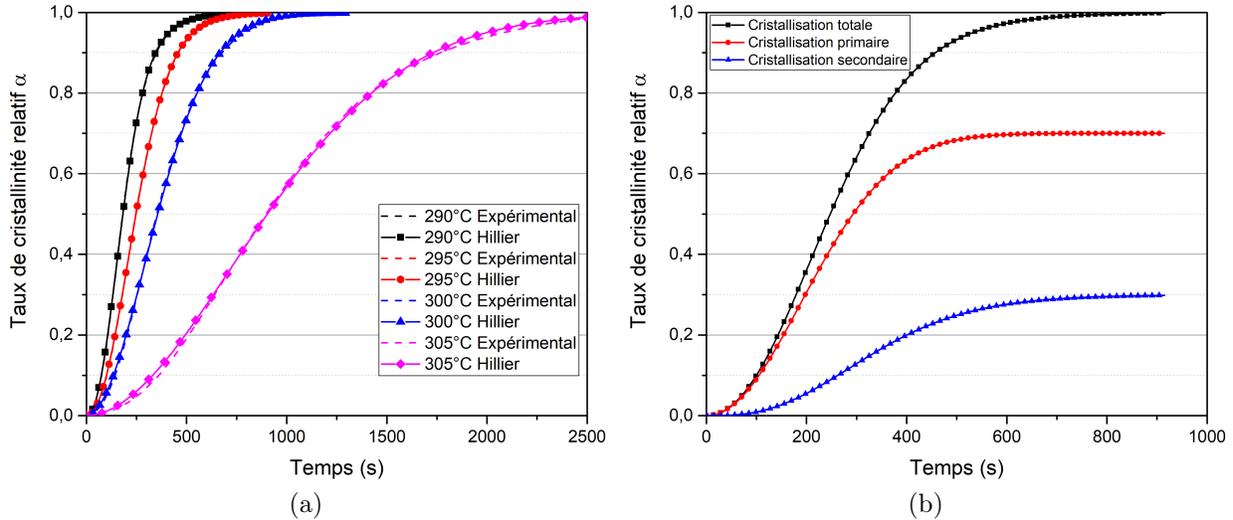


FIGURE II.21 – Comparaison entre les cristallinités relatives du composite expérimentales et identifiées avec le modèle d'Hillier à 295°C pour le composite PEKK-Carbone.

### II.4.2.3 Analyse de la fusion

Comme indiqué dans le protocole expérimental, après chaque isotherme, le matériau a été chauffé une seconde fois à une vitesse de 2 K/min pour observer les flux de chaleur endothermiques de fusion. La Figure II.22 présente les scans DSC de chauffage pour la matrice et le composite cristallisés à différentes températures. On observe alors la présence d'un phénomène dit de "double fusion" caractérisé par la présence de deux pics de fusion. Le premier pic, d'enthalpie plus faible, apparaît à une température supérieure d'environ 10°C à la température isotherme à laquelle le matériau a été cristallisé précédemment. Le premier pic se rapproche ainsi de plus en plus du second pic lorsque la température de cristallisation augmente. Ce second pic, quant à lui est indépendant de la température de cristallisation. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature sur du PEKK par Gardner [135] et Cortés [134] ainsi que sur du PEEK [136, 140, 170]. Il peut soit être dû à un réarrangement des cristaux lors de la phase de chauffage ou bien à la présence de deux morphologies cristallines, issues des cristallisations primaire et secondaire. Ainsi le pic le plus important correspondrait à la fusion des cristaux les plus parfaits et les plus épais à savoir les cristaux majoritaires, dans notre cas les sphérolites formés lors de la cristallisation primaire.

### II.4.2.4 Comparaison entre la matrice et le composite

Comme mentionné au cours du chapitre I, de nombreux auteurs ont noté l'influence des fibres sur les cinétiques de cristallisation. Ici nous proposons de comparer les résultats expérimentaux de cristallisation isotherme entre la matrice pure PEKK 7002 et le composite PEKK 7002-Carbone.

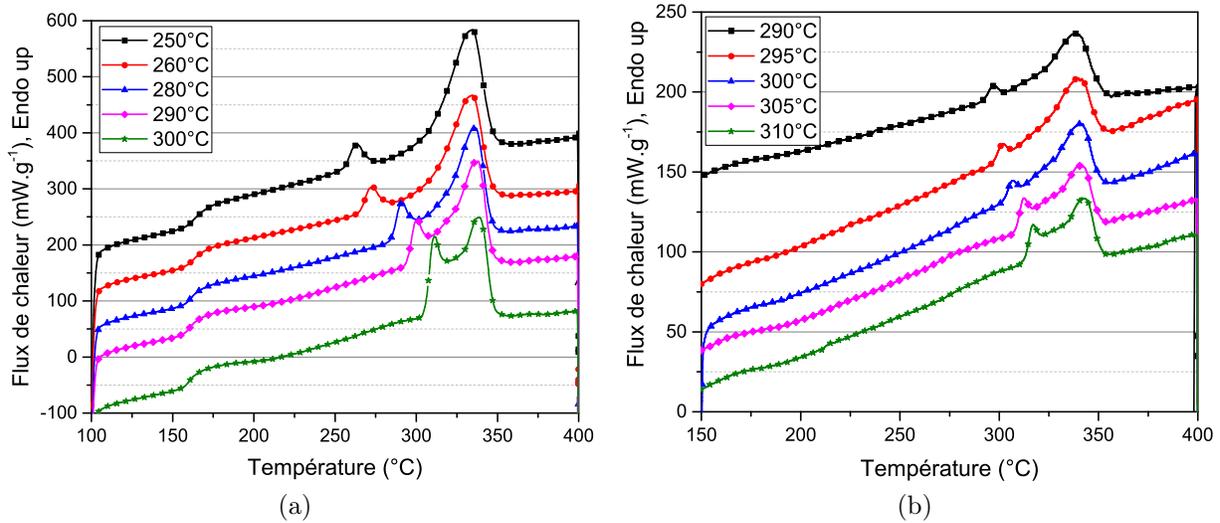


FIGURE II.22 – Thermogrammes DSC à 10K/min (a) de la matrice PEKK 7002 et (b) du composite PEKK-Carbone cristallisés à différentes températures isothermes.

Dans un premier temps, en comparant les flux exothermiques de cristallisation isotherme des deux matériaux sur la Figure II.23a on remarque que pour la même température la cristallisation commence plus tôt pour le composite, et même pendant la phase de refroidissement avant l'isotherme. Ceci traduit le fait que la cinétique de cristallisation est bien plus rapide dans le composite que dans la matrice pure. La Figure II.23b confirme ce résultat, on observe alors qu'à iso température le taux de cristallinité relatif augmente beaucoup plus vite pour le composite que pour la matrice PEKK7002.

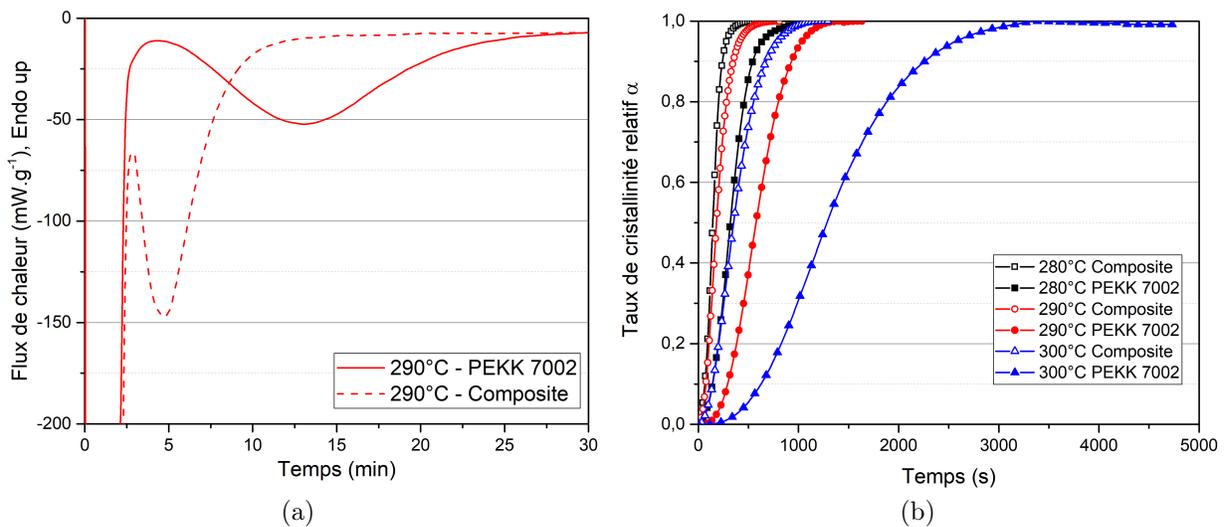


FIGURE II.23 – Comparaison entre matrice PEKK 7002 et composite PEKK-Carbone. (a) Flux de chaleur enregistrés et (b) évolution des cristallinités relatives

A partir de ces résultats et de l'identification des paramètres des modèles d'Avrami et d'Hil-lier, il est possible de tracer l'évolution du coefficient d'Avrami  $K_{Av}$  correspondant à la cristallisation primaire en fonction de la température pour les deux matériaux étudiés (Figure II.24). Ces résultats montrent que la valeur du coefficient d'Avrami  $K_{Av}$  est plus importante pour le composite que pour la matrice PEKK 7002, confirmant ainsi que la cinétique est accélérée dans le cas du composite. On remarque également que pour le composite, l'exposant d'Avrami  $n$  qualifiant la germination/croissance des entités cristallines est plus faible que celui de la matrice. Ainsi, le  $n$  du composite est proche de 2 ce qui peut être expliqué par la présence des fibres et plus particulièrement la transcristallinité qui se produit de façon cylindrique par rapport au rayon des fibres et qui diminue ainsi la valeur globale de l'exposant d'Avrami du matériau.

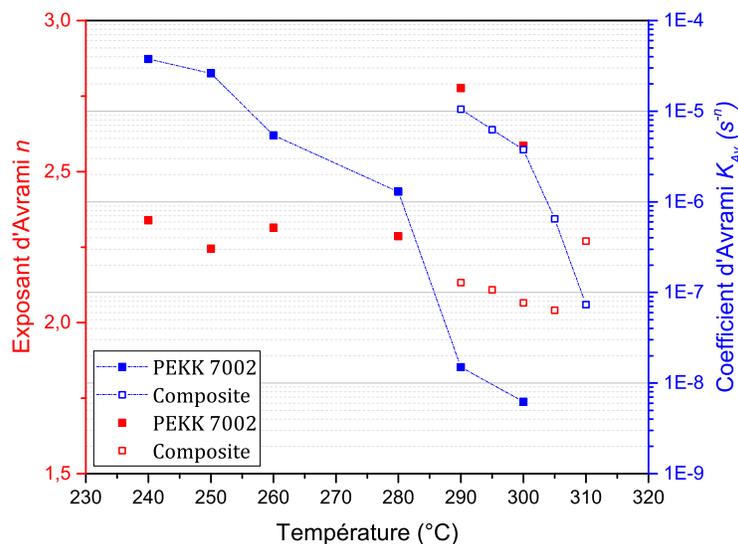


FIGURE II.24 – Évolution des paramètres du modèle d'Avrami  $K_{Av}$  et  $n$  en fonction de la température pour la matrice pure PEKK 7002 et le composite PEKK-Carbone.

### II.4.3 Cinétique de cristallisation anisotherme

Le protocole utilisé pour réaliser les essais DSC anisothermes est présenté en Figure II.25. Il consiste dans un premier temps à fondre le matériau à 400°C pendant 10 minutes. Les échantillons sont ensuite refroidis à différentes vitesses de refroidissement constantes. De façon générale, il est conseillé en DSC de ne pas imposer des vitesses de refroidissement trop importantes en raison des résistances de contact évoquées dans la section précédente. Ainsi les vitesses de refroidissement utilisées lors de cette étude sont comprises entre 1 et 30 K/min (2, 5, 10, 15, 20, 25 et 30 K/min). Enfin, après ce refroidissement qui permet la cristallisation du matériau, les échantillons sont de nouveau chauffés jusqu'à 400°C. L'étude de cette phase de chauffage permet notamment de quantifier le taux de cristallinité après cristallisation et de déterminer à partir de quelle vitesse de refroidissement le matériau est "amorphisé". Tous les échantillons ont subi ce cycle thermique deux fois, afin de s'assurer d'un bon contact entre la capsule et l'échantillon et les analyses sont issues de l'exploitation du deuxième cycle.

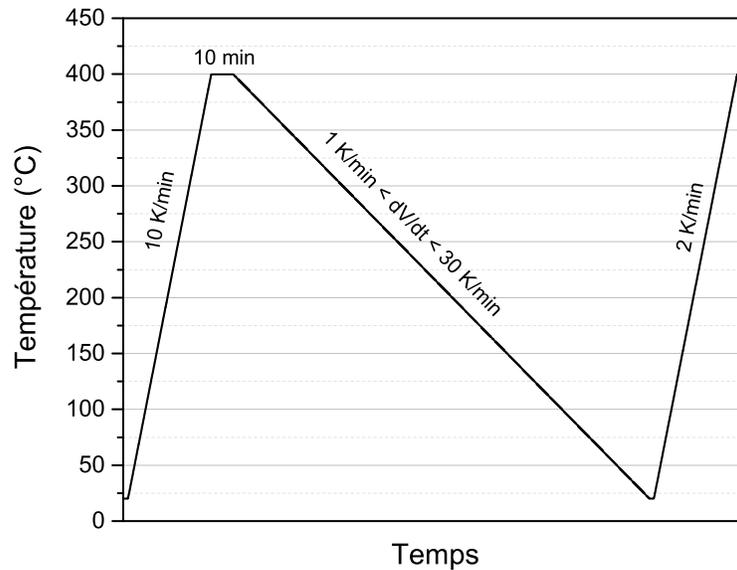


FIGURE II.25 – Protocole expérimental de cristallisation anisotherme.

La Figure II.26a compare les flux de chaleur correspondants aux différentes vitesses de refroidissement. On remarque dans un premier temps que pour les deux matériaux, plus la vitesse de refroidissement augmente, plus les pics de cristallisation sont décalés vers les basses températures. Notons également qu'un décalage des pics de cristallisation est observable entre la matrice seule et le composite. Ainsi, pour une même vitesse de refroidissement, le pic de cristallisation du composite a lieu à plus haute température que celui de la matrice. Ceci indique que la cristallisation du composite se fait plus tôt lors du refroidissement ce qui confirme une cinétique de cristallisation plus rapide observée précédemment.

A partir de ces données brutes, les pics de cristallisation ont été intégrés afin de déterminer l'enthalpie de cristallisation et l'évolution de l'avancement de la cristallisation (Figure II.26b). On remarque que l'évolution de la transformation (taux de cristallinité relatif  $\alpha$ ) en fonction du temps suit toujours une forme sigmoïdale. A partir de ces résultats on observe la même tendance que sur la Figure II.26a, c'est-à-dire que plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la cristallisation démarre aux hautes températures. La comparaison de l'évolution de  $\alpha$  de la matrice et du composite pour des vitesses de refroidissement de 10 et 20 K/min (Figure II.26b) confirme l'accélération de la cinétique de cristallisation du composite par rapport à sa matrice en raison de la présence des fibres qui agissent comme des agents nucléants.

A partir des essais de cristallisation anisotherme, il est possible de déterminer à partir de quelle vitesse de refroidissement le matériau est "amorphisé", c'est-à-dire à partir de quelle vitesse le matériau ne cristallise plus pendant le refroidissement. Pour rappel, après la rampe de refroidissement à différentes vitesses, les échantillons sont de nouveaux chauffés à une vitesse de 2 K/min (Figure II.25).

Les thermogrammes en Figure II.27a montrent la courbe de chauffe après un refroidissement à différentes vitesses. Le second pic correspond au pic de fusion du matériau qui ne varie que très peu avec la vitesse de refroidissement. En revanche, le premier pic correspond à la

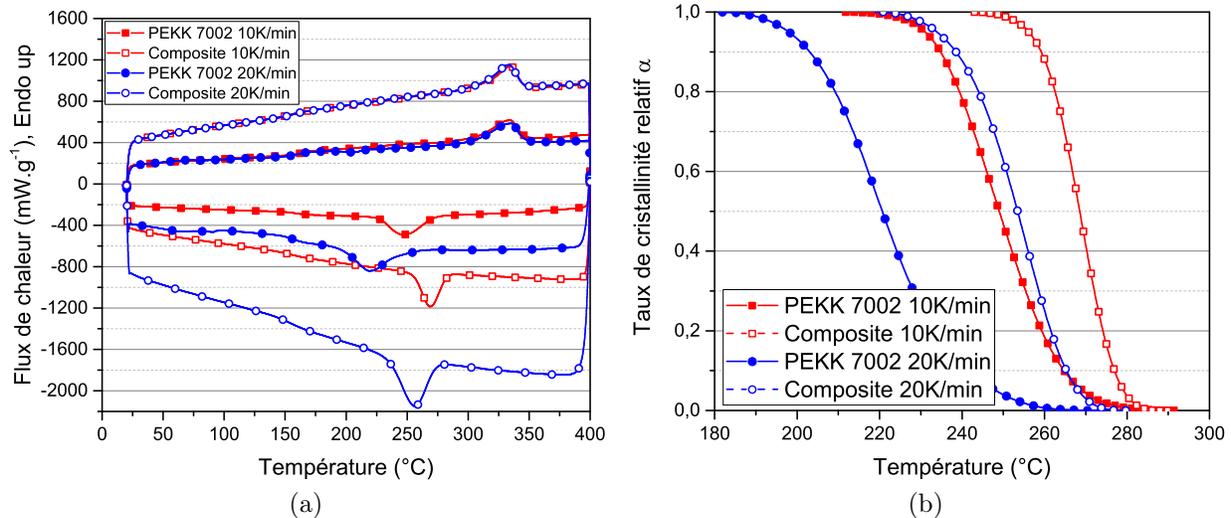


FIGURE II.26 – Comparaison des résultats obtenus pour la matrice PEKK 7002 et le composite PEKK-Carbone. (a) Flux de chaleur à 10 et 20 K/min et (b) Taux de cristallinité relatifs correspondants en fonction de la température.

cristallisation froide dont l'enthalpie est de plus en plus importante avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Ce phénomène décrit le fait que plus la vitesse de refroidissement est importante, moins l'échantillon a cristallisé et il continue alors sa cristallisation pendant la seconde phase de chauffe. L'évolution de l'enthalpie dégagée pendant la cristallisation froide, donnée sur la Figure II.27b, montre dans le cas de la matrice seule qu'à partir de 20 K/min l'échantillon est partiellement amorphisé et qu'un plateau est atteint à partir de 45 K/min. Au contraire, le composite présente une vitesse "d'amorphisation" plus importante que dans le cas de la matrice seule. C'est-à-dire qu'il est nécessaire de refroidir plus vite le composite pour commencer à "l'amorphiser".

Ces résultats confirment l'accélération de la cinétique de cristallisation au sein du composite.

A partir de l'évolution du taux de cristallinité en fonction de la température, il est possible d'utiliser le modèle de Nakamura à partir de sa forme différentielle (Équation II.22) pour la matrice PEKK 7002 et le composite PEKK-Carbone :

$$\frac{d\alpha}{dt} = nK_{Nak}(T) (1 - \alpha) \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - \alpha} \right) \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad (\text{II.22})$$

Ici, l'exposant d'Avrami  $n$  est fixé à 2,5 pour la matrice et 2 pour le composite (en raison de la présence des fibres) à partir de la caractérisation de la cristallisation isotherme précédemment présentée. L'évolution de la fonction  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température est présentée en Figure II.28a et l'identification des coefficients se fait sur la zone où les courbes sont superposées. En effet, le modèle de Nakamura ne prend pas en compte la cristallisation secondaire. Or, aux basses température cette dernière devient majoritaire. C'est cette fonction de Nakamura qui pourra être utilisée comme donnée d'entrée dans un modèle numérique afin

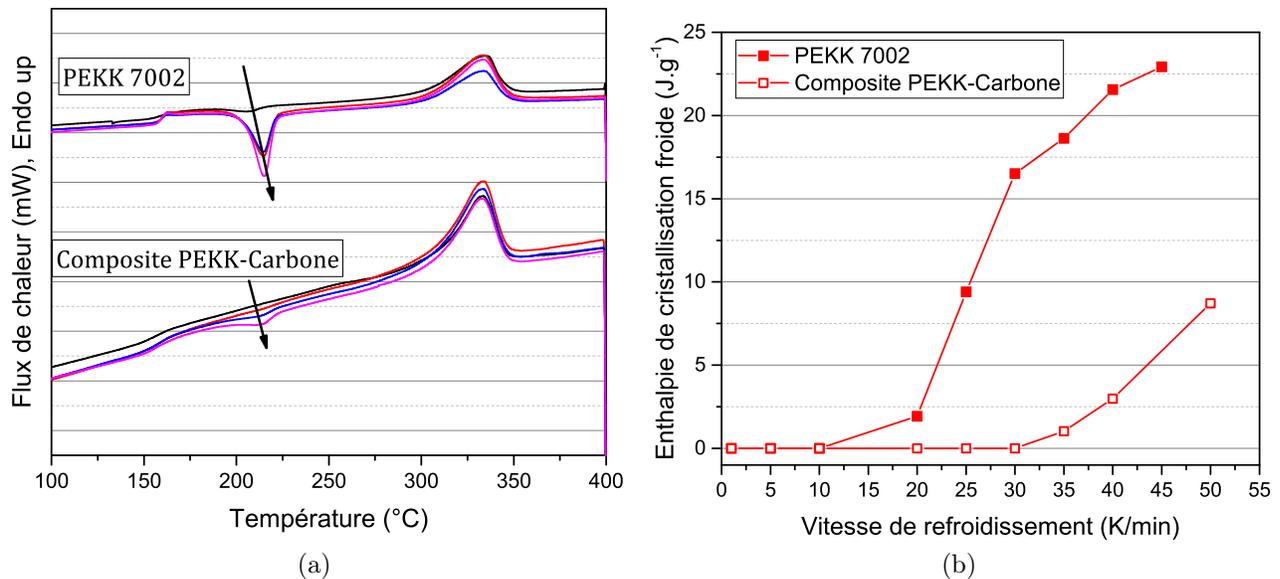


FIGURE II.27 – (a) Flux de chaleur en chauffage à  $10 \text{ K.min}^{-1}$  du PEKK 7002 après différentes vitesses de refroidissement. (b) Évolution de l'enthalpie de cristallisation froide en fonction de la vitesse de refroidissement.

de prédire l'évolution de la cristallisation au cours du procédé. Enfin, les résultats issus de l'étude de la cristallisation isotherme peuvent nous permettre également de déterminer le coefficient de Nakamura :  $K_{Nak} = K_{Av}^{1/n}$ . La comparaison entre les deux modèles est montrée en Figure II.28b. On remarque alors une bonne cohérence entre les deux modèles pour un exposant d'Avrami  $n$  égal à 2. Les divergences entre les deux modèles sont faibles mais peuvent être expliquées par le fait que l'exposant d'Avrami identifié expérimentalement n'est pas parfaitement égal à 2.

#### II.4.4 Impacts sur le procédé de soudage

Il est désormais clair que la présence des fibres engendre une accélération de la cinétique de cristallisation du matériau. Ainsi, il est important de prendre en considération la cinétique de cristallisation du composite et non celle de la matrice seule dans ces cas-là afin de prédire correctement le taux de cristallinité final d'une pièce industrielle en fin de procédé.

Le taux de cristallinité en fin de procédé est un des paramètres influant le plus fortement sur les propriétés finales de la pièce composite. En effet, il permet de conférer au matériau des propriétés mécaniques plus importantes et une résistance chimique accrue. Une mauvaise prédiction de la cristallisation au cours du procédé pourrait entraîner une mauvaise prédiction des résistances mécaniques.

Dans le cas du soudage et de l'adhésion en général, l'influence de la cristallisation est tout autre. Suivant l'instant de début de cristallisation par rapport au début du procédé d'adhésion, les performances de l'assemblage peuvent changer de façon significative. Il conviendra alors de contrôler et d'adapter le cycle thermique pour optimiser le taux de cristallinité final

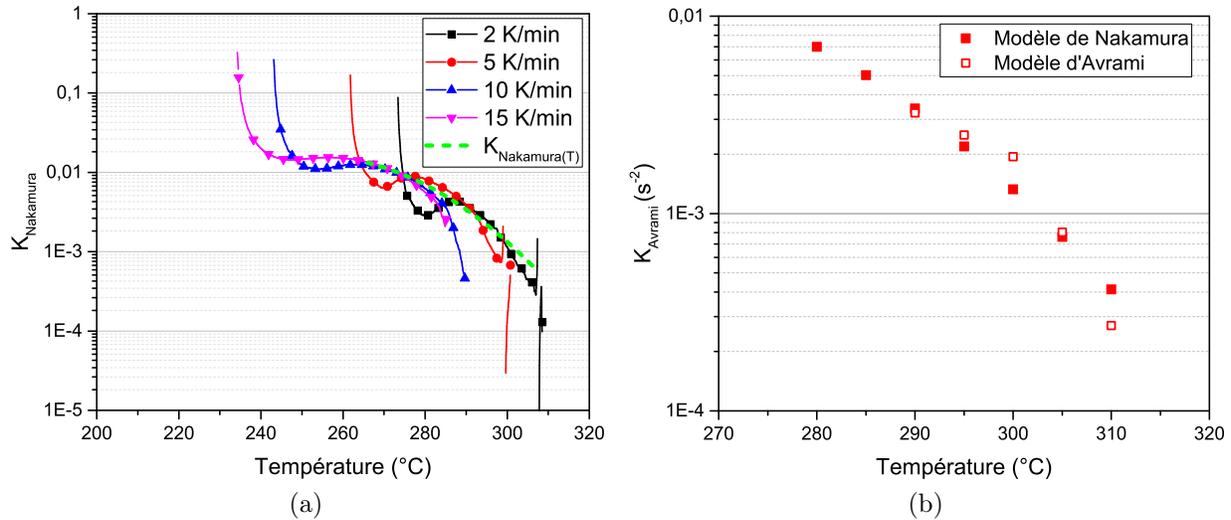


FIGURE II.28 – (a) Identification de la fonction  $K_{Nakamura}$  pour le composite PEKK-Carbone. (b) Fonction d'Avrami obtenue par DSC avec  $n=2$  et différents modèles pour le composite PEKK-Carbone.

ainsi que l'adhésion entre les substrats. Aujourd'hui, dans certains procédés, il est nécessaire de réaliser la phase de consolidation/assemblage en amont et de chauffer a posteriori la pièce pour obtenir le taux de cristallinité voulu.

## II.5 Conclusion partielle

Ce chapitre s'intéressait dans un premier temps à la caractérisation expérimentale des propriétés thermiques du matériau d'étude. Il s'agit d'un composite à matrice PEEK 7002 KEPSTAN<sup>®</sup> renforcé en fibres de carbone. Le stratifié composite d'étude est constitué d'un empilement symétrique de plis  $[0^\circ/90^\circ]$  unidirectionnels et l'une de ses surfaces est enrichie d'un film de matrice pure.

La caractérisation expérimentale des propriétés thermiques du matériau était essentielle afin d'alimenter la modélisation qui sera développée lors de cette étude. Ainsi, la conductivité thermique a été mesurée sur une gamme de température entre 25°C et 250°C dans le sens transverse et longitudinal. La capacité calorifique quant à elle a été caractérisée par DSC sur le composite et la matrice. Enfin la masse volumique du composite a été mesurée à partir d'essais de dilatométrie jusqu'à 250°C et à l'aide du P<sub>v</sub>T-xT jusque dans le domaine du fondu.

Dans un deuxième temps, la cinétique de cristallisation a été caractérisée expérimentalement en conditions isotherme et anisotherme aussi bien sur la matrice seule que sur le composite d'étude. Premièrement, nous avons montré expérimentalement le phénomène de cristallisation secondaire qui a pu être pris en compte grâce à l'utilisation du modèle de Hillier. Les résultats ont montré que la cinétique de cristallisation était accélérée dans le composite, très probablement en raison de la présence des fibres qui agissent comme des agents nucléants.

Toutefois, parler d'accélération semble être un abus de langage puisqu'en réalité les fibres induisent un nombre de germes plus important et modifient ainsi la cinétique. Bien que n'ayant pas été expérimentalement observée, il ne semble pas risqué d'affirmer que cette accélération est due à un phénomène de transcristallisation. Cette hypothèse a été confortée par la détermination d'un exposant d'Avrami pour le composite proche de 2, indiquant que la cristallisation primaire n'est pas sphérolitique mais plutôt cylindrique, avec une germination instantanée qui se fait principalement à la surface des fibres de carbone. Des caractérisations microscopiques seraient nécessaires afin de valider cette observation.

Les données de caractérisation présentées au cours de ce chapitre seront toutes utilisées comme paramètres matériau pour la modélisation qui sera développée dans les chapitre III et chapitre V.

# Chapitre III

## Développement d'un protocole expérimental de soudage en condition isotherme

### Sommaire

---

III.1 Développement d'un banc expérimental de soudage . . . . .	<b>103</b>
III.1.1 Contexte et historique des études sur l'adhésion au LTeN . . . . .	103
III.1.2 Présentation du dispositif de soudage TACOMA . . . . .	104
III.1.3 Préparation des échantillons . . . . .	108
III.2 Validation expérimentale thermique du dispositif . . . . .	<b>111</b>
III.2.1 Confinement thermique . . . . .	111
III.2.2 Évolution expérimentale des températures lors d'un essai de soudage	112
III.2.3 Définition du protocole expérimental de soudage . . . . .	112
III.3 Validation numérique de la thermique du dispositif . . . . .	<b>114</b>
III.3.1 Géométrie . . . . .	115
III.3.2 Construction du modèle thermique . . . . .	118
III.3.3 Résultats numériques de la thermique du banc TACOMA . . . . .	123
III.3.4 Analyse de sensibilité . . . . .	125
III.4 Essais préliminaires de soudage . . . . .	<b>126</b>
III.4.1 Premiers résultats et observation des échantillons . . . . .	127
III.4.2 Caractérisation de la santé matière post-soudage . . . . .	128
III.4.3 Améliorations du banc de soudage et validation du protocole . . . . .	130
III.5 Caractérisation mécanique de l'assemblage soudé . . . . .	<b>131</b>
III.5.1 Le test d'ouverture en mode I - Double Cantilever Beam . . . . .	131
III.5.2 Principe de la mesure de l'énergie d'adhésion . . . . .	132
III.5.3 Validation expérimentale de l'énergie d'amorçage de la fissure . . . . .	134
III.5.4 Premiers résultats de suivi de fissure in-situ . . . . .	136
III.6 Conclusion partielle . . . . .	<b>137</b>

---

Les études de référence sur l'adhésion de composites et polymères thermoplastiques font état de temps de soudage importants, non compatibles avec les procédés industriels actuels (voir Introduction générale). Il existe également un manque de caractérisation de l'adhésion aux temps courts, nécessaire pour la compréhension des mécanismes impliqués dans les procédés rapides et continus.

L'objectif de ce chapitre est donc de présenter le développement d'un banc de soudage expérimental permettant la caractérisation aux temps courts d'un composite hautes performances PEKK-Carbone en conditions isothermes contrôlées (température - temps - pression).

Dans un premier temps, le nouveau banc de soudage sera présenté en section III.1 ainsi que le protocole expérimental d'adhésion comprenant la fabrication d'éprouvettes normées, la réalisation des essais de soudage en conditions isothermes et la sollicitation mécanique de l'interface soudée.

Des essais expérimentaux instrumentés permettront de valider la thermique du dispositif de soudage (section III.2) et de déterminer les vitesses caractéristiques et quantifier l'homogénéité thermique. Un modèle numérique du dispositif sera ensuite développé (section III.3) afin de prédire la thermique et l'adhésion entre deux substrats composites pour n'importe quelle condition de soudage.

Des essais préliminaires de soudage seront réalisés et présentés en section III.4. Ils permettront de comprendre les faiblesses de la première version du banc de soudage et serviront alors à son amélioration par la suite.

Finalement, la section III.5 s'intéresse à la présentation et au développement du dispositif de caractérisation mécanique par essai d'ouverture en mode I (DCB). Le comportement du matériau en propagation de fissure nécessite une étude supplémentaire afin de s'assurer de la validité du protocole proposé. Celle-ci est quantifiée via des essais mécaniques "arrêtés" dits incrémentaux pour discuter de la pertinence de la valeur d'adhésion caractérisée en amorce de fissure.

---

## III.1 Développement d'un banc expérimental de soudage

### III.1.1 Contexte et historique des études sur l'adhésion au LTeN

Les études portant sur l'adhésion de composites ont été initiées en 2014 au LTeN dans le cadre du projet STIICPA (Pièce de Structure Injectée sur Insert Composite polyAmide) qui fait partie d'un projet à plus grande échelle nommé FAST LITE. Ce projet visait à réduire le poids des voitures de 20% en remplaçant les pièces métalliques par des pièces en composite polyamide. C'est au cours de ce projet qu'une première version d'un banc expérimental de soudage a été développé (Figure III.1). Il est composé de deux blocs de cuivre inférieur et supérieur positionnés sur des blocs de silicate de calcium pour limiter les pertes de chaleur. Le chauffage se fait via des cartouches chauffantes et le refroidissement par des canaux en forme de "U" reliés à l'eau du réseau pour un refroidissement rapide. Les températures de chaque bloc sont régulées par des thermocouples (type K) reliés à deux PID (un pour chaque bloc de cuivre). Enfin, la fermeture du dispositif est assurée par un vérin pneumatique contrôlé en pression par un régulateur manuel.

Par la suite, le projet SIDEFFECT porté par l'IRT Jules Verne s'est de nouveau intéressé au procédé de soudage. A la différence des études du projet STIICPA, il s'agissait ici d'étudier l'adhésion de composites à matrice hautes performances lors du procédé de soudage inductif. Le banc de soudage existant a alors été utilisé afin de caractériser la cinétique d'adhésion en conditions isothermes.

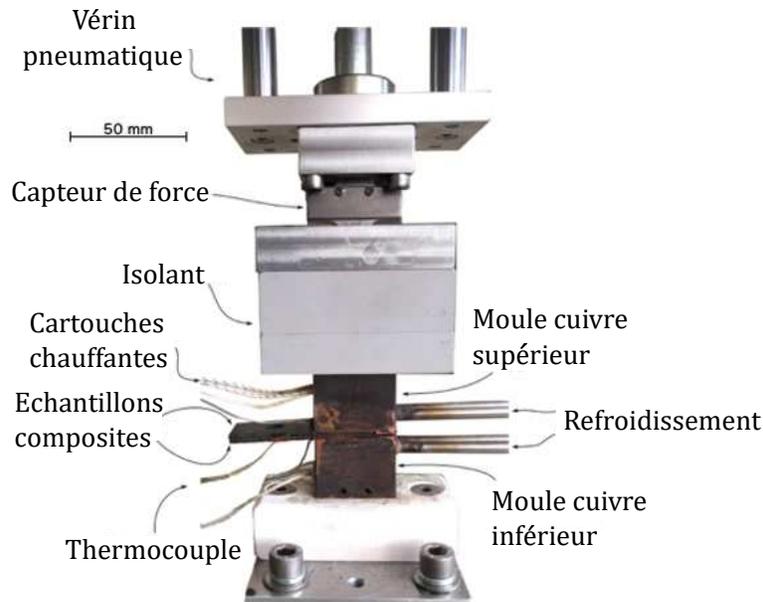


FIGURE III.1 – Banc de soudage initialement présent au LTeN

Ce dispositif présente l'inconvénient de ne pas être isolé sur les côtés des éprouvettes, n'empêchant pas les pertes de chaleur latérales, en effet la zone non soudée des échantillons est dans un environnement plus froid, créant ainsi un effet d'ailette. On remarque alors que la température n'est pas homogène sur la surface des échantillons. Afin de pallier ce problème,

la solution actuelle propose de limiter l'effet d'ailette en appliquant un environnement plus chaud sur la zone non soudée des échantillons en forçant la convection. De plus, la conception initiale du banc de soudage est telle que seule la zone qui sera soudée est chauffée et mise sous pression. Ainsi, les échantillons sont soumis à un fort gradient thermique au niveau de l'amorce de fissure qui peut engendrer des propriétés mécaniques différentes entre les bras des échantillons lors du test mécanique de sollicitation de l'interface. Enfin, la taille de la zone de soudage de dispositif n'est que de  $25,4 \times 25,4$  mm. La zone affectée thermiquement aura aussi des propriétés mécaniques différentes de l'échantillon initial, ce qui complique l'analyse de l'énergie de rupture.

Afin de permettre un meilleur contrôle de l'homogénéité de la température du banc de soudage et une géométrie d'échantillons soudés normés, il a été décidé de modifier le moule. Il est donc proposé la conception d'un nouveau banc de soudage pour caractériser l'adhésion thermique des matériaux composites par chauffage conductif : TACOMA (Thermo-Adhesion by COnductive heating of composite MAterials).

## III.1.2 Présentation du dispositif de soudage TACOMA

### III.1.2.1 Présentation générale

Le dispositif est composé de deux plateaux en cuivre, symétriques, en forme de L, sur le concept d'un moule. Un de ces plateaux est fixe alors que l'autre est mobile. Les dimensions de la cavité sont celles des éprouvettes, c'est-à-dire une longueur  $L$  de 125 mm et une hauteur  $b$  de 25 mm. Ainsi, les éprouvettes sont chauffées et pressées sur toute leur longueur. Deux plaques latérales en cuivre, une de chaque côté du moule, sont vissées avant chaque essai sur le moule afin de séparer la cavité de l'air ambiant et assurer un confinement thermique en limitant la convection. Afin d'éviter tout problème de maintien des échantillons [13], le système a été conçu horizontalement : les éprouvettes sont donc placées verticalement, selon leur petite dimension, contre chaque plateau se faisant face et se maintiennent sur leur épaisseur comme indiqué sur la Figure III.2. Grâce aux plaques latérales, le plateau fixe se comporte comme un moule et le plateau mobile comme un poinçon. Enfin, une glissière est fixée à l'isolant du côté du plateau mobile pour supporter le poids du plateau et protéger le capteur de force d'un effort de cisaillement.

Des thermocouples de contrôle sont incorporés dans chacun des blocs de cuivre à 1 mm de la surface des éprouvettes et de façon à être au centre de la zone de soudage. Chacun des plateaux est chauffé à l'aide de 6 cartouches chauffantes. De plus, deux circuits de refroidissement de diamètre 4 mm sont usinés dans chaque bloc de cuivre au plus près de la surface des éprouvettes. Ces canaux permettent alors un refroidissement rapide à l'eau du moule en cuivre, et donc une trempe des éprouvettes et un essai arrêté.

Le plateau mobile est attaché en série à un vérin pneumatique, un capteur de force et un matériau isolant pour protéger le capteur de force des hautes températures et limiter les pertes de chaleur. Le vérin pneumatique possède un diamètre de 80 mm et est relié au circuit d'air

comprimé avec une pression d'entrée maximum de 6 bars qu'en résulte une force maximale de 5 kN et donc une pression maximale effective sur les éprouvettes de l'ordre de 10 bars. La force est enregistrée à l'aide d'un capteur de force 10 kN maximum.

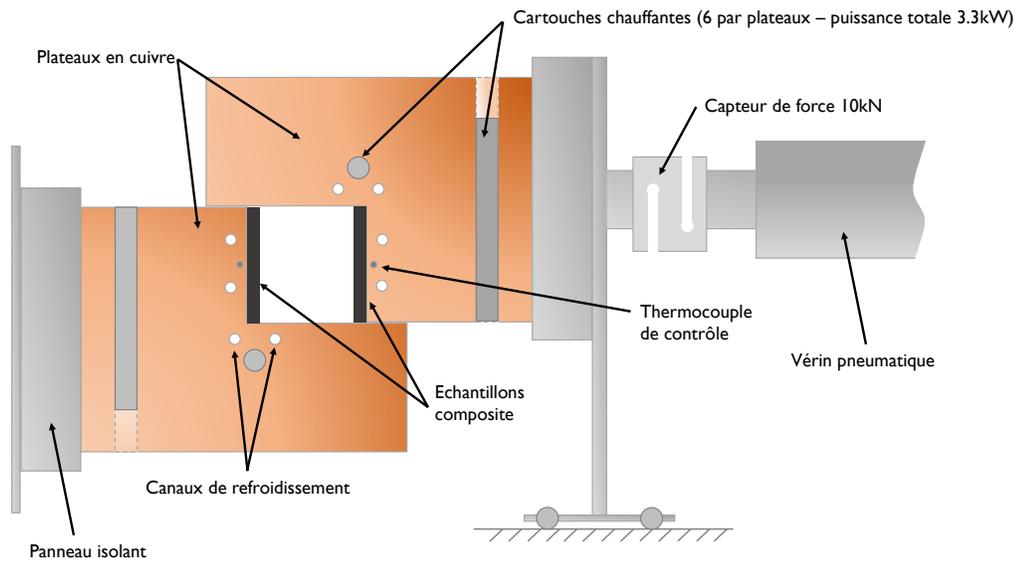
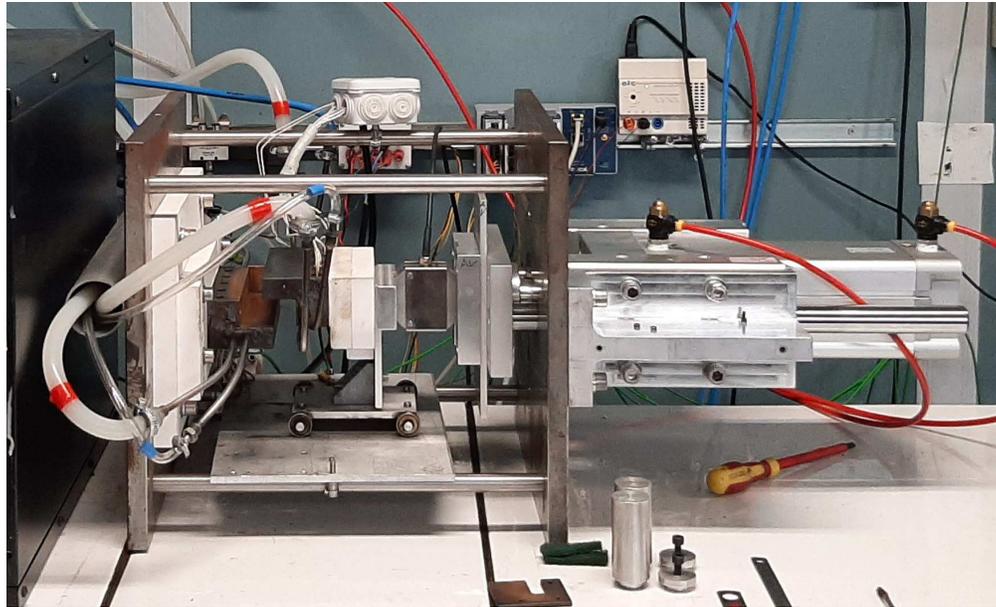


FIGURE III.2 – (a) Banc expérimental de soudage TACOMA, (b) Représentation schématique

### III.1.2.2 Pilotage et chaîne d'acquisition

#### Contrôle du chauffage

Le chauffage de chacun des plateaux du moule est piloté en puissance à l'aide de 6 cartouches chauffantes. 5 cartouches de dimensions  $8 \times 40$  mm et de puissance 250 W sont position-

nées verticalement dans le cuivre et 1 cartouche de dimensions  $100 \times 6,5$  mm de puissance 400 W est positionnée horizontalement de façon à chauffer les côtés des éprouvettes. Le moule possède ainsi une puissance de chauffage maximale  $P_{max}$  de 3,3 kW.

Le contrôle du chauffage se fait à l'aide d'une régulation analogique en tension de 0 à 10 V, c'est-à-dire une puissance comprise entre 0 et 100% de la puissance  $P_{max}$ . La régulation se fait au niveau du thermocouple de contrôle positionné à 1 mm de la surface des échantillons et grâce à un PID intégré directement dans l'environnement LabView dont les paramètres ont été optimisés manuellement. Les paramètres sont donc les suivants :  $P = 0,7$ ,  $I = 0,3 \text{ s}^{-1}$ ,  $D = 0,001 \text{ s}$ . Chacun des deux plateaux du moule est indépendamment contrôlé à l'aide d'un PID de façon à pouvoir réaliser des essais à températures et/ou vitesses de chauffage différentes. La puissance de chauffe est enregistrée au cours de l'essai.

### **Contrôle de la pression**

Une fois que la température de consigne est atteinte, la pression est appliquée. La pression étant appliquée à l'aide d'un vérin pneumatique contrôlé par deux manomètres manuels, il n'est pas possible de directement relever la valeur de la pression sur la matière. C'est pour cela qu'un capteur de force FN3030 de 10kN est installé en série entre le vérin pneumatique et le moule. Le capteur est également branché à une alimentation 10 V et enregistre un signal allant de 0 à 20 mV où 20 mV correspond à la force maximale mesurable par le capteur, soit 10 kN. Il permet ainsi la mesure de la force appliquée sur le système lors de l'essai de soudage. La mesure se fait via une entrée analogique en tension dans LabView. Afin de déterminer la pression de contact sur les échantillons, il est alors nécessaire de convertir les mesures en prenant en compte la surface des échantillons sous pression.

La calibration de la pression se fait manuellement, à température ambiante et à vide. Pour cela, le moule est mis sous pression puis le manomètre contrôlant la fermeture du moule est réglé manuellement jusqu'à atteindre la valeur en force correspondant à la pression voulue. Le moule est ensuite soumis à un cycle ouverture/fermeture afin de s'assurer de la bonne régulation de la pression.

Finalement, dans la séquence de soudage, l'application et le relâchement de la pression se fait à l'aide d'une électrovanne branchée sur le circuit d'air comprimé et contrôlée par une sortie numérique qui active ou désactive la circulation d'air comprimé dans le système.

### **Refroidissement du système**

Le refroidissement du dispositif permet de stopper rapidement l'essai de soudage à l'aide d'une circulation d'eau dans le moule au plus près des échantillons. Pour cela, comme pour la pression, la circulation d'eau est activée à l'aide d'une électrovanne contrôlée par une sortie numérique. De plus, la séquence a été codée de façon à ce que le chauffage se coupe dès que la consigne de refroidissement à l'eau est envoyée pour des raisons de sécurité et pour refroidir plus rapidement le système.

### Thermocouples

Les deux thermocouples de contrôle sont reliés à une carte d'acquisition National Instruments qui intègre directement la jonction froide et la mesure de la température de référence avec une sonde PT100, sans besoin de passer par une boîte froide. La carte d'acquisition possède une fréquence d'acquisition de 20 Hz. En revanche, la constante de temps des thermocouples est plus importante que les vitesses caractéristiques du système, notamment lors du refroidissement (environ 12°C/s à l'interface) induisant alors des retards d'acquisition en raison de la sensibilité des thermocouples. Notons que la carte d'acquisition possède 8 voix, permettant ainsi de brancher des thermocouples supplémentaires.

### Environnement LabView

L'environnement, présenté en Figure III.3 affiche et enregistre au cours de la séquence de soudage le temps, les températures ainsi que la puissance de chauffage. La synchronisation entre les différentes étapes se fait à travers l'environnement LabView qui permet de définir le cycle temporel de soudage. La définition des temps se fait de façon cumulative. Ainsi, pour appliquer un temps de soudage de 100 secondes, il est nécessaire d'ajouter les 100 secondes au temps correspondant à l'étape précédente.

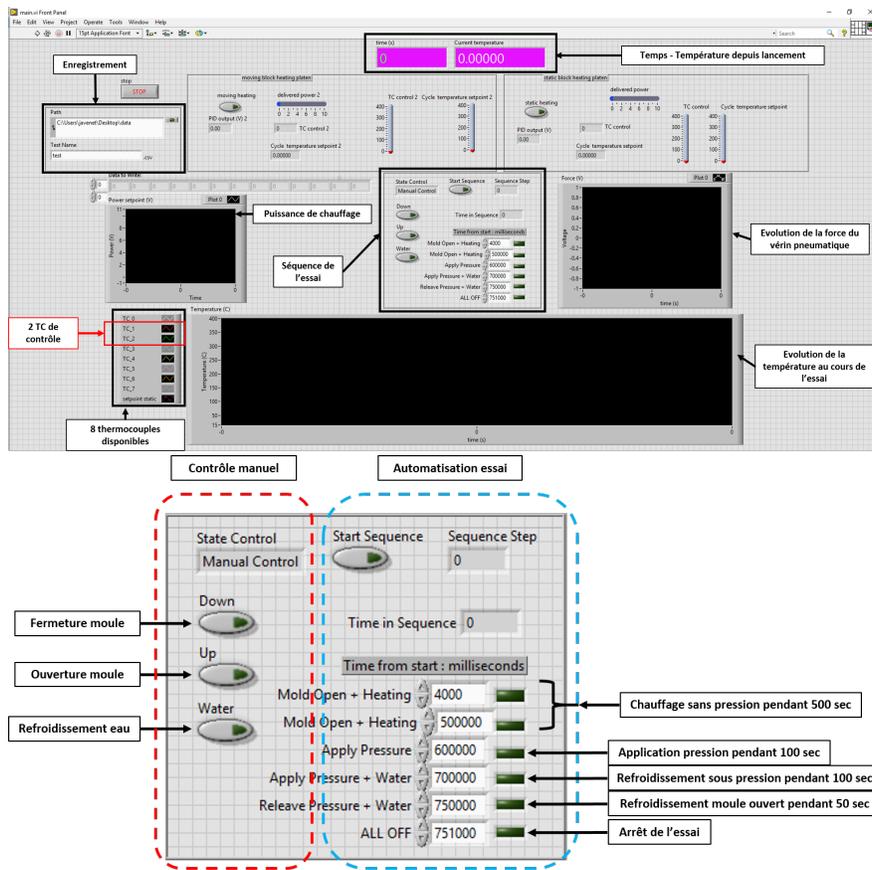


FIGURE III.3 – (Haut) Présentation de l'environnement LabView du dispositif de soudage (Bas) Définition de la séquence de soudage dans l'environnement LabView

### Bilan de la chaîne d'acquisition

Un synoptique de la chaîne d'acquisition et du système de pilotage est représenté en Figure III.4.

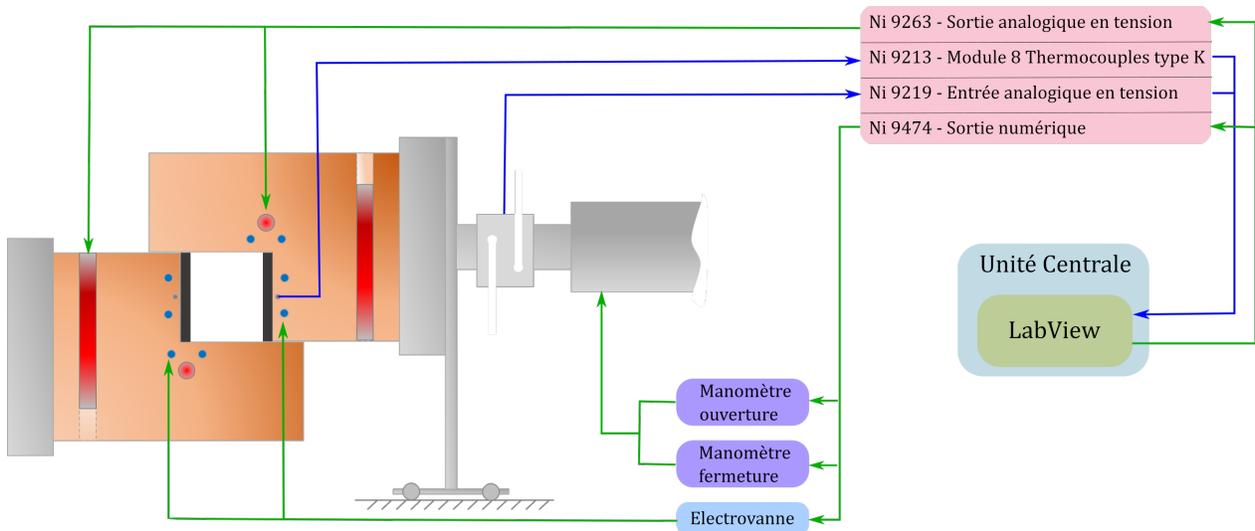


FIGURE III.4 – Schéma de la chaîne d'acquisition du dispositif de soudage

### III.1.3 Préparation des échantillons

#### Fabrication

Les éprouvettes normées 125 x 25 mm sont découpées à partir de plaques composites 300 x 300 mm à l'aide d'une machine de découpe jet d'eau ProtoMax (Figure III.5). Sur cette figure, les traits violets correspondent aux lignes de coupe des 20 éprouvettes et les traits verts correspondent à la trajectoire de la buse de découpe. Chaque éprouvette reste attachée à la plaque composite après la découpe grâce à deux onglets qui permettent d'éviter que les éprouvettes ne tombent dans la cuve de la machine de découpe.

Un trou débouchant de diamètre  $\varnothing$  6 mm est également usiné sur chacune des éprouvettes (Figure III.6a). Après découpe, un lamage de diamètre  $\varnothing$  10.2 mm est réalisé sur ce trou sur une hauteur de 1 mm. Ceci permettra de placer des inserts en acier avant le soudage qui nous serviront lors de la caractérisation mécanique des assemblages soudés. Les inserts sont composés d'une base de diamètre 10 mm sur une hauteur de 1 mm et d'un cylindre de hauteur 10 mm et de diamètre 4,55 mm. Un trou de diamètre 3 mm est présent à une hauteur de 6,5 mm à partir de la base qui permettra la fixation des inserts lors de l'essai mécanique (Figure III.6b).

#### Conditionnement

Les éprouvettes sont ensuite nettoyées manuellement avec de l'acétone pour éliminer toute trace de résidus et poussières. Pour cela, il est préférable d'utiliser des serviettes en coton ou autres et éviter les papiers tels que les essuie-tout qui laisse des résidus qui pourraient contaminer la surface et affecter la qualité de l'adhésion.

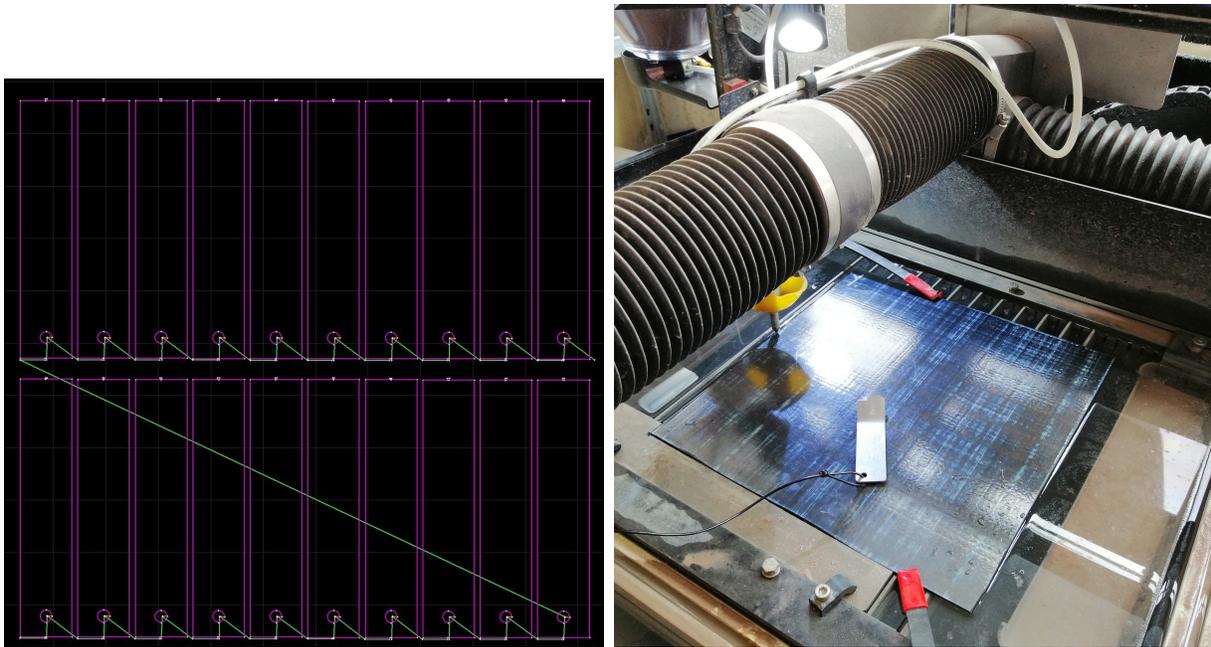


FIGURE III.5 – (a) Schéma de découpe des éprouvettes sur le logiciel ProtoMax pour découper les plaques de composites  $300 \times 300 \text{ mm}^2$  en 20 éprouvettes de  $125 \times 25 \text{ mm}^2$ , (b) Positionnement de la plaque dans la machine de découpe jet d'eau.

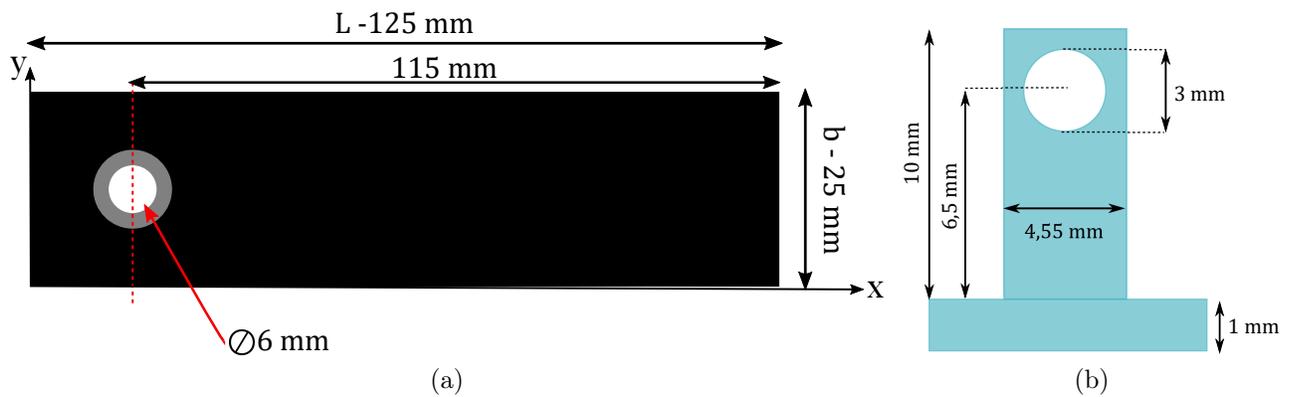


FIGURE III.6 – (a) Représentation schématique d'une éprouvette composite. (b) Géométrie des inserts positionnés dans les échantillons pour l'essai DCB.

Afin de sécher les éprouvettes et d'éliminer l'humidité résiduelle, les éprouvettes sont placées dans une étuve à une température supérieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  de la matrice polymère afin de faciliter l'évacuation de l'eau que l'on suppose bien plus lente à des températures plus basses en raison de la faible mobilité des chaînes sous la  $T_g$ . La température d'étuvage choisie est donc de  $180^\circ\text{C}$  et nous verrons par la suite l'influence de celle-ci sur la qualité du soudage. Le maintien au-dessus de  $T_g$  permet également de relaxer les éventuelles contraintes résiduelles de fabrication et donc de limiter le phénomène de déconsolidation. Afin de garder nos éprouvettes sous vide dans l'étuve, nous utilisons une boîte métallique hermétique branchée à une pompe à vide. Les éprouvettes sont placées dans la boîte posée

dans l'étuve et une sortie sur le couvercle de la boîte assure la liaison à la pompe à vide. La durée de l'étuvage est de 20 heures et a été définie par rapport aux résultats issus des travaux de Villar Montoya [171] qui a montré lors d'essais de désorption sur du PEKK une stabilisation de la perte de masse pour une durée supérieure à 15 heures.

Après étuvage il est préférable de stocker les éprouvettes de façon à ce qu'elles ne reprennent pas d'humidité. Pour cela il est possible, soit de les stocker dans des sacs sous vide soit dans des sacs contenant des sachets de dessiccants qui permettront d'absorber l'humidité éventuelle. Dans ce cas, les sachets de dessiccants doivent être régulièrement renouvelés en les changeant ou en les régénérant dans une étuve à 60°C pendant 3 heures.

### **Préparation pré-soudage**

Avant l'essai de soudage, les échantillons de 125 x 25 mm sont retirés du sac hermétique rempli de dessiccant. La face de chaque échantillon qui sera en contact avec le moule en cuivre est ensuite recouverte d'un ruban adhésif KAPTON en polyimide. Ce ruban permet de faciliter le retrait des éprouvettes après le cycle de soudage. En effet, les essais étant réalisés à très hautes températures, sans moyen de démoulage, les échantillons restent collés contre le moule. Un tel comportement, en plus d'endommager le moule puisqu'il est nécessaire de décoller les échantillons avec un tournevis, engendre une sollicitation mécanique non voulue des assemblages. Effectivement, si chacune des éprouvettes colle sur chaque plateau du moule, lorsque le moule va s'ouvrir cela engendre une traction au niveau de l'interface pouvant potentiellement amorcer la fissure avant l'essai d'ouverture en mode I. L'utilisation d'un ruban adhésif en polyimide permet ainsi d'éviter de tels inconvénients. D'après le fournisseur, le ruban permet une utilisation maximale en température de 399°C et son épaisseur totale est de 63  $\mu\text{m}$  dont 25  $\mu\text{m}$  de film polyimide et 38  $\mu\text{m}$  d'adhésif silicone.

La deuxième étape consiste en l'ajout de films aluminium sur chacune des éprouvettes, nécessaires afin d'amorcer la fissure lors de l'essai d'ouverture en mode I. Ce film aluminium est appliqué de façon à assurer une distance entre le point de chargement (centre des inserts) et la pointe de fissure de 50 mm. Le film aluminium est également rabattu sur les cotés des éprouvettes afin d'éviter qu'un soudage latéral ne se produise lors de la séquence de soudage. En effet, lors du soudage et notamment pour des essais longs à haute température ou à haute pression, la matrice présente dans le matériau tend à fluer. Puisque des jeux existent dans le dispositif afin d'éviter tout frottement, la matrice est libre de fluer sur les bords de l'éprouvette créant ainsi une "couche" de matrice pure sur les bords des assemblages. Cette couche peut alors fausser les résultats puisque la fissure sera bloquée avant les 50 mm initialement prévus. Ce film aluminium est mis sur les surfaces à souder des éprouvettes après avoir placé l'insert dans le trou de l'éprouvette prévu à cet effet.

Une fois que les deux éprouvettes sont recouvertes de ruban adhésif KAPTON et d'aluminium, elles sont insérées dans le dispositif. Chacun des deux plateaux du moule possède un trou de 12 mm de profondeur et 5,45 mm de diamètre afin d'accueillir les inserts et de positionner les éprouvettes. Cela permet de maintenir les éprouvettes bien en place contre les plateaux et d'obtenir en fin de soudage une éprouvette assemblée prête à être testée en essai d'ouverture en mode I.

## III.2 Validation expérimentale thermique du dispositif

Dans un premier temps, la validation thermique du banc de soudage a été réalisée à l'aide d'essais instrumentés. Cette caractérisation permet de suivre l'évolution de la température à l'interface entre échantillons lors de la séquence de soudage. De cette façon il sera alors possible de déterminer les caractéristiques thermiques du banc de soudage, notamment les vitesses de chauffage et de refroidissement ainsi que le temps nécessaire pour atteindre la température de consigne à l'interface qui nous servira pour ajuster les temps de chauffage pour la suite de la campagne expérimentale.

### III.2.1 Confinement thermique

Les premiers tests sur TACOMA consistaient à enregistrer l'évolution de la température entre les deux blocs de cuivre sans échantillons. Pour cela un thermocouple a été placé au centre de la cavité de façon à ne pas être en contact avec le cuivre (Figure III.7a).

Les résultats en Figure III.7b montrent que sans les plaques latérales la température au milieu de la cavité n'atteint pas la température de consigne et stagne à environ 20°C en dessous. Ce résultat est associé à la convection naturelle de l'air qui refroidit l'intérieur de la cavité. En revanche, avec les plaques latérales la température de consigne est atteinte avec un retard d'environ 30 secondes. Pour la suite des essais, les deux plaques latérales sont utilisées afin d'assurer au mieux un confinement thermique des échantillons et limiter le refroidissement.

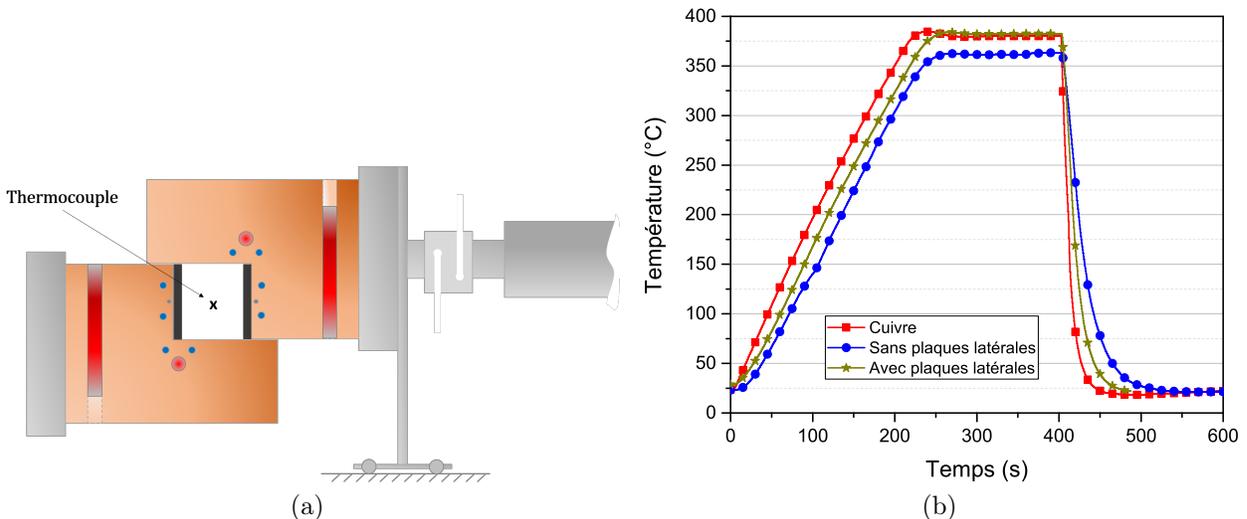


FIGURE III.7 – (a) Position du thermocouple placé dans l'air entre les deux blocs de cuivre. (b) Évolution des températures entre les blocs de cuivre avec et sans les plaques latérales.

### III.2.2 Évolution expérimentale des températures lors d'un essai de soudage

Dans un second temps, des éprouvettes instrumentées de thermocouples ont été soudées à l'aide de TACOMA. Les thermocouples ont été positionnés selon la largeur de la surface soudée de l'éprouvette à différentes positions données dans le Tableau III.1. Pour déterminer l'évolution de la température à l'interface pendant le processus de soudage, le test consistait en un chauffage à 380°C suivi de 100 secondes de contact. Ce test permet de déterminer le temps nécessaire pour que la surface des éprouvettes à souder soit à la température de soudage. La répartition des thermocouples le long de la largeur de l'éprouvette permet également de quantifier les éventuels effets de bord : en effet, tous les côtés des éprouvettes sauf la face qui sera soudée sont en contact avec le cuivre, ils devraient alors chauffer et refroidir plus vite que le centre de la zone de soudage (au thermocouple T<sub>4</sub>).

Tableau III.1 – Position des thermocouples sur les éprouvettes instrumentées. Les thermocouples sont placés sur la face de l'éprouvette qui sera soudée et leurs emplacements sont représentés sur la Figure III.8.

Thermocouple	T1	T2	T3	T4
Distance selon x (mm)	92.5	92.5	92.5	92.5
Distance selon y (mm)	2	5	8	12.5

La Figure III.8 présente l'évolution de la température des différents thermocouples durant le cycle de soudage. Il est alors possible de déterminer les vitesses caractéristiques de refroidissement du cuivre et de l'interface de l'assemblage qui sont respectivement de 20 K/s et 12 K/s. Les résultats confirment que la température est uniforme à l'interface pendant l'isotherme grâce aux plaques latérales et montrent que la température de soudage est atteinte à l'interface au bout de 500 secondes. En conclusion, pour souder deux éprouvettes en condition isotherme, il est nécessaire d'appliquer la pression après un temps de résidence dans le moule de 500 secondes en raison des gradients de température dans l'épaisseur des échantillons.

Enfin, l'instrumentation des éprouvettes dans la largeur valide la présence d'effets de bord caractérisés par une non uniformité thermique lors du refroidissement. Cela se traduit par un refroidissement plus rapide sur les bords des éprouvettes en raison de la proximité avec le moule. L'impact de ces effets de bord est important puisque cela signifie que le centre de la zone de soudage restera plus longtemps en température augmentant ainsi le temps de soudage de quelques secondes. Il existera alors une non uniformité d'adhésion dans la largeur des éprouvettes. Au regard de ces résultats, celle-ci sera cependant très légère.

### III.2.3 Définition du protocole expérimental de soudage

A partir des essais instrumentés, le protocole expérimental de soudage des éprouvettes composite est montré en Figure III.9. Il est constitué de 5 étapes :

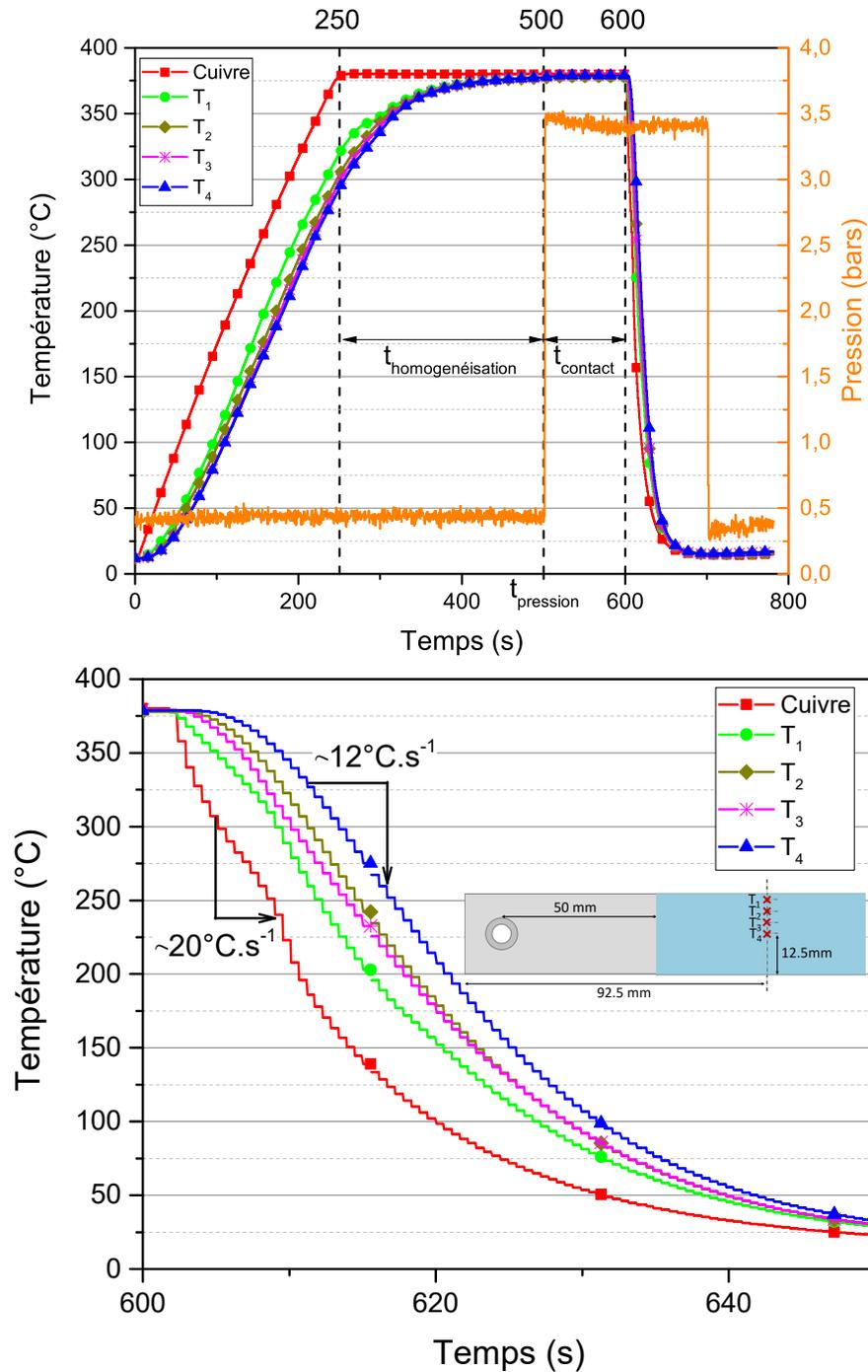


FIGURE III.8 – (Haut) Température en fonction du temps à différentes positions à l'interface des éprouvettes pendant le processus de soudage. (Bas) Phase de refroidissement. Une éprouvette est représentée en Figure III.6a. L'aspect cranté des courbes expérimentales d'adhésion est dû à la sensibilité des thermocouples.

- (1) Chauffage du moule en cuivre de l'ambiante à une température de soudage supérieure à la température de fusion du matériau (au début les deux éprouvettes ne sont pas en contact et se font face)

- (2) Uniformisation de la température au sein du moule et à l'interface des éprouvettes (jusqu'à 500 secondes)
- (3) Une fois que la température est uniforme, à 500 secondes, la pression est appliquée via un vérin pneumatique pour souder les échantillons pendant un temps arrêté  $t_{contact}$
- (4) Refroidissement rapide du dispositif grâce à une circulation d'eau pour stopper le processus de soudage
- (5) Relâchement de pression et fin de l'essai

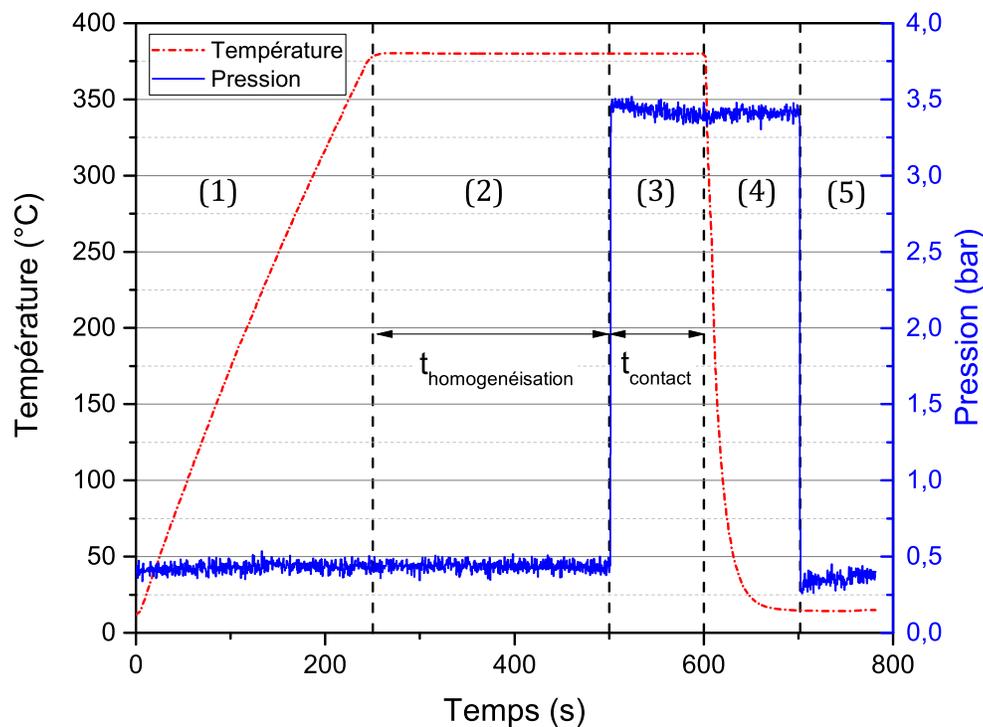


FIGURE III.9 – Protocole expérimental de soudage. Le chauffage et l'homogénéisation de la température a lieu avant la mise sous pression.

Ce protocole expérimental sera celui utilisé pour tous les essais qui suivent jusqu'à indication d'un changement de protocole.

### III.3 Validation numérique de la thermique du dispositif

Cette partie s'intéresse à la modélisation thermo-cinétique, à l'aide du logiciel COMSOL MULTIPHYSICS, du dispositif de soudage par éléments finis afin de valider son dimensionnement notamment en terme d'homogénéité thermique une fois le modèle validé expérimentalement. L'objectif de ce modèle sera de pouvoir prédire le degré d'adhésion à l'interface de l'éprouvette en fonction de la température de soudage et du temps de contact  $t_{contact}$  mais également de valider la conception du dispositif expérimental, de déterminer les temps de chauffe et de refroidissement ainsi que le retard entre le changement de température du moule et celui de l'interface du composite. Les résultats expérimentaux issus des essais instrumentés seront

ensuite comparés aux résultats numériques afin de valider le dispositif. Enfin, une étude de sensibilité aux différents paramètres du modèle sur la température et le degré de cicatrisation sera également menée.

L'objectif du modèle thermique développé est de résoudre l'équation de la chaleur par conduction en régime transitoire en 3 dimensions au sein de l'échantillon dans le dispositif TACOMA afin de prédire l'évolution de la température à l'interface ainsi que le degré de cicatrisation. L'équation de chaleur sous sa forme générale s'écrit :

$$\rho(T)C_p(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\boldsymbol{\lambda}(T)\nabla T) + Q_v(t, T) \quad (\text{III.1})$$

où  $\rho(T)$ ,  $C_p(T)$  et  $\boldsymbol{\lambda}(T)$  sont les propriétés thermiques thermo-dépendantes du matériau d'étude, soit respectivement la masse volumique, la chaleur spécifique et le tenseur des conductivités thermiques.  $Q_v(t, T)$  est un terme source qui dépend du temps et de la température et représente une source de chaleur induite par des transformations chimiques et/ou physiques. Dans notre cas, ce terme source n'interviendra que lorsque la cristallisation sera intégrée au modèle, autrement on supposera  $Q_v(t, T) = 0$ . Ici les propriétés seront prises indépendantes du taux de transformation.

### III.3.1 Géométrie

#### III.3.1.1 Essai préliminaire

Une étude numérique préliminaire a été menée sur la simulation d'un demi-moule du dispositif TACOMA dont la géométrie est présentée en Figure III.10. Ici les cartouches chauffantes ainsi que les canaux de refroidissement sont modélisés à l'aide de cylindres débouchants. Le chauffage du moule est imposé à partir de la puissance nominale des cartouches ainsi que des paramètres PID imposés expérimentalement. Le refroidissement est quant à lui imposé via un flux de chaleur convectif où le coefficient d'échange est celui d'un refroidissement à l'eau. L'intérieur du moule ainsi que la partie inférieure sont soumis à un refroidissement par convection naturelle de l'air (puisque les deux moules ne sont pas en contact durant la phase de chauffage).

L'objectif étant de quantifier l'homogénéité de la température des échantillons, nous nous intéresserons uniquement à la surface du moule contre laquelle l'échantillon sera positionné lors de l'essai de soudage et uniquement à la phase isotherme. La distribution de température en régime permanent sur cette surface est présentée en Figure III.11 pour une température de consigne du PID de 400°C. On remarque alors que la température est plutôt homogène à la surface, avec une légère différence de 0,4°C au niveau de la face latérale du moule. Ceci est dû à la convection naturelle de l'air puisqu'ici la plaque latérale n'est pas simulée. L'homogénéité au niveau de la surface du cuivre est probablement imputable à la conductivité thermique importante du cuivre.

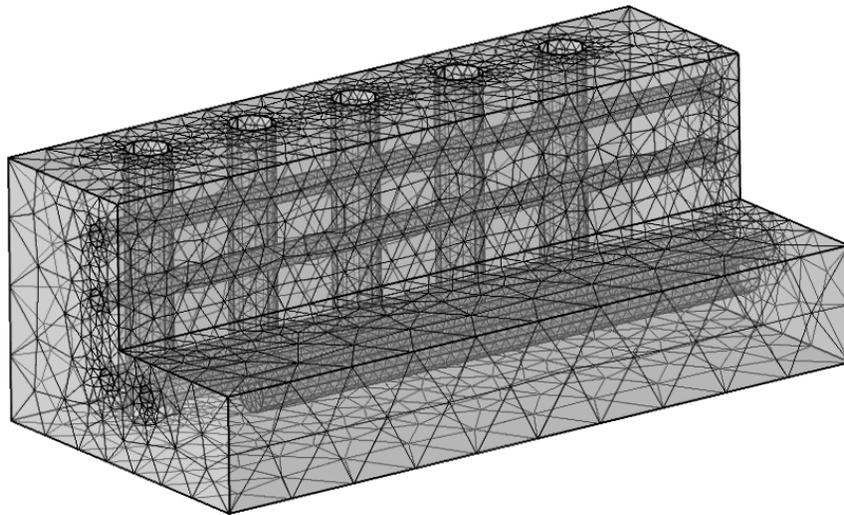


FIGURE III.10 – Maillage du demi-moule du dispositif TACOMA

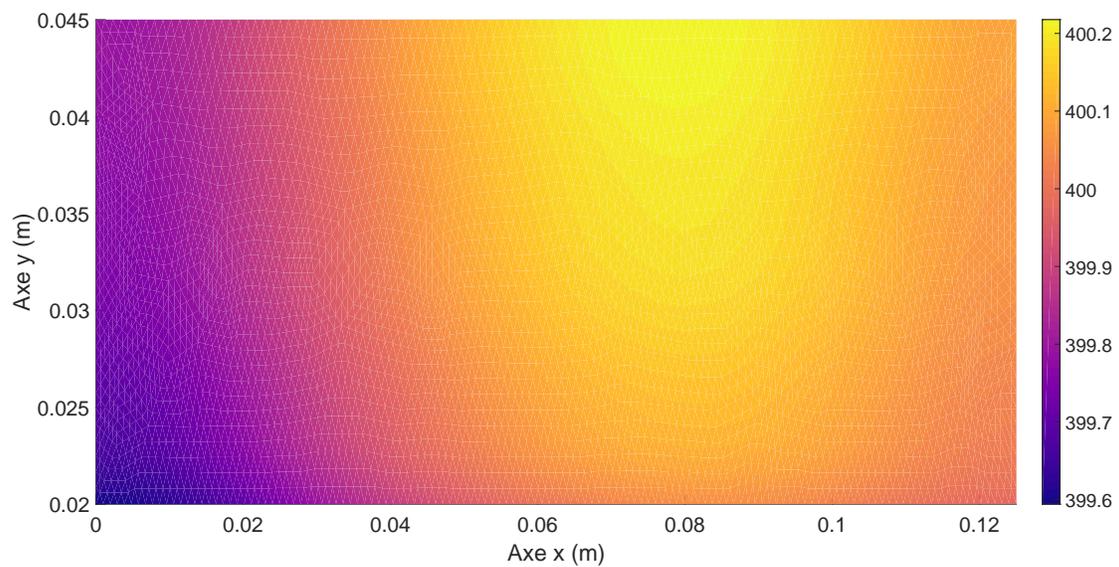


FIGURE III.11 – Distribution de la température du moule en cuivre au niveau de la surface contre laquelle l'échantillon est positionné. La température est homogène.

### III.3.1.2 Simplification de la géométrie

Au vu de l'homogénéité thermique du bloc de cuivre, il est possible de s'affranchir de la modélisation du moule et de modéliser uniquement un échantillon de composite (Figure III.12). Le chauffage sera alors imposé en face arrière de l'échantillon à l'aide d'une condition de Fourier via une résistance thermique de contact. Comme le moule est symétrique, un seul échantillon sur les deux sera modélisé.

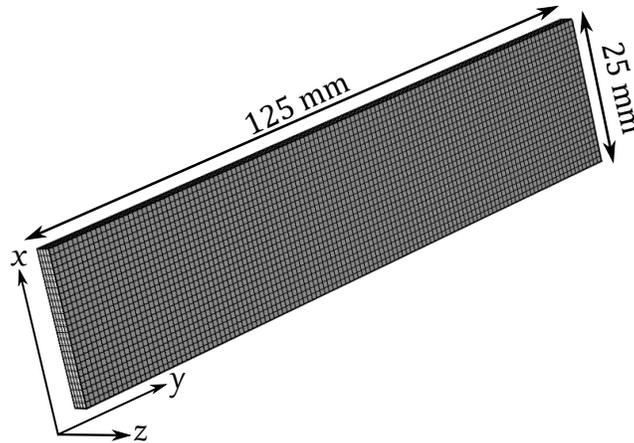


FIGURE III.12 – Géométrie d'un échantillon de composite

L'éprouvette est discrétisée avec un maillage composé d'éléments quadrangulaires de dimension  $(1 \times 1 \times 0.625)$  mm<sup>3</sup> soit un total de 12 500 éléments dont 7450 éléments de frontière et 616 éléments d'arête.

### III.3.1.3 Influence du maillage

Une analyse de sensibilité au maillage a été réalisée afin de trouver un optimum entre le temps de calcul et la précision de la simulation. Pour cela, une première simulation a été lancée avec le maillage plus raffiné composé de 50 000 éléments. Par la suite d'autres simulations ont été réalisées avec des maillages de plus en plus grossiers. Les températures sont relevées sur la surface de l'échantillon opposée au moule à différentes positions comme indiquée sur la Figure III.13.

La précision de la simulation est évaluée comme la moyenne des écarts quadratiques moyens entre les températures simulées en chaque position avec le maillage le plus raffiné  $T_{simR}$  et celles issues des autres maillages  $T_{sim}$ . L'étude se fait une fois le régime stationnaire atteint, soit entre 300 et 500 secondes. Les résultats sont présentés en Figure III.14 où les points rouges correspondent à l'optimum choisi où l'erreur avec le maillage le plus fin est négligeable, de l'ordre de  $10^{-12}$ °C.

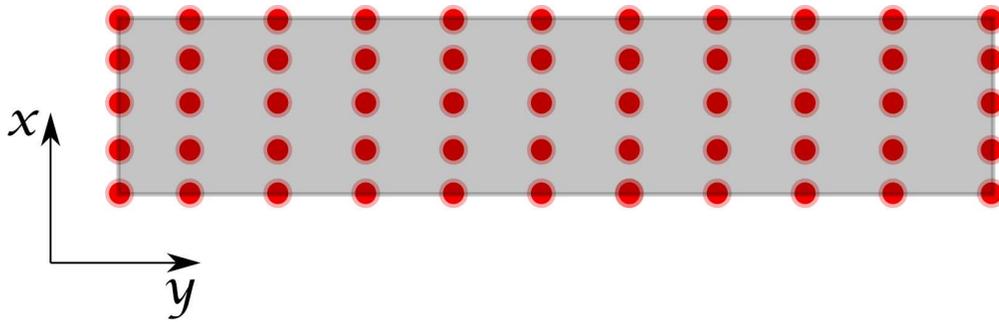


FIGURE III.13 – Surface modélisée de l'échantillon et localisation des relevés de température pour l'étude sur l'influence du maillage.

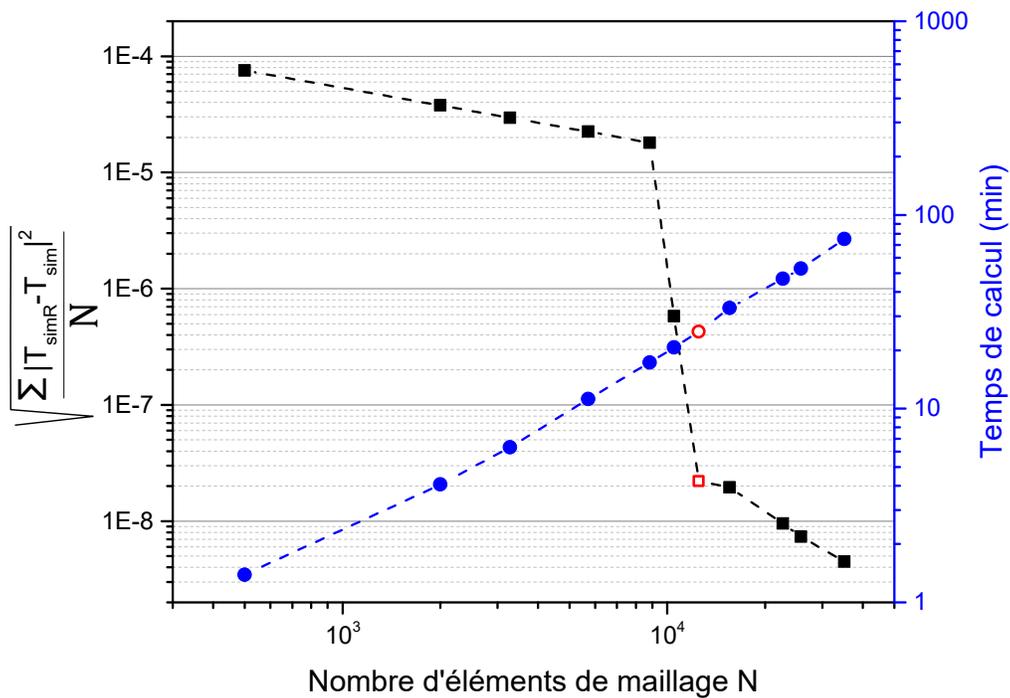


FIGURE III.14 – Résultats de l'analyse de l'influence du maillage

### III.3.2 Construction du modèle thermique

#### Propriétés physiques

Les propriétés physiques du matériau sont celles du composite PEKK-Carbone mesurées expérimentalement et présentées au cours du chapitre II.

- Les conductivités sont définies à partir de fonctions analytiques dépendantes de la température issues de la caractérisation d'un pur UD dans le chapitre II définies comme  $\lambda_{UD}$  (Figure III.15b). Afin de prendre en compte l'empilement symétrique  $[0^\circ/90^\circ]$  des plis (Figure III.15a), la conductivité plane  $\lambda_P$  du composite imposée dans l'étude est estimée à partir d'une loi des mélanges entre la conductivité longitudinale

de l'UD  $\lambda_{L,UD}$  et la conductivité transverse de l'UD  $\lambda_{x,UD}$ . La conductivité transverse du composite  $\lambda_T$  est donnée directement à partir de la conductivité transverse mesurée dans le chapitre II :

$$\begin{cases} \lambda_z = 4,30 \cdot 10^{-3} \times T[^\circ C] + 0,63 \\ \lambda_P = 0,5 \times \lambda_{L,UD} + 0,5 \times \lambda_{x,UD} \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

où

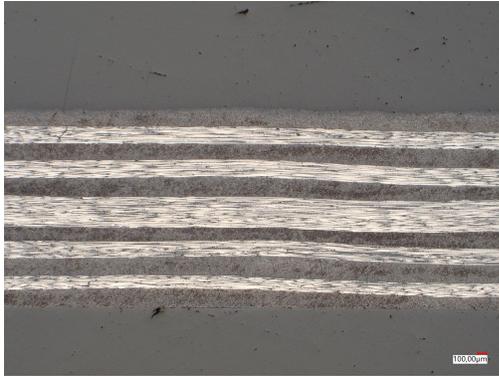
$$\begin{cases} \lambda_{L,UD} = 8,59 \cdot 10^{-3} \times T[^\circ C] + 4,47 \\ \lambda_{x,UD} = \lambda_{z,UD} \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

— La masse volumique  $\rho(T)$  est définie comme une fonction par morceaux (Équation III.4) :

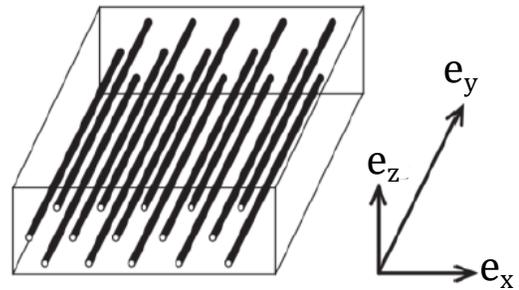
$$\rho(T) = \begin{cases} 1567,74 - 0,13 \times T[^\circ C] & \text{si } T < T_g \\ 1607,38 - 0,38 \times T[^\circ C] & \text{si } 300^\circ C > T > T_g \\ 1540,21 - 0,19 \times T[^\circ C] & \text{si } T > 300^\circ C \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

— La chaleur spécifique  $C_p(T)$  est quant à elle définie directement à partir des résultats de DSC sans prendre en compte le pic de fusion de la matrice et son évolution en température est exprimée par morceaux (Équation III.5) :

$$C_p(T) = \begin{cases} 911,91 + 3,34 \times T[^\circ C] & \text{si } T < T_g \\ 1031,97 + 2,91 \times T[^\circ C] & \text{si } 300^\circ C > T > T_g \\ 1415,41 + 1,47 \times T[^\circ C] & \text{si } T > 300^\circ C \end{cases} \quad (\text{III.5})$$



(a)



(b)

FIGURE III.15 – (a) Coupe micrographique du composite  $[0^\circ/90^\circ]$  - Mise en évidence de l'empilement  $[0^\circ/90^\circ]$  (b) Échantillon UD - Rappel du repère utilisé pour la détermination des conductivités du matériau au cours du chapitre II

### Conditions aux limites

La géométrie du modèle étant en 3D, chacune des faces du parallélépipède est définie comme une frontière  $\Gamma_i$  (Figure III.16) dont les conditions aux limites sont définies ci-dessous.

— La frontière  $\Gamma_1$  représente la face de l'échantillon en contact avec le moule en cuivre. Ici la condition de frontière est imposée par une condition de Fourier prenant en compte une résistance thermique de contact RTC :

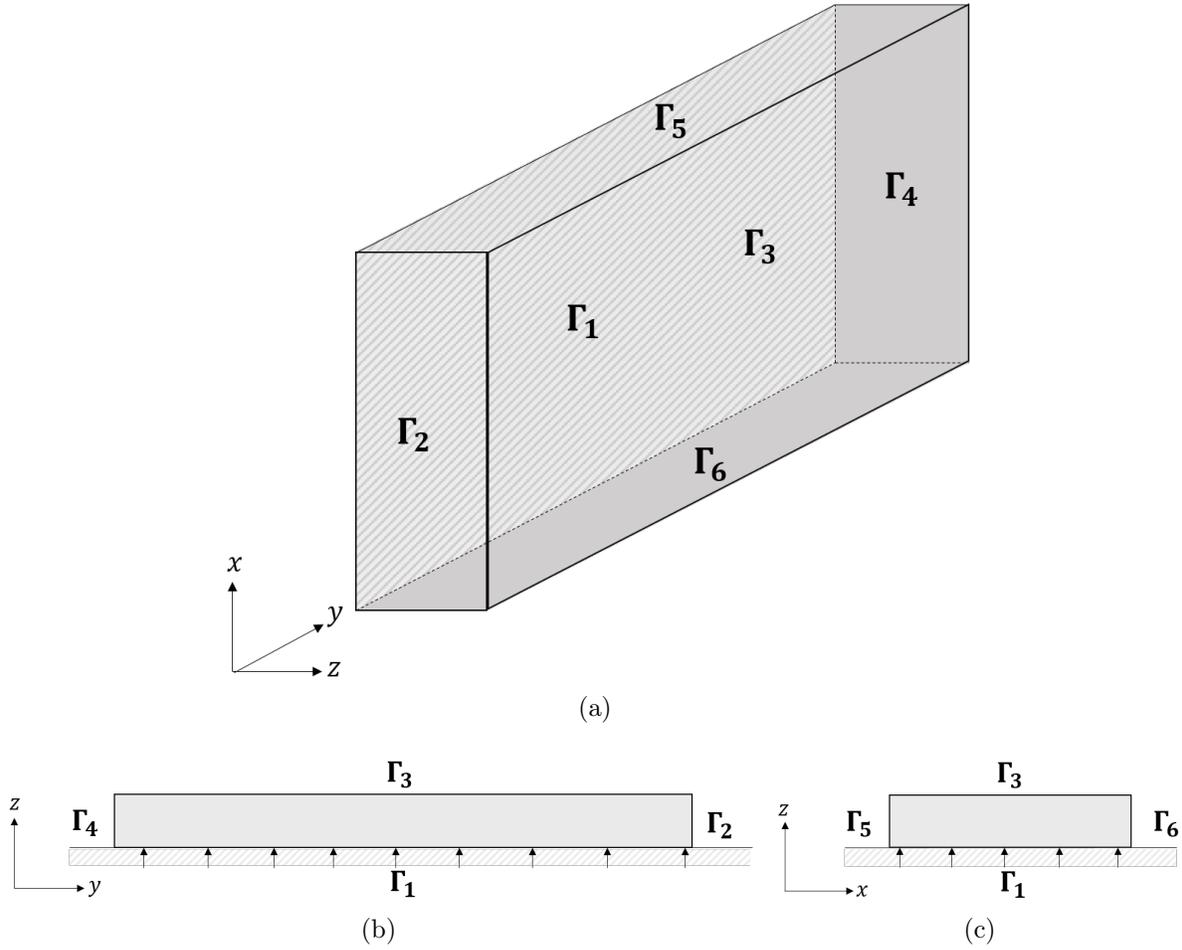


FIGURE III.16 – Représentation des conditions aux limites de la géométrie d'étude (a) en 3D, (b) en 2D selon les axes  $y$  et  $z$  correspondant à la longueur de l'échantillon et (c) selon les axes  $x$  et  $z$  correspondant à la largeur de l'échantillon

$$-\lambda(T)\nabla T \cdot \vec{n} = \frac{1}{RTC(t)} (T_{ext} - T) \quad (\text{III.6})$$

où

$$T_{ext} = T_{cuivre,exp}(t) \quad (\text{III.7a})$$

$$RTC(t) = \begin{cases} RTC_1 & \text{si } t < t_{pression} \\ RTC_2 & \text{si } t > t_{pression} \end{cases} \quad (\text{III.7b})$$

où  $T_{cuivre,exp}(t)$  est le cycle de température imposé au moule lors de l'essai de soudage,  $t_{pression}$  le temps auquel la pression est appliquée lors de l'essai et  $RTC_1$  et  $RTC_2$  les résistances thermiques de contact pendant la phase de chauffage et après la mise sous pression respectivement. En effet, dans cette étude, pendant la phase de chauffage l'échantillon est simplement posé contre le moule en cuivre induisant alors un mauvais contact caractérisé par  $RTC_1$ . En revanche, au moment où la pression est appliquée, en plus de se trouver à une température supérieure à la température de fusion de la

matrice, le contact entre l'échantillon et le moule est bien meilleur, ici caractérisé par  $RTC_2 \ll RTC_1$ . Les valeurs de  $RTC_1$  et  $RTC_2$  seront identifiées dans la section suivante.

- Les frontières  $\Gamma_{2,4,5,6}$  représentent les frontières latérales de l'échantillon au niveau des plaques latérales de TACOMA durant l'essai (frontières 2 et 4) ainsi que les bords longs de l'échantillon en contact avec le cuivre (frontières 5 et 6). Pour rappel, deux plaques latérales en cuivre sont vissées sur le dispositif afin d'assurer un confinement thermique. Ici une condition de Fourier est également imposée via une  $RTC_{lat}$  cette fois plus importante que pour la frontière  $\Gamma_1$  :

$$-\lambda(T)\nabla T \cdot \vec{n} = \frac{1}{RTC_{lat}} (T_{ext} - T) \quad (\text{III.8})$$

où  $T_{ext}$  correspond toujours au cycle de température du cuivre  $T_{cuivre}(t)$  et  $RTC_{lat}$  est la résistance thermique de contact entre l'échantillon et les plaques latérales et entre les bords longs de l'échantillon et le moule et est prise égale à  $RTC_{lat} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ .

- La frontière  $\Gamma_3$  correspond à la surface de l'échantillon qui sera soudée. D'un point de vue pratique, elle correspond à l'interface entre les deux échantillons à partir du moment où la pression est appliquée. Pour simplifier le modèle, une condition de symétrie est imposée sur cette frontière :

$$-\lambda(T)\nabla T \cdot \vec{n} = 0 \quad (\text{III.9})$$

Enfin, la température initiale du domaine correspond à la température du cuivre au temps initial :  $T(t=0) = T_{cuivre,exp}(t=0)$ .

### Implémentation numérique de la cristallisation

Il est également possible de prédire la cinétique de cristallisation du matériau en fonction du cycle thermique qu'il subit. Pour cela, le module "Crystallization kinetics" de COMSOL MULTIPHYSICS développé par Levy [172] est utilisé.

Le calcul de la cristallinité relative  $\alpha$  du matériau se fait sous forme différentielle (Équation III.10) à chaque position du domaine :

$$\frac{d\alpha}{dt} = nK_{Nak}(T) (1 - \alpha) \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - \alpha} \right) \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad (\text{III.10})$$

où  $n$  est l'exposant d'Avrami et  $K_{Nak}(T)$  est la fonction de Nakamura thermo-dépendante. Ces paramètres ont été caractérisés expérimentalement et présentés au chapitre II. Ces paramètres matériaux sont des données d'entrée du modèle et sont définis dans COMSOL MULTIPHYSICS en tant que propriétés matériaux.

La cinétique de cristallisation et la cristallinité relative sont fortement couplées à la température tout d'abord de part la thermo-dépendance de la fonction de Nakamura  $K_{Nak}(T)$  mais également parce que la cristallisation est une réaction exothermique. Ainsi, en utilisant le modèle de cristallisation, le terme source  $Q_v(t, T)$  présent dans l'équation de la chaleur (Équation III.1) devient :

$$Q_v(t, T) = \rho_m(T) (1 - V_f) \Delta H_c \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (\text{III.11})$$

où  $\rho_m$  est la masse volumique de la matrice,  $V_f$  la fraction volumique de fibres au sein du composite et  $\Delta H_c$  l'enthalpie de cristallisation.

### Implémentation numérique du degré de cicatrisation

Le modèle thermique développé permet également de simuler l'évolution du degré de cicatrisation de l'interface soudée qui est dépendant du cycle thermique observé à l'interface des échantillons et du temps sous pression avant refroidissement. Pour cela, le degré de cicatrisation est calculé en tout point de la frontière  $\Gamma_3$  à l'aide d'une équation différentielle ordinaire (EDO). Comme indiqué dans le chapitre I, le degré de cicatrisation  $D_h$  s'écrit sous la forme :

$$D_h = \left( \frac{t}{t_{w,\infty}} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (\text{III.12})$$

expression qui n'est valable qu'en conditions isothermes.

En pratique, on choisit de calculer la variable  $Y = D_h^4$  dont l'évolution est calculée par  $\frac{dY}{dt} = \frac{1}{t_{w,\infty}(T)}$ , le degré de cicatrisation  $D_h^4$  est calculé sous sa forme différentielle :

$$\frac{dD_h^4}{dt} = \frac{1}{t_{w,\infty}(T)} \quad \text{si } t \geq t_{pression} \quad (\text{III.13})$$

où  $t_{w,\infty}(T)$  est le temps de soudage pour une cicatrisation complète thermo-dépendant identifié expérimentalement dans le chapitre IV. Le degré de cicatrisation est calculé uniquement lorsque les éprouvettes sont en contact, c'est-à-dire lorsque la pression est appliquée.

### Identification de la RTC moule-échantillon

Les valeurs des résistances thermiques de contact  $RTC_1$  et  $RTC_2$  entre le moule et l'échantillon respectivement avant et après application de la pression sont identifiées numériquement. L'écart quadratique entre la température expérimentalement mesurée lors de l'essai instrumenté et la température simulée est alors minimisé respectivement entre 0 et 500 secondes pour  $RTC_1$  et entre 500 et 800 secondes pour  $RTC_2$ . La minimisation se fait en un seul point de l'interface  $\Gamma_3$  de l'échantillon correspondant au thermocouple  $T_4$  ( $x = 12,5$  mm et  $y = 92,5$  mm) de l'instrumentation (Figure III.8).

Finalement on détermine les valeurs de RTC pour lesquelles la différence entre les résultats expérimentaux et numériques est la plus faible :

$$RTC(t) = \begin{cases} RTC_1 = 0,0108 \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1} & \text{si } t < t_{pression} \\ RTC_2 = 8,9668.10^{-6} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1} & \text{si } t > t_{pression} \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

La Figure III.17 montre la comparaison entre la température initiale et la température simulée en un point de l'interface après identification de  $RTC(t)$ . Comme attendu, le modèle diverge de l'expérimental lors de la phase de chauffage, ce qui peut être expliqué par la non prise en compte des propriétés du scotch polyimide placé entre l'éprouvette et le moule ou par un contact non homogène lors de la mise en place. De plus, il est probable que l'échantillon et le scotch se dilatent lors de la phase de chauffe. En revanche, durant la phase de refroidissement le modèle prédit correctement l'évolution de la température avec un écart de moins de  $5^\circ\text{C}$  entre les résultats expérimentaux et numériques.

Notons que les valeurs de  $RTC$  sont identifiées pour un essai en particulier. Puisque la mise en place des éprouvettes se fait manuellement dans le moule, c'est à l'opérateur de juger du bon contact entre le moule et l'échantillon. Ainsi, les valeurs de  $RTC_1$  peuvent diverger suivant les essais.

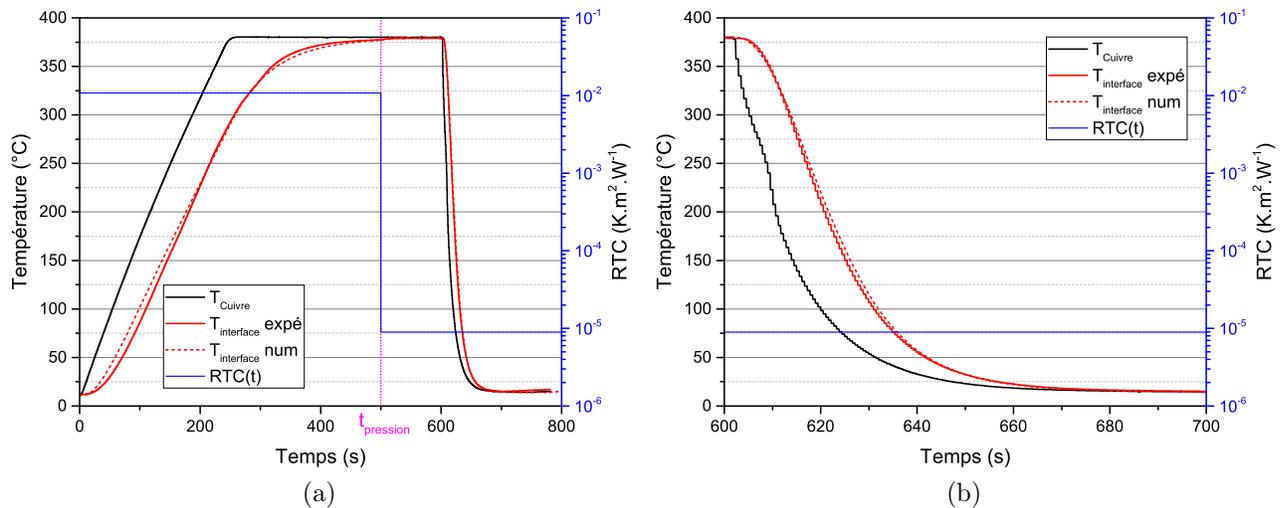


FIGURE III.17 – Évolution temporelle de la température du moule, de la température à l'interface au thermocouple  $T_4$  expérimentale et numérique, de la résistance thermique de contact moule/échantillon identifiée numériquement

### III.3.3 Résultats numériques de la thermique du banc TACOMA

Ici nous nous intéresserons uniquement à l'étape de refroidissement du procédé de soudage. En effet, les températures sont correctement prédites par le modèle lorsque le régime stationnaire est atteint. De plus, c'est bien à partir du moment où la pression est appliquée que l'étude cinétique de l'adhésion commence. Les évolutions de la température surfacique à l'interface de l'échantillon sont présentées en Figure III.18 lors du refroidissement après un soudage à  $380^\circ\text{C}$  pendant 50 secondes. Juste avant le début du refroidissement, à 550 secondes, un écart d'environ  $-0,5^\circ\text{C}$  entre le centre de l'éprouvette et les deux extrémités latérales est présent

au niveau des deux plaques latérales qui limitent le refroidissement convectif. Une fois le refroidissement initié, comme attendu, les côtés de l'éprouvette en contact avec le moule refroidissent plus vite que le centre de l'interface, créant ainsi un gradient thermique dans la largeur. Cet effet de bord est mis en évidence sur la Figure III.19a qui présente l'évolution de la température dans la largeur au niveau de l'amorce de fissure. La différence de température entre le centre de l'échantillon et les bords peut alors atteindre 150°C.

Inévitablement, le gradient thermique observé dans la largeur induit également un gradient du degré de cicatrisation (Figure III.18 et Figure III.19b). Le degré de cicatrisation est alors plus important au centre de l'échantillon que sur ses côtés puisque le centre nécessite un temps plus long pour refroidir. Le degré de cicatrisation augmente lors du refroidissement d'environ 0,05 (Figure III.19b) en raison du temps de diffusion de la chaleur selon l'épaisseur de l'échantillon.

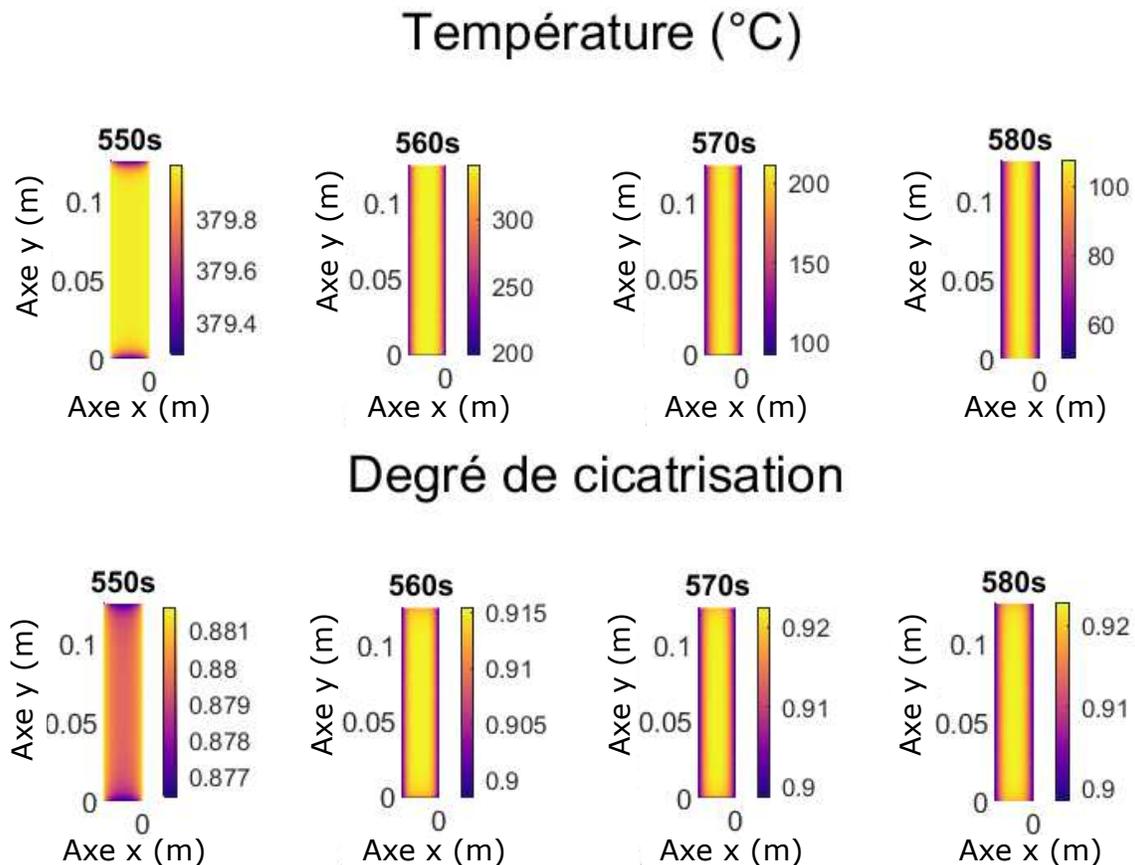


FIGURE III.18 – Distribution de la température et du degré de cicatrisation lors du refroidissement.

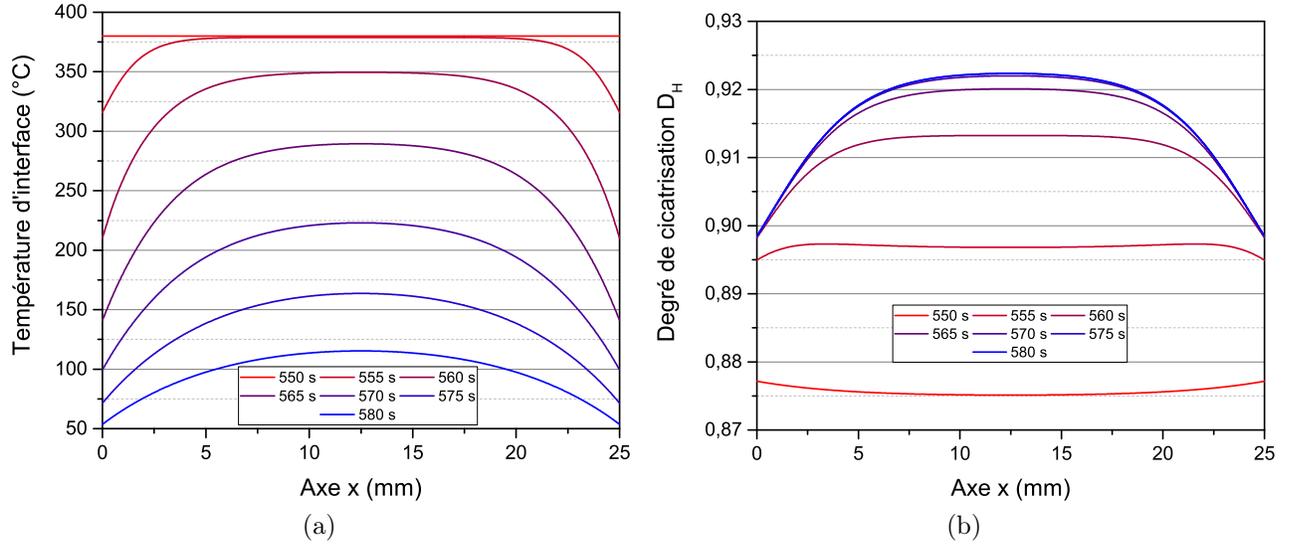


FIGURE III.19 – Évolution spatiale dans la largeur de l'éprouvette de la température (a) et du degré de cicatrisation (b) lors du refroidissement pour un temps de soudage de 50 secondes à 380°C. 550 secondes correspond au temps où le refroidissement est initié.

### III.3.4 Analyse de sensibilité

Une analyse de sensibilité a été réalisée afin de déterminer l'influence des paramètres du modèle sur la température simulée ainsi que celle du degré de cicatrisation. Ici nous nous intéresserons aux propriétés thermiques du matériau d'étude ainsi qu'aux différentes résistances thermique de contact RTC imposées sur les différentes surfaces de la géométrie.

La méthode utilisée pour la détermination des sensibilités est la méthode dit OAT ("One At a Time") qui consiste à modifier une par une les valeurs des données d'entrée du modèle en laissant les données restantes à leur valeur nominale. Les données de sortie permettant de quantifier la sensibilité dans notre étude sont la température et le degré de cicatrisation. Chacune de ces deux données est calculée en plusieurs points au niveau de l'interface  $\Gamma_3$  de l'échantillon et ensuite moyennée. Par exemple, la sensibilité des paramètres sur la température est ensuite calculée à partir de la différence entre les deux températures calculée pour deux valeurs de paramètres (Équation III.15). Pour chaque sensibilité, les valeurs des données d'entrée ont été variées de 10% par rapport à leur valeur nominale.

$$S = \frac{\partial T_{sim}}{\partial p} \quad \text{et} \quad S^* = p_{nom} \frac{\partial T_{sim}}{\partial p} \quad (\text{III.15})$$

où  $S$  et  $S^*$  sont respectivement la sensibilité et la sensibilité réduite.  $T_{sim}$  est la moyenne de la température simulée à l'interface de l'échantillon,  $p$  est la donnée d'entrée, soit le paramètre à faire varier, et  $p_{nom}$  est sa valeur nominale.

L'évolution temporelle des sensibilités réduites de la température aux résistances thermiques de contact est présentée en Figure III.20a et celle due aux propriétés matériau en Figure III.20b. Ici, lors de la simulation la pression a été appliquée, via l'évolution de  $RTC(t)$ , à un temps de 500 secondes et le refroidissement a été initié à 600 secondes.

Pour les résistances thermiques de contact (Figure III.20a), le paramètre le plus influant semble être la  $RTC_1$  pendant la phase de chauffage. En effet, moins le contact sera bon entre le moule et l'échantillon, moins le transfert de chaleur sera important. En revanche, il semble que les deux autres  $RTC$ s, à savoir la  $RTC_2$  après application de la pression et la  $RTC_{lat}$  sur les côtés de l'échantillon n'ont qu'une très faible influence sur la température avec une évolution maximale respectivement de 0,6 et 0,2°C. Il est donc important d'optimiser lors de l'essai de soudage, le positionnement de l'échantillon dans le moule afin d'assurer un bon contact.

En ce qui concerne les propriétés du matériau (Figure III.20b), les conductivités longitudinales  $\lambda_L$  et transverses  $\lambda_x = \lambda_z$  ont été variées ainsi que la capacité thermique volumique  $\rho C_p$ . Comme attendu, la conductivité longitudinale n'impacte que très peu la température. En effet, les transferts de chaleur se font principalement dans l'épaisseur, donc dans la direction transverse aux fibres. Ainsi, la conductivité transverse impacte bien plus la température, de quelques degrés en phase de chauffe jusqu'à une centaine de degrés au moment du refroidissement. La même observation vaut pour la capacité thermique volumique qui influe au maximum de 75°C pendant la phase de chauffe et de 115°C durant le refroidissement.

Les sensibilités réduites sur le degré de cicatrisation  $D_h$  des résistances thermiques de contact (Figure III.20c) et des paramètres matériaux (Figure III.20d) ont été calculées. On remarque que les sensibilités sont faibles, entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$  puisque l'on se trouve dans un cas où la pression est appliquée pendant un temps  $t_{contact}$  de 100 secondes pour lequel le  $D_h$  est maximal. Une analyse de sensibilité sur un temps de contact plus court montrerait sûrement une sensibilité plus importante. Également, on observe que le degré de cicatrisation est sensible à la  $RTC_1$  alors même que celle-ci est nulle au moment du contact. Ceci s'explique par le fait que lorsque la  $RTC_1$  devient trop faible, l'isotherme à 380°C n'est pas atteint au moment du contact (à 500 secondes). Par conséquent, la température au moment du contact est plus faible et le  $D_h$  également.

## III.4 Essais préliminaires de soudage

Après avoir soudé les deux substrats ensemble, la qualité de l'adhésion doit être évaluée. Les essais préliminaires consistaient à ajuster les paramètres expérimentaux de soudage pour déterminer le taux de restitution d'énergie critique maximal du composite. Pour cela, plusieurs essais de soudage ont été réalisés à 380°C à des temps longs.

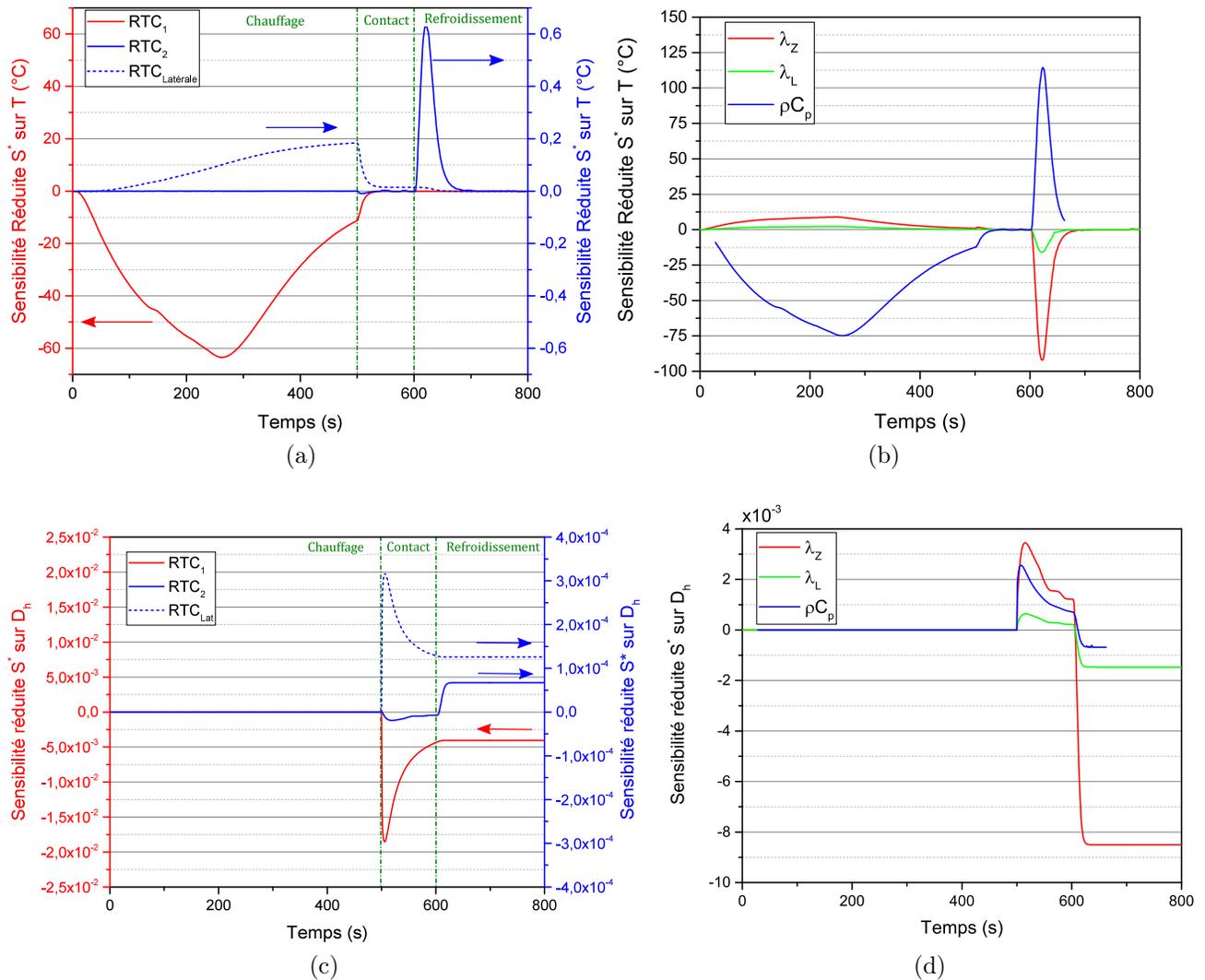


FIGURE III.20 – Étude de la sensibilité réduite de la température et du degré de cicatrisation simulés (a-c) aux différentes résistances thermiques de contact et (b-d) aux propriétés thermiques du matériau

### III.4.1 Premiers résultats et observation des échantillons

Les courbes force-déplacement des premiers essais préliminaires montrent une forte disparité et incohérence des résultats. En effet, comme expliqué dans le premier chapitre, le calcul de l'énergie de restitution se base sur les principes de la mécanique linéaire élastique. Ainsi, en se plaçant dans de telles conditions, les courbes en sortie d'essai d'ouverture en mode I devraient montrer une évolution linéaire jusqu'à l'amorce et la propagation de la fissure. Or, pour tous les essais préliminaires ce n'était pas le cas. Il est également à noter que dans certains cas, les éprouvettes ne présentaient aucune adhésion après la séquence de soudage. En parallèle, les interfaces non soudées de ces éprouvettes se sont révélées sèches et très rugueuses pouvant indiquer une déconsolidation trop importante de la matière durant la phase de chauffage. Il est probable que lors du chauffage, les contraintes générées lors de la mise en forme sous

autoclave se relâchent. Des mouvements de fibres peuvent alors avoir lieu, les fibres sont alors soumises à des contraintes de traction et la matrice en surface se déplace dans les plis inférieurs. Il est alors nécessaire, lors du soudage, de reconsolider correctement le matériau.

### III.4.2 Caractérisation de la santé matière post-soudage

Afin de valider ces hypothèses, des essais de chauffage sans pression sur les éprouvettes au sein de TACOMA ont été réalisés. La procédure consistait à chauffer le système à 380°C pendant un temps de 500 secondes suivi par une trempe pour figer la structure des éprouvettes. Ces essais ont été réalisés pour différents protocoles d'étuvage sous vide : sans étuvage, étuvage pendant 20 heures à 130°C et étuvage pendant 20 heures à 180°C.

Dans un premier temps, les épaisseurs et les densités ont été mesurées avant et après chaque essai. La densité a été mesurée par double pesée avec de l'éthanol comme solvant. La Figure III.21 montre l'évolution de l'épaisseur et de la densité avant et après chauffage. La déformation  $\varepsilon_{33}$  est définie comme le rapport entre la variation d'épaisseur  $\Delta h$  après chauffage et l'épaisseur initiale  $h_0$  avant soudage. Il semble que la densité diminue après le chauffage indépendamment du protocole de séchage. La déformation, quant à elle, diminue après le chauffage avec l'augmentation de la température d'étuvage. La déformation d'environ 4% présente après un étuvage à 180°C pendant 20 heures indique que la déconsolidation durant la phase de chauffage n'est probablement pas uniquement due à l'humidité mais également au relâchement des contraintes résiduelles.

En parallèle, des essais de soudage ont été réalisés pour les différents protocoles d'étuvage et différentes pressions de contact. Pour cela, un film aluminium a été positionné sur toute la longueur de l'éprouvette pour éviter le soudage et permettre la caractérisation en flexion 3 points d'un des deux substrats. Ces essais de flexion 3 points ont été réalisés selon la norme ISO 14125, à une vitesse de déplacement imposée de 5 mm/min, une portée de 80 mm pour une longueur totale d'éprouvette de 100 mm. Le rayon  $R_1$  de la panne supérieure est de 5 mm et celui  $R_2$  des pannes inférieures est de 2 mm. La Figure III.22 montre l'évolution du module de flexion pour ces différentes conditions. Ici, puisque le capteur de force n'était pas opérationnel à ce moment, les pressions indiquées ne sont donc qu'approximatives et ont été calculées à partir de la section du vérin pneumatique, de la surface des échantillons et de la pression d'entrée du vérin. De par la section du vérin de 40 mm, la pression sur échantillon était limitée.

Dans un second temps, on remarque une perte de module de flexion après chauffage et mise sous pression (Figure III.22), d'autant plus importante pour une pression faible et aucun étuvage. On remarque cependant que le module de flexion augmente avec la pression et avec étuvage. Les résultats de flexion doivent être nuancés puisque les essais avant soudage ont été réalisés sur des éprouvettes sorties d'autoclave donc partiellement cristallisées alors qu'après la séquence de soudage, les éprouvettes sont partiellement amorphes en raison du refroidissement très rapide. Ces essais de flexion montrent que la pression appliquée lors du soudage n'est pas suffisante pour reconsolider le matériau.

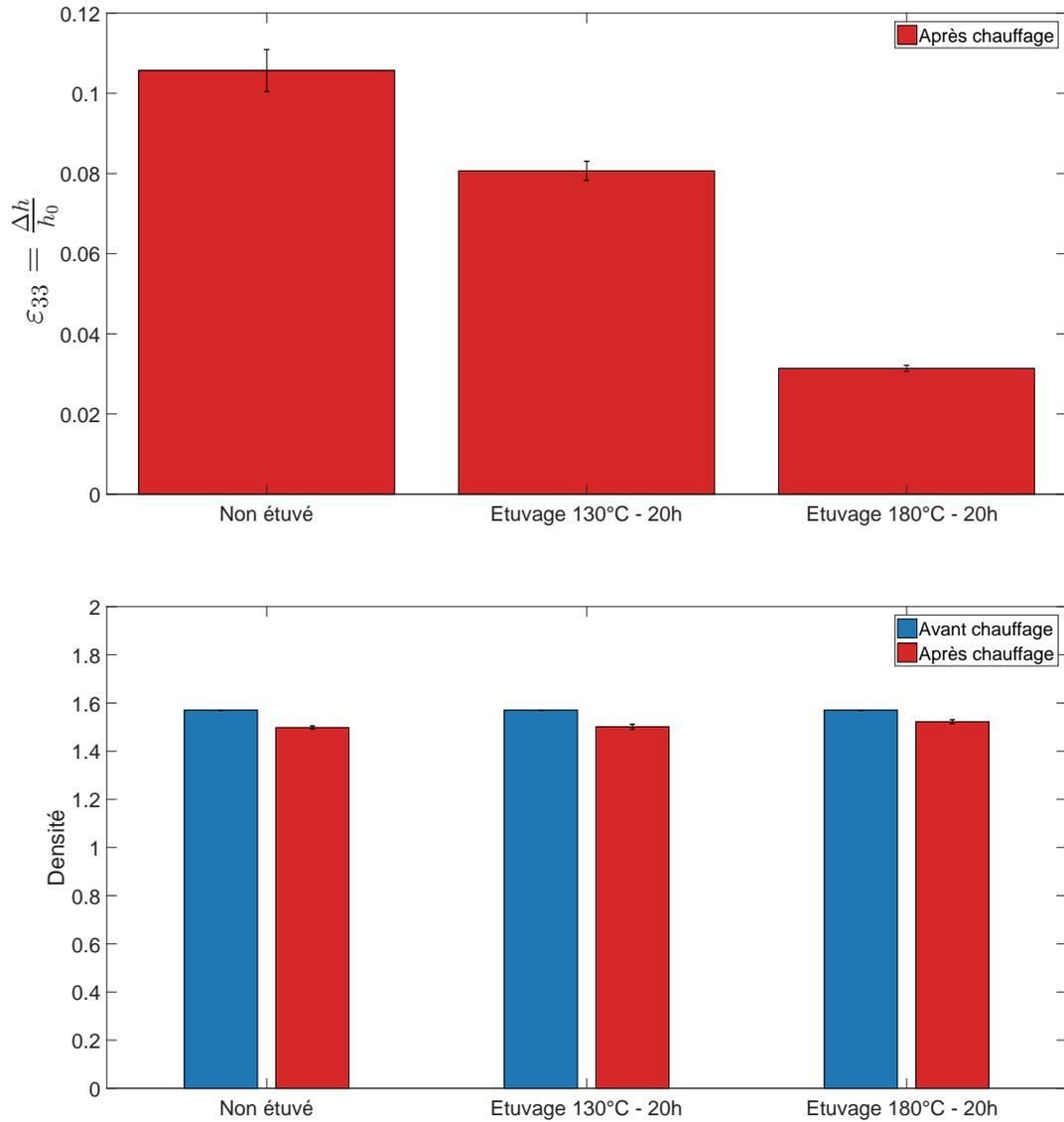


FIGURE III.21 – Comparaison de la déformation  $\varepsilon_{33}$  des échantillons après chauffage (Haut) et de leur densité avant et après chauffage (Bas) dans le dispositif TACOMA pour différents protocoles d'étuvage.

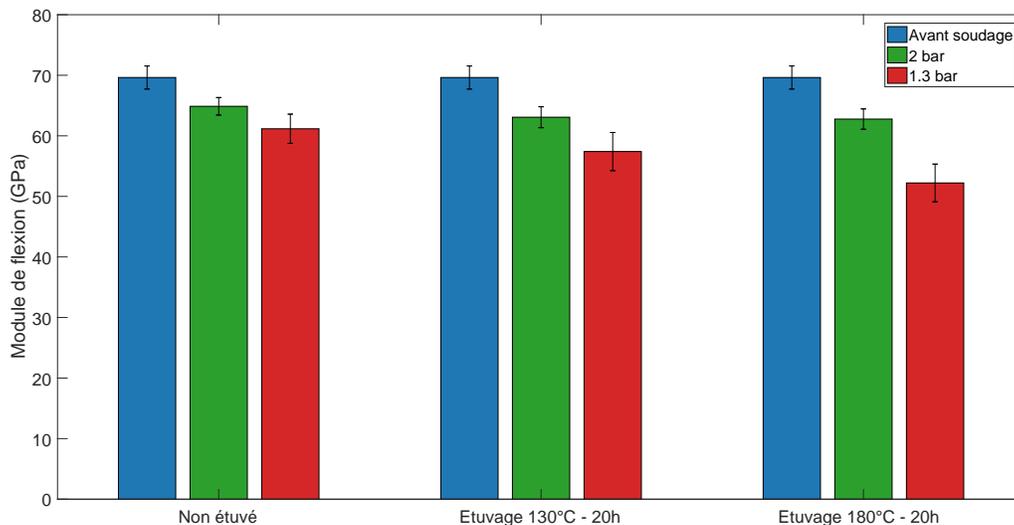


FIGURE III.22 – Évolution du module de flexion avant et après séquence de soudage pour différentes pressions de contact et différents protocoles d'étuvage.

Ces premiers essais simples permettent tout de même de valider dans un premier temps qu'il existe un phénomène de déconsolidation durant la phase de chauffage. La réalisation d'un étuvage à 180°C (au-dessus de la  $T_g$ ) permet de limiter la déconsolidation malgré une déformation des échantillons de l'ordre de 4% pouvant être attribuée à la relaxation des contraintes résiduelles. Une pression minimale doit être appliquée afin de reconsolider les échantillons pendant la phase de soudage.

### III.4.3 Améliorations du banc de soudage et validation du protocole

Afin de pallier les problèmes rencontrés précédemment, il a été décidé de remplacer le vérin pneumatique existant par un vérin de diamètre plus important. Ceci permet alors d'augmenter la pression appliquée sur les éprouvettes et donc de reconsolider le matériau lors de la mise sous pression. En parallèle, afin d'améliorer l'acquisition des données, le code LabView a été modifié afin d'automatiser la phase de chauffage. Les deux PIDs sont désormais numériques et permettent de chauffer le dispositif à différentes puissances réglables. Le chauffage est ensuite directement arrêté lorsque le refroidissement commence.

Ainsi, toute la procédure est automatisée dans LabView à l'exception du réglage de la pression qui se fait encore manuellement. Pour cela la calibration se fait à vide, plateau contre plateau au cours de laquelle le manomètre est réglé sous pression de façon à corréliser la pression lue avec la mesure du capteur de force.

## III.5 Caractérisation mécanique de l'assemblage soudé

### III.5.1 Le test d'ouverture en mode I - Double Cantilever Beam

Les essais mécaniques d'ouverture en mode I permettent de déterminer un taux de restitution d'énergie  $G_I$  défini comme l'énergie nécessaire pour propager une fissure sur une unité de surface. Dans le cas d'une structure élastique linéaire, l'analyse d'un test de Double Cantilever Beam (DCB) est basée sur un changement de la complaisance élastique de la structure  $C$ . La propagation d'une fissure de longueur  $a$  sur une longueur  $\Delta a$  induit un changement de complaisance entraînant une perte d'énergie stockée. Dans cette méthode, la complaisance est déterminée à partir de la théorie des poutres qui considère que la poutre est encastree en pointe de fissure. Il est alors possible de déterminer le taux de restitution d'énergie à partir de l'équation d'Irwin-Kies [83], écrite ici pour la poutre en flexion :

$$G_I = \frac{P^2}{2b} \frac{\partial C}{\partial a} \quad (\text{III.16})$$

où  $b$  est la largeur de l'éprouvette,  $P$  la force au point de chargement. La complaisance  $C$  définie comme l'inverse du module élastique  $C = \frac{\delta}{P}$  et le déplacement  $\delta$  au point de chargement selon la théorie d'Euler-Bernouilli sont respectivement :

$$C = \frac{8a^3}{Ebh^3} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{2Pa^3}{3EI} \quad (\text{III.17})$$

où  $h$  est l'épaisseur,  $E$  le module de Young et  $I = \frac{bh^3}{12}$  le moment d'inertie du matériau.

En dérivant l'équation III.17 dans l'équation III.16 on obtient l'expression du taux de restitution d'énergie en mode I la plus utilisée dans la littérature [98, 173] :

$$G_I = \frac{3P\delta F}{2ba} \quad (\text{III.18})$$

où  $F$  est un facteur correctif pour les grands déplacements. Ce facteur est aussi fortement dépendant de la géométrie des inserts et des éprouvettes ainsi que de la rigidité de l'encastrement. Les valeurs de faible adhésion seront alors peu impactées par ce facteur contrairement aux temps longs d'adhésion qui présentent une ouverture plus importante avant propagation de fissure. On utilise la correction [98] :

$$F = 1 - \frac{3}{10} \left( \frac{\delta}{a} \right)^2 - \frac{3}{2} \left( \frac{\delta d}{a^2} \right) \quad (\text{III.19})$$

où  $d$  correspond à la distance entre le point d'application de la force sur l'insert et la demie épaisseur des éprouvettes et est représenté sur la Figure III.23.

### III.5.2 Principe de la mesure de l'énergie d'adhésion

Expérimentalement, la résistance mécanique des interfaces soudées est caractérisée par le test de Double Cantilever Beam (DCB) selon les recommandations de la norme ASTM [98]. Les échantillons soudés sont sollicités sur une machine de traction Zwick Roell avec une cellule de force de 100 kN. Des porte échantillons fabriqués en interne permettent de fixer les inserts sur les mors de traction. Les essais sont réalisés en déplacement contrôlé à une vitesse de déplacement de  $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour assurer des conditions quasi-statiques. La force et le déplacement sont enregistrés continuellement au cours de l'essai. De façon générale, lors

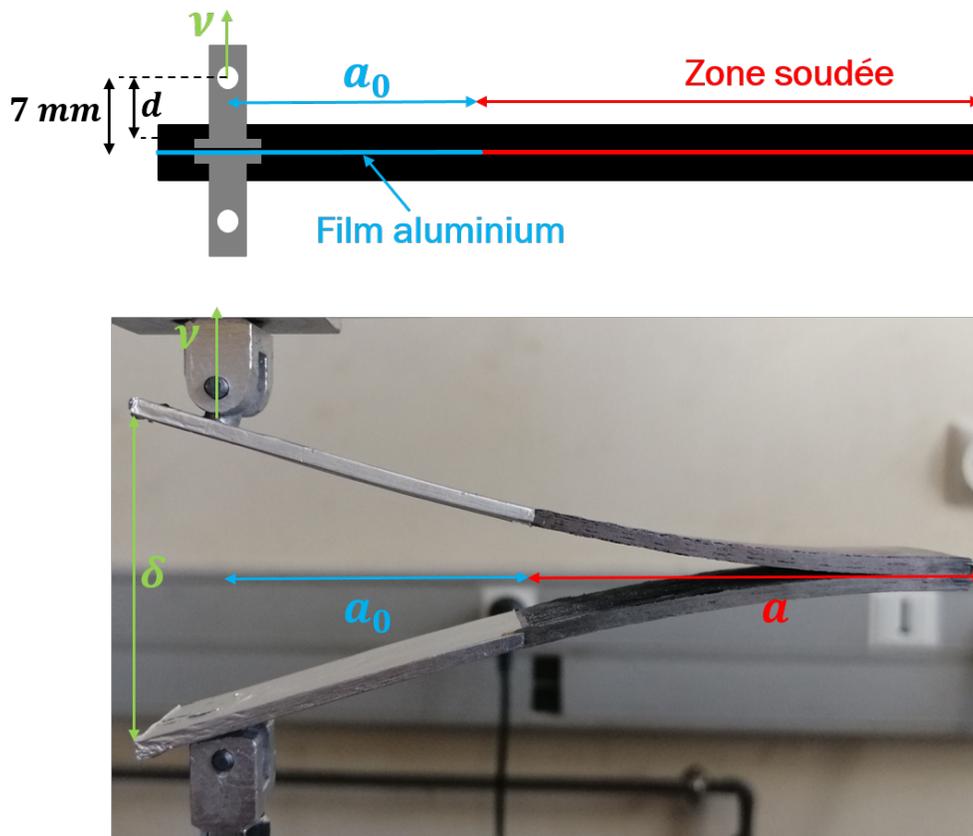


FIGURE III.23 – Dispositif expérimental du test de Double Cantilever Beam. La longueur d'entaille initiale  $a_0$  est donnée par le film aluminium inséré avant soudage.

d'un essai DCB, les échantillons présentent une évolution linéaire de la force en fonction du temps, caractéristique de la rigidité du matériau. Cette évolution linéaire se poursuit jusqu'à atteindre un maximum au moment où la fissure commence à se propager. En général, la force décroît alors brutalement en fonction de l'avancée de la fissure jusqu'à rupture complète de l'interface. Idéalement, la longueur de fissure peut être mesurée au cours de l'essai à l'aide d'un microscope afin de calculer l'énergie d'adhésion au cours de la propagation mais un tel suivi en continu, surtout au vu de l'instabilité de la plupart des propagations (voir Figure III.24), présente des difficultés techniques considérables que nous n'avons pas souhaité aborder dans ce travail.

Dans notre cas, la plupart des courbes force-déplacement des échantillons soudés présentent un comportement en "dent de scie" (Figure III.24) caractérisé par des chutes brutales de force. Le premier pic correspond toujours à l'amorçage de la fissure mais la fissure se propage de façon fortement instable. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature [13, 129] et est couramment appelé comportement "stick-slip" accompagné d'une propagation à haute vitesse de la fissure jusqu'à arrêt brutal. Harkous [13] a attribué ce phénomène à une rupture rapide de l'interface soudée et explique que pour des composites haute résistance, la quantité importante d'énergie emmagasinée et restituée engendre une propagation longue de la fissure et ainsi une rupture presque immédiate de l'interface. Sacchetti [129], quant à lui, observe ce comportement pour des composites unidirectionnels PEEK-Carbone et l'attribue à une hétérogénéité de la couche riche en matrice à l'interface résultant en une hétérogénéité de la résistance à la rupture sur le chemin de la fissure. Kusaka [174] estime que la propagation instable de la fissure est reliée à la vitesse de sollicitation lors de l'essai. Il remarque que pour les très faibles vitesses de sollicitation la propagation est instable et qu'à partir de 1 mm/min elle se stabilise. Ainsi, l'effet de la vitesse de sollicitation ne peut pas expliquer le comportement instable de la propagation de fissure. Nous retiendrons que l'explication donnée par Sacchetti [129] semble la plus cohérente et est confirmée par les observations microscopiques de nos échantillons (voir Figure II.5, page 75) qui met en évidence l'hétérogénéité de la matrice en surface avant soudage. Toutefois, la réponse n'est si simple puisqu'il nous a été possible d'observer quelques cas de propagation stable pour des adhésions réalisées sous autoclave présentant une énergie de rupture plus faible (en raison de la cristallinité des échantillons, cf. chapitre IV). La stabilisation de la fissure est donc possible mais l'instabilité est fréquemment observée à cause de l'énergie de déformation élastique emmagasinée. Celle-ci est bien supérieure quand l'interface est amorphe.

On remarque cependant, sur la Figure III.24, que pour une même température de soudage, les pentes correspondant à différents temps de contact sont les mêmes mais que la résistance de l'assemblage augmente avec ce temps de contact.

De par le comportement instable en propagation, il est compliqué de suivre l'évolution de la fissure au cours de l'essai d'ouverture en mode I. Ainsi, seul le taux de restitution d'énergie critique  $G_{IC}$  en amorce de fissure est calculé pour chaque essai. Sur la Figure III.24 cela correspond à la force critique  $P_c$ , *i.e.* la force pour laquelle la fissure commence à se propager. Au point d'amorce de fissure, la longueur d'entaille est connue et correspond à la longueur d'entaille initiale  $a_0 = 50$  mm la longueur du film aluminium inséré avant l'essai de soudage (voir section III.1). Les valeurs du taux de restitution d'énergie critique sont donc calculées selon l'expression suivante :

$$G_{IC,amorce} = \frac{3P_c \delta F}{2ba_0} \quad (\text{III.20})$$

De nombreux auteurs proposent des expressions différentes pour le calcul de  $G_{IC}$  plus ou moins égales entre elles à partir de différentes méthodes de détermination graphiques ou numériques mais qui ne seront pas exploitées au cours de notre étude. La répétabilité des essais DCB a été déterminée à partir des différents essais présentés dans le chapitre suivant et montre qu'il existe une erreur de mesure sur  $G_{IC,amorce}$  de l'ordre de 15%.

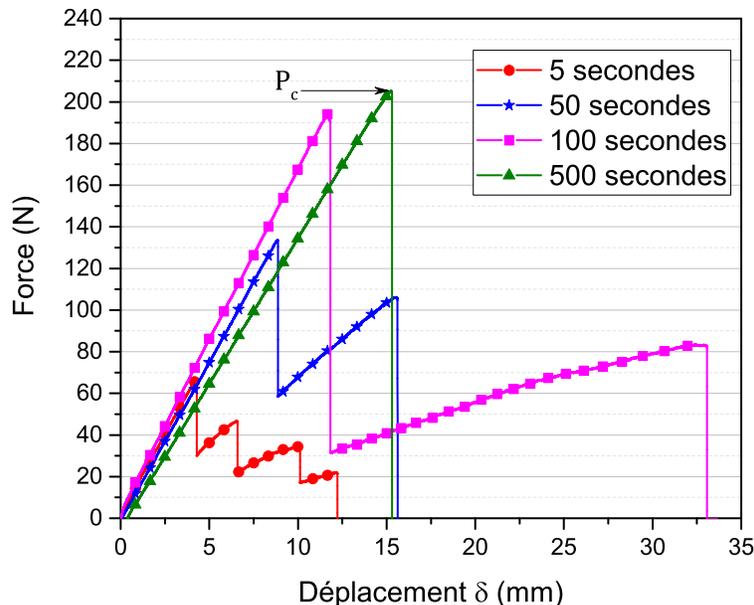


FIGURE III.24 – Évolution de la force en fonction du déplacement  $\delta$  au cours des essais de Double Cantilever Beam correspondant à des éprouvettes soudées à  $380^{\circ}\text{C}$  pendant différents temps de contact. La propagation de la fissure est très instable.

### III.5.3 Validation expérimentale de l'énergie d'amorçage de la fissure

Afin de valider la pertinence de cette méthode de calcul de  $G_{IC,amorce}$ , des essais DCB incrémentaux ont été réalisés. L'objectif est de calculer le taux de restitution d'énergie à différentes positions, *i.e.* différentes longueurs de fissures et vérifier que la valeur d'amorce est représentative de la valeur globale du  $G_{IC}$ . Pour cela, une bride est tout d'abord positionnée à quelques millimètres du film aluminium (Figure III.25), correspondant à une position  $a_1$ , puis l'essai d'ouverture en mode I est lancé à une vitesse de déplacement de  $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une fois que la fissure s'est propagée de sa longueur initiale à la position de la bride (graphiquement cela correspond, le plus fréquemment, à une chute soudaine de force), l'essai est arrêté et l'éprouvette est déchargée à  $25 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . La bride est alors déplacée à une position  $a_2$  du film aluminium et la procédure est répétée. Ainsi, le taux de restitution d'énergie critique  $G_{IC}$  peut alors être calculé à chaque longueur de fissure. Concrètement, lorsque la bride est placée à une longueur de fissure  $a_i$ , la valeur de  $G_{IC}$  calculée correspond à la valeur d'amorce de fissure à la longueur  $a_{i-1}$ .

Une courbe force-déplacement typique d'un essai DCB incrémental est présentée en Figure III.26a. La propagation de la fissure est également instable entre deux positions de bride suivant les essais, caractérisée par une perte soudaine de force. Les valeurs de  $G_{IC}$  sont toujours calculées au pic avant la chute de force. D'un point de vue expérimental, la première valeur calculée à partir de ces essais correspond à la valeur d'amorçage  $G_{IC,amorce}$  alors que chacune des valeurs suivantes correspondent à une valeur de propagation  $G_{IC,propagation}$ . L'évolution du taux de restitution d'énergie en mode I en fonction de la longueur de fissure pour différents essais de soudage est présentée en Figure III.26b.

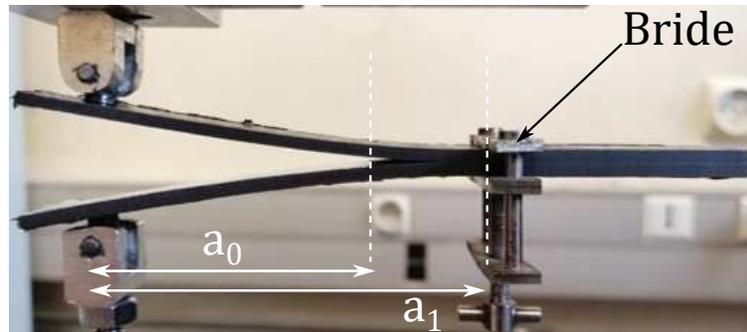


FIGURE III.25 – Principe des essais DCB incrémentaux. La bride est positionnée à la longueur de fissure  $a_1$ .

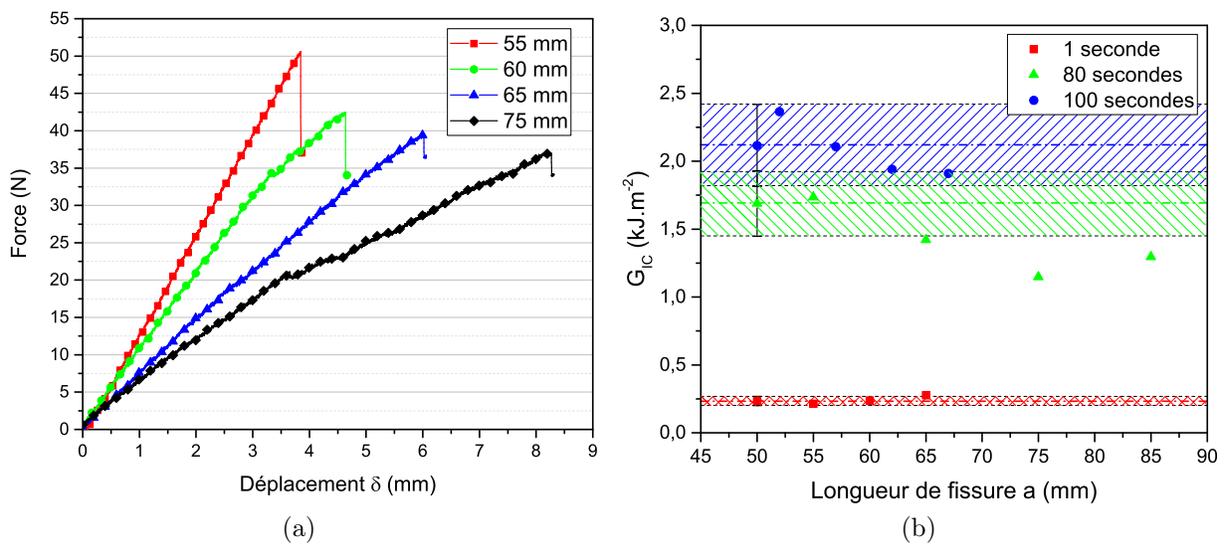


FIGURE III.26 – (a) Courbe force - déplacement d'un essai DCB incrémental correspondant à un assemblage soudé à 380°C pendant 1 seconde. La légende indique la longueur de fissure déterminée à partir de la position de la bride. (b) Évolution du taux de restitution d'énergie critique en fonction de la longueur de fissure. Les éprouvettes ont été soudées à 380°C pendant trois temps de contact différents. Les pointillés correspondent à la valeur d'initiation de  $G_{IC}$  et le domaine hachuré à l'erreur de mesure de 15% déterminée à partir des essais DCB classiques.

Cet essai se révèle particulièrement utile pour les éprouvettes soudées à des temps très courts en raison de la faible énergie d'adhésion et de son hétérogénéité le long de la longueur totale soudée. En pratique, cet essai incrémental n'a été utilisé que pour ces situations de faibles adhésions.

L'erreur de mesure de 15% est appliquée au premier point des essais DCB incrémentaux puisqu'il s'agit également d'une valeur d'amorçage de fissure. Sur la Figure III.26b, le domaine hachuré correspond à cette erreur de mesure et la ligne en pointillée à  $G_{IC,amorce}$ . De façon générale, les valeurs de  $G_{IC}$  obtenues à partir des essais DCB incrémentaux sont comprises dans l'erreur de mesure validant ainsi l'utilisation de la valeur d'amorçage pour le calcul de  $G_{IC}$ .

### III.5.4 Premiers résultats de suivi de fissure in-situ

Les préconisations de la norme ASTM D55-28 [98] sur la détermination de l'énergie d'adhésion dans le cas de composites renforcés en fibres unidirectionnelles indiquent que le calcul de  $G_{IC}$  doit se faire à l'aide d'une mesure de la longueur de fissure. Pour cela il est indiqué que le positionnement de la pointe de fissure doit se faire à l'aide d'un microscope mobile permettant de localiser la pointe de fissure avec une précision de 0.5 mm. Dans la pratique, ce type de dispositif est difficile à mettre en place. C'est pourquoi, dans le cadre de cette étude, des essais de suivi de propagation de fissure ont été initiés à l'aide d'une méthode d'analyse d'image. Cette méthode nécessite une mise en place et un post-traitement des données présenté en Annexe A avec les premiers résultats associés.

## III.6 Conclusion partielle

Au cours de ce chapitre, un nouveau banc expérimental de soudage a été développé permettant de souder des substrats composites en conditions isothermes à haute température et permettant d'atteindre des temps de soudage courts, jusqu'à 1 seconde (dispositif TACOMA). De fait, un protocole expérimental a été développé et mis en place allant de la fabrication des éprouvettes normées, à leur soudage et jusqu'à la sollicitation mécanique de l'interface et la quantification de la qualité de l'adhésion.

Les essais avec éprouvettes instrumentées en thermocouples ont permis de valider l'homogénéité thermique du banc qui est largement améliorée grâce à l'ajout de deux plaques latérales de chaque côté du dispositif permettant de confiner la cavité des échanges convectifs avec l'air environnant. Les vitesses caractéristiques de l'essai de soudage ont pu être déterminées : à puissance maximale, le moule chauffe à 80 K/min ; la vitesse de refroidissement du moule lors de la trempe est de 20 K/s alors que celle à l'interface soudée des échantillons est d'environ 12 K/s permettant ainsi de réaliser des essais dits "arrêtés" puisque la température chute rapidement sous la  $T_g$  où la diffusion des chaînes à l'interface est réduite. De plus, au vu des cinétiques de cristallisation identifiées dans le chapitre précédent, de telles vitesses de refroidissement permettent de tremper les échantillons en fin de cycle de soudage. Des simulations devront être faites a posteriori pour voir l'impact du temps de refroidissement sur les résultats.

Un modèle thermique du dispositif de soudage a été développé sous COMSOL MULTIPHYSICS. L'essai préliminaire a montré que la température du cuivre au niveau de l'échantillon était homogène permettant de modéliser uniquement l'échantillon en appliquant une condition de Fourier via une résistance thermique de contact RTC sur la surface en contact avec le moule. Les résultats en terme de températures ont validé la présence d'effets de bord dans la largeur des échantillons qui sont expliqués par le contact entre les bords de l'échantillon et le moule en cuivre. Ces effets de bords induisent ainsi une variation spatiale du degré de cicatrisation qui par ailleurs continue d'augmenter au début du refroidissement en raison du temps de diffusion dans l'échantillon et du temps nécessaire avant d'atteindre la  $T_g$ .

Les essais préliminaires sur le dispositif TACOMA ont montré que le matériau se déconsolide lors de la phase de chauffage au cours de laquelle aucune pression n'est appliquée. Il est alors nécessaire d'appliquer une pression minimale afin de reconsolider le matériau qui n'a pas été trouvée.

Enfin, le protocole de caractérisation mécanique de l'interface par essai d'ouverture en mode I a été développé. La propagation de fissure montre un comportement instable. Le taux de restitution d'énergie critique a alors été calculé à l'amorce de la fissure. Cependant, des essais DCB incrémentés ont permis de déterminer le  $G_{IC,propagation}$  pour différentes longueurs de fissure au cours d'un essai et ont montré que la valeur d'amorçage  $G_{IC,amorçage}$  était représentative de l'adhésion des échantillons. Des essais préliminaires ont montré des perspectives intéressantes pour le suivi de la fissure au cours de l'essai par une méthode d'analyse d'image.



# Chapitre IV

## Caractérisation expérimentale thermo-cinétique de l'adhésion en conditions isothermes

### Sommaire

---

IV.1	Identification de la cinétique de cicatrisation du composite . . . . .	<b>141</b>
IV.1.1	Protocole et matrice d'essais . . . . .	141
IV.1.2	Évolution expérimentale de l'adhésion en conditions isothermes .	142
IV.1.3	Identification de la cinétique de cicatrisation . . . . .	148
IV.2	Corrélation entre adhésion et rhéologie . . . . .	<b>149</b>
IV.2.1	Rhéologie oscillatoire du polymère . . . . .	151
IV.2.2	Caractérisation des temps de relaxation rhéologique du polymère	153
IV.2.3	Essai de vieillissement thermique du composite . . . . .	159
IV.2.4	Conclusions - Impact du vieillissement sur l'adhésion . . . . .	162
IV.3	Effets de la pression de contact lors du soudage . . . . .	<b>162</b>
IV.3.1	Influence de la pression sur l'établissement du contact intime . . .	163
IV.3.2	Influence de la pression sur la cinétique de cicatrisation . . . . .	164
IV.3.3	Identification du temps d'établissement du contact intime . . . . .	165
IV.4	Impact de la cristallisation sur la cinétique de cicatrisation . . . . .	<b>168</b>
IV.4.1	Essais de soudage en surfusion - Protocole expérimental . . . . .	168
IV.4.2	Résultats en termes d'adhésion . . . . .	169
IV.4.3	Caractérisation de la cristallinité des échantillons . . . . .	172
IV.4.4	Conclusions - Impact de la cristallisation sur le procédé de soudage	177
IV.5	Conclusion partielle . . . . .	<b>178</b>

---

L'objectif de ce chapitre est de caractériser le développement de l'adhésion en conditions isothermes et maîtrisées à l'interface de deux substrats composites PEKK-Carbone hautes performances à l'aide du dispositif expérimental de soudage TACOMA présenté précédemment.

Dans un premier temps, en section IV.1 la cinétique de cicatrisation sera identifiée à partir de l'analyse des interfaces soudées. Il apparaîtra que l'étape de consolidation sous autoclave influence de façon non négligeable la soudabilité du matériau. Cet aspect sera corrélé à une caractérisation rhéologique de la matrice en section IV.2 permettant de prédire les temps de cicatrisation du composite à partir des temps de relaxation rhéologiques.

La pression appliquée lors du procédé de soudage détermine le mécanisme limitant du développement de l'adhésion, à savoir soit l'établissement du contact intime, soit la cicatrisation de l'interface. La section IV.3 s'intéresse plus particulièrement à l'influence de la pression et sera étudiée à température constante. Une méthodologie permettant l'identification du temps d'établissement du contact intime est alors proposée.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre (section IV.4) est consacrée à l'étude du couplage entre la cicatrisation et la cristallisation et son influence lors du procédé de soudage.

---

## IV.1 Identification de la cinétique de cicatrisation du composite

### IV.1.1 Protocole et matrice d'essais

Des essais de soudage ont été réalisés sur le dispositif TACOMA selon le protocole décrit dans le chapitre III et rappelé en Figure IV.1b. Les essais ont été effectués pour trois isothermes (355, 370 et 380°C) choisies de façon à se trouver dans le domaine du fondu de la matrice (Figure IV.1a), c'est-à-dire que la durée de l'homogénéisation en température est suffisamment longue pour permettre à la totalité des cristaux de fondre. La pression de contact est constante pour tous les essais et est égale à 3,2 bars et le temps de contact a été varié de 1 seconde à 1 heure. L'objectif étant de déterminer la cinétique de cicatrisation du matériau, au moins trois essais de répétabilité ont été effectués pour chaque condition afin de valider les résultats. Ce fut le cas pour les essais à 380°C et 355°C. Les essais à 370°C sont destinés à confirmer la cinétique identifiée et ont été réalisés avec moins de points expérimentaux. La matrice d'essais suivie lors de cette première étude est détaillée dans le Tableau IV.1. Chaque assemblage a ensuite été caractérisé par essai DCB afin de déterminer le taux de restitution d'énergie critique en mode I à l'amorce de fissure  $G_{IC,amorce}$  selon le protocole présenté dans le chapitre III :

$$G_{IC,amorce} = \frac{3P\delta}{2ba_0} \quad (IV.1)$$

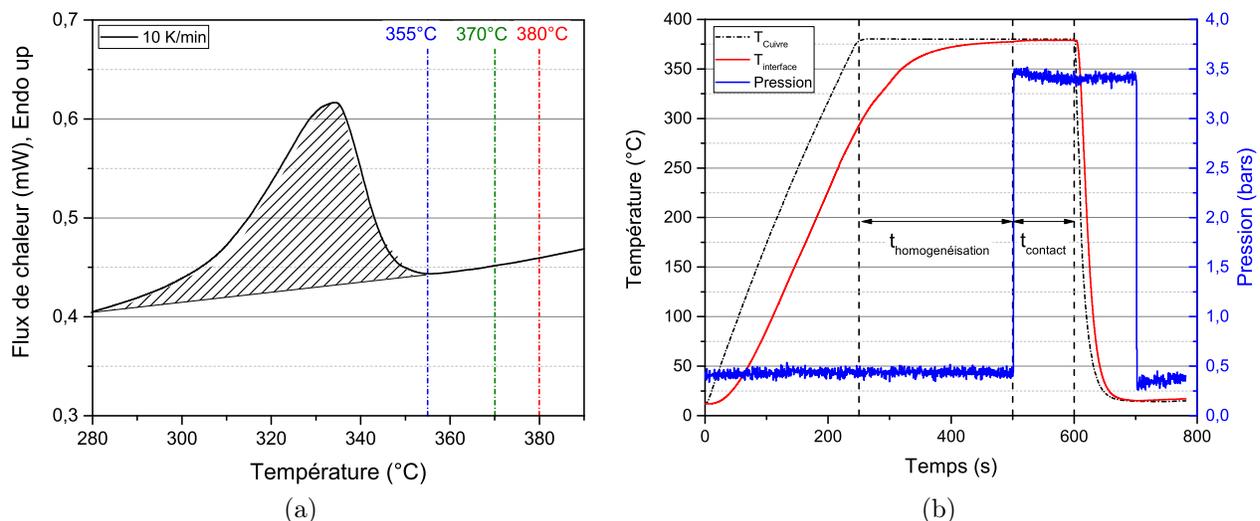


FIGURE IV.1 – (a) Courbe de chauffe DSC de la matrice PEKK-Carbone. Les températures choisies pour les essais se situent dans le domaine du fondu de la matrice. (b) Protocole expérimental de soudage isotherme.

Tableau IV.1 – Matrice d’essais pour l’identification de la cinétique de cicatrisation. Le nombre de répétitions est indiqué pour chaque conditions de soudage (température et temps de soudage)

$t_{contact}$ (s)	Température (°C)		
	355	370	380
1	3	/	3
5	4	/	3
20	3	/	3
50	3	1	3
80	3	1	4
100	3	2	8
125	/	/	4
150	/	/	3
175	/	/	3
200	3	1	4
250	3	/	/
300	3	/	/
350	1	/	/
500	2	/	1
3600	/	/	1
Total	76 essais de soudage		

## IV.1.2 Évolution expérimentale de l’adhésion en conditions isothermes

L’évolution expérimentale du taux de restitution d’énergie en mode I en amorce de fissure pour les différentes températures est présentée en Figure IV.2a en fonction de la racine carrée du temps de contact. L’évolution de  $G_{IC,amorce}$  est majoritairement linéaire comme prédit par le modèle de cicatrisation (Équation IV.2) jusqu’à une valeur légèrement supérieure à  $2 \text{ kJ.m}^{-2}$ . En revanche, pour les temps plus longs, les résultats sont bien plus dispersés.

$$D_h = \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \left( \frac{G_{IC}}{G_{IC,\infty}} \right)^{1/2} \propto \left( \frac{t}{t_{w,\infty}} \right)^{1/4} \quad (\text{IV.2})$$

### IV.1.2.1 Identification des différents régimes d’adhésion

Puisque les valeurs de  $G_{IC}$  sont tracées en fonction de la racine du temps de contact sur la Figure IV.2a, il est difficile d’observer clairement le comportement du matériau aux temps courts. Le taux de restitution d’énergie a également été tracé en fonction du temps de contact en échelle semi-logarithmique en Figure IV.2b afin d’espacer les points et mettre en évidence les différents phénomènes.

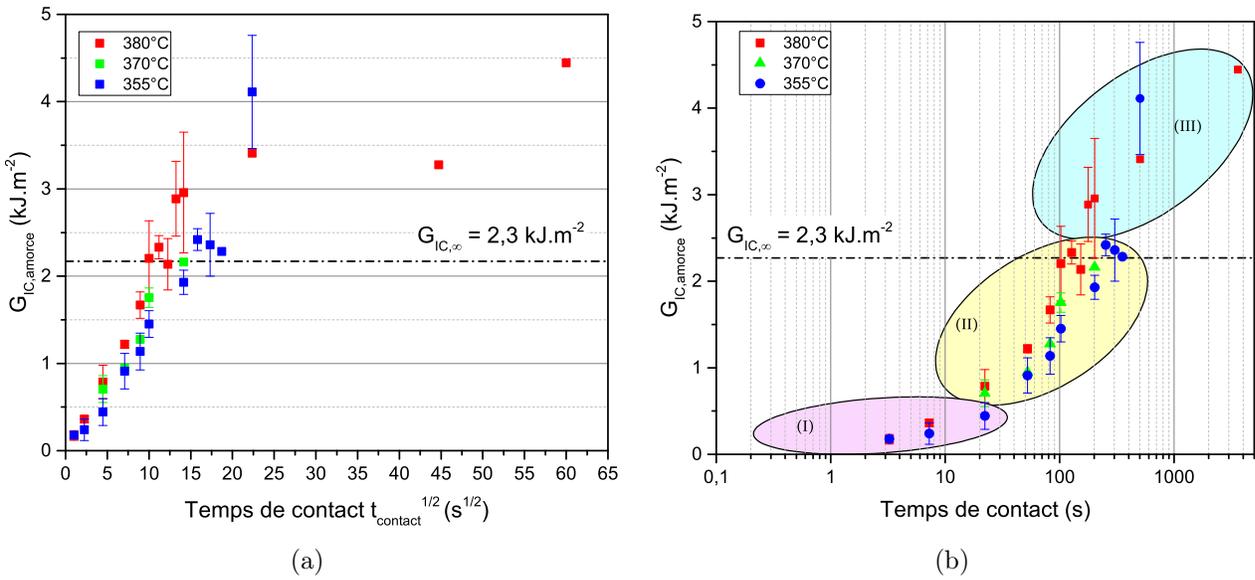


FIGURE IV.2 – Évolution du taux de restitution d'énergie critique (a) en fonction de la racine du temps de contact et (b) en fonction du temps de contact en échelle semi-logarithmique pour les trois températures isothermes de soudage. La ligne en pointillés représente la valeur de  $G_{IC,\infty}$

Trois régimes distincts sont alors observés sur la Figure IV.2b. Le passage du régime I au régime II se caractérise par une inflexion de la courbe et le passage entre le régime II et le régime III par une perte de linéarité et une augmentation de la dispersion des résultats. Chacun de ces régimes peut alors être associé à un phénomène différent du développement de l'adhésion à l'interface des substrats composites.

### Régime I : Couplage contact intime - cicatrisation

Le premier régime (I) apparaît pour les temps courts de soudage, et donc les faibles adhésions. Il est caractérisé par une évolution très lente de l'énergie d'adhésion en fonction du temps. Ce régime semble correspondre à un couplage entre l'établissement du contact intime et la cicatrisation aux points de contact. Les observations microscopiques de l'interface soudée (Figure IV.3) montrent que l'interface est encore visible après soudage ainsi que la présence de zones non soudées. Concrètement, dès lors qu'un point de contact est créé entre les deux substrats, les chaînes commencent à inter-diffuser en ce point, développant ainsi une certaine énergie d'adhésion. Ce régime est également caractéristique d'une adhésion hétérogène puisque seuls des points correspondants à la rugosité sont en contact. Ceci est mis en évidence sur les clichés MEB des surfaces de rupture en Figure IV.3 où les points en contact sont caractérisés par les zones de déformation plastique due à l'arrachement du polymère. Au contraire, les zones non en contact sont caractérisées par un aspect lisse. C'est pour ce régime, où la résistance à la rupture est faible, que la caractérisation mécanique par essais incrémentaux présentés au chapitre III est particulièrement utile.

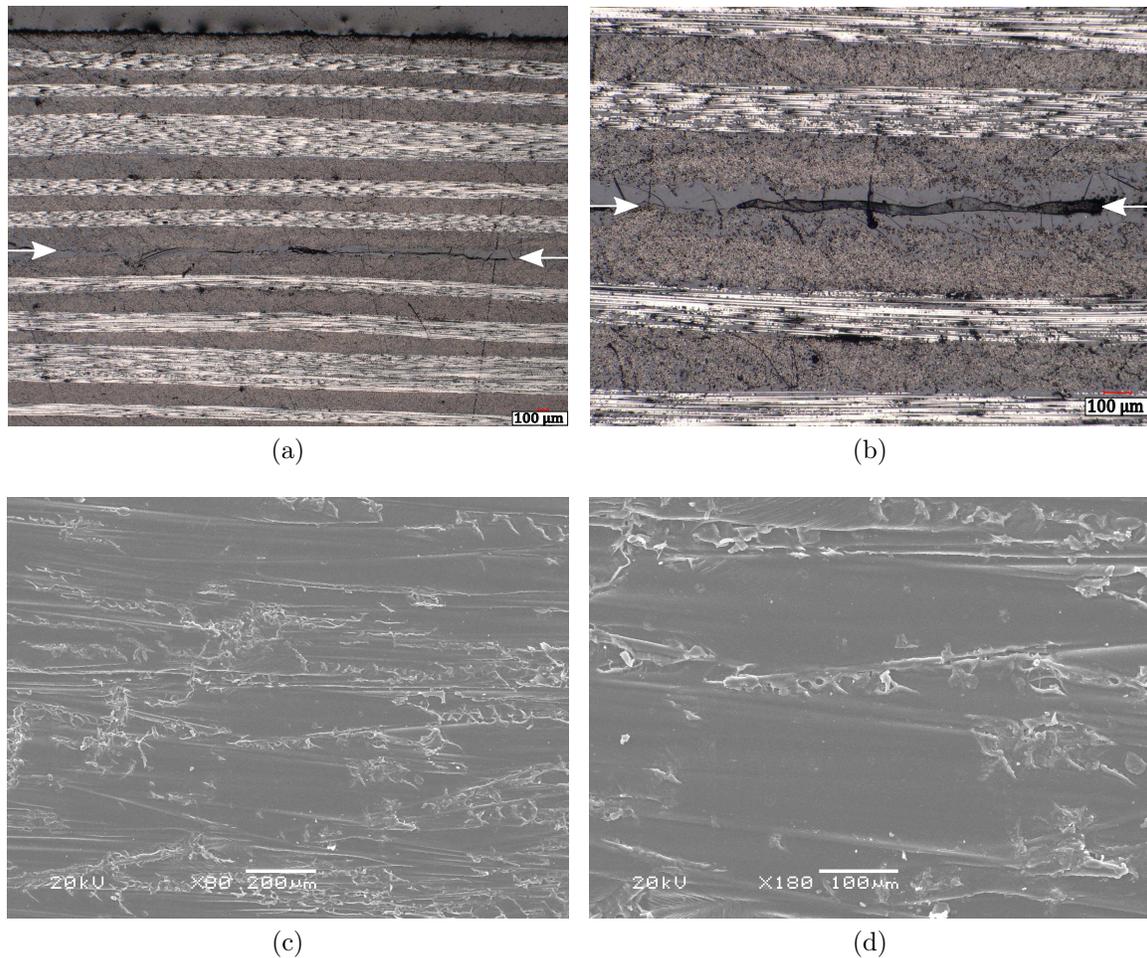


FIGURE IV.3 – **Régime I d'adhésion** (a,b) Observations microscopiques de l'interface d'un échantillon soudé à 380°C à 3,2 bars pendant 5 secondes, les flèches indiquent l'interface soudée. (c,d) Clichés MEB du faciès de rupture après essai DCB d'un échantillon soudé pendant 1 seconde.

### Régime II : Cicatrisation pure

Le second régime (II) est caractéristique du phénomène de cicatrisation, *i.e.* de l'interdiffusion des chaînes entre les deux éprouvettes, avec une évolution linéaire de  $G_{IC}$  en fonction de la racine carrée du temps (Figure IV.2a). Dans ce régime, le contact intime est complètement établi comme montré sur les coupes microscopiques des interfaces soudées en Figure IV.4 où les interfaces originelles ne sont plus présentes ayant laissé place à une interface homogène enrichie en matrice. L'évolution de l'énergie d'adhésion est alors seulement due à la cicatrisation et correspond à la construction progressive de la résistance mécanique de l'interface. Le taux de restitution d'énergie critique semble atteindre un plateau à la fin de ce régime, ce qui est particulièrement mis en évidence lorsque  $G_{IC}$  est tracé en fonction de la racine carrée du temps. Au cours de ce régime, la rupture interfaciale peut être considérée comme cohésive au sein de l'interface riche en matrice. Ceci correspondrait à de l'autohésion polymère-polymère caractérisée par la présence de fortes déformations plastiques à l'interface sur les faciès de rupture en Figure IV.4.

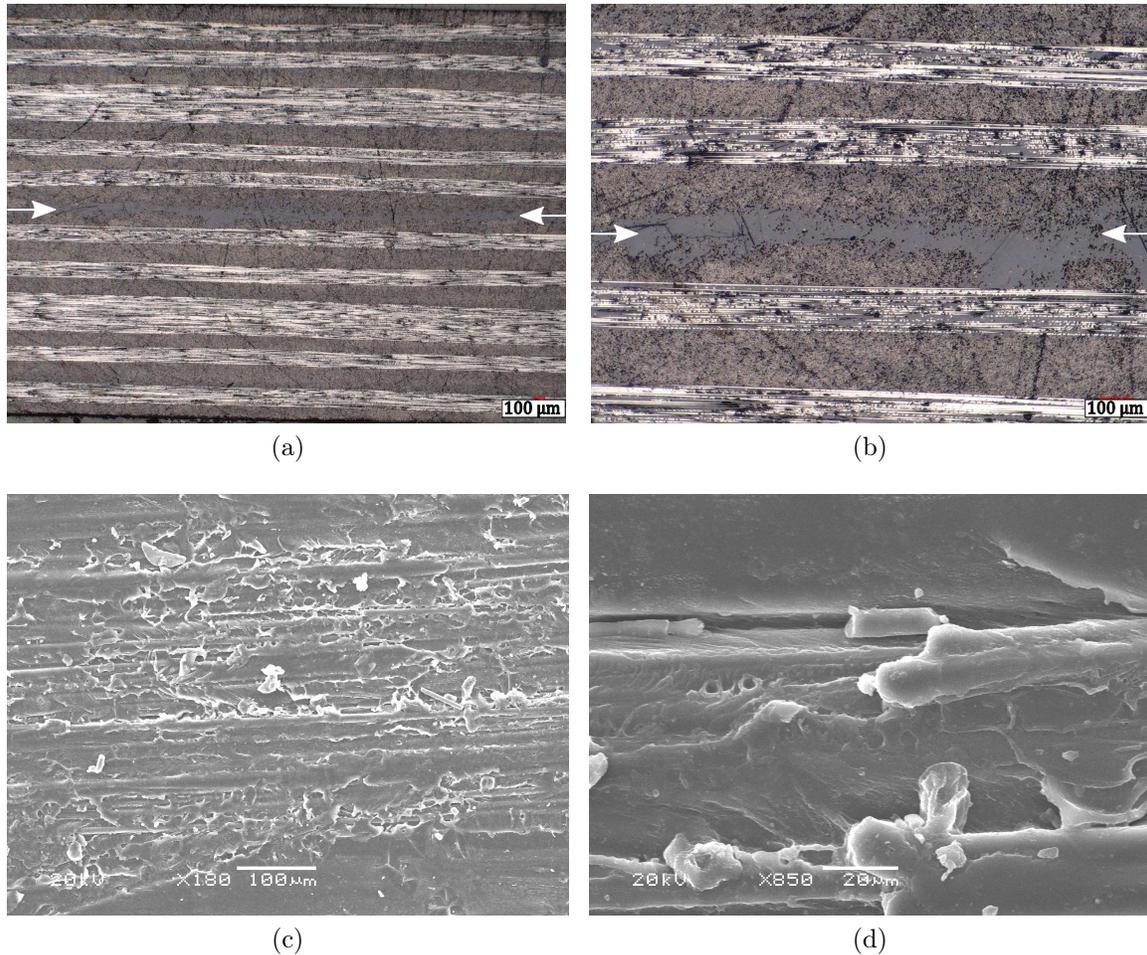


FIGURE IV.4 – **Régime II d'adhésion** (a,b) Observations microscopiques de l'interface d'un échantillon soudé à 380°C à 3,2 bars pendant 100 secondes, les flèches indiquent l'interface soudée. (c,d) Clichés MEB du faciès de rupture après essai DCB soudée pendant 50 secondes.

### Régime III : Phénomènes annexes

Le troisième régime, ou régime terminal, est caractérisé par un changement de pente dans l'augmentation de l'énergie d'adhésion en fonction du temps. Il pourrait être caractéristique de l'apparition de nouveaux phénomènes dans le mécanisme d'adhésion. Ces phénomènes pourraient être des mouvements différentiels et de ségrégation de la matrice thermoplastique combinés à des mouvements de fibres, qui peuvent éventuellement traverser l'interface. Dans ce cas, les observations microscopiques des interfaces (Figure IV.5) montrent que la couche de matrice présente à l'interface soudée est réduite par rapport au régime II. Cela conduit alors à une importante disparité dans les résultats et un accroissement de la résistance mécanique de l'assemblage mais qui ne semble pas associé au phénomène d'autohésion. D'un point de vue pratique, plus les éprouvettes sont mises sous pression pendant longtemps, plus la matrice flue vers les bords de l'échantillon et les interstices présents dans le dispositif de soudage et plus les fibres sont susceptibles de traverser l'interface. Le pontage de fibres à l'interface a déjà été observé dans la littérature [175, 176] mais comme précisé par Sacchetti [177],

ces études se basaient sur des techniques de consolidation classiques telles que la presse ou l'autoclave caractérisées par des temps sous pression à haute température longs laissant alors le temps aux fibres de traverser l'interface. Dans le cas du soudage, pour des temps de contact courts, le pontage de fibres devrait être réduit surtout du fait de la présence d'une couche de matrice pure à l'interface. Dans notre cas, le pontage de fibres observé peut être corrélé avec celui observé lors d'une consolidation autoclave puisqu'il n'est observé que pour les temps longs. Ceci valide alors que les énergies d'adhésion correspondantes sont caractéristiques d'un troisième régime où la cicatrisation est déjà complète. Le troisième régime, même s'il conduit à des valeurs d'adhésion supérieures, n'est pas nécessairement souhaitable industriellement pour la santé matière puisqu'il implique des modifications sensibles du réseau fibreux. Dans l'étude que nous avons menée ensuite, ce troisième régime n'a pas été considéré pertinent.

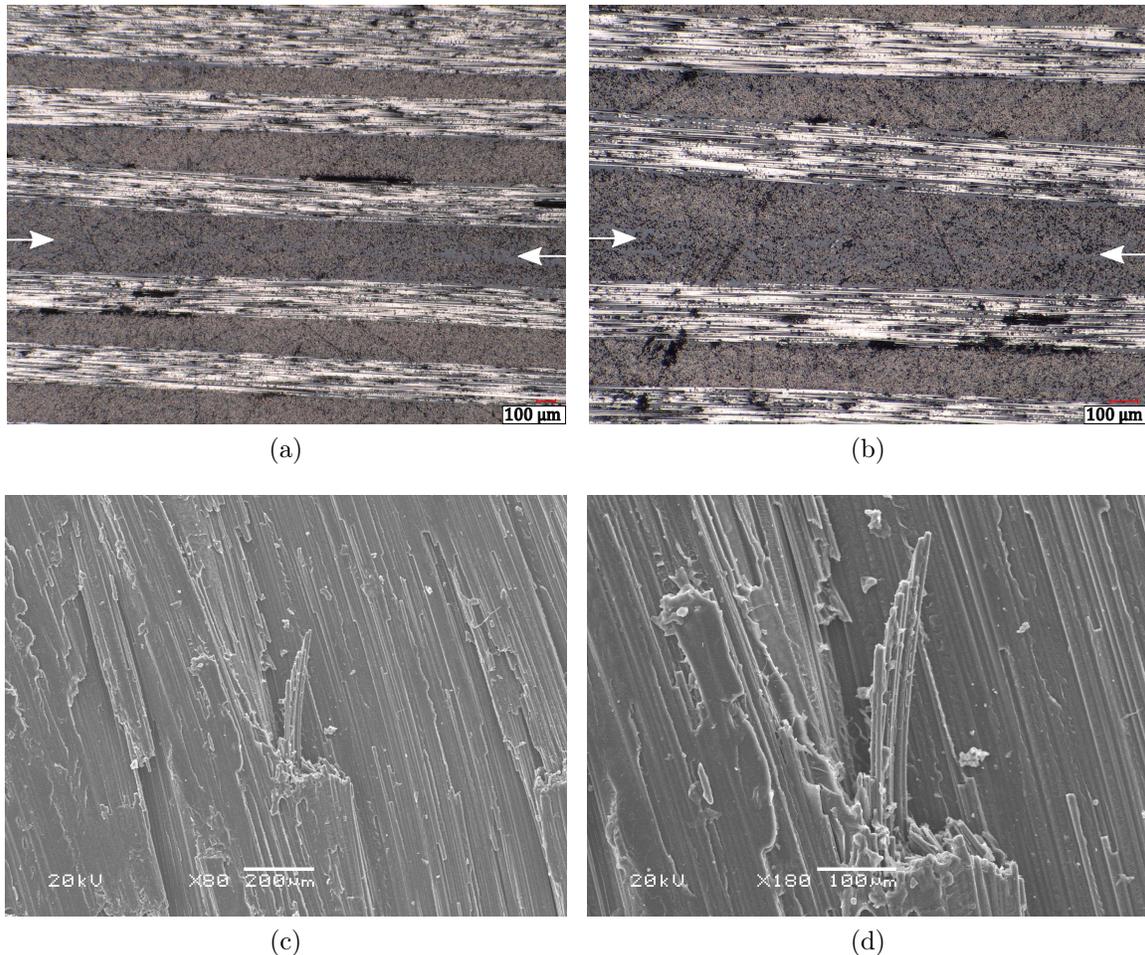


FIGURE IV.5 – **Régime III d'adhésion** (a,b) Observations microscopiques de l'interface d'un échantillon soudé à 380°C à 3,2 bars pendant 1000 secondes, les flèches indiquent l'interface soudée. (c,d) Clichés MEB du faciès de rupture après essai DCB soudée pendant 3600 secondes.

### IV.1.2.2 Identification de $G_{IC,\infty}$

Afin d'identifier la cinétique de cicatrisation nous allons utiliser les données issues du régime II présentées précédemment. Pour cela le degré de cicatrisation  $D_h$  est calculé selon l'Équation IV.2. Graphiquement le taux de restitution d'énergie critique en mode I maximal  $G_{IC,\infty}$  est déterminé au niveau de la transition entre le régime II et le régime III. En effet, sur la Figure IV.2, les valeurs de  $G_{IC}$  atteignent un "plateau" en fin de régime II. Ceci signifie alors que la cicatrisation est atteinte pour une valeur de  $G_{IC,\infty}$  égale à  $2,3 \pm 0,1 \text{ kJ.m}^{-1}$ . Cette valeur peut sembler importante par rapport aux données issues de la littérature pour des polymères et composites hautes performances PAEK-Carbone [155, 178]. Mais ceci peut être expliqué par les vitesses de refroidissement importantes imposées lors des essais de soudage sur TACOMA. A de telles vitesses, la matrice reste amorphe [75] impliquant une ductilité plus importante en pointe de fissure [177] et donc une ténacité plus importante. Des valeurs similaires ont été obtenues par Sacchetti [179] pour du PEEK-Carbone avec des épaisseurs de matrice pure interfaciale importante. L'influence de la cristallinité sur l'adhésion sera étudiée en détail en section IV.4.

### IV.1.2.3 Validation expérimentale de la valeur de $G_{IC,\infty}$

Afin de valider la valeur de  $G_{IC,\infty}$  identifiée graphiquement, des essais complémentaires ont été réalisés. Pour cela, 24 plis  $[0^\circ/90^\circ]$  ont été empilés manuellement en insérant 2 films de PEKK pur de  $50 \mu\text{m}$  au milieu afin de reconstituer 2 échantillons de 12 plis. Cet empilement a été consolidé sous autoclave à  $380^\circ\text{C}$  sous 5 bars afin d'obtenir une interface complètement cicatrisée. Avant consolidation un film de polyimide d'épaisseur  $50 \mu\text{m}$  a été placé entre les deux films de PEKK afin d'empêcher l'adhésion et amorcer la fissure lors de la caractérisation mécanique. L'épaisseur du film polyimide utilisé étant plus importante que celle du film aluminium utilisé lors des essais de soudage, cela peut se traduire par une augmentation de la zone de déformation plastique en pointe de fissure. Les éprouvettes ont ensuite été découpées par découpe jet d'eau. Pour la caractérisation mécanique de l'assemblage, des patins de chargement ont été usinés puis collés sur les échantillons à l'aide d'une colle méthacrylate. Ces essais sont référencés "Consolidation Autoclave" par la suite. Les résultats en termes de  $G_{IC,\infty}$  donnent une valeur de  $1,86 \pm 0,32 \text{ kJ.m}^{-2}$ . Les valeurs sont légèrement inférieures à celles identifiées lors du soudage probablement en raison des faibles vitesses de refroidissement qui induisent une cristallisation des assemblages. La question de l'influence de la cristallisation sera discutée en section IV.4.

D'autre part, des essais de soudage complémentaires sur TACOMA ont été réalisés. Cette fois, la pression a été appliquée avant de commencer le chauffage du moule de façon à éviter la déconsolidation pendant la phase de chauffage. Ce type d'essai est référencé "Consolidation TACOMA". Ainsi, l'adhésion commencera sur la phase de chauffe puis continuera pendant l'isotherme. Ceci permet alors de "reproduire" des conditions autoclave mais à des temps plus courts tout en s'affranchissant de la cristallisation grâce aux vitesses de refroidissement importantes. Les échantillons ont été chauffés jusqu'à  $380^\circ\text{C}$  avec une isotherme pendant 100 secondes sous 3 bars et 5 essais de répétabilité ont été réalisés. Une valeur de  $G_{IC,\infty}$  de  $2,20 \pm 0,32 \text{ kJ.m}^{-2}$  est obtenue validant ainsi la valeur obtenue graphiquement précédemment.

Tableau IV.2 – Bilan des différentes valeurs de  $G_{IC,\infty}$  identifiées

Type d'essai	Soudage TACOMA	Consolidation TACOMA	Consolidation Autoclave
$G_{IC,\infty}$ (kJ.m <sup>-2</sup> )	2,3 ± 0,1	2,20 ± 0,32	1,86 ± 0,32

### IV.1.3 Identification de la cinétique de cicatrisation

A partir de la valeur de  $G_{IC,\infty} = 2,3 \text{ kJ.m}^{-2}$ , il est possible de calculer le degré de cicatrisation de l'interface (Équation IV.2, page 142). Ce degré quantifie alors l'avancement de la cicatrisation de l'interface et est égal à 1 lorsque les propriétés mécaniques de l'interface sont celles du matériau originel.

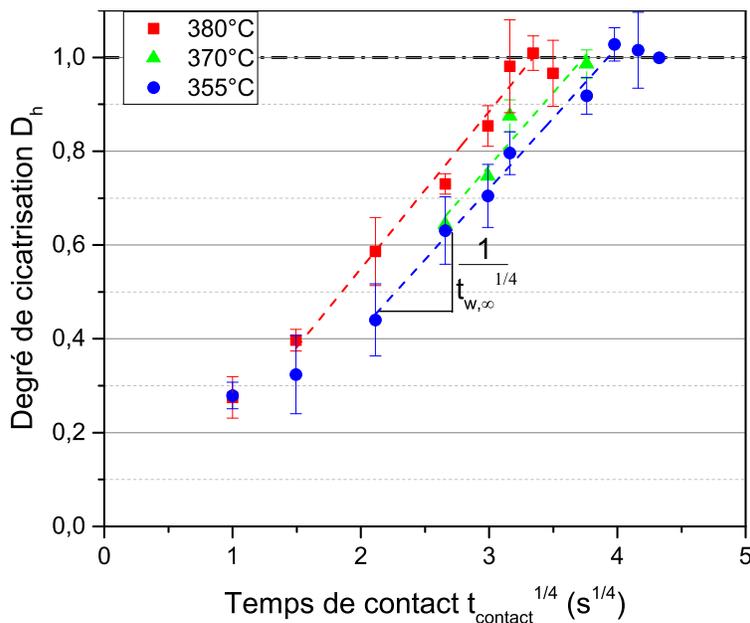


FIGURE IV.6 – Évolution du degré de cicatrisation en fonction de la racine quatrième du temps

Le degré de cicatrisation est tracé en fonction de la racine quatrième du temps de contact en Figure IV.6. On retrouve les deux premiers régimes d'adhésion précédents où la partie linéaire correspond uniquement à la cicatrisation. A partir de la Figure IV.6 et de l'Équation IV.2 la pente du régime linéaire de cicatrisation pure où  $D_h$  est proportionnel à  $t^{1/4}$  donne directement le temps de soudage  $t_{w,\infty}$ . Les valeurs de  $t_{w,\infty}$  pour les trois températures isothermes sont reportées dans le Tableau IV.3.

Les temps identifiés diminuent avec la température de soudage indiquant que plus la température est basse, plus la cicatrisation de l'interface sera lente. Les temps de soudage  $t_{w,\infty}$  sont tracés en fonction de l'inverse de la température en Figure IV.7. Cela permet d'identifier une

Tableau IV.3 – Temps de soudage identifiés pour les trois isothermes

Température (°C)	355	370	380
Temps de soudage (s)	121	104	79

cinétique de cicatrisation thermo-dépendante de type Arrhénius :

$$t_{w,\infty}(T) = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV.3})$$

où  $A = 3,01 \cdot 10^{-3}$  s est le facteur pré-exponentiel,  $E_a = 55,5$  kJ.mol<sup>-1</sup> est l'énergie d'activation identifiée à partir de la pente de la droite et  $R$  la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

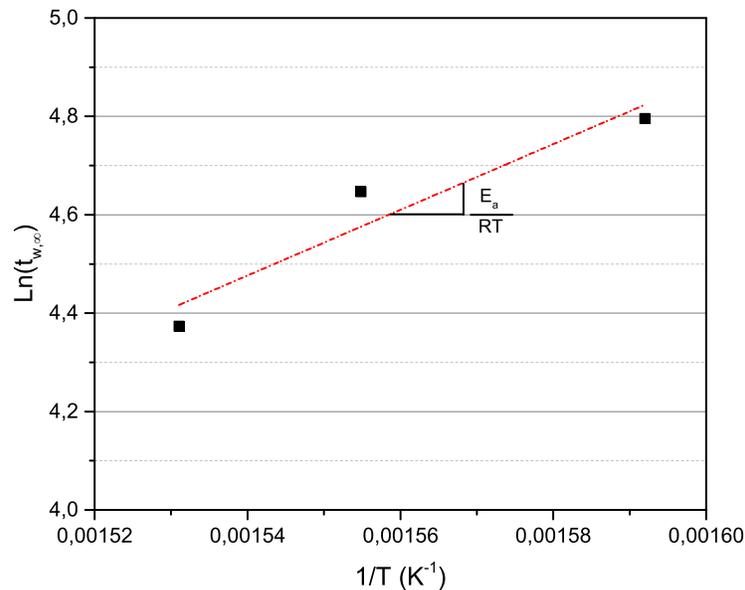


FIGURE IV.7 – Évolution des temps de soudage identifiés en fonction de l'inverse de la température. Détermination des paramètres de la cinétique de cicatrisation

## IV.2 Corrélation entre adhésion et rhéologie

Le temps de soudage défini dans la section IV.1 peut, selon la théorie, être corrélé au temps de reptation  $t_{rep}$  du polymère qui a été défini dans le chapitre I comme étant le temps nécessaire à une chaîne pour s'extirper entièrement de son tube original selon la théorie de la reptation de De Gennes [35]. Comme décrit dans le chapitre I, le comportement viscoélastique des polymères fondus est caractérisé par rhéométrie dynamique à partir du modèle de Maxwell. Ce modèle permet de déterminer une distribution des temps de relaxation du matériau dont le temps le plus longs correspond aux mouvements des chaînes les plus longues. C'est généralement ce temps de relaxation le plus long qui est étudié puisqu'il permet d'être certain que la totalité des chaînes ait bien diffusé. Le temps de relaxation terminal est alors

identifié soit par le croisement des courbes des modules  $G'$  et  $G''$ , soit à partir du croisement des pentes des courbes  $G'$  et  $G''$  correspondant au temps de relaxation le plus long. D'autres méthodes permettent de déterminer ce temps de relaxation à partir d'essais rhéologiques comme présenté en Figure I.11 (page 21) dans le chapitre I.

L'objectif de cette section est de caractériser le comportement viscoélastique de la matrice polymère PEKK 7002 afin d'en déterminer les temps de relaxation. Ainsi, les caractérisations rhéologiques issues des travaux sur du PEEK [155, 178] montrent des temps de relaxation de l'ordre de la seconde pour un matériau dit "frais", c'est-à-dire qui n'a pas subi de cycle thermique significatif avant caractérisation. Les résultats de la section IV.1 ont montré des temps de soudage, assimilables aux temps de relaxation/reptation, très élevés par rapport aux résultats issus de la littérature sur les matrices hautes performances seules pour lesquelles les temps sont de l'ordre de la seconde.

Ce temps de soudage élevé pourrait être expliqué par une dégradation de la matrice. En effet, le composite d'étude a été consolidé en autoclave à 380°C pendant environ 90 minutes (Figure II.4, page 75) et la littérature a déjà mis en évidence une évolution macromoléculaire du PEKK à hautes températures [159]. Il apparaît alors nécessaire de caractériser par essais rhéologiques l'évolution des temps de relaxation lors du vieillissement afin d'établir une corrélation entre les temps rhéologiques et les temps d'adhésion précédemment identifiés. La question est : est-il possible de prédire les temps de soudage du composite à partir de la caractérisation rhéologique des temps de relaxation de la matrice et en fonction de son histoire thermique ?

Cette section est divisée en plusieurs parties :

- La première partie concernera l'étude rhéologique oscillatoire du polymère tout d'abord afin de déterminer son domaine de viscoélasticité linéaire puis d'étudier l'effet de la température et du vieillissement sur les propriétés rhéologiques du polymère, à savoir les modules de conservation  $G'$ , de perte  $G''$  et la viscosité  $\eta$ .
- Dans une seconde partie, la caractérisation des temps de relaxation à partir d'essais de balayage en fréquence suivis d'essais de fluage-recouvrement afin d'obtenir l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  sur une large gamme de fréquences. Un protocole spécifique est développé afin de répéter cet essai au cours du temps sur un même échantillon et étudier l'évolution des temps de relaxation en fonction du temps de vieillissement.
- Une troisième partie sera dédiée à des essais de vieillissement supplémentaires sur le stratifié composite et la caractérisation expérimentale correspondant en soudage afin de valider l'impact du vieillissement sur l'adhésion.
- Une quatrième partie permettra alors de comparer les temps de relaxation rhéologiques aux temps de soudage identifiés en sous-section IV.1.3.
- Enfin, la dernière partie mettra en perspectives les résultats et les conséquences de l'histoire subie par le composite lors de sa consolidation sur le processus de soudage.

La campagne expérimentale de caractérisation rhéologique a été réalisée par Thomas Cender [10] lors de son post-doctorat au LTeN dans le cadre du projet SIDEFFECT porté par l'IRT Jules Verne.

## IV.2.1 Rhéologie oscillatoire du polymère

### IV.2.1.1 Préparation des échantillons

L'étude rhéologique a été réalisée sur la matrice PEKK 7002 à l'aide d'un rhéomètre Haake Mars III à contrainte imposée en conditions thermiques isothermes et sous atmosphère inerte via un flux d'azote afin d'éviter tout phénomène de dégradation par oxydation. Une géométrie plan-plan a été utilisée avec des plateaux aluminium de 35 mm de diamètre et un entrefer de 1 mm.

Des échantillons de diamètre 25 mm et épaisseur 2 mm ont été mis en forme à partir de granulés de PEKK 7002. Ces granulés ont été placés dans un moule sous presse puis chauffés à 350°C pendant 5 minutes afin de s'assurer que l'histoire thermique soit effacée et que l'intégralité de la matrice soit fondue. Une pression de 20 bars a ensuite été appliquée avant refroidissement. Ce cycle de mise en forme est un cycle court permettant d'éviter la dégradation du matériau avant les essais rhéologiques. Après mise en forme, il a été vérifié que les échantillons ne présentaient pas de porosité.

### IV.2.1.2 Domaine de viscoélasticité linéaire

Le matériau étant de nature viscoélastique, il est nécessaire de réaliser tous les essais dans le domaine viscoélastique linéaire. Ce domaine est classiquement caractérisé par une non-dépendance des propriétés (modules de conservation  $G'$ , de perte  $G''$  ou viscosité  $\eta$ ) à l'amplitude de déformation. Une fois passé le domaine linéaire, les propriétés rhéologiques diminuent avec l'amplitude de déformation. Dans notre cas, la détermination de ce domaine a été réalisée à une température constante de 380°C et des fréquences angulaires de 10 et 100 rad.s<sup>-1</sup> tout en augmentant progressivement l'amplitude de déformation. L'évolution de la viscosité complexe en fonction de la déformation est présentée en Figure IV.8. Le domaine linéaire s'étend alors jusqu'à une amplitude de déformation de 20% à 100 rad.s<sup>-1</sup> et 40% à 10 rad.s<sup>-1</sup>. Pour la suite de la caractérisation rhéologique, l'amplitude de déformation a été fixée  $\gamma = 1\%$ .

### IV.2.1.3 Effet du vieillissement sur les propriétés rhéologiques

L'étude du vieillissement thermique de la matrice PEKK 7002 a été réalisée à l'aide d'essais dynamiques pour différentes isothermes (360, 380, 400 et 420°C) à fréquence angulaire et amplitude de déformation constantes respectivement  $\omega = 1$  rad.s<sup>-1</sup> et  $\gamma = 1\%$ . Les évolutions des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  ainsi que la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction du temps sont présentées en Figure IV.9. Chacune des propriétés rhéologiques montrent une évolution exponentielle en fonction du temps de vieillissement. Ce comportement correspond à celui observé par Choupin [159] sur le PEKK 6004. Ceci est associé à une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires probablement en raison d'un branchement du réseau macromoléculaire. Plus le matériau reste longtemps dans le rhéomètre, plus il se dégrade et plus sa viscosité, notamment, augmente. De plus, ce phénomène semble s'accroître et s'accélérer avec l'augmentation de la température signifiant qu'il s'agit d'un processus thermo-dépendant. Cette observation a déjà été validée pour d'autres polymères hautes performances

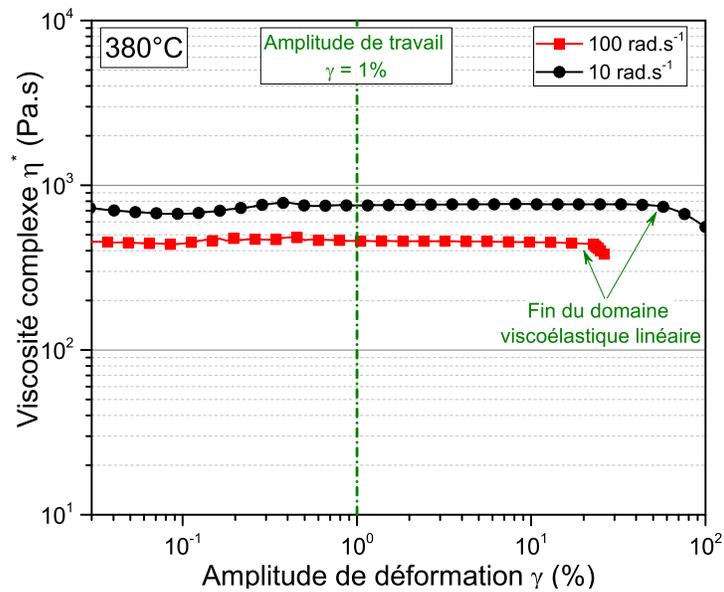


FIGURE IV.8 – Évolution du module de viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la déformation  $\gamma$  pour une fréquence de sollicitation de 10 et  $100 \text{ rad.s}^{-1}$ . Détermination du domaine de viscoélasticité linéaire.

PEKK [159] et PEEK [158]. Les valeurs de  $G'$  à l'état initial (Figure IV.9a), augmentent avec la température. Ceci peut être expliqué par le vieillissement qui a déjà lieu avant le début de l'essai, le matériau se dégrade et son élasticité diminue.

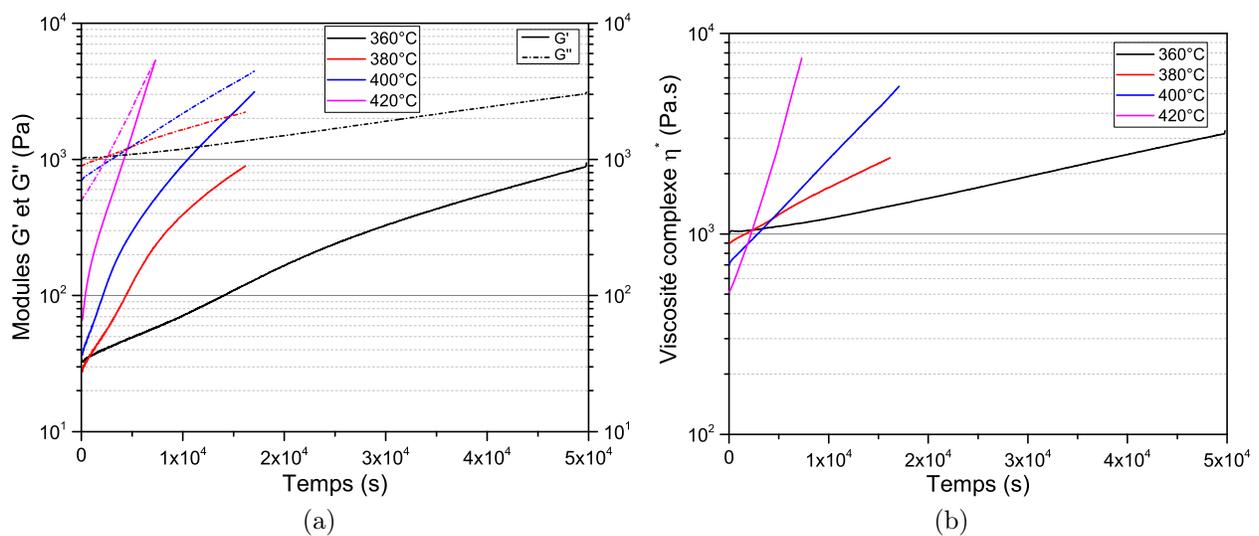


FIGURE IV.9 – (a) Évolution des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  et (b) de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction du temps pour différentes températures

En ce qui concerne la viscosité, l'augmentation observée en Figure IV.9b induite par la dégradation thermique en fonction du temps peut être représentée par une loi exponentielle du type :

$$\eta^*(t, T) = \eta_0(T) \exp(Kt) \quad (\text{IV.4})$$

où  $K$  est une constante de réaction traduisant la vitesse de vieillissement et  $\eta_0(T) = \eta^*(t = 0, T)$  est la viscosité newtonienne au démarrage de l'essai (état initial). L'augmentation de la température induit une diminution de  $\eta_0$  selon une loi de type Arrhénius :

$$\eta_0(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV.5})$$

où  $A$  [Pa.s] est le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  [kJ.mol<sup>-1</sup>] l'énergie d'activation et  $R$  la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Les valeurs des viscosités newtoniennes  $\eta_0$ , identifiées à l'instant initial et donc sur le matériau vierge, pour les différentes températures sont reportées dans le Tableau IV.4 et tracées en fonction de l'inverse de la température afin d'identifier les paramètres de la cinétique d'Arrhénius en Figure IV.10. Les paramètres identifiés sont donc  $A = 0,38$  Pa.s et  $E_a = 41,76$  kJ.mol<sup>-1</sup>.

Tableau IV.4 – Évolution expérimentale de la viscosité newtonienne  $\eta_0$  en fonction de la température

Température (°C)	Viscosité newtonienne $\eta_0$ (Pa.s)
360	1013
380	897
400	706
420	509

## IV.2.2 Caractérisation des temps de relaxation rhéologique du polymère

Afin de déterminer les temps de relaxation du polymère, il est nécessaire de caractériser les évolutions de  $G'$  et  $G''$  sur une large gamme de fréquences. En raison du vieillissement du matériau lors d'une sollicitation aux basses fréquences, les évolutions de  $G'$  et  $G''$  doivent être obtenues en 2 étapes : (1) tout d'abord un balayage fréquentiel aux hautes fréquences où la mesure se fait rapidement ( $\sim 12$  minutes) suivi (2) d'un essai de fluage-recouvrement qui permet alors de reconstruire les courbes  $G'$  et  $G''$  aux basses fréquences. A partir de ces deux essais, le temps de relaxation est calculé.

Ici, on s'intéresse à la caractérisation du vieillissement thermique et son influence sur l'évolution des temps de relaxation. Ainsi, une procédure spéciale a été mise en place permettant de répéter les deux étapes rappelées ci-dessus au cours du temps. La procédure est expliquée en Figure IV.11. Dans la suite de cette partie, chacune des deux étapes sera expliquée plus en détails.

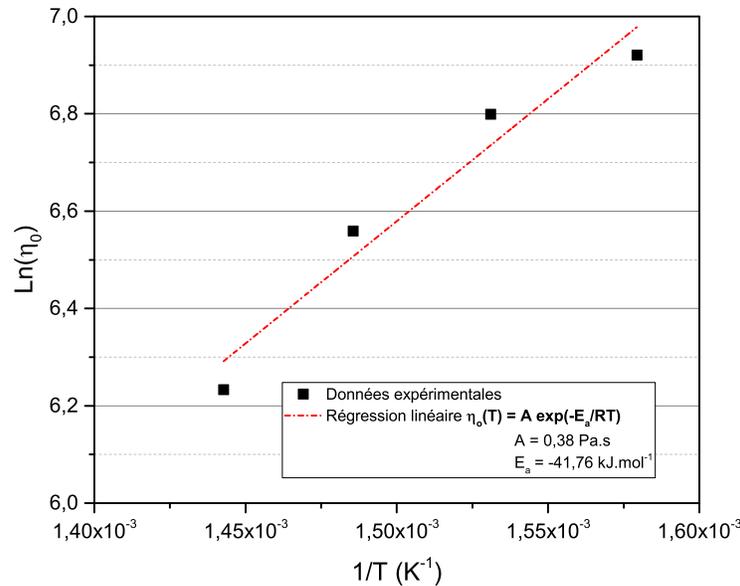


FIGURE IV.10 – Estimation des paramètres de la cinétique d'Arrhénus de la viscosité newtonienne  $\eta_0$

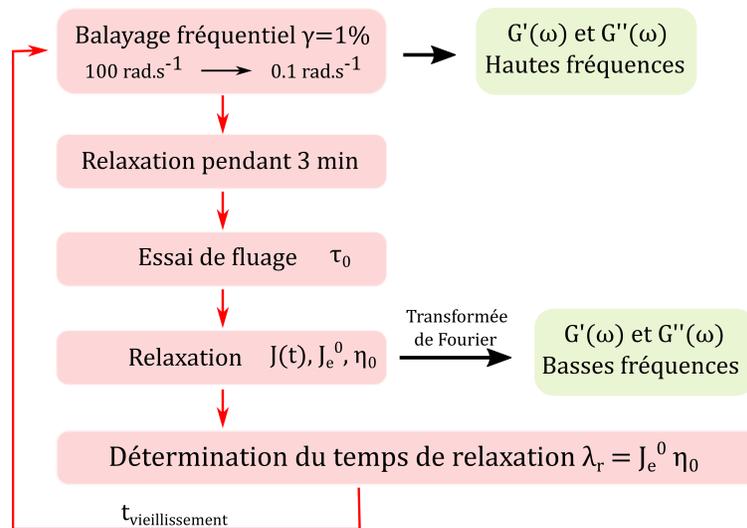


FIGURE IV.11 – Procédure utilisée pour la détermination des temps de relaxation rhéologiques en fonction du vieillissement. La procédure est répétée au cours du temps

#### IV.2.2.1 Balayage en fréquence

Dans un premier temps, la viscosité complexe  $\eta^*$  peut être déterminée pour différentes températures via un balayage en fréquence. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.12 pour des températures allant de 310°C à 410°C. Ceci permet de déterminer la plage de température dans laquelle les temps de relaxation peuvent être obtenus sans générer de phénomènes annexes. En effet, l'acquisition aux hautes fréquences est rapide mais à mesure que la fréquence de sollicitation diminue la mesure prend de plus en plus de temps à se faire.

Ainsi, pour les basses températures, on remarque une augmentation importante de la viscosité aux basses fréquences. Pour de telles températures, cette augmentation est probablement due à la cristallisation qui débute pendant le temps nécessaire pour atteindre les basses fréquences. Le matériau se densifie à cause de la présence des cristaux et devient de plus en plus visqueux. De la même façon, aux très hautes températures (à partir de 350°C) la viscosité augmente aux basses fréquences. Cette fois, cela correspond aux observations faites précédemment et est causé par une perte de mobilité du réseau macromoléculaire en raison d'un branchement.

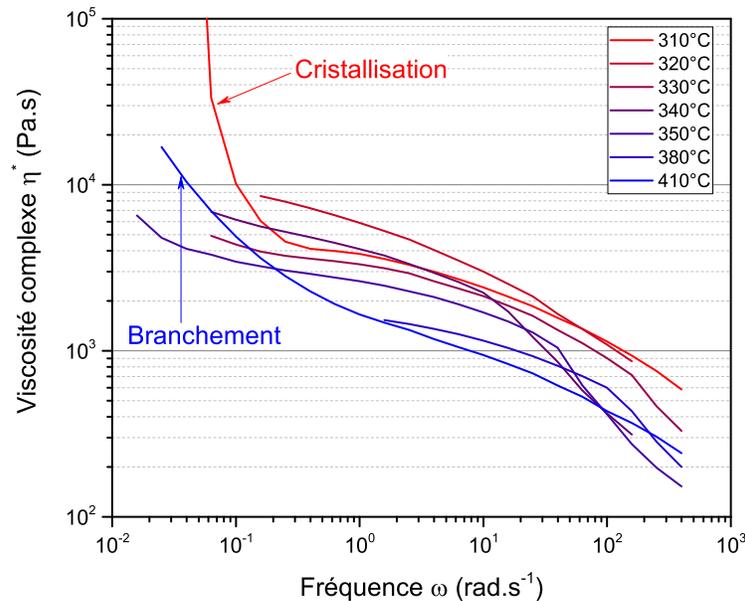


FIGURE IV.12 – Évolution de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  pour différentes températures [10].

Ces premiers résultats de balayage fréquentiel montrent que les basses fréquences nécessitent un temps important avant d'être atteintes. Au cours de ce temps, le matériau évolue et sa dégradation thermique, caractérisée par une évolution de la viscosité, commence. Ainsi, en plus des limites du rhéomètre en terme de sensibilité aux basses fréquences, la caractérisation du matériau en balayage fréquentiel n'a été réalisée qu'aux hautes fréquences dont la durée est d'environ 12 minutes. Des courbes  $G'$ ,  $G''$  correspondantes à ces essais pour une température de 380°C sont montrées en Figure IV.13 pour différents temps de vieillissement. Il apparaît que sur cette gamme de fréquences les deux courbes de modules ne se croisent pas et ne permettent pas à elles seules d'identifier le temps de relaxation. De plus, on commence à observer l'apparition d'une non linéarité aux fréquences plus basses. Par conséquent, il est nécessaire de recourir aux essais de fluage-recouvrement pour reconstruire les évolutions de  $G'$  et  $G''$  aux basses fréquences.

#### IV.2.2.2 Fluage - Recouvrement

Une fois le balayage en fréquence réalisé entre 100 et 0,1 rad.s<sup>-1</sup>, le matériau est laissé libre de toute contrainte pendant 3 minutes où il relaxe pour s'assurer qu'aucune contrainte résiduelle n'est présente dans l'échantillon. Une fois que la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  est inférieure à 0,001

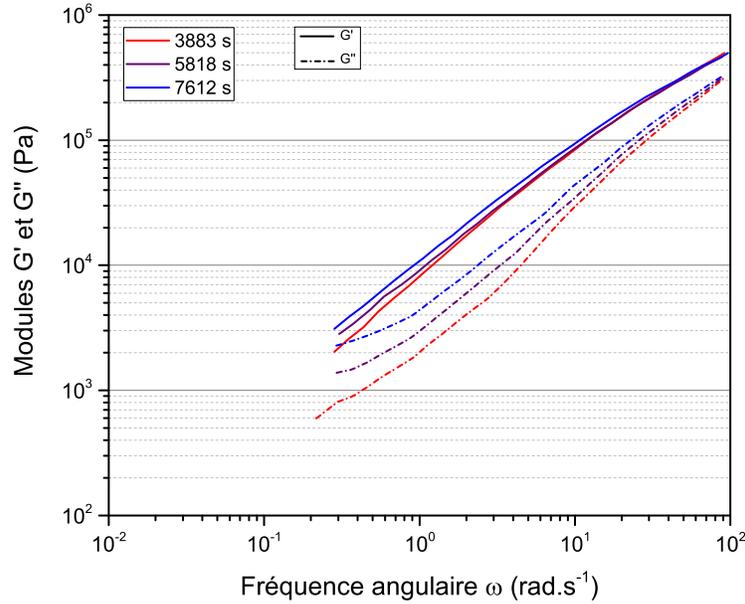


FIGURE IV.13 – Évolution des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  pour différents temps.

$s^{-1}$ , l'essai de fluage commence. La contrainte de cisaillement  $\tau_0$  appliquée doit être choisie de façon à ce que le taux de cisaillement soit suffisamment faible pour que le matériau reste dans le domaine viscoélastique linéaire. De plus, l'application du cisaillement doit se faire pendant un temps  $t_1$  suffisamment long pour que le matériau se déforme au-delà de sa limite d'élasticité. Au cours de l'essai et à mesure que le matériau évolue, ce temps  $t_1$  est de plus en plus long. L'essai de fluage est arrêté à un temps  $t_2$ . Le matériau est alors libre de se relaxer sans contrainte de cisaillement ( $\tau_0 = 0$ ) pendant un temps au moins 2 fois supérieur au temps de fluage. Une fois la relaxation terminée, le protocole est répété depuis le balayage en fréquence (voir Figure IV.11).

Lors de l'essai de fluage-recouvrement, la complaisance  $J$  du matériau est déterminée au cours du temps et vaut :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} = J_e(t) + \frac{t}{\eta_0} \quad (\text{IV.6})$$

Au temps  $t_2$  l'essai de fluage est terminé et la valeur maximale de la complaisance vaut alors :

$$J(t_2) = J_e^0 + \frac{t_2}{\eta_0} \quad (\text{IV.7})$$

où  $J_e^0$  est la complaisance élastique à l'équilibre correspondant à la déformation élastique réversible et le rapport  $\frac{t_2}{\eta_0}$  correspond à la partie visqueuse irréversible.

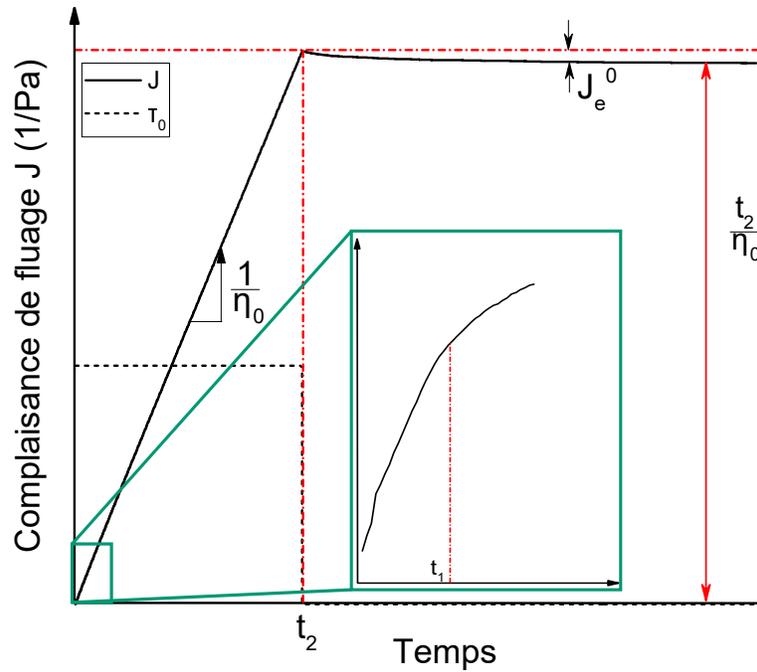


FIGURE IV.14 – Évolution de la complaisance en fonction de temps lors de l'essai de fluage-recouvrement. Mise en évidence des différentes valeurs mesurées

La Figure IV.14 montre une courbe typique de complaisance  $J$  en fonction du temps correspondant à l'étape de fluage-recouvrement. On y retrouve les différentes grandeurs identifiées au cours de l'essai nécessaires pour la détermination de la valeur de  $J$  à différents instants de l'essai. A partir de l'évolution de  $J(t)$ , une transformée de Fourier permet de passer de la complaisance du domaine temporel au domaine fréquentiel et d'obtenir les complaisances de conservation  $J'(\omega)$  et de perte  $J''(\omega)$  [180] :

$$\begin{cases} J'(\omega) = J_e^0 - \omega \int_0^\infty \left[ J_e^0 - J(t) + \frac{t}{\eta_0} \right] \sin(\omega t) dt \\ J''(\omega) = \frac{1}{\omega \eta_0} + \omega \int_0^\infty \left[ J_e^0 - J(t) + \frac{t}{\eta_0} \right] \cos(\omega t) dt \end{cases} \quad (\text{IV.8})$$

A partir des expressions de l'Équation IV.8, les modules de conservation  $G'(\omega)$  et de perte  $G''(\omega)$  peuvent être obtenus sur toute la gamme de fréquences :

$$\begin{cases} G' = \frac{J'}{J'^2 + J''^2} \\ G'' = \frac{J''}{J'^2 + J''^2} \end{cases} \quad (\text{IV.9})$$

La Figure IV.15 montre l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  sur toute la gamme de fréquences à partir des résultats du balayage en fréquence et de la reconstruction issue des résultats de fluage-recouvrement. La reconstruction permet d'observer le croisement de  $G'$  et  $G''$  aux basses fréquences permettant de déterminer graphiquement le temps de relaxation le plus long du matériau. Les courbes sont tracées pour plusieurs temps de vieillissement mettant en évidence que le croisement de  $G'$  et  $G''$  se fait à des fréquences de plus en plus faibles et correspondent alors à des temps de relaxation de plus en plus longs.

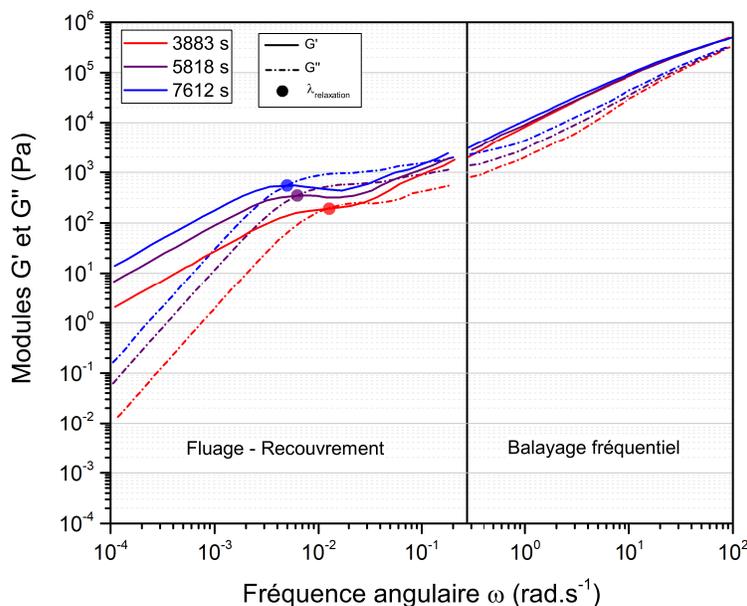


FIGURE IV.15 – Évolution des modules  $G'$  et  $G''$  sur toute la gamme de fréquences : résultats du balayage fréquentiel aux hautes fréquences et du fluage-recouvrement aux basses fréquences [10].

### IV.2.2.3 Évolution des temps de relaxation en fonction du vieillissement thermique et corrélation avec l'adhésion

A partir de la Figure IV.15, aux basses fréquences les valeurs de  $G'$ ,  $G''$  valent :

$$\begin{cases} G' = J_e^0 \eta_0^2 \omega^2 \\ G'' = \omega \eta_0 \end{cases} \quad (\text{IV.10})$$

Et le temps de relaxation  $\lambda_{relaxation}$  est déterminé à partir de la règle de Cox-Merz [181] :

$$\lambda_{relaxation} = \eta_0 J_e^0 \quad (\text{IV.11})$$

Les temps de relaxation sont tracés en fonction du temps de vieillissement en Figure IV.16 pour différentes températures de vieillissement. Les temps de relaxation augmentent considérablement au cours du temps en raison du branchement du réseau macromoléculaire. Par exemple, pour une température de vieillissement de 380°C, après une heure de vieillissement, le temps de relaxation augmente de deux décades. Au début du vieillissement, les temps de relaxation sont courts, de l'ordre de la seconde correspondant aux temps décrits dans la

littérature pour des polymères "frais". Cependant, on observe aux instants initiaux que le temps de relaxation augmente avec la température. De la même façon que pour les modules élastiques  $G'$  en Figure IV.9a (page 152), ceci est expliqué par le vieillissement qui a déjà eu lieu dans le rhéomètre avant le début de l'essai.

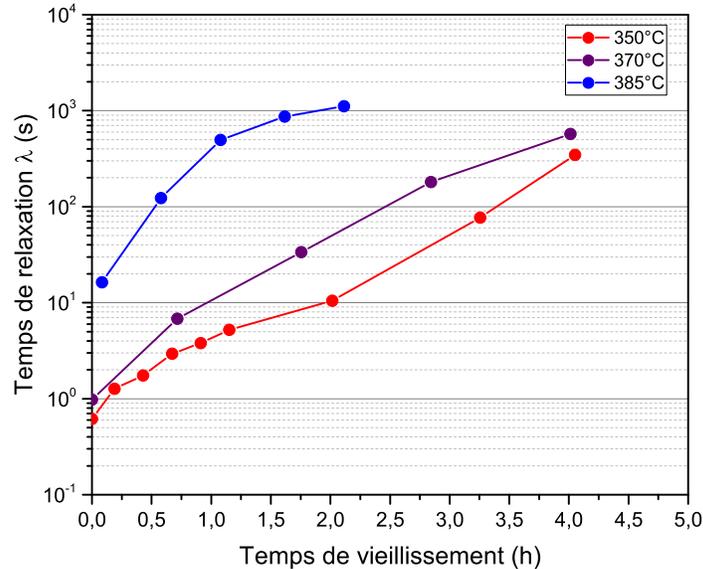


FIGURE IV.16 – Évolution des temps de relaxation de la matrice en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures isothermes

Contrairement aux essais de soudage qui ont été réalisés à différentes températures après que le composite ait vieilli à 380°C lors de sa consolidation, les résultats de rhéologie correspondent seulement à l'évolution lors du vieillissement. Il n'est pas possible de déterminer précisément, par exemple, le temps de relaxation rhéologique à 355°C après vieillissement, uniquement avec ces résultats. Pour ce faire, il serait nécessaire de pousser l'étude rhéologique. Il conviendrait alors de pré-vieillir le matériau dans le rhéomètre pendant un certain temps à des températures représentatives de la consolidation autoclave (380°C) puis à réaliser la séquence de balayage fréquentiel et fluage-recouvrement à la suite pour des températures représentatives du soudage. Une cinétique de dégradation pourrait éventuellement être identifiée pouvant prédire le temps de relaxation pour n'importe quelle température de vieillissement et n'importe quelle température d'essai.

Cependant, lorsque que l'on considère l'histoire thermique subie par le composite d'étude (90 minutes à 380°C en plus des temps de chauffage et de refroidissement lents du cycle autoclave), on peut déterminer graphiquement que les temps de relaxation seront de l'ordre de la centaine de secondes correspondant ainsi aux temps de soudage identifiés expérimentalement.

### IV.2.3 Essai de vieillissement thermique du composite

Pour confirmer cet effet du vieillissement dû au traitement en autoclave, des essais de vieillissement supplémentaires sur les plaques composites ont été réalisés. Initialement les plaques originelles ont été consolidées en autoclave selon le cycle présenté en Figure IV.17a. Les

plaques sont d'abord chauffées à 330°C pendant 90 minutes suivi d'une isotherme à 380°C pendant 80 minutes. Certaines de ces plaques ont été sélectionnées pour subir un nouveau cycle thermique. Pour cela elles ont été placées dans une étuve sous bâche à vide (Figure IV.17b) et chauffées à 380°C avec une isotherme de 2 heures. Le vide a été maintenu pendant toute la durée du vieillissement pour s'assurer que l'échantillon ne déconsolide pas ou ne s'oxyde pas. Au total ces plaques présentent un temps de séjour au dessus de la fusion de 200 minutes. Ces plaques vieilles ont été ensuite découpées selon le protocole présenté dans le chapitre III et soudées à l'aide du dispositif TACOMA à 380°C sous 3,2 bars pendant différents temps de contact. Seuls quelques essais de soudage ont pu être réalisés : en effet le vieillissement était si sévère que la plupart des échantillons n'ont pas pu être soudés même pour des temps au delà de 500 secondes. Par la suite, les plaques originelles consolidées sous autoclave uniquement seront référencées comme "plaques de référence" et les plaques sur-vieilles comme "plaques vieilles".

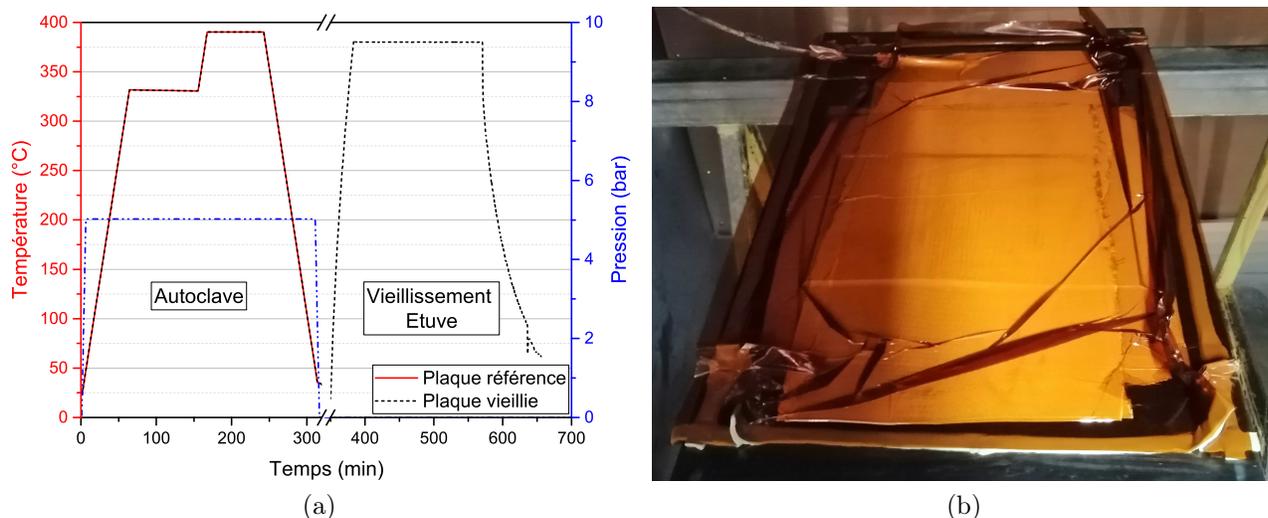


FIGURE IV.17 – (a) Cycle thermique subi par les plaques composites consolidées en autoclave et vieilles a posteriori. (b) Montage expérimental d'une plaque sous bâche à vide lors du vieillissement en étuve.

Les courbes force-déplacement correspondantes aux essais DCB post soudage sur les plaques vieilles sont présentées en Figure IV.18a et comparées avec une courbe issue d'une plaque de référence étudiée en section IV.1. Cette comparaison, hormis montrer une diminution des propriétés mécaniques de l'assemblage à temps de soudage comparables, montre que les pentes initiales de tous les essais vieillis sont les mêmes que celle des essais non vieillis. Cette pente correspond à la rigidité du matériau lors de la flexion. Des pentes identiques signifient que la santé matière du composite est préservée et qu'aucune déconsolidation n'a probablement eu lieu lors du vieillissement sous bâche à vide.

A partir de ces courbes force-déplacement, le taux de restitution d'énergie critique en mode I a été calculé (Figure IV.18b). Les valeurs de  $G_{IC,amorce}$  pour les mêmes conditions de soudage sont alors plus faibles d'un ordre de grandeur pour la plaque vieillie par rapport à la plaque de référence. Le degré de cicatrisation a ensuite été calculé en prenant la même valeur de

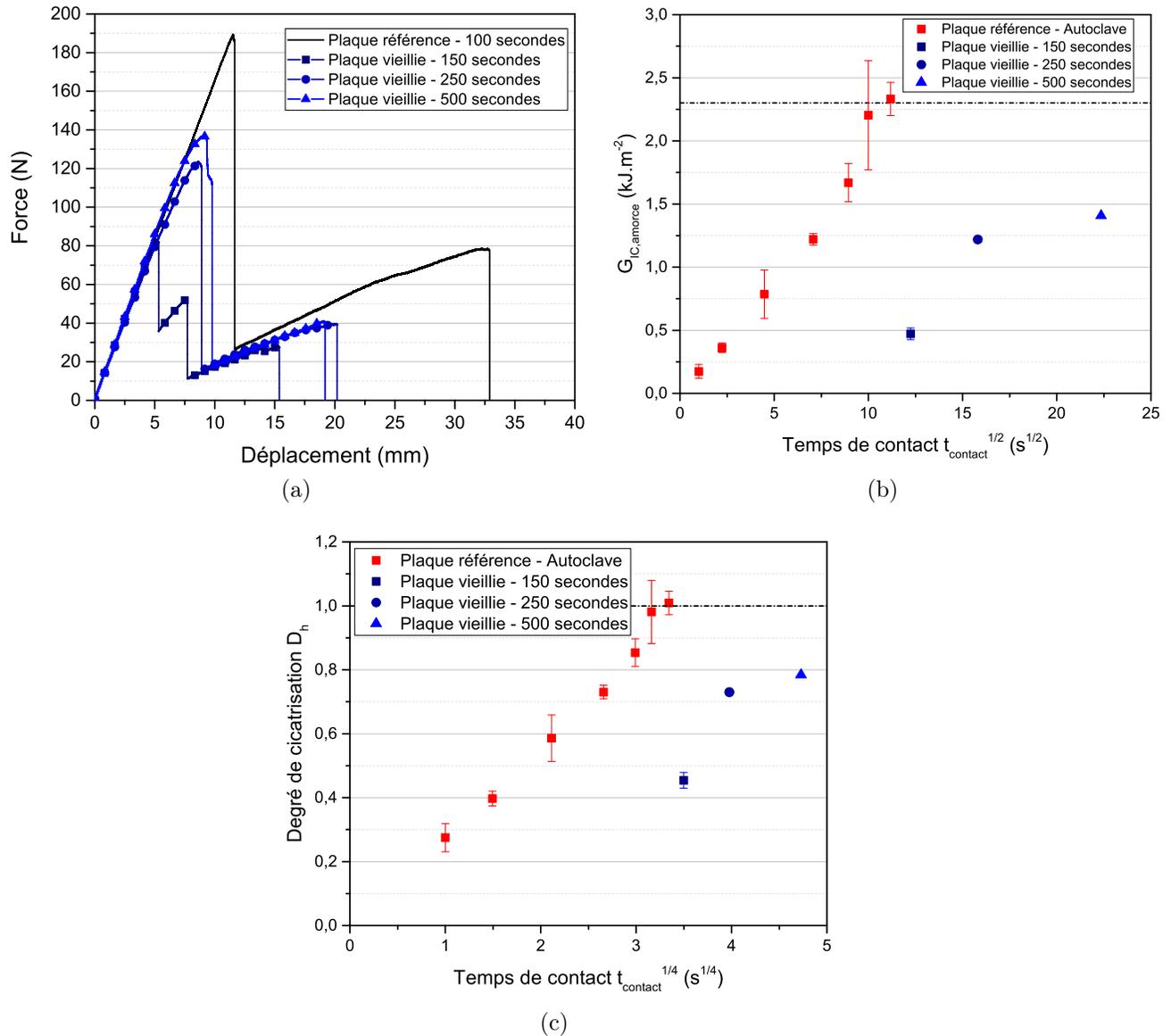


FIGURE IV.18 – Comparaison entre les plaques de référence et les plaques vieilles : (a) courbes force-déplacement issus de l'essai DCB, (b) Taux de restitution d'énergie critique en amorce de fissure en fonction de la racine carrée du temps de contact et (c) Degré de cicatrisation en fonction de la racine quatrième du temps de contact

$G_{IC,\infty}$  que pour les échantillons de référence (2,3 kJ.m<sup>-2</sup>). Ce degré de cicatrisation des échantillons vieillis est comparé à celui de ceux non vieillis en Figure IV.18c. Les résultats montrent clairement l'influence du vieillissement sur la cicatrisation du composite même si la valeur du temps de soudage n'a pas pu être calculée en raison du nombre insuffisant de points expérimentaux. Ce  $t_{w,\infty}$  sera plus important sur la plaque vieillie que sur celle de référence. Il est important de noter que ces observations en terme de cicatrisation sont basées sur le calcul de  $D_h$  à partir de  $G_{IC,\infty} = 2,3 \text{ kJ.m}^{-2}$ . Il est incertain que la valeur maximale de  $G_{IC}$  soit la même que précédemment après un tel vieillissement.

Ces résultats expérimentaux valident le fait que l'histoire thermique du matériau a une influence non négligeable sur l'adhésion et limite son développement probablement car la diffusion des chaînes à l'interface est limitée. L'hypothèse la plus probable est le branchement du réseau macromoléculaire lors du vieillissement. Les chaînes mettent alors plus de temps à se mouvoir et à traverser l'interface.

#### IV.2.4 Conclusions - Impact du vieillissement sur l'adhésion

Via le développement d'une procédure de vieillissement *in situ* de la matrice PEKK 7002 au sein du rhéomètre, il a été possible de déterminer l'évolution des temps de relaxation en fonction du vieillissement pour différentes températures. Ce vieillissement thermique est attribué au branchement du réseau macromoléculaire qui limite les mouvements des chaînes et augmente les temps de relaxation. Ces résultats ont pu être corrélés avec les temps de soudage identifiés en section IV.1. En effet, le composite a été consolidé en autoclave à haute température pendant 90 minutes. Au cours de ce cycle de consolidation, le matériau évolue. Ainsi, le matériau à son état initial avant soudage est déjà pré vieilli et ses temps de relaxation seront plus élevées que dans le cas d'un matériau vierge. Les essais de sur-vieillissement sur le composite confirment la dégradation du matériau et son très fort impact sur le procédé de soudage, voire la soudabilité du composite.

Ainsi, comme pour n'importe quel procédé de fabrication de polymères, l'histoire thermique du composite doit être optimisée afin de ne pas limiter le développement de l'adhésion lors du soudage post consolidation. Un cycle autoclave plus court devrait ainsi améliorer la soudabilité du composite. Enfin, par exemple, les tapes composites sont considérées comme des matériaux "frais" et pour une même matrice, l'adhésion entre deux substrats lors de la dépose de bandes se fera bien plus rapidement que dans le cas de matériaux pré-consolidés en autoclave.

### IV.3 Effets de la pression de contact lors du soudage

Les résultats issus de l'étude en section IV.1 montrent que le régime II de cicatrisation pure ne commence que lorsque le contact intime est totalement établi à l'interface. Afin d'étudier plus en détail l'étape de contact intime, des essais à différentes pressions ont été réalisés. Ces essais ont majoritairement été réalisés à une température de 355°C et pour différents temps de contact, dans le domaine du fondu afin d'éviter tout autre couplage multiphysique autre que l'adhésion. Cela implique également que la gamme de pression applicable est limitée. En effet, pour les très fortes pressions, le fluage qui a lieu lors de la mise sous pression du système entraîne des fuites. Les pressions étudiées sont ainsi inférieures à 5 bars : 1.5, 2.5, 3.2 et 5 bars. Après adhésion, comme précédemment, les échantillons assemblés sont caractérisés par DCB et le taux de restitution d'énergie critique  $G_{IC}$  est calculé en amorce de fissure.

### IV.3.1 Influence de la pression sur l'établissement du contact intime

Les évolutions de  $G_{IC}$  en fonction du temps de contact et pour les 4 pressions sont présentées en Figure IV.19. Dans un premier temps, par rapport au cas de référence à 3,2 bars, la diminution de la pression de contact entraîne un ralentissement de l'établissement du contact intime à l'interface. En effet, le régime II linéaire correspondant à la cicatrisation débute à des temps de plus en plus longs à mesure que la pression décroît. Concrètement cela signifie que le contact intime nécessiterait plus de temps pour s'établir aux faibles pressions. Ainsi, pour une pression de 5 bars, le contact est presque immédiat alors que pour une pression de 1,5 bars les valeurs de  $G_{IC}$  semblent constantes pendant un certain temps avant de suivre un régime croissant linéaire.

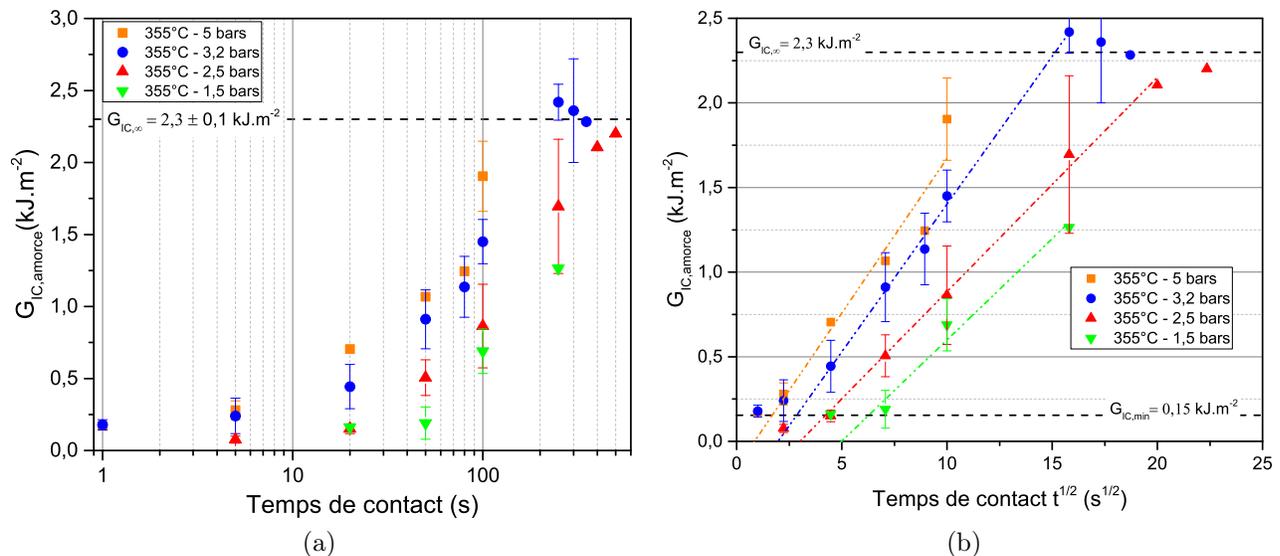


FIGURE IV.19 – Évolution du taux de restitution d'énergie en amorce de fissure à 355°C pour différentes pressions de contact (a) en fonction du temps de contact en échelle semi-logarithmique et (b) en fonction de la racine carrée du temps de contact. Identification de  $G_{IC,min}$

De façon analogue à Butler [123], il est possible d'introduire la notion de "mécanisme contrôlant". Butler définit un paramètre adimensionnel  $\Omega$  (Équation IV.12) qui dépend de la pression  $P$ , du temps de reptation  $t_{rep}$ , de la viscosité  $\eta(T)$  et d'un paramètre géométrique  $R_c$ . Ainsi, lorsque  $\Omega$  est inférieur à 1 l'adhésion est contrôlée par l'établissement du contact intime ce qui correspond dans notre cas aux basses pressions pour lesquelles le contact intime met le plus de temps à se développer. Au contraire, lorsque  $\Omega$  est supérieur à 1, c'est la cicatrisation qui contrôle le développement de l'adhésion à l'interface. Cette fois, cela correspond aux hautes pressions pour lesquelles le contact est rapide.

$$\Omega = \left( \frac{P \times t_{rep}}{\eta(T)} \right)^{1/5} \times R_c \quad (\text{IV.12})$$

A partir de la Figure IV.19 il semble que la valeur initiale de  $G_{IC}$  soit constante au cours du temps et pour n'importe quelle pression de notre gamme et est environ égale à  $0,15 \text{ kJ.m}^{-2}$ . Ceci correspond à la limite du banc de soudage puisque lorsque la valeur de  $G_{IC}$  est inférieure à cette limite, l'adhésion est si faible, en raison du peu de cicatrisation initiée pour ces valeurs, que l'assemblage casse souvent à l'ouverture du moule ou aux premiers instants de l'essai DCB. Trois hypothèses peuvent expliquer cette limite inférieure :

1. Développement de la cicatrisation pendant la phase de refroidissement de l'essai. En effet, au cours du chapitre précédent, les résultats numériques ont montré que le degré de cicatrisation augmentait encore après le début du refroidissement en raison du temps de diffusion thermique dans l'épaisseur du matériau et de la vitesse de refroidissement finie du dispositif ( $20 \text{ K/s}$ ). Cependant cette valeur minimale de  $G_{IC}$  semble indépendante de la pression et il semble que même pour un temps de soudage de 0 secondes, la valeur de  $G_{IC}$  n'atteindra jamais  $0 \text{ kJ.m}^{-2}$ . On définit alors la valeur minimale du degré de cicatrisation :  $D_{h,min} = 0,25$ .
2. Degré de contact intime initial  $D_{ic,0}$ . En effet, puisque cette valeur semble constante pendant plusieurs dizaines de secondes pour les pressions les plus faibles, la quantité d'adhésion qui se développe pendant le refroidissement est sûrement négligeable par rapport à celle qui se développe lors de la mise en contact.
3. L'existence d'un  $D_{ic,0}$  dépendant faiblement de la pression, une vitesse d'écrasement due à la pression insuffisante pour être détectée par notre protocole, et une auto-adhésion qui est systématiquement la même à cause du temps de refroidissement.

### IV.3.2 Influence de la pression sur la cinétique de cicatrisation

Le degré de cicatrisation peut enfin être calculé et tracé en fonction de la racine quatrième du temps de contact pour les différentes pressions. Comme précédemment, la cicatrisation est caractérisée par une évolution linéaire de l'adhésion en fonction du temps de contact, c'est-à-dire à partir du moment où l'établissement du contact intime est terminé. Ainsi, à partir d'une régression linéaire du régime II, on obtient directement le temps de soudage  $t_{w,\infty}$  correspondant au temps nécessaire pour une cicatrisation complète de l'interface. Ici puisque les essais ont été réalisés à iso température, la valeur de  $G_{IC,\infty}$  a été considérée constante pour toutes les pressions et égale à celle obtenue dans la section IV.1 ( $2,3 \text{ kJ.m}^{-2}$ ). De plus, puisque seuls les points correspondants au régime II sont utilisés pour l'identification de  $t_{w,\infty}$ , les données à 1,5 bars, peu nombreuses, sont à prendre avec circonspection. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.5 pour les différentes pressions. Le temps de soudage semble alors augmenter légèrement avec la diminution de la pression ce qui est probablement dû à la dispersion des résultats.

Tableau IV.5 – Évolution expérimentale de  $t_{w,\infty}$  en fonction de la pression de contact lors d'essais de soudage à  $355^\circ\text{C}$

Pression de contact (bars)	5	3,2	2,5	1,5
$t_{w,\infty}$ (s)	$116 \pm 16$	$121 \pm 43$	$128 \pm 33$	/

### IV.3.3 Identification du temps d'établissement du contact intime

A partir des valeurs minimales de  $G_{IC}$  et  $D_h$  identifiées en sous-section IV.3.1 et en considérant que la cicatrisation ne commence que lorsque le contact intime est achevé, une approximation du temps d'établissement du contact intime  $t_{ic}$ , correspondant au temps nécessaire pour un contact parfait, peut être proposée.

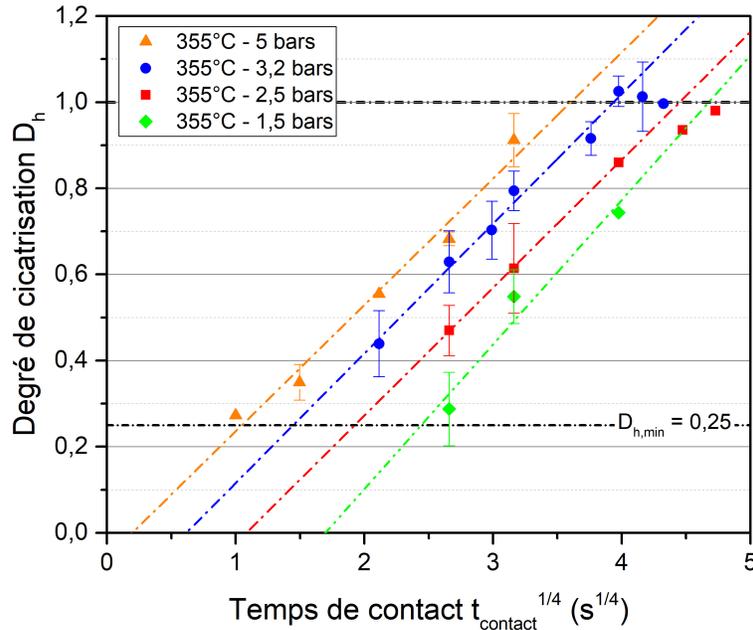


FIGURE IV.20 – Évolution du degré de cicatrisation à 355°C en fonction de la racine quatrième du temps de contact pour les différentes pressions.

Pour cela, la régression linéaire du régime II sur la Figure IV.20 est extrapolée aux temps courts et l'intersection avec  $D_{h,min}$  donne  $t_{ic}$ . Ce temps ne correspond pas exactement au temps de contact intime comme défini dans la littérature puisque le premier régime d'adhésion est un régime couplé entre contact intime et cicatrisation (section IV.1). Dans notre démarche on n'observe pas directement  $D_{ic}$  mais bien son effet sur l'énergie d'adhésion, qui se couple naturellement à la cicatrisation. Ainsi au temps  $t_{ic}$  identifié, la cicatrisation a déjà commencé mais dans une moindre mesure par rapport au contact intime. Ce temps est alors seulement un temps caractéristique qui approxime le temps d'achèvement du contact intime mais sera tout de même référé comme  $t_{ic}$ . Les valeurs de  $t_{ic}$  pour les différentes pressions sont référencées dans le Tableau IV.6 et tracées en fonction de l'inverse de la pression sur la Figure IV.21.

Tableau IV.6 – Évolution expérimentale de  $t_{ic}$  en fonction de la pression de contact lors d'essais de soudage à 355°C

Pression de contact (bars)	5	3,2	2,5	1,5
$t_{ic}$ (s)	2,8	7,9	17,6	38,9

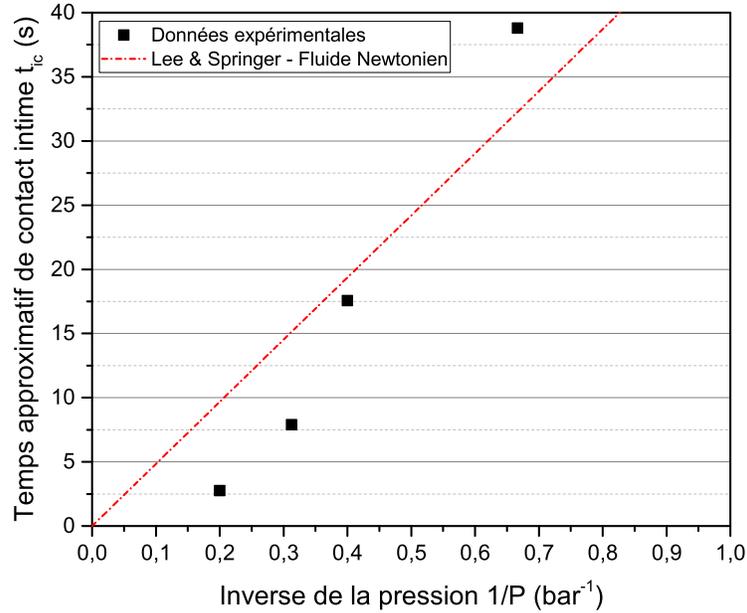


FIGURE IV.21 – (a) Évolution du temps d'établissement du contact intime en fonction de l'inverse de la pression de contact - Comparaison avec le modèle de Lee & Springer [182].

Le modèle le plus utilisé dans la littérature est celui de Lee & Springer [103] qui décrit le temps pour un contact intime parfait en fonction de la pression de contact  $P_{app}$ , de la viscosité du composite  $\eta_{mf}$  et de la géométrie des aspérités :

$$t_{ic} = \frac{\eta_{mf}}{5P_{app}} \frac{1}{1 + \frac{w_0}{b_0}} \left( \frac{b_0}{a_0} \right)^2 \left[ \left( 1 + \frac{w_0}{b_0} \right)^5 - 1 \right] \sim \frac{\eta_{mf}}{5P_{app}} \quad (\text{IV.13})$$

Ce modèle développé par Lee & Springer propose un temps proportionnel à  $\eta_{mf}/5P_{app}$ . Les temps identifiés expérimentalement sont tracés en fonction de l'inverse de  $1/P$  sur la Figure IV.21. Il apparaît que les données expérimentales ne suivent pas cette prédiction et que la cinétique expérimentale semble plus rapide que celle prédite par Lee & Springer. Ce dernier est basé sur des hypothèses simplistes puisqu'il considère l'écrasement d'aspérités rectangulaires d'un fluide newtonien piloté par une cinétique de type squeeze flow. La Figure IV.21 montre que ces hypothèses doivent être remises en question ici.

D'autres types de fluides non-newtonien peuvent être utilisés, notamment le fluide rhéofluidifiant par exemple qui est caractérisé par une diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. La loi puissance utilisée pour décrire les fluides non-newtoniens sans seuil est décrite par la loi d'Ostwald-de Waele :

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (\text{IV.14})$$

où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement,  $\gamma$  le taux de cisaillement et  $n$  l'indice d'écoulement. Le fluide est newtonien lorsque  $n = 1$ , rhéofluidifiant lorsque  $0 < n < 1$  et rhéoépaississant si  $n > 1$ .

Dans notre cas, la contrainte de cisaillement est proportionnelle à la pression de contact  $\tau \sim P$  et le taux de cisaillement à l'inverse du temps de contact identifié  $\dot{\gamma} \sim 1/t_{ic}$ . Il est possible de déterminer la nature du fluide à partir de l'identification de l'indice d'écoulement  $n$  en écrivant l'Équation IV.14 sous sa forme logarithme :

$$P = \frac{K}{t_{ic}^n} \Rightarrow t_{ic} = \left(\frac{K}{P}\right)^{1/n} \propto \left(\frac{1}{P}\right)^{1/n} \quad (\text{IV.15})$$

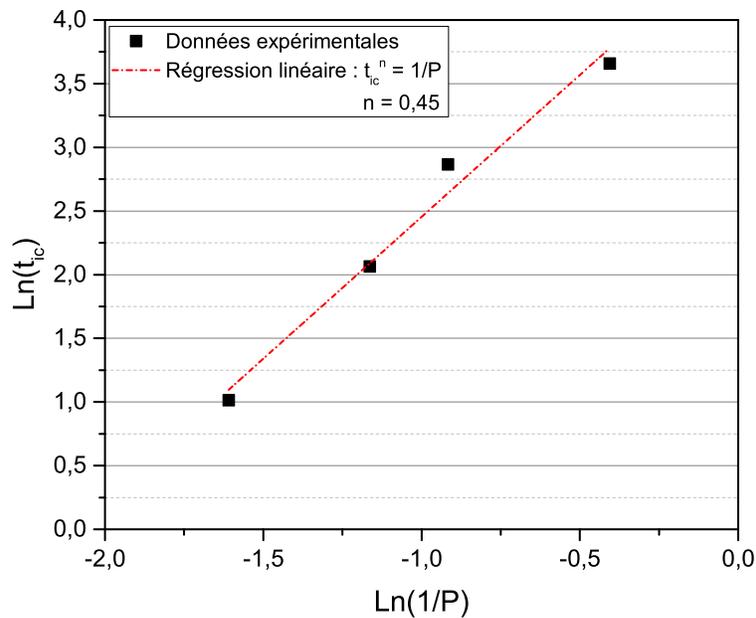


FIGURE IV.22 – Évolution du logarithme de  $t_{ic}$  en fonction du logarithme de  $1/P$  - Régression linéaire pour un fluide rhéofluidifiant.

La Figure IV.22 présente l'évolution expérimentale du logarithme du temps de contact intime en fonction du logarithme de l'inverse de la pression. Selon l'Équation IV.15, la pente de cette droite correspond à l'inverse de l'indice d'écoulement  $n$  alors que l'ordonnée à l'origine vaut  $(\ln K)/n$ . Les résultats montrent que l'indice d'écoulement  $n$  vaut 0,45 correspondant à un fluide non-newtonien rhéofluidifiant car strictement inférieur à 1, ce qui valide qu'il ne s'agit pas d'un fluide newtonien comme supposé par le modèle de Lee & Springer.

De façon générale, cependant, l'évolution expérimentale valide que l'établissement du contact intime est fortement ralenti lorsque la pression diminue. Il est également intéressant de noter qu'une pression minimale doit être appliquée pour initier le contact intime avant la cicatrisation de l'interface. Cela est particulièrement vrai dans le cas de composites en raison de la présence de fibres qui limitent le mouvement de la matrice, même dans le fondu. Il existe

peut-être un effet de type fluide à seuil à l'interface, ce qui peut se justifier par la présence des fibres. Ce point mériterait une étude rhéologique plus poussée qui dépasse le cadre de cette thèse.

## IV.4 Impact de la cristallisation sur la cinétique de cicatrisation

Tous les essais de soudage précédents ont été réalisés dans des conditions où la matrice se trouvait dans le domaine du fondu afin de s'affranchir de tout couplage avec des phénomènes de solidification. Dans cette étude, nous allons nous intéresser au phénomène d'adhésion à basses températures. Initialement le but de cette étude était de ralentir la cinétique d'établissement du contact intime pour pouvoir l'étudier avec plus de précision, en s'affranchissant du temps de refroidissement.

### IV.4.1 Essais de soudage en surfusion - Protocole expérimental

Les températures de soudage ont cette fois été choisies pour être au sein du domaine de fusion de la matrice et avant le pic de fusion (Figure IV.23a), c'est-à-dire qu'elles se trouvent dans un état de transition fondu-solide. Les deux températures choisies pour cette étude sont 330 et 320°C. Pour cela le protocole de soudage a dû être adapté. En effet, précédemment l'essai de soudage était rapidement arrêté à l'aide d'une circulation d'eau dans le dispositif. Ici, le dispositif n'est pas régulé en refroidissement et le coefficient d'échange de l'eau est trop important, généralement compris entre 300 et  $10^5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  pour de l'eau en convection forcée. Il n'est donc pas possible d'envoyer de l'eau dans les canaux de refroidissement sans refroidir instantanément à température ambiante les échantillons. Ainsi, afin d'atteindre une température de soudage intermédiaire, le refroidissement se fait en faisant circuler de l'air dans les canaux pour lequel le coefficient d'échange est bien plus faible. Le refroidissement à l'air est initié lorsque le moule est à haute température, l'air en sortie des canaux de refroidissement sera également chaud et il est important d'adapter le matériau des tuyaux en sortie des canaux de refroidissement. Initialement, il s'agissait de tuyaux en polyuréthane dont la température maximale d'utilisation est de 60°C. Ces tuyaux étaient suffisants pour un refroidissement à l'eau puisque la température en sortie des canaux chutait instantanément. Pour le refroidissement à l'air, ils ont été remplacés par des tuyaux en silicone d'épaisseur 5 mm.

Le protocole expérimental des essais de soudage en surfusion est présenté en Figure IV.23b pour une température de soudage de 320°C. Il consiste dans un premier temps à chauffer le matériau à une température supérieure à la température de fusion de la matrice jusqu'à homogénéisation à l'interface pour effacer l'histoire thermique. Le refroidissement à l'air est ensuite enclenché jusqu'à atteindre la température de consigne. Sur la Figure IV.23b, la courbe de température à l'interface a été obtenue par essais instrumentés afin de déterminer la vitesse de refroidissement et le temps d'atteinte du palier isotherme. On remarque que lors du refroidissement à l'air l'interface refroidit à environ 15 K/min. Une fois que la température est atteinte et stable la circulation d'air est coupée ce qui explique le léger overshoot (Figure

IV.23b) puisque le système est constamment régulé par le PID. Le reste du protocole est le même que pour les essais à haute température : la pression est appliquée pendant un temps défini  $t_{contact}$  et l'essai est arrêté avec la circulation à l'eau.

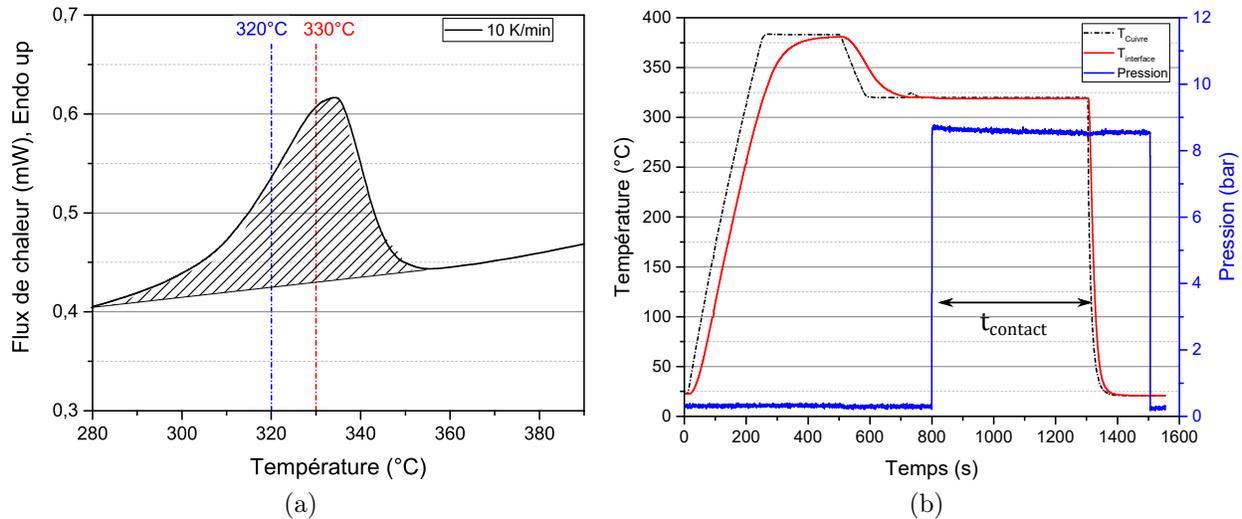


FIGURE IV.23 – (a) Courbe de chauffe DSC de la matrice PEKK-Carbone. Les températures choisies pour les essais en surfusion se situent dans le domaine de fusion de la matrice (b) Protocole expérimental de soudage en surfusion

Des essais préliminaires ont été réalisés avec différentes pressions de contact. Les résultats ont montré que pour les mêmes pressions que précédemment étudiées (jusqu'à 5 bars) l'adhésion en sortie d'essais était limitée voire inexistante. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à ces basses températures, la viscosité de la matrice est bien plus importante (1800 Pa.s à 320°C contre 897 Pa.s à 380°C, cf. Tableau IV.4 page 153) et que la pression nécessaire pour établir le contact intime doit être plus importante. C'est pourquoi la pression utilisée pour tous les essais en surfusion a été fixée à 8 bars.

## IV.4.2 Résultats en termes d'adhésion

L'évolution de l'énergie d'adhésion des échantillons soudés à basses températures en fonction du temps de contact est présentée en Figure IV.24 et comparée avec les résultats obtenus dans la section IV.1 aux hautes températures (355°C et 380°C ici).

Dans un premier temps, on observe que l'objectif initial est atteint puisque la cinétique d'établissement du contact intime est bien ralentie par rapport aux hautes températures et ce malgré l'application d'une pression bien plus importante. Cette première observation confirme que les résultats obtenus en section IV.3 ne sont valables que dans le domaine du fondu. Ceci valide également que la viscosité du matériau est bien plus importante aux basses températures. Ainsi, même si une pression importante est appliquée, il est possible que le couplage contact intime-cicatrisation soit encore plus important, c'est-à-dire que l'établissement du contact intime est plus lent.

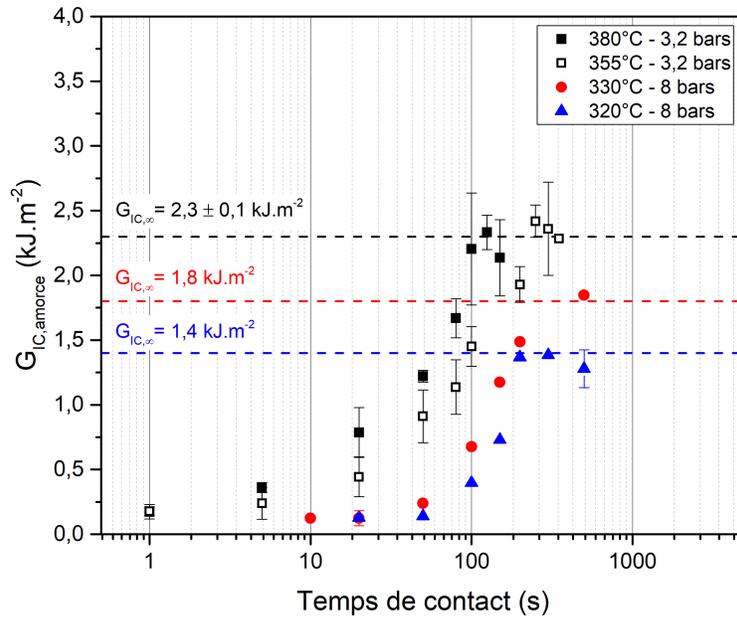


FIGURE IV.24 – Évolution de l'énergie d'adhésion en fonction du temps de contact en échelle semi-logarithmique pour les essais à basses températures. Comparaison avec les résultats à hautes températures.

Dans un second temps, on observe comme les essais à haute température, qu'une fois que le contact intime est achevé, l'étape de cicatrisation pure a lieu jusqu'à l'obtention d'une interface parfaitement cicatrisée, caractérisée par une valeur de  $G_{IC,\infty}$ . Cependant, pour les basses températures, cette valeur est bien plus faible que pour les hautes températures. Bien que les temps de soudage étudiés soient limités à 500 secondes, au vu des évolutions de  $G_{IC}$ , il a été estimé que les valeurs maximales étaient bien atteintes pour 330 et 320°C. Ces  $G_{IC,\infty}$  sont reportés dans le Tableau IV.7.

Tableau IV.7 – Valeur de  $G_{IC,\infty}$  et  $t_{w,\infty}$  en fonction de la température de soudage

	T > T <sub>f</sub>			T < T <sub>f</sub>	
Température (°C)	380	370	355	330	320
$G_{IC,\infty}$ (kJ.m <sup>-2</sup> )	2,3	2,3	2,3	1,8	1,4
$t_{w,\infty}$ (s)	79	104	121	16	22

Par ailleurs, comme précédemment décrit dans la section IV.3, il est possible de déterminer les temps de soudage pour quantifier la cinétique de cicatrisation aux basses températures. Pour cela, le degré de cicatrisation est calculé :

$$D_h = \left( \frac{G_{IC}}{G_{IC,\infty}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{IV.16})$$

où  $G_{IC,\infty}$  dépend de la température d'isotherme et est donnée dans le Tableau IV.7.

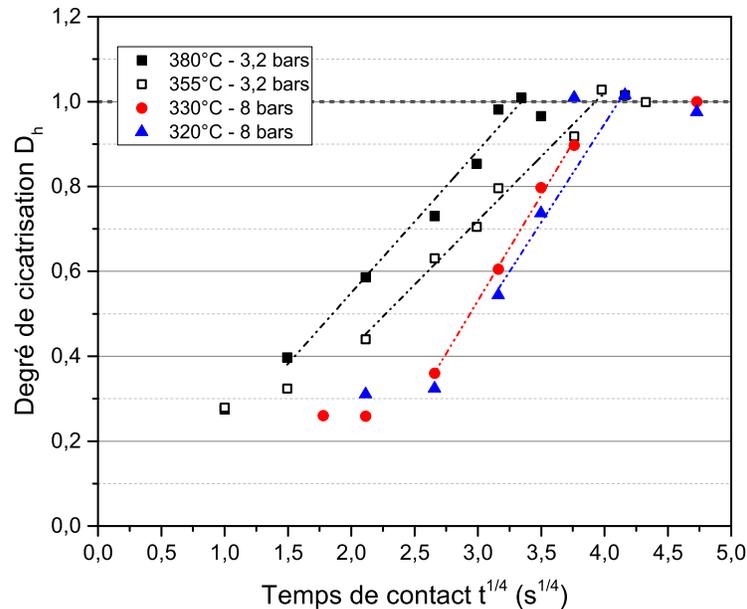


FIGURE IV.25 – Évolution du degré de cicatrisation  $D_h$  en fonction de la racine quatrième du temps de contact pour les essais à basses températures. Comparaison avec les résultats à hautes températures

La Figure IV.25 montre l'évolution du degré de cicatrisation pour les différentes températures hautes et basses. Le temps de soudage  $t_{w,\infty}$  correspondant à une cicatrisation complète de l'interface est calculé à partir de la pente de la régression linéaire du régime II de cicatrisation de la même façon que présenté en sous-section IV.1.3 (page 148). Les valeurs sont reportées dans le Tableau IV.7.

Les temps de soudage aux basses températures sont bien plus courts que ceux aux hautes températures. La cinétique de cicatrisation Arrhénienne identifiée en section IV.1 ne prédit pas une diminution des temps de soudage aux températures basses. En effet, l'extrapolation de la cinétique estime que les temps de soudage à 330°C et 320°C sont de 193 et 242 secondes respectivement. Il apparaît alors clairement que le développement de l'adhésion aux basses températures n'est pas purement relié à la cicatrisation de l'interface mais bien à un couplage multiphysique. Au vu de la cinétique de cristallisation du composite PEKK-Carbone, accélérée par rapport à celle de la matrice, l'hypothèse d'un couplage entre adhésion et cristallisation est privilégiée.

Ainsi, deux observations peuvent être faites pour les essais en surfusion (basse température de soudage) :

1. Une diminution de  $G_{IC,\infty}$  avec la diminution de la température de soudage
2. Une accélération apparente forte de la cinétique de cicatrisation, *i.e.* le temps nécessaire pour atteindre une interface parfaitement cicatrisée.

### IV.4.3 Caractérisation de la cristallinité des échantillons

Afin de valider l'hypothèse d'un couplage adhésion-cristallisation, des caractérisations DSC de la cristallinité des échantillons ont été menées. Des disques de diamètre 4 mm sont découpés sur les échantillons après essais mécaniques d'ouverture en mode I. Les disques ne sont pas prélevés au niveau de l'interface soudée mais au niveau de l'aluminium où l'adhésion n'a pas eu lieu afin de s'affranchir de toute cristallisation induite mécaniquement à la surface lors de la propagation de la fissure. Toutefois, on se place dans une zone où la co-cristallisation à l'interface est empêchée en raison du film aluminium présent pour amorcer la fissure.

En parallèle, d'autres essais de soudage ont été réalisés à différentes températures : 340, 325, 315, 310 et 300°C pour un temps de soudage de 500 secondes. Ce temps de soudage a été défini comme un temps pour lequel on peut considérer la cicatrisation de l'interface complète. Après soudage, les échantillons sont caractérisés par DCB afin d'obtenir la valeur de  $G_{IC,\infty}$  puis comme précédemment la cristallinité est caractérisée post mortem par DSC.

#### IV.4.3.1 Diminution de l'énergie d'adhésion $G_{IC,\infty}$

Les résultats sont présentés en Figure IV.26. En Figure IV.26a, la cristallinité aux hautes températures n'a été caractérisée que pour 380°C et a été considérée constante pour 355 et 370°C car les conditions de refroidissement sont très proches pour tous ces échantillons. La valeur de  $G_{IC,\infty}$  est la même puisque l'on part du fondu et est égale à 2,3 kJ.m<sup>-2</sup> (voir section IV.1). On observe une nette transition à partir de 350°C qui est la limite supérieure du pic de fusion (Figure IV.23a). A cette température, on observe une diminution de  $G_{IC,\infty}$  et une augmentation du taux de cristallinité jusqu'à une certaine limite. En effet, aux très basses températures, c'est-à-dire à la limite inférieure du pic de fusion, le taux de cristallinité est très élevé (entre 20 et 25%) mais aucune valeur de  $G_{IC}$  n'a pu être mesurée. En effet, pour 500 secondes de soudage et même au-delà, aucune adhésion n'a été observée. Il est possible d'expliquer ce résultat par la cinétique de cristallisation caractérisée dans le chapitre II. Les échantillons cristallisent probablement pendant la phase de refroidissement à l'air et avant contact. Ainsi les chaînes macromoléculaires sont bloquées par une couche cristallisée et ne peuvent pas interdiffuser lors de la mise en pression. Au contraire, pour les températures intermédiaires, l'interdiffusion est possible au moment de la mise en contact mais elle est ensuite limitée par la cristallisation qui se fait pendant l'isotherme sous pression avant refroidissement.

$G_{IC,\infty}$  décroît linéairement avec le taux de cristallinité en Figure IV.26b et correspond aux résultats observés dans la littérature, notamment dans le cas d'un composite PPS-Carbone [177]. Cette évolution décroissante explique ainsi la première observation faite en sous-section IV.4.2 d'une diminution de  $G_{IC,\infty}$ . En fait, cette évolution est liée à la quantité de matériau amorphe en pointe de fissure comme démontré par Sacchetti [129] lors d'une étude sur l'influence de l'épaisseur de matrice à l'interface de composite PEEK-Carbone. Il relie alors l'épaisseur de la couche de PEEK pur à l'interface avec la taille de la zone de déformation plastique en pointe de fissure (Figure IV.27a) et l'augmentation de la valeur du taux de restitution d'énergie en mode I (Figure IV.27b). Ainsi, plus la quantité de matrice

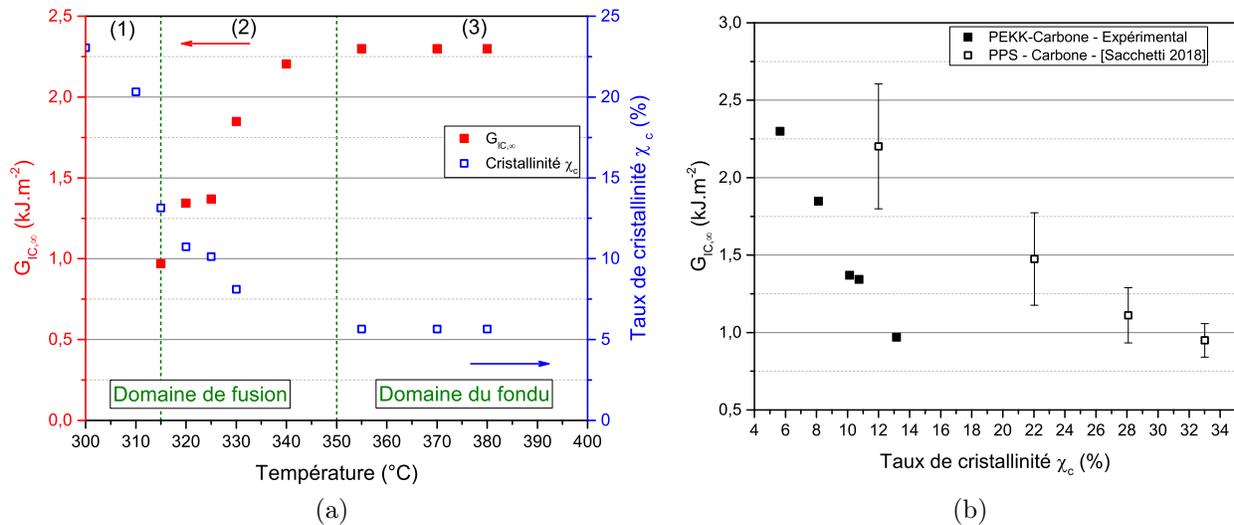


FIGURE IV.26 – (a) Évolution expérimentale de l'énergie d'adhésion et de la cristallinité en fonction de la température de soudage. (b) Évolution expérimentale de l'énergie d'adhésion en fonction de la cristallinité comparée aux données de la littérature pour du PPS-Carbone [177]

pure en pointe de fissure est importante, plus la déformation plastique l'est également. Dans notre cas, on peut appliquer ce même raisonnement à l'état amorphe ou cristallin de nos échantillons.

En effet, pour les essais aux hautes températures (réalisée dans le domaine du fondu) et dont les résultats sont présentés en section IV.1 (page 141), l'échantillon n'avait pas le temps de cristalliser lors du refroidissement à l'eau du dispositif, générant ainsi une interface quasi-amorphe. L'état amorphe étant plus ductile que l'état cristallin, une zone de déformation plastique en pointe de fissure apparaît alors et la valeur de  $G_{IC,\infty}$  est plus importante. Au contraire, pour les essais en surfusion, un refroidissement de 15 K/min est imposé au moule qui, au vu des cinétiques de cristallisation identifiées (section II.4, page 88), peut induire une cristallisation du matériau. Ainsi, plus la température de soudage diminue (sous la limite supérieure de l'endotherme de fusion), plus la cristallisation a le temps de se faire, on passe alors progressivement d'un état amorphe à un état cristallin de moins en moins ductile. La zone de déformation plastique en pointe de fissure est de moins en moins importante et la valeur de  $G_{IC,\infty}$  diminue.

Afin de valider l'influence de la cristallinité sur la valeur de  $G_{IC,\infty}$ , des essais d'adhésion à 380°C et 100 secondes de contact ont été réalisés suivi par différents cycles thermiques post adhésion afin d'isoler le phénomène d'adhésion qui se produit aux hautes températures et la cristallisation qui a lieu une fois l'adhésion complète. Les conditions ont été choisies de façon à maximiser la cristallisation. Ainsi, le refroidissement à l'air correspond à un refroidissement de 380°C à l'ambiante via une circulation d'air dans les canaux de refroidissement (environ 15 K/min à l'interface), le refroidissement naturel signifie que les échantillons sont restés dans le moule sous pression jusqu'à atteindre une température inférieure à la  $T_g$  sans action extérieure (vitesse de refroidissement du moule d'environ 8 K/min). L'isotherme à 240°C

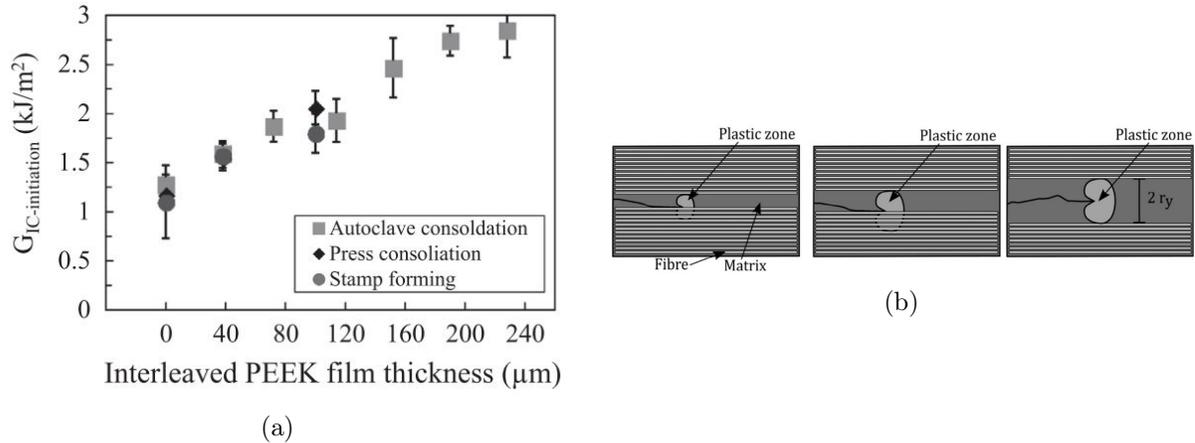


FIGURE IV.27 – (a) Évolution de l'énergie de restitution d'énergie critique en amorce de fissure en fonction du taux de cristallinité et (b) représentation schématique de l'influence de la zone de déformation plastique en pointe de fissure [129]

signifie que l'échantillon a été refroidi sous pression par circulation d'air jusqu'à atteindre  $240^\circ\text{C}$  suivi par une isotherme pendant 30 minutes avant trempe. Enfin, le recuit à  $240^\circ\text{C}$  pendant 1 heure signifie que l'échantillon a été trempé post soudage puis placé dans une étuve. Ces données sont comparées avec celles des échantillons de référence soudés pendant 100 secondes à  $380^\circ\text{C}$  et trempés. Les échantillons post-mortem sont ensuite caractérisés en DSC, comme précédemment ( ??).

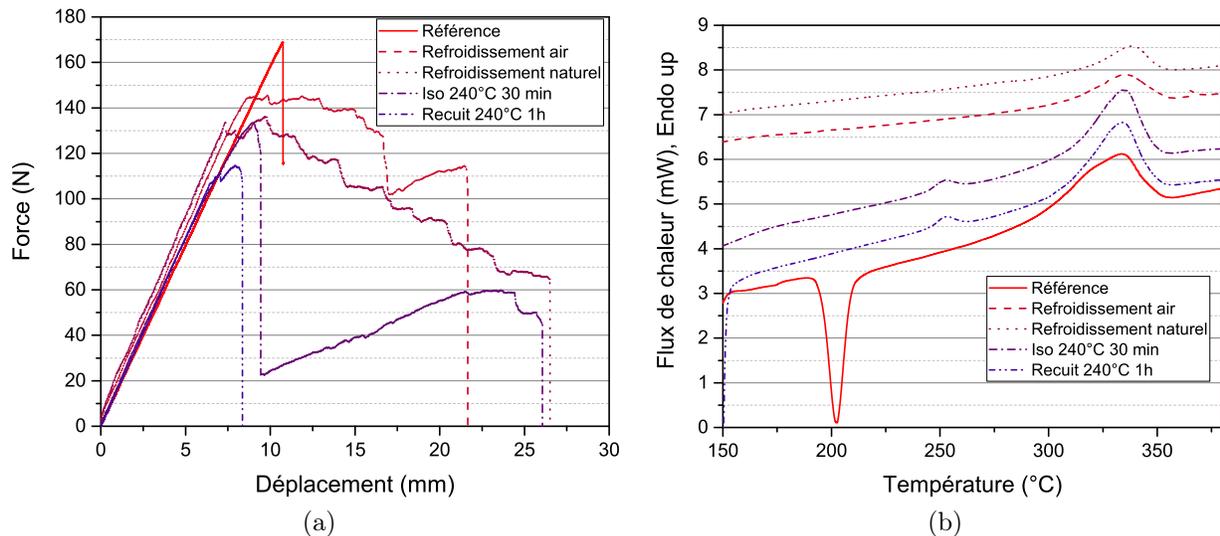


FIGURE IV.28 – Résultats expérimentaux des essais réalisés sous différentes conditions de cristallisation après soudage isotherme à  $380^\circ\text{C}$  pendant 100 secondes. (a) Courbes force-déplacement correspondantes aux essais DCB. (b) Flux de chaleur en fonction de la température pour la détermination des taux de cristallinité mesurés en DSC en chauffage à  $2\text{ K}/\text{min}$ .

Les résultats en termes de  $G_{IC,\infty}$  sont présentés dans le Tableau IV.8 en fonction du protocole de cristallisation et de la cristallinité de l'échantillon. On remarque ainsi, que peu importe le protocole de cristallisation post soudage, les valeurs de  $G_{IC,\infty}$  sont relativement constantes et sont nettement plus faibles que la valeur de référence pour laquelle le taux de cristallinité est bien plus faible. Chaque échantillon a été soudé à haute température donc est caractérisé par une interface parfaitement cicatrisée. Ici, la diminution de  $G_{IC,\infty}$  par rapport à l'essai de référence est donc uniquement liée à la cristallisation après soudage. Ceci valide l'hypothèse que l'état amorphe ou cristallin de l'interface en pointe de fissure influe directement sur l'énergie nécessaire pour propager cette fissure. Toutefois, d'autres phénomènes potentiellement intéressants sont susceptibles d'intervenir mais le manque d'essais ne permet pas de conclure.

Tableau IV.8 – Évolution expérimentale de  $G_{IC,\infty}$  et du taux de cristallinité sous différentes conditions de cristallisation après soudage isotherme à 380°C pendant 100 secondes

Condition de cristallisation	$G_{IC,\infty}$ (kJ.m <sup>-2</sup> )	Taux de cristallinité (%)
Refroidissement air (15 K/min)	1,44	24,27
Refroidissement naturel	1,14	21,21
Isotherme 240°C - 30 min	1,43	21,09
Recuit 240°C - 1 h	1,09	24,40
Bilan	1,3 ± 0,2	22,8 ± 1,8
Référence	2,3 ± 0,1	5,65

#### IV.4.3.2 Accélération apparente de la cinétique de cicatrisation

A partir de la Figure IV.26a, il est possible d'identifier 3 régions distinctes :

- Zone 1 - Régime cristallisé : Aux températures d'isotherme les plus basses le taux de cristallinité est élevé et l'adhésion n'a pas pu être réalisée,
- Zone 2 - Régime de transition : Les températures intermédiaires où les valeurs de  $G_{IC,\infty}$  augmentent avec la diminution du taux de cristallinité,
- Zone 3 - Régime quasi-amorphe : Au dessus de l'endotherme de fusion, *i.e.* dans le domaine du fondu, où la cristallinité est très faible et la valeur de  $G_{IC,\infty}$  est constante et élevée. Cependant, la cristallisation après diffusion des chaînes semble détériorer la qualité de l'adhésion, *i.e.* le  $G_{IC,\infty}$  (Tableau IV.8).

Les zones 1 et 3 ont déjà été discutées auparavant, ici nous nous intéressons uniquement à la zone 2 de couplage entre cristallisation et cicatrisation correspondant à l'accélération de la cinétique de cicatrisation. Concrètement cela signifierait que la résistance mécanique de l'assemblage se construit plus rapidement aux basses températures qu'aux hautes températures. Dans notre approche, nous ne mesurons en fait que l'effet sur le  $G_{IC}$ . Deux hypothèses peuvent être faites pour expliquer ce phénomène :

#### Hypothèse (a)

La première hypothèse considère que selon les résultats issus du chapitre II, la cristallisation commence autour des fibres. En raison de leur caractère "nucléant", on parle alors de trans-

cristallisation caractérisée par un exposant d'Avrami de 2 correspondant à une cristallisation radiale autour des fibres sous forme de cylindres. Cette cristallisation est représentée par les disques bleus autour des fibres sur la Figure IV.29. En considérant une coupe transverse de l'interface après essai de soudage où une cristallisation a eu lieu, les cristaux sont alors assimilés à des obstacles sur le chemin de la fissure. La fissure (représentée par la ligne rouge en Figure IV.29) se propage alors dans les zones les moins "rigides", c'est-à-dire les zones amorphes et évite les zones cristallisées. Ainsi, le chemin de la fissure devient tortueux comparé à celui où la fissure se propage au sein des cristaux. Cette tortuosité induit que le chemin de fissure est plus long et donc entraîne une augmentation de la valeur de  $G_{IC}$ .

Prenons l'exemple d'un temps de contact  $t$ , sans cristallisation et à un niveau de température aussi faible (320 ou 330°C), la valeur de  $G_{IC,t}$  aurait été plus faible que celle obtenue pour une température élevée (prédite par la cinétique de cicatrisation en section IV.1). Or, avec une cristallisation en parallèle, la fissure prend un chemin plus long,  $G_{IC,t}$  est alors plus important mais toujours plus faible que pour les hautes températures. Ceci se produit pour tous les temps jusqu'à obtenir une interface totalement cristallisée pour laquelle le  $G_{IC,\infty}$  est plus faible. En revanche, pour chaque temps avant cristallisation totale, le  $G_{IC,t}$  a progressivement augmenté de façon supérieure à ce qui avait été prédit à partir des résultats de la section IV.1. La cinétique apparente de cicatrisation aux basses températures est donc accélérée.

L'hypothèse de la tortuosité peut sembler improbable. En revanche, il est possible d'imaginer, en partant des mêmes considérations, que la déformation va se concentrer sur les zones les plus souples et entraîner une localisation à l'interface amorphe/cristallisée induisant le même résultat.

### **Hypothèse (b)**

La deuxième hypothèse repose sur le même raisonnement que la première. Ici, on considèrera que, même si la cristallisation est également initiée à partir des fibres, les cristaux ne constituent pas des obstacles sur le chemin de la fissure. Au contraire, la fissure se propage aussi bien dans les zones amorphes que dans les zones cristallines. L'accélération de la cinétique de cicatrisation apparente aux basses températures s'explique alors par la compétition entre les valeurs de  $G_{IC}$  caractéristiques des zones amorphes et celle caractéristique des zones cristallines.

La cinétique de cicatrisation est considérée comme étant uniquement reliée à la diffusion des chaînes macromoléculaires à l'interface. Les cristaux, quant à eux, ne permettent pas la mobilité des chaînes donc la cicatrisation est uniquement contrôlée par le polymère amorphe à l'interface. A partir de cela, on peut considérer que pour un même temps de soudage faible, le  $G_{IC}$  des zones cristallines est supérieur à celui des zones amorphes et est constant et égal à  $G_{IC,\infty}$  de l'interface totalement cristallisée. Au cours du temps, le  $G_{IC,amorphe}$  augmente en suivant la cinétique identifiée précédemment (section IV.1) mais le  $G_{IC}$  global doit être pondéré par la présence des cristaux et est donc plus important que  $G_{IC,amorphe}$ . Finalement, plus la cristallinité est importante, plus  $G_{IC,crist}$  a de poids dans le  $G_{IC,global}$  et plus la cinétique est rapide jusqu'à s'arrêter lorsque l'interface est entièrement cristallisée et a atteint  $G_{IC,\infty}$ .

Ces hypothèses permettent d'ouvrir des pistes pour la compréhension du couplage entre cristallisation et cicatrisation. Elles nécessitent dans un premier temps une validation expérimentale via l'observation microscopique de cristaux à l'interface à différents temps de contact qui n'a pas pu être réalisée au cours de cette étude. Une modélisation numérique, dans un second temps, permettra de trancher sur le phénomène responsable de l'accélération de la cinétique de cicatrisation.

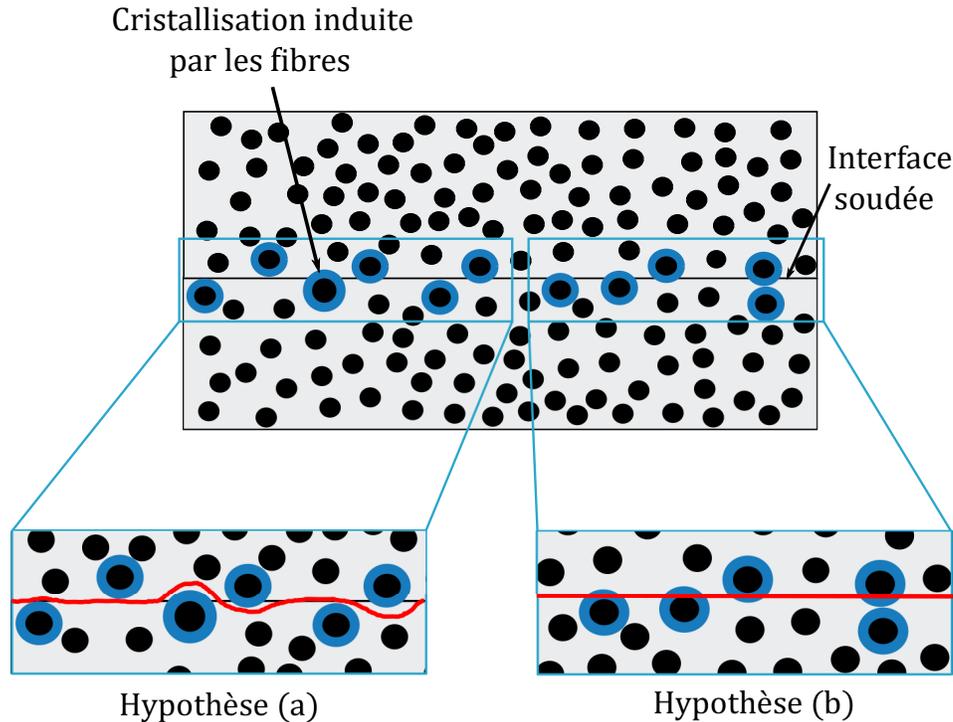


FIGURE IV.29 – Représentation graphique d'une interface soudée dans le cas d'un essai de soudage à basse température et représentation des deux hypothèses utilisées pour expliquer le couplage cicatrisation-cristallisation. Dans les deux cas, la ligne rouge correspond au chemin de la fissure lors de l'essai DCB

#### IV.4.4 Conclusions - Impact de la cristallisation sur le procédé de soudage

A partir de cette étude sur l'effet de la cristallisation lors du soudage, il apparaît que la valeur de  $G_{IC,\infty}$  est uniquement liée à la quantité de matériau amorphe à l'interface. Cette information semble importante du point de vue industriel où les pièces subissent généralement un cycle de cuisson post assemblage pour maximiser le taux de cristallinité. Un tel cycle thermique, bien que nécessaire pour améliorer la résistance aux solvants ou autres, induit inévitablement une diminution du  $G_{IC}$  qui doit être prise en compte. Une fenêtre procédé pourrait alors être mise en place afin de maximiser l'adhésion interfaciale tout en optimisant le taux de cristallinité final de la pièce nécessaire dans les applications aéronautiques pour l'amélioration des propriétés mécaniques et de résistance aux hydrocarbures.

## IV.5 Conclusion partielle

Au cours de ce chapitre le dispositif TACOMA a été utilisé afin de caractériser l'adhésion d'un composite thermoplastique hautes performances PEKK-Carbone en conditions isothermes.

Dans un premier temps, l'étude à différentes températures dans le domaine du fondu et à pression constante a permis la mise en évidence de trois régimes d'adhésion distincts. L'analyse du régime II permet l'identification de la cinétique de cicatrisation du composite. Les temps de soudage obtenus semblent longs par rapport aux données de la littérature mais il a été démontré que ceci est dû à un vieillissement thermique de la matrice lors de la consolidation autoclave. Cela a été validé par une étude rhéologique sur la matrice qui a montré une augmentation des temps de relaxation au cours du vieillissement thermique en raison d'un branchement du réseau macromoléculaire qui limite les mouvements de chaînes. Les temps rhéologiques et de soudage ont pu être corrélés : il apparaît qu'il est possible d'estimer les temps de soudage du composite à partir de la caractérisation rhéologique de la matrice. Ainsi, l'histoire thermique du composite due à sa consolidation en autoclave impacte fortement sa soudabilité et il est alors conseillé, du point de vue industriel, de réduire au maximum les durées des étapes de consolidation.

L'étude de l'influence de la pression à iso température a permis l'analyse du régime I d'adhésion, à savoir l'étape d'établissement du contact intime à l'interface. Il est observé que plus la pression augmente, plus la cicatrisation est le mécanisme limitant. A partir de cette étude, une identification d'un temps caractéristique d'établissement du contact intime est proposée et comparée avec un modèle classique et très utilisé issu de la littérature [103]. Il apparaît que ce modèle ne prédit pas correctement l'évolution de la cinétique de contact intime, et qu'il est important de prendre en compte une rhéologie plus complexe de l'interface, notamment en considérant son caractère rhéofluidifiant.

Finalement, une étude de l'influence de la cristallisation sur le développement de l'adhésion a montré que la valeur maximale du taux de restitution d'énergie en mode I est principalement contrôlée par la ductilité du matériau en pointe de fissure résultant en une diminution de  $G_{IC,\infty}$  lorsque la cristallinité augmente. En parallèle, l'accélération apparente de la cinétique de cicatrisation aux basses températures peut être expliquée par l'apparition de cristallites à l'interface, qui viennent sensiblement augmenter l'énergie de rupture.

# Chapitre V

## Étude expérimentale de l'adhésion hors-équilibre

### Sommaire

---

V.1	Développement du dispositif de soudage hors-équilibre : TARAMA . . . .	<b>181</b>
V.1.1	Objectif du dispositif . . . . .	181
V.1.2	Description du banc de soudage TARAMA . . . . .	181
V.2	Caractérisation expérimentale thermique du procédé de soudage radiatif .	<b>183</b>
V.2.1	Protocole et montages expérimentaux . . . . .	183
V.2.2	Homogénéité thermique du chauffage . . . . .	184
V.2.3	Bilan sur l'homogénéité thermique du dispositif . . . . .	187
V.3	Modélisation thermique de TARAMA . . . . .	<b>188</b>
V.3.1	Rappels sur les transferts thermiques radiatifs . . . . .	188
V.3.2	Détermination du facteur de forme dans le dispositif TARAMA .	191
V.3.3	Analyse des transferts convectifs . . . . .	195
V.3.4	Géométrie et conditions aux limites . . . . .	198
V.3.5	Comparaison et validation du modèle thermique . . . . .	200
V.4	Résultats expérimentaux en termes d'adhésion . . . . .	<b>202</b>
V.4.1	Influence du temps de chauffage radiatif . . . . .	202
V.4.2	Influence de la puissance de chauffage . . . . .	207
V.4.3	Influence du temps de contact . . . . .	208
V.4.4	Influence du temps de transfert . . . . .	209
V.5	Conclusion partielle . . . . .	<b>212</b>

---

Les résultats issus du chapitre IV proposent une analyse des mécanismes impliqués lors du développement de l'adhésion en conditions isothermes. Ils ont notamment permis l'identification de la cinétique de cicatrisation du composite PEKK-Carbone. Cependant, les techniques de soudage actuelles sont majoritairement rapides et consistent en un chauffage localisé à l'interface. Le substrat est généralement préchauffé et la source de chauffage est alors retirée avant l'application de la pression. Ainsi, le développement de l'adhésion se fait de façon anisotherme pendant un laps de temps court pendant lequel l'interface refroidit.

L'objectif de ce chapitre est donc le développement d'un nouveau banc de soudage expérimental qui consiste en réalité en une adaptation du dispositif TACOMA afin de permettre l'ajout d'une chaufferette amovible pour chauffer localement l'interface (section V.1). L'étude thermique expérimentale présentée en section V.2 permettra de mettre en évidence les difficultés liées à l'homogénéité thermique et ses conséquences sur le développement de l'adhésion. Par la suite, la modélisation numérique de la thermique du dispositif (section V.3) permettra d'utiliser la cinétique de cicatrisation isotherme identifiée au cours du chapitre IV comme donnée d'entrée pour le calcul du degré de cicatrisation développé de façon anisotherme.

Finalement, l'étude expérimentale et les résultats de l'adhésion en conditions hors équilibre présentés au cours de la section V.4 se veulent exploratoires et serviront de base pour de futures études sur le soudage infra-rouge. Il s'agira ici de s'intéresser à l'influence de la puissance de la chaufferette ainsi que du temps de chauffage ou du délai entre l'arrêt du chauffage et l'application de la pression. Les résultats mettront également en évidence l'apparition de phénomènes annexes inhérents à l'utilisation d'une source de chauffage importante à l'interface.

---

## V.1 Développement du dispositif de soudage hors-équilibre : TARAMA

Les résultats issus de l'étude de l'adhésion en conditions isothermes sur le dispositif expérimentale TACOMA (chapitre IV) ont montré un développement de l'adhésion durant la phase de refroidissement puisque la trempe des échantillons n'est pas instantanée du fait du temps de diffusion dans l'épaisseur de l'échantillon. C'est actuellement un point limitant de ce banc pour atteindre des temps d'adhésion très courts. Pour pallier ce problème, une modification du banc de soudage TACOMA est proposée avec l'ajout d'une chaufferette amovible sur le principe du soudage radiatif. Ce nouveau banc expérimental TARAMA (pour **T**hermo-**A**dhesion by **R**Adiative heating of composite **M**aterials) permet donc un chauffage radiatif localisé à l'interface.

### V.1.1 Objectif du dispositif

Puisque le principe du dispositif permettra de ne fondre que l'interface des matériaux, l'essai sera anisotherme et le chauffage ainsi que le refroidissement seront plus rapides permettant d'atteindre des temps d'adhésion encore plus courts. Le dispositif TARAMA permet de réaliser des essais d'adhésion en conditions hors équilibre. En effet, dans ce cas, l'adhésion ne pourra se faire que lors de la phase de refroidissement après le retrait de la chaufferette, le moule étant maintenu à une température suffisamment faible pour ne pas favoriser le développement de l'adhésion, c'est-à-dire à 300°C (en dessous de la température de fusion du matériau). La température de préchauffage du moule, bien qu'ayant une influence sur le procédé, n'a pas été étudiée dans le cadre de cette étude. Ce dispositif permettra de valider la cinétique d'adhésion obtenue précédemment en conditions isothermes.

### V.1.2 Description du banc de soudage TARAMA

Le dispositif de soudage TARAMA est présenté schématiquement en Figure V.1. Il est composé du même moule en cuivre que le dispositif TACOMA et les échantillons sont placés de la même façon. La chaufferette, quant à elle, est composée d'un support en mica (Pamitherm) sur lequel est bobiné un fil de cupronickel. Le support de la chaufferette est usiné par découpe jet d'eau et consiste en un rectangle présentant des créneaux sur sa longueur afin de pouvoir faire passer le fil de la chaufferette. La chaufferette est branchée à une alimentation contrôlée en tension permettant le contrôle manuel en puissance lors des essais.

Le support a été développé et fabriqué permettant de fixer le vérin pneumatique et la chaufferette sur le dispositif TACOMA (Figure V.2a). De cette façon, il est possible de réaliser des essais d'adhésion en conditions isothermes ou anisothermes en passant d'une configuration à une autre rapidement. Un système de guidage permet de contraindre les mouvements de la chaufferette lors de son insertion dans le moule afin d'éviter toute rotation. De plus, avant la campagne d'essais, il est nécessaire de "calibrer" la position de la chaufferette de façon à ce qu'elle ne touche pas le moule en cuivre pendant la phase de chauffage (Figure

V.2b). La chaufferette ne pouvant actuellement pas être contrôlée en température, il sera donc nécessaire de réaliser un étalonnage via des essais préliminaires afin de déterminer les températures de la chaufferette et celles en surface des échantillons.

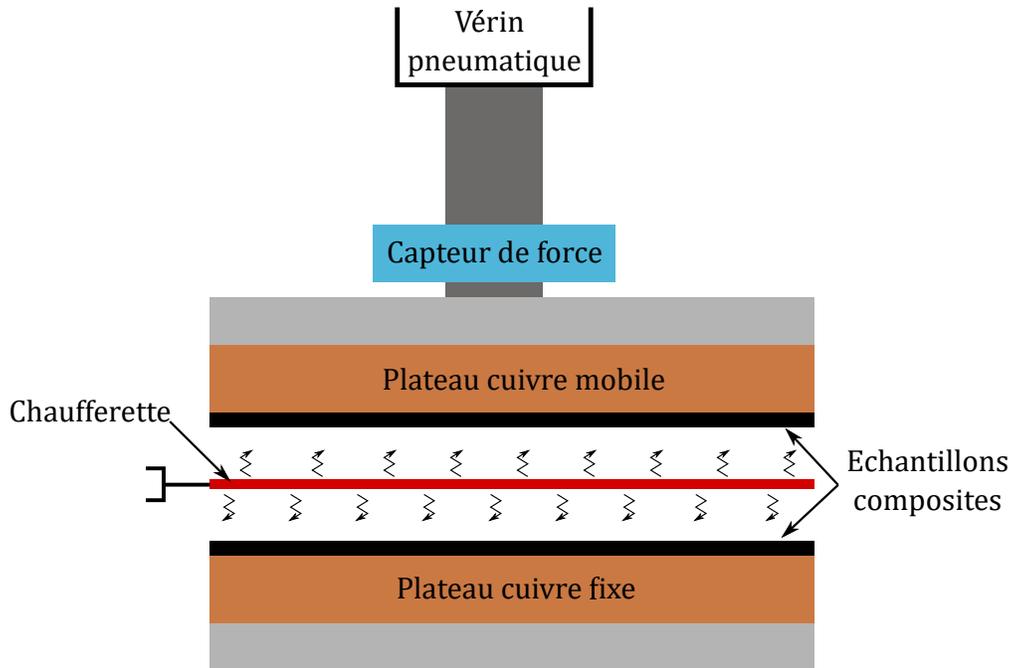


FIGURE V.1 – Représentation schématique du dispositif d'adhésion hors-équilibre TARAMA

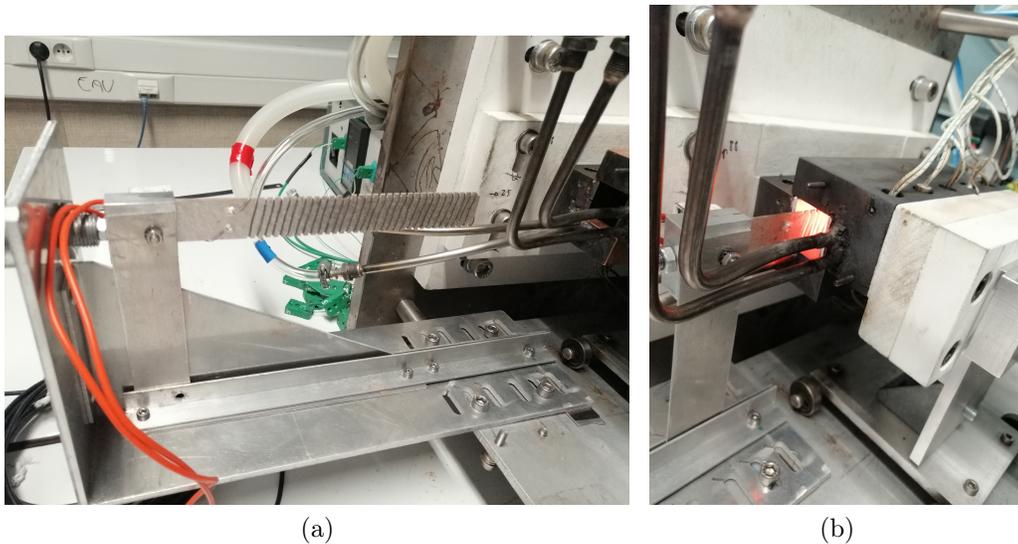


FIGURE V.2 – Photographies de la chaufferette sur le support (a) à l'extérieur du moule et (b) à l'intérieur du moule lors du chauffage

Afin de garantir un chauffage homogène de chacune des éprouvettes composites, la chauffe-rette est placée de façon à ce que la distance chauffe-rette - échantillon soit la même de part et d'autre de la chauffe-rette pendant la phase de chauffage radiatif. Pour cela, avant le début de l'essai, la chauffe-rette est insérée puis la position du moule est réglée manuellement.

Le protocole expérimental est le suivant :

- (1) Préchauffage du moule en cuivre à une température  $T_{cuivre}$  inférieure à la température de fusion du matériau,
- (2) Préchauffage de la chauffe-rette à l'extérieur du moule. Des essais préliminaires réalisés au cours du post-doctorat de Théo Baumard ont montré que le régime permanent de la chauffe-rette était atteint après 100 secondes,
- (3) Insertion de la chauffe-rette pendant un temps de chauffage  $t_{rad}$ , après uniformisation de la température du moule et à l'interface des échantillons,
- (4) Retrait de la chauffe-rette,
- (5) Dans certains cas, attente avant fermeture du moule,
- (6) Application de la pression pendant un temps de contact  $t_{contact}$ ,
- (7) Refroidissement du moule via la circulation d'eau comme pour les essais réalisés sur TACOMA.

## V.2 Caractérisation expérimentale thermique du procédé de soudage radiatif

### V.2.1 Protocole et montages expérimentaux

#### V.2.1.1 Instrumentation des éprouvettes

Des essais instrumentés sont indispensables afin de connaître les températures "vues" par la surface des échantillons lorsque la chauffe-rette est interposée. Pour cela, de la même façon que pour TACOMA (chapitre III), des thermocouples sont positionnés à la surface des échantillons mais il sont cette fois recouverts d'une couche de graphite. En effet, les fils de thermocouples et la matrice pure PEKK utilisée pour les fixer sur les échantillons présentent des émissivités différentes du reste de la surface des échantillons. Par conséquent, le flux radiatif émis par la chauffe-rette sera absorbé de façon différente et cela induira des erreurs de mesure de température. La peinture graphique possède une émissivité de 0,93 et toute la surface des échantillons en est recouverte pour assurer une propriété de surface homogène.

#### V.2.1.2 Configurations de positionnement de chauffe-rette

Les résultats en termes d'homogénéité thermique seront présentés suivant deux configurations différentes :

- Chauffe-rette non traversante où la chauffe-rette sera de la même longueur que le moule dans le cas des essais instrumentés et que la plaque en acier inoxydable dans le cas des mesures par caméra thermique ;
- Chauffe-rette traversante où la chauffe-rette sera plus longue que le moule et que la plaque en acier inoxydable.

## V.2.2 Homogénéité thermique du chauffage

### Essais instrumentés

Pour la position non traversante de la chaufferette, deux configurations ont été testées : avec et sans plaque latérale. Ceci permet alors de déterminer l'influence de cette plaque latérale sur l'homogénéité thermique. Les résultats sont présentés en Figure V.3 et montrent que lorsque la plaque latérale n'est pas présente, il y a une forte hétérogénéité entre le centre de l'échantillon et le bord ( $T_3$ ) de l'ordre de  $200^\circ\text{C}$  qui peut être expliquée par la convection naturelle de l'air extérieur à  $20^\circ\text{C}$ . En revanche, lorsque la plaque latérale est présente, l'homogénéité thermique s'améliore mais la différence entre le centre de l'échantillon et le thermocouple  $T_3$  reste importante et est de  $75^\circ\text{C}$ .

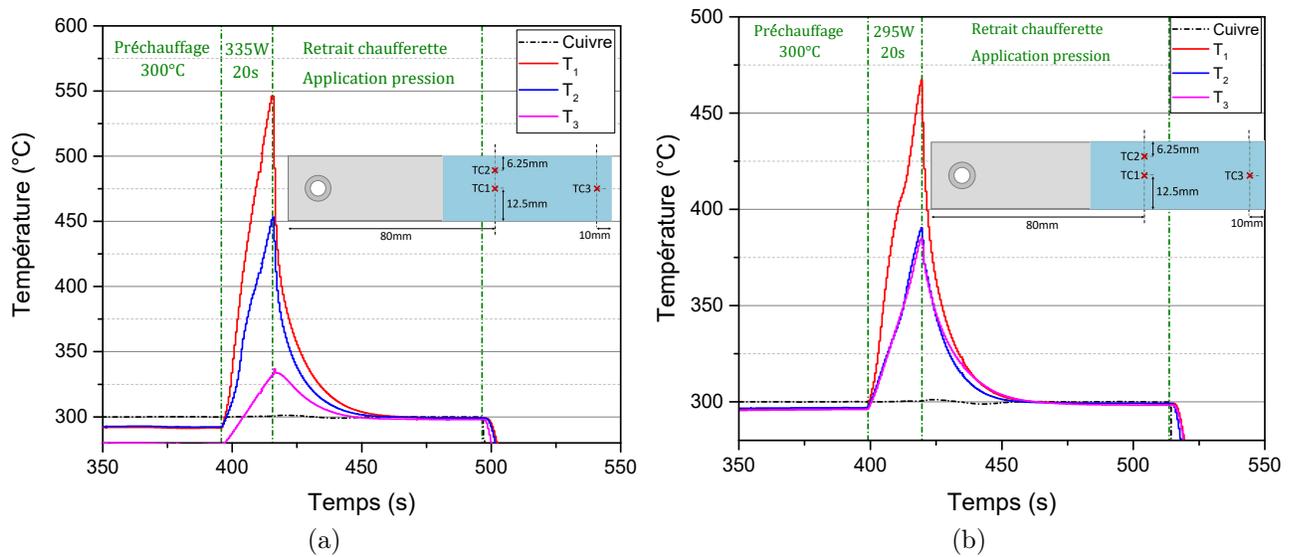


FIGURE V.3 – Évolution expérimentale de la température à l'interface des échantillons durant la phase de chauffage radiatif en position chaufferette non traversante (a) sans et (b) avec la plaque latérale en face arrière du moule

La zone de chauffage semble donc toujours hétérogène. Ceci peut-être expliqué par les cônes de rayonnement. Les spires présentes autour de la chaufferette rayonnent dans un cône. Lorsque les spires sont côtes à côtes alors les cônes de rayonnement se superposent. En revanche, lorsque la chaufferette fait la même longueur que l'échantillon, les dernières spires n'ont pas de voisines et il n'y a alors plus de superposition du cône de rayonnement. Par conséquent, la température en bout d'échantillon est plus faible qu'en son centre.

### Mesures par caméra thermique

Les mesures avec la caméra thermique permettent normalement de déterminer la température de la chaufferette. Ici, en raison des hautes températures atteintes par la chaufferette et la limite de la caméra FLIR sans filtre haute température, les températures au-delà de  $300^\circ\text{C}$  n'ont pas pu être mesurées. Le montage expérimental est présenté en Figure V.4a et consiste à positionner une plaque en acier inoxydable entre la caméra thermique et la chaufferette.

Cette plaque est préalablement recouverte d'une couche de graphite d'émissivité connue et égale à 0,93. La chaufferette est placée en face avant de la plaque à une distance fixe de 20 mm. Ce montage permet ainsi de mesurer "l'image thermique" de la chaufferette en face arrière de la plaque en acier inoxydable. Dans le cadre de cette étude, il ne s'agit pas de déterminer précisément la température de la chaufferette (cela sera réalisé dans le cadre du post-doctorat de Théo Baumard au LTeN) mais de quantifier l'homogénéité thermique de la chaufferette selon différentes configurations. Les températures en face arrière de la plaque n'atteignent alors pas la limite de 300°C de la caméra. Le protocole consiste d'abord à préchauffer la chaufferette seule (Figure V.4b). Une fois que la chaufferette est en régime permanent, la plaque en acier inoxydable est rapidement insérée entre la chaufferette et la caméra et l'image thermique de la chaufferette sur la face arrière de la plaque est enregistrée.

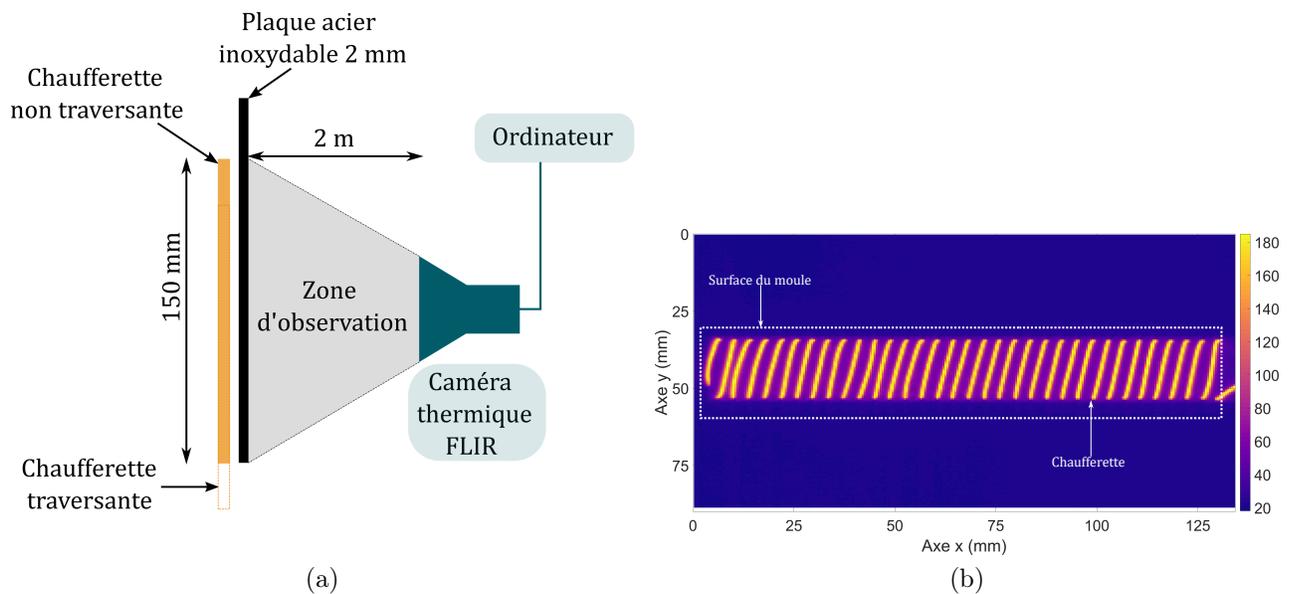


FIGURE V.4 – (a) Schéma du montage expérimental de caractérisation de l'homogénéité thermique par caméra thermique - Vue de dessus. Deux configurations sont étudiées : chaufferette non traversante et traversante ; (b) Représentation de la surface du moule par rapport à la chaufferette.

**Chaufferette non traversante** Dans un premier temps, on étudie la configuration où la chaufferette n'est pas traversante (Figure V.4a). La Figure V.5a représente la distribution de température sur la plaque lorsque la chaufferette est en régime permanent et la Figure V.5b correspond au profil de température dans la longueur, au centre de la chaufferette, à partir de l'extrémité de la plaque pour différents temps de chauffage. Le rectangle blanc sur l'image thermique de la chaufferette correspond aux dimensions du moule, à titre de comparaison. Tout d'abord, les résultats montrent que la distribution de température est hétérogène dans la largeur du moule ce qui valide les résultats observés lors des essais instrumentés. Ceci est expliqué par le fait que la chaufferette est légèrement moins large que le moule afin d'éviter les contacts entre le bobinage et le cuivre. Il apparaît également que la température n'est

pas uniforme dans la longueur de la chaufferette. En effet, 40 secondes après avoir inséré la plaque devant la chaufferette, la température entre le centre du moule et son extrémité varie de l'ordre de  $30^{\circ}\text{C}$  sur une longueur de 50 mm.

Cette hétérogénéité thermique semble être symétrique. C'est-à-dire que le centre est plus chaud que les deux extrémités du moule. Cependant, lors des essais de soudage, l'extrémité avant du moule correspond à la zone d'amorce de la fissure avec la présence du film aluminium, l'hétérogénéité thermique à cette extrémité n'influera donc pas sur la qualité de la soudure. Il est important en revanche d'améliorer l'homogénéité thermique au niveau de l'autre extrémité qui correspond au bout de l'éprouvette soudée. Une solution proposée est de faire dépasser la chaufferette du moule pour avoir une superposition des cônes de rayonnement et donc une température plus uniforme sur toute la longueur.

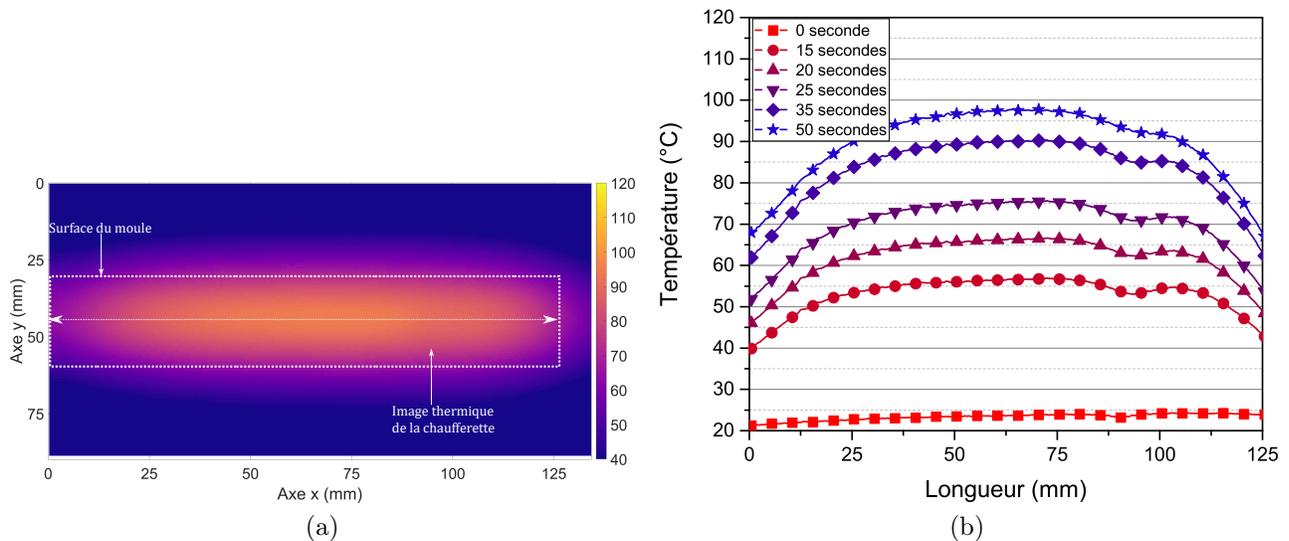


FIGURE V.5 – Configuration chaufferette non traversante - (a) Distribution de la température à la surface de la plaque en acier inoxydable en régime permanent et (b) profils de température dans la longueur du moule pour différents temps de chauffage

**Chaufferette traversante** Dans le cas où la chaufferette est traversante à la plaque inox et donc au moule, les observations par caméra thermique valident l'amélioration de l'homogénéité thermique. La distribution de température présentée en Figure V.6a montre toujours que la température est hétérogène dans la largeur, pour les mêmes raisons que précédemment. Au contraire, les profils de température dans la longueur de la chaufferette, présentés en Figure V.6b, montrent une amélioration notable de l'uniformité thermique. Sur la Figure V.6b, les températures importantes mesurées au début de la courbe correspondent à la température de la portion de la chaufferette qui dépasse de la plaque et ne sont pas prises en compte dans l'analyse des résultats. On s'intéresse alors seulement aux températures dans l'intervalle  $[0 - 125]$  mm correspondant au moule. La légère augmentation de la température à 0 mm correspond à la saturation de la caméra au niveau où la chaufferette est visible. L'écart

de température entre l'extrémité du moule et son centre est alors inférieur à 10°C. Ainsi, si on considère que la plaque représente l'échantillon dans le moule (rectangle blanc), une meilleure homogénéité thermique sera assurée si la chaufferette est plus longue que l'échantillon.

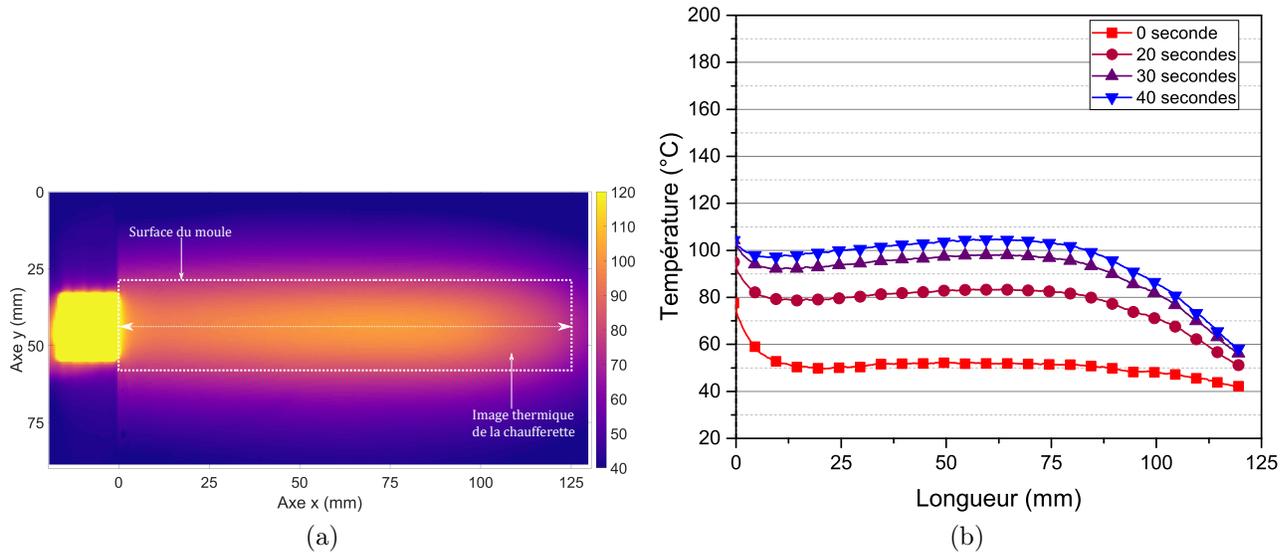


FIGURE V.6 – Configuration chaufferette traversante - (a) Distribution de la température à la surface de la plaque en acier inoxydable en régime permanent et (b) profils de température dans la longueur du moule pour différents temps de chauffage

### V.2.3 Bilan sur l'homogénéité thermique du dispositif

Peu importe le positionnement de la chaufferette, une différence de température est toujours observée dans la largeur des éprouvettes. Ceci est dû au fait que la chaufferette est légèrement moins large que les échantillons. De plus, le rayonnement émis par la chaufferette se réfléchit sur les surfaces supérieures et inférieures du moule en cuivre. Une telle hétérogénéité thermique induit inévitablement une hétérogénéité en termes d'adhésion à l'interface. Une solution pour éviter tout problème serait soit d'utiliser un élément chauffant plus large que l'échantillon, soit de garder la même géométrie de chaufferette mais de découper les échantillons après l'essai de soudage de façon à ce que les zones correspondantes à l'effet de bord soient retirées. Le test DCB s'écarterait alors légèrement de la norme.

Pour la suite, les essais de soudage seront réalisés avec une chaufferette traversante et le capot en face arrière (Figure V.7). Les échantillons ne seront pas découpés après l'essai de soudage, ainsi les échantillons présenteront une hétérogénéité de température et d'adhésion. Les valeurs de  $G_{IC}$  mesurées correspondront à une moyenne sur la largeur des échantillons assemblés. On voit clairement ici que ce nouveau dispositif nécessite une analyse thermique plus complexe. Pour ce faire, une étude thermo-radiative numérique est mise en place et détaillée dans la section suivante.

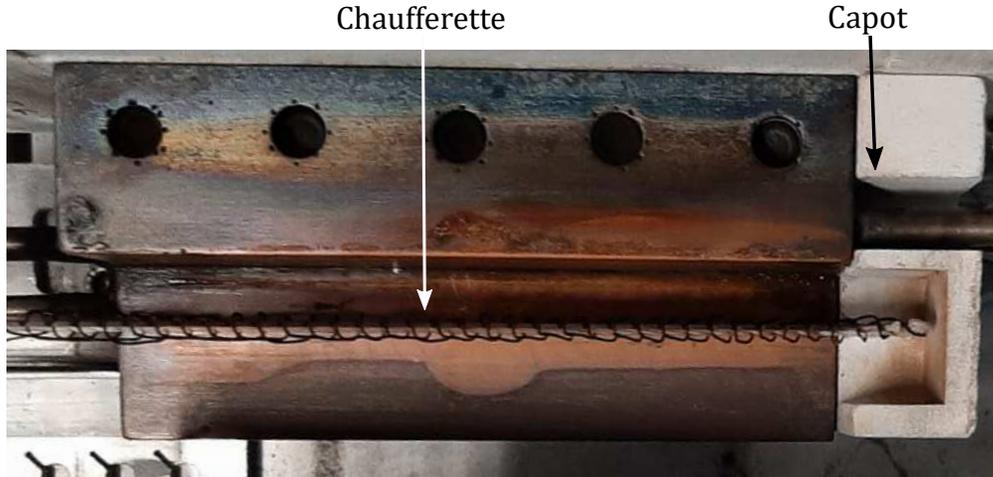


FIGURE V.7 – Photographie de la chaufferette dans le moule ouvert - Vue de dessus. La chaufferette est traversante et l'isolation est assurée grâce au capot en face arrière

## V.3 Modélisation thermique de TARAMA

### V.3.1 Rappels sur les transferts thermiques radiatifs

#### V.3.1.1 Flux thermique radiatif

Lorsqu'un flux incident  $\varphi_{incident}$  impacte une surface à une température  $T$  dépendamment de la longueur d'onde  $\lambda$ , l'énergie peut soit être réfléchi, absorbée ou transmise à travers le milieu (Figure V.8). On définit alors des paramètres caractérisant ces différents phénomènes décrits par rapport au flux incident : la réflectivité  $\rho_{\lambda,T}$ , l'absorptivité  $\alpha_{\lambda,T}$  et la transmissivité  $\tau_{\lambda,T}$  qui dépendent de la nature du corps, de sa température et de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement incident et de l'angle d'incidence. La relation entre ces différents paramètres est définie par la loi de Kirchhoff (Équation V.1).

$$\frac{\varphi_r}{\varphi_{incident}} + \frac{\varphi_a}{\varphi_{incident}} + \frac{\varphi_t}{\varphi_{incident}} = \rho_{\lambda,T} + \alpha_{\lambda,T} + \tau_{\lambda,T} = 1 \quad (V.1)$$

où  $\varphi_r$ ,  $\varphi_a$  et  $\varphi_t$  correspondent respectivement au flux réfléchi, absorbé et transmis par la surface.

Dans le cas d'un corps opaque, aucun flux n'est transmis et  $\tau_{\lambda,T} = 0$  ce qui induit que  $\rho_{\lambda,T} + \alpha_{\lambda,T} = 1$ .

**Corps noir** Un corps noir est défini comme un corps idéal qui absorbe tout le flux qu'il reçoit indépendamment de son épaisseur, de sa température, de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde du flux incident. Dans ce cas,  $\alpha_{\lambda,T} = 1$ . De plus, pour une température et longueur d'onde donnée, aucune surface n'émet plus d'énergie qu'un corps noir.

**Corps gris** Au contraire, un corps gris (une surface réelle) est quant à lui défini comme un corps dont l'absorptivité est indépendante de la longueur d'onde du flux incident :  $\alpha_{\lambda,T} = \alpha_T$ .

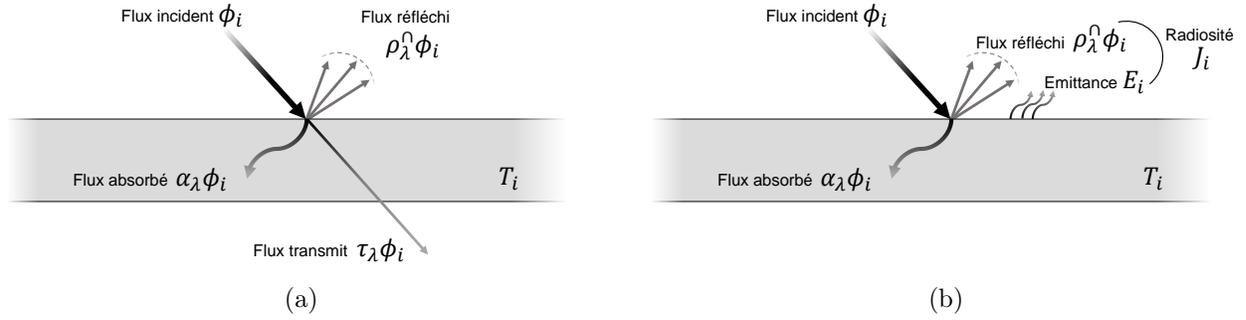


FIGURE V.8 – Décomposition du flux incident sur une surface plane (a) pour un matériau semi-transparent [4] et (b) pour un matériau opaque avec mise en évidence de la radiativité

Ainsi l'émissivité  $\varepsilon$ , propriété radiative de la surface, peut être introduite et définie comme le rapport entre le rayonnement émis par la surface et celui émis par un corps noir à même température. A l'équilibre thermique on considère alors que tout le flux absorbé est ré-émis par la surface de façon à ce que  $\varepsilon_T = \alpha_T$  et le flux radiatif émis par la surface  $S_i$  à une température  $T_i$  est défini comme l'émittance  $E_i$  (Figure V.8b) et s'écrit selon l'Équation V.2.

$$E_i = \varepsilon_i \sigma T_i^4 \quad (\text{V.2})$$

où  $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann et vaut  $5,67.10^{-8} \text{ W.m}^2.\text{K}^{-4}$ .

Finalement, la radiativité  $J$  correspond à toute la puissance rayonnante issue d'une surface. Ainsi pour un matériau opaque, elle est définie comme étant la somme du flux réfléchi  $\varphi_r$  et de l'émittance  $E_i$  (Équation V.3).

$$J_i = E_i + \rho \varphi_{incident} = E_i + \rho \sum_{j=1}^N F_{ij} J_j \quad (\text{V.3})$$

### V.3.1.2 Facteur de forme

Le facteur de forme  $F_{ij}$  entre deux surfaces représente la fraction du rayonnement issue d'une surface  $A_i$  qui est interceptée par une surface  $A_j$  (Figure V.9). Il est défini par l'Équation V.4. Le calcul est uniquement dépendant de la géométrie du problème et les différents paramètres sont représentés sur la Figure V.9 dans le cas de deux surfaces infiniment petites à des positions et orientations arbitraires.

$$F_{ij} = \frac{1}{A_i} \int_{A_i} \int_{A_j} \frac{\cos\theta_i \cos\theta_j}{\pi r^2} dA_i dA_j \quad (\text{V.4})$$

Plusieurs lois s'appliquent aux calculs des facteurs de forme :

1. La réciprocité :  $A_i F_{ij} = A_j F_{ji}$

2. La loi de conservation :  $\sum_{j=1}^N F_{ij} = 1$ . Le terme  $F_{ii}$  correspond à la fraction du rayonnement de la surface  $A_i$  directement interceptée par elle-même. Si  $A_i$  est concave, alors la surface se voit elle-même et  $F_{ii} \neq 0$ . Si la surface est plane ou convexe alors  $F_{ii} = 0$ .

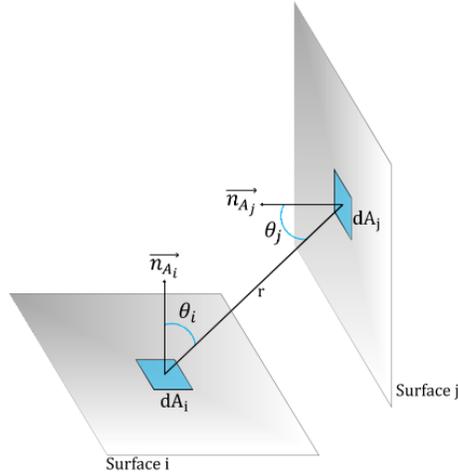


FIGURE V.9 – Facteur de vue entre deux surfaces planes infinitésimales [4]

Cette seconde loi implique que pour calculer les échanges radiatifs dans un environnement clos composé de  $N$  surfaces, un total de  $N^2$  facteurs de forme doit être déterminé :

$$\begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1N} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{N1} & F_{N2} & \cdots & F_{NN} \end{bmatrix} \quad (\text{V.5})$$

### V.3.1.3 Échanges radiatifs entre surfaces en environnement clos

L'étude des transferts radiatifs en environnement clos entre plusieurs corps gris peut s'avérer complexe. En effet, une surface opaque va émettre un rayonnement qui va atteindre une seconde surface opaque où il sera alors aussi réfléchi et absorbé. En environnement clos, ce flux de rayonnement peut faire l'objet de multiples réflexions sur toutes les surfaces environnantes avec une absorption partielle à chaque fois.

Pour analyser de tels transferts radiatifs, plusieurs hypothèses peuvent être posées :

- Chacune des surfaces doit être isotherme et homogène
- Les surfaces sont considérées comme des corps gris (indépendants de la longueur d'onde du flux incident) opaques ( $\tau = 0$ )
- Les surfaces sont diffuses isotropes, c'est-à-dire que les émissivités, réflectivités et absorptivités sont indépendantes de la direction
- Le milieu compris dans l'espace clos est non-participatif (pas d'émission, d'absorption ou de diffusion en volume)

A partir de ces hypothèses et de la température  $T_i$  ou de la densité de flux net perdue  $\phi_{incident,net}$  d'une surface  $A_i$  généralement connue, il est possible de déterminer les différents flux radiatifs et les températures inconnues associées aux autres surfaces. Ainsi, à partir de la définition de la radiosité  $J_i$  (Équation V.3) et du facteur de forme (Équation V.4), la radiosité de la surface  $A_i$  dépend également de la radiosité de la surface  $S_j$ .

$$J_i = \varepsilon_i \sigma T_i^4 + \rho \phi_{incident} \quad (\text{V.6a})$$

$$\text{Or, } A_i \phi_{incident} = \sum_{j=1}^N A_i F_{ij} J_j \quad (\text{V.6b})$$

$$\text{Donc, } J_i = \varepsilon_i \sigma T_i^4 + (1 - \varepsilon_i) \sum_{j=1}^N F_{ij} J_j \quad (\text{V.6c})$$

### V.3.2 Détermination du facteur de forme dans le dispositif TARAMA

Le dispositif TARAMA peut être considéré comme un environnement clos du point de vue des échanges radiatifs. En effet, la chaufferette et les échantillons sont en vis-à-vis mais sont également "entourés" par le moule en cuivre au-dessus et en-dessous ainsi que par de l'air, un corps noir, en faces avant et arrière du dispositif (Figure V.10a) puisque les joues ne sont pas présentes lorsque la chaufferette est traversante au moule. Une puissance est imposée à la chaufferette qui émet donc un flux radiatif diffus dans toutes les directions. Ce flux sera alors en partie plus ou moins absorbé et réfléchi par les autres surfaces selon leurs propriétés et chacune de ces surfaces est à une température donnée et émettent donc à leur tour. Afin de quantifier la quantité de flux issue de la chaufferette et absorbée par l'échantillon, il est nécessaire de prendre en compte tous les échanges radiatifs au sein de la cavité. La cavité est alors divisée en plusieurs surfaces : (1) échantillon, (2) chaufferette, (3-4) moule en cuivre représentées en Figure V.10b et (5-6) air en face avant et arrière du moule, non représentées sur le schéma.

Par analogie électrique en régime établi, la cavité et donc le système peuvent être représentés à l'aide d'un schéma électrique équivalent composé de différentes résistances en parallèle (Figure V.11). Chaque surface du système est associée à une résistance  $R_i$ , représentative de la propriété radiative de la surface alors que les résistances  $R_{ij}$  correspondent aux résistances thermiques entre deux surfaces et sont représentatives du facteur de forme entre ses deux surfaces. Ces deux résistances sont définies par les Équations V.7 :

$$R_i = \frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i A_i} \quad \text{et} \quad R_{ij} = \frac{1}{A_i F_{ij}} \quad (\text{V.7})$$

Dans notre cas, les températures de chacune des surfaces sont connues à l'exception de la chaufferette pour qui seule la puissance imposée est connue. L'objectif est ainsi de déterminer le flux radiatif reçu par l'échantillon en fonction des échanges radiatifs dans la cavité. Pour cela il est nécessaire de déterminer les radiosités de chacune des surfaces ainsi que les flux échangés entre les différentes surfaces et ceux émis par chacune des surfaces.

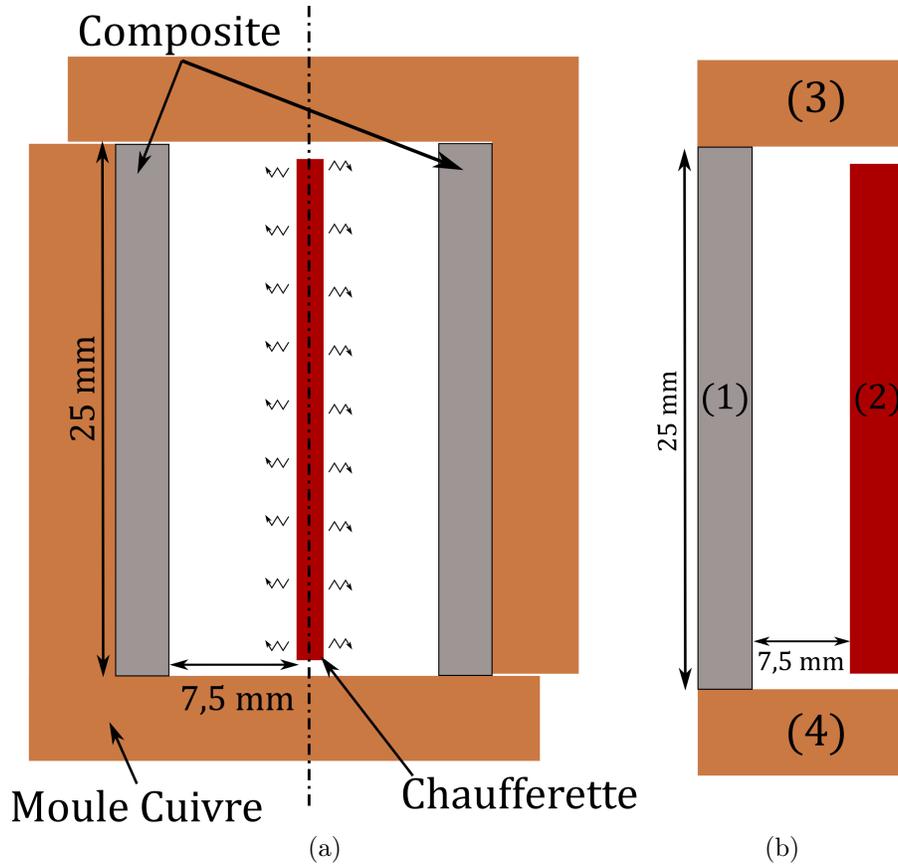


FIGURE V.10 – Représentation schématique de la cavité de TARAMA avec la chaufferette (a) vue globale et (b) identification des surfaces d'intérêt pour le calcul du coefficient de transmission global  $F_g$

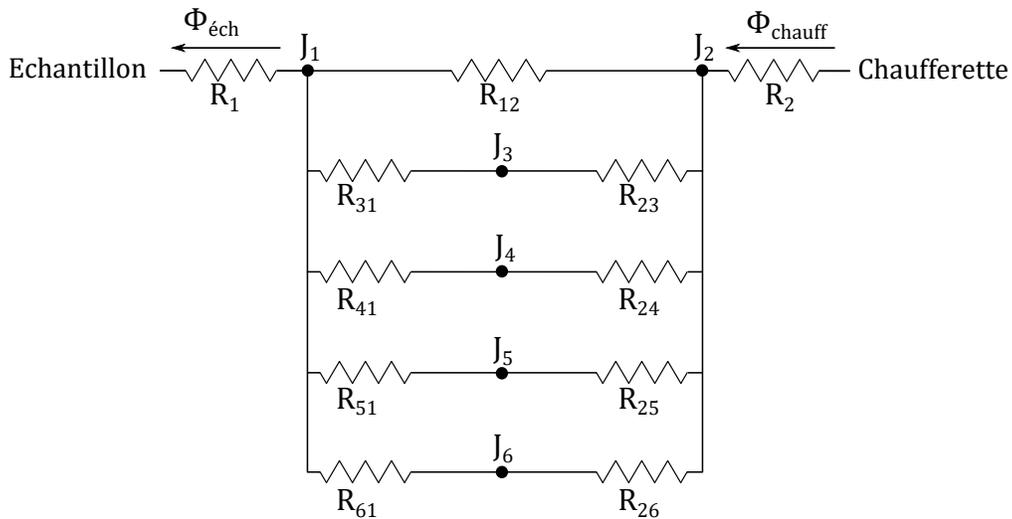


FIGURE V.11 – Analogie électrique permettant le calcul des radiosités et du flux reçu par l'échantillon

La détermination de chacune des radiosités pour  $N$  surfaces se fait selon l'Équation V.3 par inversion de la matrice "facteurs de forme pondérés" en fonction des températures de chaque surface et de leurs émissivités respectives.

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ \vdots \\ J_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -(1 - \varepsilon_1) F_{12} & \cdots & -(1 - \varepsilon_1) F_{1N} \\ -(1 - \varepsilon_2) F_{21} & 1 & & \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ -(1 - \varepsilon_N) F_{N1} & & \cdots & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \sigma T_1^4 \\ \vdots \\ \varepsilon_N \sigma T_N^4 \end{bmatrix} \quad (\text{V.8})$$

Tous les facteurs de forme  $F_{ij}$  entre les différentes surfaces ont été calculés selon les formules données par [183]. Notons que dans notre cas,  $F_{ii} = 0$  puisque toutes les surfaces sont planes.

Le coefficient de transmission global  $F_g$  entre la chaufferette et l'échantillon, permettant de prendre en compte l'environnement confiné et les pertes radiatives de l'échantillon, s'écrit alors comme le rapport entre le flux thermique reçu par l'échantillon  $\phi_{ech}$  et la puissance imposée à la chaufferette  $P_{chauff}$  :

$$F_g = \frac{\phi_{ech}}{P_{chauff}} \quad (\text{V.9})$$

où les expressions de  $\phi_{ech}$  et  $P_{chauff}$  sont définies ci-dessous (Équations V.10) :

$$\phi_{ech} = \frac{J_1 - \sigma T_1^4}{\varepsilon_1 A_1} \quad \text{et} \quad P_{chauff} = \frac{UI}{2} \quad (\text{V.10})$$

où  $J_1$ ,  $T_1$ ,  $\varepsilon_1$  et  $A_1$  sont respectivement la radiosité, la température, l'émissivité et la surface de l'échantillon.  $U$  et  $I$  sont la tension et l'intensité aux bornes de la chaufferette et le facteur 1/2 vient de la symétrie retenue dans le modèle.

Les émissivités de chacune des surfaces (échantillons, chaufferette et cuivre) ont été mesurées par spectroscopie infra-rouge par Théo Baumard. Dans le cas de la chaufferette, seul le support en mica a été caractérisé et son l'émissivité sera considérée comme étant celle de la chaufferette. Le cuivre a été caractérisé sans nettoyage préalable, c'est-à-dire avec une couche d'oxyde à la surface qui limite les réflexions au sein de la cavité. La Figure V.12a montre les émissivités spectrales des différentes surfaces en fonction de la longueur d'onde en Infra-Rouge Moyen (MIR). Les deux surfaces correspondant aux côtés latéraux du dispositif (faces avant et arrière) représentent de l'air et sont donc considérées comme des corps noirs.

A partir de ces données, afin d'obtenir les émissivités de chaque surface à leurs températures respectives (Figure V.12b), les résultats ont été intégrés sur la longueur d'onde. Finalement, l'émissivité de chaque surface à été déterminée par rapport à sa température. Pour le cuivre, la température est celle du préchauffage à 300°C et l'émissivité vaut 0,46. En ce qui concerne le composite, sa température de surface augmente au cours du procédé de soudage. Cependant, son émissivité ne varie pas significativement en fonction de la température et a été

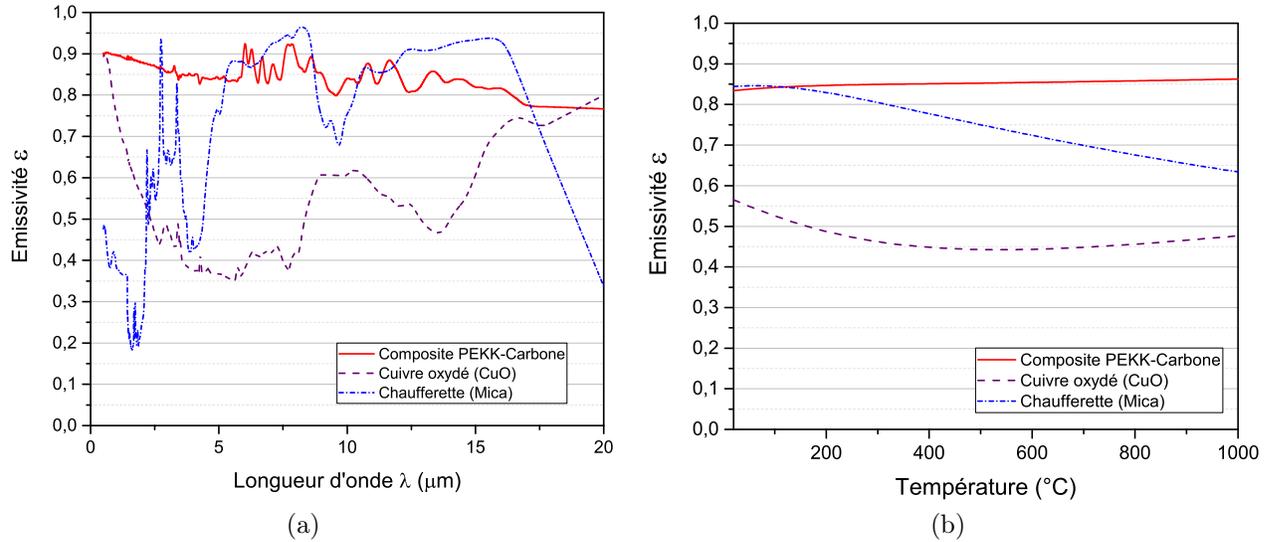


FIGURE V.12 – Émissivités des différentes surfaces de la cavité en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du moyen infra-rouge

calculée comme la moyenne entre 300°C et 600°C (gamme de température atteinte lors du chauffage radiatif) et vaut 0,85. Enfin, l'émissivité de la chauffeurette est déterminée pour différentes températures, correspondant à différentes puissances électriques imposées. Par exemple, sa valeur pour une température de 710°C est de 0,69. L'air étant un corps noir, son émissivité vaut 1 pour toute température. Les valeurs des émissivités des différentes surfaces sont reportées dans le Tableau V.1 pour différentes températures.

Tableau V.1 – Valeurs des émissivités de chacune des surfaces.

Surface	1	2	3	4	5	6
Matériau	Composite	Mica	Cuivre	Cuivre	Air	Air
Température (°C)	300-500	710	300	300	-	-
Émissivité	0,85	0,69	0,46	0,46	1	1

L'application numérique pour une tension et une intensité imposées à la chauffeurette de 50 V et 5,3 A permet de déterminer le flux reçu par l'échantillon et la puissance émise par la chauffeurette à partir des Équations V.10 :

$$\phi_{ech} = 50,2W \quad \text{et} \quad P_{chauff} = 132,5W \quad (\text{V.11})$$

D'où le coefficient de transmission global entre la chauffeurette et l'échantillon composite pour cette puissance imposée :

$$F_g = 0,379 \quad (\text{V.12})$$

Ceci signifie ainsi que l'échantillon absorbe 37,9% de la puissance électrique générée par la chaufferette. Ici le calcul du coefficient de transmission se fait par rapport à la puissance de la chaufferette et non par rapport au flux émis par la chaufferette. Lors de la simulation, l'effet de la chaufferette sera simplement représentée par une densité surfacique de flux entrant sur la face de l'échantillon en vis-à-vis.

### V.3.3 Analyse des transferts convectifs

Le coefficient d'échange convectif entre deux surfaces peut classiquement être estimé à partir de l'écriture du nombre de Nusselt qui traduit le rapport entre le flux convectif et le flux conductif :

$$N_u = \frac{hL}{\lambda} \quad (\text{V.13})$$

où  $h$  est le coefficient d'échange convectif,  $L$  la distance entre les deux surfaces et  $\lambda$  la conductivité thermique de l'air entre les deux surfaces.

Les échanges convectifs entre ces deux surfaces peuvent être estimés à l'aide d'une corrélation pour la convection naturelle en espace fermé dans une cavité rectangulaire dans laquelle une surface chaude et une surface froide se font face [184]. La Figure V.13 montre la géométrie utilisée pour cette corrélation.

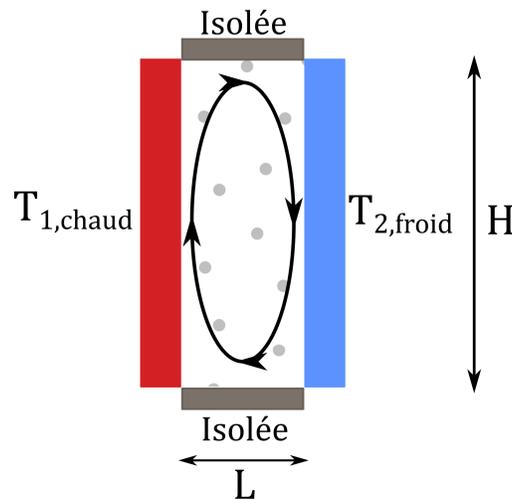


FIGURE V.13 – Représentation schématique du mouvement convectif au sein d'un espace fermé dans une cavité rectangulaire entre une surface chaude et une surface froide

Le calcul du nombre de Nusselt nécessite également le calcul des nombres de Prandtl  $P_r$  et Rayleigh  $R_a$  définis par :

$$P_r = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad \text{et} \quad Ra_L = G_r \times P_r \quad (\text{V.14})$$

avec  $C_p$  et  $\lambda$  la chaleur spécifique et la conductivité thermique de l'air et  $G_r$  le nombre de Grashof défini comme le rapport des forces de gravité sur les forces visqueuses d'un fluide :

$$G_r = \frac{\rho^2 g \beta \Delta T L^3}{\mu^2} \quad (\text{V.15})$$

où  $\rho$  et  $\mu$  sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique de l'air,  $\beta$  le coefficient de dilatation thermique de l'air pris égal à  $1/T$ ,  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $\Delta T$  et  $L$  respectivement la différence de température et l'épaisseur de la lame d'air entre les deux surfaces (Figure V.13). Les propriétés de l'air ont été calculées à  $\frac{T_{1,chaud} - T_{2,froid}}{2}$ .

Le coefficient d'échanges convectifs doit alors être calculé pour la phase de préchauffage ( $h_{prechauffe}$ ) ainsi que pour la phase de chauffage radiatif ( $h_{chauffe}$ ). Le rapport entre la hauteur  $H$  de la surface et la distance  $L$  entre les deux surfaces est un paramètre clé pour déterminer la bonne corrélation. La valeur de  $H$  correspond à la largeur de l'échantillon est sera toujours constante et égale à 25 mm. En revanche, la distance  $L$  ne sera pas la même pour les deux étapes d'intérêt décrites ci-après.

### Phase de préchauffage

Contrairement, au dispositif TACOMA, aucune plaque latérale n'est présente en face avant lors de l'essai de soudage radiatif. Ainsi, pendant la phase de préchauffage, la chaufferette se trouve à l'extérieur du dispositif, les deux échantillons se font face et des échanges convectifs ont lieu avec l'air qui sont caractérisés par un coefficient d'échange convectif  $h_{prechauffe}$ . Ici, afin de prendre en compte ce phénomène,  $h_{prechauffe}$  a été calculé à l'aide de la corrélation de convection naturelle présentée en Équation V.17. On se place ici dans le cas où la chaufferette n'est pas présente, on considérera alors que la paroi chaude représente l'échantillon et la paroi froide l'air chaud dans la cavité.

Dans ce cas, la température de l'air a été définie à partir des résultats présentés dans le chapitre III sur l'influence des plaques latérales sur l'homogénéité thermique. Pour rappel, sans plaque latérale la température de consigne n'était pas atteinte. Par conséquent, la température de l'air a été définie comme étant la même que celle du cuivre avec un décalage temporel de 20 secondes :

$$T_{air}(t) = T_{cuivre,exp}(t - 20s) \quad (\text{V.16})$$

Des simulations ont été réalisées en imposant un décalage temporel différent (de 10 à 200 secondes) sans observer de différence notable dans la température simulée à l'interface. Les propriétés thermiques de l'air pour le calcul des nombres de Grashof, Prandtl et Rayleigh ont été déterminées pour cette température.

Puisque la chaufferette n'est pas présente, la distance  $L$  entre les deux surfaces est définie par l'écartement entre les deux échantillons et vaut 20 mm. Dans ce cas, le rapport  $\frac{H}{L}$  vaut 1,25. On se place dans le cas où  $1 < \frac{H}{L} < 2$  et le nombre de Nusselt vaut alors [184] :

$$N_u = 0,18 \left[ \frac{P_r R_a}{0,2 + P_r} \right]^{0,29} \quad (\text{V.17})$$

Le coefficient d'échanges convectifs en préchauffage  $h_{prechauffe}$  a alors été calculé à partir des équations V.13 et V.17 et est égal à  $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Comme les propriétés de l'air sont prises dépendantes de la température,  $h_{prechauffe}$  est défini comme la moyenne entre  $20^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ . L'analyse de sensibilité présentée en Annexe B montre que la température simulée n'est pas sensible à ce coefficient avec une différence de température de l'ordre de  $1,5^\circ\text{C}$  pour une variation de 10% de  $h_{prechauffe}$ .

### Phase de chauffage radiatif

Durant toute la phase de chauffage radiatif, la chaufferette et l'échantillon sont séparés d'une distance  $L$  de 7,5 mm. Dans notre cas, les températures chaudes et froides (Figure V.13) correspondent respectivement à la température de la chaufferette et celle de l'échantillon. Les parois isolées correspondent au moule en cuivre.

Dans la pratique les températures de l'échantillon et de la chaufferette pour le calcul des propriétés de l'air dans les expressions de  $P_r$ ,  $R_a$  et  $G_r$  sont considérées constantes et  $\Delta T$  est défini comme  $T_{chauff} - T_{ech}$ . Les propriétés de l'air, quant à elles, ne varient pas significativement dans cette gamme de température et ont été calculées à  $\frac{T_{chauff} + T_{ech}}{2}$ .

La température de la chaufferette, bien que n'ayant pas été mesurée dans le cadre de cette thèse, a été estimée à partir de la puissance imposée en la considérant égale à l'émittance :

$$\frac{P_{chauff}}{2A_{chauff}} = \varepsilon\sigma T_{chauff}^4 \quad (\text{V.18})$$

où  $A_{chauff} = (150 \times 25) \text{ mm}^2$  est la surface de la chaufferette et  $\varepsilon$  est défini à partir des valeurs d'émissivité du Tableau V.1.

Pour une tension et une intensité de 50 V et 5,3 A (132,5 W), la température de chaufferette est ainsi estimée à  $685^\circ\text{C}$ .

Finalement, dans ce cas, le rapport  $\frac{H}{L}$  vaut 3,33 et est donc compris entre 2 et 10. Le nombre de Nusselt se calcule alors selon l'expression suivante [184] :

$$N_u = 0,22 \left[ \frac{P_r R_a}{0,2 + P_r} \right]^{0,28} \left[ \frac{H}{L} \right]^{-1/4} \quad (\text{V.19})$$

Finalement, pour  $T_{ech} = 300^\circ\text{C}$  et  $T_{chauff} = 685^\circ\text{C}$ , la valeur du coefficient d'échanges convectifs lors du chauffage radiatif (lorsque la chaufferette est interposée) est estimée à partir de l'Équation V.19 et vaut  $h_{chauffe} = 3 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ .

### Phase de contact et refroidissement

Après un temps de chauffage  $t_{rad}$ , la chaufferette est retirée, le moule est refermé et il n'y a plus d'échanges convectifs.

### V.3.4 Géométrie et conditions aux limites

Le modèle thermique du dispositif TARAMA est basé sur celui du dispositif TACOMA développé au cours du chapitre III. La géométrie est la même et est rappelée en Figure V.14, les vues en 2D sont présentées dans le chapitre III.

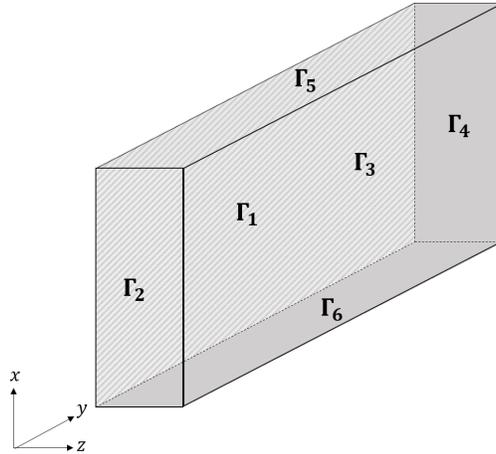


FIGURE V.14 – Géométrie d'un échantillon de composite utilisé dans le modèle thermique de TARAMA

Le développement du modèle peut être divisé en plusieurs étapes. La première correspond au préchauffage du moule où les transferts thermiques sont majoritairement conductifs et similaires à ceux développés dans le chapitre III. La seconde étape correspond à l'insertion de la chaufferette au temps  $t_r$  et donc au chauffage radiatif de l'interface où les transferts thermiques par rayonnement sont pris en compte dans le calcul du coefficient de transmission global  $F_g$ . Enfin, la dernière étape correspond au retrait de la chaufferette, à l'application de la pression au temps  $t_p$  et au refroidissement où, cette fois encore, les transferts sont les mêmes que dans l'étape 1 et le chapitre III.

#### Surface 1

La surface  $\Gamma_1$  correspond à la surface de l'échantillon en contact avec le moule. A ce niveau, la condition à la limite est imposée par une condition de Fourier via une résistance thermique de contact  $RTC$ . Au temps  $t_p$ , la chaufferette est retirée et la pression est appliquée, une condition de Fourier est toujours imposée mais cette fois la  $RTC$  est plus faible ( $RTC_1 > RTC_2$ ) :

$$-\lambda(T)\nabla T \cdot \vec{n} = \begin{cases} \frac{1}{RTC_1} (T_{ext} - T) & \text{si } t < t_p \\ \frac{1}{RTC_2} (T_{ext} - T) & \text{si } t > t_p \end{cases} \quad (\text{V.20})$$

où  $T_{ext}$  est le cycle de température imposé au moule lors de l'essai de soudage  $T_{cuivre(t)}$ .  $RTC_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  et  $RTC_2 = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  sont respectivement les résistances thermiques de contact pendant les phases de préchauffage et de chauffage radiatif et celle lorsque le système est sous pression.

### Surfaces 2 et 4

Les frontières  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_4$  représentent les frontières latérales en face avant et face arrière du dispositif. Ici, contrairement à TACOMA, aucune plaque latérale n'est présente et les échanges thermiques se font par convection naturelle avec l'air environnant. Une condition de Fourier est imposée via un coefficient d'échange convectif entre l'échantillon et l'air environnant. Peu importe l'instant au cours de l'essai, cette condition reste constante.

$$\lambda(T)\nabla T \cdot \vec{n} = h_{air} (T_{amb} - T) \quad \forall t \quad (\text{V.21})$$

où  $h_{air}$  est le coefficient d'échange convectif avec l'air environnant pris à  $20 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  et  $T_{amb}$  la température de l'air prise à  $20^\circ\text{C}$ .

Dans le cas de la frontière  $\Gamma_4$ , en face arrière du moule, le capot permet d'assurer un environnement confiné mais la température de l'air n'est plus celle de l'extérieur.  $T_{amb}$  est alors égale à  $300^\circ\text{C}$ .

**Surface 3** La frontière  $\Gamma_3$  correspond à la surface de l'échantillon qui sera soudée, i.e. l'interface. Puisque les plaques latérales ne sont pas présentes, l'air peut potentiellement circuler dans la cavité et refroidir l'échantillon. On considère ici un espace semi confiné dans la longueur du dispositif en raison de la présence du "capot" en face arrière. Une condition de Fourier est imposée par échange convectif sur cette face.

Lorsque la chaufferette est insérée à l'instant  $t_r$ , seules les conditions aux limites sur la frontière  $\Gamma_3$  changent. Les échanges convectifs calculés précédemment sont imposés auxquels s'ajoute un flux de chaleur radiatif entre l'échantillon et la chaufferette. De plus, les échanges radiatifs issus de la chaufferette sont modélisés via l'ajout d'une puissance  $P$  uniformément répartie sur la frontière  $\Gamma_3$  pondérée par le coefficient de transmission global  $F_g$ .

Enfin, lorsque la pression est appliquée à  $t_p$  tous les échanges thermiques sur la frontière  $\Gamma_3$  deviennent nuls :

$$\lambda(T)\nabla T \cdot \vec{n} = \begin{cases} h_{prechauffe} (T_{amb} - T) & \text{si } t < t_r \\ h_{chauffe} (T_{chauffe} - T_{ech}) + \frac{P_{chauffe} \times F_g}{A_{ech}} & \text{si } t_r < t < t_p \\ 0 & \text{si } t > t_p \end{cases} \quad (\text{V.22})$$

où  $h_{prechauffe}$  est un coefficient d'échange convectif pris égal à  $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  et  $T_{ext}$  correspond à la température de l'air dans la cavité pendant le préchauffage. Une fois que la chaufferette est insérée, le coefficient d'échange convectif devient  $h_{chauffe}$  déterminé précédemment ( $3 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) et la différence de température est celle entre la température de la chaufferette  $T_{chauffe}$  et de l'échantillon  $T_{ech}$ .

**Surface 5 et 6** Les surfaces  $\Gamma_{5,6}$  correspondent aux bords longs de l'échantillon en contact avec le cuivre. En raison des jeux présents à l'intérieur du moule, une condition de Fourier est imposée via une résistance thermique de contact constante à tout instant de la simulation :

$$-\lambda(T)\nabla T \cdot \vec{n} = \frac{1}{RTC_{lat}} (T_{ext} - T) \quad \forall t \quad (\text{V.23})$$

où  $T_{ext}$  correspond toujours au cycle de température du cuivre  $T_{cuivre}(t)$  et  $RTC_{lat}$  est la résistance thermique de contact entre l'échantillon et les plaques latérales et entre les bords longs de l'échantillon et le moule et est considérée égale à  $RTC_{lat} = 5.10^{-1} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$ . Cela correspond à un contact de mauvaise qualité.

### V.3.5 Comparaison et validation du modèle thermique

En Figure V.15 les résultats numériques de l'évolution de la température sont comparés aux résultats expérimentaux instrumentés de la section précédente pour une tension et une intensité de chaufferette de 50 V et 5,3 A (soit 132,5 W sur chaque surface de l'échantillon) et un temps de chauffage radiatif de 20 secondes. Ce temps de chauffage radiatif est délibérément choisi court afin d'éviter tout phénomène autre que la thermique qui peuvent intervenir si le matériau est porté à des températures plus importantes (sous-section V.4.1.2). On reste ainsi sous la température de fusion  $T_f$  de la matrice.

L'identification des  $RTC_1$  et  $RTC_2$  a été effectuée par méthode inverse pour ces conditions particulières d'essai sur les phases de préchauffage et de refroidissement (les valeurs de RTC varient selon les conditions comme démontré dans le chapitre III). On obtient ainsi une très bonne corrélation entre la simulation et la température expérimentale lors de la phase de préchauffage (Figure V.15a) et lors du refroidissement (Figure V.15c) avec une erreur inférieure à 5°C. La comparaison entre les deux résultats lors de la phase de chauffage radiatif montrent une moins bonne concordance (Figure V.15b). L'évolution de la température simulée semble suivre l'évolution attendue alors que les résultats expérimentaux montrent une évolution plutôt linéaire en désaccord avec la théorie. Ceci peut s'expliquer par le placement des thermocouples qui sont intrinsèquement intrusifs. De plus les valeurs expérimentales présentent un léger décalage par rapport au modèle qui peut également être expliqué par le placement des thermocouples. Les thermocouples sont insérés dans des rainures à la surface des échantillons, leur position dans l'épaisseur est donc légèrement sous le plan de la surface. Ceci explique alors le décalage de  $T_{interface,exp}$  vers les basses températures lors de la phase de chauffage radiatif puis vers les températures plus chaudes lors du retrait de la chaufferette. Enfin, malgré la prise en compte de la convection naturelle lors de la phase de préchauffage, il apparaît que la température en régime permanent n'est pas parfaitement prédite par le modèle.

Cette comparaison valide toutefois la simulation du chauffage radiatif via la modélisation de la chaufferette à l'aide d'une puissance thermique pondérée par un coefficient de transmission global permettant de prendre en compte des pertes radiatives et l'environnement clos de la cavité. Ce modèle permettra alors de simuler la thermique à la surface des échantillons pour

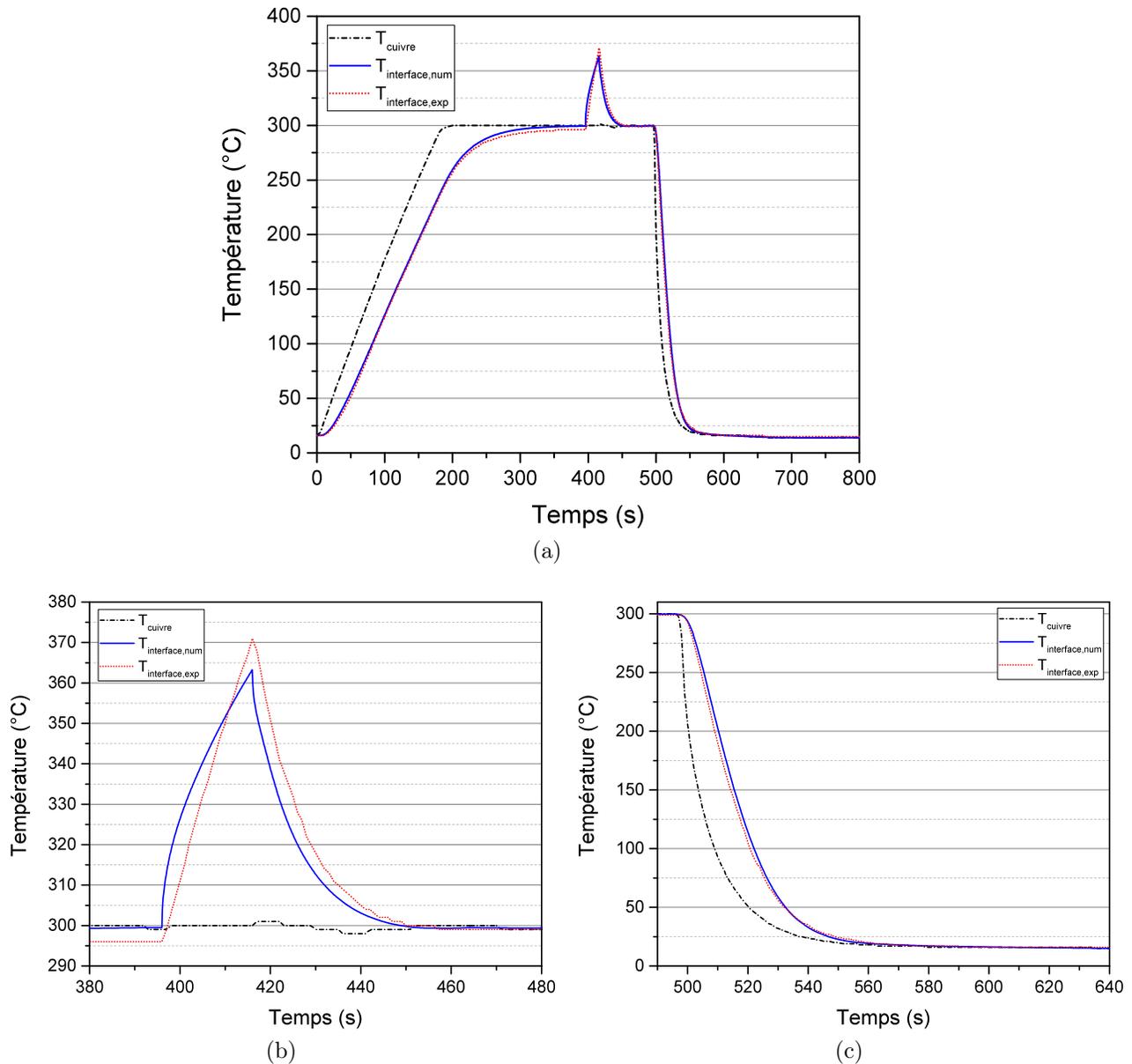


FIGURE V.15 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques en terme d'évolution de température (a) sur tout le cycle, (b) en phase de chauffage radiatif et (c) lors du refroidissement

n'importe quelle condition de soudage : puissance de chauffe, temps de chauffage radiatif, temps avant application de la pression et avant refroidissement, température de préchauffage, etc.

Cependant, afin de mieux simuler l'évolution de la température et notamment l'hétérogénéité thermique sans modéliser la chauffe, il serait nécessaire de calculer un facteur de forme différent en chaque point de la surface de l'échantillon. Ce calcul du coefficient de transmission global serait alors plus lourd et composé d'un système d'équations égal au nombre de points choisi.

## V.4 Résultats expérimentaux en termes d'adhésion

Maintenant que le dispositif est mis en place et validé d'un point de vue thermique, des essais de soudage ont été réalisés suivant différentes conditions pour étudier l'influence des différents paramètres procédés :

- le temps de chauffage  $t_{rad}$  pendant lequel la chaufferette est en vis-à-vis de l'échantillon,
- la puissance  $P_{chauff}$  imposée à la chaufferette,
- le temps de transfert entre le retrait de la chaufferette et l'application de la pression
- le temps de contact avant le refroidissement du système

Les puissances indiquées dans cette section correspondent aux puissances  $P_{chauff}/2$ , correspondant à la puissance imposée dans le modèle sur une des deux surfaces de l'échantillon.

### V.4.1 Influence du temps de chauffage radiatif

Des essais de soudage ont été réalisés pour différents temps de chauffage radiatif pour une tension et intensité imposées de 50 V et 5,3 A, soit une puissance de 132,5 W pour chaque face de l'échantillon en vis-à-vis. Intuitivement, un temps de chauffage plus long induit une température d'interface atteinte plus importante. Ici la question sera de savoir si cette augmentation de température est synonyme de dégradation de la matière et si elle présente réellement un intérêt pour améliorer la qualité du soudage. Dans un premier temps, différents essais instrumentés permettront de déterminer l'évolution de la température à l'interface pour les temps longs. Les résultats expérimentaux en termes de températures à 132,5 W seront ensuite comparés au modèle thermique. Par la suite, des coupes micrographiques seront réalisées sur les échantillons chauffés pendant différents temps pour comprendre les mécanismes impliqués et seront corrélés avec les valeurs de  $G_{IC}$  obtenues après essai.

#### V.4.1.1 Essais instrumentés

Tous les essais instrumentés présentés précédemment avaient été réalisés pour des temps de chauffage courts, inférieurs à 20 secondes à partir d'une isotherme à 300°C. Afin de déterminer l'évolution de la température à l'interface pour des temps plus longs, de nouveaux essais instrumentés ont été réalisés. Deux tensions imposées ont été testées, à savoir 86 et 132,5 W pour un temps de chauffage de 100 secondes. Les thermocouples  $T_{4,5,6}$  sont cette fois placés dans la largeur des échantillons à l'interface et un thermocouple  $T_7$  est également placé en face arrière dans le cas de l'essai avec une puissance de 132,5 W (Figure V.16). Les résultats correspondants sont présentés en Figure V.17 (86 W) et Figure V.18 (132,5 W).

Dans un premier temps, les courbes expérimentales de température à l'interface montrent que le chauffage n'est pas homogène à l'interface. En effet, puisque la chaufferette est moins large que l'éprouvette, les bords de l'éprouvette sont moins chauds que son centre. Les différences entre les thermocouples  $T_4$  et  $T_6$ , bien que positionnés à égale distance du bord, sont dues au positionnement de la chaufferette lors de l'essai. Il est possible que la chaufferette ne soit pas centrée dans la cavité. Sur la Figure V.18, le thermocouple  $T_7$ , positionné en face arrière de l'échantillon contre le moule, montre une évolution de la température. Ceci signifie alors que le chauffage n'est pas purement localisé à l'interface en raison de la diffusion thermique dans l'épaisseur du matériau.

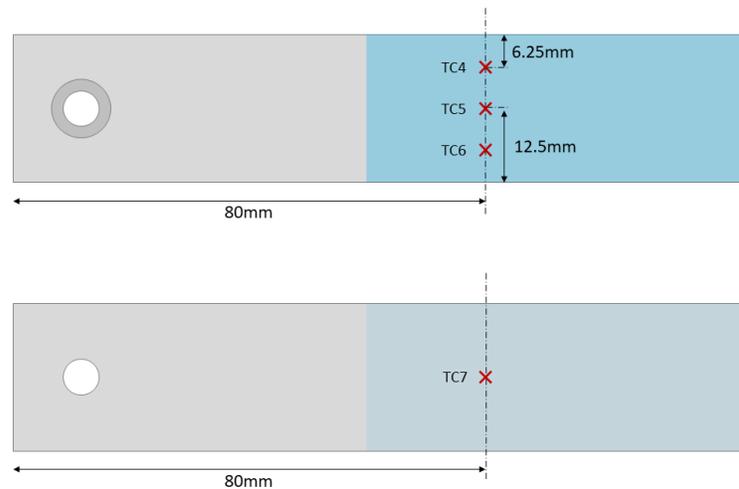


FIGURE V.16 – Positions des thermocouples sur les échantillons instrumentés pour TARAMA à l'interface (haut) et en face arrière, au contact avec le cuivre (bas)

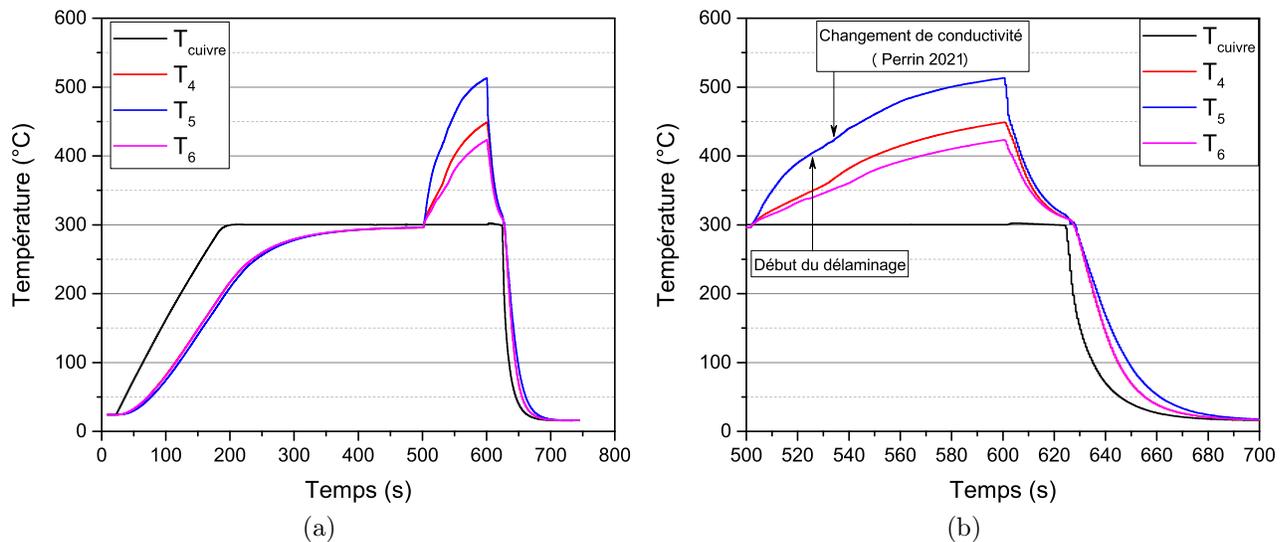


FIGURE V.17 – Comparaison des résultats expérimentaux et numériques d'évolution de la température pour une puissance imposée à la chaufferette de 86 W pendant un temps de chauffage radiatif de 100 secondes

Dans un second temps, un changement de comportement lors de la phase où la chaufferette est en vis-à-vis est observé pour les deux essais instrumentés. Ces changements de régime peuvent être mis en évidence en traçant l'évolution de la température en fonction de la racine carrée du temps de chauffage radiatif. Ceci peut être relié à un délaminage du composite en surface induisant un changement des propriétés thermiques de surface. Cet aspect sera discuté dans la sous-sous-section V.4.1.2.

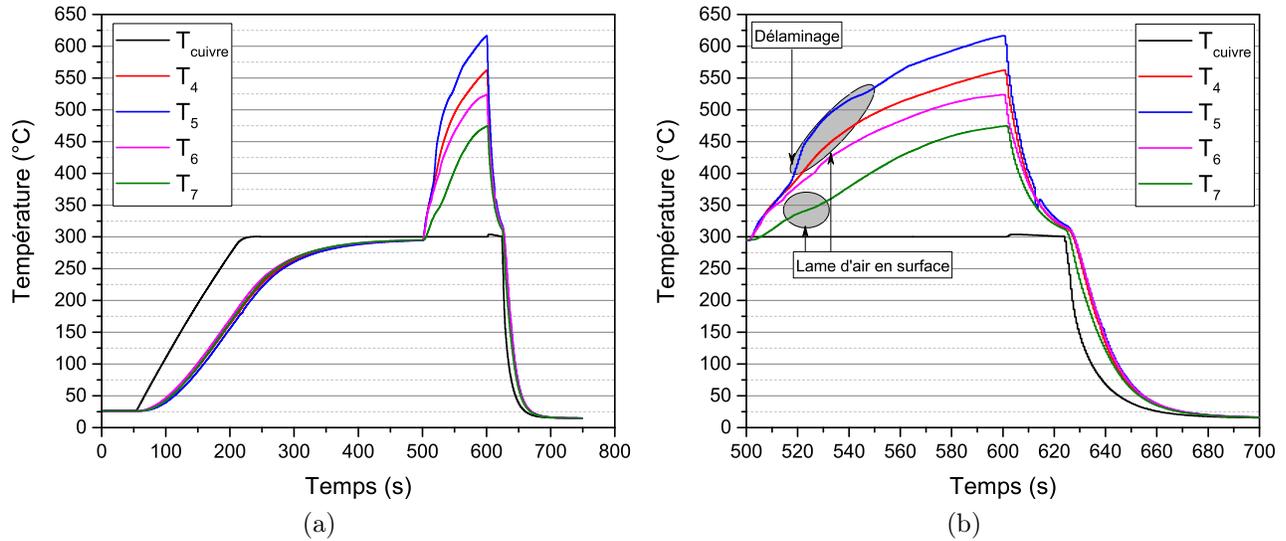


FIGURE V.18 – Comparaison des résultats expérimentaux et numériques d'évolution de la température pour une puissance imposée à la chaufferette de 132,5 W pendant un temps de chauffage radiatif de 100 secondes

### Comparaison expérimental - numérique

La comparaison entre les résultats des essais instrumentés et les résultats numériques montrent une divergence importante lors de la phase de chauffage radiatif (Figure V.19). En réalité, les premiers instants du chauffage semblent être correctement prédits par le modèle alors que par la suite, au-delà de 20 secondes, les températures expérimentales sont bien plus importantes que celles simulées. Plus précisément, la divergence entre les deux résultats semble commencer à partir du moment où la température est supérieure à la température de fusion de la matrice. A partir de 20 secondes de chauffage, un changement de pente est observé puis reprend une évolution asymptotique en fonction du temps. Ce changement de pente pourrait signifier qu'à partir d'un certain temps la distance entre la chaufferette et l'interface de l'échantillon diminue et que les propriétés thermiques évoluent. Par conséquent, si l'interface se trouve plus près de la chaufferette, la montée en température sera plus importante. Cette observation pourrait également être attribuée à une déconsolidation qui entraîne la création d'une résistance thermique diminuant ainsi la conduction dans l'épaisseur. Des courbes similaires ont été observées par Perrin *et al.* [185] lors d'essais instrumentés au cours d'un procédé de soudage infra-rouge. Le changement de pente observé par les auteurs a été attribué à un changement des propriétés thermiques du matériau après déconsolidation.

#### V.4.1.2 Déconsolidation du composite

Afin de valider l'hypothèse de la déconsolidation du matériau lors de la phase de chauffage radiatif, des essais de chauffage ont été réalisés pour différents temps. A chaque fois, le moule est préchauffé à 300°C, puis la chaufferette est insérée avec une puissance imposée de 132,5 W pendant différents temps (30, 50, 75 et 100 secondes). La chaufferette est ensuite retirée et le moule est refroidi sans appliquer la pression. Tous les échantillons ont été étuvés avant l'essai

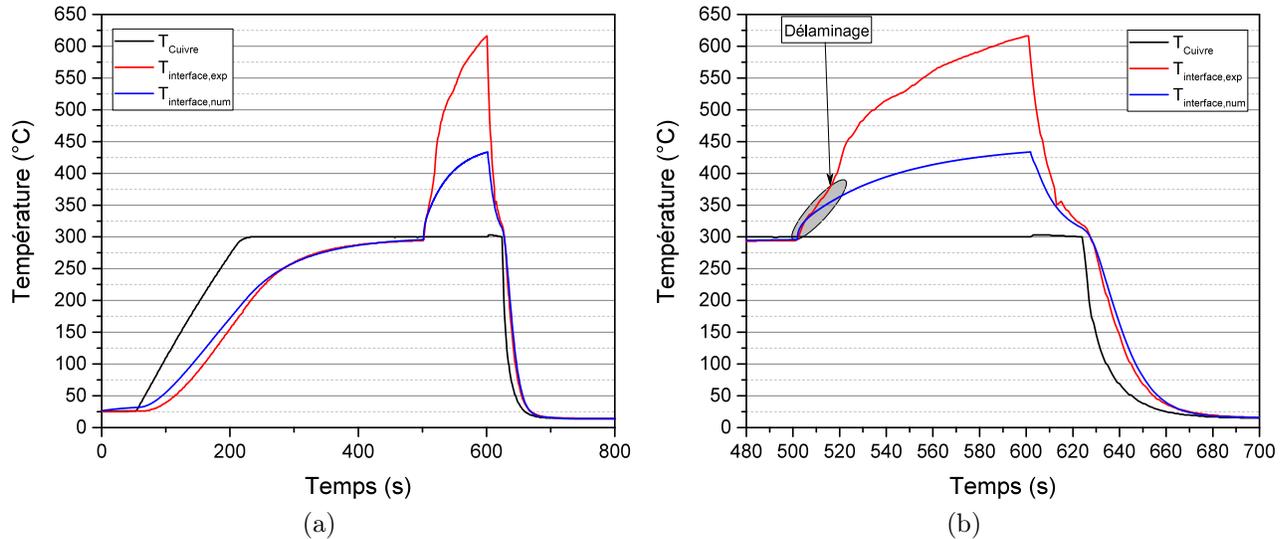


FIGURE V.19 – Comparaison des résultats expérimentaux et numériques d'évolution de la température pour une puissance imposée à la chaufferette de 132,5 W pendant un temps de chauffage radiatif de 100 secondes

de soudage à l'exception d'un échantillon refroidi après 100 secondes de chauffage radiatif à titre de comparaison pour évaluer de façon simple l'influence de l'étuvage sur le phénomène de déconsolidation.

Les échantillons sont alors découpés dans la largeur et enrobés dans une résine epoxy (EpoFix) puis soigneusement polis. Les coupes micrographiques pour des temps de chauffage de 30, 50, 75 et 100 secondes sont présentées en Figure V.20. Dans un premier temps, il apparaît que plus le temps de chauffage radiatif augmente, plus le matériau se déconsolide. En effet, pour les longs temps de chauffage (au-delà de 50 secondes, cela correspond à une température supérieure à 400°C pour cette épaisseur), de fortes porosités sont observées notamment sur le premier pli sous l'interface.

Cette observation est également discutée par Perrin *et al.* [185] sur un composite Carbone-PAEK. Ils estiment alors que l'apparition des porosités dans chacun des plis de l'empilement avec l'augmentation du temps de chauffage induit un changement de la conductivité thermique apparente du composite puisque des lames d'air apparaissent alors entre les plis en raison d'une déconsolidation du matériau. Ils proposent alors de déterminer le taux de porosité dans chacun des plis et utilisent un modèle de Maxwell pour calculer une conductivité effective  $\lambda_{eff}$  qui dépend des conductivités du composite et de l'air ainsi que du taux de porosité. Ainsi, ils obtiennent une conductivité effective pour chaque pli qui est prise comme une propriété matériau dans leur modèle 1D.

En parallèle, des échantillons ont été soudés selon le protocole défini précédemment et pour les mêmes conditions de temps et puissance de chauffage radiatif pour lesquels une pression de 5 bars a cette fois été appliquée. Des essais DCB ont ensuite été réalisés pour quantifier l'influence du temps de chauffage sur la qualité de l'adhésion. Les résultats sont présentés en

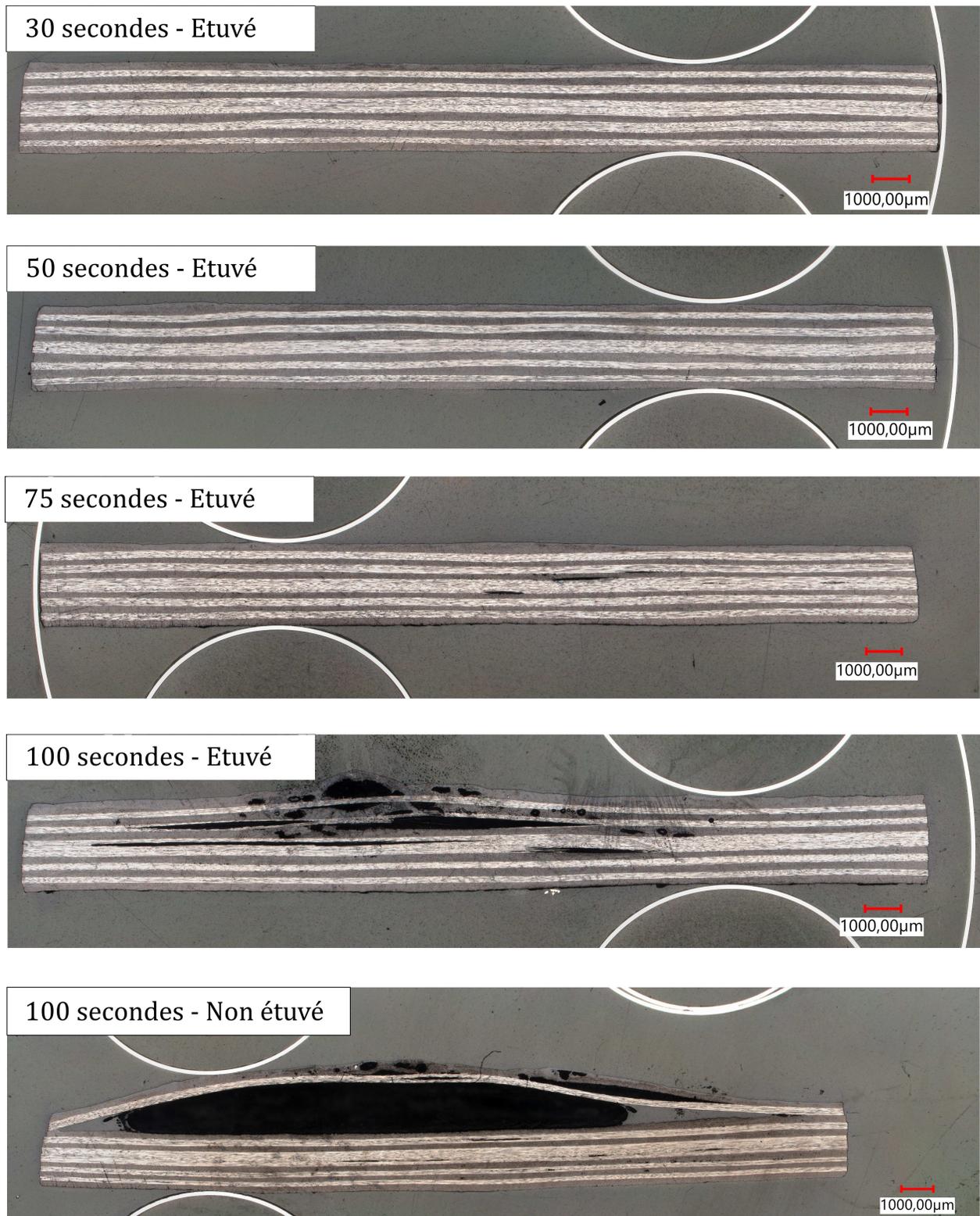


FIGURE V.20 – Observations microscopiques de coupes transversales d'échantillons composite après différents temps de chauffage radiatif à 132,5 W

Figure V.21 et montrent que la qualité de l'adhésion augmente progressivement jusqu'à 50 secondes de chauffage radiatif. Cette augmentation correspond à l'élévation de température de l'interface due à l'augmentation du temps de chauffage. Ainsi, plus le temps de chauffage augmente, plus la température est importante au moment où la pression est appliquée. En revanche, à partir de 50 secondes de temps de chauffage, les valeurs de  $G_{IC,amor\ce}$  diminuent. Cette évolution peut correspondre à la déconsolidation du matériau et par conséquent à sa dégradation thermique en raison des températures atteintes. En effet, les observations faites précédemment montrent que lors de sa déconsolidation, l'interface du matériau chauffe à une température plus importante, jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$  pour cette puissance et pendant 100 secondes d'après les essais instrumentés. A cette température et d'après les résultats issus du chapitre II, la matrice PEKK se dégrade rapidement. Ainsi, les chaînes macromoléculaires sont dégradées et leur mobilité est limitée empêchant le développement de l'adhésion entre les deux substrats. Il est également possible que la pression ne soit pas suffisante pour reconsolider les macro-porosités générées (Figure V.20).

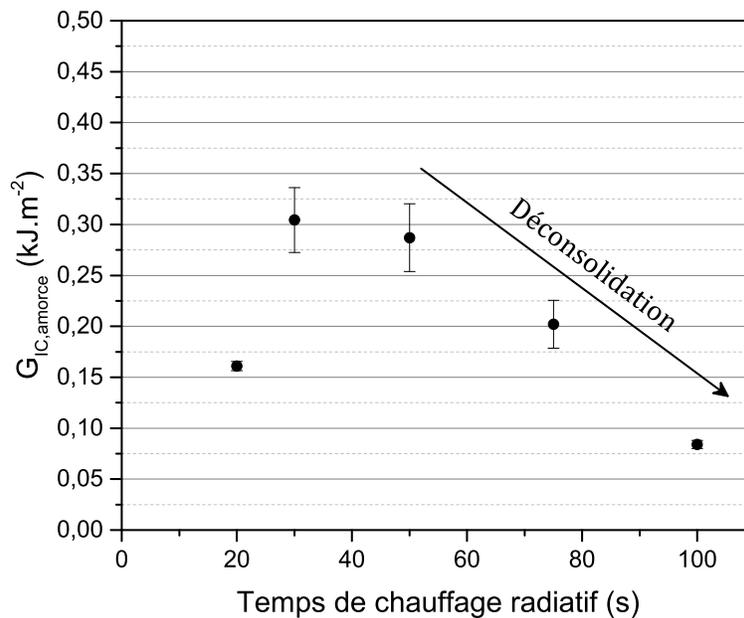


FIGURE V.21 – Évolution du taux de restitution d'énergie critique  $G_{IC,amor\ce}$  après différents temps de chauffage radiatif à 132,5 W

## V.4.2 Influence de la puissance de chauffage

L'influence de la puissance de chauffage sur l'adhésion n'a pas été quantifiée expérimentalement mais a seulement été estimée à partir du modèle numérique. Les évolutions simulées des températures à l'interface pour différentes puissances imposées à la chaufferette sont présentées en Figure V.22a pour un temps de chauffage de 50 secondes. Plus la puissance de la chaufferette augmente, plus la température atteinte à l'interface est importante et donc plus le degré de cicatrisation qui se développe pendant le maintien sous pression est important à la fin du cycle de soudage. Cependant, il n'est pas forcément judicieux d'imposer une puissance trop importante à la chaufferette pour maximiser la qualité de l'adhésion. En effet, à partir des résultats expérimentaux présentés précédemment, il apparaît que la dégradation de

l'interface nuit à l'adhésion. Dans le cas des hautes puissances, il est probable qu'un phénomène de déconsolidation, similaire à celui observé expérimentalement, apparaisse et accélère le phénomène de dégradation. L'avantage cependant d'une puissance élevée est bien sur de permettre à terme une réduction du temps de chauffe, donc de la dégradation.

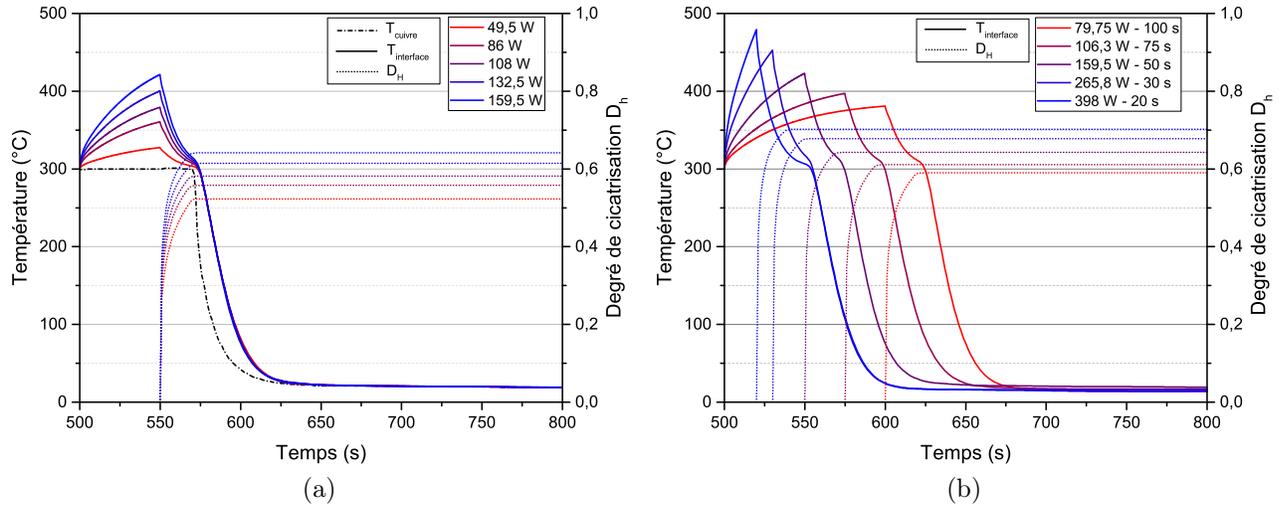


FIGURE V.22 – Évolution numérique de la température à l'interface (a) pour différentes puissances de chauffage et (b) à énergie de chauffage constante.

En parallèle, des essais numériques ont été réalisés à énergie de chauffage radiatif constante calculée comme étant le produit entre la puissance imposée à la chaufferette et le temps de chauffage  $t_{rad}$ . Les résultats issus d'une puissance de 159,5 W et  $t_{rad} = 50$  s ont été pris comme référence, pour une énergie de chauffage de 7975 W.s. Il faut alors diminuer le temps de chauffage lorsque la puissance de chauffe est augmentée. Les résultats sont présentés en Figure V.22b et montrent que même avec une énergie constante, les températures atteintes avant mise sous pression ne sont pas les mêmes. Il conviendra de choisir un couple puissance-temps adapté de façon à ne pas dégrader la surface en vis-à-vis de la chaufferette tout en réduisant le temps de chauffage.

### V.4.3 Influence du temps de contact

Dans un troisième temps, des simulations ont été réalisées pour différents temps de contact après chauffage radiatif à 132,5 W pendant 100 secondes. Les résultats en termes d'adhésion sont présentés en Figure V.23 pour des temps de contact de 20, 30, 50 et 75 secondes avec un temps de transfert de 0 seconde. Comme attendu, la qualité de l'adhésion semble augmenter avec le temps de contact. En effet, pour les temps de contact faibles, le moule est refroidi avant que l'interface n'atteigne la température de préchauffage du moule (300°C) limitant ainsi les mouvements des chaînes. Au contraire, quand le temps de contact augmente l'interface reste plus longtemps à une température supérieure à la température de fusion de la matrice ce qui favorise l'adhésion. Cependant, contrairement à ce qui est prédit par le modèle, pour les temps encore plus longs où l'interface reste à la température de préchauffage, la valeur de  $G_{IC,amorce}$  n'augmentera plus puisqu'à cette température l'interdiffusion est lente et un couplage avec

la cristallisation peut avoir lieu (voir chapitre IV). Ainsi, dans une certaine limite, après chauffage radiatif, il n'est pas nécessaire d'appliquer des temps de contact importants pour maximiser la qualité de la soudure.

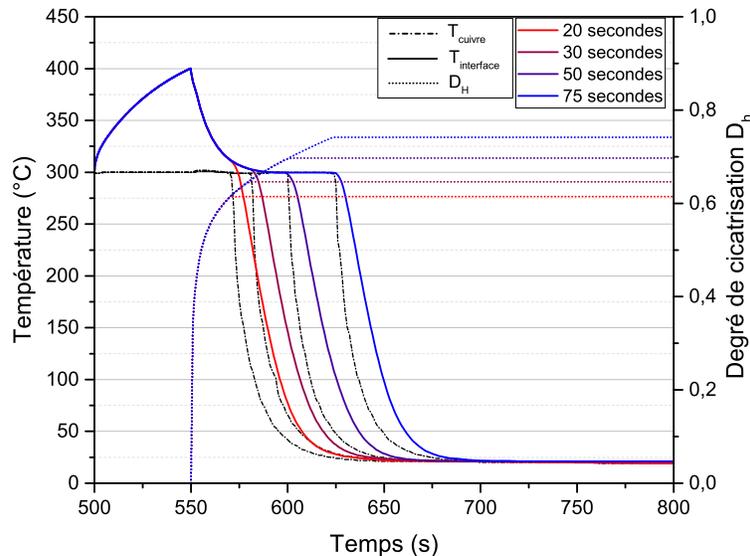


FIGURE V.23 – Évolution numérique de la température et du degré de cicatrisation à l'interface pour différents temps de contact pour une puissance de chaufferette de 132,5 W

#### V.4.4 Influence du temps de transfert

Finalement, des essais de soudage ont été réalisés pour un chauffage à 132,5 W pendant 50 secondes pour différents temps avant la mise en contact. Ce temps de 50 secondes a été choisi par rapport aux résultats issus de la sous-section V.4.1, temps pour lequel pas ou peu de déconsolidation a lieu durant la phase de chauffage afin de limiter l'accumulation de phénomènes annexes. Ici l'essai de soudage consiste à faire varier le temps entre le retrait de la chaufferette et l'application de la pression. Ce paramètre, le temps de transfert, est un paramètre clé d'un point de vue industriel. En effet, généralement, les procédés impliquant un chauffage via une source externe possèdent des temps de transferts qui ne sont pas maîtrisés. Le retrait de la source de chauffage implique inévitablement un refroidissement de l'interface avant l'application de la pression en raison des échanges convectifs entre l'air et la surface des matériaux ainsi que de la diffusion thermique à cœur de l'échantillon. Il est alors nécessaire de prédire l'évolution de la qualité de l'adhésion en fonction de ce temps de transfert.

Avant la réalisation des essais de soudage, l'évolution de la température à l'interface pour ces différents temps avant application de la pression a été estimée à partir du modèle thermique. Les résultats sont présentés en Figure V.24a. Pour cela, dans le modèle, une condition de Fourier par échange convectif a été imposée à l'interface après retrait de la chaufferette afin de prédire la diminution de la température. Sur chacune des courbes correspondant à des temps de transfert de 5, 10 et 15 secondes avant application de la pression, une diminution plus lente de la température est observée par rapport au cas où la pression est appliquée immédiatement après le retrait de la chaufferette où la condition d'interface était symétrique

(courbe à 0 seconde en Figure V.24a). En réalité, puisque l'application de la pression se fait de façon manuelle dans ce cas, lorsque la pression est appliquée immédiatement après retrait de la chaufferette, le temps de transfert effectif est inférieur à 1 seconde. En effet, lors que la pression est appliquée immédiatement, la RTC devient très faible ( $RTC_2 = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$ ) et les transferts thermiques sont contrôlés par la température du cuivre à  $300^\circ\text{C}$ . En revanche, au cours du temps de transfert, la RTC entre le cuivre et l'échantillon est plus importante ( $RTC_1 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$ ), les transferts thermiques sont moins bons et l'interface refroidit plus lentement malgré les échanges convectifs. Par la suite, une légère augmentation de la température est observée lors du refroidissement convectif. Ceci correspond au moment où les échanges convectifs deviennent nuls et où la pression est appliquée (avec  $RTC_2$  plus faible que  $RTC_1$ ). Le degré de cicatrissage est calculé numériquement en parallèle pour chaque temps entre le moment où la pression est appliquée et le moment où le refroidissement à l'eau commence. Dans le modèle calculant le degré de cicatrissage, afin de déterminer la valeur de  $G_{IC,amorce}$  numérique, il a été considéré que la valeur de  $G_{IC,\infty}$  est la même que celle déterminée au cours du chapitre III, à savoir  $2,3 \text{ kJ.m}^{-2}$ . Ainsi, il est possible de déterminer la valeur de  $G_{IC,amorce}$  numérique à partir de la théorie de la cicatrissage, rappelée ci dessous (Équation V.24) :

$$D_{h,amorce} = \left( \frac{G_{IC,amorce}}{G_{IC,\infty}} \right)^{1/2} \Rightarrow G_{IC,amorce} = D_{h,amorce}^2 \times G_{IC,\infty} \quad (\text{V.24})$$

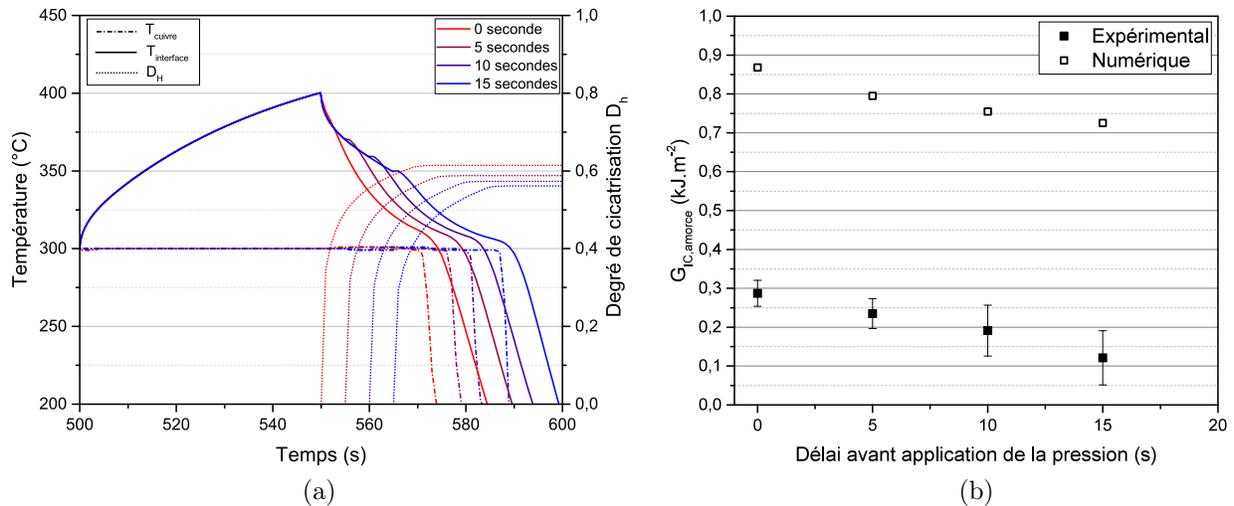


FIGURE V.24 – (a) Simulation de l'évolution de la température à l'interface et du degré de cicatrissage au centre de la ligne d'amorce de fissure pour différents délais entre le retrait de la chaufferette et l'application de la pression, (b) Évolution du taux de restitution d'énergie critique  $G_{IC,\infty}$  après différents temps entre le retrait de la chaufferette et l'application - Chauffage à  $132,5 \text{ W}$ .

Les résultats en termes d'adhésion correspondants à ces essais pour des retards d'application de la pression de 0, 5, 10 et 15 secondes sont présentés en Figure V.24b. Chacun de ces essais de soudage a été réalisé au minimum trois fois. Le taux de restitution d'énergie critique en

mode I en amorce de fissure présente une évolution décroissante avec le temps de transfert. Ceci s'explique par le fait que plus le temps avant application de la pression est important, plus le temps disponible pour refroidir l'interface par échange convectif avec l'air est important et plus la température est faible au moment où la pression est appliquée. Les résultats expérimentaux en termes de  $G_{IC,amorce}$  sont comparés avec ceux calculés numériquement sur la Figure V.24b. Bien que présentant la même tendance, il apparaît que les valeurs numériques sont plus importantes que celles observées expérimentalement. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette surestimation :

- Une cristallisation qui a lieu pendant la durée où l'interface est soumise au refroidissement convectif. Les résultats des chapitre II et chapitre IV ont déjà montré l'accélération de la cinétique de cristallisation dans le composite et son influence sur les valeurs d'adhésion qui diminuent avec l'augmentation de la cristallinité. Cependant cette hypothèse paraît improbable puisque dans le cas d'un délai de 15 secondes la température au moment de l'application de la pression est de 357°C. A cette température l'interface est toujours dans le domaine fondu de la matrice. Ensuite l'interface est refroidie à l'ambiante avant même d'avoir atteint une isotherme à 300°C. Cette hypothèse est peu probable et l'analyse de la cristallinité post soudage (caractérisée par une rampe de chauffe de 2 K/min en DSC) pour un échantillon ayant été soudé après un retard d'application de la pression de 15 secondes est de l'ordre de 6%.
- Une mauvaise prédiction de la diminution de température lors du retrait de la chauffe-rette. Il se pourrait alors que la température réelle atteinte au moment de l'application de la pression soit plus faible que celle obtenue numériquement. Des essais instrumentés ont été réalisés pour un retard d'application de la pression de 15 secondes et sont présentés en Figure V.25. Il apparaît que la température juste avant l'application de la pression est de l'ordre de 400°C, température suffisamment importante pour générer de l'adhésion à des niveaux satisfaisants. Toutefois, il est possible qu'un chauffage à 132,5 W pendant 50 secondes soit déjà responsable d'une déconsolidation et d'une dégradation de l'interface, induisant une diminution de la qualité de l'adhésion.
- Le modèle suppose que la puissance envoyée par la chauffe-rette sur l'échantillon, et donc la température, est homogène. En réalité, les résultats observés en section V.2 montrent que ce n'est pas le cas. Il est alors possible que lors des essais expérimentaux, la température proche des bords de l'interface soit bien inférieure à celle du centre. On observe un écart de 50°C entre  $T_1$  et  $T_2$  mais qui peut être lié à une déconsolidation très localisée. Ainsi, lors de l'essai mécanique, la fissure se propagera préférentiellement au niveau des bords induisant une rupture précoce au niveau du centre et donc une valeur de  $G_{IC,amorce}$  plus faible. Pour mieux prédire l'adhésion réelle de l'interface, il sera nécessaire d'inclure l'hétérogénéité thermique dans le modèle numérique.
- Le calcul du degré de cicatrisation dans le modèle suppose que le contact intime est parfait et immédiat. Les résultats numériques présentés sur la Figure V.24b correspondent alors uniquement à la cicatrisation alors que les résultats expérimentaux correspondent à l'adhésion totale où le contact n'est peut-être pas parfait en tout point de l'interface.

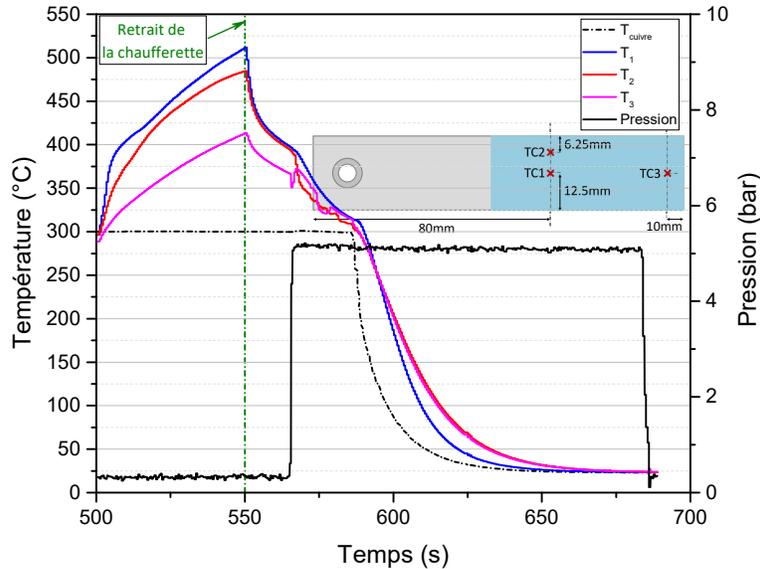


FIGURE V.25 – Évolution expérimentale de la température à l'interface soudée de l'échantillon pour un délai d'application de la pression de 15 secondes après chauffage à 132,5 W pendant 50 secondes

## V.5 Conclusion partielle

Au cours de ce chapitre, le dispositif expérimental de soudage a été modifié afin d'incorporer une chaufferette amovible qui permet un chauffage localisé à l'interface pour des temps courts. Même si les vitesses caractéristiques (3 K/s) ne sont pas aussi importantes, le dispositif TARAMA est représentatif des procédés de soudage industriels tels que le soudage infrarouge (15 K/s [185]) ou la dépose de bandes (1000 K/s [8]) au cours desquels l'interface est chauffée à haute température et où l'adhésion se développe pendant le refroidissement après application de la pression.

L'homogénéité thermique du dispositif a été qualifiée à l'aide d'essais instrumentés et à l'aide d'une caméra thermique. Ces caractérisations ont mis en évidence une forte dépendance de l'uniformité thermique de la chaufferette à son placement par rapport à l'échantillon et au moule. Ainsi, la chaufferette doit être placée de façon traversante au moule afin d'assurer l'uniformité de la température dans la longueur de l'échantillon. En revanche, puisque la chaufferette est légèrement moins large que l'échantillon, un écart des températures est toujours observé entre le centre et les bords de l'échantillon. Pour améliorer cette homogénéité, il serait nécessaire d'utiliser une source de chaleur plus large que l'échantillon ou de garder la solution actuelle et découper les échantillons a posteriori pour s'assurer que la zone soudée testée lors de l'essai DCB est homogène.

Le modèle thermique développé au cours du chapitre III a également été adapté au dispositif TARAMA notamment avec l'ajout d'une puissance thermique à l'interface pondérée par un coefficient de transmission global. Ce dernier est défini comme le ratio entre la puissance émise par la chaufferette et le flux reçu par l'échantillon et permet de prendre en compte les pertes radiatives et l'environnement confiné du moule. La cinétique de cicatrisation identifiée au

cours du chapitre IV a été implémentée dans le modèle sous sa forme différentielle et permet de calculer le degré de cicatrisation obtenu après essais anisothermes et de le comparer avec les résultats expérimentaux.

Finalement, des essais de soudage ont été réalisés pour différentes conditions à savoir, la puissance de chaufferette; le temps de chauffage radiatif; le temps de contact; le temps de transfert avant application de la pression. Les résultats ont permis de déterminer les conditions optimales pour obtenir la meilleure qualité de soudure possible. Il semble alors qu'une puissance et un temps de chauffage trop importants induisent une déconsolidation de l'échantillon avec la création de lames d'air qui engendrent une dégradation de la matrice en surface. De façon logique, plus le temps entre le retrait de la chaufferette et l'application de la pression est long, moins l'adhésion est importante du point de vue mécanique. Enfin, plus le temps de contact est important, plus la valeur augmente mais ce paramètre peut être réduit au maximum. En effet, l'adhésion ne se développe que lors de la phase de refroidissement après retrait de la chaufferette et une fois que l'interface atteint la température de préchauffage, ici 300°C, aucune adhésion ne se développe et tout contact au-delà de ce temps n'est pas utile pour améliorer l'adhésion.



# Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Thermique et Énergie de Nantes dans le cadre du programme PERFORM piloté par l'IRT Jules Verne. Les travaux s'inscrivent dans la ligne de conduite définie par les réglementations internationales sur la réduction des émissions de carbone. Pour cela, une des solutions est la réduction du poids des véhicules et des avions via l'utilisation de matériaux composites. Le soudage apparaît comme une alternative à l'utilisation de rivets pour l'allègement des structures et à l'utilisation de colle dont la chimie présente des risques environnementaux. Les procédés de soudage de composites à matrice thermoplastique apparaissent comme une alternative prometteuse dont l'enjeu principal est de maximiser la résistance mécanique des assemblages tout en minimisant les temps de production. Historiquement, les mécanismes impliqués dans le développement de l'adhésion (contact intime et cicatrisation) ont été établis pour des temps longs mais non validés aux temps courts.

L'objectif de cette thèse était de comprendre ces mécanismes multi-physiques qui ont lieu aux interfaces entre deux substrats composites thermoplastiques lors du procédé de soudage. Cela a été étudié via une caractérisation aux temps courts de l'adhésion et une analyse des différentes étapes sur le développement de l'adhésion. D'autres paramètres pouvant influencer cette adhésion ont également été étudiés tels que la cristallisation ou les problèmes liés à l'architecture fibreuse des composites.

Au cours du chapitre I, les procédés de soudage de composites à matrice thermoplastique ont été introduits. De façon générale, chacun de ces procédés met en œuvre les mêmes mécanismes, majoritairement thermo-dépendants, lors du développement de l'adhésion entre les substrats. Dans un premier temps, l'étape de contact intime permet de décrire l'accostage des deux interfaces sous l'effet de la pression et de la température. Une fois que le contact est parfait, les chaînes macromoléculaires de la matrice polymère sont libres de se mouvoir et de traverser l'interface. C'est cette inter-diffusion des chaînes qui permet la cicatrisation de l'interface au cours de laquelle la résistance mécanique de l'assemblage se construit progressivement jusqu'à devenir celle du matériau vierge. Il apparaît au cours de cet état de l'art que les théories de la cicatrisation ont été largement validées pour la plupart du temps dans le cas de polymères purs. Or, même si dans certains procédés, une des surfaces du composite est enrichie en matrice pure, la présence des fibres joue un rôle non négligeable sur le développement de l'adhésion. D'autres phénomènes peuvent alors intervenir, à savoir la cristallisation (accélérée ou non par la présence des fibres) ou l'orientation des plis proches de l'interface soudée. Dans tous les cas, l'utilisation de composites implique de prendre des précautions

lors de la caractérisation mécanique de l'interface. Il s'agit de caractériser finement la qualité locale de l'interface et non la résistance globale de la structure. Finalement, en ce qui concerne l'étape de développement du contact intime, bien que pouvant être l'étape limitante du développement de l'adhésion, sa modélisation théorique est généralement basée sur une approche simpliste de l'écrasement des aspérités à l'interface. Peu de travaux expérimentaux proposent d'étudier en détails ce phénomène en raison de la difficulté à accéder aux premiers instants du développement de l'adhésion. Les études disponibles sont majoritairement réalisées pour des temps de contact longs (centaine de secondes). Or, les procédés industriels de mise en forme de composites (surmoulage, dépose de bandes, etc.) présentent des temps caractéristiques proches de la seconde. Il apparaissait alors nécessaire de caractériser expérimentalement l'adhésion aux temps courts.

Ces procédés de soudage visent à s'appliquer à des thermoplastiques hautes performances. Le chapitre II a introduit le PEKK, candidat pour les applications aéronautiques. Il est caractérisé par des températures de transitions plus élevées que celles des polymères PEEK. Ces polymères hautes performances, sont caractérisés par une large gamme de vitesse de cristallisation et par une dégradation thermo-chimique importante à haute température via un phénomène de branchement des chaînes macromoléculaires. Le composite d'étude est à matrice PEKK (7002 KEPSTAN<sup>®</sup>) renforcée en fibres de carbone (Tenax<sup>®</sup>-E HTS45 12K). Il est constitué d'un empilement symétrique de plis  $[0^\circ/90^\circ]$  unidirectionnels et l'une des surfaces est enrichie d'un film de matrice PEKK pure d'épaisseur  $50 \mu\text{m}$ . Dans un premier temps, les propriétés thermiques ont été caractérisées expérimentalement pour la bonne simulation des procédés. Enfin, les cinétiques isothermes et anisothermes de cristallisation de la matrice PEKK 7002 et du composite d'étude ont été caractérisées expérimentalement par DSC. L'utilisation du modèle de Hillier a permis de prendre en compte le phénomène de cristallisation secondaire observé en condition isotherme. La comparaison entre les résultats de la matrice PEKK et du composite a montré que la cinétique de cristallisation, aussi bien isotherme qu'anisotherme, semblait être plus rapide dans le cas du composite. Ceci peut être attribué à la présence de fibres qui favorisent la création de sites de nucléation par rapport à la matrice seule. La détermination d'un exposant d'Avrami proche de 2 pour le composite valide cette hypothèse puisqu'elle permet d'affirmer que la germination peut être soit sporadique (structure en bâtonnets), soit instantanée (structure cylindrique).

Le chapitre III a été consacré au développement d'un protocole expérimental de soudage en conditions isothermes allant de la fabrication d'éprouvettes normées jusqu'à leur soudage et la sollicitation mécanique de leurs interfaces. Un nouveau dispositif expérimental de soudage, TACOMA, a été développé afin de permettre l'adhésion de deux substrats composites thermoplastiques dans des conditions maîtrisées à haute température et pour des temps de soudage aussi courts que 1 seconde. La caractérisation expérimentale de l'homogénéité thermique du procédé de soudage a été réalisée à l'aide d'éprouvettes instrumentées de thermocouples. Les vitesses caractéristiques de refroidissement du dispositif sont de l'ordre de  $20 \text{ K/s}$  pour le moule et  $12 \text{ K/s}$  à l'interface soudée des échantillons, permettant alors de réaliser des essais dits "arrêtés". Enfin, ces essais, pour ce matériau en particulier, et au vu de sa cinétique de cristallisation, permettent d'obtenir une interface quasi-amorphe en fin de cycle de soudage. En parallèle, la conduction thermique dans l'éprouvette a été modélisée sous COMSOL

MULTIPHYSICS. Afin de prendre en compte le moule, des conditions aux limites de Fourier ont été imposées aux différentes parois de l'échantillon. La confrontation entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques montrent une bonne corrélation et mettent en évidence des effets de bords. Cela induit alors une légère variation spatiale du degré de cicatrisation. Enfin, afin de quantifier la qualité de l'adhésion entre les deux substrats, un essai standard d'ouverture en mode I (Double Cantilever Beam) a été mis en place. La conception d'inserts qui se positionnent dans les échantillons et dans le moule lors de l'essai de soudage permet de s'affranchir des problèmes liés au collage de charnière classiquement utilisées et permet de directement solliciter l'interface. Les résultats des essais DCB sont caractérisés par une propagation instable de la fissure à l'interface qui rend difficile le suivi de la fissure au cours de l'essai ainsi que le calcul du taux de restitution d'énergie en mode I en propagation ( $G_{IC,propagation}$ ). Des essais incrémentaux, en utilisant une bride afin de stopper la propagation de la fissure à une longueur donnée, ont été réalisés afin de comparer les valeurs de  $G_{IC}$  en amorce et en propagation de fissure. Ils ont montré que la valeur de  $G_{IC,amorce}$  était représentative de l'adhésion de l'interface.

Au cours du chapitre IV, la caractérisation du composite thermoplastique hautes performances a été réalisée en conditions isothermes avec le dispositif TACOMA. Dans un premier temps, la cinétique de cicatrisation du composite a été identifiée à partir d'essais réalisés à des températures supérieures au domaine de fusion de la matrice ( $T > 350^{\circ}\text{C}$ ) à pression constante et pour différents temps de contact. Il apparaît que le développement de l'adhésion s'effectue en deux étapes majeures correspondant à deux régimes : un régime couplé durant lequel le contact n'est pas achevé sur la totalité de la surface et où la cicatrisation a déjà commencé ; et un régime de cicatrisation pure où la résistance mécanique de l'assemblage se construit. La valeur de  $G_{IC,\infty}$  a été identifiée en fin de régime II et l'évolution du degré de cicatrisation a permis le calcul du temps de soudage pour une interface complètement cicatrisée. Les temps de soudage, qui suivent une cinétique thermo-dépendante, sont de l'ordre de la centaine de secondes. De tels temps sont donc incompatibles avec les procédés actuels de mise en forme des composites mais sont expliqués par une dégradation thermique lors de la fabrication des éprouvettes en autoclave.

Une étude rhéologique réalisée dans le cadre du projet SIDEFFECT de l'IRT Jules Verne sur la matrice PEKK 7002 a montré une augmentation significative de la viscosité complexe avec la température, et au cours du temps, caractéristique d'un branchement du réseau macromoléculaire de la matrice au cours duquel les mouvements des chaînes sont limités. Les temps de relaxation du matériau ont été calculés à partir d'essais composés d'une étape de balayage fréquentiel suivi par une étape de fluage-recouvrement. Cette méthode est particulièrement adaptée puisqu'elle permet de s'affranchir de la dégradation dans le rhéomètre au cours d'un essai simple de balayage fréquentiel. Classiquement, les temps de relaxation obtenus en rhéologie peuvent approximer les temps de soudage. Ces deux temps ont alors pu être corrélés et il apparaît qu'il est possible de prédire le temps de soudage d'un composite (enrichi en matrice en surface) à partir de la caractérisation rhéologique de sa matrice. En parallèle, un vieillissement de 2 heures à  $380^{\circ}\text{C}$  sur le composite déjà consolidé en autoclave a été

étudié en soudage. Les résultats en termes d'adhésion ont validé qu'à iso-paramètres de soudage, la dégradation du matériau engendre une diminution du  $G_{IC}$  et donc un ralentissement considérable de la cinétique de cicatrisation de l'interface.

Par la suite, l'étape d'établissement du contact intime à l'interface a été étudiée à partir de l'analyse du régime I identifié. Pour cela, des essais supplémentaires de soudage à iso températures ont été réalisés pour différentes pressions et différents temps de contact. Dans un premier temps, les résultats ont montré que plus la pression augmente, plus le régime I se termine rapidement. En effet, ce régime I est caractéristique de la cinétique de contact intime et plus la pression est importante, plus le contact s'établit rapidement et plus la cicatrisation devient l'étape limitante du développement de l'adhésion. Au contraire, pour des pressions de plus en plus faibles, le contact intime à l'interface devient le mécanisme limitant. Un degré de cicatrisation minimal  $D_{h,min}$  a pu être mis en évidence correspondant à un degré de contact intime initial  $D_{ic,0}$ , et au développement de l'adhésion pendant les premiers instants du refroidissement. Un temps caractéristique de contact intime  $t_{ic}$  a été proposée à partir de l'intersection entre le régime II linéaire et  $D_{h,min}$ . Ce temps n'est obtenu qu'à l'aide d'essais de soudage et est indépendant de la géométrie des aspérités de surface, difficile à mesurer de façon correcte expérimentalement. La dépendance expérimentale du temps  $t_{ic}$  à la pression a été comparée avec le modèle le plus utilisé dans la littérature basé sur l'écrasement d'aspérités d'un fluide Newtonien. Il en ressort que l'utilisation d'un fluide newtonien n'est pas adaptée pour sa modélisation et qu'il est nécessaire de prendre en compte le comportement rhéofluidifiant de la matrice. La cinétique de contact intime identifiée expérimentalement est plus rapide que celle prédite par le modèle. L'étape de cicatrisation, quant à elle, est indépendante de la pression mais n'intervient qu'une fois le contact parfaitement établi. Il convient alors de travailler à haute pression afin de maximiser l'adhésion tout en réduisant les temps de procédé.

Enfin, toujours au cours du chapitre IV, des essais de soudage ont été réalisés à température plus faible ( $T < 350^\circ\text{C}$ ) afin d'étudier l'influence de la cristallisation sur le développement de l'adhésion. La valeur du taux de restitution d'énergie maximal  $G_{IC\infty}$  apparaît alors comme dépendante de l'état de la matrice en pointe de fissure : moins la matrice est cristalline, plus le matériau est ductile et se déforme de façon plastique et plus la résistance à la rupture est importante. Les taux de cristallinité des échantillons soudés ont été mesurés après essais DCB pour les différentes températures de soudage et ont montré qu'il existait trois régimes : (i) le régime cristallisé où l'interdiffusion des chaînes ne peut pas se faire puisqu'elles se trouvent bloquées dans les sphérolites, (ii) le régime transitoire caractérisé par une augmentation de la valeur de  $G_{IC,\infty}$  avec la température de soudage et où le couplage entre cicatrisation et cristallisation est fort et (iii) le régime quasi-amorphe où cette fois la cinétique de cicatrisation est plus rapide que celle de cristallisation. Les macromolécules peuvent alors interdiffuser à l'interface et la résistance maximale à la rupture est atteinte. Ce couplage entre la cristallisation et la cicatrisation a été observé expérimentalement par l'accélération apparente de la cinétique de cristallisation aux basses températures, qui a été mis en évidence par la valeur plus importante de  $G_{IC}$  des zones cristallisées à l'interface : plus le temps de contact aug-

mente, plus la cristallisation a le temps de se produire et plus le rapport  $G_{IC,cryst}/G_{IC,amorphe}$  est important et plus l'interface atteinte une valeur maximale (plus faible car cristallisée) rapidement.

Enfin, le chapitre V a présenté le dispositif de soudage radiatif TARAMA. Il s'agit d'une adaptation du banc de soudage TACOMA où une chaufferette radiative amovible a été ajoutée dans le but de chauffer et fondre le matériau localement à l'interface et générer une thermique transitoire potentiellement plus rapide. Avant chauffage radiatif, le moule ainsi que les échantillons sont préchauffés à 300°C, température inférieure à la température de fusion du matériau. Le chauffage radiatif est suivi d'un refroidissement rapide par mise en contact. Un tel cycle est représentatif des procédés industriels au cours desquels l'adhésion se développe pendant un temps limité correspondant au refroidissement sous pression après retrait de la source de chauffage.

Les premiers résultats expérimentaux en termes d'homogénéité thermique issus des caractérisations par caméra thermique et essais instrumentés ont montré qu'il était nécessaire que la chaufferette soit traversante à la cavité. Cependant, de part le design de la chaufferette, moins large que le moule, la température présente une forte hétérogénéité dans la largeur des échantillons. Une telle hétérogénéité induit inévitablement un biais de mesure de  $G_{IC}$  pour une histoire thermique donnée mesurée au centre de l'éprouvette. Un modèle thermique a également été développé consistant en une adaptation de celui développé au cours du chapitre III pour le dispositif TACOMA. Le chauffage radiatif a été modélisé en imposant une puissance thermique à l'interface. Un coefficient de transmission global a été identifié afin de prendre en compte les pertes radiatives et l'environnement confiné du dispositif. Ce coefficient a été calculé à partir de la puissance imposée à la chaufferette et des facteurs de forme individuels de chaque surface par rapport aux autres, permettant le calcul du flux radiatif reçu par l'échantillon. L'objectif de ce dispositif était de prédire le degré de cicatrisation à partir de la cinétique de cicatrisation identifiée dans le chapitre IV et de comparer les résultats numériques et expérimentaux. Pour cela, la cinétique de cicatrisation a été implémentée dans le modèle sous sa forme différentielle.

Les essais de soudage ont été réalisés pour différents paramètres du procédé.

- Le temps de chauffage radiatif s'est révélé être un paramètre clé du procédé. En effet, les essais instrumentés ont montré que plus le temps de chauffage est important, plus la température à l'interface est importante. Cependant les températures expérimentales se sont révélées bien plus importantes que celles simulées et un changement de régime a été observé. A partir d'un temps de 50 secondes environ, la température expérimentale évolue à une vitesse plus importante, phénomène observé par ailleurs dans la littérature que nous attribuons à une déconsolidation du composite. Des observations microscopiques de coupes d'échantillons chauffés pendant différents temps ont validé cette hypothèse avec mise en évidence de l'apparition d'une lame d'air sous le premier pli du composite dans le cas extrême. Cette lame d'air agit alors comme une barrière thermique, isole la face arrière de l'échantillon pendant que la surface monte en température. La température atteinte à l'interface entraîne alors la dégradation de la matrice et donc une dégradation de la qualité de l'adhésion. Il est ainsi nécessaire d'ajuster le temps de chauffage ainsi que la puissance de la chaufferette

- Le temps entre le retrait de la chauffelette et l'application de la pression au contraire, doit être le plus court possible. Effectivement, dès que la chauffelette est retirée, l'interface refroidit rapidement par échanges convectifs et radiatifs avec l'air et le temps disponible pour le développement de l'adhésion s'en trouve réduit.
- Le temps de contact, quant à lui, n'a pas montré une influence importante sur le développement de l'adhésion. Pour maximiser l'adhésion à l'interface il convient de définir un temps suffisamment long pour que l'interface atteigne la température de préchauffage après application de la pression. Dans le cas où une cristallisation est souhaitée après soudage, il peut être intéressant de laisser le matériau cristalliser à une température plus faible tout en étant conscient que cela n'améliorera pas le degré de cicatrisation et peut même fragiliser l'interface comme démontré lors du chapitre IV.

Finalement, la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux prédits numériquement en termes de  $D_h$  n'a pas montré une bonne concordance. Cela est principalement dû à la non prédiction de la lame d'air pour les temps de chauffage radiatif longs. Cela peut également être expliqué par le fait que le degré de cicatrisation est calculé numériquement pour les températures proches de 300°C alors même qu'à ces températures, la mobilité des chaînes est fortement réduite et que la cristallisation peut survenir. L'hétérogénéité du chauffage doit également être prise en compte.

## PERSPECTIVES

A court terme, il sera intéressant d'étudier plus en détails l'étape de contact intime correspondant au régime I identifié au cours du chapitre IV. Le développement du degré d'adhésion  $D_a$  peut s'écrire comme une convolution du degré de contact intime  $D_{ic}$  et du degré de cicatrisation  $D_h$ . Fondamentalement, les résultats expérimentaux présentés au cours de ce manuscrit correspondent au degré d'adhésion à l'interface. Pour les essais à haute température et haute pression, le contact intime est considéré instantané et le degré d'adhésion vaut le degré de cicatrisation. En revanche, lorsque la pression diminue, cela n'est plus vrai, le régime I de contact intime est de plus en plus limitant et le degré d'adhésion vaut la convolution entre le contact intime et la cicatrisation interfaciale. Le degré d'adhésion est connu et le degré de cicatrisation est identifiable à partir du temps de soudage  $t_{w,\infty}$ . Une méthode d'intégration numérique peut alors être mise en place afin de déterminer l'évolution du degré de contact intime au cours du temps. En parallèle, au cours du chapitre IV, les résultats expérimentaux du temps de contact intime ont montré une mauvaise prédiction du modèle de Lee & Springer basé sur l'écrasement des aspérités rectangulaires d'un fluide newtonien. Il apparaît alors qu'en dehors de la modélisation géométrique des rugosités, c'est l'hypothèse du fluide newtonien qui est fautive. Différentes hypothèses quant à la nature du fluide pourraient être appliquées aux modèles.

De plus, les résultats expérimentaux en termes d'adhésion se basent majoritairement sur la caractérisation mécanique des interfaces. Bien que des observations microscopiques aient été réalisées afin de valider les hypothèses avancées, il serait pertinent de mettre en place des

observations basées sur les techniques d'imagerie en 3D telle que la tomographie aux rayons X dans le but d'observer dans un premier temps l'écrasement des aspérités lors de la phase de contact puis les mouvements des fibres après la phase de cicatrisation aux temps longs.

En ce qui concerne l'influence de la cristallisation sur le développement de l'adhésion, un modèle basé sur la mécanique de la rupture pourrait être mis en place afin d'établir un couplage entre la cicatrisation et la cristallisation : à mesure que le taux de cristallinité relatif  $\alpha$  augmente, la cinétique de cicatrisation est impactée. Il s'agira également de prédire l'évolution de la co-cristallisation à l'interface.

La chauffelette utilisée dans le dispositif de soudage infra-rouge TARAMA étant moins large que la cavité du moule, le chauffage sur les échantillons est hétérogène. Il conviendrait alors d'améliorer ce dispositif notamment en appliquant une source de chauffage plus grande que la surface des échantillons pour s'affranchir des effets de bords. Par ailleurs, la chauffelette est actuellement contrôlée en puissance. De façon générale, les résultats sur l'adhésion obtenus dans ce travail montrent la nécessité d'aller vers une version améliorée de ce banc de soudage pour aller (i) vers une cinétique de refroidissement de l'interface plus rapide, (ii) un contrôle meilleur de l'homogénéité thermique, et (iii) un enrichissement de la mesure mécanique en cours d'essai (pression, déplacement).

Pour éviter les phénomènes de dégradation et de déconsolidation de la matière, un contrôle en température de la chauffelette apparaît mieux adapté. Le phénomène de déconsolidation du composite lors du chauffage radiatif ne permet pas de prédire correctement l'évolution de la température à la surface du matériau. Il serait pertinent d'ajouter une lame d'air dans le modèle thermique afin de prendre en compte la forte montée en température. Les résultats issus des travaux de thèse de Luc Amedewovo sur la déconsolidation dans les composites thermoplastiques pourront être utilisés afin d'affiner l'analyse de ces observations. Un couplage entre la dégradation thermique qui en résulte et la cicatrisation devrait également être mise en place afin de prédire la diminution de la qualité de l'adhésion pour les températures importantes ( $T > 400^\circ\text{C}$ ) atteintes en surface de l'échantillon.

Finalement, à long terme, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse pourraient être appliqués à un procédé industriel continu tel que la dépose de bande par chauffage laser. Ce procédé est caractérisé par un chauffage localisé à l'interface très rapide de l'ordre de 1000 K/s. Les températures atteintes localement sont donc relativement importantes pour des temps très courts de l'ordre de la seconde. Étant donné la cinétique lente de cristallisation du PEKK nous pouvons d'ores et déjà affirmer que la cristallisation depuis le fondu lors du refroidissement brutal (en raison du peu de matière chauffée) n'aura pas lieu. Cependant ici nous ne restons que quelques secondes à haute température, ce qui laisse présager que l'histoire thermique du matériau ne sera pas effacé et qu'il existera un effet de mémoire des germes de cristaux (phénomène d'auto-nucléation). On peut alors légitimement envisager que la recristallisation se fera immédiatement. De plus, en termes d'adhésion, le développement de la résistance mécanique se produit pour des temps très courts inférieurs à 100 ms après arrêt de la source de chauffage et l'application de la pression par le rouleau. On pourra par exemple s'appuyer sur le dispositif développé dans la thèse de Violaine Le Louët.



# Annexes

## A Mesure in situ de la longueur de fissure au cours de l'essai mécanique

Les premiers résultats des essais mécaniques présentés dans le chapitre III ont montré une propagation instable de la fissure et une difficulté à quantifier la valeur de  $G_{IC}$  en propagation de fissure. Pour pallier ce problème, des premiers essais de suivi de fissure par caméra ont été étudiés. Ici seules des éprouvettes parfaitement soudées issues des essais de co-consolidation en autoclave ont été testées. Le protocole consiste tout d'abord à peindre chacune des deux éprouvettes de l'assemblage, une en rouge et la deuxième en blanc. Le suivi de la fissure se fait par enregistrement vidéo à l'aide d'une caméra standard et d'une acquisition de 25 images par seconde. L'enregistrement est lancé en même temps que l'essai mécanique et l'objectif est ainsi de corrélérer l'évolution de la force au cours du temps avec la position de la fissure mesurée par caméra.

Les Figures A.1a et A.1b représentent deux images issues de l'enregistrement vidéo respectivement avant et après la propagation de la fissure. Dans le cas d'un poutre simple encastrée soumise à un appui ponctuel, la déformée s'écrit selon l'Équation A.25 :

$$y = \frac{Px^2}{6EI} (3L - x) \quad (\text{A.25})$$

Une régression polynomiale d'ordre 3 est alors appliquée à chacune des éprouvettes sur la partie en flexion. La partie encore soudée en bout d'éprouvette n'est pas utilisée pour la régression, expliquant la divergence entre les courbes verte-rouge et l'interface soudée. La position de la fissure a finalement été déterminée au niveau de la croix bleue correspondant au croisement des deux courbes vertes et rouges.

L'évolution de la longueur de fissure en fonction du temps est corrélée avec l'évolution de la force et présentée en Figure A.2 où la Figure A.2a correspond à une propagation instable de la fissure et la Figure A.2b à une propagation stable. Pour les premiers instants de l'essai, les deux éprouvettes sont encore proches l'une de l'autre, il est donc difficile d'utiliser un polynôme d'ordre 3 ce qui explique l'instabilité de la longueur de fissure mesurée et sa valeur mesurée inférieure à celle imposée par l'entaille initiale.

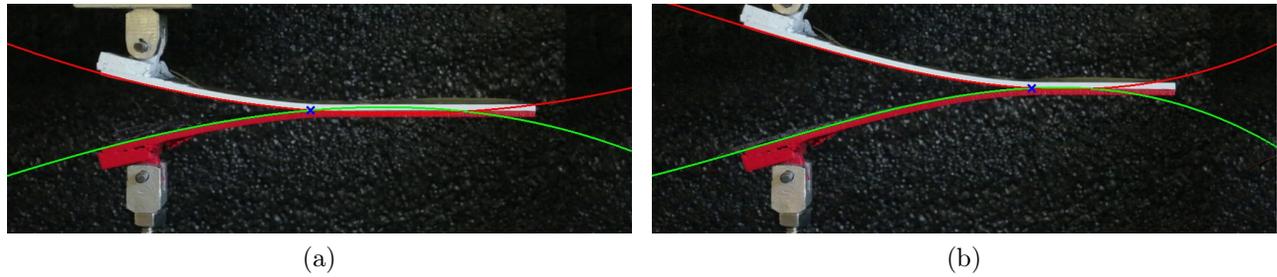


FIGURE A.1 – Images prises au cours de l’essai mécanique respectivement avant (a) et après (b) la propagation de la fissure. La croix bleue représente la position identifiée de la fissure à l’interface.

Par la suite, dans le cas d’une propagation instable (Figure A.2a), la longueur de fissure semble se stabiliser entre 45 et 50 mm. Cette longueur correspond à la position de la fissure en amorce, longueur qui est connue expérimentalement et vaut 50 mm. On observe donc une bonne corrélation entre la valeur mesurée par caméra et celle imposée expérimentalement. Une légère augmentation de la longueur de fissure est observée juste avant la propagation instable et peut être imputée à la non linéarité de la force. Enfin, lorsque la fissure se propage, la force chute et la position mesurée de fissure monte à 70 mm. Il est alors possible de calculer le  $G_{IC,propagation}$ .

Finalement, dans le cas d’une propagation stable de la fissure (Figure A.2b), les premiers instants correspondent toujours à l’utilisation des polynômes d’ordre 3 et on observe par la suite une évolution croissante de la longueur de fissure au cours de la propagation jusqu’à rupture de l’assemblage.

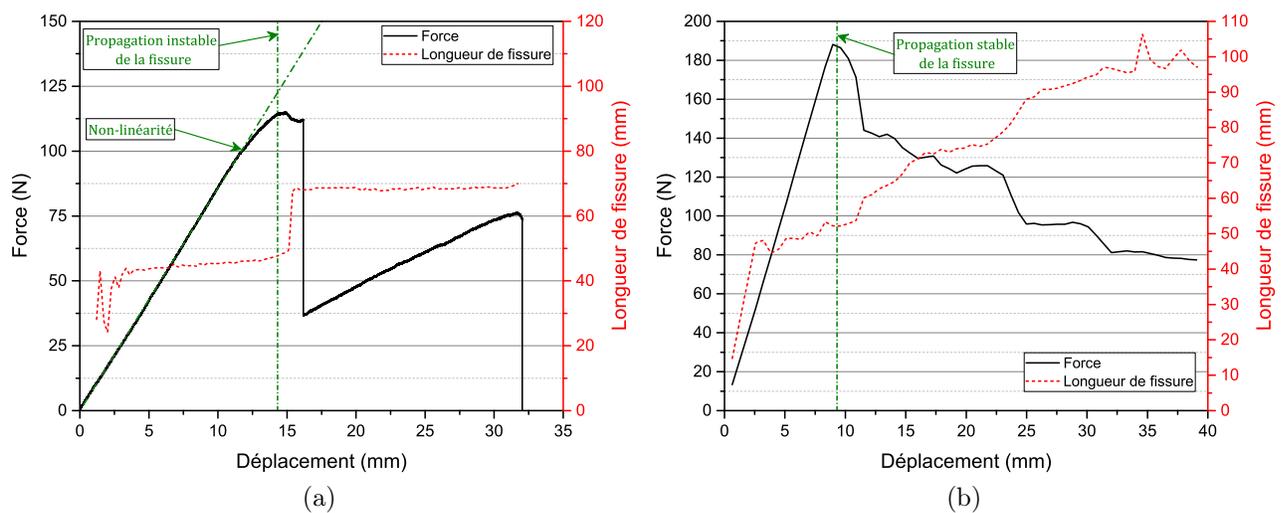


FIGURE A.2 – Évolution de la force et de la longueur de fissure au cours du temps pour une propagation (a) instable et (b) stable

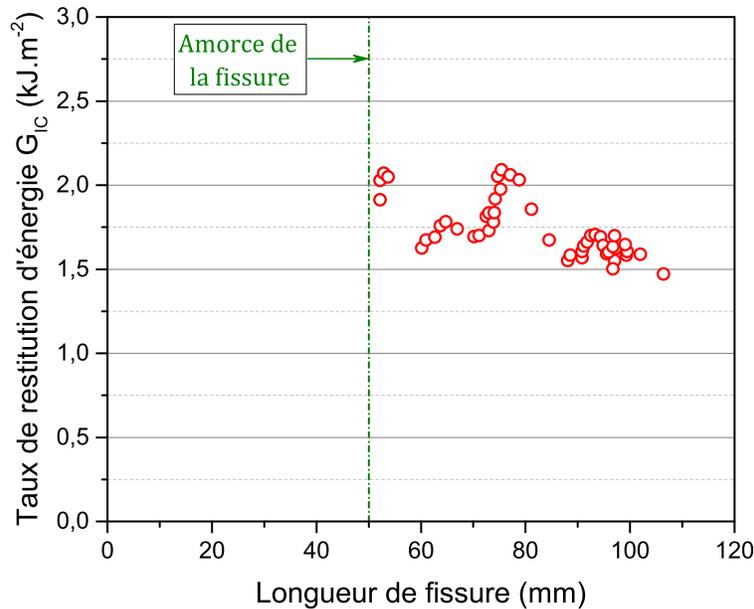


FIGURE A.3 – Évolution du taux de restitution d'énergie critique en mode I  $G_{IC}$  en fonction de la longueur de fissure dans le cas de la propagation stable

Le taux de restitution critique en mode I  $G_{IC}$  est calculé à partir de la force  $P$  et du déplacement  $\delta$  pour toutes les longueurs de fissure déterminées numériquement. L'évolution de  $G_{IC}$  en fonction de la longueur de fissure est présentée en Figure A.3 dans le cas de la propagation stable (Figure A.2b). Une diminution de  $G_{IC}$  est observée durant la propagation de la fissure alors que classiquement dans la littérature  $G_{IC}$  est constant avec la longueur de fissure. Cette divergence par rapport à la littérature peut s'expliquer puisqu'en réalité, sur la Figure A.2b, la fissure résulte d'une propagation mixte stable et instable, notamment au début de la propagation où une chute rapide de la force est observée.

Il s'agit d'essais préliminaires de suivi de fissure qui nécessitent des améliorations notamment au niveau de la préparation des échantillons mais qui ouvrent des perspectives intéressantes. Le fait de peindre les deux éprouvettes avant l'essai mécanique peut induire des erreurs lorsque la propagation de la fissure ne se fait pas au niveau de l'interface identifiée à l'œil nu. Il pourrait alors être pertinent de faire un mouchetis sur le côté de l'assemblage associé à de la corrélation d'images. Enfin, ces résultats doivent être validés en termes d'évolution de longueur de fissure. Pour cela, des essais DCB incrémentaux seront réalisés afin de suivre la longueur de fissure par caméra. La comparaison entre les longueurs de fissure mesurées par la caméra et celles imposées par l'essai incrémental validera la méthode.

## B Analyse de sensibilité du modèle thermique de TARAMA

Les sensibilités réduites de la température simulée  $T_{sim}$  aux différents paramètres du modèle thermique du dispositif TARAMA ont été calculées selon la même méthode "One At a Time" (OAT) que présentée au cours du chapitre III. Les valeurs des données d'entrée  $p$  ont été variées de 10% par rapport à leur valeur nominale  $p_0$  et les sensibilités  $S$  et sensibilités réduites  $S^*$  sont :

$$S = \frac{\partial T_{sim}}{\partial p} \quad \text{et} \quad S^* = p_{nom} \frac{\partial T_{sim}}{\partial p} \quad (\text{B.26})$$

Trois catégories de paramètres ont été étudiées :

- les propriétés thermiques du matériau : la conductivité thermique transverse  $\lambda_z$ , la conductivité thermique longitudinale  $\lambda_L$  et la capacité thermique volumique  $\rho C_p$  (Figure B.4a) ;
- les résistances thermiques de contact imposées aux différentes parois de l'échantillon : la résistance thermique de contact en face arrière de l'échantillon  $RTC(t)$  qui comprend les résistances de contact avant et après mise sous pression (respectivement  $RTC_1$  et  $RTC_2$ ) et la résistance thermique de contact latérale  $RTC_{Lat}$  au niveau des bords longs de l'éprouvette (Figure B.4b) ;
- les différents coefficients d'échanges convectifs :  $h_{air}$  pour les échanges entre l'air et la face avant de l'échantillon,  $h_{prechauffe}$  et  $h_{chauffe}$  pour les échanges convectifs à l'interface à souder respectivement pendant le préchauffage et la phase de chauffage radiative (Figure B.4c).

Les résultats des sensibilités réduites de la température simulée aux différents paramètres sont présentés en Figure B.4. Chacune des sensibilités a été calculée pour chaque étape du modèle : préchauffage, chauffage radiatif, application de la pression et refroidissement du système.

La sensibilité réduite aux propriétés thermiques du matériau montrent que le paramètre le plus influant sur la température tout au long du cycle est la capacité thermique volumique  $\rho C_p$  qui peut alors entraîner une différence de 50°C pendant la phase de préchauffage et jusqu'à 100°C au moment du refroidissement. La température est également sensible à la conductivité transverse, notamment lors du refroidissement avec une différence de température de l'ordre de 75°C. Enfin, la conductivité longitudinale ne semble pas affecter la température de façon importante avec une variation maximale au cours du cycle de 0,1°C.

La résistance de contact entre le moule et la face arrière de l'échantillon, comme dans le cas de TACOMA, s'avère être un des paramètres les plus influant sur la température : lors de la phase de préchauffage, une variation de 10% de  $RTC(t)$  entraîne une variation maximale de 35°C et de 25°C lors du refroidissement. En revanche, la  $RTC$  latérale n'entraîne qu'une variation maximale de 0,06°C sur l'ensemble du cycle de soudage.

Enfin, les résultats de sensibilité de la température aux coefficients d'échanges convectifs montrent que la température n'est pas véritablement sensible au coefficient  $h_{prechauffe}$  qui engendre une différence de température maximale de  $1,3^{\circ}\text{C}$  lors de la phase de préchauffage. La valeur du coefficient d'échange avec l'air ambiant  $h_{air}$  n'induit pas non plus de variation significative de température ( $0,3^{\circ}\text{C}$  maximum). En revanche, la valeur du coefficient  $h_{chauffe}$  lors du chauffage radiatif influe de façon plus importante sur la température au cours du temps :  $6^{\circ}\text{C}$  lors du chauffage radiatif et  $20^{\circ}\text{C}$  lors du refroidissement.

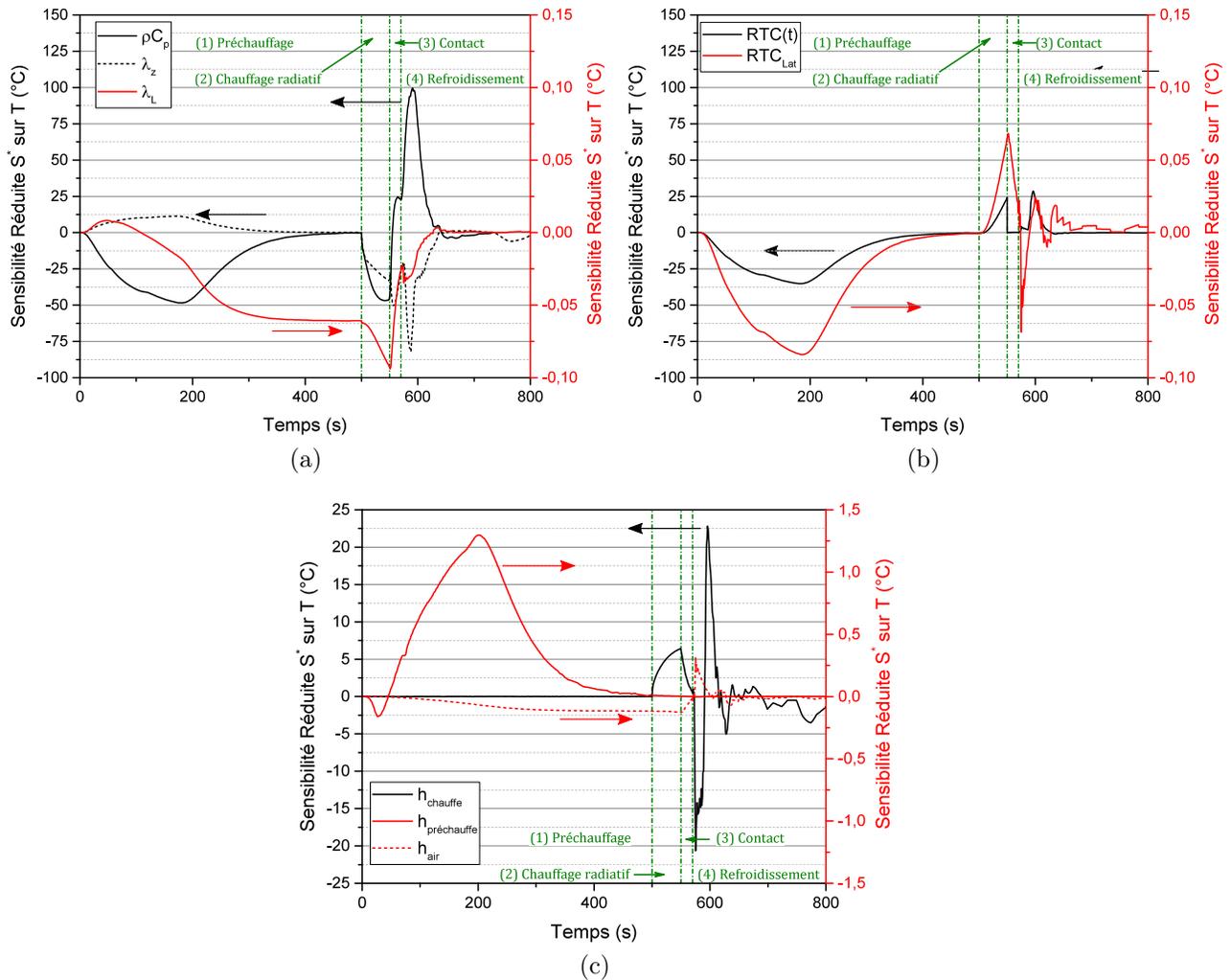


FIGURE B.4 – Étude de la sensibilité réduite de la température simulée (a) aux propriétés thermiques du matériau, (b) aux différentes résistances thermiques de contact du système et (c) aux différents coefficients d'échanges convectifs imposés.



# Références bibliographiques

- [1] W. Martin and M. Ray, “A Technical Summary of Euro 6/VI Vehicles Emission Standards,” Tech. Rep. June, International Council on Clean Transportation, 2016.
- [2] P. Mock, “Europe’s Lost Decade : About the Importance of Interim Targets,” 2021.
- [3] International Council on Clean Transportation, “EU CO2 Emission Standards for Passenger Cars and Light-Commercial Vehicles,” tech. rep., 2014.
- [4] T. Baumard, *Modelling the influence of infrared preheating and temperature uniformity in forming of powder-impregnated thermoplastic composites*. PhD thesis, Ecole des Mines d’Albi-Carnaux, Queen’s University Belfast, 2019.
- [5] J. Cinquin, “Les composites en Aérospatiale,” *Tech. l’ingénieur*, vol. AM5, no. 645, pp. 1–14, 2002.
- [6] S. Chelaghma, *Fonctionnalisation de composites C/PEKK pour application aérospatiale : caractérisation, modélisation et influence sur les propriétés du composite*. PhD thesis, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2018.
- [7] IRT Jules Verne, “Chaire COMPETH.”
- [8] V. Le Louët, *Etude du Comportement Thermique de Bandes Composites Pré-Imprégnées au Cours du Procédé de Fabrication AFP avec Chauffage Laser*. PhD thesis, Université de Nantes, 2018.
- [9] IRT Jules Verne, “Soudage Induction Démonstrateur avec des Effecteurs.”
- [10] T. Cender, A. Levy, and S. Le Corre, “Continuous Fusion Bonding of High Temperatures Thermoplastic Composite Structures with Volumetric Heating,” in *ICMAC Conf.*, (Nottingham), 2018.
- [11] IRT Jules Verne, “Étude du Procédé de Compression - Surmoulage et de sa Simulation.”
- [12] IRT Jules Verne, “Soudage Statique des Composites Thermoplastiques pour l’Aéronautique.”
- [13] A. Harkous, T. Jurkowski, J. L. Bailleul, and S. Le Corre, “Influence of the temperature on the composites’ fusion bonding quality,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1896, no. April, 2017.
- [14] Y. M. Boiko, G. Guérin, V. A. Marikhin, and R. E. Prud’homme, “Healing of interfaces of amorphous and semi-crystalline poly(ethylene terephthalate) in the vicinity of the glass transition temperature,” *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 21, pp. 8695–8702, 2001.

- [15] G. Jarrousse, *Self adhesion of semi-crystalline polymers between their glass transition temperature and their melting temperature*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris IV, 2004.
- [16] A. N. Gent, E. C. Kim, and P. Ye, "Autohesion of crosslinked polyethylene," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 35, no. 4, pp. 615–622, 1997.
- [17] Y. Q. Xue, T. A. Tervoort, S. Rastogi, and P. J. Lemstra, "Welding behavior of semi-crystalline polymers. 2. Effect of cocrystallization on autoadhesion," *Macromolecules*, vol. 33, no. 19, pp. 7084–7087, 2000.
- [18] G. D. Smith, C. J. Plummer, P. E. Bourban, and J. A. E. Månson, "Non-isothermal fusion bonding of polypropylene," *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 14, pp. 6247–6257, 2001.
- [19] R. A. Grimm, "Welding Processes for Plastics," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 29, pp. 1667–1676, 1995.
- [20] V. K. Stokes, "Joining methods for plastics and plastic composites : An overview," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 29, pp. 1310–1324, oct 1989.
- [21] A. Benatar and T. G. Gutowski, "Method for Fusion Bonding Thermoplastic Composites," *SAMPE Q.*, vol. 18, no. 1, 1986.
- [22] R. P. Wool and K. M. O'Connor, "A theory of crack healing in polymers," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, pp. 5953–5963, 1981.
- [23] C. Ageorges, L. Ye, and M. Hou, "Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastic matrix composites : A review," *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2001.
- [24] A. Levy, S. Le Corre, A. Poitou, E. Soccard, A. Levy, S. L. Corre, A. Poitou, E. Soccard, and U. Welding, "Ultrasonic Welding of Thermoplastic Composites , Modeling of the Process," in *ESAFORM 2008*, (Lyon, France), pp. 0–4, 2017.
- [25] Z. S. Colak, F. O. Sonmez, and V. Kalenderoglu, "Process Modeling and Optimization of Resistance Welding for Thermoplastic Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 36, no. 06, pp. 721–744, 2002.
- [26] M. Dubé, A. Chazerain, P. Hubert, A. Yousefpour, and H. En Bersee, "Characterization of thermoplastic composite double-lap joints under static and fatigue loading," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 28, no. 6, pp. 762–776, 2015.
- [27] A. Yousefpour, M. Hojjati, and J. P. Immarigeon, "Fusion bonding/welding of thermoplastic composites," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 17, no. 4, pp. 303–341, 2004.
- [28] C. Nicodeau, *Modélisation du Soudage en Continu de Composites à Matrice Thermoplastique*. PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech, 2005.
- [29] J.-F. Lamethe, *Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques : Application à la mise en oeuvre par soudure*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005.

- [30] D. Ray, A. J. Comer, J. Lyons, W. Obande, D. Jones, R. M. Higgins, and M. A. McCarthy, "Fracture toughness of carbon fiber/polyether ether ketone composites manufactured by autoclave and laser-assisted automated tape placement," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 11, 2015.
- [31] P. J. Flory, "The configuration of real polymer chains," *J. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 3, pp. 303–310, 1949.
- [32] S. Lamaison, A. Allal, F. Leonardi, and G. Marin, "Modélisation de l'effet de la microstructure sur le comportement rhéologique de polymères fondus," *Rhéologie*, vol. 3, pp. 1–10, 2003.
- [33] P. E. Rouse, "A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers," *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 7, pp. 1272–1280, 1953.
- [34] B. H. Zimm, "Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution : Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss," *J. Adhes.*, vol. 24, no. 2, pp. 269–278, 1956.
- [35] P. G. De Gennes, "Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles," *J. Chem. Phys.*, vol. 55, pp. 571–579, 1971.
- [36] M. Doi and S. F. Edwards, "Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 1. - Brownian Motion in the Equilibrium State," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, vol. 78, pp. 1789–1801, 1978.
- [37] J. Klein, "The Onset of Entangled Behavior in Semidilute and Concentrated Polymer Solutions," *Macromolecules*, vol. 11, no. 5, pp. 852–858, 1978.
- [38] M. Daoud, "Some Remarks on the Dynamics of Polymer Melts," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 17, pp. 1971–1981, 1979.
- [39] M. Doi, "Explanation for the 3.4-Power Law for Viscosity of Polymeric Liquids on the Basis of the Tube Model," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 21, no. 2, pp. 667–684, 1983.
- [40] J. Des Cloizeaux, "Double Reptation vs. Simple Reptation in Polymer Melts," *Europhys. Lett.*, vol. 5, no. 5, pp. 437–442, 1988.
- [41] W. W. Graessley, "Entangled Linear, Branched and Network Polymer Systems - Molecular Theories," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 47, 1982.
- [42] M. Rubinstein, "Discretized Model of Entangled-Polymer Dynamics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, no. 17, pp. 1946–1949, 1987.
- [43] P. G. de Gennes and L. Léger, "Dynamics of Entangled Polymer Chains," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 33, pp. 49–61, 1982.
- [44] R. R. Rahalkar, "Correlation between the crossover modulus and the molecular weight distribution using the Doi-Edwards theory of reptation and the Rouse theory," *Rheol. Acta*, vol. 28, pp. 166–175, mar 1989.
- [45] J. P. Montfort, G. Marin, and P. Monge, "Molecular weight distribution dependence of the viscoelastic properties of linear polymers : the coupling of reptation and tube-renewal effects," *Macromolecules*, vol. 19, pp. 1979–1988, jul 1986.

- [46] P. Cassagnau, J. P. Montfort, G. Marin, and P. Monge, "Rheology of polydisperse polymers : relationship between intermolecular interactions and molecular weight distribution," *Rheol. Acta*, vol. 32, no. 2, pp. 156–167, 1993.
- [47] C. Carrot, P. Revenu, and J. Guillet, "Rheological Behavior of Degraded Polypropylene Melts : From MWD to Dynamic Moduli," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 61, pp. 1887–1897, 1996.
- [48] F. Leonardi, J.-c. Majesté, A. Allal, and G. Marin, "Rheological models based on the double reptation mixing rule : The effects of a polydisperse environment," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 44, pp. 675–692, 2000.
- [49] F. Leonardi, A. Allal, and G. Marin, "Molecular weight distribution from viscoelastic data : The importance of tube renewal and Rouse modes," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 46, no. 2002, pp. 209–224, 2002.
- [50] G. Régnier and S. Le Corre, *Heat Transfer in Polymer Composite Materials*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., apr 2016.
- [51] P. Corradini, "Conformation and Mode of Packing of Linear Polymers in the Crystalline State," *Trans. New York Acad. Sci.*, pp. 215–230, 1969.
- [52] B. Lotz, "Structure of Polymer Single Crystals," *Mater. Sci. Technol. A Compr. Treat.*, vol. 12, 1993.
- [53] M. Zinet, *Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.
- [54] J. D. Hoffman and J. J. Weeks, "Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene," *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 66A, no. 1, p. 13, 1962.
- [55] S. Karpp-Pfordt, *Cristallisation induite par cisaillement du MXD6 dans différentes formulations (additifs nucléants, fibres de verre)*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [56] K. Yamada, M. Hikosaka, A. Toda, S. Yamazaki, and K. Tagashira, "Equilibrium melting temperature of isotactic polypropylene with high tacticity : 1. Determination by differential scanning calorimetry," *Macromolecules*, vol. 36, no. 13, pp. 4790–4801, 2003.
- [57] J. I. Lauritzen and J. D. Hoffman, "Extension of Theory of Growth of Chain-Folded Polymer Crystals to Large Undercoolings," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 10, pp. 4340–4352, 1973.
- [58] J. D. Hoffman and R. L. Miller, "Kinetics of Crystallization from the Melt and Chain Folding in Polyethylene Fractions Revisited : Theory and Experiment," *Polymer (Guildf.)*, vol. 38, no. 13, pp. 3151–3212, 1997.
- [59] B. Pignon, *Cristallisation des polymères semi-cristallins en condition thermique extrême*. PhD thesis, Université de Nantes, 2015.

- [60] J. D. Hoffman, "Role of reptation in the rate of crystallization of polyethylene fractions from the melt," *Polymer (Guildf)*., vol. 23, no. 5, pp. 656–670, 1982.
- [61] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, pp. 3701–3707, jul 1955.
- [62] M. Muthukumar, "Nucleation in polymer crystallization," in *Adv. Chem. Phys.* (S. A. Rice, ed.), vol. 128, john wiley ed., 2004.
- [63] J. Rault, *Les polymères solides, amorphes, élastomères, semi-cristallins : propriétés microscopiques et macroscopiques*. Cépaduès-Editions, 2002.
- [64] M. Fanfoni and M. Tomellini, "The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model : A brief review," *Nuovo Cim. della Soc. Ital. di Fis. D - Condens. Matter, At. Mol. Chem. Physics, Biophys.*, vol. 20, no. 7, pp. 1171–1182, 1998.
- [65] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change I. General Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 1103–1122, 1939.
- [66] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 212–224, 1940.
- [67] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change III. Granulation, Phase Change, and Microstructure," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 177–184, 1941.
- [68] T. Ozawa, "Kinetics of Non-Isothermal Crystallization," *Polymer (Guildf)*., vol. 12, p. 150, 1971.
- [69] K. Nakamura, T. Watanabe, T. Katayama, and T. Amano, "Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers I. Relationship Between Crystallization Temperature, Crystallinity and Cooling Conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, pp. 1077–1091, 1972.
- [70] K. Nakamura, T. Katayama, and T. Amano, "Some Aspect of Nonisothermal Crystallization of Polymers II. Consideration of the Isokinetic Condition," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, pp. 1031–1041, 1973.
- [71] J.-M. Haudin and J.-L. Chenot, "Numerical and Physical Modeling of Polymer Crystallization," *Int. Polym. Process.*, vol. 19, pp. 267–274, sep 2004.
- [72] I. H. Hillier, "Modified avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers," *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.*, vol. 3, no. 9, pp. 3067–3078, 1965.
- [73] C. N. Velisaris and J. C. Seferis, "Crystallization Kinetics of Polyetheretherketone (PEEK)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 22, pp. 1574–1581, 1986.
- [74] 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 (Guildf)*., vol. 32, no. 15, pp. 2799–2805, 1991.
- [75] T. Choupin, *Mechanical Performances of PEKK Thermoplastic Composites Linked to their Processing Parameters*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM), 2017.

- [76] H. Quan, Z. M. Li, M. B. Yang, and R. Huang, “On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 7-8, pp. 999–1021, 2005.
- [77] E. L. Freire, *Effets de vitesse et de transcrystallinité dans l’analyse de la cristallisation de polyamides 66 d’architectures différentes*. PhD thesis, PSL Research University, 2016.
- [78] A. Durin, N. Boyard, J. L. Bailleul, N. Billon, J. L. Chenot, and J. M. Haudin, “Semianalytical models to predict the crystallization kinetics of thermoplastic fibrous composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 8, pp. 1–12, 2017.
- [79] Y. Lee and R. S. Porter, “Crystallization of poly(etheretherketone) (PEEK) in carbon fiber composites,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 633–639, 1986.
- [80] E. J. Chen and B. S. Hsiao, “The effects of transcrystalline interphase in advanced polymer composites,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, no. 4, pp. 280–286, 1992.
- [81] S. L. Gao and J. K. Kim, “Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, no. 6, pp. 517–530, 2000.
- [82] A. A. Griffith, “The Phenomena of Rupture and Flow in Solids,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. A221, pp. 163 – 198, 1920.
- [83] G. R. Irwin and J. A. Kies, “Critical Energy Rate Anaysis of Fracture Strength,” *Weld. J. Res. Suppl.*, vol. 33, pp. 193–198, 1954.
- [84] D. S. Dugdale, “Yielding of Steel Sheets Containing Slits,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 8, pp. 100–104, 1960.
- [85] J. R. Rice and G. F. Rosengren, “Plane strain deformation near a crack tip in a power-law hardening material,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 16, no. 1, pp. 1–12, 1968.
- [86] J. G. Williams, *Fracture Mechanics of Polymers*. Ellis Horwood Limited, 1984.
- [87] D. Maugis, “Adhérence des Solides. Aspects Mécaniques,” *La Rev. Métallurgie-CIT/Science Génie des Matériaux*, 1997.
- [88] C. Creton, E. J. Kramer, H. R. Brown, and C.-Y. Hui, “Adhesion and Fracture of Interfaces Between immiscible Polymers : from the Molecular to the Continuum Scale,” *Adv. Polym. Sci.*, vol. 156, pp. 53–136, 2001.
- [89] C. Creton, E. J. Kramer, and H. R. Brown, “Failure Mechanisms of Polymer Interfaces Reinforced with Block Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 25, pp. 3075–3088, 1992.
- [90] D.-B. Xu, C.-Y. Hui, E. J. Kramer, and C. Creton, “A Micromechanical Model of Crack Growth along Polymer Interfaces,” *Mech. Mater.*, vol. 11, pp. 257–268, 1991.
- [91] J. Washiyama, E. J. Kramer, F. Costantino, and C.-Y. Hui, “Chain Pullout Fracture of Polymer Interfaces,” *Macromolecules*, vol. 27, pp. 2019–2024, 1994.
- [92] H. H. Kausch, *Polymer Fracture*. Berlin : Springer-Verlag, 2nd ed., 1987.
- [93] H. R. Brown, “A Molecular Interpretation of the Toughness of Glassy Polymers,” *Macromolecules*, vol. 24, pp. 2752–2756, 1991.

- [94] C. C. Chau, L. C. Rubens, and E. B. Bradford, "Morphology and Intersections of Crazes in Polystyrene Films," *J. Mater. Sci.*, vol. 20, pp. 2359–2368, 1985.
- [95] P. Miller, D. J. Buckley, and E. J. Kramer, "Microstructure and origin of cross-tie fibrils in crazes," *J. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 4445–4454, 1991.
- [96] J. Washiyama and E. J. Kramer, "Fracture Mechanisms of Polymer Interfaces Reinforced with Block Copolymers : Transition from Chain Pullout to Crazing," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 2928–2934, 1993.
- [97] F. Sacchetti, *Interlaminar Toughness of Fusion Bonded Thermoplastic Composites*. PhD thesis, University of Twente, 2017.
- [98] ASTM International, "D5528 - Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites," tech. rep., 2013.
- [99] B. R. K. Blackman, H. Hadavinia, A. J. Kinloch, M. Paraschi, and J. G. Williams, "The calculation of adhesive fracture energies in mode I : Revisiting the tapered double cantilever beam (TDCB) test," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 70, no. 2, pp. 233–248, 2003.
- [100] J.-B. Sauvage, *Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés*. PhD thesis, Université de Haute Alsace, 2016.
- [101] M. F. Kanninen, "An augmented double cantilever beam model for studying crack propagation and arrest," *Int. J. Fract.*, vol. 9, no. 1, pp. 83–92, 1973.
- [102] F. Campbell, "Adhesive Bonding and Integrally Cured Structure : A Way to Reduce Assembly Costs through Parts Integration," in *Manuf. Process. Adv. Compos.*, pp. 241–301, Elsevier, 2004.
- [103] Woo Il Lee and G. S. Springer, "A Model of the Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 11, pp. 1017–1055, 1987.
- [104] S. C. Mantell and G. S. Springer, "Manufacturing Process Models for Thermoplastic Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 16, pp. 2348–2377, 1992.
- [105] F. Yang and R. Pitchumani, "Healing of thermoplastic polymers at an interface under nonisothermal conditions," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 3213–3224, 2002.
- [106] S. S. Voyutskii and V. L. Vakula, "The Role of Diffusion Phenomena in Polymer-to-Polymer Adhesion," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 475–491, 1963.
- [107] P. H. Dara and A. C. Loos, "Thermoplastic Matrix Composite Processing Model," tech. rep., Virginia Tech - Center for Composite Materials and Structures, Blacksburg, Virginia, 1985.
- [108] Woo Il Lee and G. S. Springer, "A Model of the Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 11, pp. 1017–1055, 1987.
- [109] R. Pitchumani, J. W. Gillespie, and M. A. Lamontia, "Analysis of Transport Phenomena Governing Interfacial Bonding and Void Dynamics during Thermoplastic Tow-Placement," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 39, no. 9, pp. 1883–1897, 1996.

- [110] F. Yang and R. Pitchumani, “A fractal Cantor set based description of interlaminar contact evolution during thermoplastic composites processing,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, pp. 4661–4671, 2001.
- [111] C. P. Buckley, J. Wu, and D. W. Haughie, “The integrity of welded interfaces in ultra high molecular weight polyethylene : Part 1 - Model,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 17, pp. 3178–3186, 2006.
- [112] P. M. Schaefer, T. Guglhoer, M. G. Sause, and K. Drechsler, “Development of intimate contact during processing of carbon fiber reinforced Polyamide-6 tapes,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 36, no. 8, pp. 593–607, 2017.
- [113] T. J. Coogan and D. O. Kazmer, “Modeling of interlayer contact and contact pressure during fused filament fabrication,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 63, no. 4, pp. 655–672, 2019.
- [114] O. Çelik, D. Peeters, C. Dransfeld, and J. Teuwen, “Intimate contact development during laser assisted fiber placement : Microstructure and effect of process parameters,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 134, no. February, 2020.
- [115] P. G. de Gennes, “Comptes Rendus de l’Académie des Sciences,” tech. rep., 1980.
- [116] D. Adolf and M. A. T. Tirrell, “Molecular Weight Dependence of Healing and Brittle Fracture in Amorphous Polymers above the Entanglement Molecular Weight,” *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 23, pp. 413–427, 1985.
- [117] S. Prager and M. Tirrell, “The healing process at polymer – polymer interfaces The healing process at polymer-polymer interfaces,” *J. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 10, pp. 5194–5198, 1981.
- [118] K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams, “Fracture Mechanics Studies of Crack Healing and Welding of Polymers,” *J. Mater. Sci.*, vol. 16, pp. 204–210, 1981.
- [119] Y. H. Kim and R. P. Wool, “A theory of healing at a polymer-polymer interface,” *Macromolecules*, vol. 16, pp. 1115–1120, 1983.
- [120] F. Yang and R. Pitchumani, “Nonisothermal Healing and Interlaminar Bond Strength Evolution During Thermoplastic Matrix Composites Processing,” in *Polym. Compos.*, 2003.
- [121] L. J. Bastien and J. W. Gillespie, “A non-isothermal healing model for strength and toughness of fusion bonded joints of amorphous thermoplastics,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 24, pp. 1720–1730, 1991.
- [122] V. Agarwal, *The Role of Molecular Mobility in the Consolidation and Bonding of Thermoplastic Composites*. PhD thesis, University of Delaware, 1991.
- [123] C. A. Butler, R. L. McCullough, R. Pitchumani, and J. W. Gillespie Jr, “An analysis of mechanisms governing fusion bonding of thermoplastic composites,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 11, no. 4, p. 338, 1998.

- [124] Y. M. P. Toso, P. Ermanni, and D. Poulikakos, "Thermal Phenomena in Fiber-reinforced Thermoplastic Tape Winding Process : Computational Simulations and Experimental Validations," *J. Compos. Mater.*, vol. 38, no. 2, 2004.
- [125] J. Tierney and J. W. Gillespie, "Modeling of in Situ strength development for the thermoplastic composite tow placement process," *J. Compos. Mater.*, vol. 40, no. 16, pp. 1487–1506, 2006.
- [126] L. Martineau, F. Chabert, B. Boniface, and G. Bernhart, "Effect of interfacial crystalline growth on autohesion of PEEK," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 89, no. November 2018, pp. 82–87, 2019.
- [127] X. R. Xiao, S. V. Hoa, and K. N. Street, "Processing and Modelling of Resistance Welding of APC-2 Composite," *J. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 7, pp. 1031–1049, 1992.
- [128] M. Hou and K. Friedrich, "Resistance welding of continuous carbon fiber/polypropylene composites," *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, vol. 18, no. 4, pp. 205–213, 1992.
- [129] F. Sacchetti, W. J. Groupe, L. L. Warnet, and I. F. Villegas, "Effect of resin-rich bond line thickness and fibre migration on the toughness of unidirectional Carbon/PEEK joints," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 109, pp. 197–206, jun 2018.
- [130] F. Sacchetti, W. J. B. Groupe, L. L. Warnet, and I. Fernandez, "Interlaminar Fracture Toughness of 5HS Carbon/PEEK Laminates. A Comparison Between DCB, ELS and Mandrel Peel Tests," *Polym. Test.*, vol. 66, no. December 2017, pp. 13–23, 2018.
- [131] P. J. Hine, B. Brew, R. A. Duckett, and I. M. Ward, "Failure mechanisms in continuous carbon-fibre reinforced PEEK composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 1, pp. 31–51, 1989.
- [132] ARKEMA, "KEPSTAN Arkema - Technical Data Sheet – 7000 Series," tech. rep., 2012.
- [133] Victrex, "Victrex™ peek 450g™ - Technical Data Sheet," Tech. Rep. November, 2019.
- [134] L. Q. Cortés, N. Caussé, E. Dantras, A. Lonjon, and C. Lacabanne, "Morphology and dynamical mechanical properties of poly ether ketone ketone (PEKK) with meta phenyl links," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 19, pp. 1–10, 2016.
- [135] K. C. H. Gardner, B. S. Hsiao, R. R. Matheson, and B. A. Wood, "Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone)," *Polymer (Guildf)*, vol. 33, no. 12, pp. 2483–2495, 1992.
- [136] D. J. Blundell and B. N. Osborn, "The morphology of poly(aryl-ether-ether- ketone)," *Polymer (Guildf)*, vol. 24, no. 8, pp. 953–958, 1983.
- [137] Y. Lee and R. S. Porter, "Double-Melting Behavior of Poly(ether ether ketone)," *Macromolecules*, vol. 20, no. 6, pp. 1336–1341, 1987.
- [138] X. Tardif, B. Pignon, N. Boyard, J. W. Schmelzer, V. Sobotka, D. Delaunay, and C. Schick, "Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter," *Polym. Test.*, vol. 36, pp. 10–19, 2014.

- [139] D. C. Bassett, R. H. Olley, and I. A. M. Al Raheil, "On crystallization phenomena in PEEK," *Polymer (Guildf)*., vol. 29, no. 10, pp. 1745–1754, 1988.
- [140] S. Z. Cheng, M. Y. Cao, and B. Wunderlich, "Glass Transition and Melting Behavior of Poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene)," *Macromolecules*, vol. 19, no. 7, pp. 1868–1876, 1986.
- [141] M. F. Talbott, G. S. Springer, and L. A. Berglund, "The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK," *J. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 11, pp. 1056–1081, 1987.
- [142] E. Courvoisier, *Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers - ENSAM, 2017.
- [143] K. C. Cole and I. G. Casella, "Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation in films of poly(etheretherketone)," *Thermochim. Acta*, vol. 211, no. C, pp. 209–228, 1992.
- [144] K. C. Cole and I. G. Casella, "Fourier Transform Infra-Red Spectroscopic Study of Thermal Degradation in Poly(ether ether ketone)-Carbon Composites," *Polymer (Guildf)*., vol. 34, no. 4, pp. 740–745, 1993.
- [145] C. Tsai, L. H. Perng, and Y. C. Ling, "A Study of Thermal Degradation of Poly(aryl-ether-ether-ketone) Using Stepwise Pyrolysis / Gas Chromatography / Mass Spectrometry," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 11, pp. 1987–1995, 1997.
- [146] P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, and M. Percy, "Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 5, pp. 709–718, 2010.
- [147] P. Tsotra, "Thermo-Oxidative Degradation of Peek At High Temperatures," in *ECCM18 - 18th Eur. Conf. Compos. Mater.*, (Athens, Greece), 2018.
- [148] G. Dolo, J. Férec, D. Cartié, Y. Grohens, and G. Ausias, "Model for thermal degradation of carbon fiber filled poly(ether ether ketone)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 143, pp. 20–25, 2017.
- [149] M. Day, J. D. Cooney, and D. M. Wiles, "A kinetic study of the thermal decomposition of poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK) in nitrogen," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 19–22, 1989.
- [150] M. Day, J. D. Cooney, and D. M. Wiles, "The thermal stability of poly(aryl-ether-ether-ketone) as assessed by thermogravimetry," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 323–337, 1989.
- [151] P. Patel, T. R. Hull, R. W. Mccabe, D. Flath, J. Grasmeder, and M. Percy, "Mechanism of thermal decomposition of poly ( ether ether ketone ) ( PEEK ) from a review of decomposition studies," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 709–718, 2010.

- [152] P. Patel, T. R. Hull, R. E. Lyon, S. I. Stoliarov, R. N. Walters, S. Crowley, and N. Saffronava, "Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 1, pp. 12–22, 2011.
- [153] L. H. Perng, C. J. Tsai, and Y. C. Ling, "Mechanism and kinetic modelling of PEEK pyrolysis by TG / MS," *Polymer (Guildf)*., vol. 40, pp. 7321–7329, 1999.
- [154] J. N. Hay and D. J. Kemmisht, "Thermal decomposition of poly(aryl ether ketones)," *Polymer (Guildf)*., vol. 28, pp. 2047–2051, 1987.
- [155] G. Regnier, C. Nicodeau, J. Verdu, J. Cinquin, and F. Chinesta, "A multi-physic and multi-scale approach to model the continuous welding of thermoplastic matrix composites," in *16TH Int. Conf. Compos. Mater.*, 2007.
- [156] E. Courvoisier, Y. Bicaba, and X. Colin, "Proposition d'un modèle cinétique pour la dégradation thermique de la matrice PEEK," *Matériaux Tech.*, vol. 104, no. 204, 2016.
- [157] E. Courvoisier, Y. Bicaba, and X. Colin, "Analyse de la dégradation thermique du Poly(éther éther cétone)," *Matériaux Tech.*, vol. 105, no. 403, 2017.
- [158] E. Courvoisier, Y. Bicaba, and X. Colin, "Multi-scale and multi-technique analysis of the thermal degradation of poly(ether ether ketone)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 151, no. March, pp. 65–79, 2018.
- [159] T. Choupin, B. Fayolle, G. Régnier, C. Paris, J. Cinquin, and B. Brulé, "Macromolecular Modifications of Poly (EtherKetoneKetone) (PEKK) Copolymer at the Melting State," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 155, pp. 103–110, 2018.
- [160] J. Avenet, T. A. Cender, S. L. Corre, J.-L. Bailleul, and A. Levy, "Experimental correlation of rheological relaxation and interface healing times in welding thermoplastic PEKK composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 149, no. June, p. 106489, 2021.
- [161] J. D. Nam and J. C. Seferis, "Generalized composite degradation kinetics for polymeric systems under isothermal and nonisothermal conditions," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 30, no. 5, pp. 455–463, 1992.
- [162] R. Pitchumani, J. W. Gillespie, Jr., and M. A. Lamontia, "Design and Optimization of a Thermoplastic Tow-Placement Process with in situ Consolidation," *J. Compos. Mater.*, vol. 31, no. 3, pp. 244–275, 1997.
- [163] F. O. Sonmez and H. T. Hahn, "Modelling of heat transfer and crystallization in thermoplastic composite tape placement process," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 10, 1997.
- [164] M. A. Kahn, P. Mitschang, and R. Schledjewski, "Identification of Some Optimal Parameters to Achieve higher Laminate Quality through Tape Placement Process," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 29, no. 2, pp. 98–111, 2010.
- [165] X. Tardif, *Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression*. PhD thesis, Université de Nantes, 2013.

- [166] C. A. Hieber, “Modeling/simulating the injection molding of isotactic polypropylene,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, pp. 1387–1409, jul 2002.
- [167] D. Lecointe, *Caractérisation et simulation des processus de transferts lors de l’injection de résine pour le procédé RTM*. PhD thesis, Université de Nantes, 1999.
- [168] Ecole d’hiver METTI, “Métrologie thermique et techniques inverses,” (Odeillo - Font-Romeu, France), 1999.
- [169] C. Ageorges, L. Ye, Y.-w. Mai, and M. Hou, “Characteristics of resistance welding of lap shear coupons. Part I. Heat transfer,” *Compos. Part A*, vol. 29, pp. 899–909, 1998.
- [170] P. Cebe and S. D. Hong, “Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone),” *Polymer (Guildf)*, vol. 27, no. 8, pp. 1183–1192, 1986.
- [171] M. Villar Montaya, *Procédé de soudage laser de polymères haute performance : établissement des relations entre les paramètres du procédé, la structure et la morphologie du polymère et les propriétés mécaniques de l’assemblage*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2018.
- [172] A. Levy, “A Novel Physics Node for Nakamura Crystallization Kinetics,” in *COMSOL Conf.*, (Munich), 2012.
- [173] V. Tamuzs, S. Tarasovs, and U. Vilks, “Delamination properties of translaminar-reinforced composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 10, pp. 1423–1431, 2003.
- [174] T. Kusaka, M. Hojo, Y.-W. Mai, T. Kurokawa, T. Nojima, and S. Ochiai, “Rate dependence of mode I fracture behaviour in carbon-fibre/epoxy composite laminates,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 58, no. 3-4, 1998.
- [175] A. Pereira, A. B. De Moraes, M. F. S. F. de Moura, and A. Magalhaes, “Mode I interlaminar fracture of carbon epoxy laminates,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 91, pp. 1–8, 2016.
- [176] V. Kaushik and A. Ghosh, “Experimental and numerical characterization of Mode I fracture in unidirectional CFRP laminated composite using XIGA-CZM approach,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 211, no. February, pp. 221–243, 2019.
- [177] F. Sacchetti, W. J. Groupe, L. L. Warnet, and I. F. Villegas, “Effect of cooling rate on the interlaminar fracture toughness of unidirectional Carbon/PPS laminates,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 203, no. March, pp. 126–136, 2018.
- [178] J. F. Lamèthe, P. Beauchêne, and L. Léger, “Polymer dynamics applied to PEEK matrix composite welding,” *Aerosp. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 3, pp. 233–240, 2005.
- [179] F. Sacchetti, W. J. B. Groupe, L. L. Warnet, and I. Fernandez, “Effects of Release Media on the Fusion Bonding of Carbon/PEEK Laminates,” *Compos. Part A*, vol. 94, pp. 70–76, 2017.
- [180] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, Inc., 3rd ed., 1980.
- [181] W. P. Cox and E. H. Merz, “Correlation of dynamic and steady flow viscosities,” *J. Polym. Sci.*, vol. 28, pp. 619–622, apr 1958.

- [182] A. Lee and R. Wool, “Relaxation Mechanism of Polymer Melts,” *Macromolecules*, vol. 20, no. 8, pp. 1924–1927, 1987.
- [183] T. L. Bergman, A. S. Lavine, F. P. Incropera, and D. P. Dewitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 2011.
- [184] L. M. Jiji, *Heat Convection*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [185] H. Perrin, N.-L. Senoussaoui, C. L. Dubief, and R. Vaudemont, “Experimental investigation and optimization of thermal gradients by infrared welding,” in *Esaform 2021*, no. April, 2021.

**Titre :** Assemblage par fusion de composites à matrice thermoplastique : Caractérisation expérimentale et modélisation de la cinétique d'auto-adhésion hors équilibre

**Mots clés :** Composite thermoplastique, Adhésion, Soudage, Reptation, PEKK, Cinétique

**Résumé :** Les stratifiés composites hautes performances semi-cristallins sont des candidats pour l'industrie aéronautique. Le soudage de ces structures apparaît comme une nouvelle méthode d'assemblage sans ajout de matériaux externes et consiste à fondre localement l'interface et à mettre en contact les deux substrats. Le développement de l'adhésion est historiquement décrit par deux étapes activées thermiquement : l'établissement du contact intime à l'interface et la cicatrisation permettant à l'assemblage de retrouver idéalement les propriétés mécaniques du matériau initial. Les procédés de mise en forme des composites actuels sont très rapides, voire continus, et le temps disponible pour le développement de l'adhésion est limité. Ce travail de thèse s'intéresse aux phénomènes multiphysiques qui ont lieu aux interfaces soudées à des temps courts à l'aide d'études expérimentales et théoriques.

Pour cela, un nouveau dispositif expérimental de soudage a été développé, permettant l'identification de la cinétique de cicatrisation d'un composite hautes performances PEKK-Carbone. Une corrélation entre les temps de soudage et de relaxation rhéologiques montre l'influence de la dégradation liée à l'histoire thermique du composite sur sa cinétique de cicatrisation. L'établissement du contact intime apparaît également comme le facteur limitant aux basses pressions. Il est montré que le modèle généralement utilisé n'est pas adapté pour la prédiction de cette cinétique. D'autre part, la cristallisation, favorisée par la présence de fibres, est couplée avec la cicatrisation et peut donc dégrader la qualité de l'adhésion car elle influence la propagation de fissure. Une évolution du banc permettant un chauffage radiatif plus rapide est présentée et ouvre des perspectives pour une étude plus proche des conditions industrielles.

**Title :** Fusion bonding of thermoplastic composites: Experimental characterization and modelling of the autohesion kinetics in non-equilibrium conditions

**Keywords :** Thermoplastic composite, Adhesion, Reptation, Welding, PEKK, Kinetics

**Abstract :** Semi-crystalline high performance composite laminates are candidates for the aeronautical industry. Welding of these structures is emerging as a new method of joining without the addition of external materials and consists of locally melting the interface and bringing the two substrates into contact. The development of adhesion is historically described by two thermally activated steps: the establishment of intimate contact at the interface and the healing process allowing the assembly to ideally recover the mechanical properties of the initial material. Current composite forming processes are very fast, even continuous, and the time available for adhesion development is limited. This thesis work focuses on the multiphysical phenomena that take place at welded interfaces at short times using experimental and theoretical studies.

For this purpose, a new experimental welding device was developed, allowing the identification of the healing kinetics of a high performance PEKK-Carbon composite. A correlation between the welding and rheological relaxation times shows the influence of the degradation related to the thermal history of the composite on its healing kinetics. The establishment of intimate contact also appears to be the limiting factor at low pressures. It is shown that the generally used model is not adapted to predict this kinetics. On the other hand, crystallization, favored by the presence of fibers, is coupled with healing and can therefore degrade the quality of adhesion because it influences crack propagation. An evolution of the bench allowing a faster radiative heating is presented and opens perspectives for a study closer to industrial conditions.

