N° d'ordre : 2005-18 ECOLE DOCTORALE de l'ENSAM (ED-432)

Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Centre de Paris

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR
de
L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE

D'ARTS ET MÉTIERS

Spécialité : Mécanique et Matériaux

par

Célia NICODEAU

MODELISATION DU SOUDAGE EN CONTINU DE COMPOSITES A MATRICE THERMOPLASTIQUE

---

soutenue le 20 septembre 2005 devant le jury composé de

M.	J.F.	AGASSANT	Professeur à l'Ecole des Mines de Paris	Président
M.	J.	CINQUIN	Ingénieur de Recherche, EADS CCR	
Mme	L.	LEGER	Professeur à Paris XI, Collège de France	Rapporteur
M.	B.	MORTAIGNE	Ingénieur de Recherche, DGA	Invité
M.	A.	POITOU	Professeur à l'Ecole Centrale de Nantes	Rapporteur
M.	G.	REGNIER	Professeur à l'ENSAM, Paris	
M.	J.	VERDU	Professeur à l'ENSAM, Paris	

L'ENSAM est un Grand Etablissement dépendant du Ministère de l'Education Nationale, composé de huit centres :
AIX-EN-PROVENCE ANGERS BORDEAUX CHÂLONS-EN-CHAMPAGNE CLUNY LILLE METZ PARIS

Le chapitre « Remerciements » de mon manuscrit est certainement celui que j'étais le plus impatiente d'écrire. Non parce qu'il se rédige quelques jours après la soutenance, mais parce que j'ai conscience d'avoir été admirablement entourée pendant ma thèse.

Monsieur Verdu, merci de m'avoir fait confiance il y a 3 ans en m'accueillant dans votre laboratoire. J'ai beaucoup appris en travaillant avec vous, tant sur le plan scientifique qu'humain. J'essayerai pour la suite de « prendre de la hauteur » comme vous le faites pour traiter les problèmes. Merci de m'avoir fait partager votre goût pour la recherche, et toujours avec une grande gentillesse et beaucoup de simplicité.

Gilles, c'est certainement avec toi que j'ai passé le plus de temps pendant ces trois années de thèse. Je crois que tu as trouvé depuis le début le bon compromis entre diriger mes travaux et me faire confiance ; m'apprendre, m'aider, me conseiller et me laisser des initiatives. Merci d'être enthousiaste quand ça marche, de me mettre la pression quand ça ne marche pas ; et, quand ça ne marche pas du tout, de me faire rire !

Monsieur Cinquin, vous avez tenu le rôle de « 3^{éme} directeur de thèse ». Outre le fait d'avoir suivi de très près cette étude, vous m'avez poussée et aidée à me frayer un chemin petit à petit au CCR. Je tiens à vous en remercier chaleureusement.

Monsieur Mortaigne, un grand merci pour avoir également suivi avec intérêt ce travail et apporté vos conseils avisés lors des réunions d'avancement au sein de votre ancien laboratoire.

Monsieur Agassant m'a fait l'honneur d'être Président du jury, Madame Léger et Monsieur Poitou d'être rapporteurs. Je vous remercie vivement d'avoir accepté ces fonctions et d'avoir apporté vos regards critiques et complémentaires sur ce sujet.

La partie « thermique » de ma thèse ne serait pas ce qu'elle est sans l'aide de Paco Chinesta, Professeur au LMSP. Merci de nous avoir accordé de ton temps pour ce travail. Je n'oublierai pas ton énergie communicative et ta façon unique de réussir à nous faire rire dans les moments sérieux.

Du côté du CCR, je voudrais remercier Virginie Triquenaux d'avoir suivi cette étude et d'avoir été toujours présente pour m'aider pendant ces trois années. Mille mercis également à Eric Lallemand, Louis Le Fur et Daniel Plusquellec pour leur aide précieuse dans la réalisation des essais. Je tiens également à remercier toutes les personnes, futurs collègues ou supérieurs, que j'ai côtoyées pendant mes séjours au CCR et qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ma thèse.

Bruno et Xavier, merci d'avoir joué le rôle de grands frères au LTVP. Bruno, je te dois la partie « essais de clivage » de ma thèse que nous avons mis en place via un PFE. De façon moins officielle, un énorme merci à tous les deux pour tous les coups de main, notamment les répétitions la veille des congrès et de la soutenance… Merci d'avoir pris du temps pour partager vos connaissances, m'aider dans ma biblio, m'expliquer dix fois les points délicats ; merci de venir à mon secours quand le rhéomètre fait des siennes, d'être là pour les pauses café et de me rassurer dans les coups de speed !

Merci également à toutes les personnes du LTVP et du LM3, maintenant réunis dans le LIM sous la direction de Thierry Bretheau. Merci à tous ceux que j'ai rencontrés ou côtoyés pendant ma thèse, et qui ont apporté leur contribution d'une façon ou d'une autre à mon travail. Je pense en particulier à mes co-bureaux Delphine, Fahmi et Rennan, à Heba, à Grégor et à Julien Yvonnet qui m'a initié avec beaucoup de patience à Matlab !

Si ma soutenance a été un beau moment, c'est aussi grâce à mes proches. Papa, merci de m'avoir toujours soutenue et encouragée ; Maman aurait été fière. Un énorme merci à mon frère, ma sœur, mes amies et amis d'avoir été là pendant ces années et d'être venu découvrir le monde des macromolécules pour passer ce cap de Docteur avec moi.

Mon premier cours de matériaux composites, c'était il y a 6 ans. Depuis j'ai été guidée étape par étape. Yves, merci pour tout.

Sommaire

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE 1 : LE SOUDAGE DES THERMOPLASTIQUES, ETAT DE L'ART

1. Les procédés de soudage **7**
1.1 Les différents procédés et leurs temps caractéristiques 7
1.2 Les procédés de consolidation en continu 9
a) Evolution de l'adhésion 10
b) Cinétiques de cristallisation et de fusion 13
c) Dégradation thermique 14
d) Taux de porosité. 15
e) Contraintes résiduelles 15
f) Tenue mécanique de la zone consolidée 16
g) Modélisation du procédé en continu 16
h) Variantes du procédé 18
1.3 Synthèse 19

2. Diffusion des macromolécules à l'interface **19**
2.1 Dynamique moléculaire 19
a) Statistique des chaînes 19
b) Modèle de Rouse 20
c) Modèle de reptation 21
d) Raffinements du modèle de reptation 24
2.2 Evolution de l'adhésion à l'interface 26
a) Interdiffusion des chaînes 26
b) Mécanismes d'adhésion et auto-adhésion d'un semi-cristallin 27
c) Cicatrisation 29
2.3 Effet de la masse molaire sur l'adhésion 34
2.4 Evaluation expérimentale des temps de reptation 36
a) Temps de reptation et mouvements macromoléculaires 36
b) Détermination des temps de reptation par des mesures rhéologiques 37

3. Le PEEK : propriétés et dégradation thermique **41**
3.1 Quelques propriétés générales du PEEK 41
3.2 Dégradation thermique du PEEK 42
a) Aspects généraux 42
b) Produits moléculaires de dégradation 42
c) Modifications structurales à l'échelle macromoléculaire 43
d) Modifications structurales à l'échelle supramacromoléculaire 44
e) Synthèse 44

4. Cristallisation **45**
4.1 Mécanismes de cristallisation 45
a) Morphologie de la phase cristalline 45
b) Température de fusion thermodynamique 46
c) Germination 47
d) Croissance cristalline 49

4.2 Cinétique de cristallisation 51
a) Les modèles globaux 51
b) Cristallisation secondaire & autres modèles 56

CHAPITRE 2 : SOUDAGE EN CONTINU D'UN CARBONE/PEEK ; ESSAIS ET MESURES

1. Le matériau composite APC-2 57

2. Etude du procédé Drapcocot 59
2.1 Présentation du procédé 59
2.2 Etude thermique expérimentale 60
a) Dispositif expérimental choisi 60
b) Conditions d'essais et de mesures 63
c) Enregistrement des températures 63

3. Techniques de caractérisation 64
3.1 Détermination rhéologique des temps de relaxation 64
a) Principe des essais de rhéologie 65
b) Choix de l'amplitude de déformation 65
3.2 Essais de vieillissement 66
3.3 Caractérisation de la cristallisation 67
a) Essais à vitesse de refroidissement constante 67
b) Essais à vitesse de chauffe constante 69
c) Détermination du taux de cristallinité relatif 70
3.4 Essais mécaniques 70
a) Essais d'ouverture en mode I 71
b) Test de clivage 76
c) Essais de pelage 81

CHAPITRE 3 : MODELISATION DU PROCEDE ET IDENTIFICATION

1. Aspects thermiques 86
1.1 Les principes et les hypothèses de la modélisation 86
a) Justification expérimentale du type de modélisation 87
b) Schématisation du procédé 89
1.2 Construction du modèle thermique
a) Equation de la chaleur 90
b) Flux de conduction 90
c) Flux de convection 90
1.3 Modélisation numérique 91
a) Choix de la méthode numérique 91
b) Discrétisation de l'espace 93
c) Implémentation numérique 95
d) Validation du modèle 98
1.4 Cinétique de cristallisation et identification 101
a) Cristallisation «chaude» 101
b) Cristallisation «froide» 107
c) Synthèse 112
d) Implémentation de la cinétique de cristallisation dans le modèle 113

1.5 Cinétique de fusion et identification 114
1.6 Identification des coefficients d'échange thermiques 118
a) Coefficient de convection composite air 118
b) Paramètres relatifs à la torche 119
c) Paramètres relatifs au rouleau et à l'outillage 121

2. Cinétiques de diffusion et de dégradation 123
2.1 Temps de diffusion macromoléculaire des chaînes 123
a) Utilisation des essais dynamiques en rhéologie 123
b) Détermination des temps caractéristiques 126
2.2 Dégradation du PEEK 135
a) Utilisation des essais de vieillissement 135
b) Mécanisme de réticulation 140

CHAPITRE 4 : CONFRONTATION EXPERIENCE-MODELE

1. Prévision de la diffusion des chaînes 149
1.1 Equation monodimensionnelle de diffusion 149
1.2 Application aux simulations 150

2. Prévision de la dégradation thermique 152

3. Prévision du taux de cristallinité 155
3.1 Fusion 156
3.2 Cristallisation 157

4. Validation expérimentale 158
4.1 Taux de cristallinité 158
a) Mesure du taux de cristallinité sur des plaques 158
b) Mesure du taux de cristallinité sur des éprouvettes de deux plis 159
c) Variation du taux de cristallinité dans l'épaisseur d'un pli 160
d) Synthèse 161
4.2 Adhésion de l'interface 162
a) Essais d'ouverture en mode I 162
b) Tests de clivage 164
c) Essais de pelage 166
d) Synthèse 168

5. Fenêtre de soudabilité 169
5.1 Taux de réticulation admissible 169
5.2 Zones de soudage dans le diagramme du procédé 169
5.3 Synthèse et optimisation du soudage en continu 173

CONCLUSION 175

Références bibliographiques 179
Annexe A : Conception du test de clivage 189
Annexe B : Identification du coefficient de convection air/composite 191
Annexe C : Consolidation an autoclave 193

INTRODUCTION

Dès lors qu'il s'agit d'assembler un matériau à lui-même et que le matériau est fusible -ce qui n'est pas le cas, par exemple, des polymères thermodurcissables et de leurs composites-, le soudage est un procédé de choix puisqu'il évite, en principe, la présence de fortes discontinuités dans la zone de jonction contrairement au rivetage, procédé d'assemblage prédominant avant les années 50, ou au collage dont l'avantage est de pouvoir assembler des matériaux différents ou infusibles.

Cependant, l'absence de discontinuité ne signifie pas pour autant homogénéité ; la soudure est souvent le point faible des structures à assembler : c'est par elle qu'arrivent les difficultés. Le phénomène à la base de la soudure est une interdiffusion des espèces (atomiques ou moléculaires) constituant le matériau de part et d'autre de sa surface de contact. Nous voyons donc apparaître ici un premier volet physique dans l'étude du soudage : l'analyse des phénomènes diffusionnels. Les équations décrivant la cinétique de diffusion vont, dans tous les cas de figure, constituer le «noyau» de tout modèle de simulation du soudage. Pour que cette diffusion s'effectue sur une distance acceptable dans un temps compatible avec les exigences industrielles, il faut que les espèces diffusantes soient portées à un degré de mobilité suffisant, ce que l'on réalise en élevant la température de la zone de jonction. Les temps élémentaires de l'opération de soudage étant trop courts pour que l'équilibre de diffusion (redistribution des espèces diffusantes dans le volume total des pièces à souder) et l'équilibre thermique (homogénéité des champs de température dans tout le volume du matériau), soient atteints. On s'attend donc à ce que le «degré d'interpénétration», dont on peut raisonnablement supposer qu'il régit la qualité du joint soudé, varie étroitement avec la durée de l'opération et les conditions aux limites imposées. Pour prédire l'état «d'avancement» du processus de soudage, il faudra donc coupler les équations de diffusion aux équations thermiques.

Cependant, parvenir à un certain degré d'interpénétration est une condition nécessaire, mais il ne s'agit pas d'une condition suffisante. En effet, la zone de fusion ayant été portée à l'état liquide, elle se solidifiera dans des conditions plus ou moins contrôlées qui régiront son état structural local (taux de cristallinité et morphologie cristalline dans le cas de matériaux cristallins ou semi-cristallins, écart à l'équilibre thermodynamique dans le cas de matériaux vitreux, état de contrainte lié aux dilatations différentielles, etc.). Ici également, la modélisation du procédé exige la connaissance des équations décrivant les transformations de phase et leur couplage avec les équations de thermique.

Dernier volet de toute étude de soudage : la détermination expérimentale et la prédiction théorique de la résistance mécanique du joint soudé, ce qui implique la maîtrise des relations structure-propriétés, des concepts de la mécanique de la rupture et une connaissance minimale en mécanique des structures car un joint soudé, par son hétérogénéité, est une structure.

On voit donc que toute étude de soudage devrait impliquer quatre disciplines : l'étude des mécanismes et cinétique de diffusion, la thermique, l'étude des transformations de phase et la mécanique. Il est aisé

de concevoir que dans de nombreux cas, les verrous se trouveront, non dans une discipline donnée, mais plutôt dans la jonction de ces disciplines ; ainsi en est-il par exemple de la cinétique de diffusion ou de cristallisation dans un champ thermique hétérogène et rapidement évolutif.

Les problèmes évoqués ci-dessus se présentent dans le cas des polymères linéaires (thermoplastiques), avec parfois des difficultés accrues liées au fait que ces matériaux :

- sont des isolants thermiques, avec des conductivités généralement comprises entre 0,1 et 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$, cent à mille fois plus faibles que pour les métaux.
- ont des mécanismes de diffusion particuliers (par reptation des chaînes [De Gennes, 1971]), avec des diffusivités dépendant très étroitement de la taille des macromolécules.
- cristallisent lentement et peuvent donner lieu à une grande variété de morphologies.
- ont des stabilités thermiques limitées, leur «plafond de stabilité» n'étant généralement pas très loin du «plancher rhéologique» en deçà duquel les phénomènes de diffusion seraient trop lents pour qu'un procédé de soudage industriel soit envisageable.

La conjonction de ces caractéristiques compliquent singulièrement la tâche des praticiens chargés de mettre au point et d'optimiser le processus de soudage.

La prédiction des propriétés du joint soudé est pendant longtemps restée empirique dans le cas des polymères car les notions de mécaniques de la rupture et leurs liens avec la physique des interfaces ont tardé à émerger. C'est seulement au tournant de ce siècle que les mécanismes d'adhésion aux interfaces ont été élucidés [Creton, 2001]. L'incidence de la cristallisation sur la qualité du soudage reste encore peu étudiée [Lamèthe, 2004].

Plus que le soudage des thermoplastiques, c'est l'étude du soudage des matériaux composites à matrice thermoplastiques qui intéresse aujourd'hui les industries en quête d'innovation. Evidemment, ceci introduit de nouvelles problématiques à l'étude du soudage comme la prise en compte de l'anisotropie du matériau ou de l'influence du renfort sur la cristallisation de la matrice. En ce qui concerne les matériaux renforcés par des fibres de carbone avec un taux volumique important, il est courant que la conductivité élevée du matériau cause des problèmes d'inhomogénéité de chauffage, de délaminage ou de distorsion des plis [Ageorges, 2001]. D'autre part, le taux de résine susceptible de fondre est réduit, ce qui peut affecter la qualité finale de la soudure.

Notre étude sur le soudage des composites à matrice thermoplastique est réalisée en collaboration avec le Centre de Recherche de EADS. Afin de bien situer l'étude dans son environnement industriel, de comprendre les enjeux et l'intérêt de nos travaux pour l'industrie aéronautique, revenons brièvement sur l'utilisation de matériaux composites dans l'industrie aéronautique.

Pour des applications aéronautiques, le choix du type de matériau -composite ou métallique- est toujours le fruit d'un compromis coût/performance selon différents critères (poids, tenue en température, comportement à la corrosion, résistance à la fatigue, forme…) [Cinquin, 2003]. Les matériaux composites présentent l'avantage évident d'un gain de masse, d'où une amélioration des performances des structures aéronautiques, tout en conservant d'excellentes propriétés mécaniques. Parmi les autres avantages des matériaux composites, on retiendra leur quasi-insensibilité à la fatigue, l'absence de corrosion, le choix de la direction du renfort selon les sollicitations mécaniques imposées à la pièce et la possibilité d'obtenir des formes complexes par moulage. Les matériaux composites permettent de réaliser des ensembles intégrant plusieurs fonctions, ce qui permet de diminuer le nombre de pièces, réduisant de fait les opérations d'assemblage intermédiaire. Outre la mauvaise tenue à la foudre qui nécessite de trouver des solutions de remplacements, notons tout de même les points faibles des composites : le vieillissement humide conduisant à une chute des propriétés, les

délaminages provoqués par des chocs, et la grande sensibilité aux trous si la structure est assemblée par boulonnage ou rivetage.

La performance des matériaux composites a conduit à leur apparition massive ces dernières années, sur les avions de nouvelle génération. On peut retenir qu'aujourd'hui environ 20% en poids de matériaux composites sont introduits dans les structures, ce qui est le cas de l'Airbus A320 par exemple. L'étape suivante est l'introduction des composites dans les fuselages d'avions gros porteur. Pour l'Airbus A350 l'utilisation des composites a été étendue : c'est la première fois que la voilure d'un avion civil d'Airbus sera en carbone et la structure de cet appareil comportera au total 39% de carbone. Pour le Boeing 787 Dreamliner (nom officiel du 7E7), les matériaux composites constitueront 50% de la structure.

Les renforts habituels des composites utilisés dans l'industrie aéronautique sont des fibres de carbone, de verre ou d'aramide. Les matrices thermodurcissables sont largement employées ; ce sont généralement des résines époxydes pour les structures et des résines phénoliques pour les aménagements intérieurs. Les matrices thermoplastiques commencent seulement à être introduites pour la réalisation de structure primaire. Citons ainsi l'A340-500/600 dont le bord d'attaque de la voilure est en matrice thermoplastique PPS (polysulfure de phénylène). Les résines thermoplastiques gagnent petit à petit du terrain sur les résines thermodurcissables, notamment pour des applications hautes performances. Les thermoplastiques présentent en effet des avantages en terme de processabilité, de recyclabilité, de comportement mécanique au choc, de conservation à température ambiante, de résistance aux contraintes environnementales (solvants, humidité) et de comportement au feu. Afin d'être utilisées dans des applications de structure, les matrices thermoplastiques doivent résister à de hautes températures. Les matrices thermostables à cycle aromatique utilisées sont le PEEK (polyétheréthercétone), le PEKK (polyéthercétonecétone), le PPS (polysulfure de phénylène) et PEI (polyétherimide), qui est amorphe. Parmi les matrices semi-cristallines, le PEEK, bien que très cher, tient une position de leader grâce à sa très bonne tenue aux hautes températures, ses excellentes propriétés mécaniques et sa grande résistance aux solvants.

Cependant, l'augmentation du taux de matériaux composites sur les structures se heurte aujourd'hui au problème de la taille des pièces et de l'augmentation des coûts -coût intrinsèque du matériau mais aussi coût de la mise en oeuvre- .

Afin de limiter les coûts de mise en œuvre des composites à matrice thermoplastiques, on tente de réduire le temps de cycle, d'automatiser les procédures manuelles et de réduire au maximum les températures de mise en œuvre. Dans cette perspective, le procédé de drapage et consolidation en continu de thermoplastiques «Drapcocot» a été développé dans le milieu aéronautique conjointement par EADS, Dassault Aviation et Eurocopter. Ce procédé permet de fabriquer des pièces composites à matrice thermoplastique par soudage de plis pré-imprégnés les uns sur les autres et présente un gain de temps et de coût par rapport à la technique classique qui consiste en un drapage manuel ou automatisé suivi d'une consolidation en autoclave.

Le principe du procédé est le suivant : la tête de la machine dépose en continu les plis pré-imprégnés les uns à côté des autres puis les uns sur les autres pour former la pièce souhaitée. Deux torches qui soufflent de l'azote chaud assurent le chauffage local de la matrice au niveau de l'interface entre les deux plis au moment de la dépose (figure 1). Un rouleau presseur passe alors en continu sur le pli qui vient d'être posé.

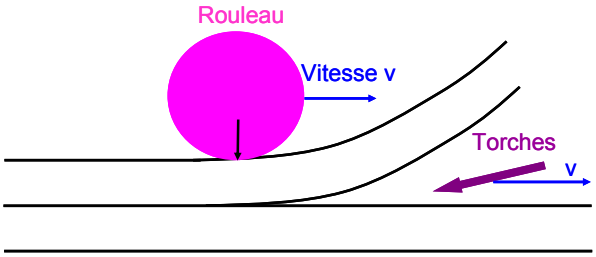


Fig. 1 : Procédé de placement et consolidation en continu

Ce procédé innovant pourrait permettre la réalisation de pièces de géométrie complexes ou de pièces épaisses en s'affranchissant des problèmes de rigidité du pré-imprégné. Le procédé de placement et de consolidation en continu serait également susceptible de réduire le nombre de pièces finales et d'éliminer certains travaux d'assemblage. On pourrait par exemple inclure l'étape du soudage de raidisseurs à celle de placement et de consolidation du matériau composite de peau [Coiffier-Colas, 2005].

Instinctivement, on sent que le choix des conditions opératoires influencera la qualité du soudage et que la détermination des paramètres de mise en œuvre (température des torches et du rouleau, vitesse…) doit être optimisée. D'après les études réalisées par EADS sur le composite carbone/PEEK, les pièces fabriquées sur ce procédé présentent aujourd'hui un comportement mécanique en terme d'adhésion moins bon qu'un matériau consolidé en autoclave. En effet, le matériau passe un temps plus limité à haute température et pression sur le procédé en continu que sur les autres procédés classiques. Ainsi, en plus des problèmes classiques relatifs au soudage des composites à matrice thermoplastique cités plus haut, la spécificité de ce procédé est le temps de consolidation qui est très court.

Dans ce contexte, notre étude visera à apporter une meilleure compréhension des phénomènes physiques intervenant dans le soudage des matériaux composites à matrice thermoplastiques. Ceci nous permettra de modéliser le procédé de placement et de consolidation en continu afin de déterminer si le soudage est possible, dans des conditions acceptables à l'échelle industrielle, avec ce type de procédé.

Le premier chapitre du présent manuscrit propose un état de l'art sur le soudage des thermoplastiques à matrice composite. Dans un premier temps, les différents procédés sont présentés brièvement en mettant l'accent sur leurs temps caractéristiques ; ceci permet d'introduire le procédé de consolidation en continu. Dans le cas de ce procédé, une étude bibliographique détaillée est faite, tant du point de vue de la modélisation thermique que de la prise en compte des phénomènes physiques relatifs au soudage. Ceci nous permet de bien cerner les difficultés et les lacunes actuelles dans la description du soudage en continu. Dans un second temps, on s'intéresse à la diffusion des macromolécules. Notamment, la théorie de reptation de De Gennes [1971] est présentée ainsi que les travaux qui permettent de relier le phénomène de diffusion des chaînes à l'interface à l'évolution de la cicatrisation des matériaux polymères. Le but étant d'approcher expérimentalement le temps de reptation de notre matériau, les modèles permettant de le déterminer à partir de mesures rhéologiques sont étudiés. Ensuite, on s'intéresse plus particulièrement à la matrice PEEK en faisant l'état de l'art sur sa dégradation thermique. Enfin, les mécanismes de cristallisation sont analysés, ainsi que les modèles de cinétique de cristallisation, avec une attention particulière pour la cristallisation du PEEK.

Le second chapitre sert de préambule aux deux chapitres suivants en présentant le matériau, le procédé Drapcocot ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées ; les résultats des essais ne seront interprétés que dans les chapitres 3 et 4. Après une présentation détaillée du matériau composite

carbone/PEEK (APC-2) de l'étude, on s'intéresse au procédé Drapcocot et au dispositif thermique expérimental mis en place. Les différentes techniques de caractérisation sont ensuite décrites. Des essais de rhéologie permettront de déterminer les temps de relaxations du PEEK ainsi que de réaliser des essais de vieillissement du polymère. L'analyse enthalpique différentielle permettra d'identifier la cinétique de cristallisation du composite. Enfin, on présente les différents essais mécaniques destinés à tester la qualité du soudage : l'essai classique d'ouverture en mode I, le test de clivage et l'essai de pelage.

Avec le chapitre 3, qui propose une modélisation du procédé, on entre au cœur de notre étude. Ce chapitre est divisé en deux parties. La première se concentre sur les aspects thermiques. On y trouve les différentes étapes de construction du modèle. Le modèle thermique propose de tenir compte de la cristallisation et de la fusion du matériau via l'introduction de deux termes sources. Pour chacun de ces termes on explique comment, à partir de l'analyse d'essais, on peut modéliser ces phénomènes. Certains des paramètres du modèle étant identifiés à partir d'essais, on s'attache à décrire précisément cette identification, notamment en ce qui concerne la modélisation du flux de convection relatif à la torche. La seconde partie s'intéresse aux cinétiques de diffusion et de dégradation. Le temps de reptation du PEEK en fonction de la température est approché expérimentalement. Les essais de vieillissement du PEEK permettent de suivre l'évolution de la réticulation du polymère ; un mécanisme chimique de dégradation est également proposé.

Le chapitre 4 propose de confronter le modèle aux résultats expérimentaux. Grâce au modèle thermique, l'évolution du champ de température du matériau mis en œuvre sur Drapcocot est déterminée, et ce, quels que soient les paramètres du procédé choisis. A partir des courbes temps-températures relatives à l'interface à souder, on comprend comment la diffusion des chaînes macromoléculaires peut être prédite. L'histoire thermique nous permet également de prévoir le taux de cristallinité final de la pièce ainsi que l'éventuelle dégradation thermique du matériau. Ces simulations sont confrontées aux mesures expérimentales de taux de cristallinité ainsi qu'à la tenue mécanique de l'interface soudée testée par les essais mécaniques. Cette étude nous permet finalement de conclure quant à la possibilité de soudage sur ce procédé en continu et de dresser, dans un diagramme temps–température caractéristique du procédé, une zone de «bon soudage».

CHAPITRE 1

LE SOUDAGE DES THERMOPLASTIQUES, ETAT DE L'ART

1. LES PROCEDES DE SOUDAGE

1.1 Les différents procédés et leurs temps caractéristiques

La consolidation par fusion, ou le soudage, est une technique largement utilisée dans l'industrie des thermoplastiques grâce à laquelle la tenue mécanique de la soudure peut approcher celle des matériaux initiaux. Les techniques de soudage peuvent être classées selon le moyen employé pour fournir de la chaleur. Ageorges [2001], dans sa revue sur la consolidation par fusion des composites à matrice thermoplastique, propose la classification donnée en figure 1.1 :

Consolidation par fusion			
Chauffage en volume	Chauffage par friction	Chauffage électromagnétique	Soudage en 2 temps
-Co-consolidation -Adhésifs à chaud -Assemblage avec film amorphe	-Soudage par rotation -Soudage par vibration -Soudage ultra-sons	-Soudage par induction -Chauffage micro-ondes -Chauffage diélectrique -Soudage avec résistance	-Plaques chauffantes -Gaz chaud -Source rayonnante (Infra-rouge, laser)

Fig. 1.1 : Techniques de soudage par fusion [Ageorges, 2001]

Les techniques de chauffage volumique pour réaliser une co-consolidation peuvent être l'autoclave, le moulage par compression ou le formage avec diaphragme. Le principe de ces techniques est de mettre en contact sous pression les deux parties à assembler et à les maintenir à une température constante. La co-consolidation est une méthode de soudage quasi-idéale car aucun matériau étranger n'est introduit à l'interface et la zone soudée doit pouvoir atteindre la même résistance mécanique que le matériau initial. Cependant, étant donné que toute la pièce est chauffée au dessus de la température de fusion,

cette technique nécessite un outillage complexe pour maintenir la pression sur toute la pièce et éviter la déconsolidation. L'ajout de colles à chaud ou d'un film amorphe peut également être utilisé. La technique qui consiste à introduire avant la consolidation un film thermoplastique amorphe pour souder deux parties semi-cristallines peut permettre une bonne consolidation sans dépasser la température de fusion du matériau semi-cristallin. Citons comme exemple la technique Thermabond® qui consiste à introduire un film de PEI (Polyétherimide) pour souder l'APC-2 et qui semble avoir fait ses preuves [Cogswell, 1989].

Parmi les techniques où l'énergie nécessaire à la fusion est générée par frottement, on trouve les techniques de soudage par rotation et par vibration. Même si ces deux techniques ont été entreprises pour le soudage de l'APC-2 [Maguire, 1989 ; Schwartz, 1994], elles ne semblent pas efficaces pour les matériaux composites car le mouvement des matériaux l'un par rapport à l'autre peut causer une détérioration des microstructures ou casser des fibres [Maguire, 1989]. En revanche la technique de soudage par ultrasons est couramment utilisée pour les thermoplastiques. Les pièces à souder sont alors tenues ensemble sous pression et sujettes à des vibrations ultrasonores perpendiculaires à la surface de contact. Les contraintes hautes fréquences produisent de la chaleur dans le matériau et on vise à ce que celle-ci soit générée de façon sélective pour provoquer la fusion de l'interface. Les fréquences utilisées sont généralement élevées (20-40 Hz) et les amplitudes relativement faibles (15-60 μm). Les exemples d'application du soudage ultrasons à l'APC-2 sont nombreux [Silverman, 1989 ; Todd, 1990 ; Beevers, 1991 ; Davies, 1991 ; Benatar, 1986 et 1995].

Parmi les techniques de chauffage électromagnétiques, les chauffages diélectriques et par micro-ondes sont nettement moins efficaces que les techniques de soudage par induction et par résistance, notamment si les matériaux sont renforcés par des fibres de carbone. En effet ces matériaux sont de véritables écrans dans la plage des micro-ondes [Lee, 1984-a et b]. Le chauffage par induction est observé lorsque les matériaux sont soumis à un champ électromagnétique induit par une bobine. Ce champ induit génère des courants de Foucault dans le matériau conducteur. Le chauffage par induction est couramment utilisé pour souder l'APC-2 [Border, 1989 ; Todd, 1990 ; Williams, 1990]. Dans le soudage par résistance, un courant électrique parcourt le matériau composite dans le cas où les fibres sont conductrices. Si ce n'est pas le cas, on implante une grille conductrice sur l'interface à souder. L'augmentation de la température du matériau sera provoquée par effet joule. Le soudage par résistance de l'APC-2 a été étudié, avec ajout d'un film de PEEK [Eveno, 1988 et 1989 ; Maguire, 1989 ; Davies, 1991], ou sans ajout de couche intermédiaire [Silverman, 1989]. Arias [1996] a montré que la technique de soudage par résistance avec impulsion (IRW) dans laquelle la chaleur est introduite via des pulsations électriques haute puissance -jusqu' à 600 kW/m², en comparaison à une puissance de 30 à 160 kW/m² pour la technique classique- conduit à des propriétés mécaniques prometteuses. Le principal avantage de ce système est de réduire le temps de chauffage jusqu'à 5 fois par rapport à la technique classique de soudage par résistance. Ceci permet alors de réduire les problèmes de sur-chauffages ou de dé-consolidation [Todd, 1990].

Enfin, les techniques de «soudage en deux temps» nécessitent d'ôter l'outillage chauffant de la surface du matériau entre l'étape de chauffage et celle de consolidation. Etant donné que toute la surface doit être uniformément chauffée, cette technique limite la taille envisageable des pièces à souder. Les temps de chauffe sont généralement longs et notons qu'entre la première et la seconde étape, la température en surface diminue et la chaleur est conduite à l'intérieur du matériau, ce qui est gênant.

Parmi toutes ces techniques de chauffage, chacune a des paramètres spécifiques différents et est plus ou moins avantageuse selon les utilisations. A l'échelle industrielle, l'optimisation des coûts pousse d'une manière générale à réduire les temps de fabrication ; on aura donc intérêt à avoir une technique de consolidation par fusion rapide. D'autre part, la surchauffe du matériau a tendance à provoquer la

déconsolidation des plis dans les zones adjacentes ou à dégrader le matériau. Dans l'article de Ageorges [2001] les paramètres typiques des différents procédés de soudage par fusion sont donnés. Nous récapitulons en figure 1.2 les temps de chauffe typiques selon les techniques.

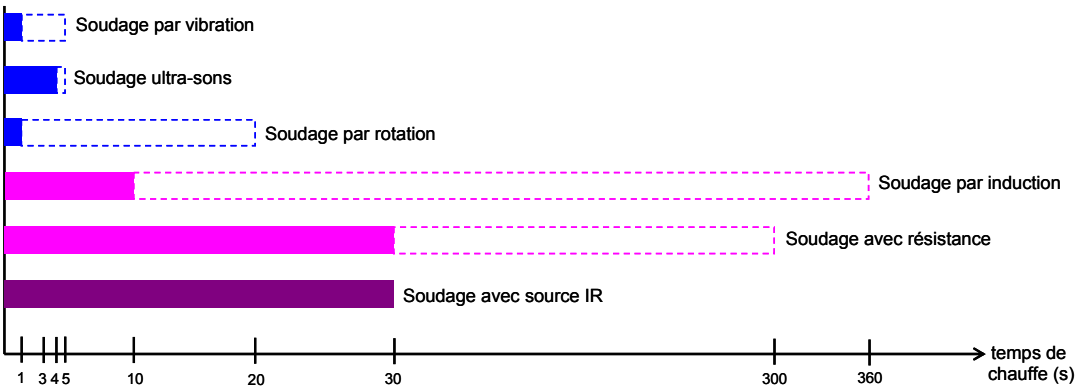


Fig. 1.2 : Temps de chauffe caractéristiques des procédés de soudage

Les procédés de drapage et de consolidation en continu de matériaux composites à matrice thermoplastiques visent à fabriquer des grandes pièces à une cadence soutenue (vitesse de dépose d'environ 40 mm/s). Avec les paramètres procédés classiquement utilisés et disponibles sur les machines actuelles, le temps pendant lequel les deux surfaces à souder sont en contact à une température supérieure à leur température de fusion est typiquement de l'ordre de la seconde. L'analyse de la figure 1.2 permet de constater que le temps de chauffage de cette technique innovante est nettement réduit par rapport aux techniques classiques. En conséquence nous pouvons avoir des doutes quand à l'efficacité de la consolidation résultante, et nous demander si ces temps caractéristiques sont compatibles avec ceux relatifs à la diffusion des chaînes macromoléculaires. Seule une étude détaillée de l'histoire thermique du matériau sur ce procédé couplée à une compréhension précise des mécanismes de soudage nous permettra de conclure quant à la possibilité de soudage avec ce procédé en continu.

1.2 Les procédés de consolidation en continu

Les procédés de placement et de consolidation en continu de matériaux composites à matrice thermoplastiques consistent en un drapage automatisé des plis pré-imprégnés ainsi qu'un soudage simultané des plis les uns sur les autres grâce à un chauffage local de la matrice. Alors qu'habituellement pour fabriquer des pièces composites à matrice thermoplastiques on a recours à un processus en deux étapes avec un drapage manuel ou automatique suivi d'une consolidation en autoclave, le procédé de consolidation en continu réduit la fabrication à une seule étape. Le procédé réduit les coûts de fabrication [Pitchumani, 1996] et ouvre des nouvelles possibilités de conception [Toso, 2004], notamment avec la fabrication automatisée de pièces complexes 3D. Les utilisations les plus courantes sont l'enroulement filamentaire et le «placement de pli» automatisé (c'est-à-dire le drapage et la consolidation en continu de plis); mais on peut imaginer la fabrication de pièces convexes ou concaves avec un outillage adéquat. Les applications envisageables pour ce type de matériau sont pour l'industrie aéronautiques les ailes d'avion, les peaux de fuselage, les châssis, les raidisseurs, ou des pièces de structures pour les sous-marins, les véhicules militaires, l'industrie du pétrole [Lamontia, 1992-1995] ou encore des peaux pour les matériaux sandwichs [Lamontia, 2003]. Pendant leur mise en œuvre, les composites thermoplastiques subissent un grand nombre de changements microstructuraux qui peuvent affecter leurs propriétés. Pendant la consolidation en continu, des changements de propriétés apparaissent lors de la fusion, de la cristallisation, et de

l'éventuelle dégradation du polymère ; des porosités sont susceptibles de se former et des contraintes résiduelles peuvent se développer. Tous ces phénomènes sont fortement dépendants de l'histoire thermique du procédé. Comprendre ces changements et être capables de les prédire est essentiel pour prévoir la qualité des pièces fabriquées.

Dans la littérature, plusieurs travaux visent à modéliser la consolidation en continu de thermoplastiques que ce soit pour l'enroulement filamentaire ou le placement de plis. Ces modèles se décomposent en plusieurs étapes, un peu différentes selon les auteurs [Don, 1993 ; Butler, 1994 ; Steiner, 1995 ; Pitchumani, 1994-a et b 1996 ; Lamontia, 2003 ; Toso, 2004], et sont plus au moins complets. Cependant, on peut schématiser ces modèles selon les différents points suivants :

-Transfert de chaleur.
-Contact intime et réduction des porosités [Mantell, 1992].
-Diffusion des chaînes macromoléculaires du polymère à travers l'interface. Ce mécanisme qui conduit à la cicatrisation de l'interface est appelé «autohésion» [Mantell, 1991].
-Consolidation
-Fusion et cristallisation.
-Croissance des porosités tant que la température est supérieure à la T_g, avant et après le rouleau ; rédution / compression des porosités [Pitchumani, 1996].
-Dégradation du polymère.
-Contraintes induites par la procédé [Nejhad, 1992].
-Déformation viscoélastique du matériau dans la zone confinée [Sonmez 1997-b].

Chacun de ces phénomènes étant dépendant de la température ou de son gradient, un modèle thermique doit être développé. La pression est un autre paramètre qui peut aussi être pris en compte dans la modélisation, ainsi que le flux de matrice dans les fibres. Pour débuter notre étude, il est nécessaire de faire un bilan point par point sur ce qui a déjà été fait.

a) Evolution de l'adhésion

Contact intime

Lorsqu'on approche deux plis pre-imprégnés l'un de l'autre, étant donné qu'ils ne sont pas parfaitement lisses, le contact parfait entre eux n'est pas immédiat. La notion de contact intime est alors introduite pour décrire l'évolution du contact physique entre les deux plis. Dans un procédé de consolidation en continu, c'est le rouleau presseur qui va permettre le contact intime entre les deux plis et ainsi réduire la porosité inter-plis.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'évolution du contact intime entre deux plis pré-imprègnés lors de la consolidation en continu. Leurs approches pour exprimer un degré de contact intime en fonction de la rugosité de surface des plis, de la pression entre les plis et du profil de température se ressemblent [Dara, 1985 ; Howes, 1987 ; Lee, 1987 ; Li, 1990 ; Loos, 1990 ; Mantell, 1992 ; Toso, 2004]. Pitchumani et coll. [1996] se basent sur le modèle de Mantell et Springer [1992] qu'ils étendent au cas anisotherme et en considérant une pression non uniforme sous le rouleau. Le modèle schématise les aspérités de surface du pli comme une suite périodique d'éléments rectangulaires qui fluent sous la pression. Ceci se traduit par une diminution de la hauteur de l'élément et simultanément une augmentation de sa largeur donc de l'aire de contact interfaciale (figure 1.3). 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. Physiquement, le terme D_{ic} représente la fraction de

l'aire interfaciale en contact intime à un instant lagrangien τ pendant le processus. Ainsi la valeur D_{ic}=1 signifie que le contact intime est achevé. En reprenant les notations de Lee et Springer [1987] définies figure 1.3, le degré de contact intime est :

$$D_{ic} = \frac{b}{w_0 + b_0} \tag{1.1}$$

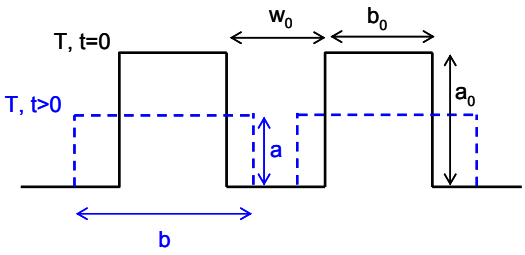


Fig. 1.3 : Eléments rectangulaires représentant l'évolution de la surface rugueuse

A partir de la définition du degré de contact intime proposée ci-dessus, en écrivant la conservation du volume et de la masse et en faisant l'hypothèse d'un flux laminaire (qui dépend de la viscosité de la matrice et de la pression), Lee et Springer [1987] propose d'estimer le degré de contact intime D_{ic} en fonction de la géométrie des aspérités, de la viscosité de la matrice μ_{mf}, de la pression appliquée P_{app} et de l'histoire thermique. D'une façon générale, on retiendra que le temps de contact intime pour lequel le contact inter-pli est parfait dépend des paramètres suivants :

$$t_{ic} = f\,[a_o, b_o, w_o, \mu_{mf,}\ P_{app,} T\ ]$$

Pitchumani et coll. [1996] ont appliqué le modèle de contact intime au cas de l'APC-2. En se basant sur des mesures expérimentales des régions lisses et rugueuses de la surface du pli, un modèle semi-empirique a été ajusté :

$$D_{ic}\left(\tau_{ic}\right) = 0,29\left[\int_0^{\tau_{ic}} \frac{P}{\mu} d\tau\right]^{1/5} \tag{1.2}$$

τ_{ic} est le temps sous le rouleau presseur pendant lequel il peut y avoir contact intime. Cette équation suppose que le matériau composite se comporte comme un fluide newtonien dans un écoulement laminaire sous une pression appliquée P ; où μ est la viscosité fibres/matrice qui dépend de la température selon [Grove, 1988] :

$$\mu = A\exp\left(\frac{B}{T}\right) \tag{1.3}$$

On retiendra aussi du premier article de Lee et Springer [1987] que pour le composite APC-2 consolidé en continu, il semble exister une pression seuil à 0,4 MPa. C'est-à-dire que si la pression appliquée est inférieure, le temps de contact intime sera plus long ; en revanche, si on accroît la pression au dessus de ce seuil, les propriétés mécaniques de la pièce ne seront pas pour autant améliorées. Ceci semble signifier qu'au dessus d'une certaine pression, le temps de contact intime est négligeable devant les autres temps caractéristiques (temps d'interdiffusion des chaînes…). Nous étudierons par la suite la nécessité de prendre en compte le phénomène de contact intime dans le cas particulier qui nous intéresse.

Cicatrisation

L'étape de cicatrisation par interdiffusion des chaînes macromoléculaires peut se produire à partir du moment où le contact intime entre les deux surfaces est réalisé. Le phénomène étant dépendant de la température, le modèle de Bastien et Gillespie [1991] définit alors le degré de cicatrisation à un instant τ_h par l'expression suivante :

$$D_h(\tau_h) = \left(\frac{1}{t_r^*}\right)^{1/4} \sum_{j=1}^{\tau_h/\Delta\tau} \left[\frac{\tau(j)^{1/4} - \tau(j-1)^{1/4}}{a_T\left(\tau_j\right)^{1/4}}\right] \tag{1.4}$$

Dans ce paragraphe, dont l'objectif est de faire le point sur les différents modèles utilisés pour la description des procédés de consolidation en continu, on ne s'étendra pas sur le sens physique de cette expression. Le paragraphe suivant 2 nous éclairera sur ce point.

Le facteur de décalage a_T est introduit pour traduire la variation avec la température du temps de reptation t_R* déterminé à une température de référence T_{ref} :

$$a_T(T) = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \tag{1.5}$$

Ce modèle a été utilisé par Agarwal [1992] puis par Pitchumani [1996] dans le cas de composites à matrice PEEK. Malheureusement, dans ces articles, la détermination du temps de reptation en fonction de la température reste très floue.

Lee et Springer [1987] définissent le degré d'autohésion à partir d'essais mécaniques comme étant le quotient de la résistance interfaciale au temps t sur cette même grandeur après un temps infini. Mantell [1992] exprime le degré d'autohésion selon $D_{au} = k.t_a^{\ na}$ avec k une constante qui dépend de la température et t_a le temps. Remarquons que cette expression -avec une constante n_a qui semble dépendre du matériau- est difficilement justifiable par les lois classiques de la physique des polymères.

Couplage contact intime/cicatrisation

Les phénomènes de contact intime et de cicatrisation qui dépendent du temps sont des phénomènes couplés, le premier étant un pré-requis pour le second. Les expressions relatives à chacun des phénomènes peuvent alors être couplées pour définir un degré de consolidation. Mantell [1992-a] définit le degré de «consolidation» (*bonding* en anglais) par le produit de deux termes : $D_b = D_{ic}.D_{au}$, le premier étant le degré de contact intime et le second le degré d'autohésion. Cette expression a été utilisée dans un article suivant [Mantell, 1992-b] et validée par des essais sur l'APC-2 dont les plis sont consolidés en autoclave ou par un procédé en continu conçu spécialement. Pitchumani [1996] définit le degré de consolidation ou la résistance à l'adhésion interfaciale D_b par :

$$D_b(\tau_h) = \int_o^{\tau_{ic}} D_h(\tau_h - \tau).\frac{dD_{ic}(\tau)}{d\tau}\, d\tau \tag{1.6}$$

Le terme D_{ic} est à nouveau le degré de contact intime alors que le terme D_h est relatif à la cicatrisation (*healing* en anglais). Pour appliquer cette relation au procédé de placement de plis, une simplification

est faite. On considère que le temps possible pour le contact intime τ_{ic} est le temps du pli sous le rouleau. Si le temps disponible pour la cicatrisation τ_h est supérieure à τ_{ic} alors l'approximation $D_h(\tau_h - \iota) \approx D_h(\tau_h)$ est faite d'où une expression de consolidation simplifiée : $D_b(\tau h) = D_h(\tau_h).D_{ic}(\tau_{ic})$.

b) Cinétiques de cristallisation et de fusion

Cristallisation

Le phénomène de cristallisation, notamment dans le cas particulier du PEEK, sera étudié en détail dans le paragraphe 4. Le but est ici simplement de faire le point sur les travaux qui ont tenté de prendre en compte le phénomène de cristallisation dans leur modélisation des procédés de soudage en continu.

Nejhad et coll. [1992] appliquent le modèle développé par Velisaris et Seferis [1986] à leur procédé d'enroulement filamentaire. Mantell et Springer [1992] utilisent le modèle proposé par Lee et Springer [1987] pour prédire le taux de cristallinité dans le procédé de consolidation en continu. Le premier modèle est basé sur l'équation isotherme d'Avrami ; on peut alors avoir un doute quant aux résultats obtenus pour de forts gradients de température. Le second est basé sur l'équation d'Ozawa ; cependant, cet article ne donne pas d'information quand à la détermination des constantes cinétiques et les données expérimentales à hautes vitesses de refroidissement font défaut.

Somnez et Hahn [1997] s'appuient sur le modèle proposé par Choe et Lee [1989] dans le cas du PEEK pur pour décrire le phénomène de cristallisation de l'APC-2. On regrettera que le modèle utilisé ait été établi pour le PEEK pur et non pour le composite. D'autre part, le modèle de Choe et Lee [1989] décrit la densité de germes formés par seconde par la loi d'Hoffmann et Lauritzen -classiquement utilisée pour décrire la vitesse de croissance des sphérolites- ce qui est difficilement vérifiable.

Somnez et Hahn [1997] disent prendre en compte l'effet de la température du fondu T_m sur le processus de cristallisation anisotherme. Pour cela ils introduisent une cinétique de fusion dépendant de T_m si cette température est comprise entre la température de fusion T_{fusion} et la température d'équilibre thermodynamique $T_m°$. Cependant, le problème physique n'est pas là : à la température T_m considérée, il se peut que tout le polymère soit fondu -i.e le taux de cristallinité tend vers zéro-, en revanche ce sont les germes cristallins non détruits qui modifieront la cinétique de cristallisation et ce phénomène ne peut pas être pris en compte par une cinétique de fusion.

Dans leur modélisation du procédé de consolidation en continu, d'autres auteurs ont tenté d'ajouter à l'équation classique de la chaleur un terme source relatif à la cristallisation. C'est le cas de Mantell [1992-a] qui se base sur le modèle de Maffezzoli [1989] pour déterminer la variation du taux de cristallinité. Cependant on notera que ce modèle est ajusté via de nombreux paramètres, la cinétique de cristallisation proposée semble loin de la physique classique rencontrée dans les polymères. Lee et Springer [1987] utilisent de façon plus classique une cinétique de cristallisation identifiée selon la loi d'Ozawa ; on regrettera cependant que celle-ci ait été identifiée seulement à de très basses vitesses de refroidissement. Guan et Pitchumani [2004] ont eu récemment une approche originale et proposent de s'intéresser particulièrement à l'évolution de la microstructure des sphérolites lors du procédé de consolidation en continu de matériaux thermoplastiques. Pour simuler la morphologie cristalline dans l'APC-2 et son évolution au cours du temps ils utilisent : une densité de nucléation hétérogène (due aux fibres) plus une nucléation homogène (dans la matrice) dont la vitesse d'apparition des germes varie selon la loi de Hoffman et Lauritzen, ce qui est à nouveau discutable. D'autre part, on regrettera que cette étude soit purement numérique et qu'il n'y ait aucune comparaison avec l'expérience. Les résultats sont cependant en accord avec la physique : pour une vitesse de dépose lente, les sphérolites

seront moins nombreux et plus grands qu'avec une vitesse de dépose rapide. Nous reviendrons en détail sur ce phénomène dans le paragraphe 4. On notera que la microstructure des sphérolites aura une influence sur les propriétés mécaniques du matériau et sur le mode de rupture. Talbott [1987] montrait déjà des différences de propriétés mécaniques, pour un taux de cristallinité global identique, dues à la morphologie de la phase cristalline du PEEK. Si la phase cristalline est composée de nombreux petits sphérolites, la déformation plastique sera plutôt intrasphérolitique, le matériau absorbe beaucoup d'énergie et est ductile. A contrario, si le diamètre des sphérolites est important, la déformation intersphérolitique provoquera une concentration de contraintes à l'interface entre les sphérolites d'où une propagation de fissure intersphérolitique et un comportement plutôt fragile. Une étude sur du iPS (polystyrène) et du iPP (polypropylène) [Schultz, 1984] a montré que l'ajout d'agents nucléants – ce qui favorise une cristallisation de type «beaucoup de petits sphérolites»– améliore la ductilité, la contrainte seuil et la résistance au choc du matériau.

Fusion

Très peu de travaux ont pris en compte le caractère cinétique du phénomène de fusion du thermoplastique. Somnez et Hahn [1997-b] ont utilisé le modèle de Maffezzoli [1989] pour prendre en compte la fusion du PEEK. L'évolution du taux de cristallinité du polymère est alors décrite selon la loi :

$$C_v(t) = C_v(t_{initial})\left(1 - 0,5\int_{t_{ini.}}^{t} K dt\right)^2 \tag{1.7}$$

Le paramètre K varie avec la température selon la loi d'Arrhenius.

Nous reviendrons dans le paragraphe 1.5 du chapitre 3 plus en détail sur cette cinétique de fusion et ses limites.

c) Dégradation thermique

Certains auteurs ont tenté d'étudier la dégradation thermique du matériau exposé à de hautes températures lors du procédé du placement de plis [Don, 1994]. La cinétique de la dégradation thermique du polymère est souvent décrite par une loi cinétique de type Arrhenius [Schanbel, 1981 ; Nam, 1992]. Etant donné qu'aucun mécanisme chimique de dégradation n'est proposé, on peut déjà penser que les lois proposées sont approximatives et manquent de sens physique. Nous y reviendrons au cours du paragraphe 3.

Dans le cas particulier de l'APC-2, Somnez et Hahn [1997-b] adoptent le modèle de Nam [1992] pour estimer la perte de poids du matériau causée par la dégradation thermique. Beyeler [1988] et Nejhad [1993] donne une valeur limite à ne pas dépasser pour éviter la dégradation du PEEK ; cependant on notera qu'il ne prennent pas en compte le paramètre temps qui a pourtant toute son importance. Enfin, le modèle proposé par James [1999] pour la dégradation du PEEK lors de l'enroulement filamentaire est un modèle isotherme ; il sera donc difficilement utilisable si le matériau subit de forts gradients thermiques.

On constate donc que plusieurs auteurs, conscients que le polymère est susceptible de se dégrader pendant la consolidation en continu, ont tenté de prendre ce phénomène dans leurs modèles. Cependant, ces modèles «globaux» décrivent mal les modifications physiques et chimiques à l'échelle

macromoléculaire lors de la dégradation du PEEK. Un effort devra être fait dans ce sens si on veut décrire proprement les limites des procédés de consolidation aux hautes températures.

d) Taux de porosité

Etant donné que les propriétés finales d'une pièce composite thermoplastique dépendent fortement du taux de porosité, il est intéressant, pour un procédé relativement complexe comme la consolidation en continu, de connaître le taux de porosité en fonction des paramètres du procédé. Alors que le mécanisme qui conduit à la réduction des porosités inter-plis est le contact intime ; le mécanisme majeur de réduction des porosités intra-plis est la compression des gaz sous le rouleau, bien qu'il puisse y avoir aussi coalescence et migration des porosités et formation de bulles.

La dynamique des porosités, c'est-à-dire leur croissance et leur réduction, pendant le procédé de placement de plis d'APC-2 a été étudiée par Pitchumani [1996]. L'étape de réduction des porosités, prend place sous le rouleau de compaction. Grâce à l'application d'une force, la concentration des porosités intra-laminaire dans le pli diminue. Dans une étude de Ranganathan [1995] la réduction des porosités est modélisée par l'écoulement sous pression d'un mélange compressible fibres-résine-porosités sous le rouleau presseur. Lamontia [2003] reprend ce modèle d'écoulement sous pression et décrit le flux transverse du mélange comme une fonction de la distribution de pression sur le pli, cette pression provoquant une diminution de la hauteur du pli et une augmentation de sa largeur en même temps que la réduction de porosités. Dans le modèle de Pitchumani [1996] la phase de développement des porosités dans les régions hors zone de consolidation est décrite comme une expansion de porosités dans un polymère fondu statique sous la pression atmosphérique à la température du pli. Pitchumani [1996] conclut son étude en notant que l'augmentation de la force de compaction diminue la concentration finale de porosité (tout en augmentant le degré de consolidation) d'où une amélioration de la qualité des pièces. En revanche, une augmentation de la température des torches provoque une augmentation de la porosité finale.

e) Contraintes résiduelles

Quelques études se sont intéressées à la prédiction des contraintes résiduelles induites lors de la consolidation en continu du matériau. En effet, dans un tel procédé, l'indentation du rouleau et l'expansion thermique du polymère sont à l'origine de contraintes et de déformations résiduelles dans la pièce finale. Mantell et Springer [1992] ont été les premiers a tenté de déterminer les contraintes et les déformations lors du placement de plis en s'appuyant sur le modèle de Lee et Springer [1990] et sur des modèles mécaniques pour des plis minces [Jones, 1975 ; Lee, 1986 ; Tsai, 1987]. Plus tard, Somnez et Hahn [1997-a] ont étudié le comportement thermomécanique d'un pli d'APC-2 en le décrivant par une loi viscoélastique. Dans ce modèle, les contraintes normales induites par le rouleau sont prédites par une méthode d'éléments finis. Les effets de changement de température sur la complaisance en fluage et le coefficient de dilatation thermique sont étudiés et la loi de Coulomb est utilisée pour décrire le frottement entre le rouleau et le pli. Les conclusions de la simulation sont les suivantes : les contraintes augmentent et sont plus concentrées lorsque le diamètre du rouleau diminue. Elles provoquent alors un écartement et une ondulation des fibres de carbone. Un rouleau de diamètre important est donc préconisé pour une bonne consolidation.

f) Tenue mécanique de la zone consolidée

Afin de tester la qualité du soudage inter-plis obtenue par les procédés en continu, différents essais mécaniques peuvent être utilisés. D'une façon générale, les essais qui provoquent une sollicitation de cisaillement inter-plis sont bien adaptés pour quantifier les propriétés d'adhésion interfaciale. L'essai de flexion 3 points rapprochés, qui induit un cisaillement inter-plis important, a été employé sur l'APC-2 [Pitchumani, 1996] ou sur des matériaux semblables comme le composite carbone/PEKK (polyethercétonecétone) [Lamontia, 2003]. L'essai en simple recouvrement est aussi souvent utilisé car il est simple à réaliser [Mantell, 1992 ; Cho, 1995 ; Gao, 2002] même si les champs de contrainte induits par ce test sont très complexes. L'essai de choc entaillé, qui présente l'avantage d'être rapide, est également souvent utilisé pour mesurer la résistance à la fracture interlaminaire [Lee, 1987 ; Cantwell, 1990]. L'essai DCB (Double Cantilever Beam) pour lequel la sollicitation en ouverture est mieux contrôlée est en revanche plus rarement utilisé car il est moins simple à mettre en œuvre [Vautey, 1990].

L'effet de la microstructure sur les propriétés de l'interface a également été étudié. De nombreux auteurs ont tenté de corréler le taux de cristallinité aux propriétés d'adhésion interfaciale de l'APC-2 [Lee, 1987-a et b ; Cho, 1995 ; Gao, 2002]. Gao [2002] a étudié en détail l'effet de la taille des sphérolites ainsi que l'effet de la cristallisation spécifique à l'interface fibre-matrice sur les propriétés mécaniques de l'APC-2. Si les effets de ces microstructures sur les propriétés mécaniques du composite sont largement étudiés dans la littérature, on retiendra toutefois la diversité des résultats et parfois leur relative incohérence. Ceci est le signe de phénomènes très complexes et encore mal compris. Ainsi la déformation d'un composite semi-cristallin renforcé par des fibres peut générer les phénomènes suivants : une cristallisation spécifique à l'interface fibre/matrice indépendante de tout autre processus de cristallisation, une déformation très complexe de la matrice incluant les mouvements de chaînes de la partie amorphe, les déformations de la structure intrasphérolitique et même des évolutions de ces microstructures en fonction de l'état de contrainte [Oshmyan, 2004]. A titre d'exemple, citons quelques résultats sur l'APC-2 ou sur le PEEK pur. Pour Lee [1987-a] les propriétés en traction ne sont pas affectées de façon significative quand le taux de cristallinité passe de 27 à 43% alors que pour Talbott [1987] la résistance en traction, le module de traction et la résistance en cisaillement augmentent lorsque le taux de cristallinité diminue, résultat très discutable pour le module de traction. En revanche, il semble y avoir un consensus sur le fait que la résistance à la fracture interlaminaire (K_{IC}) augmente lorsque le taux de cristallinité diminue [Lee, 1987-a ; Talbott, 1987]. Cantwell [1990] confirme ces résultats en montrant que le K_{IC} augmente avec la vitesse de refroidissement. Pour Gao [2002], les propriétés dans le plan du pli d'APC-2 ainsi que les propriétés interlaminaires augmentent d'une façon générale quand la vitesse de refroidissement diminue c'est-à-dire lorsque le taux de cristallinité augmente. Ceci est attribué à un changement de mode de rupture d'un mécanisme adhésif qui induit un déchaussement à l'interface fibre matrice aux grandes vitesses de refroidissement à un mécanisme cohésif dominant de la matrice aux basses vitesses de refroidissement. En effet, à faibles vitesses de refroidissement, le composite a le temps de cristalliser et la cristallisation à l'interface fibre/matrice renforce l'adhésion renforts/matrice.

g) Modélisation du procédé en continu

Les modèles

De nombreux auteurs se sont intéressés à la modélisation des procédés de mise en œuvre des matériaux composites à matrice thermoplastique. Mantell [1992-a] propose un modèle très théorique et général qui peut s'appliquer à la consolidation sous presse, en autoclave, au procédé de

consolidation en continu ou d'enroulement filamentaire. Ce modèle très général a pour but de relier la température appliquée, la pression, la vitesse et le temps au taux de cristallinité, à la consolidation interplis, aux contraintes et aux déformations résiduelles dans le composite. Lee [1987] propose aussi un modèle pour la mise en œuvre des composites à matrice thermoplastique dans un cas très général. Ce modèle a pour but de relier la température et la pression au flux dans la matrice entre les torons de fibres, à la formation du contact et de la consolidation entre les plis adjacents et au taux de cristallinité. Ces modèles sont très ambitieux et, certes, apportent des éléments de réponse mais sont malheureusement loin d'être complets et utilisables concrètement !

De nombreux auteurs se sont intéressés à la modélisation des procédés de consolidation en continu de matériaux composites comme l'APC-2 et notamment à leur simulation thermique. De nombreux modèles ont été écrits pour différentes sources de chaleur [Agarwal, 1992 ; Steiner, 1995]. Parmi les modèles stationnaires ou non-stationnaires de placement de fibres, citons les travaux de Groove [1988], d'Agarwal [1992] qui utilise le modèle développé par Beyeler et coll. [1988], de Somnez et Hahn [1997] et de Tumkor et coll. [2001]. Le modèle de Shih et Loos [1999-a et b] s'intéresse à l'enroulement filamentaire. Cependant, dans tous ces modèles on regrette le manque de vérifications expérimentales. Seuls les modèles de Kim et al. [1996] et de James [1999] sont couplés à des mesures thermiques en utilisant respectivement des thermocouples et une caméra infra-rouge.

Plusieurs modèles ont été créés dans le cas du matériau à matrice PEEK. Pitchumani [1996], conclut son étude sur la consolidation en continu de plis d'APC-2 en donnant un degré de consolidation D_b en fonction des paramètres du procédé tels que la vitesse, la force de compactage, la température des torches et la configuration de la tête de la machine. Malheureusement, les résultats sont propres à chaque machine et les paramètres utilisés ne sont pas toujours clairement définis, ce qui empêche de comparer ces études avec nos propres résultats. Très récemment, Guan et Pitchumani [2004] ont affiné leur modèle pour prendre en compte des paramètres procédés de façon très précise comme l'angle de la torche, la distance torche /matériau, le diamètre de la torche, la température du gaz en sortie du tube, la vitesse du gaz et l'épaisseur c'est-à-dire le numéro de la couche déposée. Les modèles numériques semblent très fins, cependant on regrettera qu'aucune vérification expérimentale n'ait été effectuée et que la détermination des paramètres du modèle soit très floue ! En ce qui concerne la modélisation des torches, dans le modèle de Somnez et Hahn [1997], l'air exposé à la source chaude est considéré comme uniformément chauffé tout son long (c'est-à-dire que l'on impose un flux q uniforme sur une certaine distance). Notons qu'en général la surface chauffée peut avoir différents taux d'absorption qui dépendent de l'exposition du matériau à la source chaude ; dans le cas d'un rayon laser par exemple, le taux d'absorption peut changer avec l'angle d'incidence et de multiples réflexions peuvent se produire [Agarwal, 1992].

Identifications des paramètres

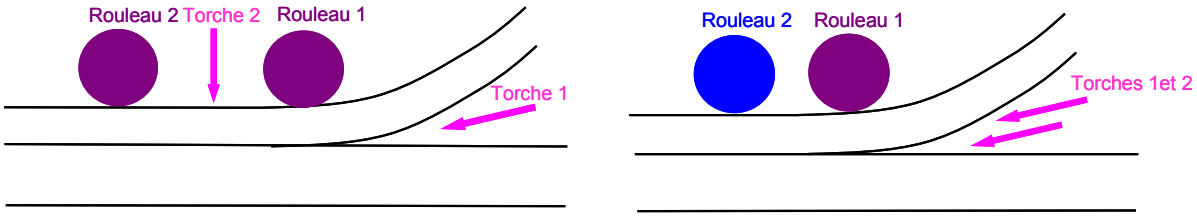
Comme l'explique Toso [2004] qui s'intéresse à la modélisation du placement de plis dans le cas d'un PP (polypropylène) renforcé par des fibres de verre, pour un même matériau, les coefficients de convection air/composite sont très différents d'une étude à l'autre. Si la chaleur transmise par la torche qui souffle du gaz chaud est modélisée par un flux convectif de coefficient h_{tor} sur une longueur l_{tor} , même sur des procédés semblables, les valeurs de la littérature de ces deux paramètres seront très différentes. On comprend donc que ces paramètres h_{tor} et l_{tor} sont très sensibles aux réglages de la machine utilisée ; nous devrons donc les déterminer nous mêmes pour notre étude ; il n'est pas possible de s'appuyer sur des travaux antérieurs. Tout le problème est alors la détermination des paramètres modélisant la torche qui souffle du gaz chaud, c'est-à-dire la température du flux extérieur et le coefficient de transfert de chaleur par convection. Toso [2004] propose de quantifier ce flux par une technique spécialement développée qui combine une caméra infra-rouge à un pyromètre, en

supposant que le terme de radiation est négligeable devant le terme de convection. Cette technique dans un flux de gaz turbulent est loin d'être simple à mettre en place mais semble efficace pour déterminer proprement le coefficient de convection air/composite. En effet, de trop nombreux modèles supposent un flux ou une température comme condition limite sans que l'on sache comment les paramètres sont ajustés, et sans non plus les vérifier par des essais, or c'est toute la difficulté.

h) Variantes du procédé

Tous les procédés de placement de plis suivent le même principe avec un chauffage au niveau de l'interface pli/pli -souvent réalisé par des torches- puis un rouleau qui passe à la surface du pli qui vient d'être posé. Cependant ce système classique a parfois été modifié par des développements plus ou moins «maison» dans le but d'améliorer la consolidation.

Ainsi le système utilisé par Pitchumani [1996] se compose de deux torches et de deux rouleaux. La première torche et le premier rouleau ont le même rôle que dans le procédé classique. L'originalité est que la seconde torche vient réchauffer la surface du pli qui vient d'être posé, avant que le second rouleau ne passe à sa surface (figure 1.4.a). L'étude de Pitchumani [1996] semble montrer que c'est surtout la première torche qui a un effet notable sur le degré de consolidation ainsi que sur la porosité ; alors que grâce au second rouleau on obtient des meilleurs résultats. En forçant le refroidissement des plis au-delà de la zone de consolidation, il semble donc qu'on favorise la réduction des porosités dans les plis.



a : Principe du procédé de Pitchumani [1996] **b** : Principe du procédé de Lamontia [2003]

Fig. 1. 4 : Variantes du procédé de placement et de consolidation en continu

Le système proposé par Lamontia [2003] se compose également de deux torches et de deux rouleaux, pourtant le principe est un peu différent (figure 1.4.b). Chacune des deux torches chauffe le matériau à un endroit spécifique ; la première réchauffe les couches déjà posées alors que la seconde chauffe le nouveau pli. Le premier rouleau fonctionne de façon classique en provoquant le contact intime entre les deux plis et permet ainsi le début de la cicatrisation. Un patin chauffant a été ajouté à ce rouleau pour maintenir plus longtemps une température élevée afin de faciliter la diffusion des chaînes. Le second rouleau qui passe ensuite est destiné à refroidir le matériau et à le consolider dans une bonne position en comprimant les porosités. Un patin froid est également ajouté pour prolonger le processus de refroidissement. Dans son étude sur les contraintes induites par le rouleau, Somnez [1997] conseille également de mettre un patin qui prolonge l'étendue du rouleau ou un second rouleau afin de maintenir la pression jusqu'à ce que le matériau atteigne la T_g. Enfin, en ce qui concerne l'éventualité de préchauffer l'outillage, Yousefpour [2001] semble montrer qu'il est nécessaire de chauffer le mandrin dans le cas de l'enroulement filamentaire pour obtenir des pièces de bonne qualité.

1.3 Synthèse

Il apparaît que les procédés de soudage en continu de matériaux tels que l'APC-2 ont déjà suscité une littérature relativement abondante. La plupart des aspects du problème ont été abordés et nous disposons de pistes intéressantes pour entreprendre la modélisation du procédé. Cependant, aucun auteur ne semble avoir accompli la démarche dans son intégralité, c'est-à-dire l'analyse du procédé prenant en compte toute sa complexité, en particulier les problèmes de cartographie thermique ; l'élaboration du modèle prenant en compte les différents couplages, et, surtout, la validation du modèle à partir d'une caractérisation mécanique des joints soudés. Les problèmes de dégradation thermique, pourtant à notre avis très contraignants, ne semblent pas avoir été considérés de façon satisfaisante par les auteurs des modèles. Notre objectif sera de combler ces lacunes et de tenter d'accomplir la démarche de modélisation du procédé la plus complète possible pour parvenir à une prédiction aussi peu empirique que possible de la qualité du joint en fonction des conditions opératoires.

2. DIFFUSION DES MACROMOLECULES A L'INTERFACE

2.1 Dynamique moléculaire

a) Statistique des chaînes

Commençons par définir les paramètres qui permettent de décrire une chaîne dans le fondu. Cette chaîne adopte à l'équilibre une conformation de pelote statistique (figure 1.5) dont Flory [1949] a défini les caractéristiques.

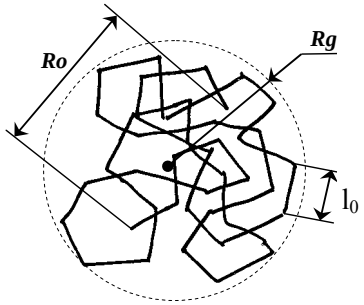


Fig. 1.5 : Représentation schématique de la conformation d'une chaîne

Soit une chaîne comportant N_0 motifs monomères de masse molaire M_0. La masse molaire de la macromolécule est donc $M = N_0M_0$. Soit j le nombre de segments indéformables (capables de rotation) du motif monomère, de longueur moyenne l_0. On peut montrer que la distance bout à bout R_0 et le rayon de giration R_g sont donnés par [Lamaison, 2003] :

$$\langle R_0^2 \rangle = C_\infty j N_0 l_0^2 \qquad \text{et} \qquad Rg^2 = \langle R_0^2 \rangle / 6 \tag{1.8}$$

où C_∞ est le rapport caractéristique de la chaîne, exprimant l'effet des contraintes qui s'opposent aux rotations libres des segments les uns par rapport aux autres. La chaîne est d'autant plus tortueuse - apparaît d'autant plus flexible- que C_∞ est faible. On retiendra surtout que, pour un type donné de

polymère, les dimensions de la pelote (R_0 et R_g) croissent comme la racine carrée du degré de polymérisation N_0.

La notion d'enchevêtrement est primordiale pour la description et la compréhension des propriétés viscoélastiques des polymères. Si on désigne par M_e la masse molaire entre deux enchevêtrements successifs, il existe, pour chaque polymère, une grandeur caractéristique M_c appelée masse molaire critique à partir de laquelle les chaînes sont enchevêtrées et qui est reliée à M_e par la relation : $M_c \approx 2M_e$ [Bueche, 1962]. De façon générale, la variation de la viscosité newtonienne expérimentale du polymère fondu avec sa masse molaire peut être représentée selon la figure 1.6 :

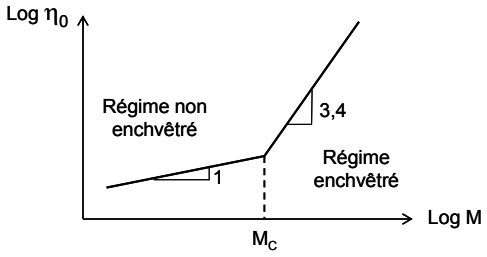


Fig. 1.6 : Variation de la viscosité newtonienne avec la masse molaire

b) Modèle de Rouse

Si $M<M_c$, les chaînes ne sont pas enchevêtrées. Les chaînes ne sont alors, dans leur mouvement, gênées par leur voisines qu'à travers le coefficient de friction. Il est généralement considéré que le comportement de ces polymères de petites masses est bien décrit par le modèle de Rouse. Historiquement, la théorie de Rouse [1953] a porté en premier lieu sur les polymères dilués en solution, afin de relier la structure moléculaire des chaînes aux propriétés viscoélastiques des polymères. Ce modèle a été ensuite amélioré par Zimm [Zimm, 1956]. Il considère la chaîne comme une succession de N ressorts harmoniques reliant N+1 billes. Chaque ressort est une sous-chaîne assez longue pour être gaussienne. Dans ce modèle, les interactions entre sous-chaînes sont négligées, et la force s'exerçant sur chaque sous-chaîne est composée de [Ferry, 1980] :

- une force d'élasticité, résultant des réactions des deux ressorts adjacents
- une force de frottement visqueux ; une des prédictions du modèle est l'additivité des coefficients de friction (si ξ_0 est le coefficient de friction monomérique, alors le coefficient de friction globale de la chaîne est $\xi = N.\xi_0$)
- une force aléatoire

Il en résulte une force sur chaque sous-chaîne dont la direction moyenne est perpendiculaire à la chaîne. La résolution de l'équation conduit à N modes coopératifs ayant chacun un temps de relaxation τ_P. Le plus long mode interne correspond au mouvement du vecteur bout à bout avec un temps :

$$\tau_1 = \tau_{Rouse} = \frac{\xi_o l_o^{\,2}}{3\pi^2 k_B T} N^2 \qquad (1.9)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et l_0 la longueur de l'unité statistique. τ_{Rouse} est donc proportionnel au carré de la longueur de la chaîne. C'est le temps caractéristique le plus long du système, c'est le temps mis pour la chaîne pour se déplacer d'un rayon de giration, c'est aussi le temps de renouvellement de la conformation de la chaîne. On peut montrer que la variation de la distance bout à bout ΔR_0 est de l'ordre de R_0 pendant ce temps ; on en déduit alors le coefficient de diffusion D_N qui correspond à un déplacement de ΔR_0 de la chaîne :

$$D_N = \frac{(\Delta R_0)^2}{\tau_{Rouse}} \cong \frac{{R_0}^2}{\tau_{Rouse}} \approx \frac{N}{N^2} \approx \frac{1}{N} \qquad (1.10)$$

Ainsi, pour des chaînes de longueur $M<M_C$, les molécules se comportent selon le régime de Rouse. Le coefficient d'autodiffusion du polymère est proportionnel à l'inverse de la masse molaire : $D_N \sim M^{-1}$. Et, expérimentalement, la viscosité d'écoulement permanent η_o à l'état fondu varie comme la masse molaire : $\eta_0 \sim M$.

c) Modèle de reptation

Le paragraphe précédant traitait du cas idéal d'une chaîne macromoléculaire isolée dans un solvant ou de chaînes de petites tailles. Mais, pour interpréter les propriétés viscoélastiques du polymère de haute masse molaire, la notion d'enchevêtrement a dû être prise en compte [Graessley, 1982-a]. Le modèle de Rouse suppose en effet que la chaîne est libre et que les monomères peuvent se traverser. En fait, la chaîne se trouve au milieu d'autres chaînes. D'un point de vue statique, l'effet des autres chaînes est effacé, la chaîne présente une conformation gaussienne. Mais cela n'est plus vrai d'un point de vue dynamique, il faut maintenant tenir compte du fait que les monomères ne peuvent pas se traverser.

Dans un système de polymères enchevêtrés, les mouvements moléculaires d'une chaîne peuvent être divisés en 2 types [Doi, 1979]:

i) les mouvements à une petite échelle qui n'affectent pas la topologie des enchevêtrements. L'échelle de temps de ces mouvements est principalement le temps de relaxation de Rouse qui est proportionnel à M^2.

ii) les mouvements à une large échelle qui modifient la topologie. Ces mouvements, auxquels nous allons nous intéresser maintenant, obéissent alors à une autre échelle de temps.

Théorie de De Gennes

Le mouvement d'une macromolécule, en solution concentrée ou dans son propre milieu dans le fondu, est limité par la présence des chaînes voisines avec lesquelles la molécule interagit, les chaînes se «bloquent» les unes les autres. Pour modéliser les mouvements des chaînes gaussiennes linéaires dont $M>M_C$, la théorie de la reptation a été introduite. De Gennes [1971] a d'abord considéré que la chaîne est entourée d'obstacles fixes. La chaîne est alors libre de bouger entre les obstacles fixes mais ne peut pas traverser ceux ci (figure 1.7). Les seuls mouvements de chaînes possibles correspondent alors à la migration de défauts le long de la chaîne. De Gennes postule alors que la chaîne se faufile dans un tube permanent et indéformable (figure 1.8).

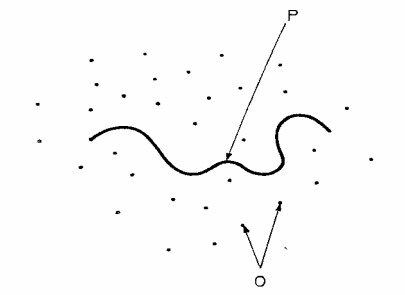


Fig. 1.7 : La chaîne P et ses obstacles O

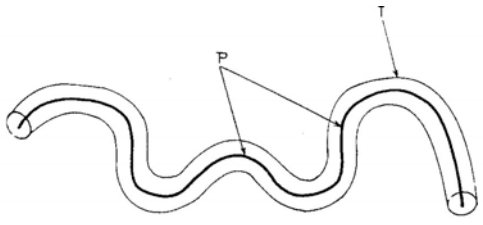


Fig. 1.8 : Chaîne P emprisonnée dans son tube

Le temps pour que l'ensemble des défauts s'équilibre est noté t_d, ce temps varie en M² comme le temps de relaxation du régime de Rouse. Puis, pour $t >> t_d$, le déplacement σ des monomères est décrit par :

$$\langle \sigma^2(t) \rangle = 2\, D_C\, t \qquad \text{avec} \qquad D_C = \overline{\rho}\, b^2\, \Delta / Na \tag{1.11}$$

D_C est le coefficient de diffusion curvilinéaire. Etant donné que la friction exercée par la chaîne dans son mouvement curvilinéaire uniforme est proportionnelle à sa longueur, D_C varie comme M^{-1}.
Et Δ est le coefficient de diffusion des défauts le long d'une chaîne (Δ est indépendant de M)
b est la longueur d'un défaut
ρ est le nombre de défauts par unité de longueur de chaîne

En notant L la longueur de la chaîne ; le temps de reptation est alors donné par l'expression suivante:

$$t_R = \frac{L^2}{\pi^2 D_C} = \frac{(Na)^2}{\pi^2 D_C} = \frac{(Na)^3}{\pi^2 b^2 \Delta \overline{\rho}} \tag{1.12}$$

Ainsi, le temps de reptation, relatif au mouvement de la chaîne entière, varie en M^3. Le coefficient de diffusion représentatif de la mobilité globale de la chaîne est lui proportionnel à M^{-2}.

Toujours dans ce premier article De Gennes [1971] récapitule les différents temps associés aux chaînes de polymères dans un gel -et certainement extrapolables dans un fondu de chaînes non réticulées- : pour la diffusion d'une petite molécule, la moyenne du carré du déplacement $\langle r^2 \rangle$ d'un monomère d'une chaîne particulière est proportionnelle à t ; pour le mouvement d'un monomère dans une chaîne libre de Rouse, $\langle r^2 \rangle$ varie en $t^{1/2}$ et enfin pour une chaîne en reptation c'est un mouvement beaucoup plus lent avec $\langle r^2 \rangle$ qui varie en $t^{1/4}$. On comprend donc qu'il existe différents temps caractéristiques selon l'échelle spatiale des mouvements et que les mouvements sur toute la longueur d'une chaîne longue enchevêtrée sont décrits par une théorie spécifique qui est la reptation.

Extension du modèle de reptation par Doi et Edwards

Ce modèle de De Gennes pour les polymères a été étendu par Doi et Edwards [Doi, 1978 et 1979]. Le modèle de reptation prend en compte les effets des autres chaînes en considérant que les fluctuations en direction latérale à la chaîne sont limitées. La chaîne est alors confinée dans un tube qui représente les contraintes aux mouvements latéraux de la chaîne imposés par les monomères voisins via les enchevêtrements. Les mouvements de la chaîne sont donc restreints le long de la longueur curviligne du tube. Le diamètre du tube est alors égal à la distance entre deux enchevêtrements successifs [Edwards, 1967], soit :

$$d_{tube} = \sqrt{N_e}\, a \tag{1.13}$$

avec a la taille d'un monomère et N_e le nombre de monomères entre enchevêtrements.

La chaîne se voit donc se déplacer par translation à l'intérieur du tube, soit L_t sa dimension curviligne. La chaîne exerce des mouvements browniens de va et vient dans le tube et les bouts de chaîne sont libres de sortir dans n'importe quelle direction hors du tube. La chaîne abandonne alors une portion du tube, créant ainsi une nouvelle portion de tube correspondant aux contraintes topologiques des nouvelles régions explorées. Les extrémités du tube initial disparaissent progressivement au fur et à mesure que la chaîne s'en dégage (figure 1.9).

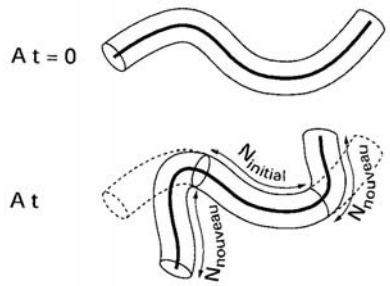


Fig. 1.9 : Création d'un nouveau tube

On définit la fonction mémoire μ (t), qui décrit ce qui reste du tube initial :

$$N_{ini}(t) = N.\ \mu(t) \qquad \text{et} \qquad N_{nouveau} = N.\ [1-\mu(t)] \tag{1.14}$$

Cette fonction mémoire vaut, en notant t_d le temps de désengagement de la chaîne hors du tube [Doi, 1979] :

$$\mu(t) = \sum_{p=1,impair}^{N} \frac{8}{\pi^2}\frac{1}{p^2}\exp(\frac{-p^2 t}{t_d}) \tag{1.15}$$

La mémoire de la configuration initiale du tube est donc perdue petit à petit par les mouvements translatoires successifs et seul le centre de la chaîne reste confiné dans le tube jusqu'au temps de relaxation t_R. Ce temps de reptation noté généralement t_R, t_{rep} ou τ_D représente le temps que met la chaîne pour sortir entièrement de son tube.

La relation fondamentale de la diffusion qui traduit le déplacement du centre de gravité de la chaîne dans son tube initial s'écrit : $t_R = L_t^2 / D_t$. Dans cette relation, D_t est le coefficient de diffusion curvilinéaire qui caractérise le frottement global sur tous les monomères lors du déplacement. D_t est donné par la relation d'Einstein : $D_t = k_B T/6\pi\eta_M Na$. Dans cette relation η_M est la viscosité d'un liquide de monomères équivalents, elle représente le frottement entre monomères et peut être exprimé en fonction du coefficient de friction monomère-monomère. D_t est proportionnel à M^{-1}. La chaîne peut être représentée par une succession de chaînes gaussiennes de longueur N_e monomères (N_e est le nombre de segments élémentaires entre enchevêtrements), d'où un longueur curviligne du tube :

$$L_t = \frac{N}{N_e} R_{0C} \approx \frac{N}{N_e}\sqrt{N_e l_0^{\,2}} \approx \frac{N}{\sqrt{N_e}} l_0 \tag{1.16}$$

D'où, d'après les trois relations précédentes :

$$t_R \approx \frac{\eta_M N^3 l_0^{\,3}}{N_e k_B T} \tag{1.17}$$

On retrouve donc à nouveau que le temps de reptation est proportionnel au cube de la masse molaire de la chaîne. Le temps de reptation est donc extrêmement long par rapport aux temps de relaxation inter-enchevêtrements lorsque la masse molaire devient très élevée. D'autre part, on constate que, outre les paramètres relatifs à la chaîne, il est nécessaire de connaître η_M pour déterminer t_R. Cette constante n'est pas disponible dans la littérature dans le cas du PEEK, il n'est donc pas possible de déterminer concrètement un temps de reptation par ces équations.

On peut aussi définir le coefficient d'autodiffusion D_s par le temps t_R que met la chaîne pour renouveler son tube et se déplacer d'une distance égale à la distance bout à bout R_0. En effet on considère que le centre de gravité de la chaîne n'a diffusé que sur une distance égale à son rayon de giration pendant t_R.

$$D_S = \frac{R_0{}^2}{t_R} \approx \frac{N}{N^3} \approx N^{-2} \tag{1.18}$$

Notons que de nombreux travaux expérimentaux ont testés la validité du modèle de reptation pour des chaînes relativement enchevêtrées en employant diverses techniques sophistiquées dont la spectroscopie de masse [Welp, 1998], le dichroïsme infra-rouge [Tassin, 1988] et la diffusion de traceur [Marmonnier, 1985 et Léger, 1996]. Pour déterminer un temps de reptation sur du polystyrène, la technique de marquage des chaînes a été employée [Welp, 1998].

On peut appliquer ces lois d'échelle à la viscosité d'un fondu ; on a $\eta \sim t_R$ d'où $\eta \sim M^3$ d'après la théorie de la reptation. Or, expérimentalement, pour $M > M_C$, on trouve une variation de la viscosité en $M^{3,4}$ [Ferry, 1980].

d) Raffinements du modèle de reptation

Alors que le modèle initial considérait une chaîne unique dans son tube, cet écart d'exposant entre le modèle de reptation et l'expérience a été expliqué grâce à des versions plus sophistiquées du modèle. On considère désormais un renouvellement du tube de la chaîne à cause du mouvement collectif des autres chaînes qui l'entourent [Klein, 1978 ; Daoud, 1979 ; Graessley, 1982-b]. Des fluctuations du tube sont introduites [Doi, 1983]. L'écart constaté entre la théorie -valable pour une masse molaire unique- et l'expérience est également attribué aux effets de polymolécularité [De Gennes, 1982]. Des Cloizeaux [1988] a alors extrapolé le modèle en l'appliquant à des polymères polymoléculaires : c'est le modèle de double reptation. Ainsi, pour décrire parfaitement les mouvements relatifs à une chaîne macromoléculaire, on tiendra compte de la reptation simple, plus des effets de «fluctuation du tube», plus ceux de «double reptation» dans le cas polymoléculaire [Carrot, 1996 ; Leonardi, 2002].

Fluctuations du tube

La résolution de l'équation de diffusion monodimensionnelle, dérivée du modèle de reptation, conduit à la distribution spectrale suivante selon le modèle de Doi-Edwards :

$$G(t) = G_N^{\circ}.\ F(t, M) \tag{1.19}$$

où est noté F(t, M) la fonction de relaxation qui représente la probabilité pour qu'une partie du tube de reptation soit partie, comme on l'a vu précédemment.

Selon le modèle de Doi-Edwards, pour un polymère isomoléculaire, le module de relaxation est donné par un spectre de relaxation discret avec des temps caractéristiques λ / p^2 (p impair) et leur contribution au module est de la forme G_N°/p^2 :

$$F(t,M) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{p.imp=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \exp\left(\frac{-p^2.t}{\lambda(M)}\right) \tag{1.20}$$

On peut simplifier cette équation, en ne tenant compte que du premier terme, et donner F sous une forme exponentielle simple d'un modèle à un temps de relaxation :

$$F(t, M) = \frac{8}{\pi^2} \exp(-t / \lambda(M)) \quad (1.21)$$

Notons que Doi et Edwards [Doi, 1979] disent alors que le temps de reptation représente en fait 70% de la longueur dont la chaîne s'est déplacée. Le temps réel de désengagement de la chaîne τ_D pour lequel elle a complètement perdu sa configuration est en réalité supérieur au temps de reptation.

Selon le modèle de reptation on a une variation du temps de relaxation (ou de la viscosité) selon $\lambda = K.M^3$ alors que expérimentalement on trouve $\lambda_{exp.} = K.M^{3,4}$. Pour expliquer ces différences Doi propose d'introduire un modèle raffiné de fluctuation du tube. En effet, le modèle de De Gennes tient compte d'une chaîne idéalement infinie mais en réalité il existe une fluctuation des bouts de chaîne et des petits mouvements de Rouse. Doi introduit dans le modèle un procédé de fluctuation du tube à des temps plus courts -souvent assimilé au temps de Rouse de la chaîne- pour illustrer le fait que la chaîne non idéale adopte aussi d'autres configurations :

$$F(t) = \int_0^1 \exp(-t / \lambda\varepsilon) d\varepsilon \quad (1.22)$$

Soit λ_{DF} ce temps relatif au mouvement combiné -reptation plus fluctuation du tube- . Alors le modèle montre que [Smail, 1996] : $\lambda_{DF} = \lambda [1- (M/M_e)^{-1/2}]^2 \approx \lambda [M^{0,15}]^2$. Avec ce modèle de fluctuation de tube on retrouve alors : $\lambda_{DF} \sim M^3.M^{0,3} \sim M^{3,3}$; ce temps est bien proche du temps de relaxation terminal déterminé expérimentalement.

Pour des masses molaires extrêmement élevées pour lesquelles l'effet des bouts de chaîne est négligeable, on a noté expérimentalement que l'exposant se rapproche de 3 [Ferry, 1980], ce qui valide le modèle de reptation.

Influence de la masse molaire et de la polymolécularité

Etant donné que dans notre étude, nous travaillerons sur des matériaux qui ne sont pas des matériaux modèles, mais qui sont polymoléculaires (voir chapitre 2), il est important de bien comprendre l'influence de la masse molaire et de la polymolécularité sur le temps de reptation.

La figure 1.10 présente la variation générale de G' et de G''en fonction de la masse molaire et de l'indice de polymolécularité. L'augmentation de la masse molaire a pour conséquence un décalage vers les basses fréquences. La valeur du plateau caoutchoutique n'est pas modifiée lorsque M augmente mais ce plateau s'étend sur une plus grande plage de fréquence [Benallal, 1993]. Lorsque l'indice de polymolécularité du matériau augmente, on a un décalage vertical c'est-à-dire un module plus faible pour le croisement (G'=G'').

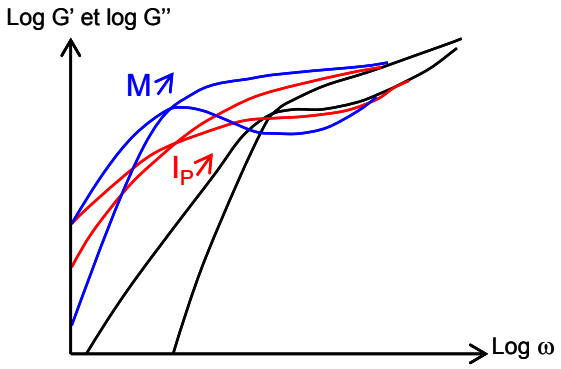


Fig. 1.10 : Influence de M et de I_p sur les modules

Notons que la complaisance élastique $J_e°$ est indépendante de la masse molaire pour un polymère isomoléculaire de masse molaire $M>>M_e$. En revanche $J_e°$ présente une sensibilité extrême aux fortes masses molaires dans le cas d'un mélange polymoléculaire. Prenons par exemple un mélange bimodal avec quelques longues chaînes dans une matrice de chaînes courtes. Alors $J_e°$(mélange) sera très grand devant $J_e°$(monomoléculaire). L'élargissement de la distribution des masses molaires provoque un élargissement du spectre de relaxation c'est-à-dire une variation plus progressive des modules.

Dans ce mélange de deux fractions de masses très différentes, les temps de relaxation des fractions de faibles masses ne sont pas modifiés. Par contre le temps de relaxation de la fraction de haute masses sera beaucoup plus faible que si ces longues chaînes étaient dans un milieu identique à elles mêmes et ce, d'autant plus que la fraction de faible masse dans le mélange est importante. Ces constatations expérimentales sont décrites par la loi de la double reptation.

Modèle de double reptation

Prenons le cas d'un mélange polymoléculaire où on introduit quelques grandes masses dans une matrice de chaînes de petites masses. Les petites chaînes vont relaxer normalement par reptation et leur temps de relaxation ne sera pas affecté. Ainsi ces petites chaînes relâchent les contraintes qu'elles exerçaient autour des grandes chaînes. Les grandes chaînes pourront alors relaxer par un mouvement de Rouse. Ces grandes chaînes n'auront donc pas relaxé par leur propre mouvement de reptation mais auront relaxé plus vite. Il y aura donc une accélération de la relaxation due à la polymolécularité. Pour modéliser ce phénomène un modèle de «double reptation» ou de «renouvellement des contraintes» ou de «loi de mélange» a été proposé [Des Cloizeaux, 1988]. Dans le cadre de notre étude, nous ne rentrerons pas dans les détails calculatoires de ces modèles, mais nous retiendrons que G(t), qui représente la fraction qui n'a pas relaxé c'est-à-dire la fraction des enchevêtrements toujours présents, a été modélisé par une loi, qui prend en compte la distribution w(M) des masses molaires, du type :

$$G(t) = G_N° \left(\int_0^\infty F^{1/2}(t,M)w(M)dM\right)^2 \qquad (1.23)$$

2.2 Evolution de l'adhésion à l'interface

a) Interdiffusion des chaînes

Il a été constaté que pour joindre deux parties d'un même polymère amorphe et obtenir un joint d'une certaine résistance mécanique, il faut les mettre en contact pendant un certain temps à une température

supérieure à leur température de transition vitreuse [Jud, 1981; Wool, 1981]. En effet, les mouvements des chaînes sont alors possibles au niveau de l'interface et celle-ci va disparaître petit à petit par diffusion des chaînes. Ce mécanisme d'interdiffusion des chaînes macromoléculaires à l'interface a été associé au mécanisme de reptation décrit précédemment [Jud, 1981; Kausch, 1989]. De Gennes [1980] a modélisé cette pénétration des chaînes au niveau de l'interface (Figure 1.11). Il considère que la pénétration d'une chaîne repliée en épingle est très improbable (figure 1.11.a) et que la chaîne pénètre par une extrémité (figure 1.11.b). Le trajet AA' correspond à une marche aléatoire de longueur l. Les points A et A' doivent se trouver dans des tranches d'épaisseur e équivalentes au dessus et en dessous de l'interface.

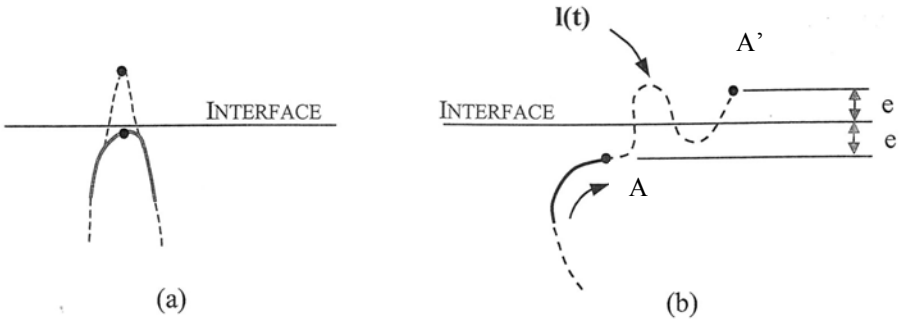


Fig. 1.11 : Pénétration de la chaîne à travers l'interface [De Gennes, 1980]
(a) Situation improbable d'un point quelconque de la chaîne
(b) Pénétration par un bout de chaîne sur une distance l

b) Mécanismes d'adhésion et auto-adhésion d'un semi-cristallin

En ce qui concerne notre étude relative au matériau composite APC-2, il s'agit du soudage ou de la «soudure» d'un polymère sur lui-même. Ce cas relatif à l'auto-adhésion d'un polymère semi-cristallin a relativement peu été étudié dans la littérature. Certains auteurs ont montré le rôle de la co-cristallisation pour un soudage isotherme en dessous de la température de fusion sur du PEHD (polyéthylène haute densité) [Xue, 1998], du PP (polypropylène) [Smith 2001] et du PA (polyamide) [Zanetto, 2000]. L'étude de Jarrousse et coll. [Jarrousse, 2004] sur une série de copolymères statistiques de PBT (polytérephtalate de butylène) et de PBI (polyisophtalate de butylène) a montré que pour les polymères ayant un fort taux de cristallinité, les parties cristallines bloquent la mobilité des chaînes en dessous de la température de fusion et il faut donc se rapprocher de T_f pour observer une adhésion non nulle. Par contre, pour les échantillons de faible taux de cristallinité, des parties amorphes restent disponibles pour interdiffuser même si la température de soudage n'atteint pas tout à fait T_f. Des conditions de soudage non isothermes au dessus de la température de fusion ont également été réalisées [Zanetto, 2001; Smith, 2001] et la morphologie cristalline a été étudiée. Ces études révèlent que la co-cristallisation, c'est-à-dire le développement d'une zone cristalline à travers l'interface, est un phénomène important à prendre en compte. Dans ces soudages par fusion, plus la température est élevée, plus l'énergie d'adhésion obtenue pour un même temps de contact est importante.

De nombreux travaux ont porté sur l'adhésion de deux polymères amorphes incompatibles en présence d'agents d'interface. Ce sont des systèmes aujourd'hui bien compris qui ont permis de mettre en évidence différents régimes de renforcement de l'interface par les molécules connectrices et de relier les valeurs du taux de restitution d'énergie G_{IC} aux paramètres moléculaires du système [Creton, 2001]. Lorsque des copolymères diblocs jouent le rôle de chaînes connectrices à l'interface, 3 modes de rupture ont été mis en évidence : l'extraction des chaînes, la scission des chaînes et les craquelures.

Les contraintes nécessaires en pointe de fissure pour activer chacun des modes sont respectivement : $\sigma_{extraction}$, $\sigma_{scission}$ et la contrainte de plasticité σ_Y. Le mode de rupture, d'où le G_{IC} résultant, va être gouverné par le minimum de ces trois contraintes. Or ce sont les paramètres moléculaires des chaînes connectrices tels que la densité et/ou la longueur qui imposeront les valeurs de ces trois contraintes. Etudions ces différentes possibilités de façon un peu plus détaillée:

- Si la contrainte $\sigma_{extraction}$ est la plus faible des trois, et si, bien sûr, la contrainte en pointe de fissure est supérieure à $\sigma_{extraction}$, alors la rupture se fera par extraction des chaînes. Il a alors été montré [Xu, 1991; Washiyama ,1994] que $\sigma_{extraction} \sim N\Sigma$ et $G_{IC} \sim N^2\Sigma$ avec N le nombre de monomères de la chaîne connectrice et Σ la densité des chaînes connectrices.

- Lorsque $\sigma_{extraction} > \sigma_{scission}$, et pour de faibles valeurs de densité surfaciques de connecteurs, l'interface s'ouvre par scission des chaînes de polymères. La loi de proportionnalité $\sigma_{scission} \sim f_b\Sigma$ est alors donnée [Creton, 1992 ; Sha, 1995] avec f_b la force nécessaire pour rompre une liaison principale de la chaîne carbonée.

- Si la densité de connecteurs est élevée -étant donné que $\sigma_{extraction}$ et $\sigma_{scission}$ en dépendent-, la fissure va se propager avec apparition de craquelures. Pour une faible longueur de copolymère, les craquelures cèdent par desenchevêtrement des chaînes [Washiyama, 1993]. Dans ce cas, G_{IC} est indépendant de Σ et $G_{IC} \sim N^2$ [De Gennes, 1991]. Par contre, si la longueur du copolymère est bien supérieure à la longueur entre enchevêtrements, les craquelures rompent par scission de chaînes et ainsi, selon le modèle de Brown [Creton, 1992], $G_{IC} \sim \Sigma^2$ d'où des énergies d'adhésion relativement élevées.

Les études concernant l'adhésion des polymères semi-cristallins sont moins nombreuses car beaucoup plus complexes. En effet, la cinétique de cristallisation et la microstructure qui en résulte interviennent dans les propriétés de déformations élasto-plastiques. Wool a étudié l'adhésion entre deux semi-cristallins incompatibles sans agents à l'interface [Wool, 1995] alors que d'autres auteurs ont ajouté des chaînes connectrices aux interfaces entre un amorphe et un semi-cristallin afin de se rapprocher des cas connus décrits précédemment. [Cho, 1998 ; Bensoki, 2002]. Toutes ces études ont montré l'importance de la cristallisation ; en effet celle-ci induit de nouveaux paramètres morphologiques qui contrôlent l'adhésion interfaciale tels que la distance entre deux lamelles cristallines [Bensoki, 2002]. Le couple semi-cristallin/semi-cristallin incompatibles renforcés par des diblocs a aussi été étudié [Bidaux, 1996-1998 ; Laurens, 2001-2003-2004 ; Plummer, 1998 ; Boucher 1995-1996-1997 ; Kalb 1998-2001]. Toutes ces études ont montré l'influence de l'histoire temps-température (i.e la cinétique de refroidissement ou de recuit) sur les propriétés macroscopiques et donc, à nouveau, le rôle important tenu par le phénomène de cristallisation. Ainsi, sous certaines conditions de cristallisation, G_{IC} est indépendant de la longueur du copolymère et $G_{IC} \sim \Sigma^2$; le modèle de Brown est alors applicable. Plummer et coll. [Plummer, 1998] ont observé, pour le couple iPP/PA6 (polypropylène isotactique/polyamide 6) un mode de déformation similaire à celui observé pour les polymères amorphes avec apparition d'une zone de craquelures en tête de fissure. Par contre, en plus de cette zone fibrillaire, lorsque la température de recuit de l'échantillon est supérieure à celle de fusion du PA6, on trouve des déformations diffuses dans tout le iPP ; le modèle de Brown n'est alors plus valable. En étudiant ce même couple de polymères, Laurens et coll. [Laurens, 2001-2002-2004] ont montré l'existence de relations d'épitaxie entre les deux matrices -les régions amorphes de l'un des polymères pontent les lamelles cristallines du second- et envisagent également une co-cristallisation du copolymère avec la matrice. On comprend que la densité interfaciale n'est alors plus le seul paramètre à prendre en compte d'où la complexité de l'étude.

L'étude des polymères incompatibles avec des agents à l'interface a donc permis d'identifier les différents mécanismes moléculaires mis en jeu lors de l'assemblage de deux polymères. On retiendra aussi que, dans le cas de polymères semi-cristallins, l'efficacité des chaînes connectrices peut augmenter lorsque le copolymère co-cristallise avec les matrices polymères. Les mécanismes d'adhésion des polymères semi-cristallins sont alors bien plus complexes que ceux de polymères amorphes. Pour en revenir au cas d'auto-adhésion qui nous intéresse particulièrement, le but est de faire une analogie entre ces copolymères diblocs qui assurent le lien interfacial et les chaînes pontantes pour associer deux mêmes polymères ; cela revient à dire que l'agent d'interface est le polymère lui même.

c) Cicatrisation

La «cicatrisation» de fissure désigne le développement de la résistance mécanique entre les deux surfaces d'un échantillon préalablement fracturé, et qui sont mises en contact au dessus de la température de transition vitreuse. Cette méthode a été initialement développé pour la cicatrisation de polymères amorphes [Jud, 1979 ; Wool, 1981 ; Kim, 1983 ; Kausch, 1988].

Le soudage par fusion des polymères semi-cristallins concerne la mise en présence de deux surfaces qui n'ont pas été en contact auparavant ; les chaînes situées près de la surface ne sont pas dans la même configuration que celles provenant d'un échantillon fracturé, pour lequel la fracture aura contribué à orienter les chaînes (mais aussi à en briser un certain nombre). Le processus global reste cependant le même, à savoir :

- contact et adhésion entre les deux surfaces
- diffusion macromoléculaire interfaciale associée au mouvement de reptation
- cristallisation interfaciale

Avant d'étudier le phénomène de cicatrisation lui-même, notons que les évolutions de la cicatrisation de fissure au cours du temps sont suivies en supposant que le mouillage est achevé au temps t = 0 où la diffusion des chaînes commence. Dans son article, Wool [1981] propose de prendre en compte ce phénomène de mouillage. Il décrit alors l'avancement du phénomène de cicatrisation par le produit de convolution d'une fonction intrinsèque de cicatrisation et d'une fonction qui décrit le phénomène de mouillage. Cette fonction de mouillage $\phi(x,t)$ est déterminée par une approche phénoménologique de nucléation et croissance radiale des surfaces mouillées et conduit à une expression du type Avrami : $\phi(x,t) = 1- \exp(-k.t^{m})$. Dans cet article, Wool étudie aussi l'influence de la pression et de la température sur le temps de cicatrisation globale t_∞ ; il trouve que t_∞ évolue de façon exponentielle avec la pression P et de façon exponentielle avec l'inverse de la température 1/T.

Peu d'études approfondies dans la littérature relient les conditions de soudage des thermoplastiques semi-cristallins à la résistance à la rupture des joints obtenus. Par contre, dans le cas de polymères amorphes, les études théoriques et expérimentales ont été nombreuses, nous allons en donner les résultats principaux. Plusieurs approches ont été proposées ; pour tous les auteurs la dépendance temporelle du G_{IC} semble claire, par contre la variation de l'énergie d'adhésion avec la masse moléculaire n'a pas fait l'unanimité pendant longtemps.

Approche de De Gennes

De Gennes considère que le facteur qui régule la cicatrisation est la densité de ponts à l'interface. Il suppose alors que le taux de restitution d'énergie G_{IC} est proportionnel à la densité de ponts à l'interface et obtient ainsi :

$$\frac{G_{IC}(t)}{G_{IC\infty}} \approx \frac{l(t)}{L} \approx \left(\frac{t}{t_{rep}}\right)^{1/2} \tag{1.24}$$

l est la longueur que la chaîne a exploré au temps t de l'autre côté de l'interface (figure 1.11), et L est la longueur pour renouveler entièrement son tube. Le temps t est compris entre t_d -temps d'équilibrage des défauts le long d'une chaîne- et t_{rep}.

De même, pour Prager et coll. [Adolf, 1985 ; Prager, 1981], la densité de contact moléculaire ou «ponts» qui croisent l'interface est le facteur qui contrôle la cicatrisation et les lois d'échelle sont comparables à celles de De Gennes [De Gennes, 1980] :

$$G_{IC}(t) \sim t^{1/2}\ M^{-3/2} \quad \text{et} \quad G_{IC\infty} = \text{constante (indépendante de M)} \tag{1.25}$$

Une autre approche, un peu différente, consiste à ne compter qu'une fois la chaîne qui traverse l'interface même si celle-ci la traverse en plusieurs endroits. Alors, plutôt que la densité de ponts, on tiendra compte de la densité de chaînes pontantes. Soit Σ_0 la densité moyenne de chaîne par unité de volume, la densité de chaînes à l'interface s'écrira alors :

$$\Sigma(t) \approx \Sigma_0\, l(t) \approx \Sigma_0\, R_0 \left(\frac{t}{t_{rep}}\right)^{1/4} \tag{1.26}$$

où l(t) est la longueur parcouru par un segment de chaîne et $R_0 = aN^{1/2}$. Encore une fois, dans cette expression t doit être supérieur au temps de Rouse et inférieur au temps de reptation. En effet, au delà de t_{rep}, les chaînes ont parcouru une distance moyenne supérieure à leur rayon de giration et perdent ainsi toute interaction avec l'interface, ce ne sont plus des chaînes pontantes. En utilisant le modèle de Brown [1991] de rupture de l'interface par formation de craquelures, on obtient le formulation suivante $G_{IC} \sim \Sigma^2 \sim t^{1/2}$.

Approche de Kausch et coll.

Pour l'analyse de leurs expériences de cicatrisation, Kausch et coll. [Kausch 1988-1989 ; Jud 1979] ont utilisé un modèle basé sur le nombre d'enchevêtrements formés à l'interface. Il en résulte, pour la variation du taux de restitution d'énergie en mode I avec le temps de cicatrisation t :

$$\frac{G_{IC}(t)}{G_{IC\infty}} = \left(\frac{t}{\tau_o}\right)^{1/2} \tag{1.27}$$

$G_{Ic\infty}$ est à nouveau l'énergie de séparation du matériau vierge (énergie cohésive) et ils notent τ_0 le temps nécessaire au recouvrement complet des propriétés cohésives du matériau. Jud et coll. [1981] définissent la distance Y d'interdiffusion du centre de masse qui a son importance lors de la cicatrisation de l'interface. Ils obtiennent ainsi les lois d'échelles suivantes :

$$G_{IC} \sim t^{1/2}M^{-1} \quad \text{et} \quad G_{IC\infty} \sim M^{1/2} \tag{1.28}$$

Approche de Wool et coll.

Wool et coll. ont repris la démarche de De Gennes en modifiant le formalisme et en utilisant la longueur d'interpénétration des chaînes χ comme facteur contrôlant la cicatrisation. Plusieurs travaux donnent de façons détaillées les calculs relatifs à la statistique complète de l'interdiffusion [Wool, 1981-1995 ; Kim, 1983].

Rappelons que les différentes étapes de la cicatrisation sont : le réarrangement des surfaces, l'approche des surfaces, le mouillage, la diffusion, puis le réarrangement aléatoire des chaînes. Si on considère que le mouillage est parfaitement achevé, ces deux dernières étapes de diffusion et de réarrangement aléatoire s'appuient sur la théorie de la reptation de De Gennes. On a vu que la chaîne effectue des mouvements de va et vient le long du tube et va se désengager petit à petit. Kim et Wool [1983] ont introduit la notion de «chaîne mineure» : la longueur de chaîne l(t) qui est sortie du tube initial au temps t est appelée chaîne mineure (figures 1.12) et obéit à une statistique gaussienne. Ses dimensions statistiques peuvent être représentées par une enveloppe sphérique «la plus probable».

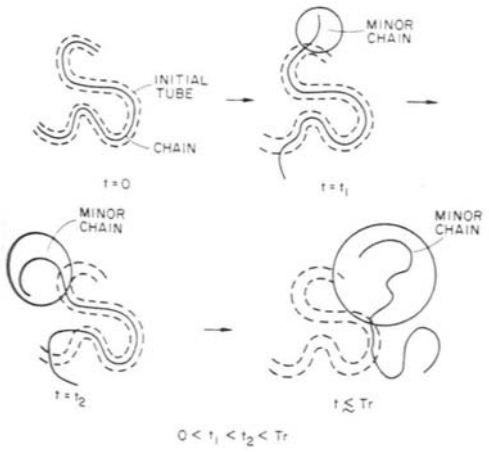


Fig. 1.12 : La chaîne se désengage de son tube

La démonstration de Wool est donnée dans [Kim et Wool, 1983], on s'attachera ici à en donner uniquement les étapes et les résultats importants. Ainsi, Wool considère une marche aléatoire à une dimension d'une chaîne dans son tube. Soit ξ la distance d'un bout de segment de l'interface. La conformation initiale d'une chaîne avec deux bouts de chaîne en ξ_1 et ξ_2 est décrite par une fonction de partition ζ (ξ_1,ξ_2). Puis, par une démonstration statistique de marche aléatoire, on obtient l'expression de la moyenne de la longueur de chaîne mineure pour $t < t_R$, avec $D \sim M^{-1}$ le coefficient de diffusion curvilinéaire :

$$\langle l \rangle = 2\left(\frac{D.t}{\pi}\right)^{1/2} \tag{1.29}$$

On fait l'hypothèse que pour $t < t_R$, aucune chaîne n'est sortie complètement de son tube et on montre que $\lim(t \to \infty) < l > = L / 2$ (avec L la longueur de la chaîne). D'autre part, les expériences de cicatrisation ont permis de mesurer des grandeurs mécaniques macroscopiques. Soit σ la contrainte nécessaire pour fracturer le matériau au niveau de son interface après cicatrisation partielle ou totale.

Wool fait l'hypothèse que σ est dû uniquement aux chaînes mineures dont la longueur moyenne est <l>. On définit alors χ comme la distance moyenne entre des segments de chaîne et l'interface (figure 1.13).

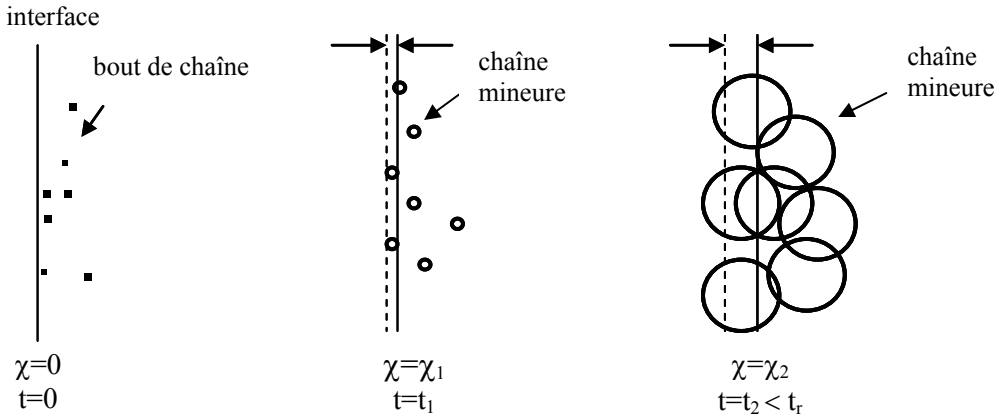


Fig. 1.13 : Distance moyenne d'interpénétration χ

Sachant que la distribution de densité de segments d'une chaîne aléatoire gaussienne est aussi gaussienne, on montre que $\chi \sim < l >^{1/2}$. Soit σ_∞ la contrainte de fracture d'un matériau de masse molaire M dans son état vierge et χ_∞ la distance d'interpénétration moyenne des segments dans un polymère dans son état vierge à travers une surface imaginaire. On constate expérimentalement que $\sigma_\infty \sim M^{1/2}$. En combinant pour $t \to \infty$ les équations précédentes on obtient $\sigma_\infty \sim \chi_\infty$ .Wool suppose alors, en le justifiant par différents arguments, que σ est directement proportionnelle à la distance d'interpénétration des chaînes χ.

Avec cette démarche, on obtient finalement, pour $t<t_R$ les relations :

$$\sigma \sim \left(\frac{t}{M}\right)^{1/4} \qquad \text{et} \qquad \frac{\sigma}{\sigma_\infty} \sim t^{1/4}\, M^{-3/4} \tag{1.30}$$

On retiendra donc que, pour Wool, la distance d'interpénétration des segments de monomères χ est le facteur qui contrôle la cicatrisation ; il obtient alors $\sigma \sim t^{1/4}\, M^{-1/4}$ et $\sigma_\infty \sim M^{1/2}$.

Plus tard, dans son article de 1989 [Wool, 1989], l'auteur repart du même modèle de reptation avec concept des chaînes mineures pour donner des lois d'échelle pour d'autres grandeurs moléculaires :

- n(t) nombre de chaînes qui interceptent l'interface par unité de surface
  $n(t) = t^{1/4} M^{-5/4}$ et $n_\infty = M^{-1/2}$
- l(t) longueur moyenne du contour de chaîne interpénétrée
  $l(t) = t^{1/2} M^{-1/2}$ et $l_\infty = M$
- p(t) nombre de ponts qui croisent l'interface
  $p(t) = t^{1/2} M^{-3/2}$ et $p_\infty = M^0 = cte$
- χ(t) profondeur moyenne d'interpénétration de monomères
  $\chi(t) = t^{1/4} M^{-1/4}$ et $\chi_\infty = M^{1/2}$

- N(t) nombre de monomères qui croisent l'interface
  $N(t) = t^{3/4} M^{-7/4}$ et $N_\infty = M^{1/2}$

Ces lois d'échelle sont uniques pour le modèle de reptation et dans un autre article [Zhang et Wool, 1989], Wool justifie cette particularité du modèle de reptation en étudiant le profil de concentration de monomères pour une interface polymère-polymère symétrique C(x,t). En repartant de l'équation 1.29 qui décrit la dépendance en temps des chaînes mineures, Wool propose un modèle où il décrit la probabilité et le nombre de monomères des chaînes mineures qui traversent l'interface et qui se trouve au temps t à une distance comprise entre x et x +dx de l'interface. On en conclut que la concentration en monomères à la surface du joint initial (x =0) est discontinue lorsque le temps de cicatrisation est plus faible que le temps de reptation. Ce saut disparaît lorsque le temps de reptation est atteint. Cette discontinuité du profil de concentration à l'interface, jusqu'à t_R, est une particularité du modèle de reptation qui ne peut donc pas être décrite par une loi de diffusion classique de type Fickienne. En effet, pour un polymère à longues chaînes, les monomères en contact avec le plan initial ne diffusent pas librement mais présentent des mouvements anisotropes et attendent la diffusion d'un nombre plus petit de chaînes mineures.

Synthèses des différentes approches basées sur la théorie de la reptation

On retiendra que toutes ces approches s'accordent pour dire que la contrainte σ nécessaire pour fracturer un matériau amorphe au niveau de son interface après cicatrisation partielle au bout d'un temps t suit la loi $\sigma \sim t^{1/4}$; par contre la dépendance de σ avec la masse molaire est sujette à différents points de vue. Cependant, en normalisant cette contrainte par rapport à celle relative au matériau vierge, tous les points de vue convergent.

On retiendra finalement ici (figure 1.14) la dépendance en temps du taux de restitution d'énergie en mode I (ou en terme de facteur d'intensité des contraintes K_I avec $K_I°$ la résistance à la fracture du matériau vierge) pour le mécanisme de cicatrisation liée à la reptation des chaînes macromoléculaires :

$$\frac{K_I}{K_I^{\,0}} = \left(\frac{G_{IC}}{G_{IC\infty}}\right)^{1/2} = \left(\frac{t}{t_\infty}\right)^{1/4} \qquad (1.31)$$

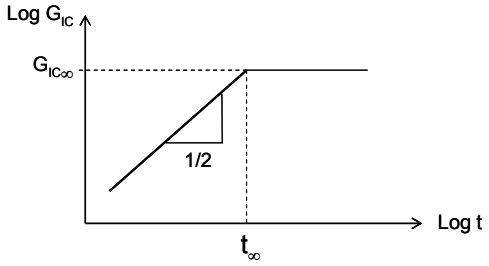


Fig. 1.14 : Evolution du G_{IC} au cours de la cicatrisation

Revenons maintenant aux différents mécanismes de rupture. En supposant que l'on se trouve dans un régime de rupture où des craquelures se forment, les deux mécanismes de rupture qui peuvent intervenir à l'interface sont l'extraction de chaîne via le désenchevêtrement (mécanisme de pull-out) et le mécanisme de fracture de chaîne (scission) à l'interface. Wool [1989] montre que, dans le cas d'un mécanisme de pull-out, on retrouve les équations précédentes (Equations 1.30) , et relations pour la contrainte, le taux de restitution d'énergie et le facteur d'intensité des contraintes sont respectivement :

$$\sigma \sim t^{1/4} M^{-1/4} \text{ et } \sigma_\infty \sim M^{1/2}$$
$$G_{IC} \sim t^{1/2} M^{-1/2} \text{ et } G_{IC\infty} \sim M$$
$$K_{IC} \sim t^{1/4} M^{-1/4} \text{ et } K_{IC\infty} \sim M^{1/2}$$

Par contre, dans le cas où le mécanisme de fracture se fait par rupture des ponts crées à l'interface, alors l'approche est différente et on retrouve les lois d'échelle de De Gennes ou de Tirell (Equations 1.25) :

$$G_{IC} \sim t^{1/2} M^{-3/2} \text{ et } G_{IC\infty} \text{ indépendant de M}$$

La loi qui relie le G_{IC} à la masse molaire semble donc dépendre du mécanisme de rupture ; étudions plus en détail cette influence de la longueur de chaîne.

2.3 Effet de la masse molaire sur l'adhésion

Wool [1989] vérifie la validité de ces modèles théoriques par des essais DCB (double cantilever beam) afin d'évaluer les relations qui décrivent la cicatrisation de polymères amorphes à l'interface. On montre expérimentalement, dans le cas d'un PS (polystyrène), que le modèle de désenchevêtrement montre une bonne corrélation avec l'expérience et on retrouve une loi du type $\sigma \sim t^{1/4} M^{-1/4}$.

L'étude du $G_{IC\infty}$ d'un PS vierge de différents poids moléculaires indique que la masse molaire a une influence sur le mécanisme de fracture (figure 1.15).

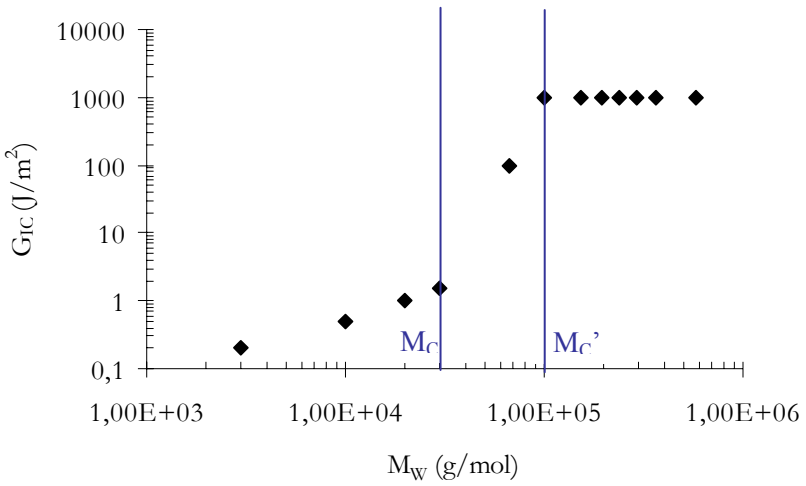


Fig. 1.15 : Variation de $G_{IC\infty}$ en fonction de la masse molaire pour le PS [Greco, 1987]

Ainsi, pour une masse molaire $M<M_C$ on aura un comportement très fragile sans formation de craquelures. Pour une masse molaire supérieure à M_C et inférieure à une masse molaire critique M_C', $G_{IC\infty}$ est proportionnel à M comme prédit par Wool pour un mécanisme de pull-out. Pour ce matériau, la masse molaire M_C' est égale à 8 M_e. Pour $M>8M_e$ on aura par contre un $G_{IC\infty}$ indépendant de la masse molaire, ce qui correspond à un mécanisme de fracture de chaîne selon les lois d'échelle de De Gennes et Tirell.

Ainsi, pour un polymère amorphe comme le PS, dès que la longueur de chaînes dépasse une valeur critique alors le taux de restitution d'énergie maximal est atteint et le mécanisme de fracture est la scission de chaînes. Pour un polymère amorphe vitreux linéaire cette valeur critique est donc de $8M_e$ [Creton , 2001 ; Dai, 1996]. On se trouve alors sur le plateau de la figure 1.15 pour lequel le modèle de Brown -qui relie le G_{IC} au nombre de liens à l'interface Σ- s'applique. Notons que la hauteur de ce plateau -c'est-à-dire la valeur G_{ICmax}- dépend de M_e uniquement (le début du plateau -c'est-à-dire la transition entre les régimes de pull-out et de scission- dépend en revanche de la masse molaire du polymère).

Notons que dans le cas de notre polymère PEEK, pour lequel la T_g est d'environ 140°C, la phase amorphe est vitreuse à température ambiante. Les mécanismes de rupture se rapprochent alors certainement plus des polymères amorphes que des matériaux semi-cristallins comme le PE (polyéthylène) ou le PP (polypropylène) dont la température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante et pour lesquels la phase amorphe caoutchoutique très mobile favorise le mécanisme de pull-out. Pour ces derniers matériaux, il a été montré que la masse critique à laquelle la transition de régime s'effectue est plutôt $M'_C = 50M_e$ [Fayolle, 2003].

Si on se trouve sur le «plateau» (figure 1.15) on peut utiliser le modèle de Brown pour déterminer pour un matériau donné un nombre de liens à l'interface Σ en fonction du G_{IC}. Notons que pour faire varier Σ on peut jouer sur le nombre de chaînes de copolymère à l'interface ou encore jouer sur la masse molaire entre enchevêtrements. En effet, si M_e est faible, la chaîne pourra se replier sur elle même facilement et ainsi une chaîne pourra traverser de nombreuses fois l'interface, ce qui est plus difficile si M_e est élevée. Notons que le modèle de Brown concerne initialement les polymères amorphes. On aimerait pouvoir l'étendre au cas de notre matériau PEEK de haute masse molaire, pour lequel on peut considérer que l'on se trouve sur le plateau. Cependant cette extension du modèle de Brown est délicate, notamment car le modèle suppose que l'on soit en plasticité confinée. Le modèle de Brown a été appliqué une fois sur un PP (polypropylène) semi-cristallin sollicité à haute vitesse [Gensler, 2000], dans ce cas on peut raisonnablement considérer que le polymère a un comportement fragile et que l'hypothèse de plasticité confinée du modèle de Brown est vérifiée. D'autre part, dans le cas d'un polymère semi-cristallin, il existe deux types de liens à l'interface : ceux dus aux mouvements d'interdiffussion -reptation- des chaînes comme dans le cas d'un polymère amorphe, et ceux crées par la phase du matériau qui a cristallisé. Ainsi, on peut atteindre des G_{IC} élevées grâce au phénomène de cristallisation même si la reptation des chaînes est incomplète. Il sera alors délicat, pour le cas de notre PEEK semi-cristallin, de prédire de façon précise la tenue mécanique de l'interface à partir de l'étude unique de la diffusion des chaînes selon la théorie de la reptation.

Notons enfin, une autre remarque intéressante. Pour les polymères linéaires amorphes vitreux, on a vu que si leur masse molaire est supérieure à 8Me alors le G_{IC} maximal est atteint et ne dépend plus de la longueur de la chaîne. On peut alors se demander s'il existe une corrélation entre cette constatation et la longueur de la chaîne sortie du tube lors du phénomène de reptation. Yang et Pitchumani [2002] supposent alors qu'il suffit que la chaîne soit sortie de son tube par reptation d'une longueur de seulement $8M_e$ pour que la cicatrisation de l'interface soit parfaite. Ceci signifie qu'on obtiendrait, en isotherme, un soudage parfait pour des temps inférieurs au temps de reptation.

2.4 Evaluation expérimentale des temps de reptation

a) Temps de reptation et mouvements macromoléculaires

On peut supposer que la déformation macroscopique n'est que le reflet d'une modification microscopique des configurations des chaînes dans le matériau. Les phénomènes viscoélastiques trouveraient donc leur origine dans la possibilité de mouvements intra ou intermoléculaires des chaînes par rapport à une position d'équilibre statique. Ces mouvements se produisent dans des temps finis. L'importance du temps ou des paramètres qui y sont reliés (vitesse de sollicitation, fréquence) sur les propriétés viscoélastiques est mise en évidence par la notion de temps de relaxation.

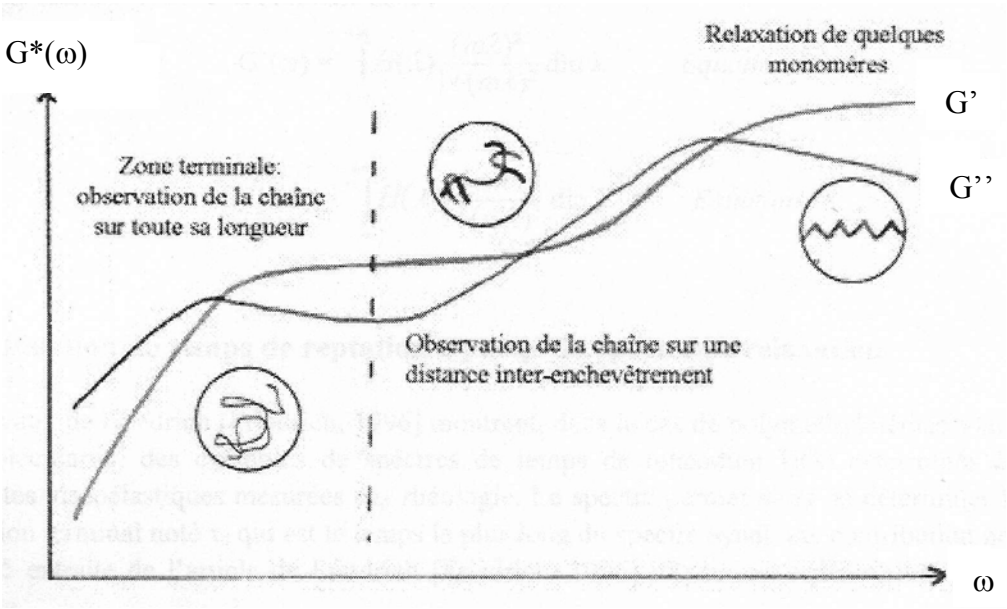


Fig. 1.16 : Echelle temporelle et spatiale des relaxations des chaînes

A une température donnée, pour des temps de sollicitation très courts, aucun mouvement n'est possible au sein du matériau, le module est élevé (Figure 1.16) et le matériau a un comportement vitreux. Lorsque le temps de sollicitation est plus long, des mouvements locaux de la chaîne comprenant des séquences de plus en plus longues deviennent possibles (zone de transition). Le temps de relaxation n'étant finalement que le reflet du temps nécessaire à ces mouvements. A la température de transition vitreuse, la mobilité est environ de 10 monomères consécutifs seulement, c'est-à-dire qu'il se produit une relaxation à une échelle de 10 monomères quand on applique le cisaillement.

Quand la fréquence diminue, des parties de chaînes de plus en plus importantes relaxent quand on impose une déformation. Dans le plateau caoutchoutique, l'échelle spatiale est plus grande. Sur le plateau, on connaît la relation $G_N^\circ = \rho RT/M_e$ et, à l'échelle spatiale à laquelle on l'observe, le mouvement de la chaîne s'effectue seulement entre deux enchevêtrements. La hauteur du plateau caoutchoutique dépend uniquement de M_e -masse molaire entre enchevêtrements ou nombre d'enchevêtrement par unité de volume- et ne dépend pas de la masse totale M de la chaîne. Rappelons qu'un enchevêtrement n'est pas une liaison chimique permanente mais un contact physique temporaire qui a une certaine durée de vie. La présence du plateau caoutchoutique correspond à des mouvements concernant des segments de chaîne de plus en plus longs mais ces mouvements ne peuvent aller jusqu'à la chaîne complète du fait de la présence de ces contraintes topologiques que sont les enchevêtrements ; ainsi les mouvements de grande amplitude sont limités. Si on note ω_c la fréquence de transition à laquelle on passe du plateau caoutchoutique à la zone d'écoulement, l'interprétation

physique en terme d'enchevêtrement est la suivante : la durée de vie moyenne des enchevêtrements est de $t_c=1/\omega_c$.

Pour une fréquence inférieure à ω_c, le temps d'observation de la chaîne est supérieur à la durée de vie des enchevêtrements ; tout se passe alors comme si ces enchevêtrements n'existaient plus. Ainsi, dans cette zone d'écoulement aux temps très longs, les mouvements mis en cause sont des déplacements de la chaîne entière dans son environnement avec un temps de relaxation évidemment plus grand. La vision de Doi et Edwards [1986] consiste à dire que, dans une expérience de relaxation des contraintes par exemple, l'application d'une déformation macroscopique entraîne une déformation de chacun des tubes autour de chaque chaîne. Comme on l'a vu précédemment, le module élastique de relaxation G(t) peut être relié à la fonction mémoire du tube. Et ainsi, tant qu'il reste une portion du tube initial encore déformée, le système reste sous contrainte. Ceci est vrai jusqu'à atteindre le temps de reptation, temps nécessaire à la chaîne pour renouveler complètement sa configuration initiale ou encore temps que met la chaîne pour diffuser d'une longueur L le long du contour s. Ce temps sera aussi le temps de relaxation le plus long pour le polymère fondu. La zone terminale qui représente la zone des temps longs ou des hautes températures est la zone où généralement se situe la transformation des thermoplastiques. Ce temps de relaxation terminal que met la chaîne pour se déplacer d'un rayon de giration est le temps pertinent pour le soudage de polymères. C'est ce «temps long» que nous cherchons à déterminer par des mesures rhéologiques pour appréhender notre phénomène de soudage inter-plis par interdiffusion macromoléculaire des chaînes.

b) Détermination des temps de reptation par des mesures rhéologiques

Pour mettre en évidence le comportement viscoélastique du polymère fondu on peut réaliser des essais en rhéologie dynamique, dont les principes sont bien décrits dans Macosko [1994]. Les grandeurs mesurées sont le module complexe G*, ses composantes G' et G'' qui sont respectivement le module élastique et le module de perte ainsi que les viscosités η', η'' et η*.

Modèle de Maxwell

Le modèle de Maxwell est un modèle analogique qui associe en série un ressort et un amortisseur, le ressort étant assimilé au module du cisaillement du matériau G et l'amortissement à sa viscosité η. Les relations des composantes élastiques et visqueuses du module sont classiquement montrées à partir de l'équation constitutive du modèle de Maxwell :

$$G' = \frac{\omega^2 \eta \lambda}{1+\omega^2\lambda^2} \quad et \quad G'' = \frac{\omega\eta}{1+\omega^2\lambda^2} \tag{1.32}$$

où $\lambda = \eta/G$ est le temps caractéristique de relaxation. Selon le modèle de Maxwell G'=G''pour $\omega = 1/\lambda$ c'est-à-dire que le temps de relaxation du modèle de Maxwell est déterminé par le croisement des courbes G' et G''.

Le modèle de Maxwell présente un comportement élastique à haute fréquence et un comportement de liquide newtonien à basse fréquence. En se limitant à la forme initiale simple du modèle de Maxwell, le point d'intersection (G'=G'') est souvent utilisé car il est facile à déterminer, pratique pour contrôler des synthèses et permet des mesures comparatives. Cependant ce modèle présente un défaut : les phénomènes de relaxation sont décrits par des lois exponentielles comportant un temps caractéristique unique tandis que pour les observations expérimentales des variations moins rapides des grandeurs

sont observées. Pour pallier ces inconvénients et décrire les variations expérimentales de module aussi bien dans la zone de T_g que dans la zone d'écoulement, on utilise souvent un modèle de Maxwell généralisé à n temps de relaxation.

Le comportement en zone terminale est en général bien modélisé par un modèle de Maxwell généralisé multi-modes :

$$G(t) = \sum_{i=1}^{N} G_i \exp(-t/\lambda_i) \tag{1.33}$$

La généralisation de cette équation discrète à n modes en une distribution continue des temps de relaxation se met sous la forme :

$$G(t) = \int_0^{\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} \exp(-t/\lambda)\, d\lambda = \int_0^{\infty} H(\lambda) \exp(-t/\lambda)\, d\ln\lambda \tag{1.34}$$

où H(λ) est le spectre des temps de relaxation. Les composantes G' et G''du module sont alors :

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{(\omega\lambda)^2}{1+(\omega\lambda)^2} d\ln\lambda \quad et \quad G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{(\omega\lambda)}{1+(\omega\lambda)^2} d\ln\lambda \tag{1.35}$$

Les travaux de Fuchs [1996] montrent, dans le cas de polyméthylméthacrylates de faible polymolécularité, des exemples de spectres de temps de relaxation H(λ) déterminés à partir des propriétés viscoélastiques mesurées par rhéologie. Le spectre permet alors de déterminer le temps de relaxation terminal noté τ_0 qui est le temps le plus long du spectre ayant une contribution non nulle. La figure 1.17 extraite de l'article de Fuchs [1996] illustre cette détermination de τ_o pour différents grades de PMMA.

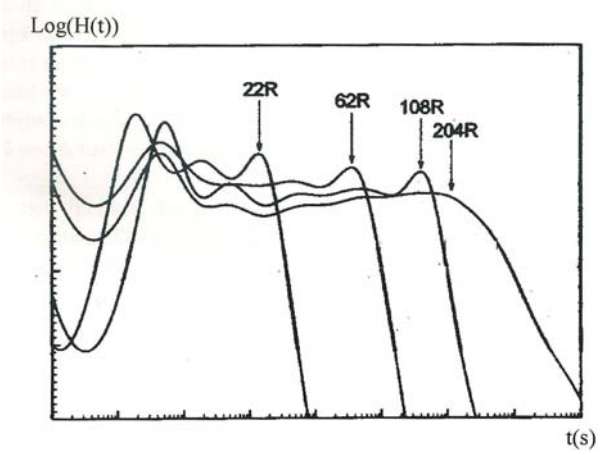


Fig. 1.17 : Détermination du temps de relaxation terminal τ_0 à partir du spectre de relaxation. Exemple sur différents PMMA [Fuchs, 1996]

Le temps de relaxation terminal τ_0 peut donc être défini à partir du spectre de relaxation. D'autres méthodes que nous allons maintenant détailler sont également utilisables pour déterminer un temps de relaxation «long» :

- Détermination de λ_ω à partir des pentes limites à fréquence nulle
- Détermination du temps caractéristique de la loi de Carreau $\lambda_{Carreau}$

Détermination du temps de relaxation par le croisement des pentes limites à fréquence nulle

Un temps de relaxation terminal λ_w peut être défini en considérant les limites des courbes G' et G'' quand ω tend vers 0. Donnons d'abord la démarche calculatoire qui permet de définir ce λ_w.

Dans le cas de la viscosité linéaire, l'équation de Boltzmann exprime la contribution à la contrainte τ avec l'échelon de déformation compris entre t et t' (t' étant une variable d'intégration):

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t-t')\,\dot{\gamma}(t')\,dt' \qquad (1.36)$$

Dans le cas d'une déformation sinusoïdale, en utilisant l'hypothèse de principe de superposition de Boltzmann, on peut déduire les expressions des composantes du module. Puis en passant à la limite quand ω tend vers 0 on peut alors montrer que :

$$G' \to \omega^2 \int_0^{+\infty} G(s).s.ds \approx \omega^2 \quad et \quad G''(\omega) \to \omega \int_0^{+\infty} G(s)ds \approx \omega \qquad (1.37)$$

On définit alors la viscosité élastique limite maximale d'un liquide newtonien :

$$\eta_0 = \int_0^{+\infty} G(s).ds \qquad (1.38)$$

Lorsqu'on trace log(module) en fonction de log(ω), les tangentes quand ω tend vers 0 des courbes G' et G'' ont donc des pentes théoriques de 2 et 1 respectivement. On peut alors définir une complaisance élastique limite $J_e°$ et un temps de relaxation terminal λ_w comme le montre la figure 1.18 :

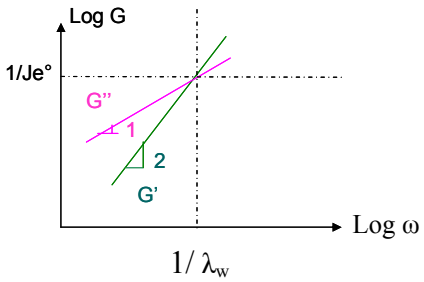


Fig. 1.18 : Détermination du temps de relaxation terminal λ_w

$J_e°$ est la complaisance élastique d'équilibre et reflète l'élasticité résiduelle interne de la macromolécule due à l'existence d'une configuration d'équilibre en pelote dans des conditions données de température. D'après les équations des composantes des modules données ci-dessus et la définition géométrique de $J_e°$ et de λ_w, on peut alors montrer que :

$$\lambda_w = \eta_0 Je° \qquad (1.39)$$

Le temps de relaxation terminal λ_w est bien un «temps long»; en effet il est défini par les tangentes quand ω tend vers 0, et ω très petit représente bien un temps long.

Fuchs [1996] constate que pour des polymères faiblement polymoléculaires le temps de relaxation terminal qu'il note τ_{ow} donné par la loi $\tau_{ow} = \eta_o J_e°$ (Equation 1.39) est très proche du temps τ_0 le plus long du spectre de relaxation. Ceci est rassurant et prouve bien que ces deux méthodes conduisent au même temps de relaxation «long».

Loi de Carreau

L'équation de Yasuda et Carreau [Carreau, 1986 ; Bird, 1987] appliquée à un cisaillement donne l'expression de la viscosité η sous la forme :

$$\eta = \eta_0 \, [1+ (\lambda \dot{\gamma})^a \,]^{(n-1)/a} \tag{1.40}$$

avec η_0 (T) la viscosité newtonienne, λ (T) le temps caractéristique de transition entre le régime newtonien et le régime pseudo-plastique, a un paramètre indiquant la courbure de cette transition et dépendant de la polymolécularité du matériau et n l'indice d'écoulement compris entre 0 et 1.

Les limites de la loi de Yasuda et Carreau sont les suivantes :

- Quand $\omega << 1$, η tend vers η_0. Cette viscosité limite est indépendante du taux de cisaillement. Ce paramètre basse fréquence est obtenu dans des conditions où chaque molécule s'est relaxée c'est-à-dire chaque molécule s'est déplacée dans son environnement, renouvelant ainsi entièrement sa configuration. η_0 caractérise le frottement intermoléculaire.

Dans le domaine de température où $T > T_g + 100$ (K), la viscosité newtonienne suit la loi d'Arrhenius :

$$\eta_0(T) = A \exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right) \tag{1.41}$$

avec A une constante, R la constante des gaz parfaits, T la température (K) et Ea l'énergie d'activation (J/mol).

- Quand $\omega >> 1$, η tend vers $\eta_0 . \lambda^{n-1} . \dot{\gamma}^{n-1} \sim K . \dot{\gamma}^{n-1}$. On retrouve une variation de viscosité en loi de puissance avec K la consistance. L'abscisse du point de croisement des asymptotes définies aux fréquences limites donne alors la condition $d\gamma/dt = 1/\lambda$ et permet ainsi de définir le temps de relaxation de la loi de Carreau $\lambda_{Carreau}(T)$.

Dans son étude sur un polyamide, Zanetto [2000] a montré que le temps déterminé par la loi de Carreau $\lambda_{carreau}$ est très proche du temps λ_w déterminé par l'équation 1.39. Ces deux temps représentent donc bien physiquement la même chose.

Synthèse

En conclusion de ce paragraphe, nous retiendrons que les temps $\lambda_{Carreau}$ -donné par la loi de Carreau-, λ_w -déterminé par les pentes limites à fréquences nulles de G' et G''- et τ_o -temps le plus long du spectre de relaxation- sont équivalents. Ces trois temps sont un «temps long» caractéristique de la relaxation de la chaîne sur toute sa longueur.

D'autre part, Fuchs [1996] définit un temps de relaxation plus faible par la loi : $\tau_{on} = \eta_0 / G_N°$ et constate que le rapport λ_w / τ_{on} augmente avec l'indice de polymolécularité du matériau. Fuchs explique qu'en

effet, compte tenu de la diversité des mouvements moléculaires possibles et des dimensions variées des chaînes dans les polymères polymoléculaires en particulier, il existe une distribution des temps terminaux du spectre. La caractérisation de cette distribution peut se faire par l'intermédiaire d'un «temps moyen court» $\tau_{on} = \eta_o/G_N°$ et d'un «temps moyen long» ou «temps moyen en poids» $\lambda_w=\eta_o Je°$. Le rapport de ces deux temps est une bonne indication de la largeur de distribution. Cependant il faut manipuler ces temps avec précaution en faisant attention à la signification physique qu'on leur prête. En effet, il existe une différence entre les temps défini théoriquement par le modèle de reptation et ceux qu'on mesure à partir d'essais de rhéologie. La théorie de De Gennes est valable dans un environnement fixe autour de la chaîne, ce qui revient à dire qu'il y a beaucoup d'enchevêtrements autour d'elle. Si ce n'est pas le cas, la relaxation de la chaîne devient différente. Et notamment pour un polymère polymoléculaire, les mouvements sont très complexes et toutes les chaînes ne vont pas relaxer de la même façon.

3. LE PEEK : PROPRIETES ET DEGRADATION THERMIQUE

3.1 Quelques propriétés générales du PEEK

Le polymère thermoplastique poly(aryl éther éther cétone) (PEEK) ou plus précisément poly(oxy-1,4-phénylène-oxy-1,4-phénylène-carbonyl-1,4-phénylène) est un polymère aromatique à chaîne linéaire dont la formule chimique est présentée figure 1.19 :

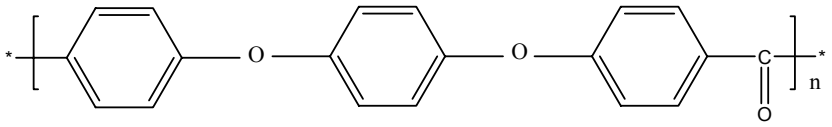


Fig. 1.19 : Structure chimique du poly(aryl éther éther cétone)

C'est un polymère thermoplastique à hautes performances qui présente un intérêt industriel indéniable, notamment parce qu'il conserve ses propriétés mécaniques dans une large gamme de température.

Ses propriétés générales, qui ont suscité l'intérêt des chercheurs et des industriels, sont les suivantes :

- Ce polymère peut être obtenu aussi bien sous forme amorphe que sous forme semi-cristalline.
- Il présente un haut point de fusion (de l'ordre de 330-340°C) ainsi qu'une température de transition vitreuse relativement élevée (de l'ordre de 145°C).
- Il est particulièrement résistant aux solvants [Beck, 1992] et n'est soluble à température ambiante que dans les acides forts tels que l'acide sulfurique concentré à 90% [Bishop, 1985] ou dans du 4-chlorophénol [Xu, 1992].
- Ses propriétés mécaniques à température ambiante sont : une contrainte à la rupture d'environ 100 MPa, un module sécant d'environ 3,5 GPa et le polymère présente un caractère fortement ductile. En effet, d'après des données du fournisseur I.C.I, la déformation à la rupture du PEEK amorphe Stabar K200 [Bas, 1994] serait de plus de 200% à température ambiante. Les modules en flexion et de cisaillement du PEEK à 23°C sont respectivement 4 GPa et 1,3 GPa. D'après le fournisseur Victrex, le PEEK conserve de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 250°C ; à cette température la contrainte à rupture est de 12MPa.

3.2 Dégradation thermique du PEEK

a) Aspects Généraux

Il existe un large consensus sur le fait que la structure du PEEK évolue lorsqu'il est porté à des températures supérieures à la température de fusion et que cette évolution est beaucoup plus rapide en présence qu'en absence d'oxygène [Hay, 1987 ; Day, 1989-a et 1990-a ; Jonas, 1991 ; Cole, 1992]. Les auteurs sont également en accord sur le fait que l'énergie d'activation apparente de la dégradation est nettement plus faible dans l'air que sous azote :

Valeurs de $E_{act.}$ sous N_2 : 200-250 $kJ.mol^{-1}$ [Moddeman, 1986 ; Day, 1989-a et 1990-a ; Cole, 1992]
Valeurs de $E_{act.}$ sous air : 80-120 $kJ.mol^{-1}$ [Prime, 1986 ; Day, 1989-a et 1990-a]

Pour un échantillon de géométrie donnée, l'oxydation tend à être contrôlée par la diffusion lorsque la température augmente car la diffusivité de O_2 a une énergie d'activation plus faible que l'oxydation [Day, 1989-a ; Jonas, 1991]. En effet, puisque l'épaisseur de couche oxydée est une fonction décroissante avec la température -conséquence du fait que la réaction d'oxydation augmente plus vite avec la température que la diffusion de O_2- un profil d'oxydation, c'est-à-dire un gradient d'oxydation dans l'échantillon, sera obtenu aux hautes températures donc une réaction contrôlée par la diffusion. D'autre part, lorsque des échantillons de géométries différentes sont comparés, l'oxydation a tendance à prédominer dans les échantillons de faible épaisseur ce qui est aussi compatible avec l'hypothèse de contrôle de la cinétique par la diffusion [Day, 1989-a ; Jonas, 1991]. L'effet de la géométrie via le contrôle par la diffusion peut expliquer certains désaccords de la littérature.

L'allure du diagramme d'Arrhenius pour la vitesse de dégradation du PEEK quelque soit le critère (en général, critère gravimétrique) est représentée figure 1.20.

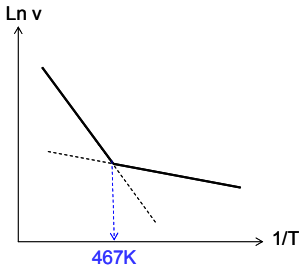
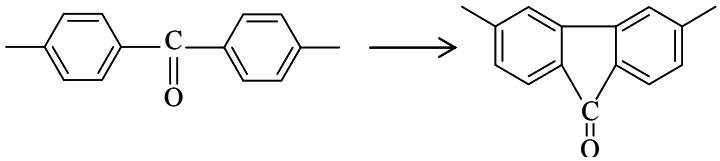


Fig. 1.20 : Diagramme d'Arrhenius pour la vitesse de dégradation du PEEK

b) Produits moléculaires de dégradation

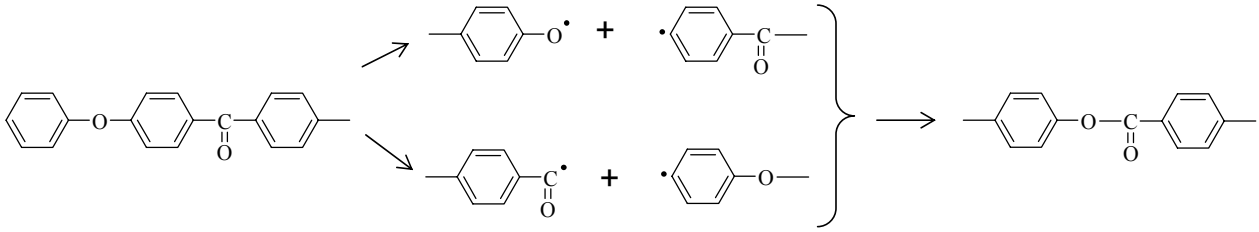
L'analyse des produits volatils fait apparaître le phénol et le benzène comme produits dominants. Ils sont accompagnés de toute une série de produits de «cracking», résultant de coupures de chaînes à une distance plus ou moins grande de l'extrémité de chaînes [Day, 1990-b ; Jonas, 1991].

L'analyse IR [Day, 1990-a ; Cole, 1992] fait apparaître la formation de carbonyles absorbant à 1711 et 1739 cm^{-1}. Les premiers pourraient être des fluorenones résultant du couplage des radicaux formés en α et α' du carbonyle :



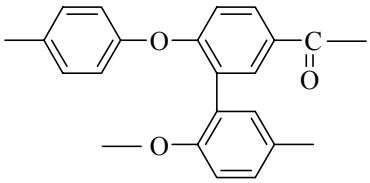
La formation de cette espèce est observée sous N_2 et sous air, son énergie d'activation apparente est 236 $kJ.mol^{-1}$.

Les seconds pourraient être des esters formés par oxydation. L'énergie d'activation apparente est 116 $kJ.mol^{-1}$. Le mécanisme supposé est le suivant :

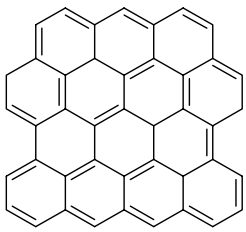


Cependant, nous ne voyons pas en quoi ce processus serait caractéristique d'un phénomène d'oxydation.

La RMN couplé à la spectroscopie en masse [Day, 1990-a] fait apparaître une diminution sélective des carbones aromatiques en α de l'éther, laissant supposer à nouveau une réticulation qui conduit au produit suivant :



Rappelons également que la pyrolyse du PEEK conduit à un résidu carboné thermostable (environ 40% massique de résidu carboné sous N_2) [Day, 1988-a]. La structure supposée du résidu est la suivante [Hay, 1987], avec défauts de structure liés aux éthers et carbonyles résiduels :



Enfin, une information importante est à noter : l'oxydation est accélérée par des traces de Cu [Velisaris, 1985 ; Prime, 1986].

c) Modifications structurales à l'échelle macromoléculaire

Il existe un large consensus sur le fait que le processus prédominant, au moins dans le domaine des basses températures (340-450°C), est une réticulation [Ma 1986-1987 ; Hay, 1987 ; Deslandes, 1989 ;

Day, 1990-a ; Jonas, 1991]. Tous les auteurs sont d'accord sur le fait que la réticulation est beaucoup plus rapide en présence qu'en absence d'oxygène.

Expérimentalement, un phénomène de réticulation ainsi que des coupures de chaînes ont été observées lors de la dégradation thermique du PEEK. Day et coll. [1990-a], sur la base de mesures de viscosité en solution, trouvent qu'il y a des coupures de chaînes ; en effet la viscosité de la fraction soluble décroît nettement.

Cependant, Jonas et Legras [1991], sur la base de mesures GPC, n'observent qu'une augmentation de M_w et surtout de M_z, indiquant que le processus de réticulation prédomine largement aux températures inférieures à 440°C. La réticulation est observée, dans l'air, à des températures aussi basses que 300°C [Hay, 1987], après 16 heures. A basse température, on peut observer la réticulation avant que des quantités de volatils significatives soient dégagées, la gravimétrie n'est donc pas un outil très pertinent pour caractériser l'évolution du PEEK lors de sa mise en œuvre.

Lorsque les volatils sont observés, ils sont composés essentiellement de phénol et de benzène, produits qui ne peuvent provenir que de coupures de chaînes. A haute température, dans le domaine où des pertes de masse importantes sont observées, on est conduit à supposer que la coupure de chaîne devient prédominante sur la réticulation. Cependant, nous n'avons pas trouvé de résultats expérimentaux sur les évolutions de masse moléculaire au dessus de 450-500°C.

d) Modifications structurales à l'échelle supramoléculaire

La conséquence principale du processus de ramification/réticulation est l'augmentation importante de viscosité à l'état fondu, ce qui se traduit par une diminution de la vitesse de cristallisation et, donc, une diminution du taux de cristallinité final. Ce processus, observé par divers auteurs [Day, 1988-b ; Lee, 1988 ; Kumar, 1986] est complexe car il peut y avoir à la fois destruction des germes cristallins (disparition de l'effet «mémoire» de la cristallisation) et diminution de la vitesse de croissance des cristaux lié à l'augmentation de la viscosité. Ces aspects ont fait l'objet d'une analyse approfondie par Jonas et Legras [1991].

e) Synthèse

La revue bibliographique ci-dessus nous conduit aux conclusions suivantes :

i) Le phénomène prédominant est la réticulation
ii) La réticulation provient probablement d'un mécanisme d'oxydation
iii) La réticulation se traduit par :
- Une augmentation de viscosité, c'est-à-dire éventuellement une diminution de la soudabilité
- Une diminution de la vitesse de cristallisation et du taux de cristallinité maximum atteignable avec pour conséquence une modification des propriétés mécaniques du polymère.

4. CRISTALLISATION

4.1 Mécanismes de cristallisation

La cristallisation d'un polymère semi-cristallin comme le PEEK se décompose en plusieurs étapes : une étape de germination au cours de laquelle les germes cristallins sont formés, puis une étape de croissance cristalline pendant laquelle les cristaux se développent à partir des germes, enfin une éventuelle étape de cristallisation secondaire pendant laquelle les entités cristallines déjà formées se perfectionnent et il pourrait même y avoir cristallisation par épitaxie sur les entités cristallines déjà formées, comme dans le cas bien connu du PP [Lovinger, 1983].

a) Morphologie de la phase cristalline du PEEK

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

Conformation des chaînes dans la maille cristalline, échelle de l'angström

La conformation des chaînes macromoléculaires du PEEK induit une structure cristalline orthorhombique [Iannelli, 1993]. Sans entrer en détail sur la conformation des chaînes dans la maille cristalline, les paramètres de cette maille sont : a = 7,73-7,88 Å, b = 5,84-5,94 Å et c = 9,86-10,06 Å où c est dans la direction des chaînes [Dawson, 1980 ; Rueda, 1983 ; Wakelyn, 1984 ; Fratini, 1986 ; Hay, 1984 et 1989]. La densité de cette phase cristalline est comprise entre 1,36 et 1,41 g/cm^3 [Dawson, 1980 ; Blundell, 1983 ; Hay, 1984 ; Velisaris, 1986 ; Wakelyn, 1987]. Ces variations s'expliquent par une évolution des paramètres cristallographiques en fonction des conditions de cristallisation. Notons que la densité de la phase amorphe est de 1,26 g/cm^3 [Hay, 1984 ; Cebe, 1986 ; Velisaris, 1986].

Les lamelles cristallines, échelle du nanomètre

Les cristallites peuvent être classées selon trois catégories : les micelles à frange, les cristallites à chaînes repliées et les lamelles à chaînes étendues. Dans le cas du PEEK, les lamelles sont à chaînes repliées quelque soit le mode de cristallisation [Waddon, 1987 et 1992]. L'axe de croissance des lamelles est l'axe b [Lovinger, 1985 ; Waddon, 1987] et l'axe c semble être normal au plan des lamelles [Lovinger, 1986]. La technique de diffraction des rayons X aux petits angles a montré que l'épaisseur des lamelles est comprise entre 2 nm et 6 nm ; par contre les relations entre l'épaisseur des lamelles et les conditions de cristallisation ne semble pas bien établies [Blundell, 1983 ; Wang, 1992].

Morphologie cristalline, échelle du micron

La morphologie du cristal sous forme de sphérolites, gerbes ou shish-kebabs résulte de l'organisation des lamelles.

Une étude du PEEK réalisé par Basset et coll. [1988] en microscopie électronique a confirmé que, comme pour d'autres thermoplastiques semi-cristallins, les sphérolites sont des structures lamellaires qui croissent de façon radiale à partir d'un point de départ (Figure 1.21). Le point de départ peut être un germe du polymère lui-même ou un agent externe tel qu'une impureté, un agent nucléant, une particule de charge ou une surface externe. A l'intérieur d'une sphérolite, l'espace interlamellaire est

formé de la fraction de polymère qui n'arrive pas à cristalliser (phase amorphe) et parfois de lamelles cristallisées par épitaxie pendant la cristallisation secondaire.

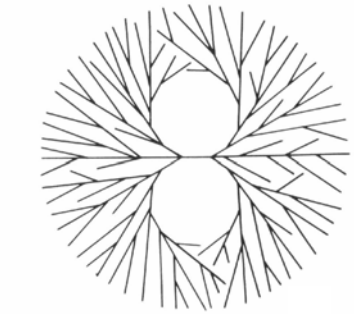


Fig. 1.21.a : Représentation schématique d'un sphérolite

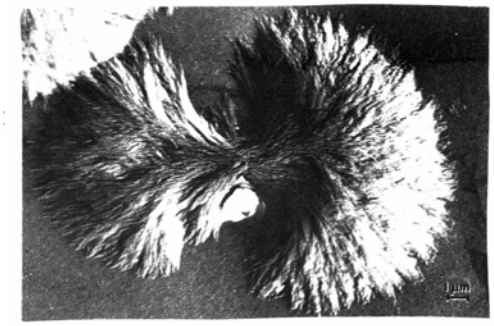


Fig. 1.21.b : Vue d'un sphérolite de PA66

Dans le PEEK, les principales unités morphologiques sont des sphérolites qui ont été mises en évidence par microscopie électronique à transmission [Kumar, 1986 ; Waddon, 1992 ; Lovinger, 1992] et à balayage [Olley, 1986 ; Zhang, 1993] et par microscopie en lumière polarisée [Kumar, 1986 ; Olley, 1986 ; Waddon, 1987 ; Bassett, 1988 ; Marand, 1992 ; Zhang, 1992-1993 ; Jonas, 1993] quelque soit la température de cristallisation. La taille de ces sphérolites serait comprise entre 1 et 10 microns [Blundell, 1985-b].

D'après des études sur d'autres polymères cristallins, il a été montré que c'est la structure interne dans les sphérolites plutôt que la superstructure de l'organisation des sphérolites qui jouerait un rôle important sur les propriétés mécaniques du matériau [Blundell, 1985-a].

L'effet de la déformation ou des forts gradients thermiques n'a pas été étudié en détail comme pour d'autres polymères. On peut simplement dire que dans ce cas le nombre de germes est fortement accru et que la déformation va générer une orientation des lamelles cristallines.

b) Température de fusion thermodynamique

Tout système thermodynamique tend toujours à évoluer vers un état dans lequel son enthalpie libre G sera minimale. Soit $T_m°$ la température de fusion à laquelle les courbes $G_{solide}(T)$ et $G_{liquide}(T)$ se croisent (figure 1.22). En dessous de cette température, c'est l'état solide qui est le plus stable, alors qu'au dessus de $T_m°$, c'est l'état liquide qui présente l'enthalpie libre minimale. Ces considérations sont générales et valables pour tous les corps, mais les polymères qui présentent en plus la particularité de cristalliser en lamelles de petites tailles ont un comportement particulier. Du fait de ces dimensions réduites, le rapport surface/volume est fortement augmenté, et l'enthalpie libre, énergie volumique, ne suffit plus pour décrire correctement la cristallisation. Les énergies de surface doivent donc être prises en compte pour décrire la thermodynamique du système.

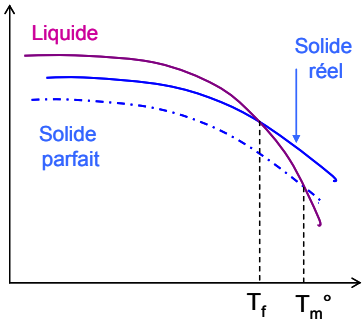


Fig. 1.22 : Température de fusion et température de fusion thermodynamique

Du fait de la faible épaisseur des lamelles cristallines, les polymères cristallins présentent un point de fusion T_f inférieur à $T_m°$ (figure 1.22) [Hoffman, 1962]. Dans le cas des polymères, $T_m°$ est la température de fusion thermodynamique qui représente la température de fusion d'un cristal hypothétique d'épaisseur infinie. On appelle surfusion ΔT l'écart entre $T_m°$ et la température considérée ($\Delta T = T_m° - T$).

Relation de Gibbs-Thomson

La relation de Gibbs-Thomson considère la fusion à l'équilibre de lamelles cristallines de faible épaisseur. Elle permet d'obtenir la température de fusion thermodynamique en traçant la température de fusion du polymère en fonction de l'inverse de l'épaisseur des lamelles. Cette dernière peut être obtenue par diffraction des rayons X aux petits angles. Cette relation s'écrit :

$$T_f = T_m^{\circ}\left(1 - \frac{\sigma_e}{l\rho_C \Delta h_f}\right) \tag{1.42}$$

où σ_e est l'enthalpie libre de surface du cristal (surface de repliements) par unité de surface, l est l'épaisseur des lamelles, ρ_C est la masse volumique du cristal et Δh_f est l'enthalpie de fusion du cristal.

Relation d'hoffman- Weeks

La méthode d'Hoffman–Weeks pour la détermination de $T_m°$ est basée sur la mesure de la température de fusion T_f d'échantillons polymères cristallisés à différentes températures T_C [Hoffman, 1962]. Notons que cette détermination n'est pas toujours sans difficulté. Lorsque la température de cristallisation T_C imposée est élevée, il peut y avoir épaississement des lamelles et la température de fusion des lamelles T_f n'est plus liée à T_C. D'autre part, pour les faibles températures de cristallisation, le processus de cristallisation peut commencer pendant le refroidissement. Les points expérimentaux $T_f = f(T_c)$ ne sont donc pas toujours bien alignés. Cependant, la température de fusion à l'équilibre $T_m°$ a été définie expérimentalement pour le PEEK par l'intersection des courbes $T_f = f(T_c)$ et $T_f = T_c$. Ainsi $T_m° = 390 \pm 5°C$ selon les auteurs [Blundell, 1983 ; Lee, 1987 ; Choe, 1989].

c) Germination

Germination homogène / hétérogène

A des températures inférieures à $T_m°$, la phase solide est la plus stable. Cependant, en raison de la contribution non négligeable des énergies de surface, la création d'un germe ne se produit pas systématiquement. En effet, l'enthalpie libre d'une entité cristalline se décompose en un terme volumique (favorable à la phase solide), et un terme surfacique (défavorable à la création d'interface solide/liquide). Pour qu'un germe cristallin perdure, il faut qu'en croissant son énergie libre diminue c'est-à-dire que le terme volumique soit dominant sur le terme surfacique. C'est le cas lorsque le germe est d'une taille supérieure à une taille critique. Dans le fondu, la germination est homogène si le germe cristallin est constitué du polymère lui même, et elle est hétérogène si le cristal croît à la surface d'un corps étranger.

Influence de la température de fusion et du temps de maintien sur la phase cristalline

$T_m°$ représente un équilibre entre un cristal parfait et l'état fondu, donc, si la température T_m à laquelle on fond le polymère avant de le refroidir n'est pas suffisamment haute, quelques «germes cristallins» persisteront. Ces germes persistants activeront ensuite la germination pendant le refroidissement et accélèreront le processus de cristallisation. L'origine exacte des sites de germination reste encore incertaine. Certains auteurs parlent de «reliquats» de cristaux antérieurs non fondus ou de cristaux de hauts poids moléculaires résiduels [Wunderlich, 1976]. D'autres pensent que de petits cristaux cloîtrés dans les fissures ou les cavités de particules étrangères peuvent survivre à des températures plus importantes que la température de fusion [Turnbull, 1950]. Enfin, certains auteurs évoquent une organisation locale des chaînes qui demeure à une température supérieure à la température de fusion [Lee, 1988 ; Franbourg, 1990-b ; Rault, 1990 ; Wunderlich, 1990 ; Jonas, 1991] ou encore des régions relativement orientées dans un polymère fondu qui peuvent agir comme des sites de germination [Morgan, 1954 ; Binsbergen, 1977]. En effet, il a été montré que le PEEK garde un certain ordre local à 380°C [Nguyen, 1985]. Ainsi, la présence de tels germes primaires diminue la barrière d'énergie libre de cristallisation et augmente la vitesse de cristallisation.

Avant une solidification, une étude sur le PEEK [Franbourg, 1990-b] a montré que lorsqu'il est porté à une température T_m supérieure à T_f, le nombre de germes diminue avec l'augmentation soit de cette température soit du temps de maintien à cette température et la cinétique de cristallisation change. Ainsi, que ce soit pour une cristallisation isotherme ou anisotherme, si T_m diminue alors la cristallisation sera globalement accélérée. Pour le grade G450 de PEEK par exemple, la température de cristallisation Tc diminue lorsque T_m augmente, et ce pour des valeurs de T_m inférieures à 385°C. Au delà, Tc est constante quelque soit T_m . En effet, il a été montré que le nombre de germes cristallins par unité de volume N décroît exponentiellement quand la température de fusion augmente [Choe, 1989]. Le processus de cristallisation du PEEK depuis le fondu est donc très sensible à la température de chauffe et la température de fusion à l'équilibre thermodynamique $T_m°$ semble être un paramètre important. D'autre part la taille des entités cristallines du PEEK sera influencée par la température de chauffe si elle est inférieure à $T_m°$; globalement si T_m est faible on obtiendra beaucoup de petits sphérolites [Cebe, 1986].

Si on veut étudier la cinétique de cristallisation du PEEK ou de l'APC-2, il est donc nécessaire de choisir une température de fusion suffisamment haute pour fondre tous les reliquats de cristaux. Sinon, le processus de cristallisation serait accéléré et les résultats seraient dépendants de l'histoire thermique. Fondre l'APC-2 à 380°C pendant deux minutes ne semble pas suffisant pour effacer l'histoire thermique [Blundell, 1985-b]. Il est alors préconisé d'attendre plusieurs minutes à 400°C [Blundell, 1985 -b ; Cebe, 1986 ; Bas, 1995], ceci est un bon compromis entre le phénomène d' «auto-germination» et le phénomène de dégradation qui risque d'intervenir si le polymère est trop chauffé.

Influence des fibres de carbone sur la cristallisation du PEEK

On pressent que la présence de fibres de carbone dans le PEEK crée des surfaces supplémentaires pour la germination et peut influencer l'équilibre entre les phases cristallines et non cristallines du polymère et ainsi modifier la cinétique de cristallisation. Ainsi, il est montré qu'à histoire thermique équivalente, les échantillons de PEEK avec des fibres de carbone ont une densité de germination supérieure à celle d'un PEEK pur [Lee, 1986]. Dans l'APC-2 il existe donc deux types de sites qui jouent un rôle dans le processus de croissance cristalline : les germes de la matrice PEEK et la surface des fibres de carbone.

La technique de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) permet d'étudier de façon détaillée la cristallisation de la matrice PEEK dans l'APC-2 [Blundell, 1985-a]. Quand on refroidit

l'APC-2 a une vitesse plus rapide que 10°C /min, ou quand on recuit le composite, cette technique montre que les cristallites du PEEK sont aléatoirement orientées. On obtient alors une croissance tridimensionnelle de sphérolites qui n'a pas été altérée de façon significative par la présence des fibres de carbone. Par contre, après un refroidissement lent, la croissance est influencée de façon significative par les fibres ; il existe ainsi un biais préférentiel dans l'orientation du cristal de façon perpendiculaire à la direction des fibres. Cela est certainement une conséquence des sites de nucléation situés sur, ou proches de, la surface des fibres. Des figures de pôle montrent alors une croissance du cristal qui apparaît préférentiellement à angle droit par rapport à l'axe des fibres. La tendance d'une orientation privilégiée pour le composite refroidit lentement est probablement due à la réduction de la densité de germination dans la matrice lorsque le processus de cristallisation apparaît à de plus hautes températures. Le processus de cristallisation peut être en effet vu comme une compétition entre la croissance des sphérolites de façon aléatoire à partir de germes de la matrice (croissance privilégiée à basses températures pour lesquelles la germination de la matrice est importante) et la croissante des structure qui émergent de sites de surface. Une étude utilisant la microscopie polarisée comme technique a également confirmé qu'il existe deux mécanismes distincts de cristallisation du PEEK dans l'APC-2 [Velisaris, 1986]. Un cliché typique d'une croissance sphérolitique émergeant de la matrice est obtenu ainsi qu'un cliché caractéristique de la croissance transcristalline émergeant des fibres de carbone.

On peut se demander si la présence de ces régions transcristallines influence l'adhésion fibres/matrices, propriété très importante car l'APC-2 est utilisé comme matériau composite de structure. Des essais de traction dans la direction transverse aux fibres ont été réalisés sur des éprouvettes d'APC-2 soumises à différents cycles de cristallisation [Lee, 1986]. On sait que pour un temps de maintien long dans l'état fondu, le nombre de sphérolites formées dans la matrice pendant le refroidissement est relativement faible et ainsi une région transcristalline prononcée est obtenue. Ainsi, il a été montré une nette amélioration des propriétés mécaniques dans la direction transverse (contrainte et déformation à rupture). Les surfaces de fracture correspondantes montrent aussi une meilleure adhésion fibres/matrice ; un lien interfacial fort est ainsi développé par la cristallisation sur les surfaces de fibres de carbone.

d) Croissance cristalline

Une fois le germe créé, la croissance du cristal se fait par dépôts successifs de portions de chaînes macromoléculaires sur le front de croissance cristallin [Monasse, 1990 ; Hoffman, 1997].

Modèle de Hoffman et Lauritzen

La théorie de Hoffman et Lauritzen décrit la croissance des cristaux à l'echelle microscopique.

La vitesse de croissance des lamelles cristallines est donnée par :

$$G_1 \propto \exp\left(\frac{-K_g}{T(T_m^{\circ} - T)}\right) \tag{1.43}$$

avec K_g une constante qui dépend du régime de croissance et qui est fonction de l'énergie de surface libre du cristal ainsi que de l'enthalpie de fusion du cristal parfait. Le terme $G_1(T)$ est relatif à la force motrice de cristallisation. En dessous de la température de fusion, l'enthalpie libre du cristal est plus

faible que l'enthalpie libre du fondu et le polymère tend à cristalliser. Plus la température diminue et plus cette différence d'enthalpie libre entre le cristal et le fondu représentée par G_1 augmente.

La vitesse de croissance globale des lamelles cristallines est également gouvernée par le transport des chaînes macromoléculaires. En effet, pour qu'une portion de chaîne puisse se déposer sur le front cristallin, il faut que la chaîne entière se déplace par diffusion dans le fondu jusqu'à la surface de la lamelle. La vitesse d'extraction par diffusion d'une chaîne dans le fondu à la température T est donnée par :

$$G_2 \propto \exp\left(\frac{-\Delta G_t}{RT}\right) \tag{1.44}$$

où ΔG_t est l'énergie d'activation gouvernant le transport des chaînes macromoléculaires vers la surface du cristal et R la constante des gaz parfaits. Le terme $G_2(T)$ est lui un facteur de «retard» qui traduit la réduction de la mobilité des chaînes moléculaires lorsque la température diminue.

Il existe plusieurs expressions pour ΔG_t. La plus couramment utilisée est une loi semi-empirique :

$$\Delta G_t = \frac{U^* T}{T - T_\infty} \tag{1.45}$$

avec U* l'énergie d'activation relative aux mouvements macromoléculaires dans le fondu; c'est une constante du matériau mais qui est généralement fixée à 6300 J/mol. T_∞ est la température hypothétique à laquelle tous les mouvements moléculaires sont figés; elle dépend aussi du polymère et on trouve le plus souvent $T_\infty = T_g - 30°C$.

Une seconde expression de ΔG_t se base sur le modèle de Williams, Landel et Ferry. Enfin, une expression de type Arrhénius donne cette énergie d'activation en fonction de l'énergie d'activation de reptation Q_D [Bustos, 2002].

Il y a alors compétition entre ces deux phénomènes antagonistes et ainsi, la vitesse globale de croissance des lamelles cristallines s'écrit :

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(\frac{-K_g}{T\Delta T}\right) \tag{1.46}$$

La première exponentielle correspond au terme de diffusion des chaînes macromoléculaires au sein du fondu. Cette diffusion, nécessaire pour qu'une chaîne puisse venir se déposer à la surface d'une lamelle cristalline en croissance, est favorisée à faible surfusion. La seconde exponentielle correspond au dépôt des germes secondaires et tertiaires à la surface de la lamelle en croissance. Ces dépôts sont favorisés à faible température. La courbe de G en fonction de la température est donc une courbe en cloche. A faible surfusion, la croissance des lamelles est très lente parce que le dépôt des germes à leurs surfaces est thermodynamiquement défavorisé, à forte surfusion parce que la diffusion des macromolécules dans le fondu est freinée.

Dans la littérature, le modèle de Hoffmann et Lauritzen a déjà été utilisé, parfois sous des formes parfois un peu différentes, pour exprimer la vitesse de croissance radiale du PEEK [Cebe, 1986 ; Choe, 1989]. Les valeurs suivantes des constantes ont été données : U* = 8300 J/mol et $K_g = 660K^2$, alors que des travaux antérieurs donnaient $K_g = 590K^2$ pour le PEEK [Blundell, 1983]. Très

récemment, grâce à une technique de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) une valeur de $Kg = 6{,}8.10^5\ K^2$ a été déterminée pour le PEEK, pour un régime de croissance pour lequel de multiples germination apparaissent à la surface du cristal c'est-à-dire plutôt à des températures faibles [Jenkins, 2003].

Notons que dans l'équation de Hoffman et Lauritzen, un facteur de correction peut être ajouté pour prend en compte la variation de chaleur latente de fusion qui apparaît lorsque la température du cristal diminue [Jenkins,2003].

Cristallisation secondaire

Le processus de cristallisation primaire se termine lorsque les sphérolites empiètent les uns dans les autres de façon à ce que toute la matrice soit incluse à l'intérieur des limites des sphérolites. La cristallisation dite «secondaire» est une cristallisation annexe qui obéit à un type de croissance différent. Elle peut être de deux types : soit une cristallisation des macromolécules amorphes, soit une perfection des cristaux des molécules initialement pauvrement cristallines. Généralement, la cristallisation secondaire est un mélange de ces deux processus. Ce sont souvent les portions de chaînes macromoléculaires moins parfaites (portions porteuses de branchements ou de terminaisons) qui sont incluses dans cette cristallisation secondaire. Les lamelles issues de la cristallisation primaire servent de germe pour la cristallisation secondaire. L'orientation de ces deux types de lamelles peut donc être différente. La cristallisation secondaire peut en théorie débuter aussitôt que les lamelles primaires sont créées mais, du fait de la relative lenteur de cette cristallisation secondaire, cette dernière ne se manifeste en général que lorsque les superstructures sont déjà presque ou entièrement terminées.

4.2 Cinétique de cristallisation

a) Les modèles globaux

Les théories cinétiques dites globales permettent de décrire l'évolution de la fraction de polymère transformé en entités semi-cristallines en fonction du temps dans le cas des cristallisations isothermes, et en fonction de la température dans le cas des cristallisations anisothermes.

Ces théories supposent que les germes potentiels sont répartis uniformément dans le volume de l'échantillon qui est lui même considéré constant. De plus, les germes potentiels ne peuvent disparaître que par activation ou absorption par une entité semi-cristalline en croissance. Enfin, la géométrie des entités cristallines est imposée : sphères dans un échantillon à 3 dimensions, disques dans un échantillon plan ou à trois dimensions, et bâtonnets dans un échantillon linéaire, plan ou a trois dimensions. Ces théories permettent de calculer le volume de l'échantillon transformé, le taux de transformation α est le rapport entre le volume transformé et le volume total de l'échantillon. Il s'écrit :

$$\alpha = 1 - \exp[-E(t)] \qquad (1.47)$$

où E(t) est le nombre moyen d'entités semi-cristallines ayant atteint un point quelconque du volume entre les instants 0 et t.

A la fin de la cristallisation, α atteint la valeur de 1 alors que l'échantillon est semi-cristallin. Le taux de cristallinité absolu est obtenu en multipliant α par le taux de cristallinité maximal X_∞ (de l'ordre de 40 % dans le cas du PEEK) :

$$X_C(t,T) = X_\infty . \alpha(t,T) \tag{1.48}$$

Cas isotherme : théorie d'Avrami-Evans

La théorie d'Avrami-Evans décrit les cristallisations isothermes [Avrami, 1939-1940-1941 ; Evans 1945]. En plus des hypothèses communes à toutes les théories cinétiques «globales», la théorie d'Avrami-Evans fait l'hypothèse supplémentaire que la fréquence d'activation des germes q et la vitesse de croissance des entités semi-cristallines G sont constantes.

Deux cas extrêmes de germination peuvent être distingués. La germination instantanée pour laquelle on peut considérer que q est très élevée et que tous les germes commencent à grossir dès l'instant initial. Et la germination sporadique pour laquelle q est faible et les germes commencent à grossir tout au long de la cristallisation.

D'une façon générale, le taux de transformation volumique s'écrit sous la forme :

$$\alpha\ (t) = 1- \exp\ [-K_{avrami}\ (T).t^n\ ] \tag{1.49}$$

où n est l'exposant d'Avrami qui dépend des caractéristiques géométriques de la croissance et K_{avrami} est la constante d'Avrami qui dépend de façon complexe de la température, de la géométrie et de la concentration des germes. Ces deux constantes dépendent aussi du type de germination.

Les tableaux 1.1 et 1.2 récapitulent les valeurs de l'exposant d'Avrami n et de la constante d'Avrami K_{avrami} dans les deux cas limites de germination pour une croissance tri- ou bidimensionnelle.

Tab.1.1 : Exposant d'Avrami n

	Germination instantanée	Germination sporadique
3 dimensions (sphérolites)	3	4
2 dimensions (disques)	2	3

Tab.1.2 : Constante d'Avrami K_{avrami} (T)

	Germination instantanée	Germination sporadique
3 dimensions (sphérolites)	$\frac{4\Pi N_0 G^3}{3}$	$\frac{q\Pi N_0 G^3}{3}$
2 dimensions (disques)	$\Pi N_0 G^2$	$\frac{q\Pi N_0 G^2}{3}$

Dans la pratique, les valeurs de n obtenues sont rarement entières. En fait il existe de nombreuses raisons de ne pas obtenir les valeurs prévues par la théorie puisque les hypothèses de cette dernière ne sont pas toujours strictement vérifiées :

- la germination est le plus souvent intermédiaire entre sporadique et instantanée. Il peut également y avoir un temps d'induction pendant lequel aucun germe n'est activé.
- La répartition uniforme des germes potentiels n'est pas toujours vérifiée (cristallisation hétérogène). Les germes peuvent apparaître préférentiellement à la surface de charges, ou en

contact avec un métal ou du verre. S'il existe un gradient thermique dans l'échantillon, la répartition des germes ne sera pas non plus homogène.

- La vitesse de croissance des entités semi-cristalline n'est pas constante jusqu'à la fin de la cristallisation. En effet au cours de celle-ci, les défauts présents le long de la chaîne macromoléculaire sont rejetés dans le fondu puisqu'ils ne permettent pas aux segments de chaîne qui les portent de faire partie du cristal. La phase fondue s'enrichit donc en défauts, et en fin de cristallisation, la vitesse de croissance des entités semi-cristallines peut diminuer.
- Le modèle d'Avrami-Evans suppose que dans le volume transformé, la cristallisation du polymère est terminée. En réalité, les parties amorphes situées entre les lamelles cristallines peuvent cristalliser à leur tour. C'est le phénomène de cristallisation secondaire qui n'est pas pris ici en compte dans le calcul de volume transformé.

PEEK & Loi d'Avrami

Si le mécanisme de cristallisation suit bien la loi d'Avrami (Equation 1.49), en traçant ln[-ln(1-α)] en fonction de ln(t) on doit obtenir, pour chaque température, des droites de pentes n et d'ordonnée à l'origine K_{avrami} (T).

De nombreux auteurs qui ont étudié la cristallisation isotherme du PEEK s'accordent pour dire que ces courbes présentent deux portions linéaires [Wunderlich, 1976 ; Cebe, 1986 ; Day, 1988 ; Franbourg, 1990-b]. Ce changement de pente dans la représentation d'Avrami est considéré comme un effet de la cristallisation secondaire qui débuterait dans le cas du PEEK pour un taux de cristallinité relatif d'environ 45% [Franbourg, 1990-b ; Cebe, 1986]. Que ce soit depuis le PEEK amorphe à l'état vitreux ou le fondu, les valeurs de n sont centrées autour de 3 [Cebe, 1986 ; Bas, 1995]. Ceci signifie, que sur toute la large gamme de température, le processus de germination est spontané et la croissance du cristal est sphérolitique [Morgan, 1954]. De façon plus précise, une étude réalisée avec du PEEK pur [Bas, 1995] donne des valeurs de n depuis le fondu comprises entre 2,3 et 2,7 et depuis le solide des valeurs de n comprises entre 2,7 et 3,1. On constate alors une légère différence des mécanismes de cristallisation depuis le solide ou depuis le fondu. Selon cette étude, en considérant que la constante de vitesse d'Avrami varie selon la loi d'Arrhenius, les valeurs d'énergie d'activation calculées sont alors E_a=2500 kJ/mol depuis le fondu et E_a=1700kJ/mol depuis le solide.

Il est important de remarquer que l'équation d'Avrami ignore les grandes différences de taux de cristallinité maximum obtenu à des temps très longs entre les cristallisations isothermes à basses et à hautes températures. En effet le taux de cristallinité final du PEEK est moins grand depuis le solide que depuis le fondu [Cebe, 1986 ; Bas, 1994]. Notons d'autre part que la littérature donne des valeurs de constantes d'Avrami K_{avrami}(T) mais ces données sont difficilement comparables d'une étude à l'autre car, avec la représentation d'Avrami, une toute petite variation de la pente n provoque une grande variation de la constante K_{avrami} (T).

L'effet du maintien à une température T_m dans le fondu sur les paramètres de la loi d'Avrami a été étudié sur du PEEK pur [Franbourg, 1990-b]. Il est montré que si n est indépendant de la température de cristallisation sur une certaine gamme de température, il dépend de la température de fusion : n=3,3 pour T_m = 410°C et n=3 pour T_m = 365°C. Ces résultats sont cohérents avec les explications données précédemment, à savoir une germination spontanée pour une faible température T_m et une germination plus sporadique pour une température T_m élevée, pour laquelle les germes cristallins sont détruits.

Il a été vérifié selon le traitement d'Avrami que la présence des fibres de carbone modifie la cristallisation du PEEK ; les constantes de vitesses sont plus élevées pour l'APC-2 que pour le PEEK

pur [Velisaris, 1986]. Les valeurs d'indice d'Avrami n sont comprises entre 3 et 3,5 selon les températures [Blundell, 1985-b].

Cas des refroidissements à vitesse constante : théorie d'Ozawa

La théorie d'Ozawa décrit les cristallisations où la vitesse de refroidissement est constante [Ozawa, 1971]. Puisque la température varie, la vitesse de croissance G des entités cristallines, ainsi que la fréquence d'activation q ne peuvent plus être considérés comme constantes. Par contre, la théorie d'Ozawa fait l'hypothèse que G et q varient de la même façon avec la température. C'est l'hypothèse isocinétique qui se traduit par l'équation :

$$G / q = \text{constante} \tag{1.50}$$

Dans le cas général, le modèle d'Ozawa s'écrit :

$$\alpha\ (T) = 1 - \exp\left(-\frac{k_{ozawa}}{\Phi^n}\right) \tag{1.51}$$

où k_{ozawa} est la constante de vitesse d'Ozawa et Φ la vitesse de refroidissement.

Notons que, comme pour la théorie d'Avrami, les hypothèses de la théorie d'Ozawa ne sont pas toujours vérifiées expérimentalement. Ozawa considère aussi que le taux de cristallisation du polymère est maximal en fin d'expérience quelque soit la vitesse de refroidissement. Or, ceci n'est pas vrai à des vitesses de refroidissement très élevées. Si on effectue par exemple une trempe en plongeant un polymère dans l'eau froide, on obtiendra un matériau quasiment amorphe.

PEEK & Loi d'Ozawa

Si le modèle d'Ozawa décrivait correctement le processus de cristallisation alors le tracé de ln[-ln(1-α)] en fonction de log(Φ) devrait être une série de lignes parallèles de pente n et d'ordonnée à l'origine k_{ozawa} (T). Cependant, d'après plusieurs études réalisées avec du PEEK, ce tracé semble donner des courbes plutôt que des droites [Eder, 1983 ; Addonizion, 1987 ; Franbourg, 1990-b]. Comme dans le cas isotherme, cet effet est souvent attribué à un processus secondaire plus lent non décrit par la théorie d'Ozawa.

On peut cependant aussi se demander si l'hypothèse d'une fonction de chauffe constante tout au long du processus est valide, c'est-à-dire si à une température donnée, il est réaliste que k_{ozawa} soit constante quelque soit l'avancement de la cristallisation [Cebe, 1986]. Certains auteurs renoncent alors à déterminer les constantes du modèle d'Ozawa pour le PEEK [Cebe, 1986] alors que d'autres donnent une valeur de n pour le PEEK pur dans la première partie de la cristallisation ($\alpha<50\%$) de 3,8 [Franbourg, 1990-b]. Les valeurs de n semblent donc plus élevées que pour une cristallisation isotherme.

Enfin, on note à nouveau que n augmente avec la température de maintien dans le fondu [Franbourg, 1990-b].

Le modèle d'Ozawa ne tient pas compte non plus de la variation du taux de cristallinité final du matériau en fonction de la vitesse de refroidissement, pourtant il a été constaté à plusieurs reprises que celui-ci chute lorsque la vitesse de refroidissement est élevée [Blundell, 1985-a et b ; Velisaris, 1986]. La diffraction aux grands angles a été utilisée [Blundell, 1985-a] pour étudier l'influence de la vitesse

de refroidissement de l'APC-2 sur son taux de cristallinité final. Pour une large plage de vitesse de refroidissement comprises entre 10 et 600°C/min, le taux de cristallinité final se situe entre 25 et 35% et il augmente relativement lentement quand la vitesse de refroidissement diminue. Par contre, lorsque la plaque d'APC-2 est refroidie au delà de 2000°C/min, les clichés montrent que le matériau obtenu est amorphe [Blundell, 1985-a et b ; Velisaris, 1986]. Après avoir étudié la cristallisation du PEEK à des vitesses de refroidissement allant jusqu'à 160°C/min puis extrapolé leur modèle à des vitesses de refroidissement bien plus élevées, Blundell et Osborn [Blundell, 1985-b] préconisent de rester à des vitesses de refroidissement inférieures à 700°C/min si on veut que le taux de cristallinité soit uniforme dans toute la matrice. Au delà de cette vitesse, le taux de cristallinité final chutera [Velisaris, 1986], il restera des régions non cristallisées dans le polymère, les sphérolites n'auront pas terminé leur croissance lorsque la température atteindra la T_g (145°C).

Théorie de Nakamura

La théorie de Nakamura décrit les cristallisations pour lesquelles le refroidissement est quelconque [Nakamura, 1972 et 1973]. Son expression est générale (Equation 1.52) et permet de modéliser des refroidissements complexes.

$$\alpha = 1 - \exp\left[-\left(\int_0^t \kappa_{Nakamura}(T)dt \right)^n \right] \tag{1.52}$$

$K_{Nakamura}$ est la fonction de Nakamura qui dépend de la température et du temps et n est le coefficient d'Avrami.

Liens mathématiques

Les théories cinétiques présentées ci-dessus (Avrami, Ozawa et Nakamura) ont les mêmes racines. Elles calculent le nombre moyen d'entités semi-cristallines ayant atteint un point quelconque M de l'échantillon au temps t. Il existe donc des liens mathématiques entre elles qui prennent en compte l'évolution de la température spécifique à chacune d'elle [Hieber, 1995].

Avrami-Ozawa :

$$K_{avrami} = \left[-\frac{d(k_{ozawa}{}^{1/n}(T))}{dT} \right]^n \tag{1.53}$$

$$k_{ozawa} = \left[\int_T^{T_i} K_{avrami}{}^{1/n}(T')dT' \right]^n \tag{1.54}$$

Avrami-Nakamura :

$$\kappa_{nakamura} = \mathrm{K}_{\mathrm{avrami}}{}^{1/\mathrm{n}} \tag{1.55}$$

Notons que les formes différentielles des expressions d'Avrami et de Nakamura sont équivalentes; en effet, en différentiant les équations 1.49 et 1.52 on obtient respectivement :

$$\frac{d\alpha}{dt} = n\,(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}\ \ K_{avrami}(T)^{1/n} = n\,(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}\kappa_{nakamura}(T) \qquad (1.56)$$

Il est donc possible d'identifier une cinétique de cristallisation en conditions statiques, par le suivi de cristallisations isothermes ou de cristallisations à des vitesses de refroidissement constantes en DSC, et de définir un modèle valable quelque soit le mode de refroidissement imposé au matériau.

b) Cristallisation secondaire & autres modèles

Les théories «globales» ne prenant pas en compte la cristallisation secondaire, les cinétiques de cristallisation prédites peuvent fortement diverger de la réalité sur les derniers instants de la cristallisation. La plupart des nouveaux modèles se proposent alors d'introduire une fonction de correction qui permet la description de cette cristallisation secondaire. Seule la forme de ces fonctions diffère dans les 4 modèles suivants :

Hillier [1965] exprime le taux de cristallinité globale du matériau comme une somme de deux fonctions. Il considère que le matériau cristallise dans un premier temps selon un mécanisme de type Avrami avant de compléter sa cristallisation ou de «recristalliser» selon un second mécanisme de type Avrami. La première expression est une fonction classique d'Avrami alors que la seconde est un produit de convolution de la même fonction d'Avrami par une exponentielle décroissante. Ce modèle permet bien d'expliquer les valeurs fractionnaires de n mais l'ajustement de ce modèle de Hillier à des données expérimentales est plus rare.

Velisaris et Seferis [Velisaris, 1965] décrivent aussi le processus global de cristallisation comme deux fonctions d'Avrami successives ou en parallèle. Les paramètres de la première fonction d'Avrami sont obtenus classiquement alors que la seconde fonction est ajustée aux valeurs expérimentales. Ce type de modèle a été utilisé pour décrire le comportement global du PEEK [Velisaris, 1986] avec deux indices d'Avrami n différents.

Hinrichs et coll. [1990] basent leur modèle sur la notion de cristallinité locale $\alpha_L(t)$. Chaque point à l'intérieur d'un sphérolite a un taux de cristallinité qui dépend du temps depuis lequel il a été atteint par le front de cristallisation. L'augmentation du taux de cristallinité à l'intérieur des sphérolites est alors couvert par ce nouveau modèle : la cristallinité en un point M atteint par un germe en croissance ne varie pas instantanément de 0 à sa une valeur finale (comme dans Avrami) mais croît progressivement avec le temps.

Tobin [1974-1976-1977] propose une théorie cinétique de transition de phase avec empiètement des sites de croissance. Ce modèle semble s'accorder avec les constatations expérimentales : il propose une équation du taux de cristallinité relatif α qui est semblable à celle d'Avrami à des temps courts (c'est-à-dire α faible) puis qui tend vers 1 moins vite que l'équation d'Avrami à des temps longs.

Enfin, d'autres modèles résultent de la combinaison ou de la modification de ces modèles. C'est le cas du modèle de Cruz-Pinto et coll. [1994] qui a été appliqué au PEEK.

Notons que le grand nombre de paramètres ajustables permettent effectivement de bien ajuster ces modèles à des cinétiques de cristallisations très particulières ; cependant ces modèles doivent être utilisés avec beaucoup de précaution et souvent il est nécessaire de les coupler à des études poussées de la morphologie du matériau si l'on veut qu'ils soient cohérents avec la réalité physique.

CHAPITRE 2

SOUDAGE EN CONTINU D'UN CARBONE/PEEK ; ESSAIS ET MESURES

1. LE MATERIAU COMPOSITE APC-2

Le matériau composite carbone/PEEK choisi pour notre étude est l'APC-2 (Aromatic Polymer Composite) délivré par Cytex®. Il se présente sous forme de plis pré-imprégnés unidirectionnels de largeur 25,4 mm (1 inch). L'épaisseur du pli vierge est 0,18 mm ; l'expérience a montré qu'après consolidation elle est en moyenne de 0,16 mm. Ce matériau composite contient 62 % en masse en moyenne de fibres, soit environ 55% en volume.

La matrice PEEK est délivrée par Victrex sous forme de poudre au fabricant de composite. Elle est obtenue par polycondensation du monomère ; sans ajout d'additif, d'après le fournisseur. Nous n'avons pas réussi à obtenir plus d'information sur le moyen de fabrication du composite, ni sur les moyens de contrôle des paramètres tels que le taux de cristallinité par exemple.

Victrex fournit à la société Cytex un grade particulier de PEEK pour fabriquer le composite APC-2 ; malheureusement, pour des raisons de confidentialité, il n'est pas possible de connaître les caractéristiques exactes de ce grade en terme de distribution des masses molaires. Cependant, d'après le fournisseur, les grades G151 et G450 sont les extrêmes en termes de masses moléculaires ; la matrice PEEK du composite se trouverait donc dans une fenêtre délimitée par ces deux grades. Leurs caractéristiques données par le fournisseur sont récapitulées dans le tableau 2.1. Malheureusement, il n'a pas été possible de connaître l'origine de ces valeurs.

Tabl. 2.1 : Masses molaires pour les deux grades de PEEK, Victrex

Grade	Masse molaire moyenne en poids Mw (g/mol)	Masse molaire moyenne en nombre Mn (g/mol)	Indice de polydispersité Ip
G151	75900	28700	2,6
G450	106900	37000	2,9

La matrice PEEK est renforcée par des fibres hautes performances AS4 délivrées par Hexcel Composites®. Ces fibres contiennent 94% en masse de carbone et sont traitées en surface. Nous

retiendrons que leur module est de 228 GPa et leur masse volumique de 1,79 g/cm^3. Les fibres AS4 se présentent sous forme de filaments de section circulaire de 7,1 microns de diamètre.

La seule information obtenue sur le matériau pré-imprégné que nous utilisons est que ce grade récent appelé «Tiff-line» est recalandré pour améliorer l'état de surface du pli. Cependant, les observations microscopiques ont montré que la rugosité des plis est non négligeable -de l'ordre de quelques microns- comme le montre la figure 2.1.

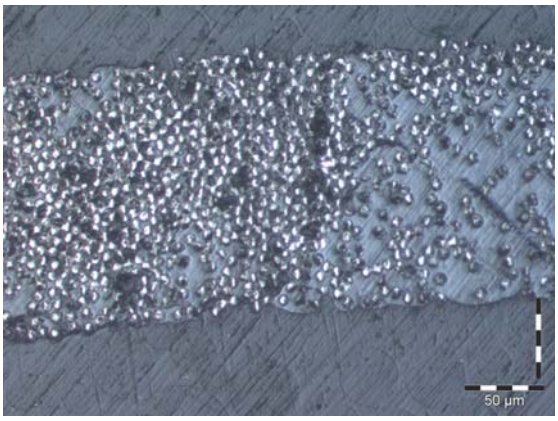


Fig. 2.1: Pli d'APC-2 «Tiff-line»

La conductivité du composite a été mesurée expérimentalement au laboratoire de thermocinétique de Nantes (*P.Grandet, Uni-tech, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes*). La conductivité thermique a été mesurée grâce à un montage où l'échantillon parallélépipédique de composite est disposé entre deux échangeurs. La cellule chaude et la cellule froide créent alors un flux stationnaire dans l'échantillon. En régime permanent, le gradient thermique est uniforme dans l'échantillon et on calcule alors la conductivité thermique en connaissant le flux de chaleur qui traverse l'échantillon, les dimensions de l'échantillon et les températures imposées. Les valeurs de conductivité du composite sont :

Dans la direction des fibres : λ_x = 5,22 W/m.K à 90°C
Dans la direction de l'épaisseur du pli : λ_y= 0,59 W/m.K à 90°C

On négligera la variation de la conductivité avec la température et on considerera ces valeurs de conductivité constantes.

La densité a été évaluée par gravimétrie d'un échantillon de composite : ρ = 1560 kg/m^3.

La chaleur spécifique du composite en fonction de la température a été mesurée par analyse enthalpique différentielle. La chaleur spécifique C_p (J/kg.K) -quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la température de 1kg de matériau de 1 Kelvin- peut être déterminée en DSC grâce à une mesure en trois étapes (ligne de base, échantillon de référence puis échantillon d'APC-2). La courbe de C_p= f(T) présente deux pics relatifs à la cristallisation et à la fusion. Dans notre cas, la cristallisation et la fusion seront introduits au modèle thermique via des termes sources. On considère donc un C_p moyen constant avec la température : la valeur donné par le plateau de la courbe est C_P =1700 J/kg.K.

2. ETUDE DU PROCEDE DRAPCOCOT

2.1 Présentation du procédé

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, la machine de drapage et de consolidation en continu de thermoplastiques «Drapcocot » développée par *Automated Dynamics Corporation* permet de fabriquer des pièces composites à matrice thermoplastique par soudage de plis pré-imprégnés les uns sur les autres.

Le procédé permet de souder en continu les plis pré-imprégnés pour fabriquer des plaques. La tête de la machine (figure 2.2) permet de déposer les bandes les unes à côté des autres (avec un recouvrement possible) pour former une couche aux dimensions choisies puis poursuit la fabrication de la plaque en superposant plusieurs bandes dans l'épaisseur (figure 2.3). La bobine de pré-imprégné se déroule et passe au travers d'un guide avant que la bande ne soit déposée sur l'outillage plan. Deux torches qui soufflent de l'azote chaud permettent de chauffer le pré-imprégné au niveau de sa surface de contact avec la plaque au moment où il est déposé. Un rouleau presseur fixé sur la tête de la machine passe alors en continu sur la bande qui vient d'être posée. Les paramètres ajustables de la machine sont : la vitesse de dépose du pli, la température des torches, la température du rouleau, le flux d'azote et la pression exercée par le rouleau.

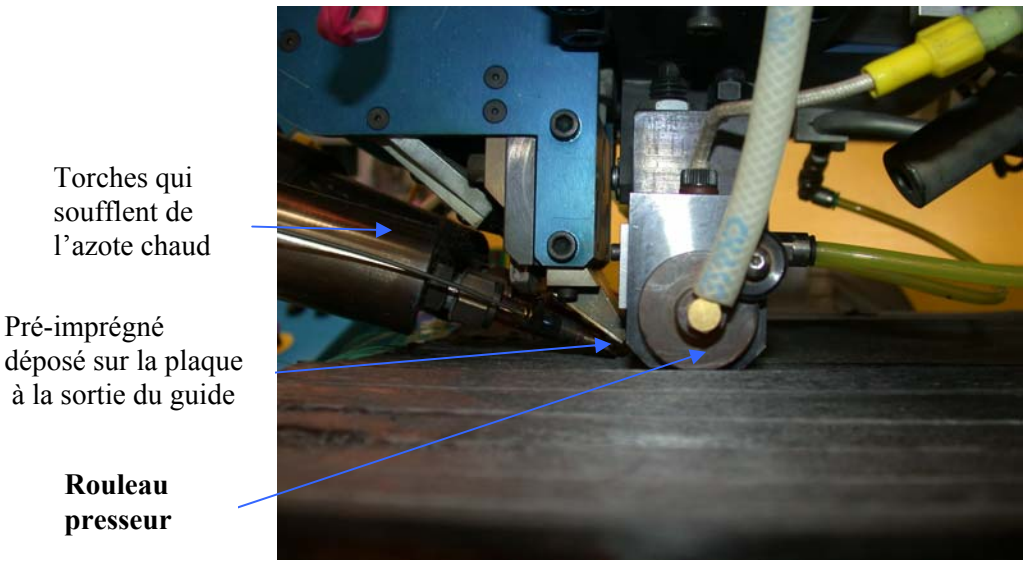


Fig. 2.2 : Tête de la machine

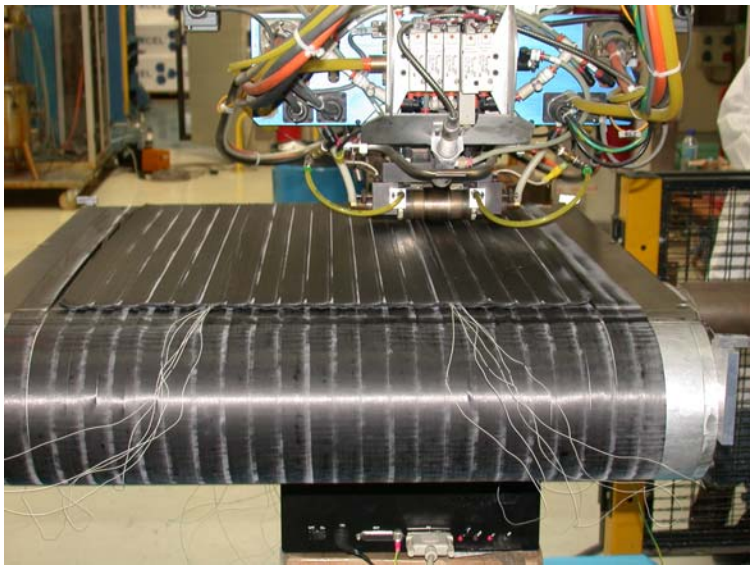


Fig. 2.3 : Machine en fonctionnement

2.2 Etude thermique expérimentale

Afin de déterminer l'histoire thermique vue par le matériau lors de la fabrication d'une plaque sous Drapcocot, et de bien situer le problème dès le début de notre étude, il est apparu rapidement nécessaire de caractériser thermiquement notre procédé. Cette étude expérimentale nous aidera aussi à calibrer notre modèle thermique 2D afin de lui entrer des paramètres réalistes notamment au niveau de la modélisation des torches qui soufflent de l'azote chaud. D'autre part, cette caractérisation thermique expérimentale nous donnera des informations relatives à l'influence de la dépose des couches supérieures mais aussi de la dépose des bandes juxtaposées d'une même couche.

a) Dispositif expérimental choisi

Afin de mesurer localement la température et son évolution, nous avons choisi d'insérer des thermocouples dans une plaque pendant sa fabrication. Cette méthode nous parait relativement simple à réaliser et plus précise qu'un dispositif de thermographie par caméra IR, qui est utile pour déterminer un champ de température sur une large surface de la plaque mais qui est difficile à mettre en place compte tenu de l'encombrement de la tête de la machine. En effet, avec un tel dispositif, si on se place derrière la tête de la machine alors on enregistrera les données du matériau après le passage du rouleau mais on n'obtiendra pas d'information relative à la montée en température ; et vice versa. D'autre part l'utilisation de la caméra IR avait déjà été tentée par les utilisateurs de cette machine et il semble que la calibration de l'émissivité du matériau en fonction de la température soit une étape délicate.

Etant donné qu'il n'est pas simple de coller des thermocouples au fur et à mesure de la dépose alors que le matériau est encore très chaud, nous avons mis en place un dispositif de «cadres» adaptés à l'outillage qui permet de préparer préalablement des thermocouples tendus. On peut alors les poser rapidement au moment voulu sur la plaque et à des coordonnées précises dans le plan de la plaque comme le montrent les figures 2.4 et 2.5.

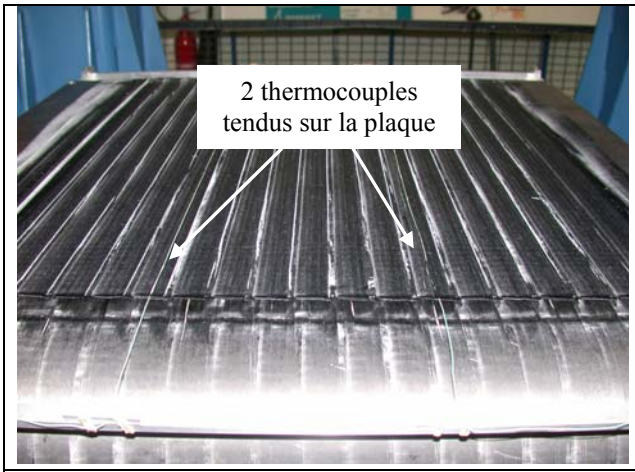


Fig. 2.4 : Thermocouples tendus sur la plaque

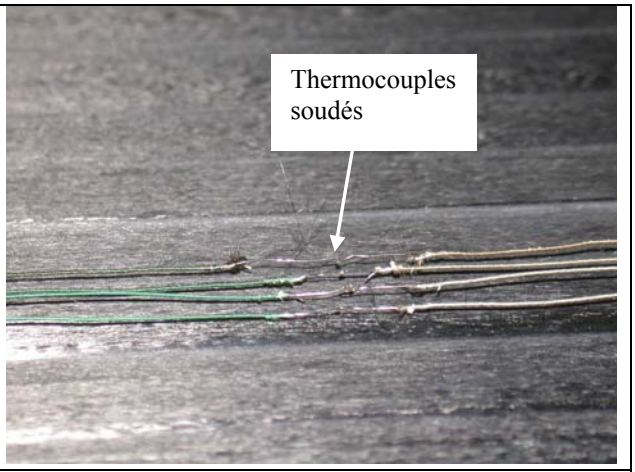


Fig. 2.5 : Enregistrement de la température au niveau de la soudure

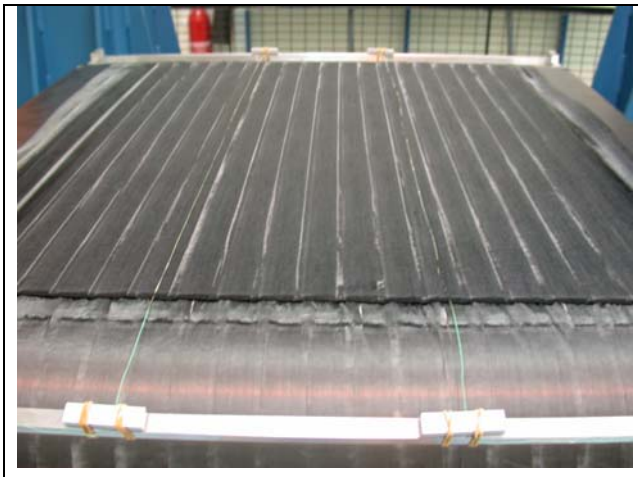


Fig. 2.6 : Dispositif permettant de maintenir les thermocouples



Fig. 2.7 : Vue d'ensemble du dispositif thermique expérimental

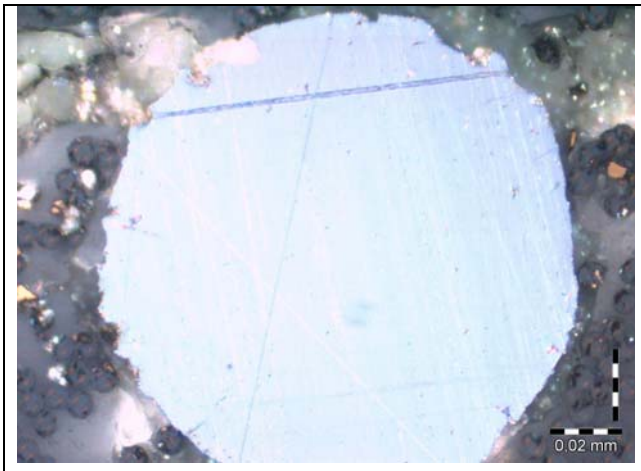


Fig. 2.8 : Zoom sur un thermocouple

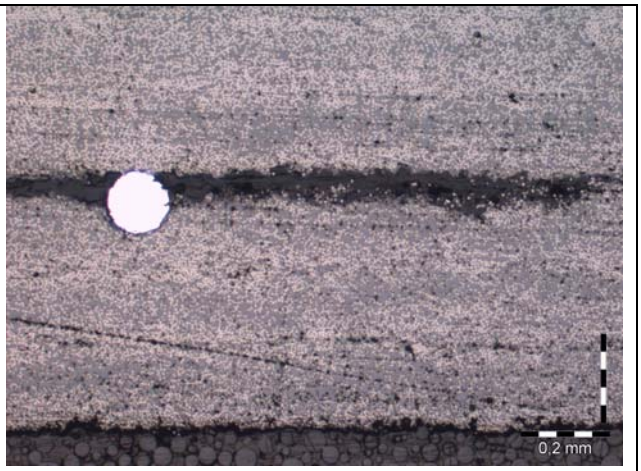


Fig. 2.9 : Thermocouple entre deux plis

Le dispositif que nous avons-nous même conçu et fait usiner se compose de deux barres d'aluminium de section carrée (figure 2.6) posées par l'intermédiaire de 4 pièces avec encoches visées sur l'outillage. Les thermocouples sont tendus perpendiculairement à ces barres grâce à des petites pièces d'aluminium qui permettent de les maintenir à la position choisie. La figure 2.7 montre une vue d'ensemble du montage et du système d'acquisition à plusieurs voies. L'enregistrement des températures se fait grâce au logiciel Daqview®.

Les «cadres de thermocouples» sont donc préparés en tendant les thermocouples préalablement, à côté de l'outillage. Lorsque la dépose de la couche n est achevée, il suffit d'enlever les barres d'aluminium en laissant les thermocouples précédents noyés entre la couche (n-1) et la couche n. On place alors le nouveau cadre sur la couche n, puis la couche (n+1) peut être déposée. Le temps expérimental minimum nécessaire entre ces deux couches est de 2 minutes. Ce temps d'attente est raisonnable et réaliste pour des conditions réelles de fabrication de pièces plus grandes.

Les thermocouples choisis doivent avoir un temps de réponse le plus court possible et résister à des températures élevées. D'autre part leur diamètre doit être le plus faible possible. En effet, nous avions dans un premier temps utilisé des thermocouples qui résistent très bien à la température (type K, gainés fibres de verre, GG30KK *Thermo-electric*), mais leur diamètre de 0,25mm s'est avéré trop important pour notre utilisation. Ces thermocouples créent une surépaisseur indésirable dans la plaque. Outre l'incertitude sur la position de la mesure ; ces surépaisseurs provoquent alors une dépose inhomogène des plis et ce phénomène s'accentue au fur et à mesure de la fabrication de la plaque. Il a donc été choisi d'utiliser pour notre caractérisation expérimentale des thermocouples gainés de Teflon, de diamètre 0,1mm (TT-K-36 *Omega*, *Equipements Scientifiques SA*). Nous soudons ces thermocouples avec un micro-chalumeau, ce qui permet d'obtenir un diamètre de boule de seulement quelques dixièmes de mm, d'où un temps de réponse de seulement quelques dixièmes de millisecondes. Quelques essais préliminaires sur Drapcocot ont montré que ces thermocouples résistent bien aux températures élevées imposées par le procédé pendant des temps courts et ont permis de valider l'utilisation de ces thermocouples.

La figure 2.8 présente une coupe microscopique d'une plaque instrumentée. Sur la figure 2.9 à une autre échelle, on constate que le thermocouple créé dans son voisinage une légère surépaisseur d'où une mauvaise adhésion inter-plis. Cependant, cette zone reste peu étendue -environ 1mm- et on conclut raisonnablement que la fabrication globale de la plaque ne sera que très peu influencée par la présence de thermocouples.

Dans le plan d'une couche, plusieurs configurations de thermocouples peuvent être choisies. La figure 2.10 donne un exemple de placement des thermocouples. On pourrait aussi choisir d'en placer plusieurs les uns à côté des autres dans la largeur d'une même bande afin d'étudier l'éventuel gradient thermique dans la direction perpendiculaire à la dépose qui serait dû à une chauffe non homogène des torches. On pourrait également placer des thermocouples aux extrémités de la plaque si on voulait étudier les effets de bords.

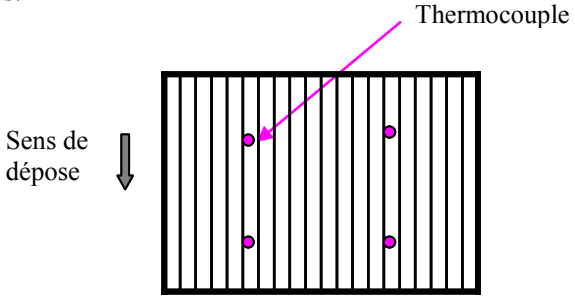


Fig. 2.10 : Thermocouples dans le plan d'une couche

La figure 2.11 donne une vue de côté de la plaque dans laquelle plusieurs thermocouples sont noyés à différentes épaisseurs.

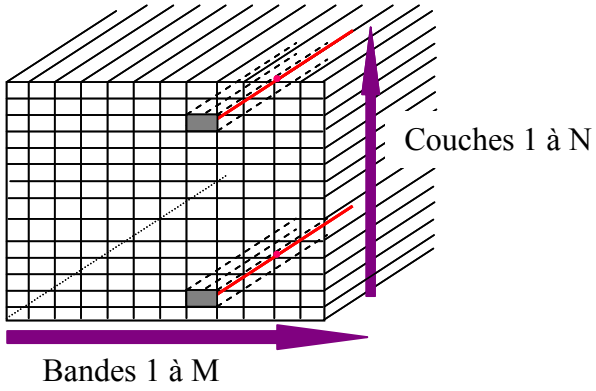


Fig. 2.11 : Thermocouples à différentes épaisseurs de la plaque

b) Conditions d'essais et de mesures

Trois plaques ont été fabriquées avec des vitesses de dépose différentes (condition nominale et deux conditions extrêmes) : Plaque I : v=38mm/s ; Plaque II : v=70mm/s ; Plaque III : v=20mm/s. Les autres paramètres sont constants pour les trois plaques (conditions nominales): Température des torches = 900°C / Température du roller = 330°C / Force de pression = 100daN / Débit d'azote = 55slpm.

Les trois plaques ont été instrumentées avec chacune une dizaine de thermocouples à des positions différentes. La fréquence d'acquisition est de 100 Hz pendant toute la fabrication de la plaque.

Notons à titre informatif que quelques problèmes liés au procédé ou au matériau sont parfois rencontrés et entravent la facilité des essais : pli d'APC-2 coupé et scotché en milieu de bobine, fluctuation de la largeur de bande, matériau qui «peluche» parfois ou a tendance à accrocher anormalement au roller, mauvais déroulement de la bobine dans le guide et problème de frein, mauvaise régulation de la température du roller d'où obligation de diminuer la température de consigne. Ces aléas qui obligent parfois à stopper le procédé pour quelques instants permettent d'expliquer les petits écarts des enregistrements des thermocouples. Cependant ils ne remettent pas en cause les résultats présentés ci- après.

c) Enregistrement des températures

La figure 2.12 donne une allure typique des courbes de température obtenues en fonction du temps avec ici en exemple 6 thermocouples de la plaque I disposés sur 6 couches différentes. Notons que pour chaque couche instrumentée 2 thermocouples ont été placés sur des bandes différentes par précaution et par souci de reproductibilité. L'acquisition thermique a montré une excellente reproductibilité entre les deux thermocouples d'une même couche. Afin de ne pas alourdir les résultats on ne lira l'enregistrement que d'un thermocouple par couche.

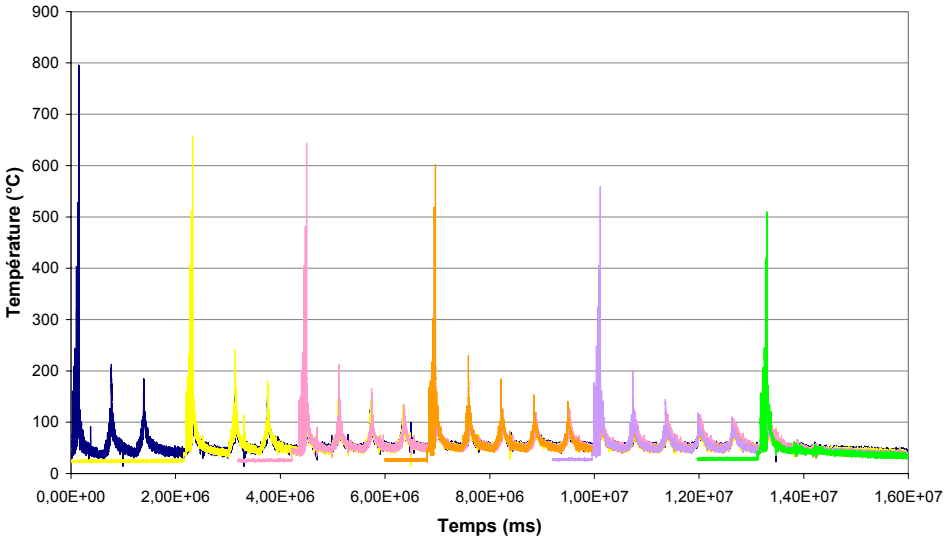


Fig. 2.12: Evolution de la température en fonction du temps pour différents thermocouples (plaque I)

Chaque couleur (figure 2.12) correspond à l'enregistrement d'un thermocouple. Le décalage de la position des thermocouples dans l'épaisseur de la plaque se traduit par un décalage dans le temps du début d'acquisition du thermocouple.

Température maximale

Les pics de la figure 2.12 correspondent aux températures maximales atteintes par le matériau au niveau de l'interface lors de la dépose du pli supérieur. Ce pic est sensible au temps de réponse du thermocouple, d'où une légère variation de la température maximale d'un thermocouple à l'autre. Même si, en comparant les trois plaques, on constate globalement que la température maximale des pics augmente lorsque la vitesse de dépose diminue, il faut prendre ces mesures avec beaucoup de prudence! En effet, tant que le thermocouple n'est pas emprisonné entre deux couches mais est simplement posé à la surface d'une couche, on ne peut pas assimiler sa température à celle du matériau. Par contre, une fois que le thermocouple est emprisonné entre deux couches, on pourra être confiant quant aux températures relevées.

Comme nous le verrons par la suite, l'analyse détaillée de ces courbes nous permettra de calibrer notre modèle thermique relatif aux phénomènes d'adhésion interplis. D'autre part des informations intéressantes seront obtenues à l'échelle macroscopique de la plaque.

3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

3.1 Détermination rhéologique des temps de relaxation

Les essais de rhéologie sont réalisés sur du PEEK pur fourni par la société Victrex. Les deux grades de PEEK G151 et G450 sont disponibles sous forme de poudre micronisée ou sous forme de granulés.

a) Principe des essais de rhéologie

Des essais dynamiques sont réalisés sur le rhéomètre (ARES *Rheometric Scientific*) afin de mettre en évidence le comportement viscoélastique du polymère fondu et de déterminer les temps de relaxation associés. Les essais en cisaillement se font en géométrie plan/plan (diamètre des plateaux = 25mm et entrefer = 1mm).

Les premiers essais ont été réalisés avec du PEEK sous forme de poudre. Pour des raisons pratiques, la poudre ne convient pas bien à ce type d'essais. En effet, la quantité nécessaire de poudre est suffisamment importante pour devoir être placée sur le plateau du rhéomètre et fondue en plusieurs étapes, ce qui oblige à ouvrir le four plusieurs fois ; le matériau fondu est alors exposé à l'air. En conséquence, on constate une rapide dégradation thermique du matériau. Tous les essais présentés par la suite sont donc réalisés avec du PEEK sous forme de granulés. Ceux-ci peuvent être disposés sur le plateau en une seule étape avant de commencer à fondre. Tous les essais se font entièrement sous azote afin de minimiser les phénomènes de dégradation thermique du matériau. L'idéal serait de pouvoir réaliser des essais sur le composite afin d'étudier le grade exact de PEEK qui nous intéresse. Cependant, il n'a pas été possible avec les moyens disponibles de réaliser ce type de mesures sur le pli pré-imprégné lui-même. En effet, le rhéomètre mesure la contrainte macroscopique moyenne et il faudrait avoir recours à une procédure d'homogénéisation fine pour en déduire la contrainte subie par la matrice seule.

Pour tous les essais, le matériau sera d'abord fondu pendant 5 minutes à 380°C afin d'effacer l'histoire thermique, comme expliqué dans le chapitre précédent. Puis on effectue une descente ou une montée en température la plus rapide possible pour atteindre la température choisie. Enfin l'essai isotherme est lancé dès que cette température est atteinte.

b) Choix de l'amplitude de déformation

Le but est de se placer dans la zone de viscoélasticité linéaire c'est-à-dire une zone dans laquelle la réponse ne dépend pas de la déformation sur tout le domaine de fréquence.

Pour choisir une déformation adéquate on réalise des essais préliminaires sur le grade G450 pour lesquels un balayage en déformation est appliqué avec une fréquence fixée. La figure 2.13 montre un essai à une température de 380°C avec une déformation qui varie entre 0,01 et 10 % pour une fréquence fixe de 100 rad/s.

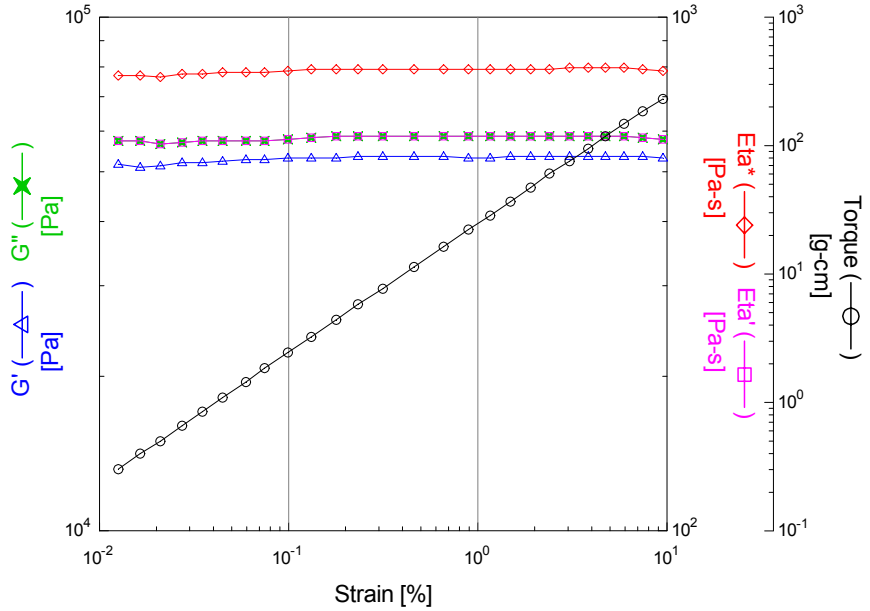


Fig. 2.13 : Balayage en déformation pour déterminer la zone viscoélastique linéaire

Notons que la déformation $\varepsilon_{transition}$ qui délimite la fin de la zone linéaire diminue lorsque la fréquence augmente. Ainsi, quand on réalise des essais de balayage en déformation à une fréquence fixe, l'essai déterminant sera l'essai aux plus hautes fréquences. En effet, si la déformation choisie se trouve dans le domaine de viscoélasticité linéaire pour la fréquence la plus haute, on peut être certain que cette déformation sera adéquate sur toute la gamme de fréquence pour les essais suivants.

Pour l'essai présenté figure 2.13, les grandeurs G', G'', η* et η' ne dépendent pas de la déformation ; on se trouve donc bien dans le domaine de viscoélasticité linéaire pour une déformation allant au moins jusqu'à 10%. Cependant, il ne faut pas choisir une déformation trop faible non plus car on est limité par la limite de sensibilité du capteur (2.10^{-6} mN). Pour les essais qui se feront à déformation imposée, on choisit alors de fixer une déformation de 2%.

3.2 Essais de vieillissement

Afin d'étudier le vieillissement thermique de la matrice PEEK, il a été choisi de suivre l'évolution des propriétés rhéologiques du polymère.

Des essais isothermes de vieillissement dans le temps ont été réalisés avec le grade G450 de PEEK sur le rhéomètre. Ces essais de cisaillement, en géométrie plan-plan, sont réalisés entièrement sous atmosphère azote pour s'approcher des conditions du procédé Drapcocot où le matériau est confiné dans un flux d'azote chaud soufflé par les torches.

Pour ces essais, le temps d'acquisition doit être court par rapport au temps de dégradation ; par contre la fréquence de sollicitation doit être suffisamment faible pour être dans la zone du plateau newtonien. Le compromis consiste donc à choisir la fréquence de début de plateau newtonien; au vu d'essais préliminaires, on fixe cette fréquence à f = 0,1rad/s. La déformation choisie est ε = 3%. Cependant le

polymère va réticuler au cours du temps et il ne faut pas quitter la zone de viscoélasticité linéaire. Pour cela on peut configurer le logiciel en «mode d'ajustement automatique de la déformation» au cours de l'essai.

3.3 Caractérisation de la cristallisation

L'étude bibliographique a montré que les méthodes pour étudier la cristallisation du PEEK sont diverses : l'analyse enthalpique différentielle (AED) pour la cinétique de cristallisation, la densitométrie (DGT) et la spectroscopie Infra-Rouge pour la détermination des taux de cristallinité , la technique de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) ou aux petits angles (SAXS) pour la caractérisation de la microstructure et la microscopie optique et électronique à balayage pour la visualisation des microstructures [Blundell, 1983 ; Chalmers, 1984 ; Kumar, 1986 ; Cebe, 1986 ; Bassett, 1988 ; Deslandes, 1989 ; Medelli-Rodriguez, 1990 ; Gupta, 1990 ; Jonas ; 1991]. Dans notre cas, l'identification d'une cinétique de cristallisation s'est faite par Analyse Enthalpique Différentielle sur une DSC modulée 2920 (*TA Instrument*). Différents essais anisothermes, à vitesses de refroidissement constantes et vitesses de chauffe constantes, ont été effectués sur l'APC-2.

a) Essais à vitesses de refroidissement constantes

Les capsules serties en aluminium sont préparées avec une masse d'environ 20 mg de pré-imprégné d'APC-2 vierge (tel qu'on le reçoit, c'est-à-dire tel qu'il est avant sa mise en œuvre sous Drapcocot). Après calibration de la ligne de base, la calibration de la température et du flux de chaleur sont effectuées, pour chaque vitesse, en utilisant l'indium comme matériau standard de référence. Les essais se font sous atmosphère d'azote.

Rappelons d'abord que la température de transition vitreuse du PEEK est d'environ 145°C [Attwood, 1981 ; Blundell, 1983 ; Hay, 1984 ; Lee, 1986] et que sa température de fusion est proche de 335°C [Lee, 1986 ; Franbourg, 1990].

Pour chaque essai à vitesse de refroidissement constante, l'histoire thermique imposée à l'échantillon est la suivante :

- Equilibre à 40°C.
- Rampe croissante de température de 40°C à 400°C à la vitesse choisie.
- Isotherme à 400°C pendant 5 minutes. En effet, pour étudier la cristallisation du matériau à vitesse de refroidissement constante de façon précise, il est nécessaire d'effacer toute l'histoire thermique antérieure du matériau. L'étude bibliographique (Chapitre I) a montré que rester quelques minutes à 400°C est un bon compromis entre le phénomène d'auto-germination qui se produit si le matériau n'est pas assez chauffé et le phénomène de dégradation thermique qui intervient lorsque le matériau est trop chauffé.
- Rampe décroissante de température de 400°C à 40°C à la vitesse choisie.

Huit essais ont été effectués aux vitesses de refroidissement suivantes : 0,5°C/min - 2°C/min - 3°C/min - 5°C/min - 10°C/min - 20°C/min - 30°C/min - 40°C/min. La figure 2.14 montre la variation du flux de chaleur dH/dt (J/s ou W) avec la température pour l'essai à la vitesse dT/dt = 10K/min.

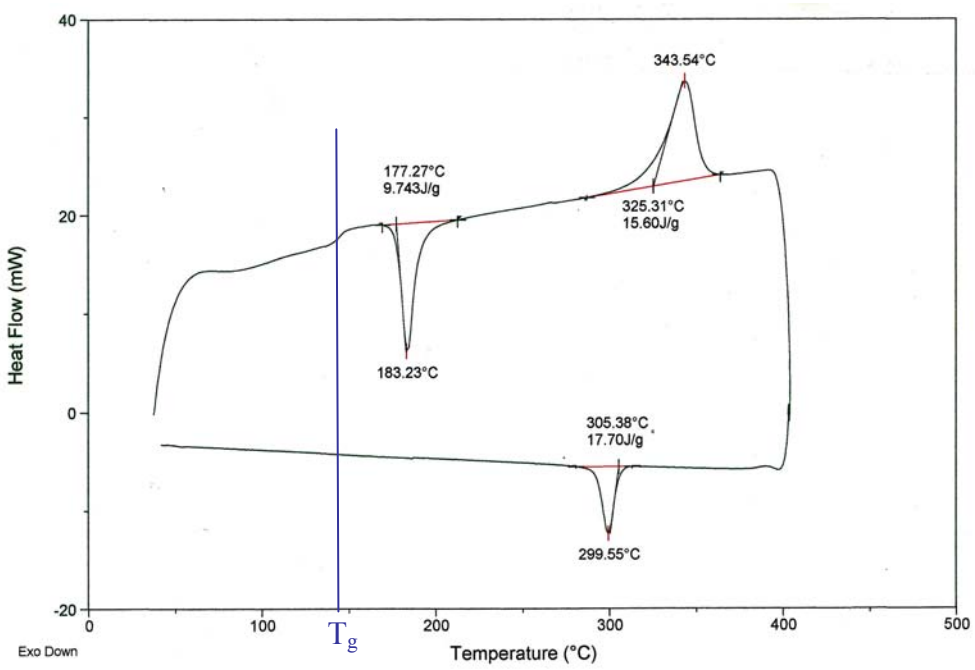


Fig. 2.14 : Enregistrement DSC, essai la vitesse de refroidissement dT/dt =10K/min

Lorsque le polymère atteint sa température de transition vitreuse, un accroissement de la mobilité des chaînes se produit à l'échelle de quelques segments élémentaires. Ce changement réversible se traduit par une augmentation du volume libre, ainsi que du coefficient de dilatation et de la chaleur spécifique, d'où une variation endothermique du flux de chaleur enregistré par la DSC.

A titre de remarque, notons que la partie «montée en température» du signal DSC nous permet de calculer le taux de cristallinité initial du composite vierge. En effet, le matériau vierge a un certain taux de cristallinité absolu X_{vierge}, puis lors d'une montée lente en température il va compléter sa cristallisation d'où un pic exotherme caractérisé par une enthalpie $\Delta H_{cris.froide}$, avant la fusion totale caractérisée par ΔH_{fusion}. Sachant que l'enthalpie de fusion du PEEK 100% cristallin $\Delta H_{100\%}$ est de 130J/g [Blundell, 1983 ; Franbourg, 1990] et que la composite a un taux massique τ_{mPEEK} de résine moyen de 38%, on peut calculer la taux de cristallinité moyen du matériau vierge :

$$X_{vierge} = \frac{100}{\tau_{mPEEK}} \frac{\Delta H_{fusion} - \Delta H_{cris.froide}}{\Delta H_{100\%}} \qquad (2.1)$$

D'après plusieurs expériences, nous obtenons un taux de cristallinité de l'APC-2 vierge moyen de 17 +/-2%.

Après fusion complète de l'échantillon pendant l'isotherme à 400°C, son refroidissement à vitesse constante sera caractérisé dans le diagramme dH/dt = f(T) par un pic exotherme de cristallisation, caractérisé par une température de cristallisation T_C au niveau du maximum du pic ainsi qu'une variation d'enthalpie $\Delta H_{cris.chaude}$ (Figure 2.14).

Le logiciel associé à la DSC nous donne directement, à chaque instant t au cours de la cristallisation, le taux de transformation α(t) qui est le rapport massique de la fraction cristallisé à t sur la fraction cristallisé en fin de refroidissement : $\alpha(t) = \Delta H(t) / \Delta H_{final}$. Ce taux de transformation, qui évolue entre 0 et 100% au cours de la cristallisation est représenté figure 2.15.

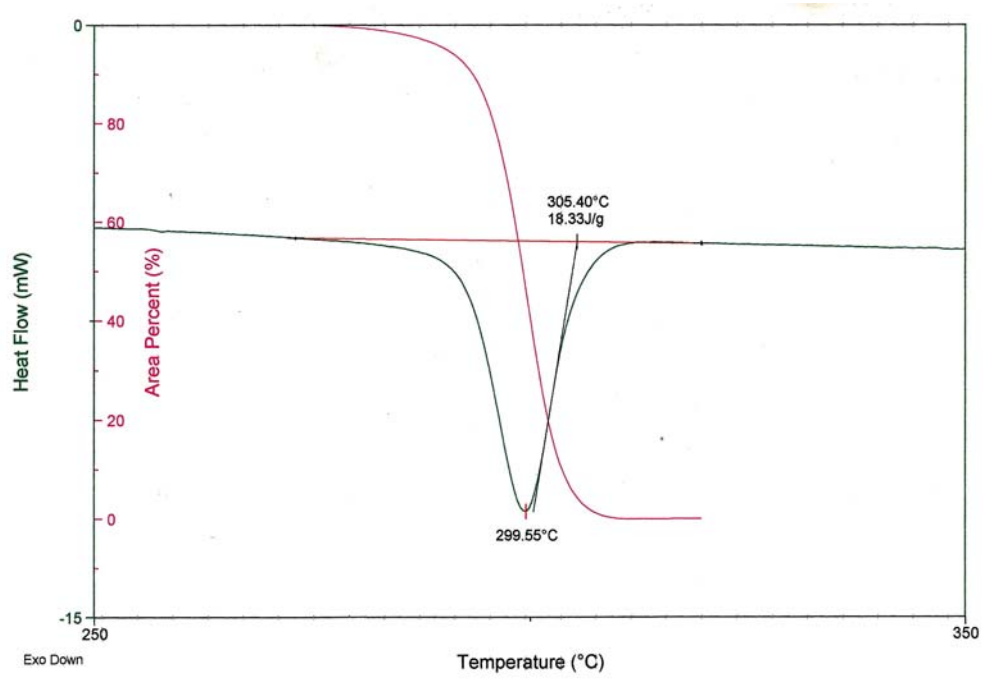


Fig. 2.15 : Superposition du pic exotherme de cristallisation et du taux de transformation

Notons que le taux de cristallinité relatif donné par la DSC est un taux massique α_m. Ainsi, s'il on veut traduire ce taux en quantité volumique α_V tel qu'utilisé par les lois cinétiques on doit utiliser la formule suivante :

$$\alpha_v = \frac{d_a.\alpha_m}{d_c - (d_c - d_a)\alpha_m} \tag{2.2}$$

avec d_a la densité de la phase amorphe et d_c celle de la phase cristalline.

Sachant que dans 20 mg d'APC-2 le pourcentage massique des fibres de carbone présente sans doute une légère dispersion, des mesures thermogravimétriques ont été couplées aux mesures DSC afin de déterminer avec précision le pourcentage massique de PEEK dans chaque échantillon ; mais en vain ! En effet, sur ce type de matériau composite à matrice PEEK, il est très difficile, que ce soit sous air ou sous azote, de trouver une histoire thermique adéquate pour que toute la matrice se dégrade sans que les fibres de carbone ne se dégradent aussi !

b) Essais à vitesse de chauffe constante

Afin d'étudier la cristallisation froide de l'APC-2 nous avons tenté de fabriquer des échantillons amorphes à partir du pli pré-imprégné vierge. Nous avons réalisé plusieurs tentatives consistant à fondre le matériau plusieurs minutes à 400°C puis à effectuer une trempe. Dans un premier temps, nous avons utilisé le rhéomètre comme dispositif pour fondre le matériau dans le four puis envoyer de l'azote liquide afin de refroidir le composite le plus vite possible. Malheureusement, les vitesses de refroidissement n'étaient apparemment pas suffisantes pour que le polymère soit amorphe. Dans un second temps, le pli d'APC-2 a été fondu dans un four classique avant d'être plongé «à la main» le

plus rapidement possible dans l'azote liquide. Malgré cet essai qui ne dure qu'un temps de l'ordre de la seconde, le PEEK a eu le temps de cristalliser et le taux de cristallinité mesuré en DSC est loin d'être négligeable! Il a donc été impossible, avec les moyens mis en œuvre, d'obtenir de l'APC-2 amorphe.

La détermination de la cinétique de cristallisation lors d'une chauffe de l'état solide vers le fondu a été réalisée en partant d'échantillons vierge, ayant un taux de cristallinité non nul.

Les expériences sont tout à fait analogues à celles réalisées à vitesses de refroidissement constantes.
Le cycle thermique imposé est le suivant :

- Equilibre à 40°C.
- Rampe croissante de température de 40°C à 400°C à la vitesse choisie.
- Isotherme à 400°C pendant 5 minutes.

La DSC utilisée a permis effectuer 10 essais avec les vitesses de chauffe suivantes : 1°C/min - 5°C/min - 10°C/min - 20°C/min - 30°C/min - 40°C/min - 50°C/min - 60°C/min - 70°C/min - 80°C/min.

Le polymère est initialement partiellement cristallisé. Lors de la montée en température, il va compléter sa cristallisation avant de fondre. Le signal DSC obtenu est semblable à la partie «montée en température» de la figure 2.14. Cette fois-ci on relèvera l'évolution du taux de transformation $\alpha(t)$ relatif au pic exotherme de cristallisation pour chaque vitesse de chauffe. Les essais de recuit à vitesse de chauffe constante sont donc similaires aux essais à vitesse de refroidissement constantes, au fait près que le matériau n'est initialement pas amorphe. Ceci va fortement compliquer l'analyse des résultats, la procédure utilisée sera décrite dans le chapitre suivant.

c) Détermination du taux de cristallinité relatif

Si l'on souhaite simplement mesurer le taux de cristallinité du matériau, après sa mise en œuvre sous Drapcocot par exemple, on réalise en DSC une montée en température de l'échantillon à une vitesse lente de 10°C/min. Si l'échantillon n'est initialement pas cristallisé à son maximum, on observe alors une recristallisation pendant la montée en température ($\Delta H_{cris.froide}$) avant la fusion totale de l'échantillon (ΔH_{fus}). Nous définissons alors une grandeur x, indépendante du taux de résine, pour représenter la cristallinité de nos échantillons. Cette valeur normée x représente la fraction massique cristallisée initialement par rapport à la fraction totalement cristallisée juste avant la fusion dans l'essai DSC. Ainsi le taux de cristallisation relatif du matériau ou «taux de transformation Drapcocot» x est donné par :

$$x = \frac{\Delta H_{fus.} - \Delta H_{cris.froide}}{\Delta H_{fus.}} \qquad (2.3)$$

3.4 Essais mécaniques

Dans cette partie, les différents essais permettant de caractériser les propriétés mécaniques d'éprouvettes d'APC-2 sont présentés. Le taux de restitution d'énergie en mode I relatif à l'adhésion inter-plis sera évalué par des essais d'ouverture classiquement réalisés dans le groupe EADS puis par

un test de clivage mis au point au laboratoire. Les essais de pelage permettant de caractériser l'adhésion interfaciale sur des éprouvettes de deux plis seront ensuite présentés.

a) Essais d'ouverture en mode I

Introduction

Le taux de restitution d'énergie en mode I, G_I est défini comme l'énergie nécessaire pour fissurer un matériau en mode I d'une surface ab ou a est l'avancée de fissure et b la largeur de l'éprouvette. D'après la théorie de la rupture fragile de Griffith, l'expression du taux de restitution d'énergie G est fondée sur la compétition entre l'énergie élastique restituée lors de l'avancée de fissure et l'énergie dissipée sous forme de création de nouvelles surfaces.

Pour les matériaux au comportement plus complexe, le taux de restitution d'énergie élastique qui est l'énergie dissipée quand la fissure progresse d'une aire ab ou encore l'énergie disponible pour faire avancer la fissure, peut s'écrire sous la forme :

$$G_I = \frac{1}{b}\frac{\partial W_P}{\partial a} \tag{2.4}$$

où W_P est l'énergie dissipée par la propagation de la fracture, c'est-à-dire la création de nouvelles surfaces, mais aussi et surtout des dissipations d'origine plastique ou visqueuse.

Le principe de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\frac{\partial W_e}{\partial a} = \frac{\partial W_P}{\partial a} + \frac{\partial W}{\partial a} + \frac{\partial E_c}{\partial a} \tag{2.5}$$

avec W_e le travail des efforts extérieurs c'est-à-dire l'énergie reçue par le système, W l'énergie de déformation élastique emmagasinée dans le matériau et E_C l'énergie cinétique totale du système.

Lors d'un essai à faible vitesse de sollicitation, l'énergie cinétique peut être négligée ; ce sera le cas dans nos essais en conditions quasi-statiques. Ainsi, d'après les équations 2.4 et 2.5, le taux de restitution d'énergie élastique peut s'écrire sous la forme :

$$G_I = \frac{1}{b}\left(\frac{\partial W_e}{\partial a} - \frac{\partial W}{\partial a}\right) \tag{2.6}$$

Le test de mécanique de la rupture appelé Double Cantilever Beam (DCB) permet de solliciter une éprouvette selon le mode I d'ouverture en évitant tout mode mixte. Le principe de ce test est de faire propager une fissure dans une éprouvette pré-entaillée comme le montre la figure 2.16.

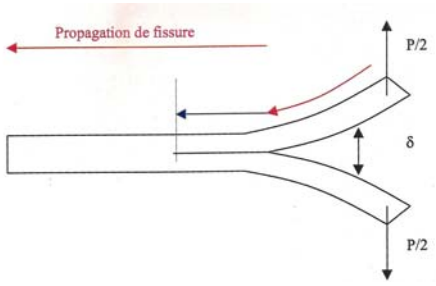


Fig. 2.16 : Principe du test de la mécanique de la rupture en mode I, Double Cantilever Beam

Fabrication des éprouvettes sous Drapcocot

Plusieurs plaques ont été réalisées sur Drapcocot avec des conditions opératoires différentes en vue de fabriquer des éprouvettes pour des essais d'ouverture en mode I afin de déterminer le taux de restitution d'énergie. Les plaques sont à drapage unidirectionnel. Pour la fabrication de ces plaques, nous avons choisi de ne pas imposer de recouvrement entre deux bandes juxtaposées mais d'imposer un décalage de grille de 5 mm par couche. Ainsi, en évitant de cumuler les recouvrements de bandes toujours à la même position, on améliore la santé globale et l'homogénéité de la plaque. Pour chaque plaque, un film polyimide anti-adhésif est inséré au niveau du pli médian afin de créer une pré-fissure.

Dispositif d'essai

Les éprouvettes sont découpées dans les plaques puis les talons sont collés selon des procédures internes du groupe EADS. Les tests DCB sont pilotés en déplacement sur une machine Instron®. Les talons sont troués et l'axe des mors y est glissé (Figure 2.17). Cette tige offre la possibilité d'installer les éprouvettes sur le montage en gardant un degré de liberté de rotation autour de l'axe. Cette condition permet un meilleur alignement de l'éprouvette par rapport à la direction de chargement.

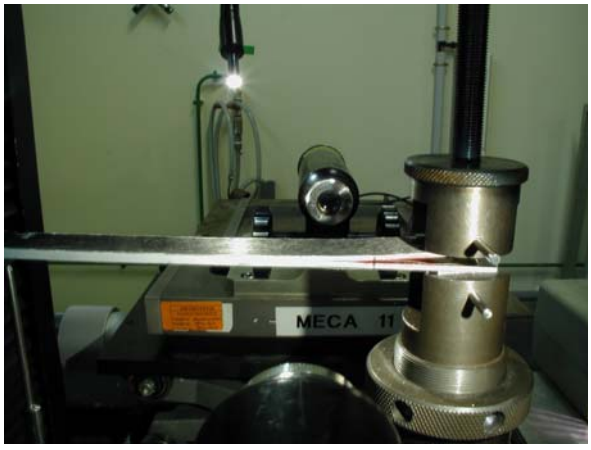


Fig. 2.17 : Montage d'un essai d'ouverture en mode I

Les essais d'ouverture en mode I sont de deux types. Le premier est un essai interrompu où des cycles successifs de charge et décharge sont imposés à l'éprouvette, c'est la méthode de la complaisance. Dans le second type d'essai, on réalise un unique chargement et la fissuration de l'éprouvette s'achève en un cycle, c'est une méthode dite «énergétique».

Méthode de la complaisance

Le dépouillement du test DCB est fondé sur l'analyse de la variation de la complaisance. Soit P la force appliquée à la structure lors du test et δ le déplacement du point d'application. Alors la complaisance C, qui est l'inverse d'une raideur se définit par $\delta = C.P$. Le travail des efforts extérieurs W_e et l'énergie élastique emmagasinée W peuvent s'exprimer en fonction de la complaisance :

$$W_e = P.\,\delta = C.P^2 \tag{2.7}$$

$$W = P.\,\delta/2 = C.P^2/2 \tag{2.8}$$

Une extension de la fissure de Δa entraîne une variation de la complaisance liée à la perte d'énergie de déformation. La méthode de la complaisance est donc utilisée pour la détermination du taux de restitution d'énergie à rupture G_{IC}. Les équations 2.6, 2.7 et 2.8 conduisent à l'expression suivante :

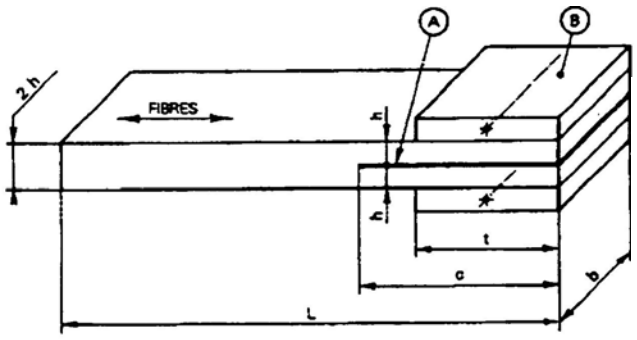
$$G_{IC} = \frac{P_c^2}{2b}\frac{\partial C}{\partial a} \tag{2.9}$$

où P_C est la force externe critique de chargement qui correspond au début de propagation de la fissure. La fonction de la complaisance dans la théorie des poutres peut s'exprimer en fonction de a telle que :

$$C = \frac{2a^3}{3EI} = \frac{8a^3}{Ebh^3} \tag{2.10}$$

où E est le module d'Young et I est le moment d'inertie du matériau qui dépend de la largeur b de la poutre et de sa hauteur h ($I = bh^3/12$).

Ce test est classique pour de faibles vitesses de sollicitation. Il existe en particulier des normes d'essai applicables aux matériaux hautes performances que sont les composites UD. Des équipes européennes (ESIS), américaines (ASTM) et japonaises (JIS) mènent des travaux de normalisation pour ces essais. Dans le cadre de notre étude, nous utiliserons la norme *IGC 04.26.381*, c'est une procédure interne communément utilisée dans le groupe EADS. Cette IGC s'applique à des composites issus de préimprégnés UD et définit la méthode de détermination du G_{IC} selon l'équation 2.9, sur des éprouvettes pré-entaillées. L'éprouvette DCB doit respecter les normes de la figure 2.18. Cette géométrie classiquement utilisée pour les essais DCB découle de constatations issues de la mécanique de la rupture. La largeur b d'éprouvette de 20 mm est nécessaire pour limiter les effets de bords. La longueur L choisie doit être suffisante pour pouvoir appliquer la méthode de la complaisance pour de nombreuses variations de longueur de préfissures lors des essais interrompus. De plus, l'épaisseur 2h et la longueur des éprouvettes doivent être suffisantes pour éviter les moments de flexion en fond de fissure. Enfin c représente la longueur de la pré-fissure.



L = 250mm
b = 20mm
2h = 4mm
c = 40mm

Fig. 2.18 : Eprouvette DCB pour l'essai G_{IC}

L'éprouvette est chargée de manière uniforme et les données Force et Déplacement sont enregistrés au cours de l'essai. L'ouverture de l'éprouvette est assimilée au déplacement de la traverse et on considère que l'éprouvette est sollicitée perpendiculairement au front de fissure grâce aux rotules (figure 2.19).

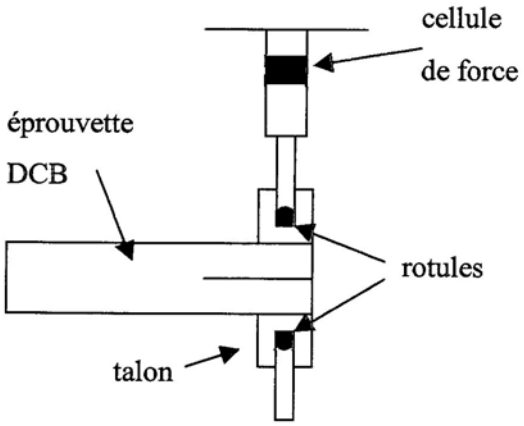


Fig. 2.19 : Schéma du test DCB

Comme nous l'avons vu dans les équations précédentes, les données nécessaires pour mesurer l'énergie à rupture sont l'ouverture de l'éprouvette δ, l'effort nécessaire P, la longueur d'avancée de la fissure a et les caractéristiques géométriques de l'éprouvette (largeur b). Les quantités mesurées lors de l'essai sont la force enregistrée par le capteur de force de la machine de traction, le déplacement de la traverse, et la position du front de fissure que l'on mesure visuellement sur chaque face de l'éprouvette grâce à un système de viseur. Un produit de ressuage rouge fluorescent nous permet de visualiser le front de fissure avec précision, on en pose quelques gouttes sur les tranches de l'éprouvette préalablement peintes en blanc. La mesure de la position du front de fissure est précise grâce à un système de vis micrométrique.

La norme IGC applique la méthode de la complaisance en effectuant différents cycles de propagation. La propagation de la fissure se fait sous contrôle de déplacement pour différentes longueurs de fissure. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 2 mm/min. Lors de la propagation stable de la fissure, l'ouverture est maintenue constante. Chaque cycle de propagation de fissure se déroule en plusieurs étapes :

1. Montée en charge jusqu'à propagation de la fissure, la courbe Charge P - déplacement δ est alors linéaire croissante. Puis propagation de la fissure, donc la charge cesse d'augmenter mais la déflection augmente car la traverse continue de monter.
2. Arrêt de la traverse.
3. Stabilisation de la machine.
4. Fermeture de la fissure commandée par la descente de la traverse.
5. Position du nouveau front de fissure repéré.

Le cycle est répété ainsi de suite une dizaine de fois pour obtenir une avancée de fissure totale suffisamment grande (figure 2.20).

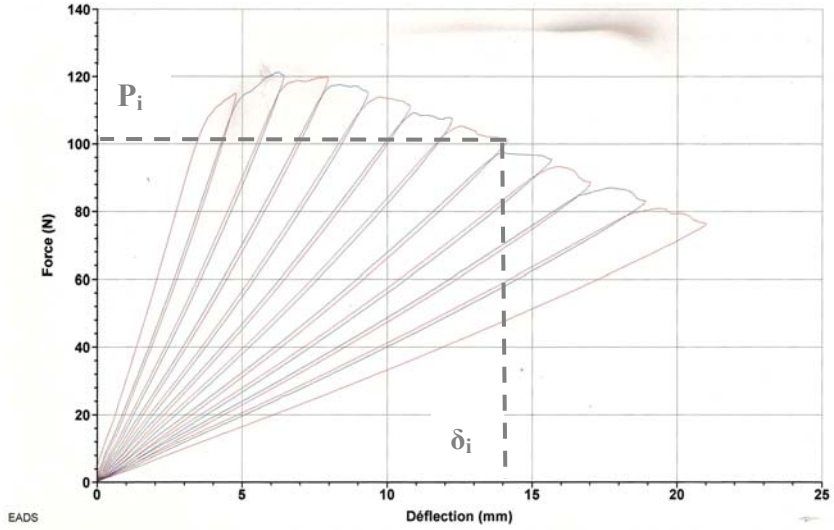


Fig. 2.20 : Plusieurs cycles de propagation consécutifs, méthode de la complaisance

Pour chaque cycle i, on note la valeur d'avancée de fissure a(i), la charge critique P(i) qui est relevée là où il y a une chute significative de la force et le logiciel utilisé chez EADS pour ces essais relève aussi la déflection critique correspondante δ(i). La pente qui donne la valeur de la complaisance C(i) = δ(i)/P(i) est alors calculée en ce point. La complaisance est ainsi calculée pour chaque a_i, le logiciel trace alors $C=f(a_i)$ et ajuste la courbe par un polynôme d'ordre 3, en accord avec l'équation 2.10. Le logiciel en déduit alors $dC(i)/da_i$ et calcule ainsi $G_{IC} = f(a_i)$ d'après l'équation 2.9.

Remarquons pour que pour cet essai une description plus exacte que celle déduite de la théorie des poutres peut aussi être utilisée. En effet, l'éprouvette DCB est en réalité une éprouvette de longueur finie et il existe de faibles composantes de rotation qui dépendant de l'épaisseur. En outre, la zone de chargement en pointe de fissure est complexe. Wilkins et coll. [Wilkins, 1982] proposent alors d'écrire l'expression phénoménologique de la complaisance selon $C= ka^n$. La complaisance C, mesurée pour de faibles ouvertures d'éprouvette, est ensuite utilisée dans un graphe log-log tel que :

$$\log C = n \log a + \log k \tag{2.11}$$

La pente du graphe log C = f(log a) donne alors la valeur de l'exposant n. Le G_{IC} est finalement évalué selon l'expression :

$$G_{IC} = \frac{nP_c\delta_c}{2ab} \tag{2.12}$$

Méthode Energétique

La méthode décrite par la norme AITM utilisée communément chez EADS pour les matériaux composites est une méthode énergétique avec un seul cycle de propagation de fissure. Le document AITM (1.0005) s'intéresse aussi à des composites carbone UD. Cette norme propose de réaliser un seul essai en fissurant le matériau jusqu'à une longueur totale de fissure a. Le G_{IC} correspond simplement à l'énergie dissipée pour propager la fissure (J/m^2). En notant A l'énergie nécessaire pour que la fissure se propage d'une longueur a et w l'épaisseur de l'éprouvette, l'expression du G_{IC} est :

$$G_{IC} = \frac{A}{aw} \tag{2.13}$$

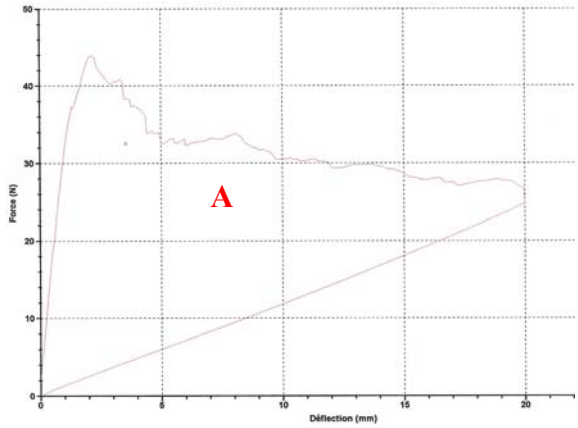


Fig. 2.21 : Mesure du GIC selon la méthode énergétique

Cela revient à calculer l'aire A sous la courbe Force-Déplacement comme le montre la figure 2.21.

b) Test de clivage

Introduction

Un autre essai classiquement utilisé pour déterminer le taux de restitution d'énergie en mode I est le test de clivage. Nous savons que la résistance à la rupture d'une interface dépend des propriétés mécaniques du matériau testé, des propriétés de l'interface proprement dite mais aussi de la géométrie du test. En effet, des dissipations volumiques peuvent être induites par le test mécanique. Afin de caractériser proprement les propriétés de l'interface, il est important de choisir un test qui minimise les contributions du test et de sa géométrie. Le but est d'avoir un test dans lequel toute l'énergie est dissipée par des processus liés à l'interface restant localisés au voisinage de la tête de la fissure. Dans le test de clivage, les déformations des bras de l'éprouvette restent faibles, ce qui permet de ne pas introduire de sollicitations supplémentaires gênantes.

Principe du test

Brown [Brown, 1989] a réintroduit le test de clivage en coin pour mesurer l'adhésion d'interface polymères. Le principe du test est présenté en figure 2.22. L'expérience consiste à introduire un coin d'épaisseur connue Δ entre les deux bras de l'éprouvette (épaisseur h), c'est-à-dire à l'interface entre deux plis consolidés, de façon à faire propager une fissure de longueur a.

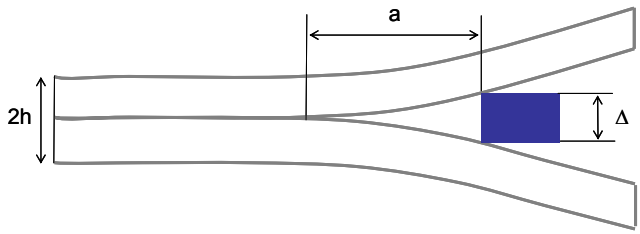


Fig. 2.22 : Test de clivage en coin

Lors de l'essai, on peut considérer que chaque bras de l'éprouvette reste dans son domaine élastique et ne subit pas de déformation plastique. Cette condition est respectée si la rigidité des bras est suffisante

et que l'épaisseur du coin ne soit pas trop importante. Lorsque la fissure n'avance plus, on peut écrire que la variation d'énergie du système par unité de surface de fissure est nulle et donc que la dérivée par rapport à la surface de l'énergie élastique stockée dans les bras est égale à l'opposé de la dérivée par rapport à la surface de l'énergie nécessaire à propager la fissure. En utilisant les notations définies dans le paragraphe a) on peut écrire :

$$\frac{\partial W_e}{\partial a} = 0 \tag{2.14}$$

d'où

$$\frac{\partial W}{\partial a} = \frac{-\partial W_P}{\partial a} \tag{2.15}$$

On pourra évaluer l'énergie élastique stockée dans les bras à partir de la géométrie de l'éprouvette, de Δ et de la longueur de fissure a. On pourra alors en déduire le taux de restitution d'énergie G correspondant ainsi que l'énergie d'adhésion G_c à l'équilibre. La détermination du G_{IC} par le test de clivage se réduit donc simplement à une mesure de longueur de fissure.

Calcul du taux de restitution d'énergie

En supposant que les bras de l'échantillon restent dans leur domaine de déformation élastique, la détermination du G_C se réduit au calcul de l'énergie élastique stockée dans deux poutres en flexion sur une longueur a. Nous présenterons dans un premier temps le calcul dans l'hypothèse où les poutres sont mécaniquement encastrées. Dans le cas des polymères cette hypothèse n'est pas vraiment validée; nous verrons donc dans un second temps comment ce modèle a été adapté.

Modèle de poutre élastique encastrée

Dans cette description les bras de l'éprouvette de clivage sont considérés comme des poutres élastiques encastrées. Le calcul de l'énergie élastique emmagasinée dans une poutre encastrée en flexion (figure 2.23) dans la limite des petites déformations est un calcul classique de la théorie des poutres.

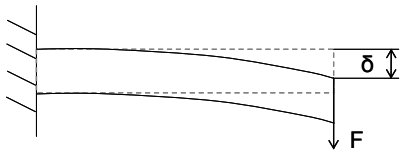


Fig. 2.23 : Poutre encastrée en flexion

Soit une poutre simple encastrée de longueur a, d'épaisseur h, de largeur b et de module de flexion E. La force F appliquée à l'extrémité libre de la poutre provoque le fléchissement de la poutre. La flèche maximale à l'extrémité vaut δ. L'énergie élastique emmagasinée s'écrit :

$$W = \frac{3}{2}\frac{EI\delta^2}{a^3} = \frac{1}{8}\frac{Ebh^3\delta^2}{a^3} \tag{2.16}$$

Avec $I=bh^3/12$ le moment d'inertie de la poutre. Or, comme on l'a vu précédemment, le taux de restitution d'énergie peut être déduit de la dérivée de l'énergie élastique stockée dans les bras ($\partial W / \partial a$) avec le travail des efforts extérieurs constants ($\partial W_e / \partial a = 0$). Ainsi, pour une poutre simple :

$$G_{simple} = \frac{-1}{b}\frac{\partial W}{\partial a} = \frac{3}{8}\frac{Eh^3\delta^2}{a^4} \tag{2.17}$$

Soit maintenant une éprouvette de deux bras identiques, d'épaisseur h chacun ; on introduit un coin d'épaisseur $\Delta = 2\delta$ entre les deux poutres. Alors en additionnant les valeurs de G_{simple} de chaque poutre, puis en minimisant l'expression obtenue avec Δ constant, on obtient alors la valeur G_{double} suivante :

$$G_{double} = \frac{3}{16}\frac{\Delta^2 Eh^3}{a^4} \tag{2.18}$$

Modèle de poutre avec fondation élastique de Kanninen

Le modèle simple que nous venons de présenter pour calculer le taux de restitution d'énergie à partir d'un test de clivage ne tient pas compte du fait que la partie non clivée de la poutre est susceptible de se déformer sous l'action de contraintes existant en tête de fissure. Dans les matériaux peu ductiles comme les métaux, la zone de déformation en tête de fissure est petite et la longueur de la fissure grande devant les dimensions de l'échantillon. Cette approximation n'est alors pas gênante. En revanche, dans les polymères, la zone de déformation en tête de fissure est importante et la longueur de fissure est assez courte. Le modèle simple a alors tendance à surestimer la valeur de G de façon importante.

Un modèle de poutre avec fondation élastique permet alors de mieux décrire les phénomènes et de tenir compte des déformations en tête de fissure. Le modèle de fondation élastique de Kanninen [1973] a été adapté par Brown [1990] et Creton [1992].

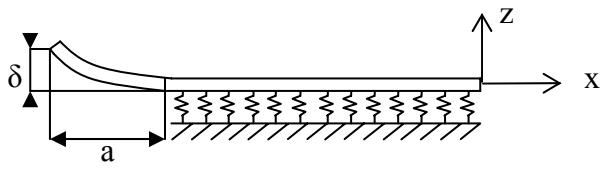


Fig. 2.24 : Modèle de la poutre sur une fondation

Comme le montre la figure 2.24, le modèle considère que la poutre est libre dans sa partie fracturée et repose sur une fondation élastique de raideur k dans sa partie non fracturée. Dans cette région il existe une force dans la direction x proportionnelle au déplacement w : -kw(z). Le choix de la valeur de k, égale à 2Eb/h est relativement arbitraire mais permet de rendre compte des données expérimentales de façon satisfaisante. La résolution des équations mécaniques obtenues en tenant compte de la force supplémentaire due à la fondation élastique donne l'expression suivante du taux de restitution d'énergie pour une poutre simple :

$$G_{simple} = \frac{3}{8}\frac{Eh^3\delta^2}{a^4}\alpha^2 \tag{2.19}$$

avec

$$\alpha = \frac{1+3/\lambda a+3/(\lambda a^2)+3/2(\lambda a)^2}{1+1/\lambda a} \quad \text{et} \quad \lambda^4 = \frac{k}{4EI} = \frac{6}{h^4} \tag{2.20}$$

Ainsi, finalement, d'après les trois expressions précédentes, G = f(E,h,δ,a). Comme décrit précédemment, dans le cas de deux poutres, on obtient alors :

$$G_{double} = \frac{3}{16}\frac{\Delta^2 E h^3}{a^4 \alpha^2} \tag{2.21}$$

Donc, finalement la relation entre les deux approches est la suivante :

$$G_{double}^{\ Kanninen} = \frac{1}{\alpha^2} G_{double}^{\ classique} \tag{2.22}$$

où α dépend de h et de a .

Ce modèle a été utilisé pour l'étude de joints polymères vitreux et semi-cristallins [Creton, 1992 ; Boucher, 1996], il semble montrer une bonne approximation de la valeur de G (ou de G_C). Cependant, dans le cas de faibles longueurs de fissure, typiquement lorsque a/h<4, le modèle surestime légèrement l'énergie d'adhésion [Boucher, 1996]. On veillera donc à se placer dans des conditions où a/h >4 en jouant sur l'épaisseur h de l'éprouvette ou l'épaisseur Δ du coin.

Une valeur approchée de la constante α définie dans les équations précédentes peut être utilisée [Brown, 1990]. Pour déterminer le G_{IC} double en utilisant le modèle de Kanninen à partir de nos essais, nous utiliserons la formule suivante :

$$G_{IC} = \frac{3Eh^3\Delta^2}{8a^4\left[1+\left(0.64\frac{h}{a}\right)\right]^4} \tag{2.23}$$

Conception du test de clivage

La conception du test de clivage a été réalisée au laboratoire par un élève ingénieur de l'ENSAM, dans le cadre d'un projet de fin d'étude [Cabanel, 2004]. Le test est effectué au travers d'un dispositif spécifique sur la machine de vidéo traction du laboratoire (figure 2.25). Pour plus de détails concernant l'utilisation de la machine de vidéo traction, la conception du porte outil, l'acquisition vidéo ainsi que le traitement des images pour la détermination du G_{IC}, on se reportera à l'Annexe A.

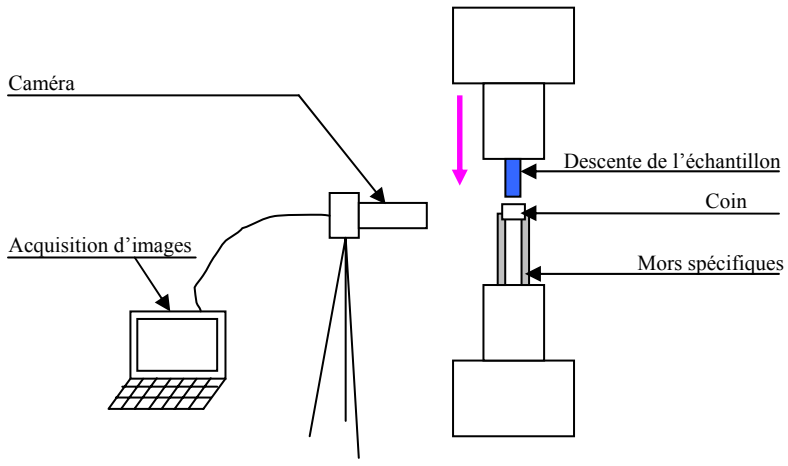


Fig. 2.25 : Conception du test de clivage sur la machine de vidéo traction

Application au composite APC-2

Mise en œuvre des éprouvettes

En vue de réaliser des essais de clivage et de déterminer la valeur du G_{IC} pour différentes conditions opératoires, plusieurs plaques ont été fabriquées sous Drapcocot.

Chaque plaque comporte 12 plis dans l'épaisseur. Un film de polyimide qui résiste aux hautes températures est introduit entre le $6^{ème}$ et le $7^{ème}$ pli afin de créer une préfissure qui permettra d'amorcer proprement la propagation. Dans chaque plaque on pourra découper plusieurs éprouvettes de longueur L = 150mm et de largeur l = 15mm (figure 2.26).

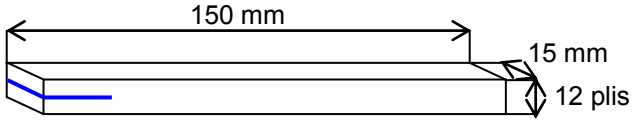


Fig. 2.26 : Géométrie des éprouvettes de clivage

Une plaque de référence de même géométrie a été drapée à la main puis consolidée sous autoclave avec la procédure définie pour l'APC-2 et que l'on trouvera en Annexe C.

Détermination du module d'élasticité des éprouvettes

Le module d'élasticité de nos éprouvettes a été déterminé par des essais en flexion 3 points. En effet, dans le test de clivage, les déformations sont proches de celles subies par la poutre lors d'un essai de flexion 3 points.



a) Test de clivage b) Flexion 3 points

Fig. 2.27 : Essai de clivage et essai de flexion 3 points

L'essai de flexion 3 points est réalisé selon la norme *NF T51-001* ; l'éprouvette est sollicitée en flexion simple et en négligeant l'effort tranchant par rapport au moment fléchissant, le module en flexion peut être déterminé selon:

$$E = \frac{D}{4bh^3}\frac{F}{w} \tag{2.24}$$

avec D la distance entre appuis, b la largeur de l'éprouvette, h son épaisseur, F la force et w la flèche c'est-à-dire le déplacement du point d'application.

Sachant que les 4 plaques ont été consolidées avec des conditions différentes, l'adhésion interplis n'est pas homogène d'une plaque à l'autre. Le module E doit donc être en théorie déterminé plaque par plaque. Pour chaque plaque, 2 essais de flexion ont été réalisés. On constate finalement des différences de module entre les plaques qui sont insignifiantes et qui sont de l'ordre de la

reproductibilité des essais sur 2 échantillons d'une même plaque. Ainsi, pour toutes les plaques on considérera un module unique. Sa valeur est de E = 57 GPa.

Choix de l'épaisseur du coin et de la vitesse de clivage

L'épaisseur des éprouvettes est de 6 plis dans chaque bras, soit h = 0,96 mm. La longueur d'avancée de fissure doit être suffisamment importante pour respecter la condition a>4h. D'autre part, l'hypothèse de déformation plastique dans les bras doit être satisfaite, c'est-à-dire que le seuil de plasticité du matériau ne doit pas être dépassé lors de sa déformation pendant l'essai de clivage. Ainsi, un compromis sur l'épaisseur Δ du coin doit être fait. Pour nos essais, on choisit Δ = 0,2mm, soit l'épaisseur d'une lame de rasoir.

Pour mesurer l'avancée de fissure a, une première méthode pourrait consister à introduire le coin dans l'éprouvette, attendre plusieurs heures que l'essai se stabilise puis enregistrer l'image. Cependant, afin de s'affranchir de la relaxation des bras de l'éprouvette et de réaliser un grand nombre de mesures sur chaque éprouvette, nous choisissons d'introduire le coin à une vitesse constante et de mesurer a lorsque la fissure avance. L'avancée de la fissure doit se faire en régime stationnaire, tout en essayant d'avoir des durées d'essais raisonnables. Un compromis sur le choix de la vitesse du test a été fait, les essais seront réalisés à v = 0,5mm/min.

Après stabilisation de la fissure (on s'assure que la force de compression est constante), une image est acquise toutes les 10 secondes (soit tous les 0,08 mm). Un très grand nombre d'images peut être enregistré pour chaque éprouvette, on en sélectionnera aléatoirement une vingtaine pour déterminer la valeur moyenne de a sur chaque éprouvette.

c) Essais de pelage

Introduction

Un test de pelage avait été mis en place au Centre de Recherche de EADS afin d'évaluer rapidement la qualité de l'adhésion entre deux plis consolidés sous Drapcocot. Ces essais de pelage sont relativement simples et rapides à réaliser. De plus ils présentent le grand avantage de quantifier l'adhésion d'éprouvettes de deux plis seulement. En effet, étant donné que toute fabrication de plaque sur Drapcocot est relativement longue et coûteuse, il est avantageux de pouvoir fabriquer rapidement un grand lot d'éprouvettes de deux plis avec des conditions opératoires variées. Enfin, notons que cet essai de pelage permet de tester des éprouvettes «mal soudées» évitant ainsi des problèmes de fissures «parasites» qui se propagent à d'autres interfaces pli-plis dans les bras de l'éprouvette.

Par contre, nous avons conscience qu'il est difficile, avec un essai de pelage, de déduire une grandeur intrinsèque au matériau relative uniquement aux propriétés de l'interface. En effet, dans ce test, des dissipations importantes peuvent être induites dans le volume des éprouvettes et notamment l'apparition d'une zone plastique dans la zone de l'éprouvette où la courbure est la plus forte [Boucher, 1995]. Les grandeurs mesurées par le test de pelage deviennent des propriétés de structure et dépendent alors des caractéristiques géométriques (angle de pelage, épaisseur du ruban). Très récemment, l'équipe de Williams a étudié l'effet de l'angle de pelage sur la contrainte de cisaillement pendant l'essai [Williams, 2004] ainsi que l'effet de l'épaisseur de la couche adhésive [Kawashita, 2004]. Dans ce dernier article, une solution analytique est proposée pour découpler la résistance à la rupture adhésive et le travail plastique lors du test de pelage pour des composites époxy-métal. Pour traduire les effets couplés d'ouverture en mode I et en mode II lors du test de pelage, Plant et coll. ont

décrit le test par une solution analytique en combinant un modèle de poutre sur fondation élastique à un modèle de zone cohésive au voisinage du front de pelage [Plant, 2004].

Eprouvettes de pelage

Les caractéristiques des éprouvettes de pelage unidirectionnelles de deux plis sont reportées figure 2.28.

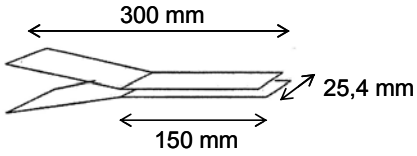


Fig. 2.28 : Eprouvette de pelage

Dispositif de pelage

L'essai de pelage avait été mis en place au CCR sur une machine de traction classique (Machine Instron® 1122). L'éprouvette est glissée entre deux galets de diamètre 50 mm et les deux bras sont séparés par un coin dont la géométrie a été étudiée de façon à minimiser les frottements coin/éprouvette (figure 2.29). Les extrémités libres de l'éprouvette sont coincées dans les mords pneumatiques de la machine de traction. Lors de la montée de la traverse, la force exercée sur l'éprouvette provoque une propagation de la fissure inter-plis, le bras supérieur de l'éprouvette s'allonge, et le système (galets + coin + éprouvette) descend (figures 2.30 et 2.31). Les galets sont «auto-portés», ils sont en équilibre quelle que soit leur position grâce à un système de masselottes.





Fig. 2.29 et 2.30: Essai de pelage

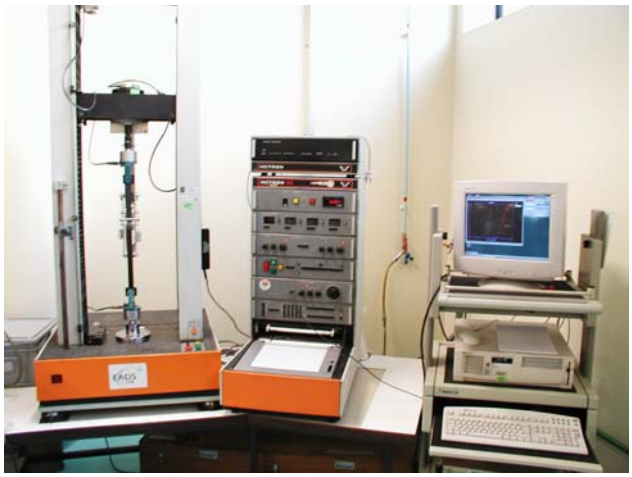


Fig. 2.31 : Machine de pelage et dispositif d'acquisition

On peut néanmoins remarquer que dans cet essai de pelage, le mode II de sollicitation est pratiquement éliminé grâce aux galets de grand diamètre. Sachant que la zone plastique dans les bras de l'éprouvette est certainement faible compte tenu de l'épaisseur des plis et du diamètre des galets, ce test devrait donner des valeurs de taux de restitution d'énergie du même ordre de grandeur que l'essai de clivage ou d'ouverture en mode I pourvu que la vitesse de pelage soit faible.

Grandeurs mesurées

La machine de traction est pilotée en déplacement et on considère que la vitesse de déplacement de la traverse est égale à la vitesse d'avancée de fissure. On enregistre alors l'évolution de la force en fonction du temps (figure 2.32). La force de pelage sera bien sûr dépendante de la vitesse de l'essai. Pour être dans des conditions quasi-statiques la vitesse doit être la plus faible possible ; cependant la durée de l'essai doit être raisonnable. Dans le cadre de notre étude, tous les essais de pelage se font à une vitesse de 50 mm/min. La fréquence d'acquisition est de 10 enregistrements par seconde.

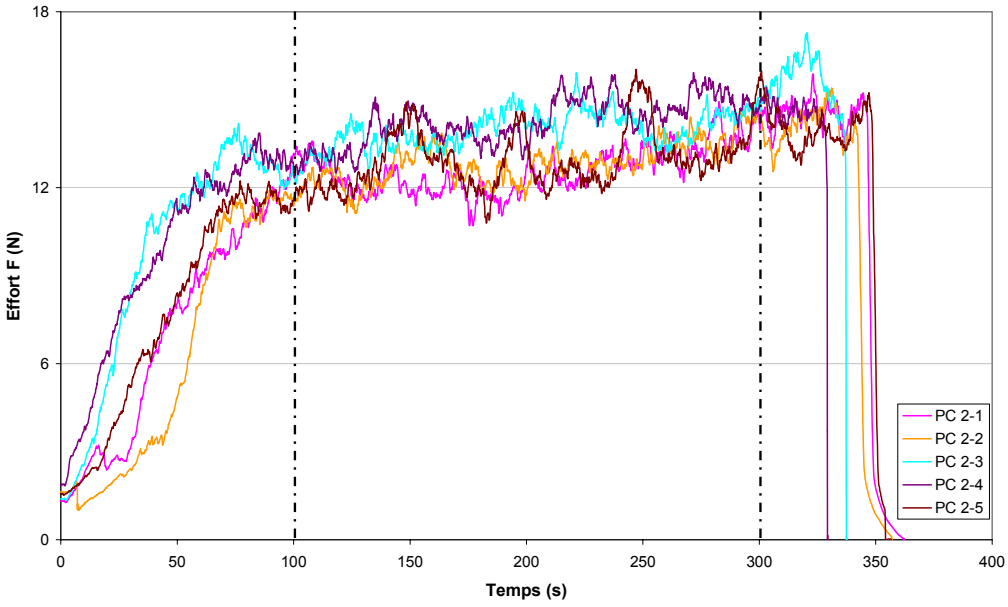


Fig. 2.32 : Courbe de pelage, Force =f (temps) pour 5 éprouvettes

La figure 2.32 présente les courbes de pelage, c'est-à-dire l'enregistrement de la force au cours du temps lors de l'essai de pelage, pour 5 éprouvettes différentes fabriquées sous Drapcocot avec les mêmes conditions opératoires. Pour chaque essai, les premiers et les derniers points ne seront pas pris en compte; ils correspondent respectivement à un régime transitoire d'amorçage de fissure et à la zone d'extrémité de l'éprouvette précédant la fin de l'essai. On se concentre alors sur la plage qui s'étend entre 100 et 300 secondes comme le montre la figure 2.32.

Pour chaque essai, la courbe F=f(temps) présente des petites variations dues à l'inhomogénéité de l'adhésion sur toute la longueur d'une éprouvette ; le logiciel associé à l'essai donne alors la force moyenne de pelage pour une éprouvette. Pour chaque condition opératoire Drapcocot étudiée, on choisit de réaliser et de tester une série de 5 éprouvettes. Pour chaque série on s'intéressera alors à la force moyenne F_{moy} sur les 5 essais et on donnera l'écart type sur les moyennes σ_{moy} représentatif de l'écart entre plusieurs éprouvettes fabriquées dans les mêmes conditions.

Cependant, les grandeurs caractéristiques d'un matériau relatives aux phénomènes de propagation de fissure, comme le taux de restitution d'énergie par exemple, sont des énergies par unité de surface (J/m²). Nous définissons donc pour ces essais une «grandeur de pelage» P, homogène à une énergie par unité de surface, comme étant la force de pelage rapportée à l'unité de largeur b de l'éprouvette :

$$P = \frac{F}{b} \qquad \left(P = \frac{F.l}{b.l} = \left[\frac{J}{m^2} \right] \right) \tag{2.25}$$

Notons, à titre d'informatif, qu'il est important au cours des essais de suivre leur bon déroulement. En effet, quelques problèmes sont parfois rencontrés car les plis ne sont pas toujours soudés de façon uniforme sur toute leur largeur (à cause de l'inhomogénéité du matériau vierge). On voit alors apparaître une zone noire et brillante sur le pli correspondant à une zone mal soudée ; celle-ci provoquera une diminution nette de l'effort de pelage. Dans ce cas où l'adhésion est inhomogène sur la largeur de la bande, on peut constater un glissement de l'éprouvette pendant l'essai de pelage ; une partie de la largeur de l'éprouvette frotte alors sur le coin et le front de fissure n'est plus perpendiculaire à la direction de traction, l'acquisition est alors inexploitable.

CHAPITRE 3

MODELISATION DU PROCEDE ET IDENTIFICATION

Grâce à l'étude de l'état de l'art sur le soudage des composites à matrice thermoplastiques et à la mise en place des moyens de caractérisation expérimentaux, nous détenons désormais tous les éléments pour pouvoir modéliser le phénomène de consolidation en continu. Mais avant de construire le modèle, tant sous ses aspects thermiques que sous ses aspects cinétiques (de diffusion et de dégradation), nous avons dû nous confronter à une hypothèse : celle d'écoulement de la matrice.

On peut en effet se demander s'il n'existe pas un phénomène «d'écoulement» de la matrice dans la direction longitudinale provoqué par le passage du roller lorsque la matrice est fondue. Si c'était le cas, il y aurait alors un bourrelet de matrice en amont du rouleau -semblable à ce que l'on obtient dans un procédé de calandrage- avec des phénomènes de re-circulation de matière. Ce «mélangeage» de matrice à l'interface pourrait améliorer le soudage ; cependant, il ne faut pas non plus qu'il y ait un phénomène de «fluage» de la matrice c'est-à-dire que la matrice s'évacue et laisse des fibres à nues à l'interface entre deux plis.

Afin de mettre en évidence cet éventuel bourrelet de matrice, ou au contraire de réfuter cette hypothèse, nous avons réalisé sur Drapcocot des essais dits «interrompus». Une première bande d'APC-2 est déposée sur l'outillage ; on commence ensuite à déposer une seconde bande de façon classique. Puis, soudain, le pli est coupé grâce au mode de fonctionnement manuel de la machine. Ainsi, un morceau de bande d'une longueur d'environ 70 mm est libre. On laisse alors, encore pendant une seconde environ, le rouleau avancer et exercer une pression avant de relever la tête de la machine. On obtient ainsi un échantillon «interrompu» avec une zone soudée et une zone non soudée (figure 3.1).

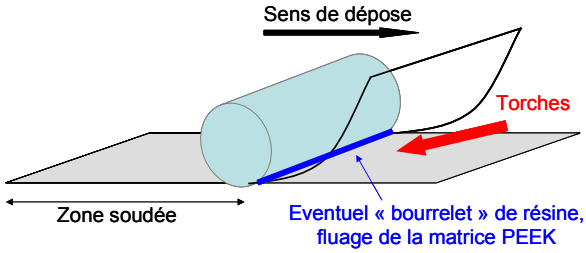


Fig. 3.1 : Eprouvette interrompue

Plusieurs éprouvettes ont ainsi été réalisées avec des conditions de dépose classiques. Des échantillons sont ensuite prélevés, enrobés puis polis afin que l'on puisse visualiser la zone qui nous intéresse au microscope optique. Notons que la résine d'enrobage est colorée avec un pigment de couleur bleu ($C_3H_{16}CuN_8$, phtalocyanine de cuivre, *FlukaChemie AG*) à une concentration d'environ 1/1000 en

poids afin de bien distinguer au microscope la matrice PEEK de la résine d'enrobage. Comme le montre la figure 3.2 l'échantillon est observé de côté, c'est à dire dans un plan perpendiculaire à la direction des fibres

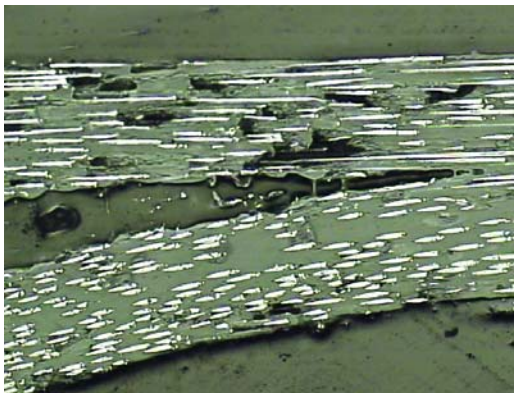


Fig. 3.2 : Visualisation au microscope d'une éprouvette interrompue (G*200)

Sur les photos prises au microscope à différents grossissements, nous ne constatons pas de bourrelet de matrice. Apparemment, il ne semble donc pas exister de phénomène d'écoulement de matrice dans le sens de l'avancée du roller. On peut donc conclure que le phénomène de soudage sur Drapcocot se rapproche d'un phénomène de cicatrisation classique sous des conditions statiques.

En revanche, ces photos révèlent que certaines fibres, avant le passage du roller, sont à nues c'est-à-dire non enrobées de matrice (figure 3.2). Malheureusement, ceci nuira à l'adhésion pli/pli par endroits. En conséquence, les propriétés de la soudure risquent d'être moins homogènes et en moyennes moins bonnes que si le même polymère non renforcé était mis en oeuvre dans des conditions identiques.

1. ASPECTS THERMIQUES

1.1 Les principes et les hypothèses de la modélisation

La modélisation thermique va nous permettre de simuler l'évolution des champs de température dans une pièce lors de sa fabrication avec le procédé Drapcocot. Notamment, l'histoire thermique à l'interface entre deux plis sera prédite en fonction des paramètres du procédé. Comme nous le verrons, un des points difficiles de cette modélisation est la détermination des conditions limites. Pour ce faire, les résultats expérimentaux seront utilisés pour calibrer le modèle afin qu'il soit réaliste.

Cette modélisation thermique prendra en compte les phénomènes de cristallisation et de fusion du matériau. L'évolution du taux de cristallinité en un point quelconque de la pièce pourra alors être suivie. La variation du taux de cristallinité final dans un pli est difficile à suivre expérimentalement, le modèle va nous permettre de quantifier les éventuelles inhomogénéités dans l'épaisseur d'un pli.

Avant de décrire le modèle thermique lui-même, nous allons analyser les résultats des essais thermiques afin de justifier certaines approches du modèle.

a) Justification expérimentale du type de modélisation

Gradient de température dans la plaque et recuit

Concentrons nous sur un thermocouple fixé à une certaine position dans la plaque et suivons l'évolution de sa température au cours de la fabrication de la plaque (figure 3.3).

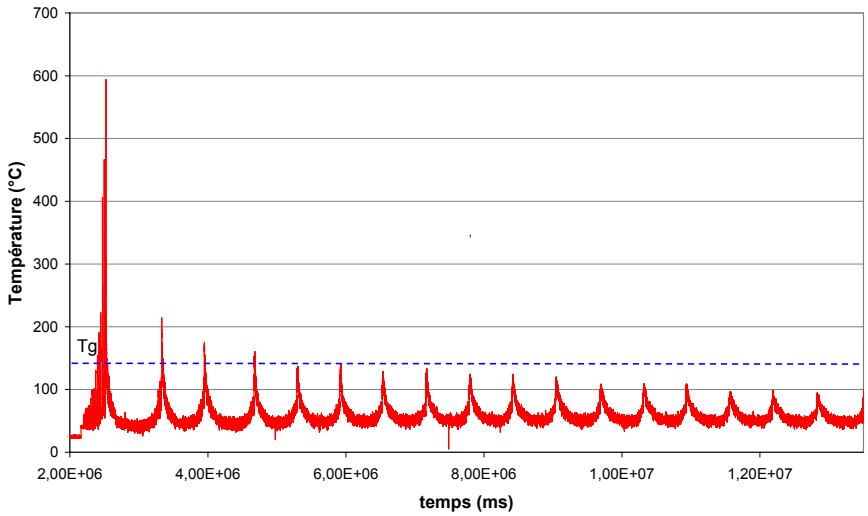


Fig. 3.3 : Evolution de la température du thermocouple couche 5, plaque I

Le premier grand pic de température correspond à la dépose de la couche 6 (le thermocouple étant posé sur la couche 5). Puis chaque pic correspond successivement à la dépose des couches supérieures (couches 7, 8, 9….). La ligne de base d'un thermocouple (figure 3.3) augmente un peu au cours du temps, il y donc un léger réchauffement global de la plaque au cours de l'essai. D'autre part, on note qu'à la fin de chaque couche, la température est bien en dessous de la T_g. Ces remarques sont valables pour tous les thermocouples c'est-à-dire quelle que soit la position de la couche dans la plaque et quelle que soit la vitesse de dépose.

Nous pouvons aussi comparer deux thermocouples d'une même plaque situés à des positions bien différentes pour étudier l'éventuel gradient de température dans l'épaisseur :

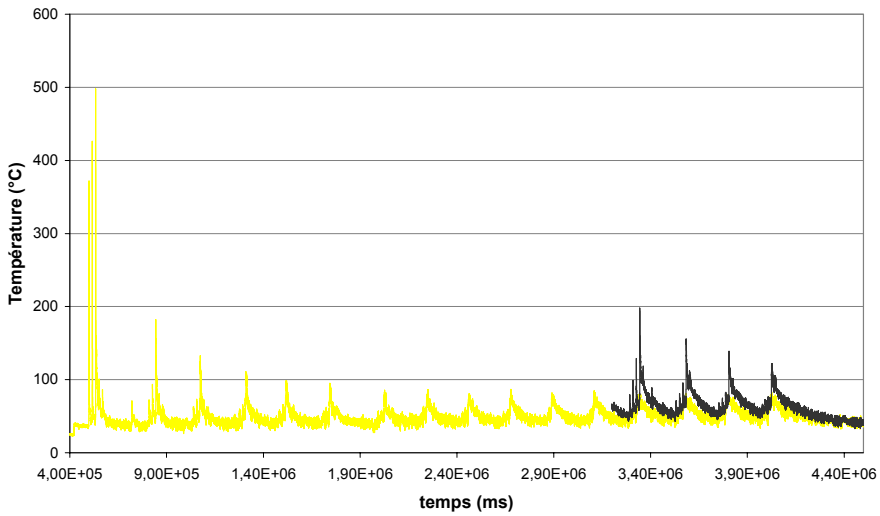


Fig. 3.4 : Variation de la température dans l'épaisseur, thermocouple couches 4 et 15, plaque II

On constate (figure 3.4) que la température de la ligne de base du thermocouple couche 15 (en noir) est un peu plus élevée que celle du thermocouple couche 4 (en jaune). On a donc un léger gradient de température dans l'épaisseur de la plaque dû à l'outillage non chauffé. Cependant ce gradient est très faible et, même pour les couches situées en haut de plaque, la température redescend bien en dessous de la T_g à la fin de dépose d'une couche. Ce réchauffement est aussi très faible pour la plaque III et à peine visible pour la plaque I. On peut donc raisonnablement dire qu'il n'y a pas d'effet de gradient dans l'épaisseur qui puisse jouer sur les propriétés du matériau final et on retiendra donc que, dans tous les cas, il n'y a pas de recuit global de la plaque.

Dépose des couches supérieures

Un phénomène de recuit du matériau peut être envisagé par la dépose des couches supérieures. La figure 3.3 donnée plus haut donne un exemple pour la plaque I. Les courbes obtenues permettent d'affirmer qu'il n'y a jamais de nouveau phénomène de fusion lors de la dépose des couches supérieures (dépose de la bande m couches (n+2), (n+3), (n+4)…..lorsque le thermocouple se trouve posé sur la bande m couche n). Par contre quand on dépose les couches supérieures la température dépasse la T_g. Ceci provoque certainement une augmentation du taux de cristallinité. Pour chaque thermocouple, nous avons compté le nombre de pics de température supérieurs à T_g par passage des couches supérieures. En moyenne il est de 3- 4 pour les plaques III et I à 20mm/s et 38 mm/s respectivement et plutôt de 2 pour la plaque II à 70mm/s.

Nous retiendrons donc que la dépose d'environ 3 couches supérieures provoque un recuit. Ces résultats pourront être retrouvés et rediscutés via le modèle thermique 2D.

Conclusion de l'étude thermique expérimentale

On retiendra de cette étude thermique les points suivants :

- Il n'y a pas de recuit global de la plaque au cours du temps c'est-à-dire que la température de la ligne de base d'une couche est toujours inférieure à T_g. Ainsi, dans notre modèle, lorsqu'on simulera la dépose d'une couche n, on pourra considérer que les couches déjà posées sont initialement à une température constante.

- Considérons deux plis successifs consolidés par le procédé. Lors de la dépose des bandes voisines ou des couches supérieures il n'y a jamais de nouvelle fusion de l'interface entre ces deux plis quelle que soit la vitesse de dépose, pour une température de torches de 900°C. Par contre un phénomène de recuit est nettement visible. Ce recuit peut compléter la cristallisation du matériau et augmenter son taux de cristallinité final. Ce phénomène sera étudié en détail une fois que les résultats du modèle seront obtenus.

- En ce qui concerne plus localement l'analyse thermique de l'adhésion inter-plis et la compréhension du phénomène de soudage qui nous intéresse, nous devons utiliser un modèle thermique. Celui-ci nous donnera le temps pendant lequel le matériau reste en fusion, la température maximale atteinte par le matériau ou la vitesse de refroidissement.

b) Schématisation du procédé

Nous choisissons ici une modélisation 2D du procédé en fonction du temps. Nous avons constaté par un calcul très simple qu'une modélisation 3D avec une méthode en différences finies donnerait des temps de calculs rédhibitoires. Ce modèle 2D nécessite de considérer comme constante la température dans la largeur d'un pli. Cette approximation revient à supposer que le pli est infiniment large et donc à ne pas tenir compte de l'évacuation de chaleur dans la direction perpendiculaire à celle des fibres. Cette hypothèse semble licite car la conductivité dans la direction des fibres est 10 fois supérieure à celle de la direction transverse. Ainsi, dans notre étude, l'effet de la dépose des bandes juxtaposées ne sera pas modélisé, même si nous avons obtenu expérimentalement des éléments de réponse.

Sans revenir sur le principe de fonctionnement du procédé Drapcocot, la figure 3.5 schématise le problème réel de consolidation en continu.

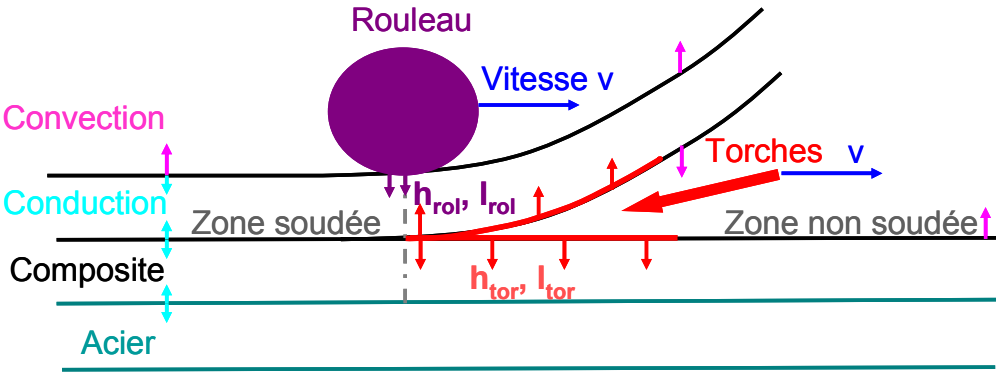


Fig. 3.5 : Modélisation du procédé Drapcocot

Après la dépose des premières couches de composite sur l'outillage metallique, les échanges de chaleur entre les plis se font par conduction, ainsi que les échanges entre le composite et l'outillage en acier. Considérons que la tête de la machine est en train de déposer un nouveau pli pré-imprégné. Les torches soufflent de l'azote chaud à l'interface pli/pli et ainsi imposent un flux surfacique h_{tor} sur une certaine longueur l_{tor}. Le rouleau, en contact avec le nouveau pli, impose lui aussi un flux caractérisé par h_{rol} et l_{rol} à sa surface. Avant que le rouleau ne soit passé, les deux plis ne sont pas encore soudés et les échanges entre le composite et l'air ambiant se font pas convection. Par contre, une fois que le rouleau est passé, on considère que les deux plis de composite ne forment plus qu'un seul matériau ; une condition de conduction classique sera alors imposée. La surface supérieure du nouveau pli refroidit au contact de l'air par convection. Le problème thermique est résumé sur le schéma donné en figure 3.6.

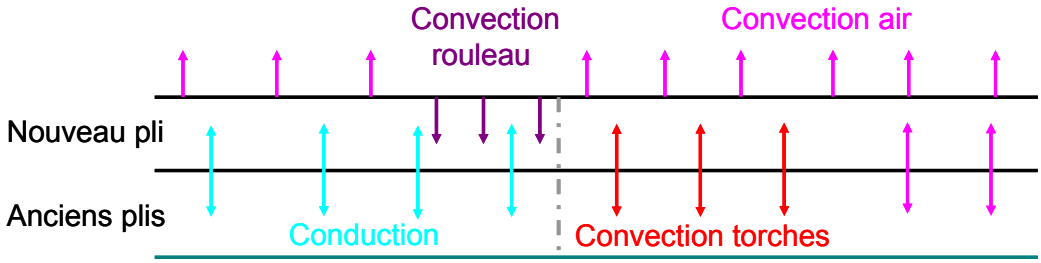


Fig. 3.6 : Problème thermique équivalent

1.2 Construction du modèle thermique

a) Equation de la chaleur

Nous rappelons ici l'équation de la chaleur dans un cadre général pour un régime non stationnaire. On ne s'intéressera qu'à la forme simplifiée de cette équation, en négligeant les différents termes de couplage.

L'énergie totale d'un système s'écrit sous la forme :

$$E_{tot} = E_{cinétique} + E_{potentielle} + U_{interne} \tag{3.1}$$

En négligeant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, le premier principe de la thermodynamique nous permet alors d'écrire l'énergie interne du système sous sa forme différentielle de la façon suivante :

$$dU = dW + dQ + d\pi \tag{3.2}$$

avec δW le travail mécanique, δQ l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur et δπ un terme source (réaction chimique, cristallisation, fusion….). Deux termes sources seront considérés dans notre modèle : un terme source exothermique relatif à la cristallisation du matériau et un terme source endothermique relatif à la fusion.

Dans notre cas, le travail mécanique δW est nul (pas de couplage thermo-mécanique). En notant Φ la puissance calorifique et Π le terme source [W], l'équation 2 devient :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\delta Q}{\delta t} + \frac{\delta \pi}{\delta t} = \Phi + \Pi \tag{3.3}$$

En négligeant la compressibilité du système, la variation d'énergie interne s'écrit sous sa forme enthalpique :

$$\frac{dU}{dt} = \rho C_P \frac{dT}{dt} \tag{3.4}$$

avec ρ la masse volumique ($Kg.m^{-3}$) et C_p la chaleur Spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$).

Le principe de conservation de l'energie du système s'écrit donc d'après les équations 3.3 et 3.4, dans le référentiel de la plaque :

$$\rho C_P \frac{dT}{dt} = \Phi + \Pi \tag{3.5}$$

b) Flux de conduction

On s'intéresse ici à un problème où les échanges de chaleur se font par conduction. Le flux de chaleur $\vec{\varphi}$ qui caractérise le débit surfacique [$W.m^{-2}$] est défini selon :

$$\Phi_{cv} = \mathrm{div}\vec{\varphi} \tag{3.6}$$

En notant λ la conductivité thermique [$W.m^{-1}.K^{-1}$], la loi de Fourier exprime alors le flux de chaleur $\vec{\varphi}$ sous la forme :

$$\vec{\varphi} = -\lambda \vec{grad}\ T = -\lambda \vec{\nabla}\ T \qquad (3.7)$$

D'où, d'après les équations 3.5 à 3.7, l'équation de la chaleur en régime non stationnaire pour un flux conductif :

$$\rho Cp \frac{dT}{dt} = \nabla \left(-\lambda(T) \vec{\nabla} T \right) + \Pi \qquad (3.8)$$

c) Flux de convection

Dans notre procédé, les échanges de chaleur se font également par convection ; voyons comment s'exprime la puissance calorifique échangée avec le milieu extérieur dans ce cas.

Les échanges thermiques entre un fluide et un solide sont caractérisés par un flux thermique de convection. On considère que l'écoulement laminaire du fluide à la surface S du solide se fait dans une couche d'épaisseur e. Le flux thermique échangé entre le solide et le fluide s'écrit alors sous la forme :

$$\Phi_{cv} = \frac{\lambda_{fluide}}{e_{fluide}} S(T_{solide} - T_{fluide}) = h.S.(T_{solide} - T_{fluide}) \qquad (3.9)$$

où h représente le coefficient de convection thermique [$W.m^{-2}.K^{-1}$]. On peut aussi définir la résistance thermique de convection ou résistance de contact : $R_{ct} = 1 / h.S$.

1.3 Modélisation numérique

a) Choix de la méthode numérique

L'équation de la chaleur sera résolue en volumes finis avec un maillage à cellules rectangulaires fixes.

La méthode numérique choisie est une formulation en différences finies avec un schéma explicite. Elle consiste à mailler la plaque et à écrire la conservation de l'énergie dans chaque cellule pour calculer le champ de température à chaque pas de temps dt.

Rappelons que l'on est en 2 dimensions, il n'y a donc pas d'echange de chaleur dans la dimension perpendiculaire au plan de la feuille. Nous choisissons un maillage rectangulaire pour lequel la température est exacte au nœud situé au centre du rectangle. Le bilan de puissance reçue sur une surface est schématise figure 3.7. On notera q_o, q_e, q_n, et q_s les flux, en référence aux 4 points cardinaux.

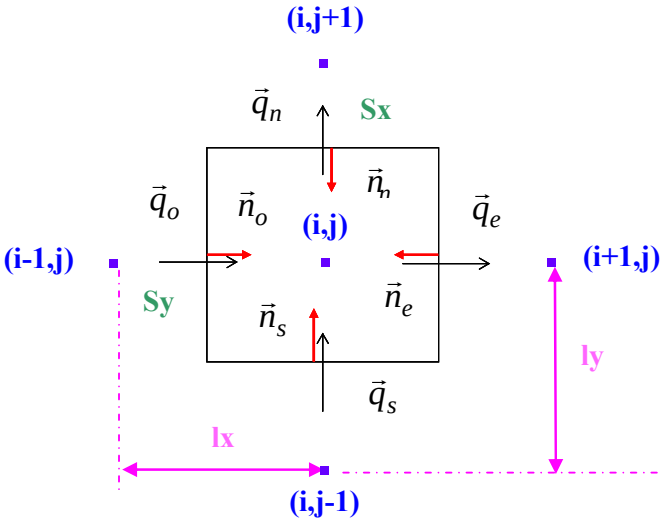


Fig. 3.7 : Bilan de puissance sur une surface

Les distances entre deux nœuds sont notées l_x et l_y pour les axes x et y respectivement. Ce sont des distances fixes qui dépendront uniquement du nombre de nœuds choisis, c'est-à-dire de la finesse du maillage, mais pas du nœud considéré. Par contre $S_x(i,j)$ et $S_y(i,j)$ sont des longueurs qui définissent la taille de la cellule considérée ; elles permettent de calculer les flux et dépendent de la position du nœud dans la plaque (cf. noeuds aux bords). Considérons par exemple un échange de chaleur par conduction uniquement et sans terme source. La puissance reçue, pour une longueur unitaire dans la 3ème dimension, s'écrit :

$$\Phi = \frac{\delta Q}{\delta t} = \iint_S \vec{q}.\vec{n}.dS = \sum_i \vec{q}_i.\vec{n}_i.S_i \qquad (3.10)$$

D'où $$\Phi = S_y(q_o - q_e) + S_x(q_s - q_n) \qquad (3.11)$$

Or, l'équation 3.7 nous permet d'exprimer simplement les flux conductifs ; par exemple le flux q_o s'écrira :

$$q_o = \frac{\lambda}{l_x}\,[T(i-1,j) - T(i,j)] \qquad (3.12)$$

D'après l'équation 3.5, on peut écrire finalement, par unité de volume :

$$\rho.C_p.\frac{\partial T}{\partial t} = [S_y(q_o - q_e) + S_x(q_s - q_n)]/(S_x.S_y) \qquad (3.13)$$

Discrétisation en pas de temps

Soit Δt le pas de temps, on exprime alors la dérivée par rapport au temps de la façon suivante :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T^{n+1}(i,j) - T^n(i,j)}{\Delta t} \qquad (3.14)$$

Formulation générale

En considérant un matériau homogène avec une conductivité λ constante, les trois équations précédentes nous conduisent alors à la formule explicite suivante :

$$T^{n+1}(i,j)=T^{n}(i,j)+\left(\frac{\Delta t.\lambda}{\rho.C_P.S_x(i,j).S_y(i,j)}\right).\left[\left(\frac{S_y(i,j)}{l_x}\right).\left((T^{n}(i-1,j)-T^{n}(i,j))-(T^{n}(i,j)-T^{n}(i+1,j))\right)\right]+\left(\frac{S_x(i,j)}{l_y}\right).\left((T^{n}(i,j-1)-T^{n}(i,j)-(T^{n}(i,j)-T^{n}(i,j+1))\right)\right]) \quad (3.15)$$

Cette équation 3.15 est «l'équation de base», c'est à dire est la formulation classique dans le cas d'un matériau homogène, soumis uniquement à des flux de conduction et pour lequel les termes sources sont nuls. Pour l'écriture du modèle, on repartira de cette équation de référence en la modifiant pour tenir compte de l'anisotropie de notre matériau composite, des termes sources et des flux de convection aux frontières. Dans le cas où l'échange se fait par convection (equation 3.9), on remplacera simplement dans l'équation 3.15 le terme λ.Δt / l par le terme h.Δt.

L'équation 3.15 est une formule explicite c'est-à-dire que, de la connaissance du champ de température au temps t, on en déduit celui à t +Δt. Pour calculer la température du nœud (i,j) au temps t +Δt on utilise donc la température de ce nœud et celle de ses plus proches voisins au temps t. Remarquons que dans ce type de formulation, une approximation est faite. En effet, ces points autour du noeud (i,j) ont aussi évolué pendant ce laps de temps Δt. En conséquence, contrairement à une formulation implicite pour laquelle les températures sont réactualisées à chaque pas de temps, il est nécessaire, en formulation explicite, que le pas de temps Δt soit suffisament petit pour que le calcul converge. Le calcul tend vers la solution exacte quand dt tend vers 0.

b) Discrétisation de l'espace

Nous nous intéressons maintenant au cas particulier de la simulation thermique de la fabrication d'une pièce sous Drapcocot. Le choix d'un maillage adapté à notre problème va être discuté.

Création du maillage

La figure 3.8 définit les grandeurs utilisées pour la création du maillage ; ici l'exemple est donné sur une hauteur de 1 pli.

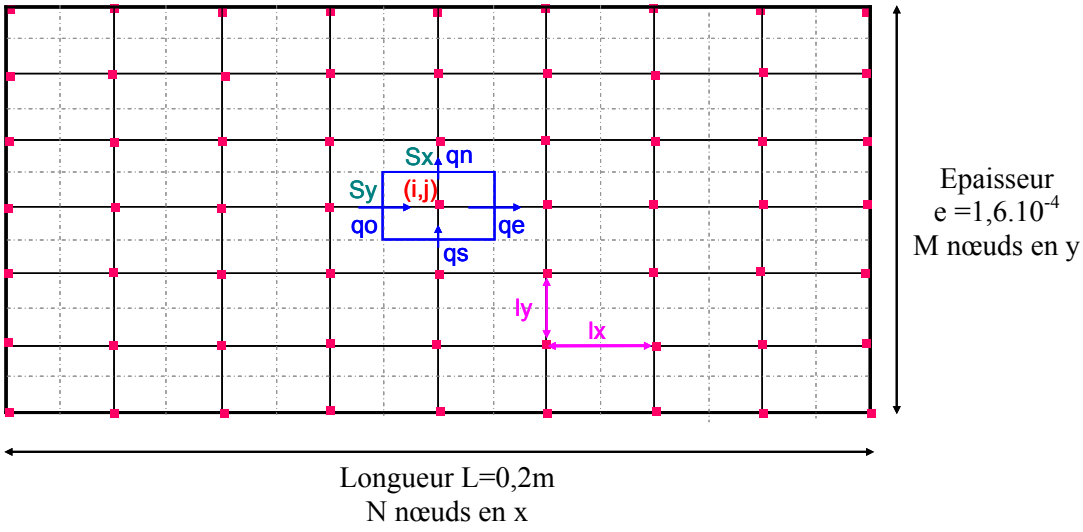


Fig. 3.8 : Création du maillage 2D

La simulation se fera le plus souvent sur une longueur L de 0,2m ; d'après notre étude expérimentale cette distance est suffisante pour avoir l'évolution des données qui nous intéresse. On note N le nombre de nœuds en x. D'où la distance entre deux nœuds : $l_x = L/(N-1)$. Soit e l'épaisseur d'un pli et M le nombre de nœud total (c'est-à-dire y compris les nœuds à la surface du pli) en y. Ainsi, $l_y = e/(M-1)$.

On comprend aisément sur le schéma que, pour les nœuds au milieu du pli, on aura $S_x(i,j)=l_x$ et $S_y(i,j)=l_y$. Par contre, pour les noeuds sur le bord on aura $S_x(i,j)=l_x/2$ et/ou $S_y(i,j)=l_y/2$.

Le pas de temps critique dépend du maillage ; pour le déterminer, on utilise une relation classiquement utilisée pour les formulations explicites :

$$dt_{crit}=\frac{l^2.\rho.C_p}{2.\lambda} \tag{3.16}$$

Notons que dt_{crit} représente physiquement le temps de diffusion de la chaleur sur une distance l.

Remaillage lors de la dépose du second pli

Le principe du maillage de base a été défini, voyons maintenant comment nous devons l'adapter lors de la dépose d'un pli.

Avant le passage du rouleau les deux plis sont indépendants. On considère en effet que les deux plis ne seront parfaitement soudés qu'après le passage du rouleau. Donc en amont du rouleau tout se passe comme si on avait deux cellules superposés dans l'espace du maillage mais qui sont en réalité distinctes et qui peuvent avoir des températures différentes. Ces cellules à l'interface entre les deux plis sont représentées figure 3.9.

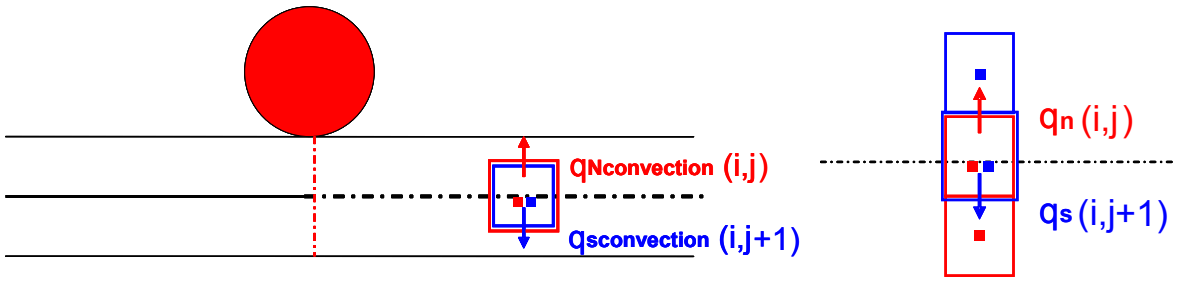


Fig. 3.9 : Maillage à l'interface entre deux plis dans la zone non soudée

En revanche, une fois que le contact est réalisé, les deux plis ne forment plus qu'un seul matériau et une condition de conduction classique est alors imposée. Les deux nœuds (i,j) et (i,j+1) sont alors superposés dans l'espace réel (Figure 3.10). On impose alors une condition d'égalité des températures T(i,j) = T(i,j+1) ; en revanche il n'y a pas égalité des flux : $q_s(i,j+1) \neq q_n(i,j)$.

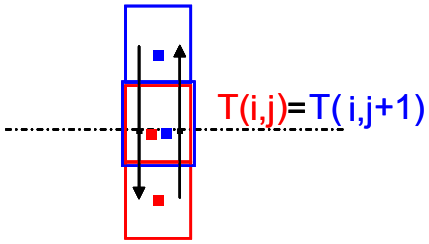


Fig. 3.10 : Maillage à l'interface dans la zone soudée

c) Implémentation numérique

Déplacement de la torche

Comme décrit précédemment, la torche impose un flux de convection h_{tor} sur une longueur l_{tor} à l'interface entre les deux plis. On souhaite que le déplacement de la torche soit indépendant du pas de temps choisi. Ainsi, pendant un temps t quelconque, la torche aura avancé d'un nombre de nœuds égal à $v.t/l_x$. Cependant, comme la coordonnée d'un nœud doit être un entier, on décale si nécessaire la torche vers le nœud suivant le plus proche comme le montre la figure 3.11. Cette approximation n'est pas gênante numériquement car elle converge quand N tend vers l'infini c'est-à-dire quand l_x tend vers 0.

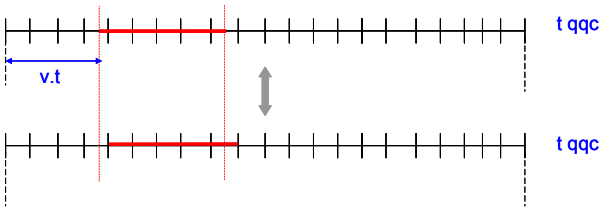


Fig. 3.11 : Déplacement de la torche et approximation vers le nœud le plus proche

Position torche/rouleau

Comme décrit précédemment, le rouleau va imposer un flux caractérise par h_{rol} à la surface du pli qui vient d'être posé sur une certaine longueur l_{rol}.

On considère que le contact intime entre les deux plis se fait -et que le soudage est réalisé- dès que le rouleau est passé. Ainsi l'abscisse du début du rouleau correspond à celle de fin de la torche comme le montre la figure 3.12.

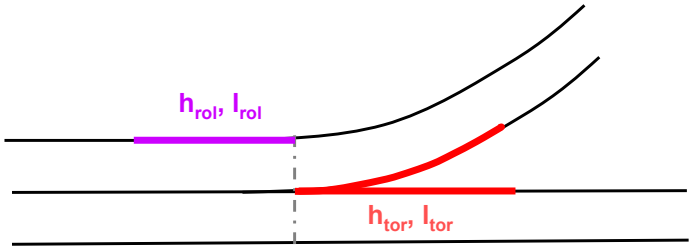


Fig. 3.12 : Position torche/rouleau

Conditions aux limites

Les conditions limites à la surface supérieure de la plaque ont été décrites (figure 3.6) : flux de convection air/composite, flux de convection imposé par la torche ou flux de convection du rouleau selon la position de la tête de la machine. En bout de longueur du pli une condition adiabatique est imposée ; cette hypothèse se justifie par la conductivité des fibres qui est très élevée dans la longueur du pli. En ce qui concerne le flux à la surface inférieure de la plaque, nous devons étudier en détail la modélisation des échanges thermiques entre la plaque et la couche d'acier de l'outillage.

Prise en compte de la couche d'acier

L'outillage de Drapcocot est formé d'une plaque d'acier non chauffée sur laquelle le premier pli de composite va être posé. Les échanges thermiques entre l'acier et le pli à la surface duquel se déplace la torche peuvent être modélisés suivant deux méthodes.

La première consiste à modéliser le pli composite ainsi que la plaque d'acier en considérant que la température ambiante est imposée à la surface inférieure de l'acier. Nous réalisons alors un maillage classique (figure 3.13) pour le système (acier + composite) avec une condition de conduction entre les deux matériaux.

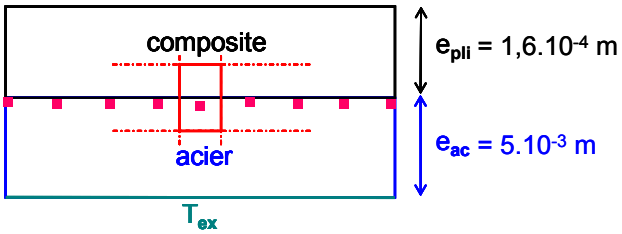


Fig. 3.13 : Méthode I, maillage du système (acier + composite)

Dans cette première méthode, le temps de calcul sera important à cause de la conductivité élevée de l'acier. Pour pallier à cet inconvénient, nous proposons une seconde méthode qui consiste à supprimer la couche d'acier et à la remplacer par une condition de convection à l'interface composite/acier (figure 3.14).

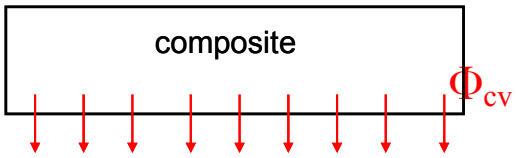


Fig. 3.14 : méthode II, l'acier est remplacé par un flux de convection

Le problème est alors de trouver une valeur de coefficient de convection h adéquate pour modéliser l'interface composite/acier. Nous allons donc, dans un premier temps, appliquer la première méthode afin de connaître le flux réel en conduction entre le composite et l'acier. L'objectif est alors de déterminer une valeur de $h_{acier/composite}$ réaliste pour appliquer par la suite la seconde méthode.

Etant donné les épaisseurs très différentes entre l'acier et le pli composite, nous aurons intérêt à choisir des cellules pour lesquelles $ly_{acier} \neq ly_{composite}$. En conséquence, l'élément à l'interface devra être un

élément dissymétrique (Figure 3.15). Le calcul du flux nécessite en effet que la surface traversée par le flux soit équidistante des deux nœuds.

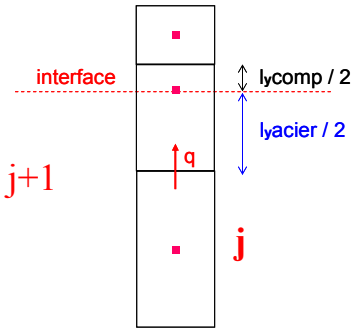


Fig. 3.15 : Cellule dissymétrique à l'interface acier/composite

Le programme créé donne l'évolution de la température, notamment aux nœuds (i,j) et (i,j+1) (figure 3.15). Ces données nous permettent alors de calculer le flux de conduction à l'interface acier/composite :

$$q = -q_s(i,j+1) = -q_n(i,j) = -\lambda_{ac} \cdot \vec{grad}\, T = -\lambda_{ac} \frac{T(i,j) - T(i,j+1)}{l_{yac}} \qquad (3.17)$$

Selon cette définition, si le flux q est positif, il se dirige vers le bas c'est à dire du composite vers l'acier.

La figure 3.16 nous donne l'allure de ce flux en fonction de la température à l'interface acier/composite. On constate alors que lorsque la torche s'approche, la température à l'interface augmente et le flux du composite vers l'acier augmente de plus en plus c'est à dire que l'acier absorbe la chaleur. Puis, lorsque la torche s'éloigne, la température à l'interface diminue, le flux diminue alors jusqu'à devenir négatif. A ce moment on a donc un léger flux dirigé cette fois-ci de l'acier vers le composite, l'acier réchauffe alors le composite.

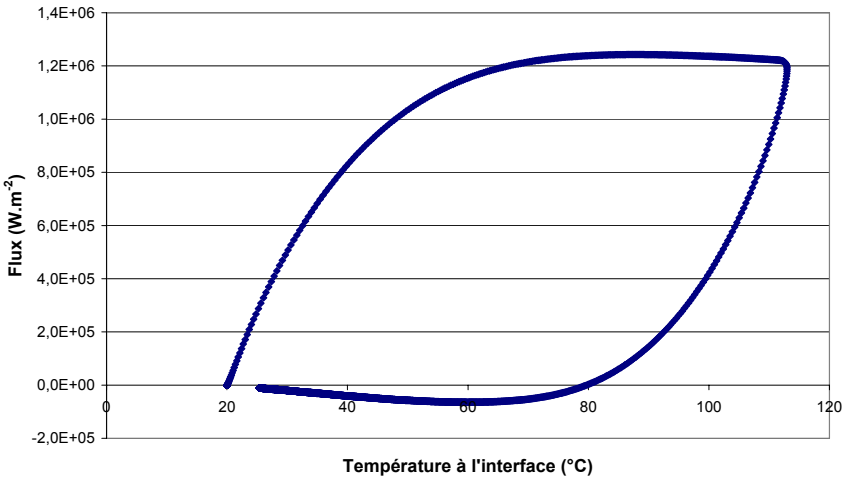


Fig. 3.16 : Flux à l'interface acier/composite en fonction de la température

On comprend alors que remplacer les échanges entre le composite et l'acier par un flux de convection avec un coefficient d'échange h, même s'il dépend de la température, n'est pas facile.

En conséquence, si on s'intéresse à la dépose d'un pli proche de l'acier, il faudra prendre en compte la couche d'acier dans la modélisation. Par contre, si on simule la dépose d'un pli un peu moins proche

de l'acier, les résultats expérimentaux ont montré qu'on peut raisonnablement considérer que l'acier est à une température constante et modéliser les échanges à l'interface acier/composite par un flux convectif constant.

Conditions initiales

A la vue de nos résultats expérimentaux, on s'aperçoit que dès que l'épaisseur de la plaque dépasse quelques plis, la plaque reste à une température moyenne d'environ 70°C. Il sera donc raisonnable de considérer dans notre modèle que la température initiale de la plaque est de T_{ini} = 70°C sauf dans une zone à la surface du pli qui se trouve sous le flux de la torche (figure 3.17).

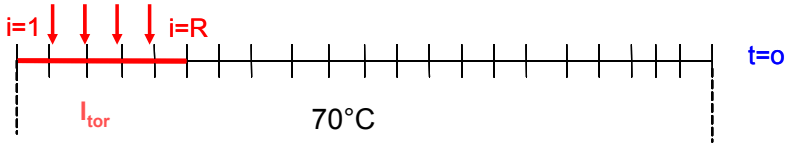


Fig. 3.17 : Condition initiales

d) Validation du modèle

Dans un premier temps, nous avons testé nos programmes sur des cas simples (par exemple 1 seul pli de composite avec l'avancée de la torche à sa surface) pour vérifier que le maillage est adéquat, que le pas de temps donné par l'équation 3.16 est satisfaisant et que le calcul converge. Une étape importante de la validation du modèle est de vérifier que le programme est conservatif, ce que nous allons détailler maintenant.

Conservation de l'énergie

Le but de ce programme test est de voir si le calcul est bien conservatif. Pour ce faire on va comparer l'énergie apportée par la torche à l'énergie correspondant à l'élévation de température du composite.

Le programme créé pour tester la conservation d'énergie considère un système adiabatique (figure 3.18). Une condition adiabatique avec les flux nuls à la surface inférieure, sur les côtés et à la surface supérieure hors de la zone de la torche, c'est-à-dire avant et après son passage, est imposée.

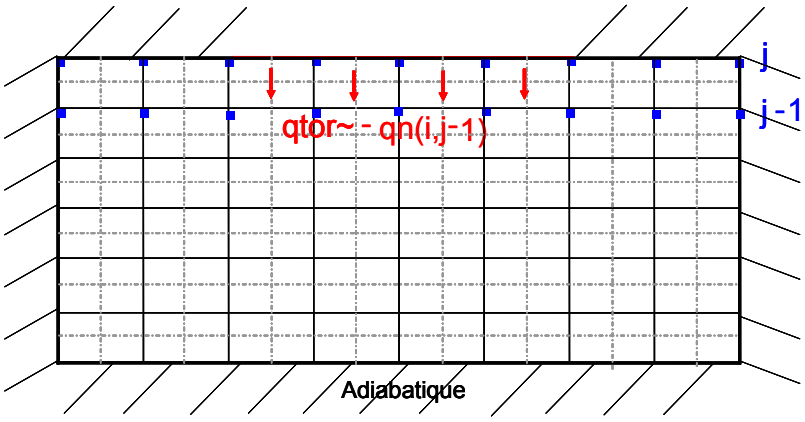


Fig. 3.18 : Système adiabatique pour l'étude de la conservation d'énergie

On s'intéresse au flux fourni par la torche pendant un pas de temps dt. Pour les points qui ne sont pas sous la torche, le flux fourni par la torche q_{tor} est nul. Pour les points sous la torche, le flux q_{tor} est non nul et on fait l'approximation : $q_{tor} = -q_n(i,j-1)$. Afin de connaître l'énergie totale apportée par la torche, le programme somme, à chaque pas de temps, les flux q_{tor} sur les N éléments de la ligne (j-1). Puis cette énergie sera cumulée par une somme sur tous les pas de temps.

Le bilan de puissance sur un élément s'écrit, par unité de longueur :

$$\rho.C_p.\Delta T.S_x(i,j).S_y(i,j) = -\frac{\lambda_y.dt.S_x(i,j)}{S_y.l_y}(T^{n+1}(i,j)-T^{n+1}(i,j+1)) \qquad (3.18)$$

E, énergie correspondent à l'élévation de température du composite, est la somme sur tous les éléments du terme de gauche de l'équation 3.18 avec $\Delta T = T_{finale}-T_{initiale}$. E_{app}, énergie apportée par la torche, est la somme sur tous les pas de temps et sur l'espace de la quantité de droite. D'où la formulation:

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M}(\rho.C_p.\Delta T.S_x(i,j).S_y(i,j)) = \sum_{dt}\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{\lambda_y.dt.S_x(i,M-1)}{S_y.l_y}(T^{n+1}(i,M-1)-T^{n+1}(i,M))\right] \qquad (3.19)$$

Donnons un exemple d'application numérique calculée avec ce programme avec M=11 nœuds dans l'épaisseur d'un pli, N=500 nœuds dans la longueur, un pas de temps de $\Delta t = 1.10^{-3}$s, un temps total de 5s et en ayant fixé de façon aléatoire mais raisonnable les paramètres relatifs à la torche. Le rapport entre les énergies est alors : $E/E_{app}=1,05$ ce qui est relativement proche de 1. Nous avons ainsi vérifié que notre programme est bien conservatif.

«Maillage-dépendance» du modèle

D'une façon générale, quand la taille des cellules du maillage tend vers 0 on tend vers une solution exacte ; plus le maillage est fin, meilleure est la solution. Cependant, le temps de calcul doit être raisonnable. Nous souhaitons donc tester la «maillage-dépendance» du modèle, c'est à dire déterminer le maillage le plus grossier possible sans qu'il n'y ait d'influence sur les résultats. Le principe consiste donc à se concentrer sur l'évolution de la température d'un point, à faire évoluer le maillage vers un maillage de moins en moins fin, et ce tant que la solution reste identique à la solution initiale. Cependant, nous nous doutons que la finesse nécessaire dépendra des échanges thermiques imposés à la plaque. Ainsi, dans une zone de fort gradient thermique, un maillage très fin est nécessaire. En revanche, dans une zone où le gradient thermique est moins important, il n'est pas utile d'avoir un maillage si fin et la discrétisation avec un tel maillage conduirait même à accroître le temps de calcul de façon injustifiée. Ainsi, pour notre modélisation, nous envisageons de mailler les plis proches de la torche avec une finesse plus importante que les autres. Notre étude se décompose alors en deux étapes : la «maillage dépendance» dans une zone de faibles gradients thermiques ; puis celle dans une zone avec de très forts gradients de température (matériau composite sous les torches).

Zone à faible gradient de température

Le système étudié est un pli de composite sur une couche d'acier, la température de 500°C est imposée à la surface du pli au temps initial et une condition limite d'adiabaticité est imposée partout ailleurs sur les bords. La solution finale est donc connue. Ce programme nous permet donc de tester notre modèle

de façon simple, d'étudier la convergence de la solution ainsi que la dépendance du nombre de nœuds. On choisit d'abord un maillage très fin (21 nœuds dans un pli de composite et 40 noeuds dans la couche d'acier). On enregistre alors l'évolution des températures pour tous les nœuds situés à une même abscisse fixée (nœuds en rouge sur la figure 3.19).

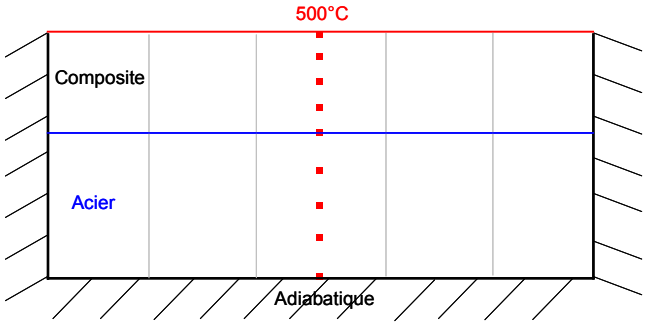


Fig. 3.19 : Test de l'influence de la finesse du maillage

Pour ce maillage, on peut alors tracer le profil de température en fonction de l'épaisseur et ce, à différents instants t. La figure 3.20 donne un exemple d'évolution de la température dans l'épaisseur de l'ensemble (acier + composite).

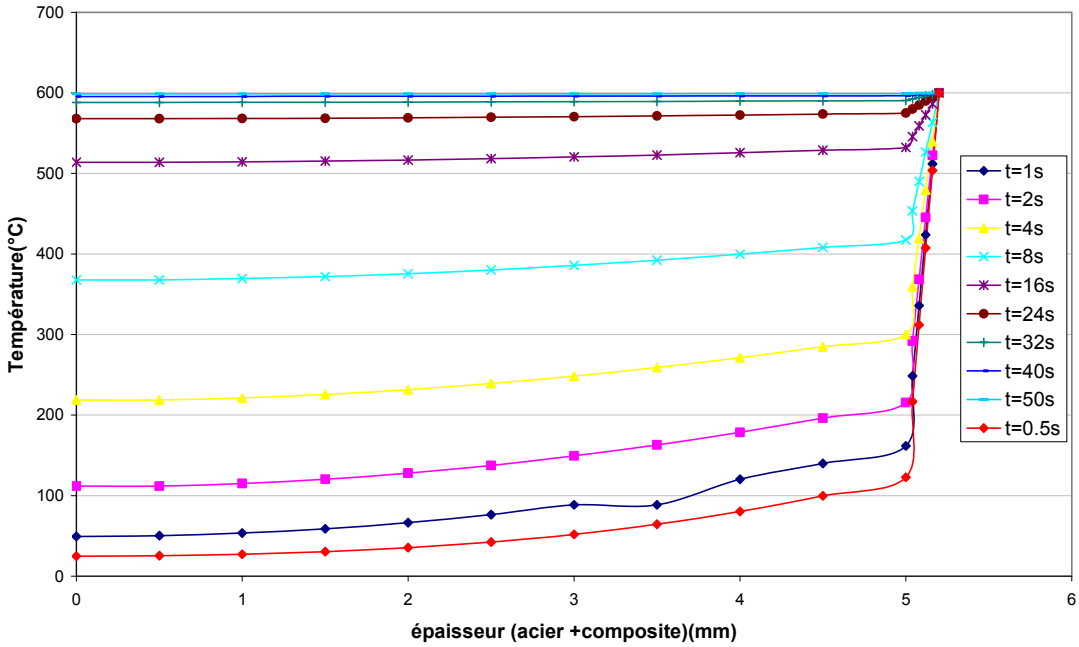


Fig. 3.20 : Température en fonction de l'épaisseur de l'ensemble (acier+ composite)

Puis l'opération est répétée pour différents maillages de moins en moins fins. On constate finalement que la figure 3.20 n'est pas modifiée, c'est à dire que les points se superposent exactement, pour un maillage avec 6 nœuds dans le pli de composite et 10 nœuds dans l'acier. Même si le maillage est 4 fois moins fin que le maillage initial, le calcul n'est pas « maillage-dépendant». Cette finesse de maillage est donc suffisante pour obtenir un calcul correct, nous nous en satisferons. Retenons donc que dorénavant nous utiliserons toujours 6 nœuds dans l'épaisseur d'un pli de composite à condition que le matériau ne subisse pas de trop forts gradients de température.

Zone à très fort gradient de température

Nous cherchons maintenant à étudier l'influence de la finesse du maillage dans une zone à très fort gradient de température comme c'est le cas pour le matériau exposé aux torches sur le procédé. La dépose de la couche 13 a été simulée en choisissant des paramètres réalistes (h_{tor} =1000 $W.m^{-2}.K^{-1}$, l_{tor} = 15 mm, T_{tor} = 900°C et $v_{dépose}$ = 70mm/s). Les deux derniers plis de la plaque (plis 12 et 13) ont été discrétisés avec des maillages plus ou moins fins. La figure 3.21 présente l'évolution des températures au niveau des interfaces entre les couches 11/12 et 12/13, et ce, pour un maillage avec 6 noeuds par plis (courbes bleu foncé et rouge) puis pour un maillage deux fois plus fin (courbes bleu clair et rose).

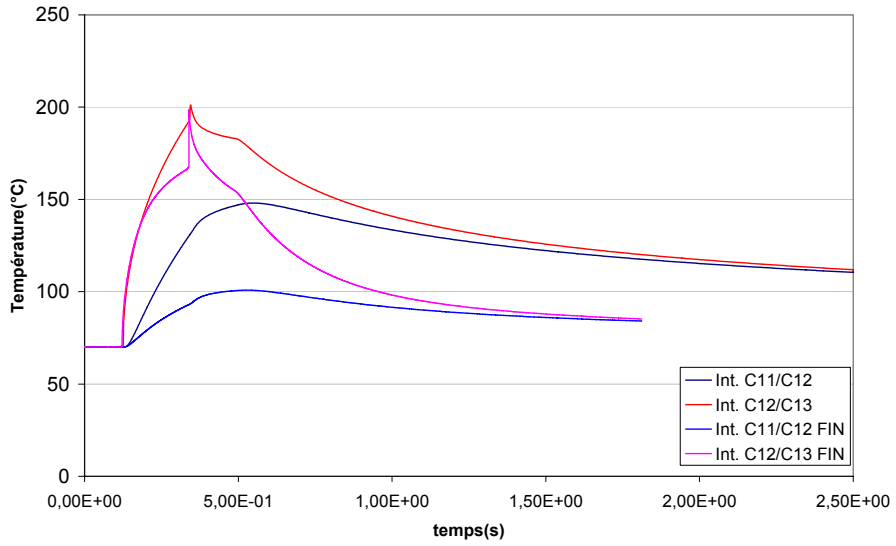


Fig. 3.21 : Influence de la finesse du maillage dans la zone exposée aux torches

Sur cet exemple on constate que les résultats sont très dépendants de la finesse du maillage. Finalement, dans notre modèle il sera nécessaire de mailler très finement la zone sous la torche. Nous avons vérifié qu'avec un maillage de 21 nœuds dans l'épaisseur du pli (0,16mm), les résultats ne dépendent quasiment plus du maillage. Pour des raisons de temps de calcul, il est difficile de raffiner encore plus le maillage !

En conclusion, après étude de la maillage-dépendance de notre modèle, nous avons choisi de fixer pour notre simulation la discrétisation suivante :

- 6 noeuds par pli dans les couches inférieures de la plaque
- 21 nœuds par pli (soit un maillage 4 fois plus fin) dans les deux derniers plis

1.4 Cinétique de cristallisation et identification

a) Cristallisation «chaude»

Rappelons que différents essais à vitesse de refroidissement constante ont été effectués en analyse enthalpique différentielle sur l'APC-2. L'enregistrement, pour chaque vitesse de refroidissement, du pic exotherme de cristallisation et du taux d'avancement relatif correspondant va nous permettre d'identifier une cinétique de refroidissement selon la loi d'Ozawa.

La variation de la température du pic de cristallisation avec la vitesse de refroidissement nous permet de constater que la cristallisation est logiquement retardée lorsque le refroidissement est plus rapide (Figure 3.22).

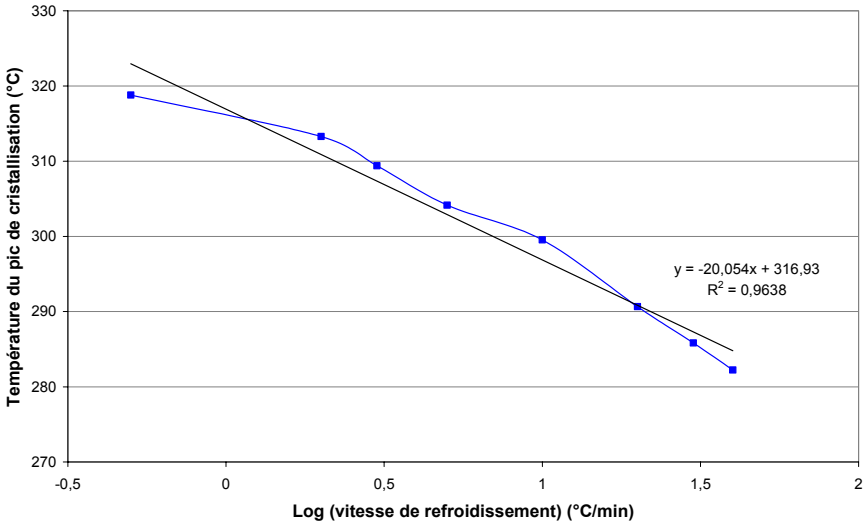


Fig. 3.22 : Variation de la température du pic de cristallisation avec la vitesse de refroidissement

Par contre, on ne constate pas de variation significative de l'enthalpie de cristallisation totale $\Delta H_{cris.chaude}$ avec la température. Ceci signifie que, dans notre gamme de vitesse de refroidissement, la cristallisation est complète et le taux de cristallinité maximal ΔH_{∞} est atteint en fin de refroidissement. Ceci peut être vérifié par une nouvelle expérience DSC en fin de cycle qui vise à constater que le matériau ne cristallise pas si on le réchauffe à nouveau. On peut donc utiliser l'équation d'Ozawa qui suppose, comme l'équation d'Avrami, que le taux de cristallinité maximal est atteint au bout d'un temps infini quelle que soit la température. Notons cependant que ceci ne serait pas vrai pour des vitesses de refroidissement très élevées.

La figure 3.23 superpose les courbes $\alpha = f(T)$ pour différentes vitesses de refroidissement. On obtient des courbes de type sigmoïdales typiques d'un phénomène de cristallisation où germination et croissance se superposent, et décalées les unes des autres vers les basses températures lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

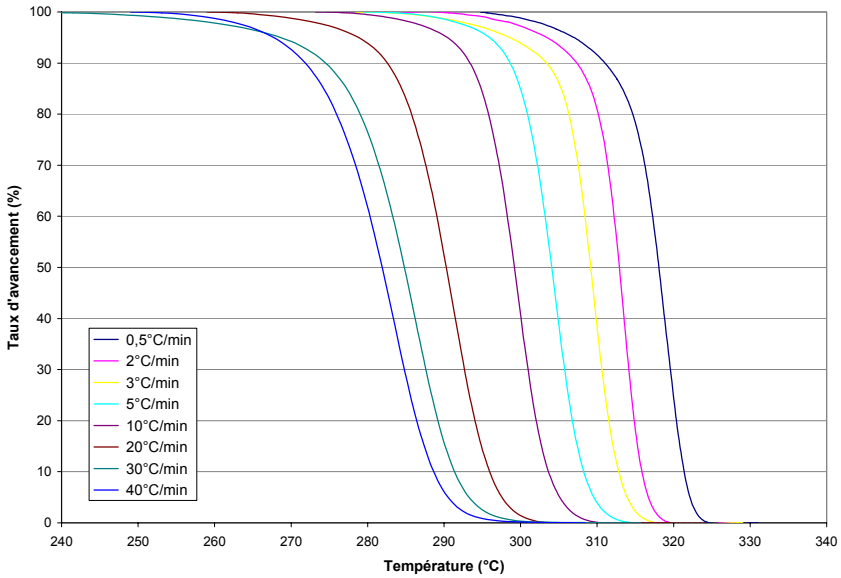


Fig. 3.23 : Taux d'avancement en fonction de T pour différentes vitesses de refroidissement

Modèle de cinétique de cristallisation

Rappelons que le modèle d'Ozawa donne l'évolution du taux de transformation α en fonction de la vitesse de refroidissement Φ, de la constante d'Avrami n et de la constante de vitesse d'Ozawa K_{ozawa} :

$$\alpha (T) = 1\text{-}\exp [-K_{ozawa} (T) / \Phi^{n}] \qquad (3.20)$$

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\ln [-\ln (1- \alpha)] = \ln K_{ozawa} (T) - n \ln \Phi \qquad (3.21)$$

Ainsi, si l'on trace ln [-ln (1- α)] en fonction de log Φ pour une température constante, on obtient, en théorie, selon le modèle d'Ozawa, une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine ln K_{ozawa} (T).

Connaissant α(T) pour chaque essai à vitesse de refroidissement constante, on peut alors tracer ln [-ln (1- α)] = f (log Φ) pour une température donnée. La figure 3.24 présente la superposition de ces courbes pour différentes températures. Ces courbes ont toutes la même allure, elles présentent deux segments de droite de pentes différentes.

Pour une température donnée, quand la vitesse de refroidissement diminue et qu'on se trouve sur le «plateau», on comprend en se reportant à la figure 3.23 que cela correspond à des taux d'avancement très élevés. Ce plateau correspond donc à un processus de cristallisation dit «secondaire» qui apparaît en fin de cristallisation. On propose alors de ne pas considérer ces points et de ne modéliser que la cristallisation «primaire» pour un taux d'avancement relatif α < 80%.

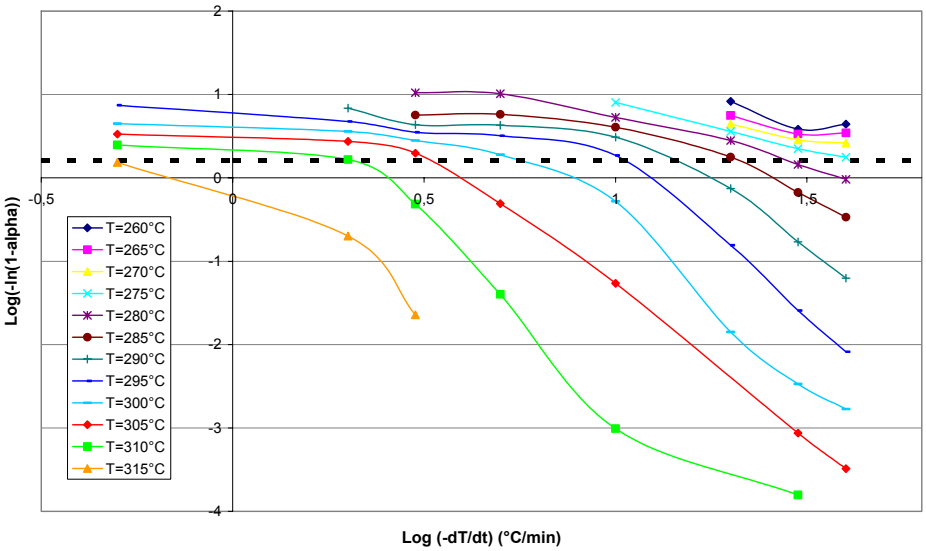


Fig. 3.24 : Représentation d'Ozawa pour différentes températures

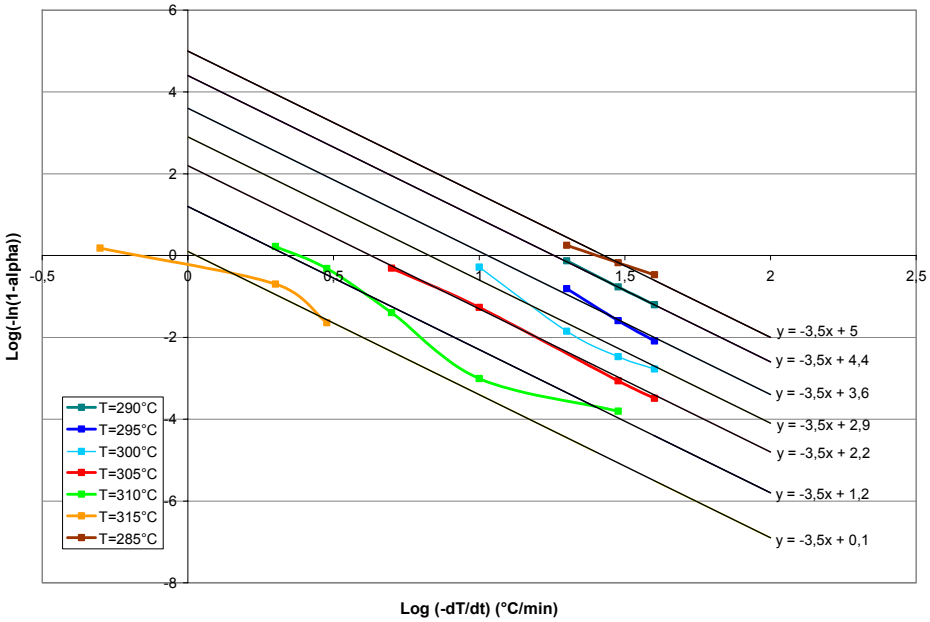


Fig. 3.25 : Représentation d'Ozawa pour α <80% et régression linéaire avec n = 3,5

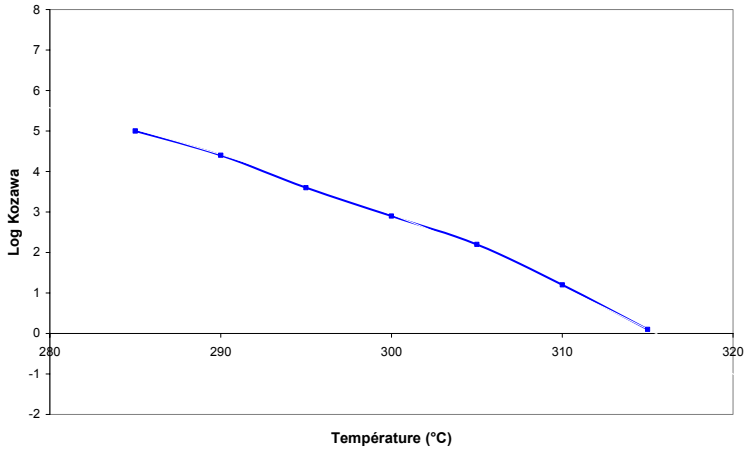


Fig. 3.26 : Variation de la constante K_{ozawa} avec la température

On effectue une régression linéaire de ces courbes par des droites de pente n (figure 3.25). La meilleure régression linéaire est obtenue pour un indice d'Avrami n=3,5. Rappelons que, pour une croissance sphérolitique en 3 dimensions, un indice d'Avrami n=3 est caractéristique d'une germination «prédéterminée» ou « instantanée » avec activation de tous les germes simultanément alors qu'une une valeur de n=4 correspond à une germination «spontanée» ou «sporadique» qui autorise l'activation des différents germes à différents instants. Dans le cas de notre matériau composite où les fibres de carbone jouent le rôle d'agent nucléants, on se trouve en présence d'un mécanisme complexe de cristallisation avec une situation intermédiaire entre germination instantanée et sporadique.

Enfin, les valeurs de K_{ozawa} pour chaque température (Figure 3.26) sont déterminées par l'ordonnée à l'origine de ces droites.

Modèle de Hoffman et Lauritzen

Afin de modéliser l'évolution de la constante d'Ozawa, ou de façon équivalente la constante d'Avrami, avec la température, le modèle de Hoffman et Lauritzen est utilisé. Comme décrit précédemment (Chapitre1-4.1), ce modèle exprime la vitesse de croissance linéaire du cristal G (m/s) sous la forme :

$$G=G_o.\exp\left(-\frac{K_g}{T.\Delta T}\right).\exp\left(-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right) \qquad (3.22)$$

Rappelons que le premier terme exponentiel est relatif à la force motrice de cristallisation alors que le second traduit la mobilité des chaînes moléculaires. Ainsi G est une fonction de la température et de G_o, K_g, U* et T_∞.

Dans le cas d'une croissance sphérolitique en 3 dimensions (voir Chapitre1-4.2),

$$k_{avrami} = \frac{4\pi N_o G^3}{3} \qquad \text{pour une germination spontanée}$$

$$k_{avarmi} = \frac{\pi N_o G^3 q}{3} \qquad \text{pour une germination sporadique}$$

Dans notre cas on se trouve dans une situation intermédiaire entre une germination sporadique et une germination spontanée avec un indice d'Avrami n = 3,5. Cependant, pour notre étude nous ne cherchons pas à déterminer les constantes q ou N_o, mais nous cherchons à exprimer l'évolution de la constante d'Avrami avec la température. Nous pouvons donc écrire, quelque soit le mode de germination, une relation simple entre la constante d'Avrami et la vitesse de croissance :

$$k_{avrami} = A.G^3 \qquad (3.23)$$

avec A une constante. Ainsi la constante d'Avrami peut s'écrire (avec $B=AG_0^3$)

$$k_{avrami} = B\exp\left(-\frac{K_g}{T.\Delta T}\right).\exp\left(-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)}\right) \qquad (3.24)$$

Sachant que U* et T_∞ sont des constantes connues pour le PEEK, deux constantes sont alors nécessaires pour déterminer la constante d'Avrami : B et K_g.

Expérimentalement nous avons déterminé la constante d'Ozawa K_{ozawa} sur une plage de température comprise entre de 285 et 315°C. Comme expliqué dans le chapitre précédant, il est aisé de calculer la constante d'Avrami sur cette même plage de température à partir de la constante d'Ozawa. Le but est alors d'extrapoler k_{avrami} sur une large plage de température après ajustement de la loi de Hoffmann et Lauritzen.

Une étude de l'influence de K_g a montré que ce paramètre joue un rôle sur la position du pic maximal de la constante de vitesse k_{avrami}. En effet, K_g donne plus ou moins d'importance à la différence d'enthalpie entre le solide et le liquide donc en augmentant K_g, on déplace le pic relatif à la vitesse de cristallisation maximale vers les basses températures. Or, d'après la littérature, on sait que pour le PEEK, le maximum de k_{avrami} serait atteint pour une température d'environ 240°C. Ceci nous aide donc à déterminer la constante K_g. L'autre constante B est ajustée de façon à ce que le modèle coïncide avec nos points expérimentaux (Figure 3.27).

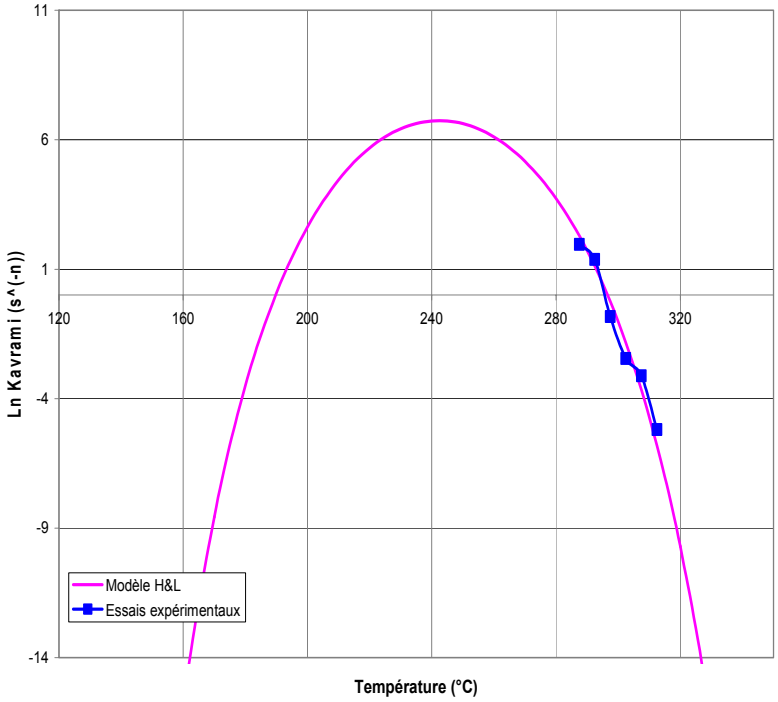


Fig. 3.27 : Ln k_{avrami} en fonction de la température extrapolé selon la loi de Hoffmann et Lauritzen

Les constantes suivantes ont ainsi été déterminées :

$$K_g = 7.10^5\ K^2$$
$$G_o = 100\ m/s$$
$$A = 4.10^{16}\ m\text{-}3$$
$$U^* = 6500\ J/mol$$
$$T_m^\circ = 663K = 390°C$$
$$T_\infty = 383K = 110°C$$

Il est désormais possible de réinjecter ces valeurs de constante d'Avrami (ou de façon équivalente de constantes d'Ozawa ou de Nakamura) dans les équations correspondantes ; on a ainsi un modèle de cinétique de cristallisation quelle que soit l'histoire thermique imposée au matériau.

La figure 3.28 présente l'évolution du taux d'avancement α en fonction de la température pour différentes vitesse de refroidissement, en superposant les courbes obtenues expérimentalement et les courbes recalculées grâce au modèle numérique.

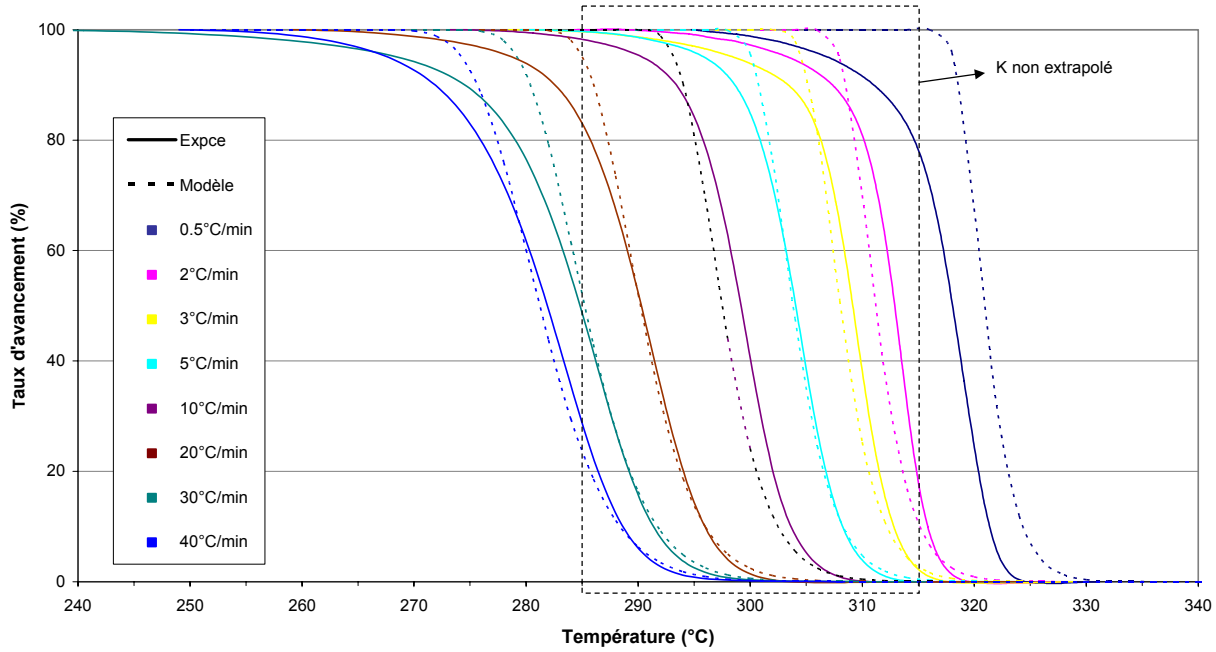


Fig. 3.28 : Taux d'avancement en fonction de la température pour différentes vitesses de refroidissement, confrontation modèle-expérience

On constate, pour des taux d'avancement inférieurs à 80%, une relativement bonne corrélation entre le modèle et les expériences. Le changement de pente décrit figure 3.24 se traduit ici par une divergence du modèle et de l'expérience pour $\alpha > 80\%$. Ceci pourrait être corrigé par un modèle prenant en compte la cristallisation «secondaire».

L'extrapolation de la constante de vitesse dans le domaine des hautes vitesses mérite d'être validée. Ainsi, afin d'obtenir des points expérimentaux à des températures bien plus faibles non accessibles par des essais DSC à vitesses de refroidissement constantes, nous allons compléter notre étude par des essais de cristallisation à partir du solide à vitesses de chauffe constantes.

b) Cristallisation «froide»

Rappelons que pour les expériences à vitesse de chauffe constante nous n'avons pas pu obtenir un matériau composite amorphe (Chapitre 2-3.3.b) et nous sommes donc partis du pli d'APC-2 vierge partiellement cristallisé.

Lors de la montée en température, le phénomène de recuit est caractérisé par un pic exothermique associé à une enthalpie $\Delta H_{cris.froide}$ puis la fusion à une enthalpie ΔH_{fusion}. Nous n'avons pas noté de différence significative entre les ΔH_{fusion} des différents essais. Ainsi, on peut considérer que, quelque soit la vitesse de chauffe, le polymère a eu le temps de compléter totalement sa cristallisation et a atteint son taux de cristallinité maximal $X_{c\infty}$ en fin de cristallisation. Connaissant les enthalpies $\Delta H_{cris.froide}$ et ΔH_{fusion} pour chaque expérience, le taux de cristallinité relatif de l'APC-2 vierge peut être défini :

$$\alpha_{vierge} = \frac{\Delta H_{fusion} - \Delta H_{cris.froide}}{\Delta H_{fusion}} = \frac{Xc_{vierge}}{Xc_{\infty}} \qquad (3.25)$$

Ainsi, la valeur moyenne est $\alpha_{vierge} = 0,44$.

Les expériences DSC fournissent le taux d'avancement $\alpha_{DSC}(t)$ relatif au pic de cristallisation froide (figure 3.29).

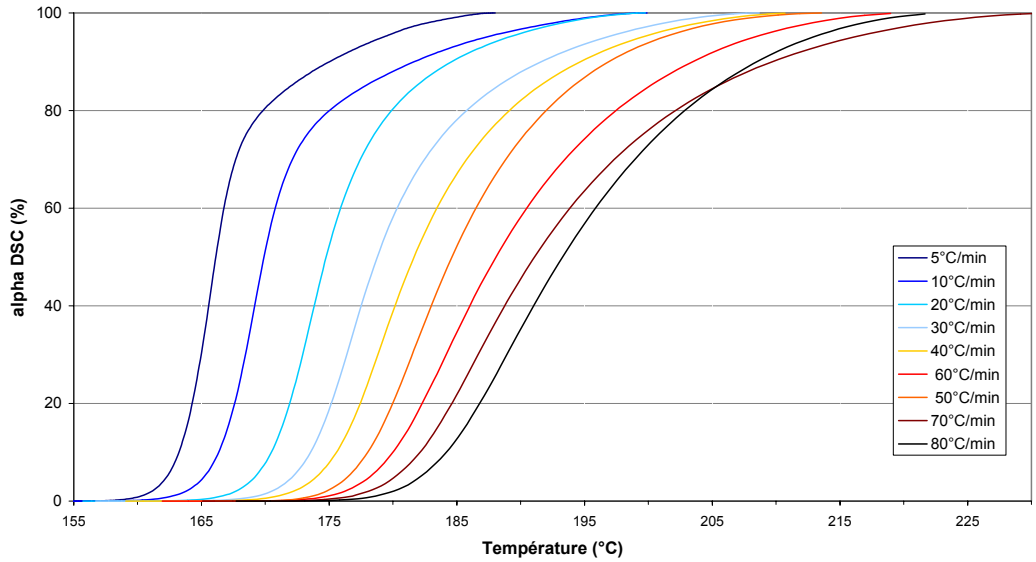


Fig. 3.29 : Taux d'avancement en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe

Ce α_{DSC} «brut» donné par le logiciel associé à la DSC, qui calcule simplement des rapports de surface, est compris entre 0 et 100%. Par contre étant donné que notre matériau a initialement un taux de cristallinité relatif $\alpha_i = 44\%$; on peut traduire les expériences DSC en taux de cristallinité relatif «réel» du matériau α_2 à n'importe quel moment de l'expérience selon la relation :

$$\alpha_2(t) = \alpha_i + \alpha_{DSC}(t) .(1- \alpha_i) \qquad (3.26)$$

Ainsi α_2 «réel» évolue entre 56 et 100%.

Modèle de cinétique de cristallisation à vitesse de chauffe constante

Sachant que la formulation générale de Nakamura n'est valable que dans le cas où le matériau est initialement amorphe, le but est de traiter mathématiquement nos données expérimentales de façon à se ramener au cas où on serait parti d'un matériau amorphe.

• Soit une expérience imaginaire notée «Expérience 1» où on part du composite amorphe et on le chauffe à la vitesse Φ (figure 3.30). Supposons que le taux de cristallinité initial α_i soit atteint au bout d'un temps t_i, à la température T_i. L'équation de Nakamura s'écrit alors :

$$\alpha_i = \alpha_1(t_i) = 1-\exp[-(\int_0^{t_i} K_{nakamura}(T)dt)^n] \qquad (3.27)$$

Supposons maintenant que le taux de cristallinité α_1 soit atteint au bout d'un temps t à la température $T=\Phi t$, tel que $t > t_i$ (figure 3.30):

$$\alpha_1 = \alpha_1(t) = 1-\exp[-(\int_0^t K_{nakamura}(T)dt)^n] \qquad (3.28)$$

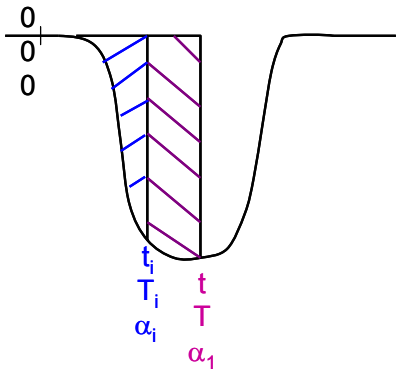


Fig. 3.30 : Schéma de l' «Expérience 1»

• Soit maintenant une expérience imaginaire notée «Expérience 2» en deux étapes (figure 3.31).

- Première étape : on part du matériau amorphe, on le chauffe à la même vitesse Φ jusqu'à la température T_i. Le taux de cristallinité relatif atteint est alors α_i. Puis on effectue une trempe afin que le matériau refroidisse sans que son taux de cristallinité ne varie.
- Seconde étape : On réchauffe le matériau à la vitesse Φ pendant un temps t. La température T est alors atteinte. Cette seconde étape correspond en fait à nos essais expérimentaux où on part d'un matériau vierge avec un taux de cristallinité relatif α_i pour le recuire. A la fin de l'expérience 2 le taux de cristallinité relatif final α_2 est atteint.

Globalement, pendant l'expérience 2 le matériau a été chauffé pendant un temps (t_i+t) pour atteindre son taux de cristallinité final α_2 ; l'équation de Nakamura s'écrit donc :

$$\alpha_2 = \alpha_2(t_i+t) = 1-\exp[-(\int_0^{t_i+t} K_{nakamura}(T)dt)^n] \qquad (3.29)$$

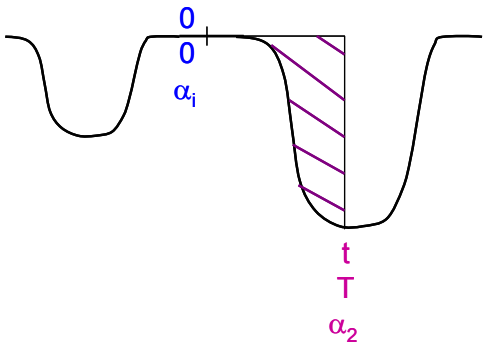


Fig. 3.31 : Schéma de l' «Expérience 2»

• En repartant de l'équation 3.28, on peut la transformer sous la forme :

$$\alpha_1 = 1- \exp[-(\int_0^t K_{nakamura}(T)dt)^n]$$

$$\alpha_1 = 1- \exp[-(\int_0^{t_i+t} K_{nakamura}(T)dt \; - \int_0^{t_i} K_{nakamura}(T)dt \;)^n] \quad (3.30)$$

D'où, d'après les équations 3.29 et 3.30:

$$\alpha_1= 1-\exp\,[-([-\ln(1-\alpha_2)]^{\frac{1}{n}} \; - [-\ln(1-\alpha_i)]^{\frac{1}{n}} \;]^n \quad (3.31)$$

A titre de remarque, notons que d'après cette dernière équation $\alpha_1 < \alpha_2$, ce qui est logique. En effet, dans l'expérience 1 le matériau amorphe est chauffé à la vitesse Φ jusqu'à la température T pendant un temps t alors que dans l'expérience 2 le matériau aura eu un temps (t_i+t) pour atteindre la température T. On comprend donc que dans ce dernier cas le matériau aura eu plus de temps pour cristalliser.

En intégrant l'équation 3.26 dans cette dernière équation, on obtient finalement α_1 en fonction de α_{DSC}, α_i et n :

$$\alpha_1=1-\exp[- ([-\ln(1- (\alpha_i + \alpha_{DSC}.(1- \alpha_i)))]^{\frac{1}{n}} \; - [-\ln(1- \alpha_i)]^{\frac{1}{n}} \;)^n] \quad (3.32)$$

Ainsi, cette dernière équation nous donne le taux de cristallinité relatif α_1 qu'on obtiendrait avec un essai à vitesse de chauffe constante à partir d'un matériau amorphe, en fonction du taux de cristallinité relatif initial α_i et du taux de cristallinité relatif α_{DSC} donné par nos essais où l'on part d'un matériau vierge non amorphe. On a donc réussi à se ramener à un cas où les taux de cristallinité relatifs α_1 peuvent être traités de façon classique par l'équation d'Ozawa.

L'équation 3.32 montre que α_1 dépend bien sûr de l'indice d'Avrami n pour le moment inconnu pour les essais à vitesse de chauffe constante.

Or, si α_1 suit la loi d'Ozawa, on peut écrire :

$$\alpha_1 = 1- \exp\,[\frac{-K_{ozawa}(T)}{\phi^n} \;] \quad (3.33)$$

avec $\Phi = \frac{dT}{dt}$ la vitesse de chauffe ; ou encore

$$\ln[-\ln(1- \alpha_1)]= \ln K_{ozawa}(T) – n \ln \Phi \quad (3.34)$$

Or, l'équation 3.32 peut se mettre sous la forme :

$$\ln[-\ln(1- \alpha_1)]= n \ln([-\ln(1- (\alpha_i + \alpha_{DSC}.(1- \alpha_i)))]^{1/n} + [-\ln(1- \alpha i)]^{1/n}) \quad (3.35)$$

Ainsi, d'après les équations 3.34 et 3.35 la valeur de n correcte est telle que les courbes $\ln[-\ln(1- \alpha_1)]$ en fonction de $\ln \Phi$ sont des droites de pente n. De façon exacte, il s'agirait de déterminer n selon une minimisation non linéaire ; cependant, étant donné la difficulté de réaliser ce genre d'algorithme avec des données expérimentales on déterminera n par «tâtonnement». Encore une fois, on ne tiendra compte que des valeurs de α_1 inférieures à 80%. De cette façon, on a déterminé la valeur de n qui convenait la mieux : n=1,5. La figure 3.32 présente alors la représentation d'Ozawa pour α_1 pour différentes températures.

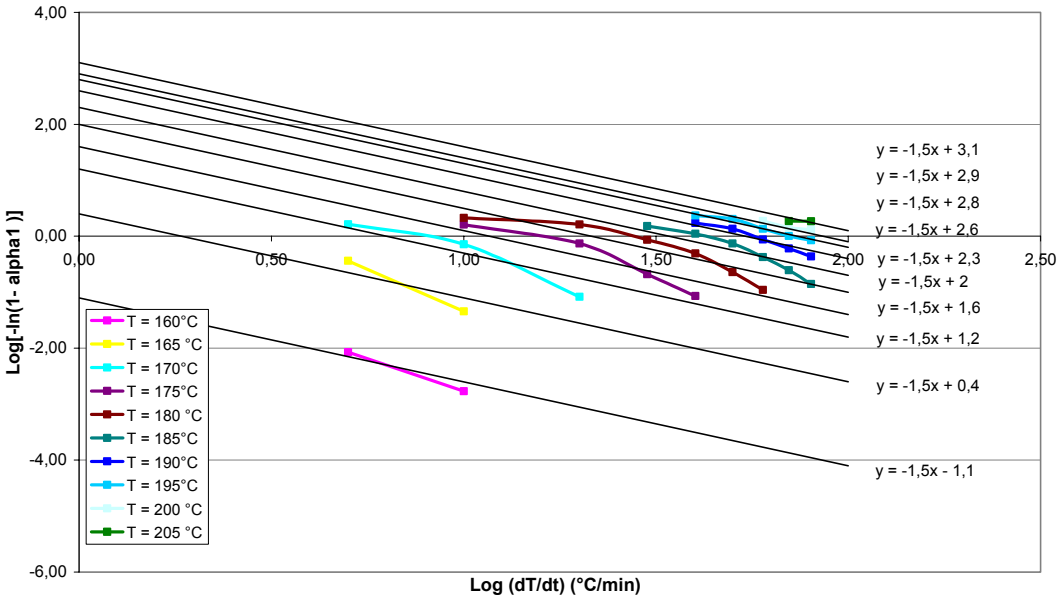


Fig. 3.32 : Représentation d'Ozawa pour α_1<80% et régression linéaire pour n=1,5

Notons tout d'abord que cet indice n n'a pas été facile à déterminer. La valeur n =1,5 est effectivement la valeur pour laquelle le modèle s'approche le plus des données expérimentales ; cependant on constate sur la figure 3.32 que les points expérimentaux sont loin d'être parfaitement alignés. On peut alors se demander si le modèle est bien adapté à ce type d'expérience.

D'autre part, notons que nous obtenons un indice d'Avrami pour ces essais à vitesses de chauffe constante très différent de celui obtenu pour les essais à vitesses de refroidissement constantes. Ceci signifie que les mécanismes de croissance ne sont pas les mêmes dans les deux cas. L'étude bibliographique avait en effet montré, pour la cristallisation du PEEK, des différences entre les essais à partir du fondu et ceux à partir du solide [Bas,1994]. Un indice d'Avrami de 1,5 signifierait qu'on a une croissance en 2 dimensions voire à 1 dimension plutôt qu'en 3 dimensions. Cela n'est physiquement pas étonnant car on part d'un matériau initial non amorphe ; on envisage alors effectivement que les mécanismes de cristallisation puissent ne pas être les mêmes lors d'un recuit que lors d'une cristallisation à partir d'un matériau vierge. Malheureusement les modèles globaux (Nakamura ou Ozawa) ne prennent pas en compte ces aspects et considèrent de façon simple que n est constant tout au long de l'histoire du matériau, quelque soient les conditions thermiques imposées. On touche donc ici aux limites de ces modèles couramment utilisés.

La figure 3.32 permet également de déterminer les valeurs des constantes d'Ozawa K_{ozawa} pour différentes températures ; on peut calculer alors facilement les constantes d'Avrami correspondantes. Rappelons que notre but était en effet d'obtenir des valeurs expérimentales de K_{avrami} à basse température afin de bien modéliser l'évolution des constantes de vitesses sur une grande plage de température selon le modèle de Hoffman et Lauritzen.

Malheureusement, les constantes du modèle de Hoffmann et Lauritzen dépendent de l'indice d'Avrami, il n'y a donc pas de sens physique à comparer des valeurs de K_{avrami} obtenues avec des indices n différents. On comprend alors pourquoi les données expérimentales obtenues avec ces essais à vitesses de chauffe constantes ne se superposent pas à celles prédites par le modèle évalué à partir des essais à vitesses de refroidissement constantes (Figure 3.33).

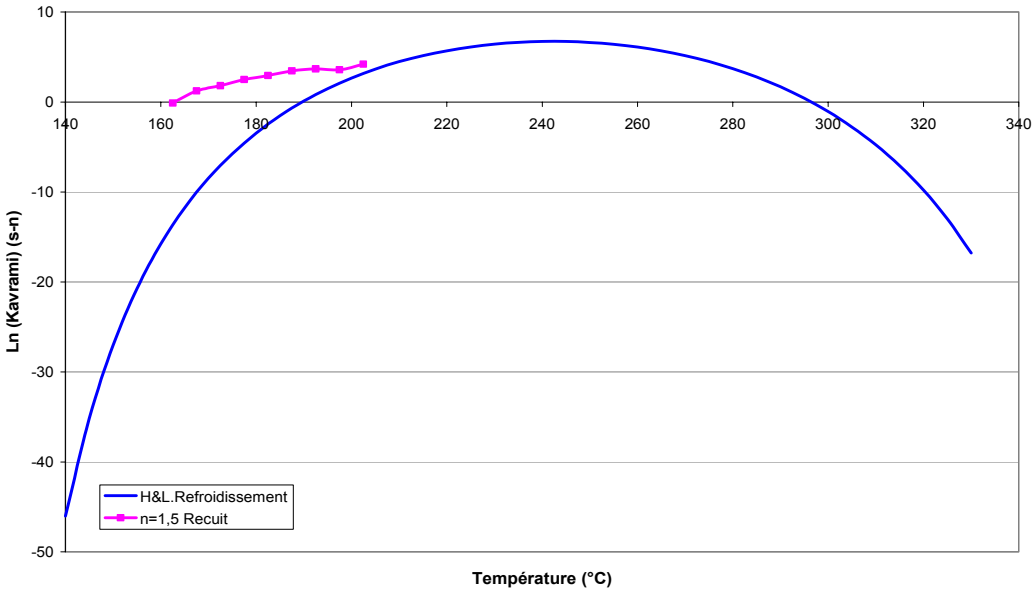


Fig. 3.33 : Variation des constantes d'Avrami avec la température ; données expérimentales obtenues en chauffe et modèle d'Hoffmann et Lauritzen identifié en refroidissement

Enfin, pour expliquer ces résultats on peut émettre un doute sur la validité des hypothèses d'Ozawa dans notre cas. En effet, la théorie d'Ozawa suppose que le rapport entre la vitesse de croissance G et la fréquence d'activation des germes q est constant tout au long de la cristallisation (Chapitre 1-4.2) ; cette hypothèse n'est peut être pas vérifiée pour les essais de recuit de notre matériau composite. Seule une étude très poussée à l'échelle microscopique des mécanismes de cristallisation de l'APC-2 pourrait répondre à cette question.

c) Synthèse

- Les essais d'analyse enthalpique différentielle sur l'APC-2 à vitesses de refroidissement constantes nous ont permis d'identifier les constantes du modèle d'Ozawa à hautes températures.

- En ce qui concerne les essais à vitesse de chauffe constante, il n'a pas été possible de partir d'un matériau amorphe mais des expériences de recuit à partir d'APC-2 vierge ont été effectuées. Afin de pouvoir analyser ces essais selon la loi d'Ozawa, nous avons développé une procédure originale qui permet de déduire les constantes d'Ozawa à basses températures à partir d'essais de recuit.

- De ces deux types d'expériences, il a été constaté que les mécanismes de cristallisation ne sont pas les mêmes en recuit ou en refroidissement à des vitesses constantes, ce qui est physiquement compréhensible. On perçoit alors les limites de l'équation d'Ozawa, et on comprend que les hypothèses d'Ozawa sont fortes. Pour modéliser aussi bien les recuits et le refroidissement de l'APC-2 il faudrait alors deux modèles cinétiques distincts. De plus, pour modéliser parfaitement le phénomène de recuit, il faudrait aussi prendre en compte un mécanisme de cristallisation secondaire.

- Malgré l'intérêt de cette étude cinétique globale de l'APC-2, nous utiliserons uniquement, en ce qui concerne la simulation de notre procédé, la modélisation selon la loi d'Hoffmann et Lauritzen identifiée en refroidissement et présentée Figure 3.27. En effet, dans le cadre de nos travaux de modélisation du procédé Drapcocot, on se focalise principalement sur le refroidissement d'une couche après sa dépose et les phénomènes de «recristallisation» dus à la dépose des couches suivantes ne semblent pas prépondérants.

d) Implémentation de la cinétique de cristallisation dans le modèle

La constante de Nakamura, utile pour un refroidissement anisotherme quelconque, est calculée à partir de la constante d'Avrami qui est identifiée par la loi de Hoffmann et Lauritzen comme on vient de le voir. Maintenant voyons comment cette cinétique de cristallisation peut être prise en compte dans le modèle.

Calcul du taux de cristallinité

D'une façon générale, le taux de cristallinité relatif α est donné en fonction de la constante de Nakamura par la relation suivante :

$$\alpha(t)=1-\exp\{-f(t)^n\} \quad \text{avec} \quad f(t)=\int_0^t K_{Naka}(T)dt \tag{3.36}$$

En différenciant cette expression, on obtient :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = n\ \frac{df(t)}{dt}\ f(t)^{n-1}\exp(-f(t)^n) \tag{3.37}$$

On retiendra finalement l'expression :

$$\frac{d\alpha}{dt} = n\ .K_{naka}(T).f(t)^{n-1}.\exp(-f(t)^n) \tag{3.38}$$

Au moment initial, $\alpha_{initial} = 0{,}44$. D'où, d'après l'équation 3.36, $f_{initial} = [-\ln(1-\alpha_{initial})]^{1/n}$

Introduction de la cristallisation comme un terme source

Dans l'équation du bilan thermique (équation 3.3), le terme source relatif à la cristallisation s'écrit [W] :

$$\frac{dH}{dt} = \Delta H_c.r_{mat}.X_{max}.\rho.V.\ \frac{d\alpha(t)}{dt} \tag{3.39}$$

où ΔH_c (J/g) est l'enthalpie de cristallisation du cristal parfait, α le taux de transformation, r_{mat} le ratio en masse de résine dans le composite et X_{max} le taux de cristallinité maximum du PEEK.

Or, étant donné la forme de l'expression donnée précédemment (équation 3.15), l'introduction de la cinétique de cristallisation revient à ajouter à chaque expression le terme suivant (terme de droite) :

$$T_{i,j}^{\,n+1}=T_{i,j}^{\,n}+\frac{\Delta t}{S_x.S_y.\rho.C_P}[S_y(q_o-q_e)+S_x(q_s-q_n)] + r_{mat}.X_{max}\ .\ \frac{\Delta H_c.\Delta t}{C_P}\ \frac{d\alpha(t)}{dt} \tag{3.40}$$

Dépendance avec la température

Trois cas peuvent se produire :

- Si $T^n(i,j)<140°C$ alors il n'y a pas de recuit et donc pas de variation du taux de cristallinité, d'où $d\alpha/dt=0$.

- Si $T^n(i,j) \in [140°C ; 330°C]$, on a un phénomène de recuit ou un phénomène de cristallisation chaude c'est-à-dire une augmentation du taux de cristallinité. Ainsi, la fonction f (Equation 3.36) s'exprime de la façon suivante.

$$f(t + dt) = \int_0^t K_{Naka}(T)dt + \int_t^{t+\Delta t} K_{Naka}(T)dt \tag{3.41}$$

En considérant que K_{naka} est constant sur le petit intervalle de temps Δt, on obtient

$$f(t^{n+1})=f(t^n)+ dt.\ K_{naka}(T^n) \tag{3.42}$$

Le taux de cristallinité est finalement calculé par :

$$\alpha^{n+1}=1-\exp(-f^{n+1}) \tag{3.43}$$

- Enfin, si $T^n(i,j) >330°C$ alors le matériau commence à fondre et la cinétique de fusion est introduite.

1.5 Cinétique de fusion et identification

Comme le montre par exemple un thermogramme obtenu en analyse enthalpique différentielle, la fusion d'un polymère apparaît de façon progressive, et non à une température constante, malgré des vitesses de chauffe lentes. Ainsi il est nécessaire, dans un modèle thermique, d'introduire progressivement le terme endothermique de fusion ; d'où l'idée de «cinétique de fusion». En effet il est généralement considéré que la fusion se décompose en deux phases (deux phénomènes physiques). Le premier terme est un terme thermodynamique qui traduit la destruction des cristaux c'est-à-dire l'éloignement des chaînes macromoléculaires les unes des autres. Le second est un terme de diffusion représentatif du réarrangement aléatoire des chaînes c'est-à-dire leur perte d'orientation pour revenir à un état complètement amorphe. Malheureusement il est très difficile d'observer expérimentalement ces phénomènes et on peut espérer peut-être une compréhension très précise des phénomènes à l'échelle macromoléculaire grâce à la dynamique moléculaire.

Dans la littérature, les travaux s'intéressant à la cinétique de fusion sont très rares. Le modèle de Maffezzoli [1989] propose de décrire la cinétique de fusion des entités cristallines du PEEK sous la forme :

$$C_v(t) = C_v(t_{ini})\left[1 - 0,5\int_{t_{ini}}^{t} K.dt\right]^2 \tag{3.44}$$

Avec t_{ini} le temps initial et C_v le taux de cristallinité volumique. K est décrit par la loi d'Arrhenius :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{3.45}$$

Ils utilisent alors cette équation entre 320°C et 345°C et les paramètres cinétiques sont déterminés pour l'APC-2 [Dara, 1985]. L'énergie d'activation relative à la fusion est E_a = 397 kJ/mol et la constante cinétique est K= exp(73) s^{-1}.

Nous nous sommes intéressé de plus près à ce modèle pour éventuellement le comparer à nos données expérimentales de fusion de l'APC-2. On utilisera les notations suivantes :

$$\alpha = \frac{C_v(t)}{C_v(t_{ini})} = \left[1 - 0,5K_0 A(t)\right]^2 \qquad \text{avec} \qquad A(t) = \int_{t_{ini}}^{t} \exp\left(\frac{-E_a}{R}\frac{1}{T(t)}\right)dt \tag{3.47}$$

Le taux de cristallinité relatif α décrit par le modèle doit varier entre 0 et 1. Pour que le modèle soit correct, il doit satisfaire à l'inégalité : $0,5.K_0.A(t) < 2$, c'est à dire $A(t) < 4/ K_0$. En utilisant les valeurs numériques prédites par l'article, cette condition se traduit par $A(t) < 7,92. 10^{-32}$. Nous avons alors calculé à l'aide de *Mathematica* des valeurs de A(t) pour différentes vitesses de chauffe. Pour une vitesse de chauffe de 40°C /min par exemple, nous constatons que cette condition n'est plus vérifiée à partir de t = 2,24 min. Les calculs montrent que, après avoir diminué, le paramètre α augmente de façon injustifiée après un certain temps. On comprend alors que cette formulation n'est pas valable dans tous les cas. Ce modèle de cinétique de fusion est alors difficilement utilisable, nous n'en tiendrons pas compte.

Faute de modèle de fusion à notre connaissance dans la littérature, nous allons alors introduire au modèle thermique un terme source endothermique cohérant avec nos données expérimentales sur le composite.

Lorsque nous nous sommes intéressé au phénomène de recuit du matériau (paragraphe 1.4.b), nous avons réalisé des expériences d'analyse enthalpique différentielle en montée en température sur le matériau composite. Nous allons utiliser les résultats de ces expériences pour nous intéresser au pic de fusion du composite et à l'influence de la vitesse de chauffe sur le pic. La figure 3.34 superpose les diagrammes donnés par la DSC pour différentes vitesses de chauffe. On suit le flux de chaleur en fonction de la température pour 8 vitesses de chauffe différentes comprises entre 5 et 80°C/min.

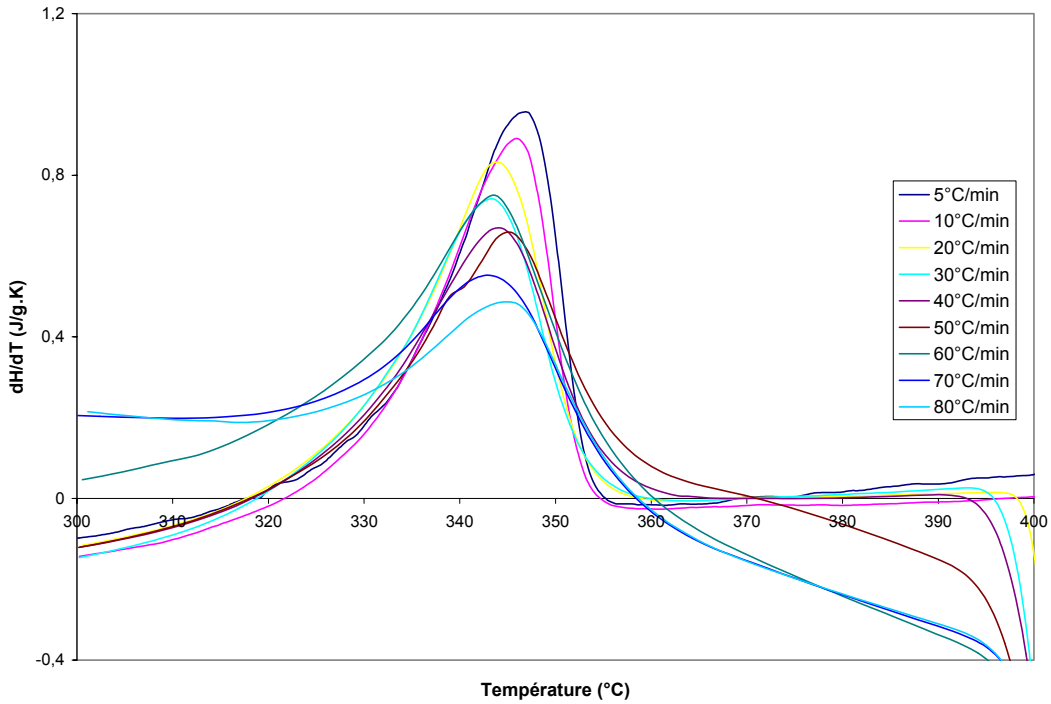


Fig. 3.34 : Pic de fusion pour différentes vitesses de chauffe

La figure 3.34 montre que la vitesse de chauffe a peu d'influence sur le pic de fusion du matériau. Il n'y a pas de décalage significatif de la température du pic de fusion lorsque la vitesse varie. On en conclut que, contrairement à la cinétique de cristallisation, la fusion ne dépendrait que de la température, c'est-à-dire de l'épaisseur des lamelles

L'objectif est alors de modéliser ce pic de fusion par une loi mathématique de façon à prendre en compte l'enthalpie de fusion progressivement.

On choisit alors une fonction de Laplace-Gauss pour décrire l'évolution de dα/dT en fonction de la température - i.e pour représenter les variations d'épaisseur des lamelles-. Elle est décrite par :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(T-m)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{3.48}$$

On vérifie bien que l'aire sous la courbe α = f(T) est égale à 1 : $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\alpha}{dt} = 1$

Il reste donc deux paramètres à ajuster pour modéliser le pic de fusion par cette loi normale. Le premier paramètre m est l'espérance (m= E(T)), il est défini par la température pour laquelle la vitesse de fusion est maximale. La seconde variable σ est le carré de la variance (Var(X)= σ²) et est relatif à l'étalement c'est à dire à la largeur de cette courbe en cloche. Ainsi les deux paramètres seront facilement ajustables de façon indépendante. Le signal de flux donné par la DSC (W) est traduit en dα/dT (K^{-1}) en prenant en compte la masse de l'échantillon m(g), la vitesse de chauffe V(°C/s), l'enthalpie de fusion du PEEK 100% cristallin $\Delta H_{100\%}$, le taux de résine en masse dans le composite r_{mat} ainsi que le taux de cristallinité maximal de notre échantillon X_{max} :

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\text{exp.}} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{dsc} \frac{1}{m.V.\Delta H_{100\%}.r_{mat}.X_{\max}} \tag{3.49}$$

Il est ensuite aisé d'ajuster la courbe du modèle donné par l'équation (3.48) à la courbe expérimentale donné par l'équation (3.49). La figure 3.35 donne l'exemple pour une vitesse de chauffe de 30°C/min. Dans cette expérience, le taux de cristallinité avant fusion calculé grâce à l'aire du pic de fusion est de $X_{\max}$ = 31%.

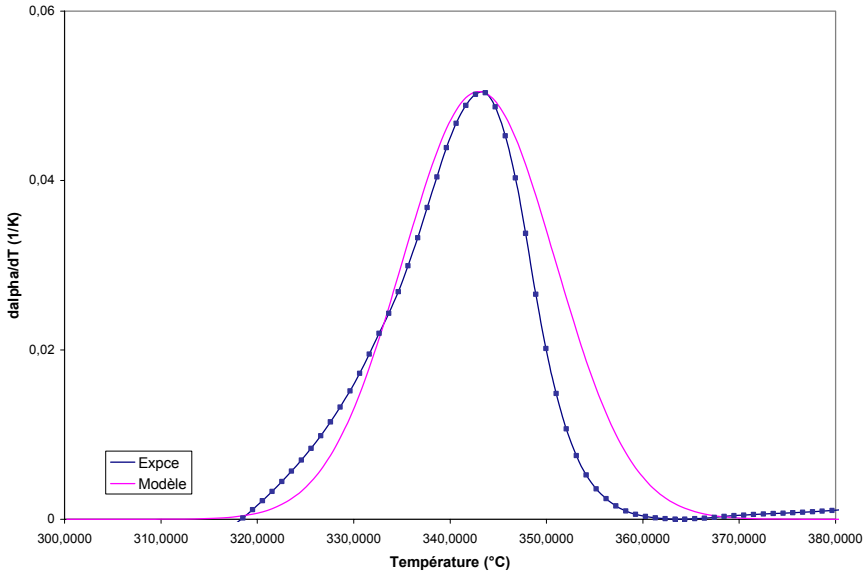


Fig. 3.35 : Modélisation du pic de fusion par une loi de Gauss

La loi de Gauss décrit bien l'évolution du pic de fusion avec les valeurs des constantes suivantes : m= 343 K et σ = 7,9 K.

Dans la modélisation thermique, le terme source relatif à la fusion est alors ajouté au bilan thermique (W/m^3) :

$$\rho C_P \frac{dT}{dt} = \phi_{conduction} + \pi_{cristallisation} + \pi_{fusion} \tag{3.50}$$

Alors que le terme source relatif à la cristallisation dépendait du temps ($\Pi_{\text{cristallisation}}$ = dH/dt ~ dα/dt), le terme source relatif à la fusion ne dépendra que de la température. Ainsi on considère que lors de la montée en température, à chaque pas de temps une certaine puissance est consommée par le matériau instantanément pour fondre. Cette puissance ne dépend que de la température et ne dépend pas du temps pendant lequel le matériau reste à cette température. Par contre, bien sûr, si dans cette zone de température le matériau refroidit alors il ne refondra.

Introduction de la fusion comme un terme source

De façon analogue au terme de cristallisation, le terme source relatif à la fusion est ajouté au bilan thermique. Pour une lecture plus facile, notons G la fonction dépendant de la température :

$$G(T) = \frac{d\alpha}{dT}(T) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(T-m)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{3.51}$$

La courbe G = f(T) (figure 3.35) va être intégrée petit à petit, à chaque pas de temps. Si la température est supérieure à 320°C et si elle est croissante ($T^n > T^{n-1}$), le terme de droite est ajouté à l'équation habituelle:

$$T_{i,j}^{n+1} = T_{i,j}^{n} + \frac{\Delta t}{S_x.S_y.\rho.C_P}\left[S_y(q_o-q_e)+S_x(q_s-q_n)\right] + r_{mat}.X_{max}\,\frac{\Delta H_c}{C_P}\,\frac{d\alpha(t)}{dt}$$

$$+\ r_{mat}\,X_{max}\,\frac{\Delta H_c.\Delta t}{C_P}\,\frac{d\alpha(t)}{dt}\,G\left(\frac{T^{n-1}+T^{n}}{2}\right)(T^n-T^{n-1}) \qquad (3.52)$$

La chute du taux de cristallinité résultant de la fusion du polymère peut alors être calculé par :

$$\alpha^{n+1} = \alpha^n - G\left(\frac{T^{n-1}+T^n}{2}\right)\left(T^n - T^{n-1}\right) \qquad (3.53)$$

1.6 Identification des coefficients d'échange thermiques

Le principe général de la modélisation du procédé Drapcocot a été expliqué. Désormais nous sommes donc en mesure de simuler la dépose de n'importe quelle couche.

Cependant, pour que le modèle soit réaliste, l'objectif est maintenant de bien identifier ses paramètres, notamment ceux qui modélisent le flux de chaleur de la torche. Dans la littérature, cette étape est trop souvent négligée et les paramètres sont identifiés grossièrement.

Pour réaliser cette identification, nous nous sommes alors intéressés plus particulièrement à la dépose de la treizième couche dans l'épaisseur. Ce numéro de couche est raisonnable pour que l'on puisse considérer que la température à l'interface acier/composite est constante, sans que le calcul soit excessivement long. D'autre part, nos mesures expérimentales ont montré qu'après quelques couches, l'acier a très peu d'influence, et ainsi on obtient un régime uniforme où la position de la couche posée a peu d'influence. Ainsi, l'étude de la dépose du treizième pli est bien représentative du phénomène d'adhésion pli/pli qui nous intéresse lors de la fabrication d'une plaque sous Drapcocot.

Avant de pouvoir simuler cette dépose, plusieurs paramètres relatifs au procédé et au matériau ont dus être identifiés. Ainsi les différents paramètres relatifs aux échanges de chaleur avec la torche, le rouleau, l'outillage et l'air ambiant ont été ajustés à partir d'essais.

a) Coefficient de convection composite/air

Afin de déterminer avec précision la valeur du coefficient de convection $h_{air/composite}$ qui sera introduite dans le modèle, nous avons choisi de la déterminer expérimentalement. L'expérience consiste à suivre les variations de température d'une plaque composite lorsqu'elle refroidit par convection naturelle dans l'air ambiant. Nous trouverons en Annexe B le détail des mesures effectuées ainsi que de la simulation du refroidissement de la plaque. Nous retiendrons que la valeur du coefficient de convection ajustée est : $h_{air/composite} = 13\ W.m^{-2}.K^{-1}$.

b) Paramètres relatifs à la torche

L'étape primordiale de notre modélisation est la détermination des paramètres relatifs à la torche qui soufflent de l'azote chaud : le coefficient de convection h_{tor} et la longueur l_{tor} sur laquelle elle applique un flux à la surface du matériau (figure 3.6). Comme décrit dans le chapitre 2, nous avons introduits des thermocouples pendant la fabrication de plaques et ceux-ci ne donnent des valeurs fiables que lorsqu'ils sont «emprisonnés» entre deux plis. Ainsi on utilise les évolutions de température des thermocouples situés aux interfaces entre les couches 11/12 et 10/11 respectivement, lorsqu'on simule la dépose de la couche 13 (figure 3.36). Les courbes temps-température de ces thermocouples seront nommées respectivement Pic 1 et Pic 2 comme le montre la figure ci-dessous.

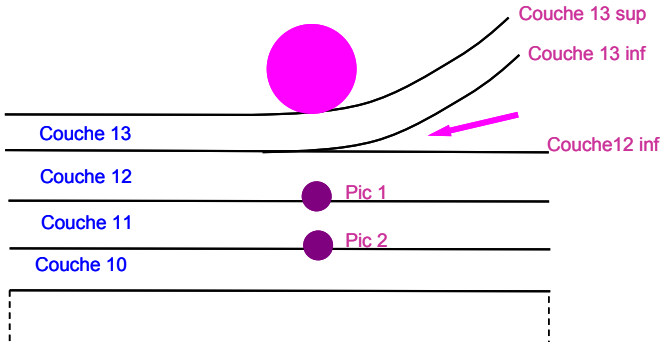


Fig. 3.36 : Définition des notations utilisées lors de la simulation de la dépose de la couche 13

A une température de torche de 900°C, nous avons des données expérimentales pour trois vitesses de dépose différentes : 20, 38 et 70 mm/s. Des thermocouples ont également été insérés dans une plaque pour une température de torche et une vitesse bien plus faibles : 700°C et 10 mm/s.

La hauteur des pics 1 et 2 (figure 3.37) dépendra plutôt du coefficient de convection h_{tor} alors que l'étalement de ces pics dépendra plutôt de la longueur l_{tor}. Ainsi nous avons déterminé le couple qui s'ajuste le mieux à nos données expérimentales. Ces paramètres que nous fixerons désormais sont : h_{tor} = 1500 $W.m^{-2}.K^{-1}$ et l_{tor} = 20 mm. Comme le montre la figure 3.37, avec ces constantes nous obtenons une relativement bonne corrélation modèle-expérience et ce, sur des gammes de vitesses et de températures relativement larges. Sur cette figure, pour chaque condition opératoire, les deux pics sont représentés. Et pour chacun d'eux, la figure superpose le pic donné par la simulation -en noir- aux pics expérimentaux -en couleur- (sur chaque figure, les différentes courbes expérimentales représentent plusieurs fois la même chose, les essais ont été répétés pour des raisons de reproductibilité).

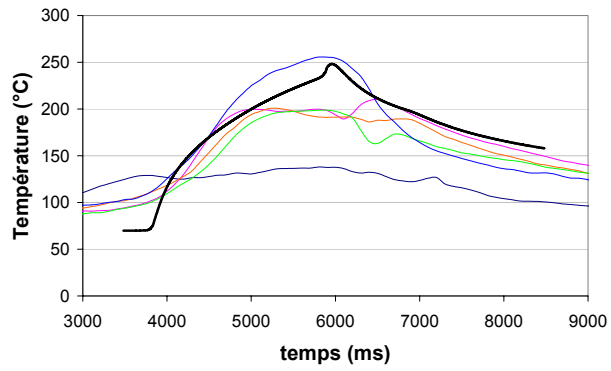


Fig. 3.37.a : 700°C et 10mm/s, Pic 1

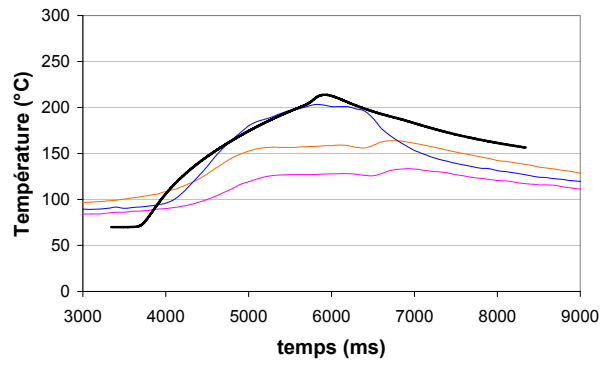


Fig. 3.37.b : 700°C et 10mm/s, Pic 2

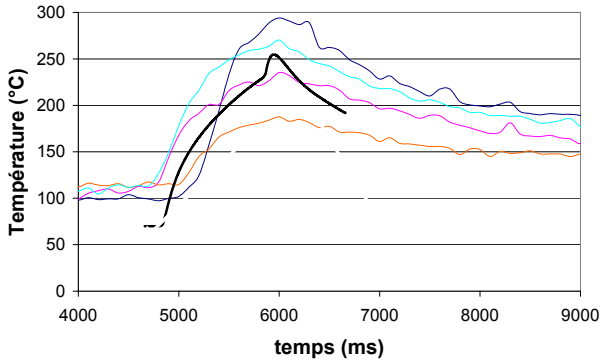


Fig. 3.37.c : 900°C et 20mm/s, Pic 1

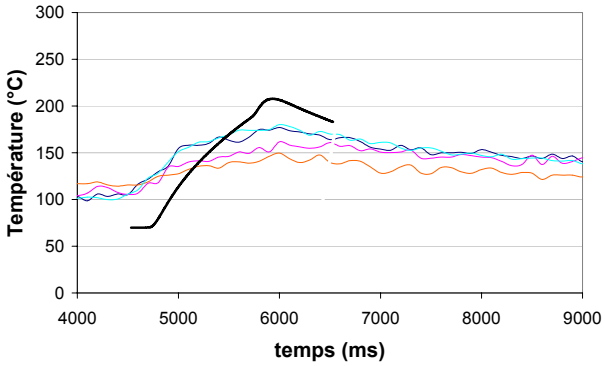


Fig. 3.37.d : 900°C et 20mm/s, Pic 2

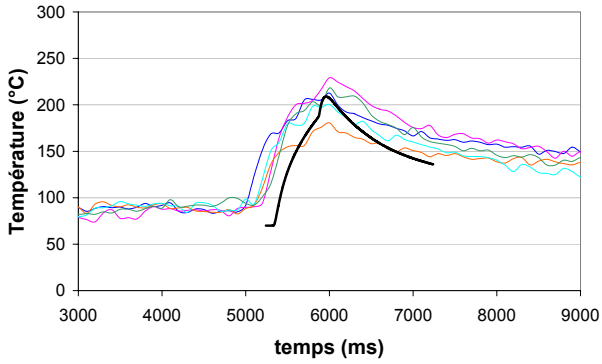


Fig. 3.37.e : 900°C et 38mm/s, Pic 1

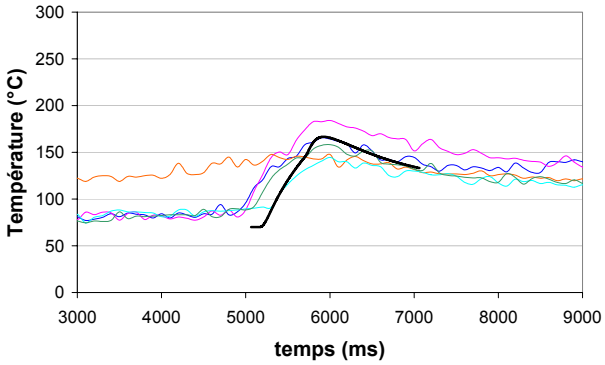


Fig. 3.37.f : 900°C et 38mm/s, Pic 2

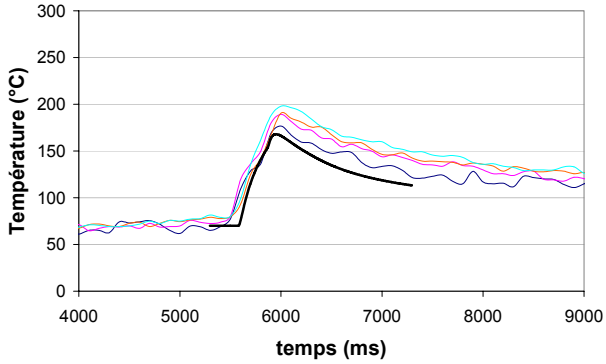


Fig. 3.37.g : 900°C et 70mm/s, Pic 1

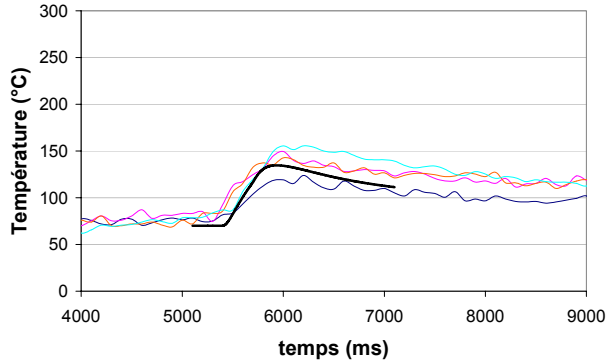


Fig. 3.37.h : 900°C et 70mm/s, Pic 2

Fig. 3.37 : Comparaison modèle-expérience après ajustement des paramètres de la torche

c) Paramètres relatif au rouleau et à l'outillage

Le contact entre le rouleau et le matériau composite est modélisé par l'intermédiaire d'un coefficient de convection $h_{rouleau}$ sur une distance $l_{rouleau}$ (figure 3.6). Ce couple de coefficient aura une influence sur la partie «refroidissement» des pics 1 et 2. Cependant nous avons constaté, qu'avec un rouleau à 330°C, ces coefficients ont très peu d'influence sur les pics 1 et 2 ; leur ajustement ne nécessite pas la même précision que pour les torches. Après ajustement, nous avons fixé les paramètres suivants : $h_{rouleau} = 1000\ W.m^{-2}.K^{-1}$ et $l_{rouleau} = 10$ mm.

En ce qui concerne la modélisation de l'échange entre l'outillage en acier non chauffé et le matériau composite, la valeur du coefficient de convection h_{acier} aura une influence surtout sur le refroidissement des plis proches de l'outillage. La méthode utilisée pour déterminer les paramètres de la torche peut à nouveau être utilisée pour ce coefficient h_{acier} en utilisant les thermocouples situés sur les couches inférieures. Cependant, ces données expérimentales sont moins facilement utilisables, et on constate qu'on a par exemple du mal à voire une évolution nette de la température en fonction du numéro de la couche pour les thermocouples posés sur les couches 1,2 et 3. D'autre part, comme on l'a vu dans le chapitre 2, si on s'intéresse à la dépose de la couche 13, l'outillage a peu d'influence sur les températures qui nous intéressent. La simulation et l'ajustement modèle-expérience nous a montré que les résultats sont très peu dépendants de la valeur de ce coefficient. Finalement, la valeur fixée est $h_{acier} = 1000\ W.m^{-2}.K^{-1}$.

Pour conclure, le tableau 3.1 se propose de récapituler tous les paramètres utilisés dans le modèle. Tous ces paramètres ayant été décrits de façon détaillée dans les paragraphes précédents, ce tableau sera succinct mais permettra de bien distinguer les constantes physiques, des constantes du procédé ou des paramètres du modèle que l'on peut choisir pour la simulation. On rappelle également ici le moyen de détermination de chaque paramètre.

Tabl. 3.1 : Paramètres du modèle

Type de paramètre	Grandeur	Détermination
Constantes Matériau	ρ, C_P, K_x, K_y, e_{pli}, $h_{air/composite}$ $r_{matrice/fibres}$	Essais Connu (fournisseur)
Constantes Fusion	σ, m	Essais
Constantes Cristallisation	n, A, G_0 $T_m°$, T_∞, U*, $\Delta H_{100\%}$	Essais Connus (littérature)
Constantes Procédé	h_{torche}, $l_{torche,}$ $h_{rouleau,}$ $l_{rouleau,}$ $h_{acier/composite}$	Essais
Paramètres procédé	V, T_{torche}, $T_{rouleau}$ $T_{extérieur}$, T_{acier} $n°_{pli}$ $t_{simulation}$	

2. CINETIQUES DE DIFFUSION ET DE DEGRADATION

2.1 Temps de diffusion macromoléculaire des chaînes

a) Utilisation des essais dynamiques en rhéologie

Présentons dans un premier temps les résultats des essais dynamiques réalisés sur le grade G450 de PEEK sous azote, à différentes températures, avec une déformation de 2% et un balayage en fréquence allant de 100 à 0.01 rad/s. Le balayage en fréquence se fait en commençant par les hautes fréquences pendant lesquelles les essais sont courts. On peut ainsi acquérir rapidement beaucoup de points de mesure avant que le polymère ne se dégrade. Six essais ont été réalisés avec des températures comprises entre 310 et 410°C. Pour chaque essai, on trace la variation des composantes élastiques et visqueuses du module et de la viscosité complexes ainsi que le module de la viscosité complexe $|\eta^* = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2}$ avec la fréquence (figures 3.38 à 3.43).

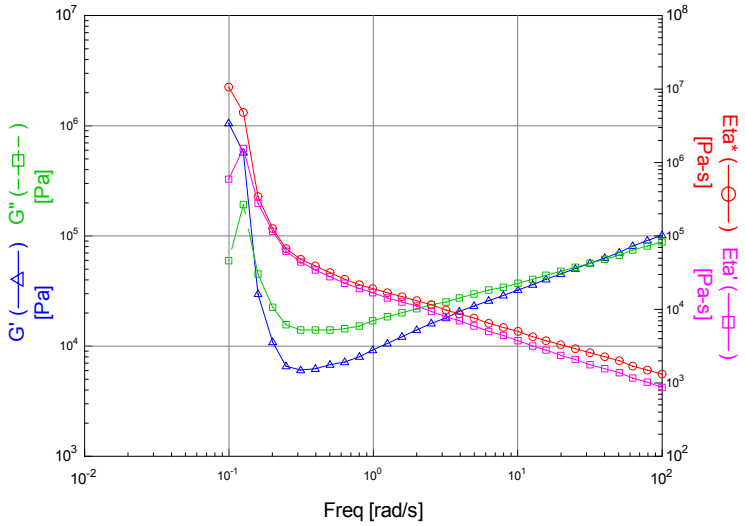


Fig. 3.38 : Essais en balayage de fréquence à 310°C

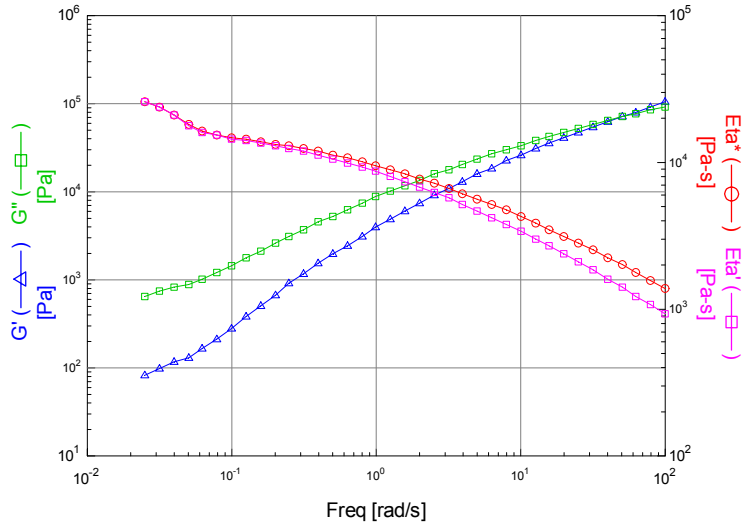


Fig. 3.39 : Essais en balayage de fréquence à 325°C

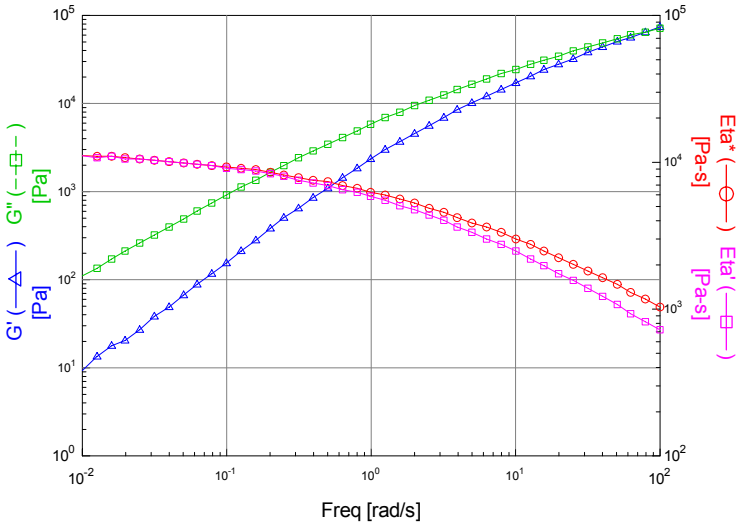


Fig. 3.40 : Essais en balayage de fréquence à 340°C

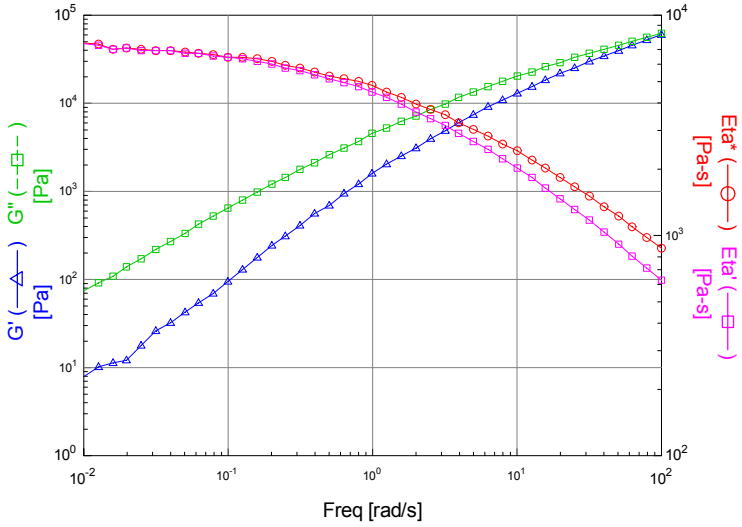


Fig. 3.41 : Essais en balayage de fréquence à 360°C

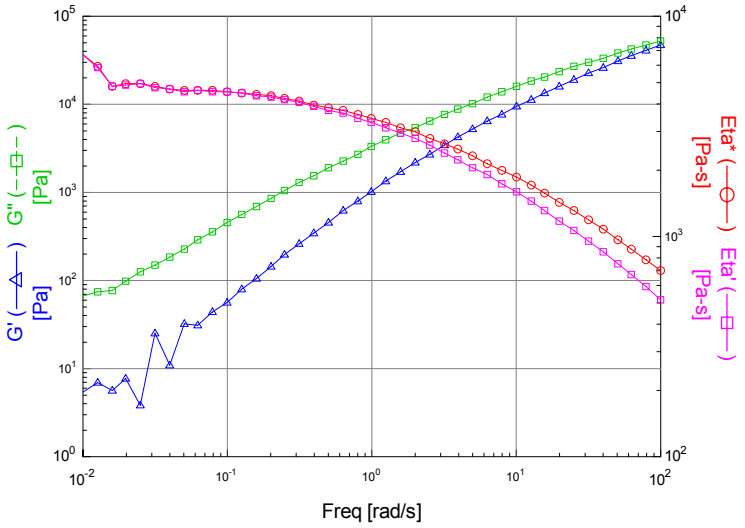


Fig. 3.42 : Essais en balayage de fréquence à 380°C

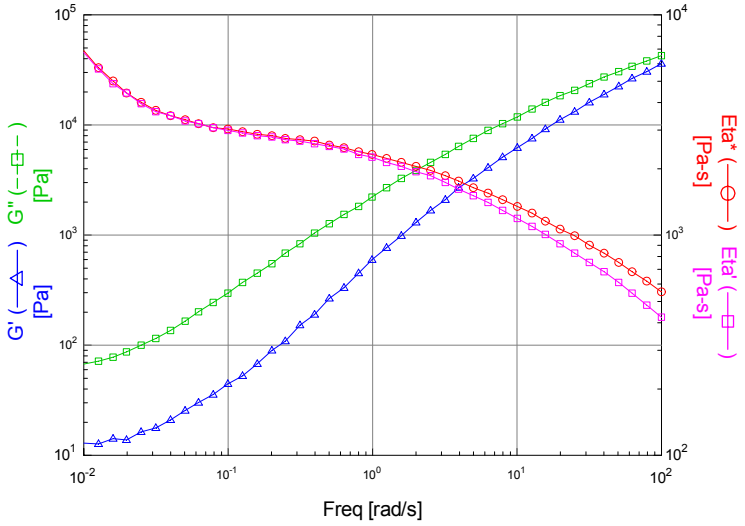


Fig. 3.43 : Essais en balayage de fréquence à 410°C

Essais aux températures intermédiaires, 340°C et 360°C (figures 3.40 et 3.41) :
A haute fréquence η* est supérieur à η', c'est à dire qu'il existe une contribution élastique et une contribution visqueuse de la viscosité. Puis, à basse fréquence, on atteint un plateau où η'est égal à η* c'est à dire que la composante élastique est négligeable devant la composante visqueuse. Ce plateau où η* ne dépend pas de la fréquence est le plateau newtonien.

Essais aux températures élevées, 380°C et 410°C (figures 3.42 et 3.43) :
Au fur et à mesure de l'essai, on balaye l'axe des fréquences dans l'ordre décroissant. On constate alors un début de plateau newtonien puis une nette augmentation du module de la viscosité complexe à partir d'un certain temps. Ceci est dû à un phénomène de dégradation thermique malgré l'absence d'oxygène : il y a réticulation des chaînes d'où augmentation de la viscosité. Notons que la

dégradation thermique du PEEK peut aussi conduire à une oxydation avec une coupure de chaînes mais ce phénomène aurait tendance à provoquer une chute de viscosité.

Essais aux températures faibles, 310°C et 325°C (figures 3.38 et 3.39) :
On constate à nouveau ici une augmentation brutale de la viscosité en fin d'essai. A 325°C on voit un début de plateau newtonien et à 310°C on ne perçoit même plus du tout de plateau. Ce phénomène est cette fois-ci dû à la cristallisation du matériau qui se trouve à des températures inférieures à la température de fusion.

Les phénomènes de cristallisation et de dégradation sont observables par les essais rhéologiques mais dans ce chapitre nous nous concentrerons uniquement sur les temps de relaxation caractéristiques déduits de ces essais et leur variation avec la température.

b) Détermination des temps caractéristiques

Il convient de remarquer qu'un test dynamique à une pulsation ω est équivalent à une expérience transitoire pendant un temps t =1/ω, c'est le principe de Cox-Merck valable généralement pour les polymères non chargés. C'est pourquoi ω est assimilé à une fréquence et que le terme fréquence sera employé plutôt que pulsation. Ainsi, dans l'analyse de nos expériences, les temps caractéristiques seront donnés par l'inverse des valeurs de ω correspondantes [Ferry, 1980].

Temps de relaxation $\lambda_{Maxwell}$ du modèle de Maxwell

Pour déterminer le temps de relaxation λ relatif au modèle de Maxwell à partir des courbes expérimentales, on relève la fréquence correspondant aux croisement des courbes G' et G''. A une température de référence donnée, lorsque l'intersection n'est pas visible dans la fenêtre de fréquence expérimentale -c'est le cas pour les essais à des températures supérieures ou égales à 360°C-, on effectue une superposition temps-température en utilisant des essais à plus basses températures afin d'élargir la fenêtre vers les hautes fréquences. Grâce à cette équivalence temps-température, on arrive ainsi à construire une courbe maîtresse à une température donnée sur un large domaine de fréquence par superpositions successives de morceaux de courbes.

Ainsi, pour chaque température, les temps caractéristiques $\lambda_{Maxwell}(s)$ sont l'inverse des fréquences données par l'abscisse des courbes. Les résultats obtenus à partir des essais présentés précédemment (figures 3.38 à 3.43) sont reportés dans le tableau 3.2 et récapitulés en fin de chapitre (figure 3.49).

Tabl. 3.2 : Temps caractéristiques λ du modèle de Maxwell

Température d'essai (°C)	λMaxwell (ms)
310	31,3
325	22,1
340	12,5
360	8,3
380	5,5
410	3,4

Ces temps «courts» déterminés par le croisement de G' et G'' sont très faibles : quelques millisecondes à 380°C par exemple.

Temps de relaxation terminal τ_0, déterminé à partir du modèle de Maxwell généralisé

En s'appuyant sur les travaux de Mead [Mead, 1994], le logiciel *RSI Orchestrator* associé au rhéomètre permet de calculer le spectre de relaxation H(λ) d'un essai à partir du module complexe en effectuant une étape de régularisation :

$$G^*(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} \frac{i\omega\lambda}{1+i\omega\lambda} d\lambda \Rightarrow H(\lambda)$$

Notons que la plage de temps de relaxation est liée à celle des fréquence de l'essai mais cette première est plus large afin d'obtenir un meilleur ajustement des données numériques et de minimiser les problèmes aux conditions limites.

En ce qui concerne nos essais sur le PEEK, la figure 3.44 donne en exemple le spectre de relaxation H(λ) déterminé à partir de notre essai à 360°C. Nous constatons une distribution continue des temps de relaxation avec une contribution relative qui diminue lorsque la fréquence augmente. Etant donné la plage de fréquence peu étendue et le caractère polymoléculaire de notre matériau, il n'est alors pas évident de déterminer ici graphiquement le temps de relaxation terminal τ_0 le plus long du spectre.

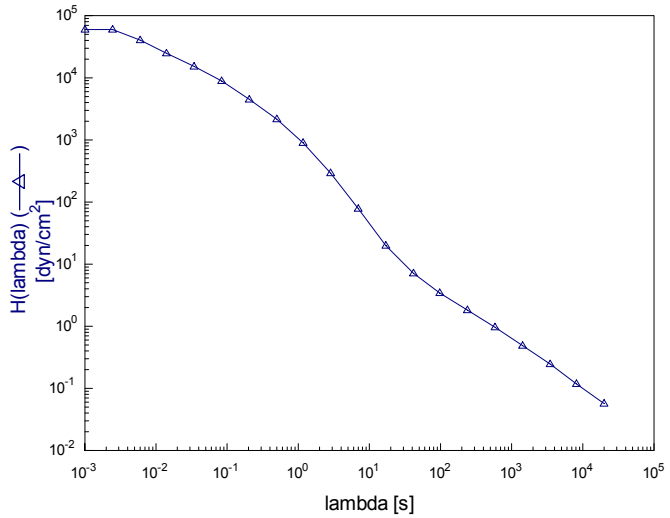


Fig. 3.44 : Spectre de relaxation d'un essai sur le PEEK G450 à 360°C

On peut aussi calculer le «temps court» $\tau_{on} = \eta_o / G_0^N$ relatif à une température de 360°C. Le module au plateau du PEEK est donné par la loi de Flory ($G_0^N = 4.10^6$ Pa à 350°C, et M_e=1500g/mol [Fetters, 1996]) et la viscosité newtonienne a été déduite précédemment par la loi de Carreau. On obtient alors un τ_{on} de 1,9 ms ; ce qui est très faible et très différent des temps les plus longs de notre spectre (voir figure 3.49). Ceci est représentatif de notre matériau polymoléculaire à très large spectre de relaxation et dont les mouvements de chaînes s'étalent continûment depuis les mouvements à très petite échelle à la reptation des chaînes les plus longues.

Temps de relaxation $\lambda_{Carreau}$ de la loi de Carreau

Pour déterminer le temps de relaxation relatif à la loi de Carreau $\lambda_{Carreau}$, pour chaque essai on trace, comme expliqué dans le chapitre 2, les tangentes à la courbe $\eta^* = f(\omega)$ quand $\omega >> 1$ et quand ω tend vers 0. $\lambda_{Carreau}$ est alors l'inverse de la valeur de l'abscisse du point d'intersection des tangentes. Cette détermination est faite pour chaque essai, la figure 3.45 donne en exemple l'essai à 380°C.

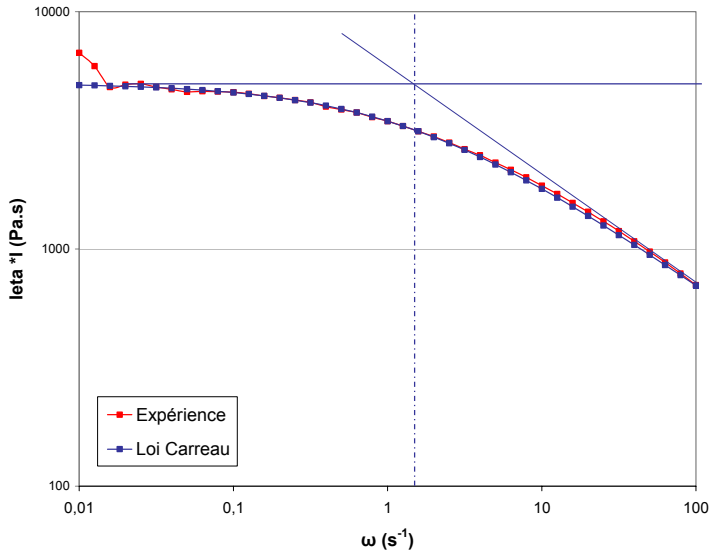


Fig. 3.45 : Détermination du temps de relaxation terminal $\lambda_{carreau}$, essai à 380°C

η_0 est donné par la valeur de la viscosité au plateau, plus ou moins bien visible selon les températures. On cherche alors les paramètres a et n de la loi de Yasuda & Carreau qui s'ajustent le mieux à nos courbes expérimentales (figure 3.45). Les valeurs déterminées sont : a = 0,7 et n = 0,54.

Les valeurs de η_0 et de $\lambda_{Carreau}$ et leur variation avec la température sont données dans le tableau 3.3 ; les valeurs de $\lambda_{Carreau}$ seront récapitulées figure 3.49 en fin de chapitre.

Tabl. 3.3 : η_0 et $\lambda_{Carreau}$ en fonction de la température

Température (°C)	Viscosité newtonienne η_0 (Pa.s)	Temps de relaxation $\lambda_{carreau}$ (ms)
310	$3{,}1.\ 10^4$	2000
325	$1{,}6.\ 10^4$	1100
340	$1{,}1.\ 10^4$	1100
360	$7{,}5.\ 10^3$	900
380	$5{,}0.\ 10^3$	670
410	$3{,}0.\ 10^3$	500

On retiendra que le temps de relaxation terminal déterminé par la loi de Carreau $\lambda_{Carreau}$ est de l'ordre de la seconde pour le grade G450 de PEEK : 670 ms à 380°C par exemple. Notons que la loi de Carreau est bien représentative d'un temps long ou «temps en masse» -tenant surtout compte des chaînes longues et non du nombre de chaînes dans un matériau fortement polymoléculaire- car la viscosité et ses variations dépendent bien des masses molaires moyennes en poids et non en nombre.

Le graphe d'Arrhenius $\ln(\eta_0) = f\ (1/T)$ (figure 3.46) nous permet de constater que les points sont relativement bien alignés ; on peut donc considérer, au moins en première approche que la viscosité newtonienne suit bien la loi d'Arrhenius, ce qui valide les essais réalisés, et nous pouvons en déterminer l'énergie d'activation apparente : E_a = 74,4 kJ/mol.

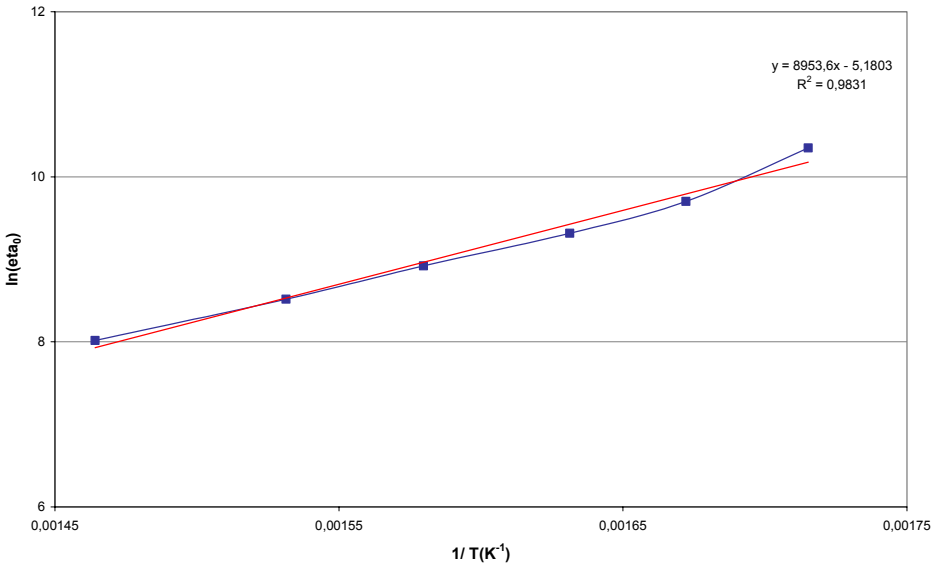


Fig. 3.46 : Graphe d'Arrhenius pour la viscosité newtonienne

Temps de relaxation λ_m, déterminé à partir du maximum de η''

La courbe de la composante imaginaire de la viscosité complexe η'' présente un maximum qui correspondrait à la fréquence à laquelle on met en jeu le plus de mouvements moléculaires (figure 3.47).

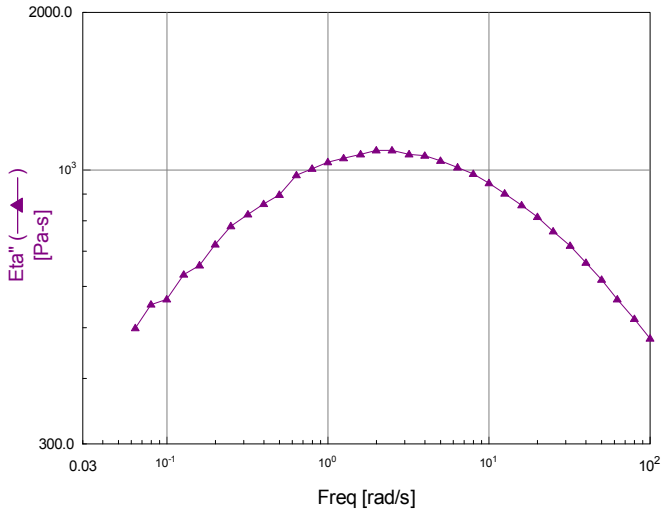


Fig. 47 : Composante imaginaire de la viscosité complexe à 360°C

Ainsi, en posant une condition de résonance $\omega.\lambda_m = 1$ on définit un temps de relaxation caractéristique λ_m qui correspond au maximum de chaînes en train de se déplacer. Les valeurs de ce λ_m obtenus pour les différents essais sont donnés tableau 3.4 et sont reportées dans la figure 3.49 en fin de chapitre.

Tabl. 3.4 : temps de relaxation λ_m déterminés par le maximum de η''

Température (°C)	λm (ms)
325	1270
340	790
360	630
380	500
410	250

On retiendra que ces temps de relaxation déterminés par le maximum de η'' sont de l'ordre de la seconde : 0,5 s à 380°C par exemple. On constate qu'ils sont très proches de ceux obtenus par la loi de Carreau (Figure 3.49).

Temps de relaxation λ_ω , déterminé à partir des pentes limites de G' et G''

Nous avons vu dans le chapitre 2 que, en théorie, quand ω tend vers 0 on devrait avoir des pentes pour G' et G'' de 2 et de 1 respectivement. En pratique, sur nos essais, même pour les courbes où il n'y a ni cristallisation ni réticulation, on a du mal à obtenir ces tangentes à fréquence nulle. La figure 3.48 donne un exemple pour l'essai à 360°C.

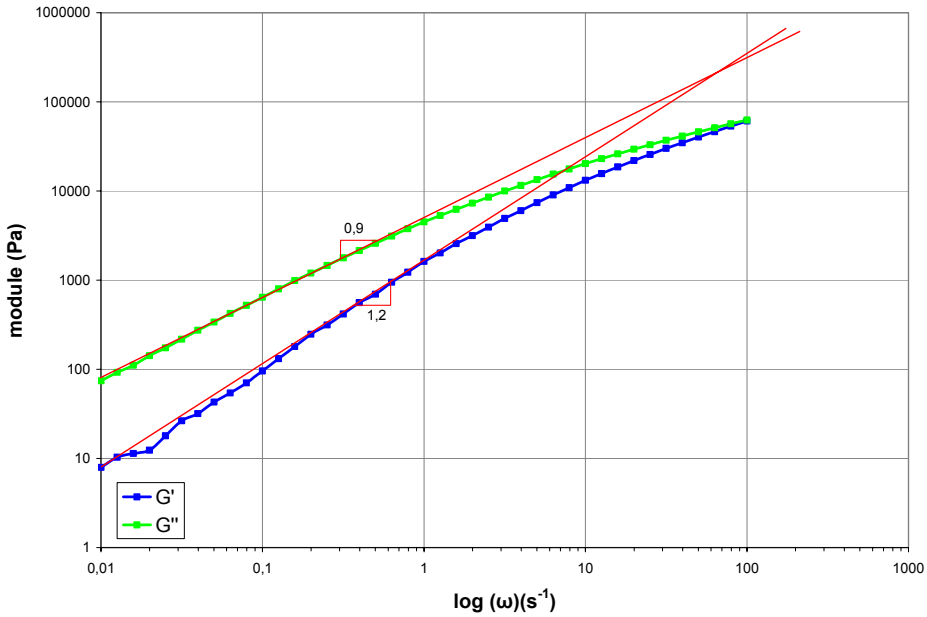


Fig. 3.48 : Tangentes aux courbes G' et G'' quand ω tend vers 0

G''présente bien une tangente dont la pente est proche de 1; en revanche, la pente relative à G' est bien plus faible que 2. Si on veut déterminer expérimentalement λ_ω et $J_e°$ sur notre matériau il faudrait alors réaliser des essais de fluage pour atteindre des fréquences plus basses.

Temps caractéristiques : Récapitulatif

Nous avons pu déterminer expérimentalement les «temps longs» relatifs aux mouvements de la chaîne entière par deux méthodes : la loi de Carreau et le maximum de η''. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sur le PEEK G450 sont très proches (figure 3.49). Nous retiendrons que ces temps sont de l'ordre de la seconde pour une température proche de la température de fusion. Par contre, dans notre cas, nous n'avons pu déterminer ni les «temps longs» λ_ω par la méthode des pentes limites à fréquence

nulle, ni τ_0 -temps le plus long du spectre de relaxation dans le cas de polymères isomoléculaires-. A titre de comparaison, nous avons également ajouté sur la figure 3.49 la variation avec la température du «temps moyen» $\lambda_{Maxwell}$ -donné par le croisement de G' et G''- et du «temps court» τ_{0n} -calculé par $\tau_{on} = \eta_o/G_N°$-.

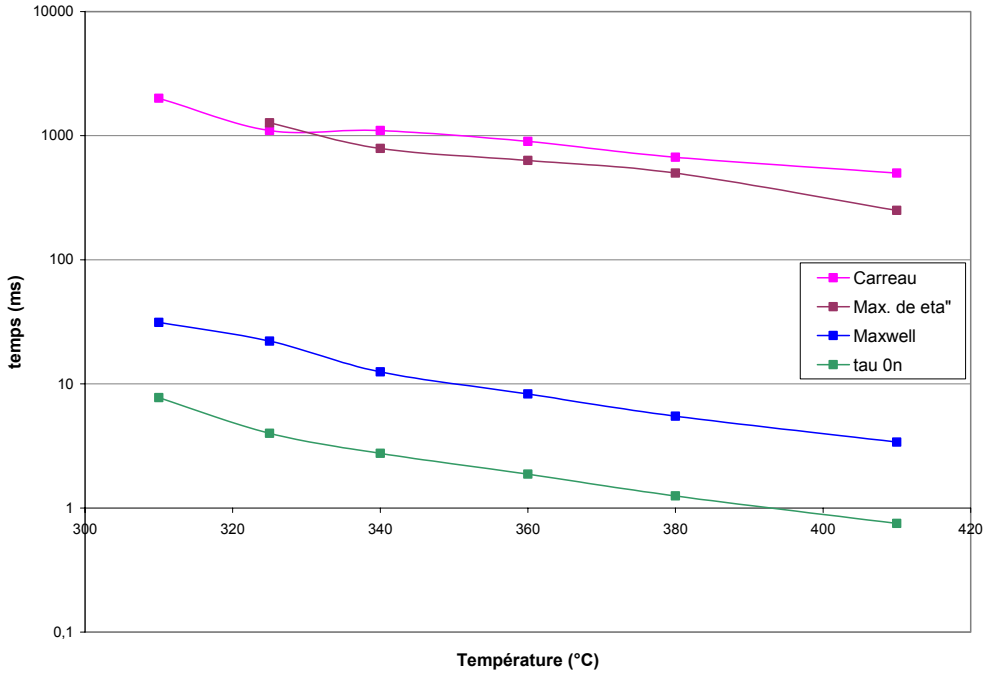


Fig. 3.49 : Variation avec la température des temps de relaxation déterminés expérimentalement par les différents modèles, PEEK grade G450

Comparaison entre les deux grades de PEEK

Nous avons réalisés quelques essais sur le second grade de PEEK : le grade G151 de plus faible masse molaire (voir chapitre 2). Rappelons que, d'après les données fournisseur, les indices de polymolécularité des deux grades ne sont pas très différents.

Le grade G151 étant de masse molaire plus faible que le grade G450, ses temps caractéristiques, quels qu'ils soient, seront plus faibles et on aura donc un décalage des courbes vers les plus hautes fréquences. A cause de ce décalage pour ce grade de PEEK, on va avoir du mal à déterminer le temps long relatif à la loi de Carreau. En effet, il faudrait avoir des points expérimentaux à plus hautes fréquences -ce qui n'est pas possible avec le rhéomètre utilisé- afin de pouvoir tracer la tangente pour les hautes fréquences à la courbe η^*.

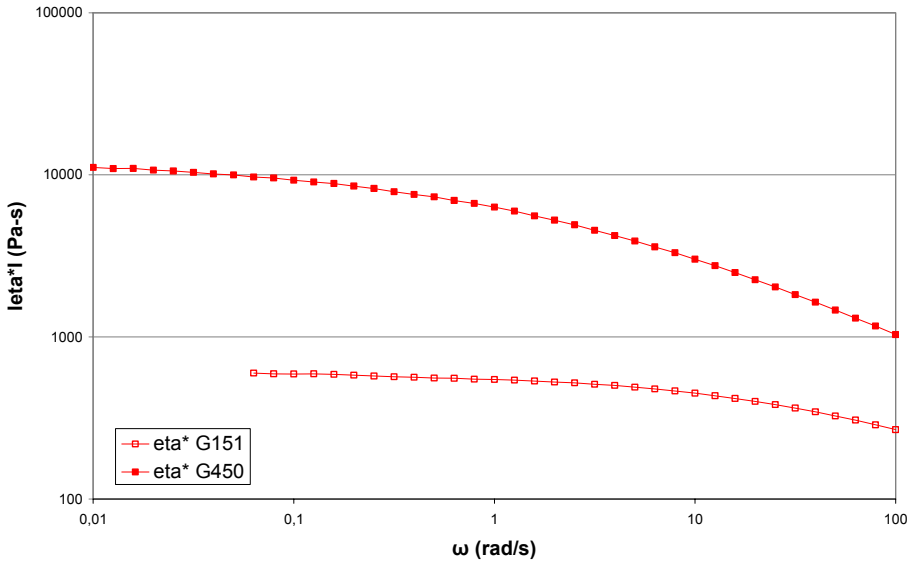


Fig. 3.50 : Variation de η* avec la fréquence à 340°C pour les deux grades de PEEK

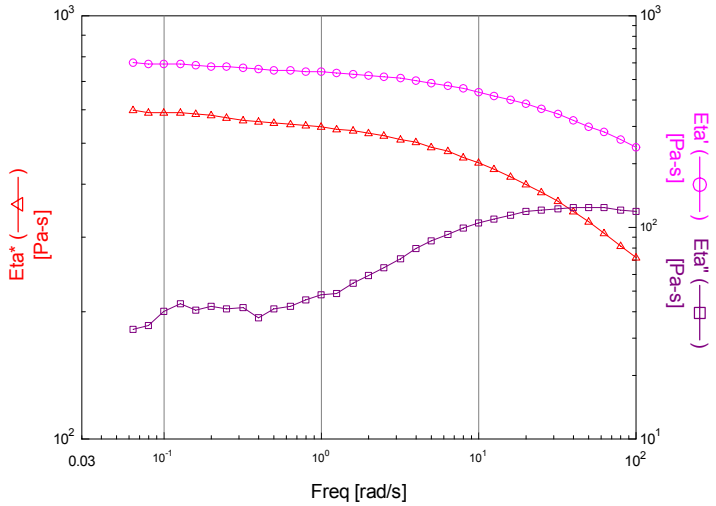


Fig. 3.51 : Essai de balayage en fréquence pour le grade G151 à 340°C

Comme le montre la figure 3.50 qui superpose les courbes η* en fonction de la fréquence pour les deux grades de PEEK, pour le grade G151 on sort juste du plateau newtonien pour la fréquence maximale. Prendre la tangente à la courbe à la fréquence de 100 rad/s pour déterminer le temps de relaxation de la loi de Carreau conduirait alors à surestimer ce temps long.

A cette même température, la figure 3.51 montre la variation du module de la viscosité complexe η* et de ses composantes η' et η'' avec la fréquence pour le grade G151. On peut en revanche déterminer le temps de relaxation long pour le grade G151 en utilisant le maximum de la courbe η'' à 340°C. Le temps λ_m correspondant est alors de 25 ms à 340°C. Notons d'autre part que le décalage vers les hautes fréquences est d'autant plus important que la température est élevée. Pour le grade G151 il est alors difficile de déterminer expérimentalement, quelle que soit la méthode, un temps long à des température élevées.

A 340°C, rappelons que λ_m était de 790 ms pour le grade G450. Il existe donc un facteur d'environ 30 entre les deux grades de PEEK pour ces temps longs déterminés expérimentalement.

Dans le cas d'un polymère monomoléculaire, la loi de variation entre le temps long relatif à la reptation et la masse molaire en poids est $\lambda \sim M_w^{3,4}$. Ainsi, si on considère nos deux grades de PEEK (de masses molaires respectives M_w =106900 g/mol et M_w =75900 g/mol) on trouve un rapport théorique entre les λ de seulement 3,2. On constate donc une différence importante entre les expériences et la théorie relative à la loi de reptation simple. Cet écart important nous amène à nous interroger sur la validité des données du fournisseur. Cependant, le caractère polymoléculaire de nos matériaux permet en partie d'expliquer cet écart. En effet, comme on l'a vu dans le chapitre 1, les relaxations associées à un polymère polymoléculaire sont relativement complexes et il faudrait alors utiliser la loi de la double reptation pour modéliser parfaitement le matériau. En rhéologie, ce que l'on détermine expérimentalement est un temps de relaxation long «moyen» qui prend en compte l'ensemble des chaînes macromoléculaires. Or, ce temps moyen dépend non seulement de la masse molaire moyenne en poids M_w mais aussi de la distribution des masses molaires du matériau ; par exemple deux matériaux de M_w identiques peuvent présenter un temps long moyen différent si leur distribution n'est pas identique. On comprend alors que pour des polymères polymoléculaires comme les deux grades de PEEK qui présentent une distribution des masses molaires complexe, l'approximation $\lambda_{reptation} \sim M_w^{3,4}$ est à prendre avec beaucoup de précaution.

En ce qui concerne le matériau composite avec une matrice de grade inconnu, les temps de relaxation longs devraient être compris entre les deux bornes définies par les grades G151 et G450. Cependant, étant donné que l'on ne connaît pas du tout la proportion des grades mélangés, ou encore la distribution des masses molaires, et que les données du fournisseur sont incertaines il faut être très prudent quant aux conclusions que l'on peut faire. En conséquence, pour la suite de notre étude, on va se référer à la borne maximale c'est à dire aux temps de relaxation du grade G450. Désormais on considérera que les temps longs moyens du composite sont bornés par ceux déterminés expérimentalement sur le grade G450.

Extrapolation aux hautes températures

Les essais dynamiques sur le rhéomètre ont été effectués à des températures comprises entre 310°C et 410°C. Or les températures maximales vues par le matériau sur Drapcocot peuvent certainement être plus élevées ; notre but est alors d'extrapoler ces temps longs moyens aux hautes températures. En première approximation, on peut considérer, comme le montre la figure 3.52 que ces temps suivent, comme la viscosité newtonienne, la loi d'Arrhenius. En considérant les temps λ_m déterminés par le maximum de η'' avec le PEEK G450, la régression linéaire du graphe d'Arrhenius (figure 3.52) nous permet de déterminer l'énergie d'activation associée : E_a = 60 kJ/mol.

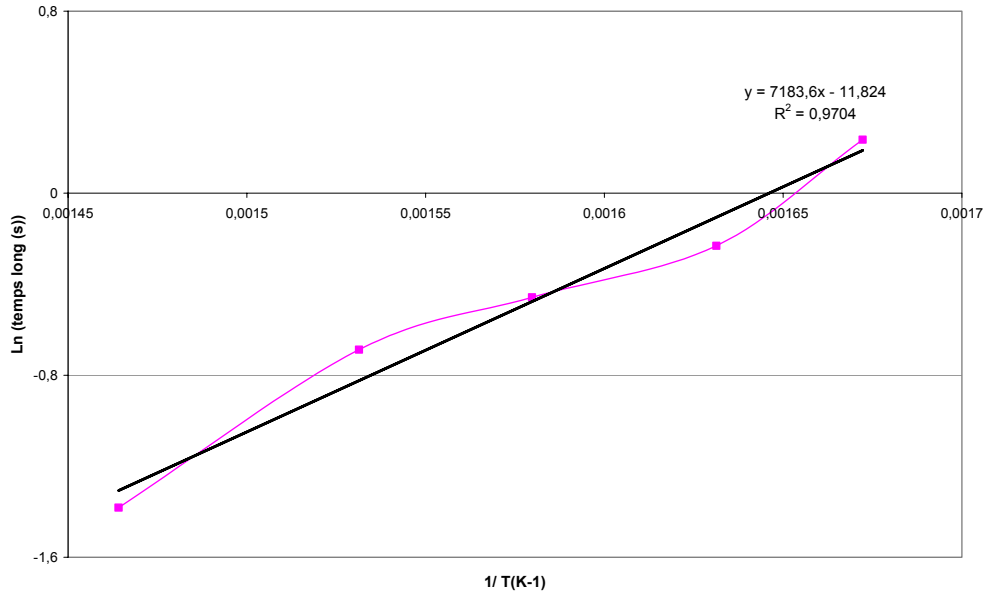


Fig. 3.52 : Dépendance avec les températures du temps long moyen

On peut désormais extrapoler ces temps longs pour des températures très élevées. On constate alors (figure 3.53) que le temps long décroît fortement avec la température, il est de 30ms seulement à 600°C.

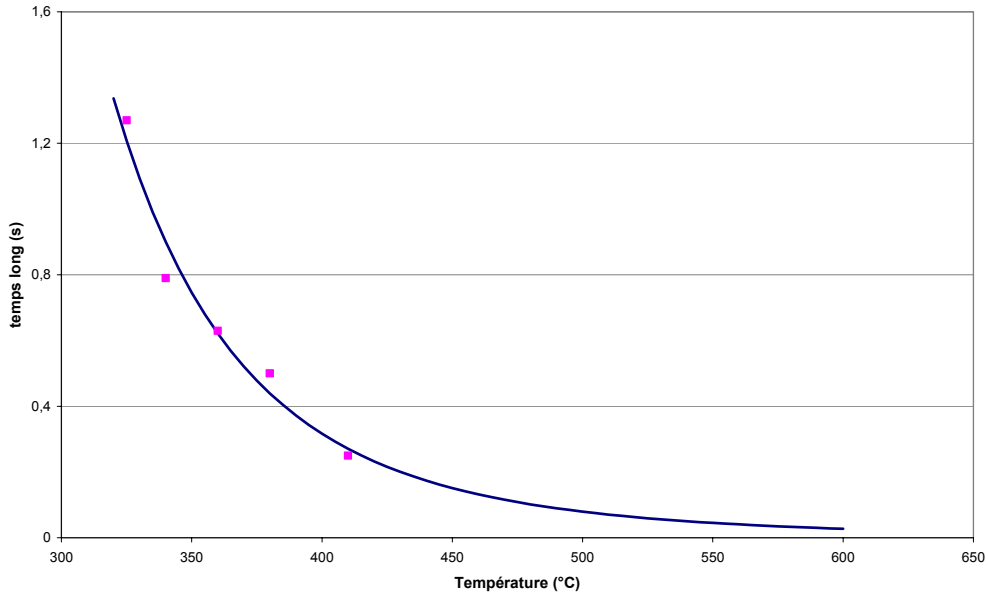


Fig. 3.X : Extrapolation du temps long λ_m aux hautes températures

Synthèse

Les essais de rhéologie et leur interprétation en terme de distribution des temps de relaxation du matériau nous ont permis de déterminer un «temps de relaxation long moyen» caractéristique pour le soudage de notre composite à matrice PEEK. La variation de ce temps avec la température est désormais connue, et portée figure 3.53. Elle nous sera utile dans le chapitre 4 pour appréhender le phénomène de soudage sur notre procédé.

2.2 Dégradation du PEEK

a) Utilisation des essais de vieillissement

Essais de rhéologie

Plusieurs essais rhéologiques de vieillissement dans le temps ont été réalisés sur le PEEK pur (G450) à des températures comprises entre 360°C et 460°C. L'évolution au cours du temps des composantes élastiques G´ et visqueuse G˝ du module complexe, de la composante élastique η´ et du module η* de la viscosité complexe est montrée en exemple pour deux températures d'essais (Figures 3.55 et 3.56).

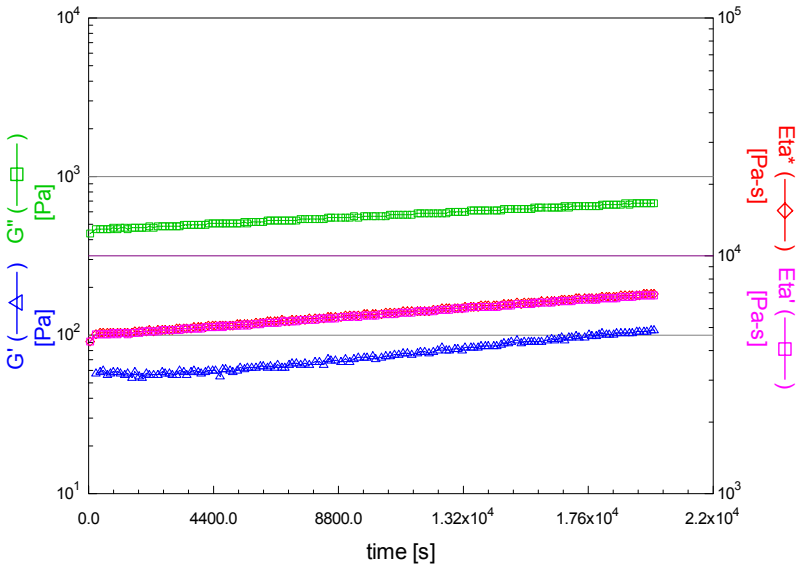


Fig. 3.55 : Essai de vieillissement à 380°C

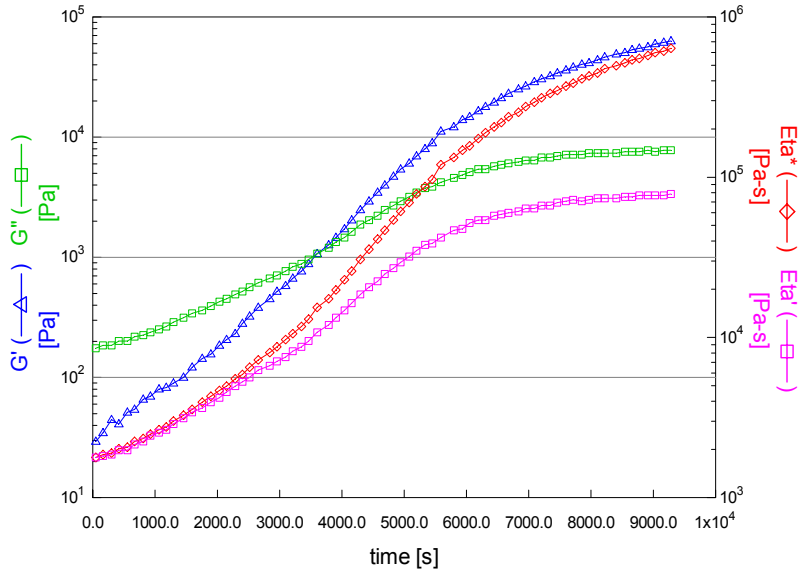


Fig. 3.56 : Essai de vieillissement à 460°C

Ainsi, on constate, au cours du temps, une augmentation des grandeurs rhéologiques dynamiques du polymère, et ce d'autant plus rapidement que la température est élevée. Cette évolution est caractéristique d'une dégradation thermique pour laquelle le phénomène de réticulation est prédominant. Notre but est alors de modéliser ce vieillissement sous azote du PEEK.

Cinétique de la réticulation

Le polymère est initialement formé de chaînes linéaires ; puis, lors de sa dégradation thermique, il se ramifie petit à petit jusqu'à former un unique réseau où toutes les chaînes sont liées entre elles. A ce moment, le point de gel est atteint et la masse molaire en poids M_W du polymère tend vers l'infini. Soit x (g/mol) le taux de gel qui représente la fraction de pont par quantité de poids de polymère. Si l'on considère qu'il existe un point de réticulation par chaîne, c'est-à-dire un pont par chaîne moyenne en poids, lorsque toutes les chaînes sont reliées entre elles, alors on peut écrire la relation suivante :

$$x = \frac{1}{M_{Wo}} \qquad (3.54)$$

avec M_{WO} la masse molaire en poids initiale du PEEK.

L'approche viscoélastique montre que, pour le vieillissement à 460°C par exemple (Figure 3.56), le point de gel est atteint pour G´ proche de G˝ alors que η´ augmente encore avant de se stabiliser à une valeur $\eta'_{plateau}$ pour un temps très long. En effet, même après avoir atteint le point de gel, le phénomène de réticulation peut se poursuivre à l'intérieur du réseau macromoléculaire avec les chaînes qui continuent à créer entre elles des nouveaux nœuds de réticulation. La composante visqueuse η´ tend enfin vers une asymptote. Par contre si on mesurait à l'aide du rhéomètre la viscosité η dans un écoulement en cisaillement -et non oscillatoire- alors, au point de gel η tendrait vers l'infini.

Décrivons le principe qui va nous permettre de suivre la cinétique du phénomène de réticulation lors de la dégradation thermique du PEEK :

- En régime newtonien, loin du point de gel, la loi qui relie la viscosité newtonienne à la masse molaire en poids M_W d'un polymère linéaire est connue :

$$\eta_0' = K\, M_W^{3,4} \qquad (3.55)$$

avec K un préfacteur intrinsèque au polymère. Cette équation va nous permettre de déduire les variations de M_W à partir des variations de η_o' mesurées expérimentalement.

- Le nombre d'actes de réticulation n (mol/g) est le nombre de chaînes initiales moins le nombre de chaînes à l'instant t :

$$n = \frac{1}{M_{n_0}} - \frac{1}{M_n} = \frac{I_{P_0}}{M_{W_0}} - \frac{I_P}{M_W} \qquad (3.56)$$

Avec M_n et M_W les masses molaires respectivement en nombre et en poids et I_p l'indice de polydispersité ; l'indice 0 indiquant l'état initial du matériau vierge non vieilli.

- Dans la partie initiale des courbes, en début de réticulation, ou encore en considérant les tangentes en 0 des courbes η' en fonction du temps, on peut considérer que la polymolécularité varie peu et alors on fait l'approximation suivante sur les indices de polydispersité :

$$I_P = I_{P_0} \qquad (3.57)$$

D'où, d'après les équations 3.56 et 3.57 :

$$n = \frac{I_{P_0}}{M_{W_0}}\left[1-\frac{M_{W_0}}{M_W}\right] \qquad (3.58)$$

Et d'après l'équation 3.55,

$$n = \frac{I_{P_0}}{M_{W_0}}\left[1-\left(\frac{\eta_0'}{\eta'}\right)^{1/3,4}\right] \qquad (3.59)$$

La figure 3.57 superpose, pour les différentes températures d'essais, les courbes d'évolution de la composante visqueuse η´ au cours du temps. Il est alors aisé d'en déduire (équation 3.59) le nombre d'actes de réticulation n à chaque instant comme le montre la figure 3.58. Notons que pour le grade G450 de PEEK, nous utilisons les données du fournisseur suivantes : I_{Po} = 2,9 et M_{Wo} =106900 g/mol.

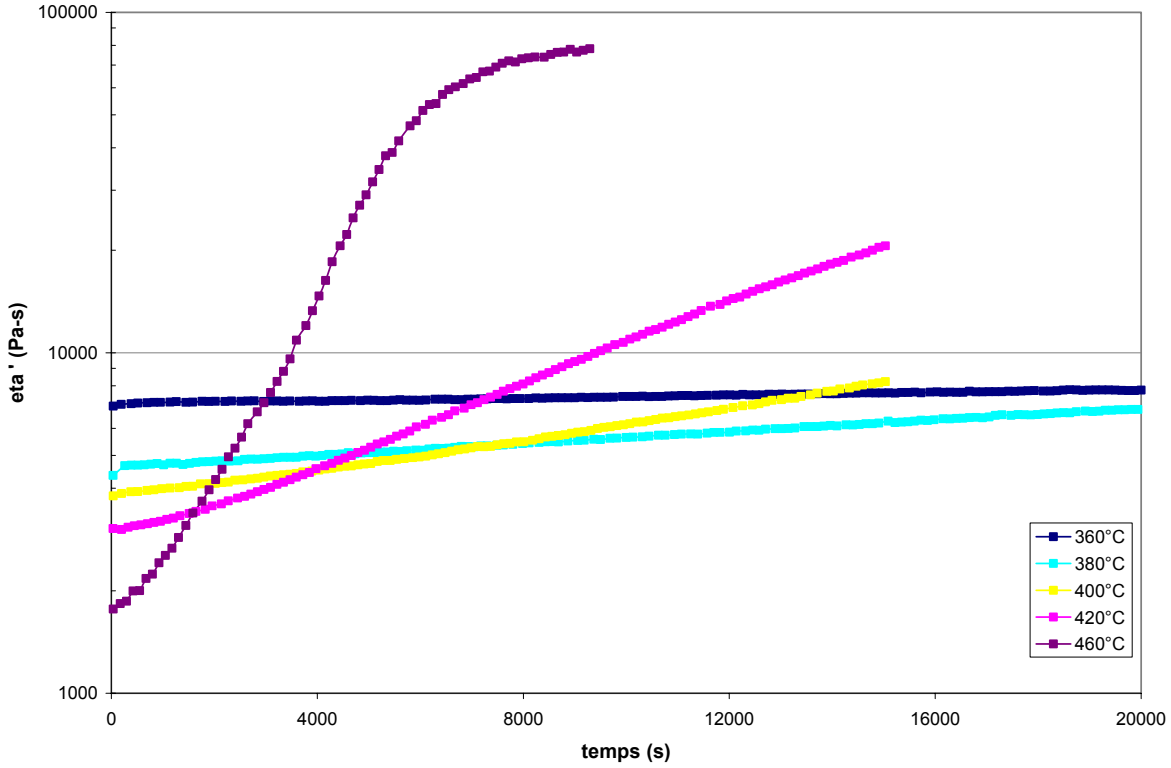


Fig. 3.57 : Evolution de η' au cours du temps pour différentes températures

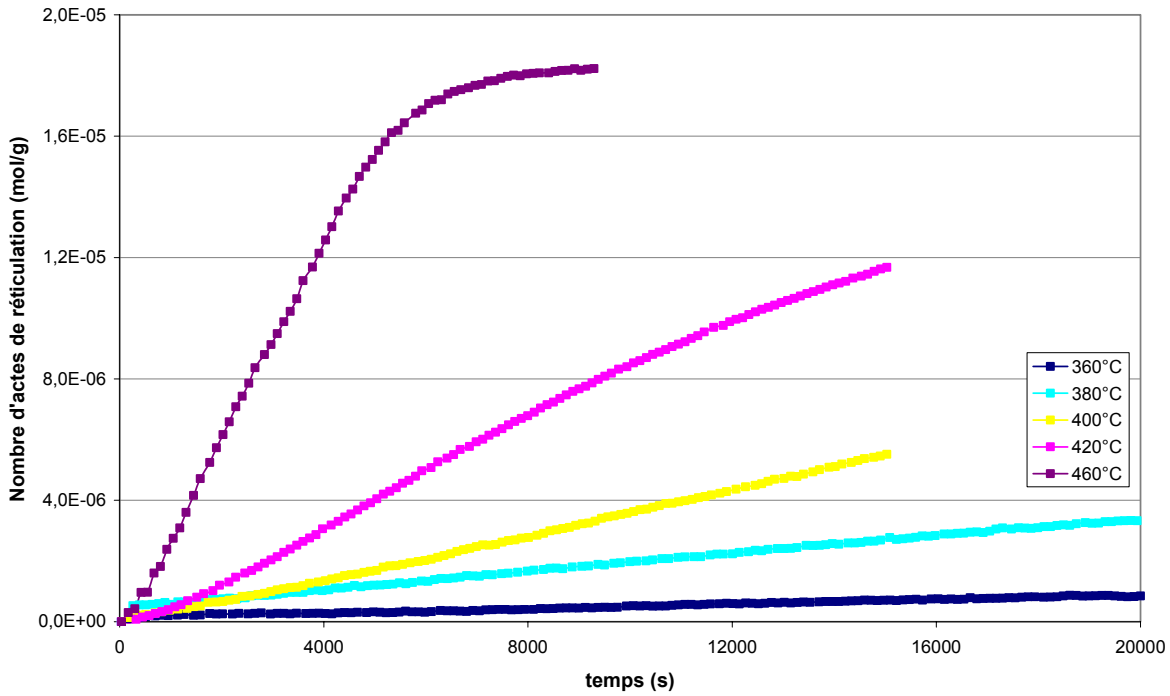


Fig. 3.58 : Evolution du nombre d'actes de réticulation n pour différentes températures

On constate (Figure 3.58) que ces courbes n = f(t) sont quasi-linéaires jusqu'à 15000 secondes pour les températures inférieures ou égales à 420°C et jusqu'à 5000 s seulement pour T = 460°C. On peut en déduire $(dn/dt)_o = f\,'(0)$ qui est la pente de ces portions linéaires de courbes n=f(t) ou encore la pente de la tangente à l'origine de ces courbes. Cette quantité notée k_{app} est la vitesse apparente de réticulation ($mol.g^{-1}.s^{-1}$) et dépend de la température. La vitesse de réticulation est donc constante dans la première partie du phénomène de dégradation, soit au moins jusqu'à 5000s pour les températures considérées. Nous obtenons donc aisément k_{app} pour les différentes températures. Le logarithme de cette vitesse de réticulation varie linéairement avec l'inverse de la température (Figure 3.59), ce qui nous laisse donc supposer qu'elle est activée thermiquement selon la loi d'Arrhénius :

$$k_{app} = A\exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \qquad (3.60)$$

avec R la constante des gaz parfaits, A une constante et E_a l'énergie d'activation apparente relative au processus de réticulation.

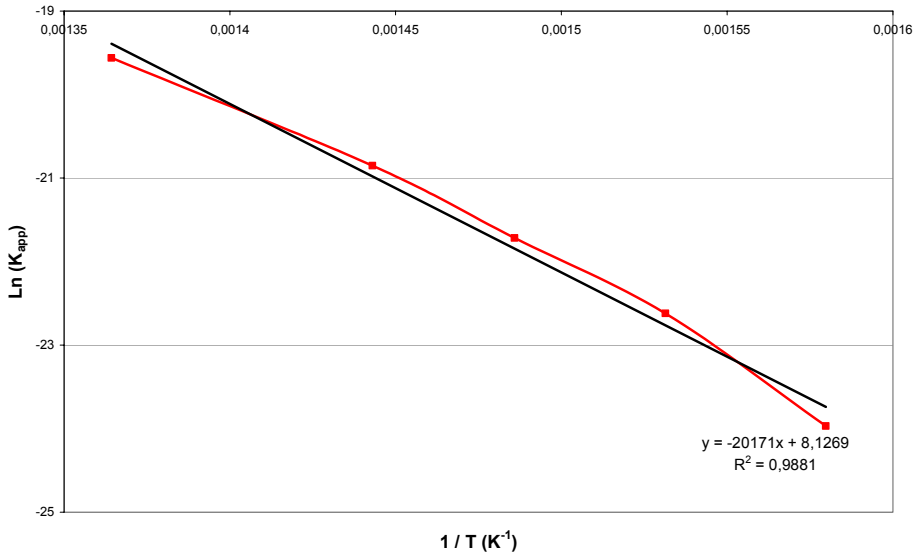


Fig. 3.59 : Graphe d'Arrhénius pour la vitesse apparente de réticulation

L'énergie d'activation apparente relative à notre phénomène de réticulation est de 168 KJ/mol avec un facteur pré-exponentiel A de 3384 $mol.g^{-1}.s^{-1}$. On peut alors extrapoler la constante de vitesse apparente de réticulation à des plus hautes températures. Ainsi, quelque soit la température imposée à notre polymère pendant un temps t, il est possible de calculer le nombre d'actes de réticulation n correspondant, à condition que le temps t soit suffisamment faible pour considérer que l'approximation linéaire de «début de dégradation» faite soit valable :

$$n(T,t) = \left(\frac{dn}{dt}\right)_0 t = A\exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right)t \qquad (3.61)$$

Limites du modèle cinétique

Dans notre approche nous avons utilisé la loi $\eta_o' = K.\ M_W^{\ 3,4}$ (équation 3.55), or cette relation est valide pour des polymères linéaires. Mais d'une façon générale, pendant la réticulation, on forme des polymères étoilés voire avec une conformation aléatoire pour lesquels la viscosité η_o' ne varie plus selon une loi puissance de la masse molaire. Pour les polymères ramifiés qui ont une conformation étoilée par exemple, les travaux de Gérard Marin [Benallal et coll., 1993] montrent que la viscosité ne varie pas en fonction de la masse molaire mais d'un paramètre caractéristique lié à la longueur des branches de l'étoile. Les temps de relaxation et la viscosité ont alors une dépendance exponentielle en fonction de la longueur de la branche.

Le passage du polymère linéaire vers le polymère ramifié lors de la réticulation n'est pas simple. L'équipe de Carrot [1996] a réussi à déterminer l'architecture d'un PEBD à partir du comportement viscoélastique linéaire à l'état fondu. Une méthode basée sur la dynamique moléculaire de molécules de forme étoile simple permet de déterminer la topologie de la molécule c'est-à-dire le nombre de branches par molécule et la concentration en branchement de chaînes longues. Ces méthodes sont prometteuses mais délicates et pas aisément applicable à notre matériau qui est loin d'être un polymère modèle !

En conclusion de cette étude de vieillissement, la cinétique de réticulation lors de la dégradation thermique du PEEK a été étudiée par rhéologie pour des températures comprises entre 360°C et

420°C. L'étude réalisée permet de calculer un nombre n d'actes de réticulation du polymère associé à une histoire thermique (T,t). Notons cependant que cette approximation est valable sous des hypothèses fortes : l'indice de polymolécularité au temps t est égal à l'indice de polydispersité initial (Equation 3.57), les chaînes formées sont linéaires (Equation 3.55), et le temps doit être faible -5000s jusqu'à 460°C- (approximation linéaire), hypothèses qui ne sont valables qu'aux faibles taux de conversion de la réticulation mais qui permettent de prédire les tendances.

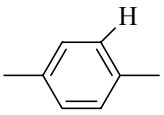
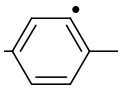
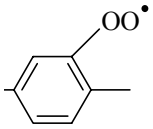
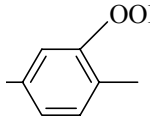
Ce modèle de dégradation (Equation 3.61) est implémenté dans notre modèle thermique simulant l'évolution des températures au cours du procédé afin de prédire les éventuelles dégradations du matériau.

b) Mécanisme de réticulation

Le fait que la réticulation se produise surtout en présence d'air indique qu'elle résulte d'un processus d'oxydation, c'est à dire, très probablement, d'un mécanisme radicalaire. S'il y a oxydation, c'est que les CH aromatiques sont impliqués. On peut supposer que l'oxydation procède d'un mécanisme en chaîne avec arrachement d'hydrogène :

$$(II)\ P^\circ + O_2 \rightarrow PO_2^\circ\ (k_2)$$

$$(III)\ PO_2^\circ + PH \rightarrow PO_2H + P^\circ\ (k_3)$$

avec PH =  P° =  PO_2° =  PO_2H = 

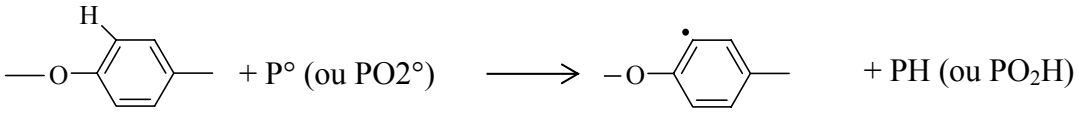
La réaction (II) est très rapide : $k_2 \sim 10^8$-10^9 L.mol^{-1}.s^{-1}

La réaction (III) est plutôt lente car il existe une corrélation négative entre k_3 et l'énergie de dissociation de la liaison CH. Or, pour un noyau aromatique E_d est particulièrement élevée : $E_d \cong 110$ kcal/mol [Calvert, 1966]. L'expression de k_3 en fonction de E_d est connue uniquement pour des composés modèles comme le PP (polypropylène) et le PE (polyéthylène). Alors que le premier est facilement oxydable, le second l'est moins et on va utiliser l'expression relative au PE pour avoir un ordre de grandeur de k_3 pour un composé aromatique comme le PEEK. Pour le PE l'expression est :

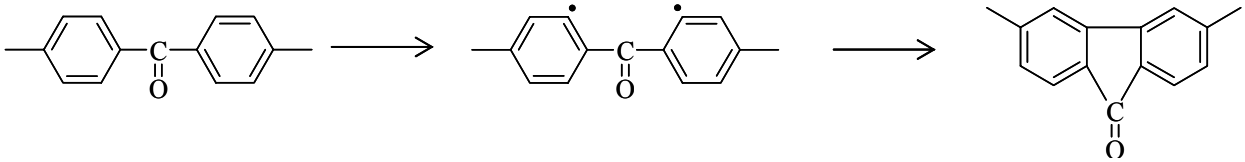
$$\text{Log } k_3 = 16{,}4 - 0{,}2\ E_d \qquad (3.1)$$

Ainsi, en utilisant cette équation, et sachant que k_3 est encore plus faible pour un noyau aromatique que pour le PE, on obtiendra alors une borne maximale de k_3 pour le PEEK : $k_{3\ max} = 2{,}5.10^{-6}$ L.mol^{-1}.s^{-1} à température ambiante.

Aux températures supérieures à 300°C, cependant, cette réaction n'est plus négligeable. D'après les données RMN [Day, 1990-a], ce sont les carbones en α de l'éther qui seraient les plus réactifs, la réaction (III) serait donc essentiellement :



Cependant, la formation de flurenones indique une réactivité non négligeable des CH en α du C=0 :

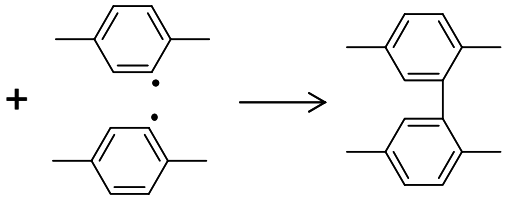


Nous ne savons pas comment un biradical de ce type a une probabilité non négligeable de se former.

On peut raisonnablement supposer que les terminaisons sont bimoléculaires :

$$(IV)\ P^\circ + P^\circ \rightarrow P\text{-}P\ (k_4)$$

Cette réaction de couplage est en fait une réticulation :



Les autres terminaisons, impliquant des radicaux PO2°, nous semblent peu probables :

$$(V)\ P^\circ + PO_2^\circ \rightarrow P\text{-}O\text{-}O\text{-}P\ (k_5)$$

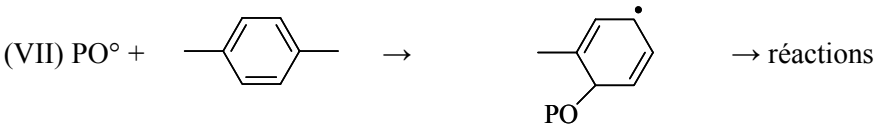
$$(VI)\ PO_2^\circ + PO2^\circ \rightarrow P\text{-}O\text{-}O\text{-}P + O_2\ (k_6)$$

En effet, dans le cas du noyau aromatique où la dismutation est impossible, le seul mécanisme possible conduirait à un peroxyde or, ce dernier, instable à une température supérieure à 300°C, se décomposerait rapidement en deux radicaux alkoxyles, de sorte que les réactions (V) et (VI) seraient plutôt des réactions non terminantes :

$$(V)\ P^\circ + PO_2^\circ \rightarrow 2\ PO^\circ\ (k_5)$$

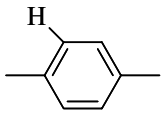
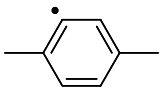
$$(VI)\ PO_2^\circ + PO_2^\circ \rightarrow 2PO^\circ + O_2\ (k_6)$$

Notons que les radicaux PO° pourraient contribuer à la réticulation par addition :



Les réactions d'addition devraient se traduire par une diminution de l'aromaticité mais nous ne savons pas si cette dernière est observable ou non.

Bien entendu, les PO°, qui sont très réactifs, peuvent aussi arracher des hydrogènes :

(VIII) PO° +  → POH +  → réactions

Pour l'instant, nous supposons donc que les réactions de terminaisons sont essentiellement des couplages P°+P°, car les seuls autres mécanismes de terminaisons que nous sommes capables d'imaginer conduiraient à des peroxydes instables, qui se décomposeraient quasi instantanément aux températures de mise en œuvre.

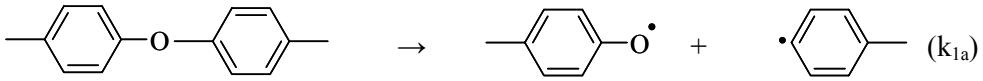
Mais le problème le plus important, ici, est celui de la source de radicaux, c'est à dire la réaction d'amorçage de la réaction en chaîne d'oxydation. Nous pouvons envisager deux cas de figure :

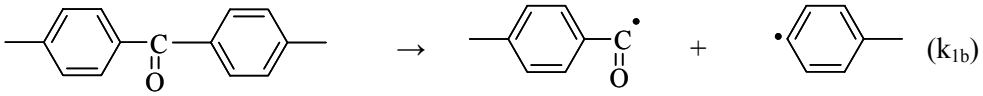
a) les radicaux sont produits par la pyrolyse du polymère (hypothèse généralement envisagée par les auteurs)
b) les radicaux sont produits par la décomposition des peroxydes.

Considérons tour à tour ces deux hypothèses, puis une combinaison des deux.

Hypothèse a)

La décomposition thermique du polymère implique nécessairement une coupure de chaîne :

(I_a)  (k_{1a})

(I_b)  (k_{1b})

Le schéma cinétique pourrait alors être le suivant, en notant PH le polymère :

(I) PH → 2P° (k_1)
(III) P° + PH → PH + P° (k_3)
(IV) P° + P° → P-P (k_4)

Soit,

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2\,k_1\,[PH] - 2\,k_4\,[P^\circ]^2 \qquad (3.62)$$

D'où à l'état stationnaire,

$$k_1\,[PH] = k_4\,[P^\circ]^2 \qquad (3.63)$$

Soit la vitesse de réticulation :

$$\frac{dx}{dt} = k_4\,[P^\circ]^2 = k_1\,[PH] \qquad (3.64)$$

L'énergie d'activation de la réticulation devrait alors être celle de k_1 (décomposition thermique du polymère) c'est à dire avoir une valeur nettement supérieure à 250 $kJ.mol^{-1}$.

Ici, le fait que la propagation implique des radicaux P° ou PO2° ne devrait pas jouer un rôle majeur. La réticulation devrait avoir des caractéristiques cinétiques identiques dans l'air ou dans l'azote, puisque l'acte d'amorçage, qui est le plus important sur le plan thermodynamique, devrait être le même. Ceci est de toute évidence en contradiction avec les résultats expérimentaux de la littérature (Chapitre 1) qui montrent que la réticulation est beaucoup plus facile dans l'air.

Hypothèse b)

L'amorçage est lié à la décomposition des POOH :

$$\text{(I) } POOH \rightarrow 2P^\circ \ (k_1)$$
$$\text{(II) } P^\circ + O_2 \rightarrow PO_2^\circ \ (k_2)$$
$$\text{(III) } PO_2^\circ + PH \rightarrow PO_2H + P^\circ \ (k_3)$$
$$\text{(IV) } P^\circ + P^\circ \rightarrow P\text{-}P \ (k_4)$$
$$\text{(V) } P^\circ + PO_2^\circ \rightarrow 2\ P^\circ \ (k_5)$$
$$\text{(VI) } PO_2^\circ + PO_2^\circ \rightarrow 2\ P^\circ \ (k_6)$$

En fait,

$$POOH \rightarrow PO^\circ + OH^\circ$$
$$P^\circ + PO_2^\circ \rightarrow 2\ PO^\circ$$
$$PO_2^\circ + PO_2^\circ \rightarrow 2\ PO^\circ + O_2$$

Mais les radicaux PO° et OH°, très réactifs, se transforment rapidement en P° par le biais de réactions de transfert sans effet sur la cinétique.

Le schéma cinétique s'écrit :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2\ k_1[POOH] - k_2[O_2][P^\circ] + k_3[PH][PO_2^\circ] - 2k_4[P^\circ]^2 + k_5[P^\circ][PO_2] + 2k_6[PO_2^\circ]^2 \quad (1)$$

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_2\ [O_2][P^\circ] - k_3[PO_2^\circ][PH] - k_5\ [P^\circ][PO_2^\circ] - 2\ k_6[PO_2^\circ]^2 \ (2)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = k_3\ [PH][PO_2^\circ] - k_1[POOH] \ (3)$$

Les équations d'état stationnaire s'écrivent :

- la concentration en [POOH] est constante :

$$k_3\ [PH][PO_2^\circ] = k_1[POOH] \ (4)$$

- la concentration en radicaux $[P^\circ] + [PO_2^\circ]$ est constante :

$$k_1\ [POOH] = k_4\ [P^\circ]^2 \ (5)$$

Notons que la vitesse de réticulation est ici :

$$\frac{dx}{dt} = k_4[P°]^2 = k_1\,[POOH] \quad (6)$$

Ici, k_1, constante de vitesse de la décomposition des peroxydes, a une énergie d'activation beaucoup plus faible que celle de la décomposition du polymère : $E_1 \sim$ 100 à 150kJ.mol^{-1}, ce qui coïncide bien avec les résultats expérimentaux.

Les résultats de Prime et Seferis [1986] nous fournissent d'autre part un argument supplémentaire en faveur de l'hypothèse b) : les sels de Cu accélèrent nettement la décomposition des POOH, phénomène bien connu depuis 40 ans environ.

Le schéma cinétique (1-3) reste à résoudre, probablement par voie numérique. Cependant, nous voyons bien que l'étape la plus coûteuse sur le plan thermodynamique, c'est à dire l'amorçage, a une énergie beaucoup plus faible que dans l'hypothèse a). D'autre part, l'hypothèse a) impliquerait une vitesse de coupure de chaînes égale à la vitesse de réticulation, ce qui n'est pas observé, au moins dans les résultats GPC les plus détaillés [Jonas, 1991]. Enfin, l'effet catalytique du cuivre est bien en accord avec l'hypothèse b). C'est donc celle-ci qui aura notre préférence.

Notons qu'à haute température, il faudra faire intervenir les deux mécanismes d'amorçage dans le schéma :

$$(I_a)\ PH \rightarrow 2P° \ (k_{1a})$$
$$(I_b)\ POOH \rightarrow 2P° \ (k_{1b})$$

Toutes les autres réactions étant identiques.

Hypothèse c)

Le procédé Drapcocot impliquant un jet d'azote, et les essais de rhéométrie étant réalisés en atmosphère neutre, on ne devrait pas avoir de propagation de l'oxydation, cependant :

i) Dans les conditions d'essais considérées, la concentration d'oxygène n'était pas nulle
ii) Le polymère a été péroxydé lors des opérations préalables de mise en œuvre du pré-imprégné, il comporte donc des hydroperoxydes susceptibles de servir de sources de radicaux pendant le soudage.

L'utilisation du schéma ci-dessus (hypothèse b) nous paraît donc justifiée, simplement il doit être mis en œuvre avec une concentration en oxygène plus faible que celle correspondant à l'équilibre avec l'air à pression atmosphérique.

Perspectives

Le but serait de résoudre le schéma cinétique sans hypothèse simplificatrice, donc par voie numérique. Nous allons d'abord donner les principales étapes d'une telle simulation afin de bien comprendre le travail qu'il resterait à réaliser.

On connaît la concentration en sites oxydables [PH] et la quantité d'oxygène [O_2] susceptible d'entrer dans le polymère, grâce à des essais de perméation d'oxygène par exemple. L'objectif est alors de déterminer l'évolution dans le temps des 3 concentrations inconnues [P°], [PO_2°] et [POOH] en résolvant le système d'équations différentielles (1-3).

Au temps t = 0 on introduit une petite quantité de POOH pour initier l'oxydation ; les conditions initiales sont alors les suivantes :

$$[POOH]_0 = 10^{-2} \text{ à } 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$[P°]_0=[PO2°]_0= 0$$

Comme nous l'avons vu précédemment, la valeur de k_2 est connue (~ 10^8-10^9 $L.mol^{-1}.s^{-1}$) [Kamiya, 1978] et la valeur de k_3 peut être estimée par des relations structure/k_3 établies sur des composés modèles [Korcek, 1972]. Il reste donc 4 inconnues à ajuster pour notre modèle: k_1, k_4, k_5 et k_6.

Pour ajuster une constante k_i, le principe est le suivant :
- On fixe une valeur réaliste de k_i à une température donnée
- La résolution numérique du modèle donne l'évolution de [P°], [PO_2°] et [POOH] en fonction du temps
- On en déduit $dx/dt = k_4.[P°]^2$ (Equation 3.64), puis l'évolution de la concentration en ponts x = [P-P]
- On superpose x avec les données expérimentales correspondantes (paragraphe a)
- On réitère le calcul avec une autre valeur de k_i et ce, jusqu'à l'obtention d'une bonne corrélation modèle-expérience.
- Sachant que la constante k_i varie avec la température selon une loi d'Arrhenius, il faudra deux constantes k_{oi} et E_i pour déterminer k_i (T). L'ajustement doit donc être fait à une seconde, voire une troisième température.

Si on regarde l'allure des courbes du paragraphe a) (figure 3.58), dans le domaine des faibles conversion de l'oxydation, la concentration en ponts varie linéairement avec le temps. Il suffit donc de 2 paramètres pour décrire les courbes expérimentales. Or, dans notre cas, 4 constantes sont à déterminer ; il existe donc une quantité de combinaisons de constantes (k_1, k_4, k_5 et k_6). Il n'est alors pas possible de résoudre le modèle par ajustement numérique, et des études préliminaires sont nécessaires.

Une première voie de résolution possible consiste à collecter un nombre suffisant de résultats expérimentaux, dégageant des tendances cinétiques claires et précises, à partir desquelles on va pouvoir déterminer sans ambiguïté un système solution unique de constantes de vitesse. Dans ce cas il est nécessaire de disposer d'autant de courbes expérimentales indépendantes que de constantes de vitesse à déterminer.

On pourrait par exemple étudier les mécanismes sur des composés modèles dont la structure ne comporte qu'un groupement du PEEK susceptible de se dégrader :



Sur ces composés, il est alors plus simple d'imaginer le mécanisme de dégradation et de faire une analyse détaillée des produits de réaction. De plus, ces composés pourraient être facilement fusibles et solubles à des températures modérées dans des solvants classiques, ce qui faciliterait leur analyse avec tous les outils de caractérisation physico-chimiques habituels.

Etant donné que le PEEK combine les deux structures des composés modèles, une étude des mécanismes sur le polymère réel doit être aussi envisagée. L'étude précise des variations du taux d'aromaticité (pour apprécier l'importance des processus d'addition et déterminer la constante k_4) pourrait se faire par RMN. Une étude GPC de la diminution des masses molaires après dégradation à

température élevée (T>500°C) pourrait aussi se faire. Ceci nécessitant probablement la mise au point d'essais anisothermes.

Une autre voie consisterait à diminuer le nombre de constantes à identifier en jouant judicieusement sur les conditions de vitesse. Par exemple, en mettant un excès d'oxygène, les P° sont très rapidement transformés en PO2°, on peut alors supprimer les équations (IV) et (V) du modèle cinétique. Dans ce cas, il ne reste plus que k_1 et k_6 à identifier. Sur les composés modèles la caractérisation des hydroperoxydes permettrait d'étudier leur vitesse de décomposition et d'accéder directement à k_1. Pour ce faire, une irradiation du composé à température ambiante, sous air dans un premier temps, conduirait à la formation d'une grande quantité de POOH. Puis la décomposition des POOH peut se faire par une thermolyse sous azote ; cette technique permet de déterminer de manière simplifiée la constante k_1.

L'objectif final est une étude numérique du modèle cinétique complet (Equations 1-3) pour caractériser l'influence de l'énergie d'activation de k_1 sur la vitesse de réticulation (Equation 3.64).

CHAPITRE 4

CONTRONTATION EXPERIENCE-MODELE

La modélisation du procédé Drapcocot est désormais construite et les paramètres du modèle sont identifiés. Nous sommes donc en mesure de simuler la dépose d'un pli en fonction des paramètres du procédé : température des torches et vitesse de dépose. Dans la suite du chapitre, nous avons choisi de simuler la dépose de la couche n°13 (figure 4.1) de façon à limiter autant que possible l'effet de l'outillage métallique qui a été modélisé par un coefficient d'échange thermique afin de diminuer les temps de calcul.

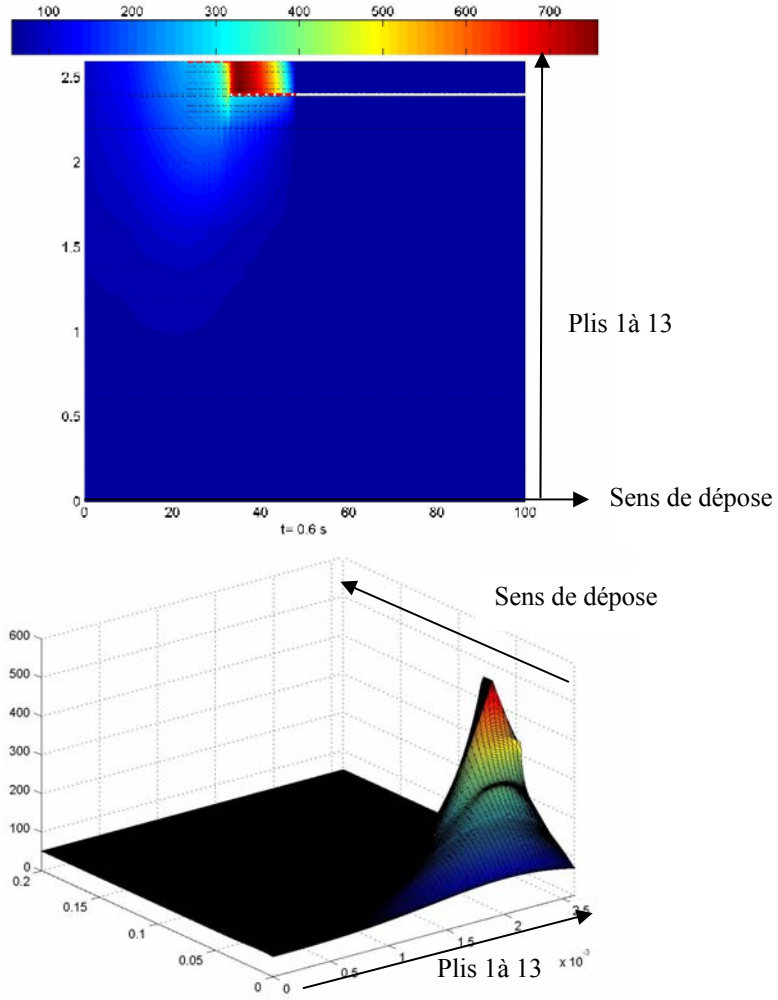


Fig. 4.1 : Exemple de simulation, champ de température lors de la dépose de la couche 13 (*Matlab*)

La température du rouleau pourrait également être facilement modifiée dans nos simulations, cependant l'intérêt en est limité. En effet, l'expérience a montré que lorsqu'on augmente la température, le pli pré-imprégné a tendance à coller au rouleau ; quant à diminuer la température du rouleau, cela réduirait la possibilité d'interdiffusion des chaînes. Pour nos simulations nous choisissons donc de fixer la température du rouleau à celle fixée lors des essais : 330°C.

Grâce à ces simulations nous obtiendrons l'évolution du champ de température et du taux de cristallinité dans la pièce. De ces données, nous prédirons la diffusion des chaînes ainsi que la dégradation du matériau. Ces simulations seront comparées aux résultats expérimentaux en terme de taux de cristallinité et de qualité de l'adhésion interfaciale mesurée par les essais mécaniques afin de pouvoir conclure quant à la fenêtre de mise en ouvre.

A titre d'exemple, la figure 4.2 donne l'évolution des températures à différents niveaux de la plaque pour des températures de torches de 700 et 900°C et des vitesses de dépose de 20 et 38mm/s. Les notations que nous utilisons (pic 1, pic 2, couche 12 sup, couche 13 inf et couche 13 sup) ont été définies en figure 3.36.

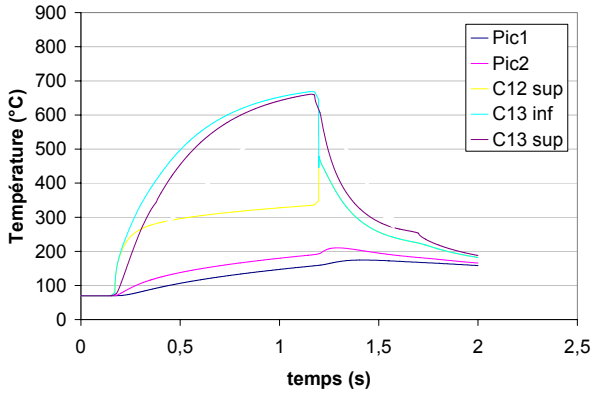


Fig. 4.2.a : 700°C et 20mm/s

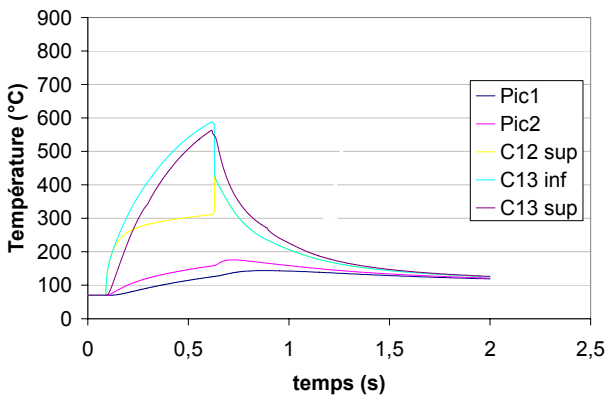


Fig. 4.2.b : 700°C et 38mm/s

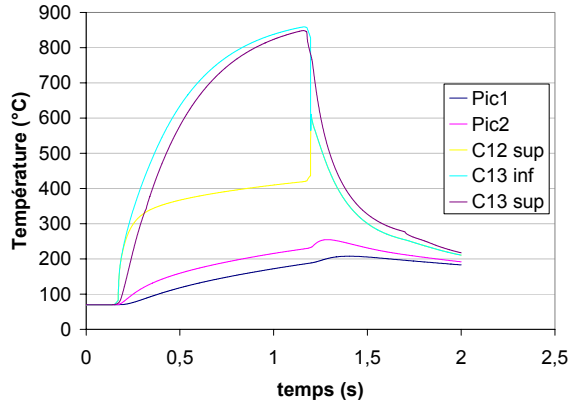


Fig. 4.2.c : 900°C et 20mm/s

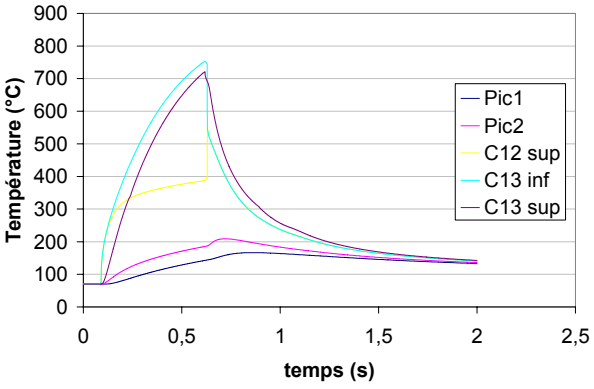


Fig. 4.2.d : 900°C et 38mm/s

Fig. 4.2 : Evolution de la température dans la plaque pour quelques conditions opératoires

1. PREVISION DE LA DIFFUSION DES CHAINES

1.1 Equation monodimensionnelle de diffusion

Comme on l'a vu dans le chapitre 1-2.1.c, la diffusion des chaînes est modélisée par la théorie de la reptation [De Gennes, 1971] qui modélise les mouvements d'une chaîne linéaire dans son milieu amorphe. Pour décrire le mouvement de reptation d'une chaîne confinée dans son tube, la probabilité de trouver un segment de chaîne particulier à une position s à un temps t est notée P(s,t) où s est la coordonnée curvilinéaire le long du tube. P(s,t) a été déterminé grâce à l'analyse d'une marche aléatoire des segments de chaîne dans le tube et suit l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D\frac{\partial^2 P}{\partial s^2} \tag{4.1}$$

avec D le coefficient de diffusion curvilinéaire qui caractérise les mouvements de va et vient de la chaîne de polymère dans son tube.

Yang et Pitchumani [2002] proposent alors d'étendre l'équation de diffusion au cas anisotherme. Nous donnerons ici simplement les principales étapes de leur démonstration.

L'équation (4.1), avec ses conditions initiales et ses conditions limites, peut se résoudre à l'aide des transformées de Fourier :

$$P(s,t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\omega^2 \int_0^t -D(t)dt\right]\cos(\omega s)\,d\omega \tag{4.2}$$

Cette équation (4.2) va servir de base à l'analyse du développement de la cicatrisation dans des conditions non isothermes.

Comme on l'a vu précédemment, dans des conditions isothermes, le temps de reptation t_R est le temps pour que la longueur de chaîne mineure l(t) atteigne la longueur totale de la chaîne L :

$$t_R(T_o) = \frac{L^2}{2D_o} \tag{4.3}$$

avec D_0 le coefficient de diffusion curvilinéaire à la température T_0.

Les auteurs proposent alors d'extrapoler cette l'équation au cas anisotherme en posant :

$$D(t) = \frac{L^2}{2t_R\left[T(t)\right]} \tag{4.4}$$

D'autre part, la moyenne du carré du déplacement de la chaîne de polymère au temps t correspond au carré de la longueur de chaîne mineure $l^2(t)$; on pose alors :

$$\left\langle s^2 \right\rangle = l^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 P(s,t)ds \tag{4.5}$$

Ainsi, en combinant les équations (4.2), (4.4) et (4.5), on obtient finalement une relation entre la longueur de chaîne mineure, la longueur de chaîne total et le temps de reptation :

$$\frac{l^2(t)}{L^2} = \int_o^t \frac{dt}{t_R\left[T(t)\right]} \tag{4.6}$$

Notons N le rapport au carré de la longueur de chaîne mineure sur la longueur totale. Ainsi, connaissant la variation du temps de reptation avec la température, il est possible de calculer ce rapport N qui représente l'avancement de la diffusion des chaînes à l'interface quelle que soit l'histoire thermique du matériau.

Ce paramètre N qui décrit la chaîne qui sort petit à petit de son tube n'est défini que pour $l \leq L$ c'est-à-dire $N \leq 1$. Si $N<1$, la chaîne n'est pas totalement sortie de son tube (dans des conditions isothermes cela signifierait que le temps de reptation n'est pas atteint). Si $N=1$, la chaîne est totalement sortie de son tube, elle a perdue sa configuration initiale et s'est déplacée en moyenne d'une distance égale à son rayon de giration. La cicatrisation est alors achevée ; en théorie les propriétés de l'interface doivent être celle du matériau vierge.

1.2 Application aux simulations

Pour chacune de nos simulations, nous allons calculer le paramètre N à partir du moment où les deux surfaces considérées sont en contact c'est-à-dire à partir du moment où le rouleau applique une pression (moment où il y a égalité des deux températures (figure 4.2)). Puis, lors du refroidissement de l'interface, lorsque la température devient inférieure à la température de fusion du PEEK, la mobilité des chaînes est encore possible mais elle est fortement réduite à cause de la cristallisation du polymère. Ne connaissant pas aujourd'hui de loi qui permette de lier cette réduction de mobilité à l'augmentation du taux de cristallinité, nous choisissons de calculer N jusqu'à ce que la température atteigne 330°C. Il n'aurait pas été plus complexe de calculer N jusqu'à ce qu'un taux de cristallinité fixé soit atteint (par exemple 5%), mais ce serait sans incidence significative sur N.

Nous sommes conscients que, en théorie, N est défini inférieur ou égal à 1 ; et qu'a partir du moment où N=1 le mécanisme de reptation est réinitialisé. Cependant, par abus de langage, nous nous permettrons de donner des valeurs de N supérieures à 1 calculées par :

$$N = \int_{t_{contact}}^{t_{330}} \frac{dt}{t_R\left[T(t)\right]} \tag{4.7}$$

N sera dans ce cas, le nombre de fois qu'une chaîne a eu le temps de sortir de son tube et se déplacer en moyenne d'un rayon de giration. Si $N>1$, on ne peux plus lier N à la longueur de chaîne mineure l. En revanche, la relation $N= l^2(t)/L^2$ sera vérifiée si $N<1$.

Rappelons que nous avons approché le temps de reptation et sa variation avec la température par la loi d'Arrhenius (Chapitre 3.2.1.b). Finalement N sera calculé par l'expression :

$$N = \int_{t_{contact}}^{t_{330}} \frac{dt}{A.\exp\left(\frac{E_a}{RT(t)}\right)} \tag{4.8}$$

avec A= 7,3.10^{-6} et E_a= 5,9.10^4 J/mol.

Cette équation (4.8) a été intégrée dans notre modèle et le programme créé permet de déterminer ce nombre N relatif à la diffusion des chaînes en fonction des paramètres du procédé. La figure 4.3 montre, pour différentes vitesses de déplacement, l'évolution du nombre N avec la température des torches.

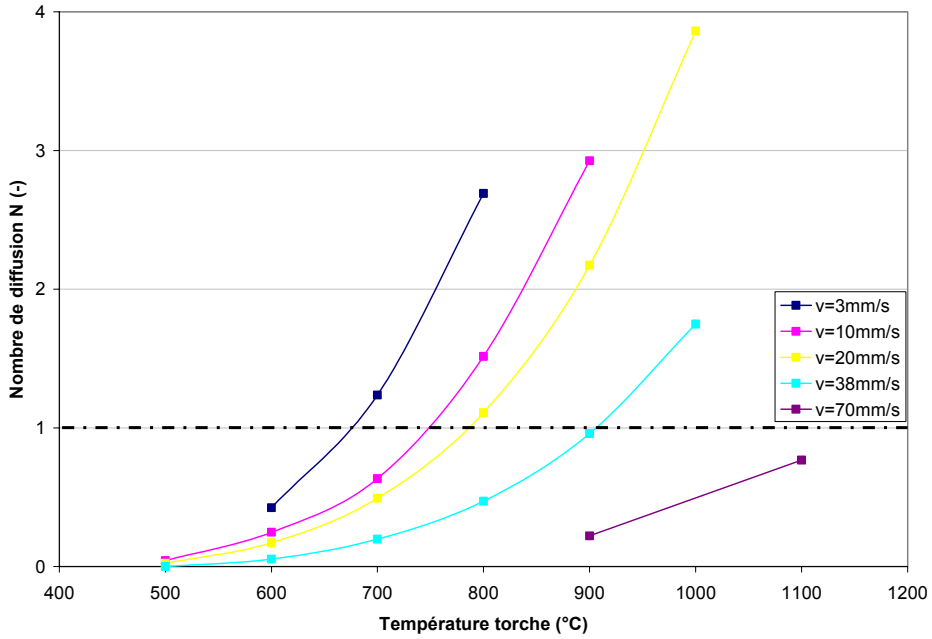


Fig. 4.3 : Nombre N relatif à la diffusion des chaînes en fonction des paramètres du procédé

La figure 4.3 nous permet de définir, pour chaque vitesse de dépose, la température correspondant au critère N=1. Il est alors possible de tracer la courbe correspondant à ce critère dans le diagramme «vitesse de dépose-température des torches» du procédé (figure 4.4). Nous avons également ajouté à ce diagramme les courbes «iso-diffusions» correspondant à plusieurs valeurs de N.

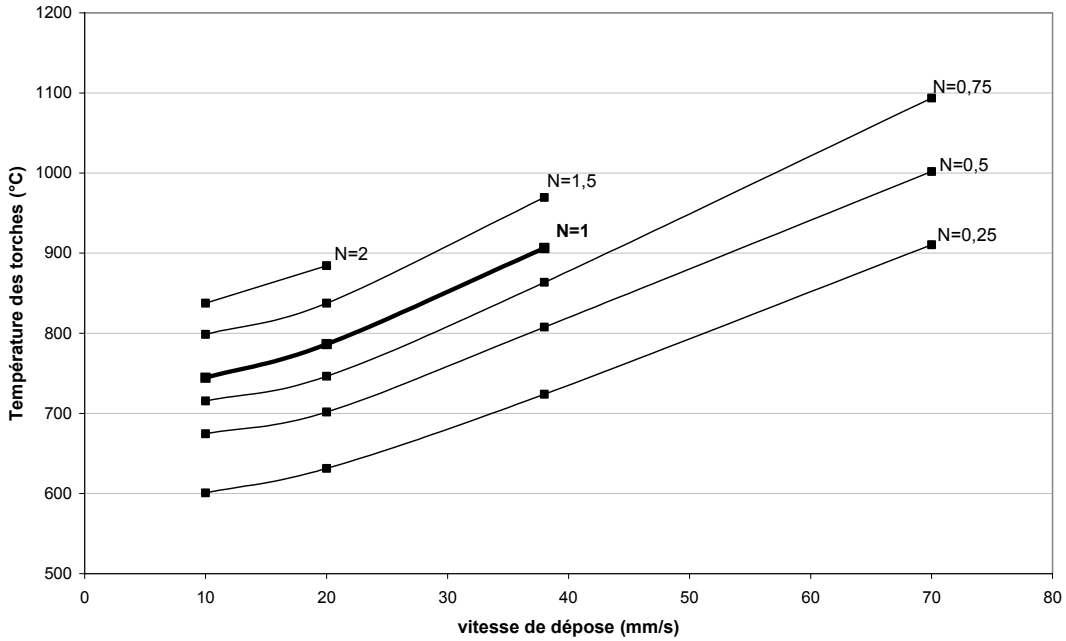


Fig. 4.4 : Courbes iso-diffusion dans le diagramme du procédé et critère N=1

La courbe N=1 délimite le diagramme vitesse de dépose-température des torches du procédé en deux zones. Pour des conditions opératoires telles qu'on se situe en dessous de cette courbe, la diffusion des chaînes macromoléculaires n'aura pas le temps de se faire complètement et la consolidation ne sera pas parfaite. En revanche, au dessus de la courbe, la diffusion des chaînes devrait être achevée.

Cette condition N=1 est une condition nécessaire mais pas suffisante pour que le soudage soit optimal. En effet, l'éventuelle dégradation du polymère et le taux de cristallinité final de la pièce doivent également être pris en compte.

2. PREVISION DE LA DEGRADATION THERMIQUE

Dans le chapitre 3-2.2.a nous avons vu qu'il était possible de déterminer un nombre d'actes de réticulation, que l'on notera ici r [mol.g^{-1}], pour suivre l'avancement de la dégradation thermique du polymère. Ce nombre r a été modélisé, pour un vieillissement isotherme, par la relation (équation 3.61) :

$$r(T,t) = A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)t \tag{4.9}$$

avec A= 3384 mol.g^{-1}.s^{-1} et E_a=1,68.10^5 J.mol^{-1}.

Pour une histoire thermique quelconque, on peut intégrer la dérivée par rapport au temps du nombre d'actes de réticulation. En considérant que le polymère vieillit lorsqu'il est porté à une température supérieure à sa température de fusion, nous calculerons le nombre d'actes de réticulation quand la température est supérieure à 330°C. Etant donné que le pli 13 que l'on dépose est le plus susceptible de se dégrader (figure 4.2), nous nous concentrerons sur l'évolution de la température à sa surface inférieure (C13 inf) pour calculer le nombre d'acte de réticulation selon la loi :

$$r = A \int_{t_{330\,ini}}^{t_{330\,final}} \exp\left(\frac{-E_a}{R[T(t)]}\right) dt \qquad (4.10)$$

Ce calcul a également été intégré dans notre modèle et le programme permet de déterminer ce nombre r relatif à la dégradation du polymère en fonction des paramètres du procédé. La figure 4.5 montre, pour différentes vitesses de déplacement, l'évolution du nombre r avec la température des torches. Comme expliqué dans le chapitre 3, ce modèle présente des limites ; en effet, lorsque le nombre d'actes de réticulation est trop important, l'approximation linéaire faite n'est plus valide. Ainsi, comme le montre la figure 3.58, nous pouvons considérer que le modèle se limite à r =1,5.10^{-5} mol.g^{-1}.

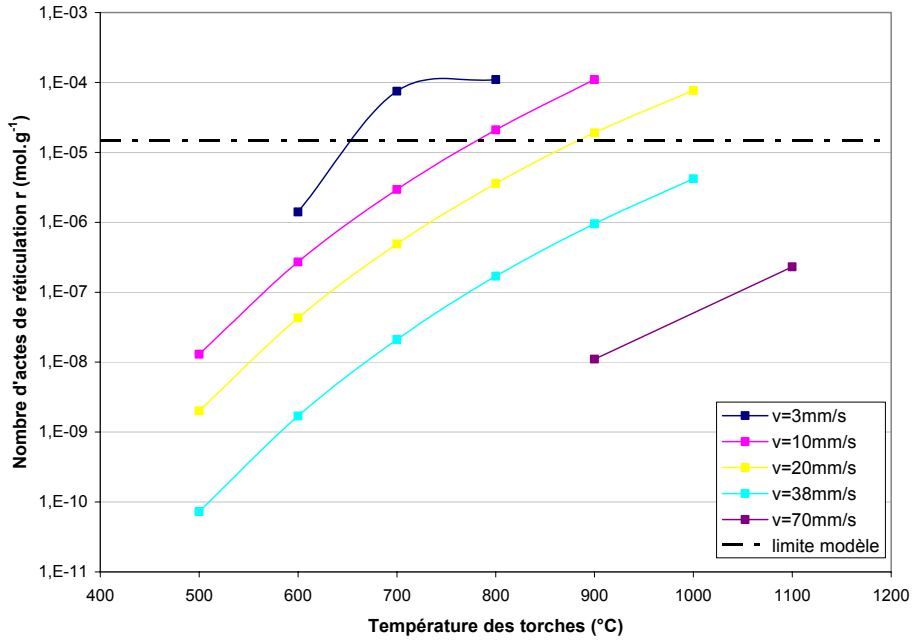


Fig. 4.5 : Nombre d'acte de réticulation r en fonction des paramètres du procédé

Cette augmentation du nombre d'acte de réticulation est directement corrélée à l'augmentation de la viscosité newtonienne comme on l'a vu dans le chapitre 3-2.2.a) (Equation 3.59). Ainsi il peut être plus parlant de traduire cette augmentation du nombre d'acte de réticulation par une augmentation relative de la viscosité $\eta'(t)/\eta_0$' au cours de la dégradation (figure 4.6).

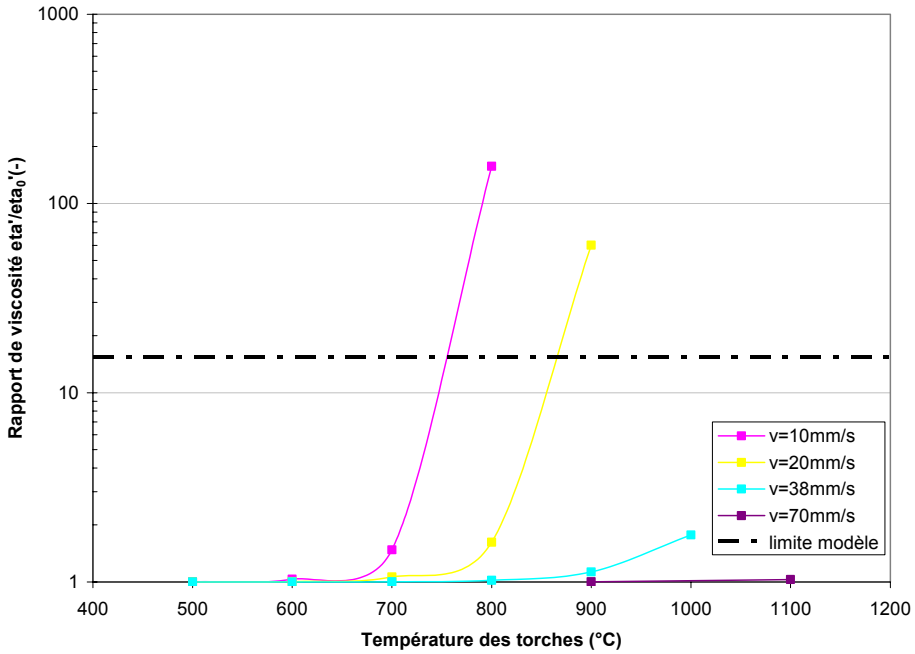


Fig. 4.6 : Viscosité relative de la matrice $\eta'(t)/\eta_0'$ en fonction des paramètres du procédé

Dès que le phénomène de réticulation commence la viscosité de la matrice augmente et les mécanismes de diffusion des chaînes réticulées ne sont plus les mêmes. Le phénomène de diffusion est alors ralenti et la cicatrisation de l'interface sera gênée. Ce phénomène est progressif ; on se doute qu'un taux de réticulation très faible aura une influence négligeable sur la qualité du soudage, par contre pour un taux de réticulation très élevée le soudage sera impossible. Cependant nous ne savons pas aujourd'hui comment coupler cette dégradation thermique au phénomène de diffusion et nous n'avons pas encore de critère qui permette de dire à partir de quel taux de réticulation le soudage est inefficace. Si le polymère pouvait être considéré comme linéaire, le temps de reptation évoluerait comme la viscosité, mais en réalité l'augmentation du temps de reptation sera beaucoup plus importante. Ainsi, dans le diagramme du procédé nous tracerons pour l'instant des courbes «iso-vieillissement» à nombre d'actes de réticulation r constant (figure 4.7), dont les points sont déterminés à partir de la figure 4.5.

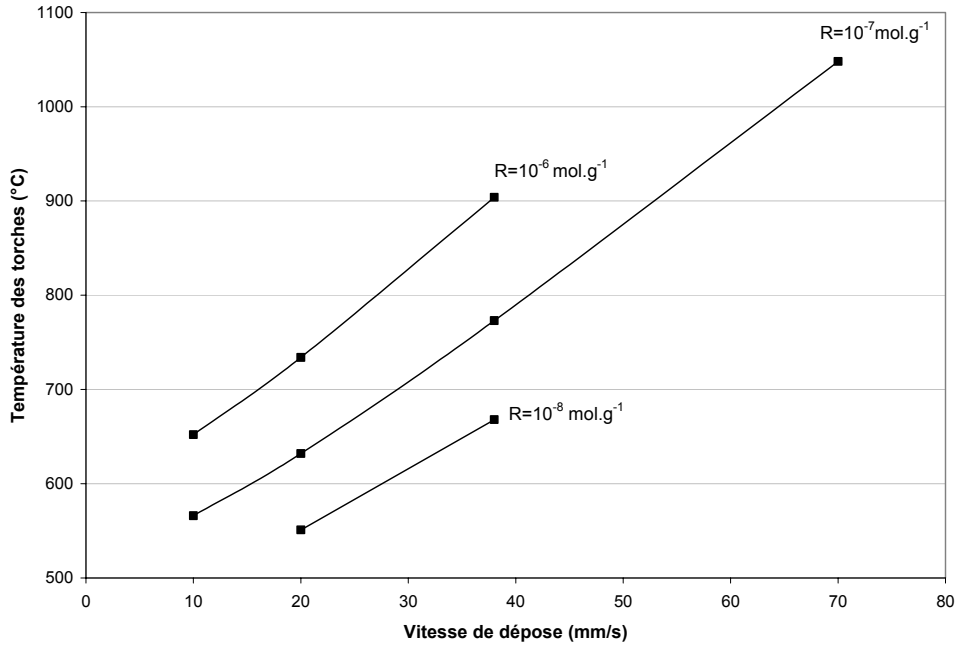


Fig. 4.7 : Courbes iso-vieillissement (r constant) dans le diagramme du procédé

Nous utiliserons ces courbes iso-propriétés relatives à la diffusion des chaînes ou au vieillissement de la matrice plus tard dans ce chapitre pour comparer ces prédictions aux résultats des essais mécaniques. Avant cela, intéressons nous à la prédiction du taux de cristallinité au cours de la mise en oeuvre de la plaque composite.

3. PREVISION DU TAUX DE CRISTALLINITE

Avant de discuter de la prédiction du taux de cristallinité elle même, rappelons les hypothèses et les limites de notre modèle thermique:

- Le modèle simule la dépose d'une bande seulement et donc ne tient pas compte des éventuels recuits dus à la dépose des bandes adjacentes d'une même couche. Ainsi, il faudra être vigilant quand on comparera les prévisions aux mesures de taux de cristallinité réalisées sur des plaques de plusieurs bandes dans la largeur.
- Le modèle simule la dépose de la couche n°13 en considérant que le taux de cristallinité de toute la pièce est initialement égal au taux de cristallinité relatif du matériau vierge (x =0,44). Ceci est en accord avec la réalité pour la couche n°13 ; en revanche les bandes 1 à 12 ont eu la possibilité de fondre et de cristalliser pendant leur dépose. On pourrait facilement prendre cela en compte en simulant successivement la dépose des couches 1,2,3…..12 si le temps de calcul n'était pas aussi élevé. Ceci dit, l'approximation que nous faisons dans notre modèle actuel n'est pas gênante si la surface supérieure du pli n°12 est totalement fondue. En effet, dans ce cas l'histoire thermique est totalement effacée et le taux de cristallinité initial n'a plus d'importance. Finalement, nous nous intéresserons donc par la suite au taux de cristallinité dans le dernier pli (n°13).
- Enfin dans notre modèle, nous proposons de «coupler» différentes approches dans le sens où nous pouvons prédire à la fois la diffusion des chaînes, la dégradation thermique et le taux de cristallinité. En revanche, nous ne sommes pas aujourd'hui en mesure de modéliser les

interactions des phénomènes les uns sur les autres. Par exemple, même si on se doute que la réticulation du polymère gênera sa cristallisation, on ne sait pas encore comment prédire l'effet du taux de réticulation sur le taux de cristallinité final de la pièce.

3.1 Fusion

Dans un premier temps on s'intéresse à la fusion du matériau lors de la montée en température.

Si la dépose du pli est suffisamment lente et/ou la température des torches est suffisamment élevée, alors les deux surfaces (C12 sup et C13 inf) auront le temps de fondre complètement. Le taux de cristallinité relatif, calculé grâce à l'introduction de la pseudo-cinétique de fusion (chapitre 3-1.5) atteindra alors une valeur égale à 0 avant que le matériau ne refroidisse. La figure 4.8 donnée en exemple ($T_{torches}$ = 800°C et v=38 mm/s) superpose les évolutions de la température et du taux de cristallinité pour les 2 surfaces considérées.

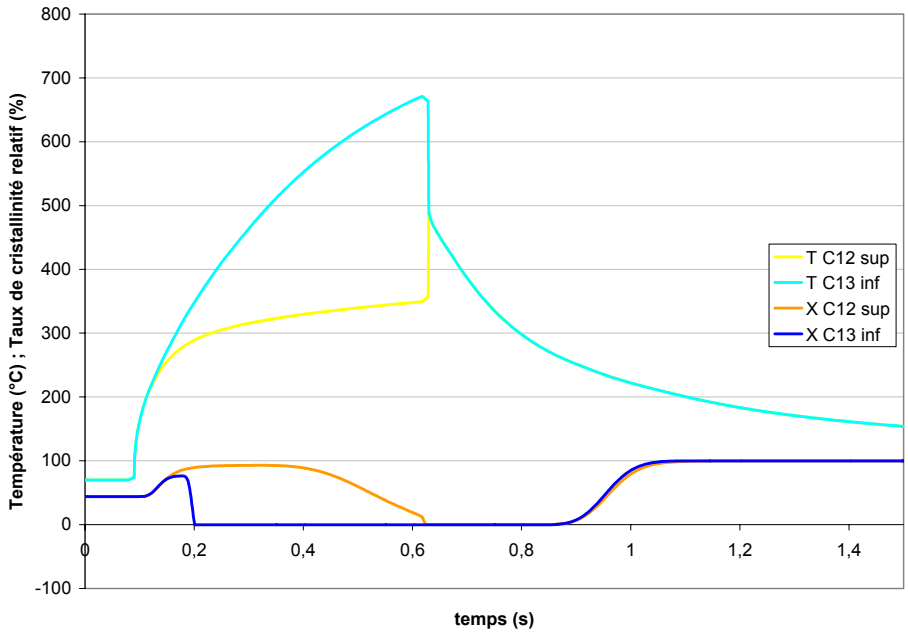
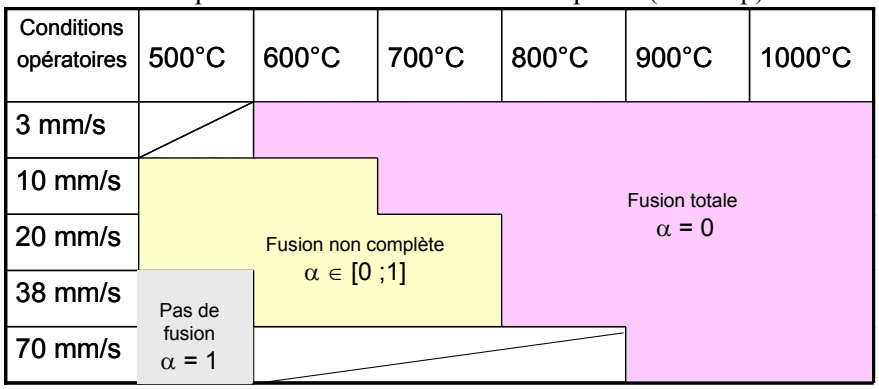


Fig. 4.8 : Evolution du taux de cristallinité pendant la fusion ($T_{torches}$ = 800°C et v=38 mm/s)

En revanche si la dépose est trop rapide et/ou la température des torches pas suffisamment élevée, le matériau ne pourra pas fondre complètement -voire ne fondra pas du tout-.

Dans la gamme de vitesse et de température considérée, on constate que la surface du pli en train d'être posé (C13 inf) fond toujours totalement. En revanche, selon les conditions opératoires, le taux de cristallinité de la surface de la couche 12 (C12 sup) n'atteindra pas forcément 0. Le tableau 4.1 récapitule de façon les résultats obtenus en terme de fusion en fonction des conditions opératoires pour la surface de la couche 12.

Tabl. 4.1 : Caractéristique de la fusion de la surface du pli 12 (C12 sup) en fonction des C.O



En théorie, tant que le polymère n'est pas fondu, les mouvements de chaînes sont bloqués par les cristaux et la diffusion est très limitée. Cependant, des simulations en dynamique moléculaire (réalisées sur des chaînes très courtes pour lequel le temps de calcul permet la simulation) ont montré que la fusion se décompose en deux étapes : l'éloignement des chaînes -les molécules glissent les unes par rapport aux autres- puis leur changement de conformation -c'est-à-dire leur désorganisation- [Monasse, 2005]. Or, la première étape est très rapide par rapport à la seconde, c'est l'étape de réarrangement des chaînes d'une phase amorphe orientée à une phase totalement amorphe qui prend du temps. Il se pourrait donc qu'il y ait un début de diffusion possible dès la fin de la première étape même si les chaînes gardent encore une organisation préférentielle ; la compréhension de ces phénomènes reste encore une question ouverte. Or, la cinétique de fusion telle qu'elle a été introduite dans notre modèle se base sur des essais en analyse enthalpique différentielle et donc modélise la destruction totale des arrangements cristallins (étapes 1 plus 2). Il se pourrait donc finalement que le processus de diffusion des chaînes se mette en place dès que l'on atteint la température de fusion même si le taux de cristallinité prédit par notre modèle n'est pas encore nul.

3.2. Cristallisation

Intéressons nous maintenant à la cristallisation du polymère pendant son refroidissement entre 330 et 140 °C.

Nous avons vu que la surface du pli que l'on dépose (C13 inf) a toujours le temps de fondre complètement. En revanche, si la vitesse est trop rapide et/ou la température des torches trop faible, le matériau ne restera pas suffisamment entre T_f et T_g pour que sa cristallisation soit complète. Ainsi dans certains cas le taux de cristallinité relatif prédit et légèrement inférieur à 1. Le phénomène est identique dans les cas où la surface supérieure de la couche 12 (C12 sup) fond totalement. En revanche, dans les cas où cette surface (C12 sup) ne fond pas totalement, il sera plus facile pour le matériau déjà partiellement cristallisé en début de refroidissement d'atteindre son taux de cristallinité relatif maximal x=1. Remarquons qu'on doit pouvoir calculer un unique taux de cristallinité final relatif à l'interface C12/C13 mais étant donné que le calcul du taux de cristallinité prend en compte toute l'histoire thermique, on comprend que le modèle donne de façon indépendante les taux de cristallinité des surfaces C12 sup et C13 inf. Le tableau 4.2 récapitule ces variations de taux de cristallinité final de l'interface avec les paramètres de dépose.

Tabl. 4.2 : Caractéristique du taux de cristallinité final de l'interface C12/C13 en fonction des C.O

Conditions opératoires	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
3 mm/s		Cristallisation complète $\alpha_{final} = 1$				
10 mm/s	Cristallisation ou recuit $\alpha_{final} = 1$					
20 mm/s						
38 mm/s	α_{final} sup =0,95 α_{final} inf =1	α_{final} sup =0,97 α_{final} inf =1				
70 mm/s					α_{final} sup =0,93 α_{final} inf =0,93	

Notons que quelles que soient les conditions opératoires, la valeur du taux de cristallinité final dans le pli 13 est quasi-indépendante de la position dans l'épaisseur du pli. En effet, comme on peut le constater sur la figure 4.2 par exemple, le gradient de température dans l'épaisseur du pli 13 est très faible et il semble logique que la cristallisation soit homogène dans tout le pli.

Les vitesses de refroidissement au niveau de l'interface C12/C13 sont très élevées, de plusieurs milliers de degré par minute en moyenne entre T_f et T_g (15500°C/min à 900°C et 70mm/s ; 9500°C/min à 900°C et 38 mm/s ; 4500 °C/min à 700°C et 10mm/s par exemple). Or le modèle de cinétique de cristallisation a été identifié à partir d'essais en analyse enthalpique différentielle avec des vitesses de refroidissement qui ne dépassent pas 40°C/min (chapitre 2-3.3.a). On touche alors à une des limites du modèle de cinétique de cristallisation ; en effet le modèle est-il extrapolable pour des vitesses de refroidissement si élevées ? On peut se demander si le polymère aura le temps de s'organiser sous forme de lamelles cristallines à de telles vitesses ou s'il se présenterait sous une forme smectique. Certains travaux de la littérature ont déjà mis le doigt sur ce problème (chapitre 1-4) mais la prédiction du taux de cristallinité à de très grandes vitesses de refroidissement et encore un problème non résolu. Afin de savoir si notre modèle surestime la valeur du taux de cristallinité final, des mesures de taux de cristallinité ont été effectuées directement sur des plaques.

4. VALIDATION EXPERIMENTALE

4.1 Taux de Cristallinité

a) Mesure du taux de cristallinité sur les plaques

Le taux de cristallinité relatif, moyenné sur le dernier pli de plaques de 12 couches, a été déterminé par analyse enthalpique différentielle (chapitre 2-3.3.c). Les résultats pour trois plaques fabriquées à une température de torches de 900°C et à différentes vitesses de dépose sont récapitulés dans le tableau 4.3.

Tabl. 4.3 : Taux de cristallinité relatif x mesuré sur les derniers plis

T° torches	Vitesse de dépose	x (échantillon 1)	x (échantillon 1)	x_{moyen}
900°C	20mm/s	1	1	1
900°C	38mm/s	0.81	0.71	0.76
900°C	70mm/s	0.75	0.82	0.78

On constate que pour une vitesse de dépose de 20mm/s l'échantillon a eu le temps de compléter sa cristallisation. En revanche pour des vitesses de dépose plus élevées, la vitesse de refroidissement sera également plus élevée et x<1. Notons que lors de la mise en œuvre de ces plaques, le dernier pli a pu éventuellement recuire à cause de la dépose des bandes adjacentes. Si on compare ces résultats expérimentaux à une température de torche de 900°C avec ceux prédits par le modèle, on constate (tableau 4.2) que le modèle -qui prévoyait dans ces conditions x=1- a tendance à surestimer le taux de cristallinité final de la pièce. Ceci est dû à l'extrapolation discutable de notre modèle aux vitesses de refroidissement élevées.

La plaque fabriquée à 900°C et 38 mm/s a été découpée à la scie diamantée pour en extraire différents échantillons d'environ 0,2 mm d'épaisseur afin d'étudier l'évolution du taux de cristallinité dans toute l'épaisseur de la plaque (couches 1 à 11). On constate alors que le taux de cristallinité relatif est maximal (x=1). Cela signifie que le matériau a eu le temps de recuire et de compléter sa cristallisation lors de la dépose des couches supérieures. Si on veut simuler ces effets, une simulation plus complète doit être réalisée.

b) Mesure du taux de cristallinité sur des éprouvettes de deux plis

Des éprouvettes de pelage de deux plis seulement ont été fabriquées avec de nombreuses conditions opératoires. Nous avons mesuré par analyse enthalpique différentielle le taux de cristallinité moyen du pli supérieur de ces éprouvettes (figure 4.9).

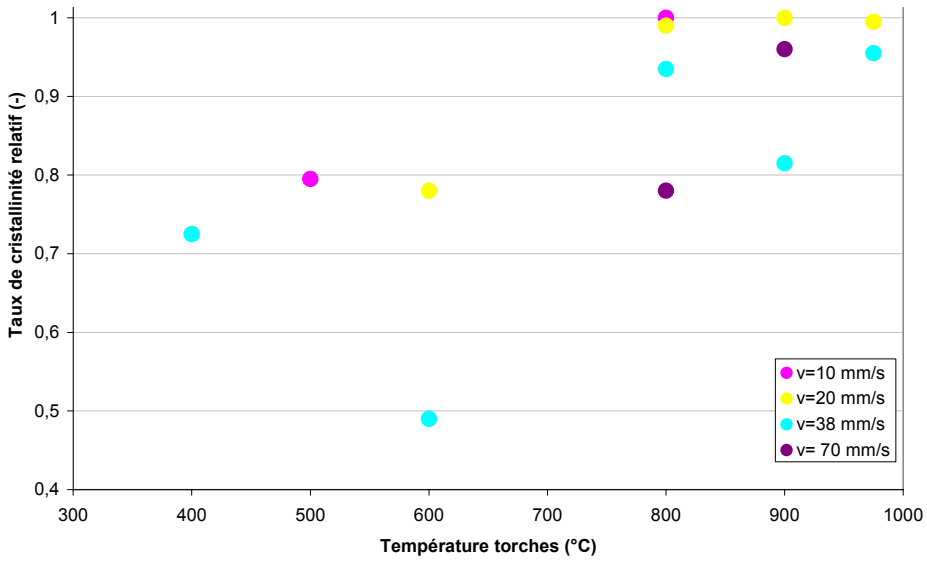


Fig. 4.9 : Taux de cristallinité relatif moyen du pli n°2 des éprouvettes de pelage

On constate que si la température des torches est suffisamment élevée et/ou la dépose suffisamment lente, alors le taux de cristallinité moyen sur le second pli est maximal (x=1). Si les conditions opératoires sont moins favorables, on obtiendra x_{final}<1. Cependant ces résultats présentent beaucoup

de dispersion et il faudrait répéter les expériences sur un grand nombre d'échantillon pour obtenir des variations logiques de x avec la vitesse de dépose ou la température des torches.

Pour pouvoir comparer proprement le modèle à l'expérience, il aurait fallu simuler la dépose du pli numéro 2, notamment en prenant en compte l'acier de l'outillage. En effet le pli n°2 proche de l'outillage non chauffé aura tendance a refroidir plus rapidement que le pli n° 13 ; le taux de cristallinité final du pli 13 sera alors certainement un peu plus élevé. Cette simulation pourrait être réalisée prochainement. Cependant la tendance des résultats donnés en figure 4.9 et la même que celle donnée tableau 4.2, à savoir que le taux de cristallinité maximal n'est pas tout à fait atteint si la température des torches est trop faible et/ou la vitesse de dépose trop importante.

c) Variation du taux de cristallinité dans l'épaisseur d'un pli

Les tests DSC présentent cependant des limites : il est difficile de tester des échantillons dont l'épaisseur est plus faible que celle d'un pli (0.16 mm). Nous avons pourtant tenté de découper des plaques à l'aide du microtome dans le but d'obtenir des couches de composite de quelques dizaines de microns, mais en vain. En effet les fibres de carbone ont tendance à s'arracher et la découpe n'est pas très propre. Les résultats obtenus par DSC sont alors difficilement exploitables. Nous avons alors mis en place une technique de caractérisation par mesures infra-rouge afin de déterminer des taux de cristallinité avec une résolution spatiale meilleure que l'épaisseur d'un pli.

Pour déterminer un taux de cristallinité en infra-rouge nous cherchons une «bande cristalline» qui est due aux interactions de la chaîne de polymère dans son réseau cristallin. D'autres bandes dites de «conformations» sont liées à la cristallinité mais sont connectées à l'existence d'une conformation spécifique du polymère et ne sont pas détruites lors de la fusion. Elles ne sont alors pas utilisables pour déterminer un taux de cristallinité correctement. Pour réaliser des mesures en infra-rouge en réflexion, nous nous sommes inspirés de travaux de Jonas et coll. [1991]. Les auteurs montrent l'existence pour le PEEK d'une bande d'absorbance à 947cm^{-1} qui présente les critères suivants : largeur à mi-hauteur constante quelque soit le taux de cristallinité ; position constante à 947 +/- 0.5cm^{-1}; absorbance nulle pour l'amorphe ; fraction (aire 947cm^{-1}/aire 952cm^{-1}) ou aire (947cm^{-1}/aire 1011cm^{-1}) fonction linéaire de la fraction massique de cristaux et enfin on retrouve la densité de l'amorphe par extrapolation. Pour toutes ces raisons, la bande à 947 cm^{-1} est bien une bande cristalline du PEEK et permet de déterminer un taux de cristallinité. Les auteurs font état, entre 900 et 1030cm^{-1}, de 4 bandes représentatives de l'amorphe (1011 +/- 0.5cm^{-1} ; de 967.5 à 965 cm^{-1} selon le taux de cristallinité; 952+/-0.5 cm^{-1} et 928+/-0.5cm^{-1}) plus une bande représentative de la partie cristalline (947+/-0.5cm^{-1}).

La technique mise au point consiste à enrober puis à polir un échantillon de plusieurs couches afin d'enlever une épaisseur d'environ 100 microns et d'effectuer une mesure en ATR. Cette manipulation est répétée plusieurs fois et nous permet de réaliser des spectres, localement, à différentes épaisseurs bien déterminées de l'échantillon.

Un exemple de spectre d'absorbance réalisé en ATR avec une résolution de 1 cm^{-1} sur un échantillon d'APC-2 pour des nombres d'ondes compris entre 940 et 1025 cm^{-1} est donné figure 4.10 (courbe expérimentale en rouge). La bande cristalline à 947cm-1 apparaît alors comme un épaulement du pic situé à 952 cm^{-1}. Une déconvolution du spectre s'impose alors (courbes vertes de la figure 4.10).

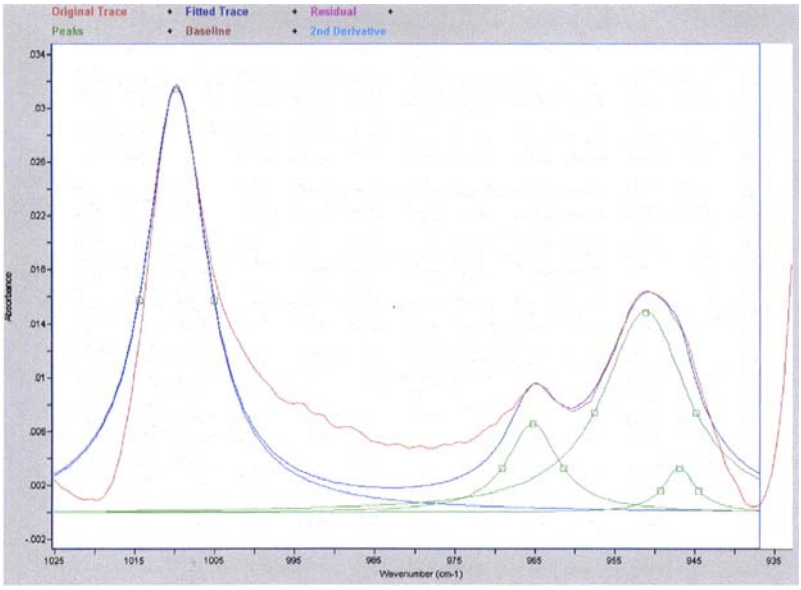


Fig. 4.10 : Spectre ATR sur un échantillon d'APC-2 et déconvolution

Ainsi, des variations de taux de cristallinité en fonction de l'épaisseur de la plaque ont été mesurées pour des plaques fabriquées à une température de torche de 900°C et à différentes vitesses de dépose. On constate alors qu'il n'y pas de variation significative du taux de cristallinité dans une plaque. Ce résultat semble être en accord avec les prédictions (paragraphe 1.3). Cependant, notons que cette méthode de détermination en ATR manque de précision, en particulier à cause de la méthode de déconvolution. Pour déterminer l'évolution du taux de cristallinité dans l'épaisseur d'un pli de façon très précise, des mesures en infra-rouge lointain peuvent être envisagées. En effet, Damman [1994] met en évidence l'existence de deux bandes cristallines pour le PEEK à 218 cm^{-1} et 303 cm^{-1} qui permettent de déterminer un taux de cristallinité sans avoir recours à une déconvolution.

d) Synthèse

En conclusion de l'étude de la cristallisation, nous retiendrons les points suivants :

- Lorsque la température des torches est suffisamment élevée et/ou la dépose suffisamment lente, le pli a le temps d'achever sa cristallisation pendant sa dépose et son taux de cristallinité final relatif sera x = 1 dans toute l'épaisseur du pli.
- En revanche pour des conditions opératoires moins favorables, la cristallisation ne sera pas complète lors de la dépose du pli. Pour des éprouvettes de pelage de deux plis le taux de cristallinité relatif final sera alors inférieur à 1. En revanche pour des plaques, le matériau pourra compléter sa cristallisation par un phénomène de recuit lors de la dépose des bandes adjacentes et supérieures.

4.2 Adhésion de l'interface

a) Essais d'ouverture en mode I

Fabrication des éprouvettes

Une première plaque notée UD4 a été réalisée sous Drapcocot dans les conditions dites «nominales » (900°C et 38mm/s). Deux autres plaques UD5 et UD6 ont été fabriquées à la même température de torches mais à des vitesses de dépose extrêmes. Enfin la plaque UD7 a été mise en œuvre à une température plus faible et une vitesse plus lente. Les conditions opératoires de ces 4 plaques sont récapitulées dans le tableau 4.4.

Tabl. 4.4 : Conditions opératoires des plaques fabriquées sous Drapcocot

Plaque	Ttorches (°C)	Vitesse (mm/s)	Autres paramètres
UD4	900	38	$T_{rouleau}$ = 330°C $F_{rouleau}$ = 100daN Q_{azote} = 55L/min
UD5	900	70	
UD6	900	20	
UD7	700	10	

Tous les résultats en terme d'énergie d'adhésion de ces plaques seront comparés à ceux de la plaque de référence fabriquée en autoclave, dont les conditions de mise en œuvre sont décrites en Annexe C.

Résultats des essais

Méthode de la complaisance

En ce qui concerne les éprouvettes fabriquées sous Drapcocot avec une température de torche de 900°C, 6 éprouvettes de la plaque UD4, 2 de la plaque UD5 et 3 de la plaque UD6 ont été testées selon la méthode de la complaisance. D'une façon générale, sur toutes les éprouvettes, les essais ne se sont pas déroulés convenablement. Au regard de l'enregistrement des courbes P=f(δ) on s'aperçoit que la force P n'augmente pas au cours des cycles comme elle devrait la faire. Ceci signifie que la fissure continue à se propager sans qu'on ait besoin d'atteindre l'ouverture attendue. Au regard de nos éprouvettes, on s'aperçoit que la fissuration n'est pas du tout homogène sur toute la largeur de la bande. En effet, pendant un cycle, l'avancée de fissure mesurée n'est pas identique sur les 2 faces de l'éprouvette et on ignore ce qui se passe à l'intérieur ! Le front de fissure n'est certainement pas orienté de façon perpendiculaire à la direction des fibres comme on le souhaite. D'autre part, sur toutes les éprouvettes, on constate des délaminages importants dans chaque bras c'est à dire des fissures interplis qui se créent et se s'interrompent à des positions aléatoires. Il y a donc dissipation d'énergie partout dans l'éprouvette et pas seulement à l'interface étudiée; il est alors impossible de calculer une valeur de taux de restitution d'énergie correctement.

Des coupes microscopiques de ces éprouvettes ont été réalisées après que les essais aient été effectués. La figure 4.11 montre un bras de l'éprouvette dans lequel il y a eu des délaminages importants entre les plis, on prouve donc ici que l'essai mécanique n'est pas valide. Sur la figure 4.12 la fissure principale s'est bien propagée à l'interface étudiée entre les deux plis médians ; par contre cette photo est intéressante car on constate une concentration de fibres très élevée et donc un manque relatif de résine au niveau de la zone composite/composite où le soudage se fait.

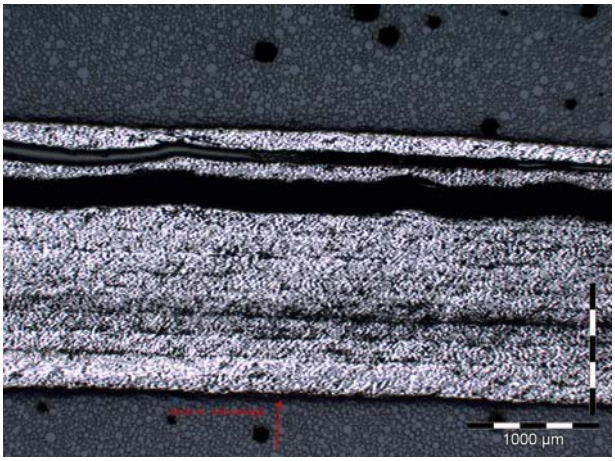


Fig. 4.11: Délaminage interplis

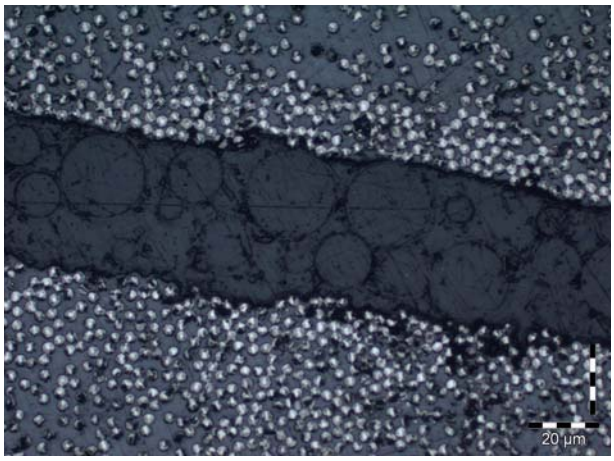


Fig. 4.12 : Mise en évidence du manque de résine

En ce qui concerne la plaque UD 7 fabriquée sous Drapcocot avec une température de torches de 700°C et une vitesse de dépose de seulement 10 mm/s, les essais d'ouverture interrompu se sont déroulés convenablement. Le G_{IC} obtenu sur une moyenne de 4 éprouvettes est :

G_{IC} (Plaque UD7) (J/m²)	1286 ± 201

Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus sur les plaques «de référence» drapées manuellement et consolidées en autoclave. Une première plaque UD a été fabriquée avec le matériau APC-2 «tiff», c'est le matériau que l'on utilise tout le long de notre étude. Afin de comparer les performances de ce nouveau matériau «tiff» avec l'ancien APC-2 «standard» qui a été longtemps utilisé dans l'industrie aéronautique, une seconde plaque a été consolidée en autoclave. Les deux plaques ont été testées par des essais d'ouverture en mode I selon la méthode de la complaisance. Pour chaque plaque, 5 éprouvettes ont été testées et, pour chaque éprouvette, une dizaine de cycles de propagation de fissure sont réalisés. Les essais se déroulent proprement, sans apparition de fissures secondaires. Les résultats des taux de restitution d'énergie sont donnés dans le tableau 4.5. Pour chaque éprouvette, l'écart type donné traduit les variations entre les différents cycles de propagation. En revanche l'écart type donné sur la moyenne des 5 éprouvettes traduit les variations entre différentes éprouvettes d'une même plaque.

Tabl. 4.5 : G_{IC} obtenu selon la méthode de la complaisance sur les plaques de référence

G_{IC} (J/m2)	APC-2 « tiff »	APC-2 « standard »
Eprouvette1	2220 +/- 290	1917 +/- 95
Eprouvette2	2324 +/- 224	1801 +/- 90
Eprouvette3	1703 +/- 167	1820 +/- 351
Eprouvette4	1665 +/- 64	2024 +/- 163
Eprouvette5	1506 +/- 282	2016 +/- 165
Moyenne	1884 +/- 364	1916 +/- 105

On retiendra donc que la valeur de référence de G_{IC} selon la norme IGC pour une plaque d'APC-2 est d'environ 1900 J/m^2. On constate que les deux matériaux fournissent des valeurs de taux de restitution d'énergie proches. Le matériau «tiff» est recalandré donc moins rugueux à l'état vierge et contient plus de résine que son prédécesseur le «standard». Ceci devrait améliorer la consolidation entre ses plis. En revanche, on constate à l'œil nu sur le matériau tiff que de petites fibres se «baladent», elles sont mal imprégnées par la résine et sont plaquées à la surface du pli vierge, ce qui peut nuire à l'adhésion pli/pli. Enfin, nous retiendrons que ces G_{IC} de référence sont bien supérieurs à ceux obtenus jusqu'à présent sur Drapcocot. Pour la plaque UD7 (700°C et 10mm/s), nous pouvons calculer le rapport entre sa valeur de taux de restitution d'énergie et celui de la plaque de référence :

G_{IC} (UD7) /G_{IC} (réf.)	0,68

Méthode énergétique

Pour les plaques UD4, UD5 et UD6 pour lesquelles les essais interrompus étaient inexploitables, une éprouvette de chaque plaque a été testée selon la norme AITM avec uniquement un cycle de propagation de fissure. Ici les essais se déroulent mieux, une fissure unique se propage proprement à l'interface étudiée. En effet, avec les essais interrompus, lorsqu'on refermait l'éprouvette, il suffisait d'un endroit mal soudé dans le bras pour qu'il joue le rôle de fusible mécanique et qu'il prenne le pas sur la fissure principale. Ici, avec un seul cycle de propagation, les fissures secondaires n'ont pas le temps de se propager. Pour la plaque UD7, on donne la moyenne des résultats sur 3 éprouvettes. Les résultats des éprouvettes testées selon la méthode AITM sont récapitulés dans le tableau 4.6.

Tabl. 4.6 : Résultats des essais G_{IC} selon la méthode énergétique

Plaque	UD6	UD4	UD5	UD7
Ttorches (°C)	900	900	900	700
Vitesse (mm/s)	20	38	70	10
G_{IC} (J/m²)	545	474	282	2034 ± 129

Pour les trois premières plaques, les résultats sont à prendre avec précaution car une seule éprouvette a été testée pour chaque série. Cependant, bien que les valeurs de taux de restitution d'énergie soient faibles, il semble qu'on ait une relation logique entre vitesse de dépose et valeur de G_{IC} : plus la vitesse est faible, meilleure la consolidation est. La plaque UD7 montre une consolidation interplis nettement meilleure et la valeur de G_{IC} déterminé par cette méthode est très proche de celle déterminée par la méthode de la complaisance.

b) Tests de clivage

Fabrication des éprouvettes

Trois plaques ont été fabriquées sous Drapcocot avec des vitesses de dépose différentes. La température de torches choisie est 700°C -température optimale comme on le verra plus tard-. Les conditions opératoires de ces 3 plaques sont récapitulées dans le tableau 4.7.

Tabl. 4.7 : Conditions opératoires des plaques fabriquées sous Drapcocot

Plaque	Ttorches (°C)	Vitesse (mm/s)	Autres paramètres
A	700	38	$T_{rouleau}$ = 330°C
B	700	20	$F_{rouleau}$ = 100daN
C	700	10	Q_{azote} = 55L/min

Une plaque de «référence» pour ces essais de clivage sera également consolidée en autoclave.

Résultats des essais

En ce qui concerne la plaque de référence, 3 éprouvettes ont été testées en clivage et pour chacune d'entre elles 10 images ont été analysées. Les résultats sont :

G_{IC} (Plaque Référence) (J/m²)	8976 ± 1937

Pour chaque plaque fabriquée sous Drapcocot, 4 éprouvettes ont été testées en clivage ; et pour chaque éprouvette 20 images ont été traitées. Le taux de restitution d'énergie G_{IC} est alors calculé à partir de l'équation (2.23) donnée en chapitre 2. Le tableau 4.8 récapitule les valeurs de G_{IC} déterminées pour les 3 plaques fabriquées -l'écart type étant représentatif de la dispersion entre les 4 éprouvettes d'une même plaque- ainsi que le rapport G_{IC} /G_{IC} (référence) pour chaque plaque.

Tabl. 4.8 : G_{IC} pour les plaques fabriquées sous Drapcocot

Plaque	A	B	C
Ttorches (°C)	700	700	700
Vitesse (mm/s)	38	20	10
G_{IC} (J/m²)	1257 ± 429	3014 ± 1133	4851 ± 1771
Clivage G_{IC}/G_{IC}(réf)	0,14	0,34	0,54

De ces résultats, on peut conclure que le G_{IC} évolue de façon logique. En ce qui concerne les 3 plaques fabriquées sous Drapcocot, le taux de restitution augmente lorsque la vitesse de dépose diminue. D'autre part les valeurs de G_{IC} obtenues sous Drapcocot sont dans tous les cas plus faibles que celles de la plaque consolidée en autoclave. On constate cependant un écart type important c'est-à-dire des variations non négligeables entre deux éprouvettes d'une même plaque.

D'autre part, si on se concentre uniquement sur une éprouvette, pour laquelle on mesure plusieurs G_{IC} pour plusieurs avancées de fissures, un écart type important est également constaté. Différentes hypothèses permettent d'expliquer ces variations de G_{IC} sur une même éprouvette. La première est que le soudage le long de l'éprouvette est inhomogène ; ceci n'est pas étonnant et a déjà été constaté lors d'essais de pelage par exemple, c'est un phénomène dû simplement aux hétérogénéités du matériau vierge tel qu'on le reçoit. La seconde hypothèse est un phénomène de «stick-slip» c'est-à-dire une avancée discontinue de la fissure. Afin d'étudier plus en détail ce phénomène d'émoussement de fissure, il serait intéressant d'étudier les variations dans une large gamme de vitesse et de température, ainsi que pour des déformations très différentes. Enfin, la troisième explication est liée à l'incertitude de la méthode d'analyse d'image sur la mesure de l'avancée de fissure a. En effet, l' analyse détaillée d'un essai a montré qu'une variation de a de seulement 0,4mm provoque une variation de G_{IC} de 2000 J/m^2, d'où une grande fluctuation du G_{IC} autour de sa valeur moyenne pour une même éprouvette. Un

effort de précision sur la mesure de la longueur de fissure a est donc nécessaire. La méthode de traitement et d'acquisition d'image pourrait être améliorée par l'utilisation de logiciels plus appropriés.

c) Essais de pelage

Influence de la température des torches et de la vitesse de dépose

Afin d'étudier l'influence de la température des torches et de la vitesse de dépose sur l'adhésion interplis, plusieurs séries d'éprouvettes de pelage ont été fabriquées sur Drapcocot. 18 séries de chacune 5 éprouvettes ont été réalisées avec des vitesses de dépose comprises entre 10 et 70 mm/s et des températures de torches comprises entre 400 et 975°C. Les autres paramètres du procédé sont constants : $T_{rouleau}$ = 330°C, $F_{pression}$ = 100daN et D_{azote} = 55 L/min.

Pour chaque condition opératoire, on donne la grandeur de pelage moyennée sur les 5 éprouvettes P_{moy} (J/m²) et σ_{moy} qui est l'écart type entre plusieurs éprouvettes d'une même série (figure 4.13).

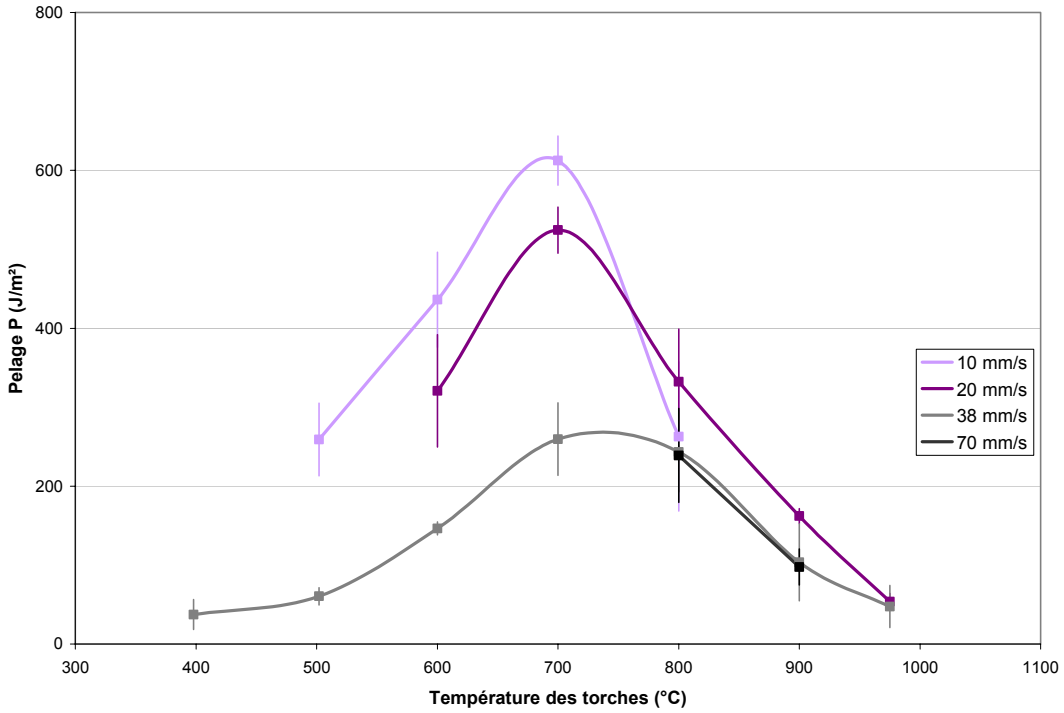


Fig. 4.13 : Grandeur de pelage P en fonction de la vitesse de dépose et de la température des torches

La figure 4.13 montre que la grandeur de pelage P passe par un maximum pour une température de torches proche de 700°C et ce, quelle que soit la vitesse de dépose. Etudions plus en détail chaque domaine de la courbe.

Pour une température de torches faible

Quelle que soit la température des torches, P augmente lorsque la vitesse de dépose diminue. Ceci n'est pas étonnant, plus on dépose lentement, plus on laisse le temps à l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires de se faire, et meilleure sera l'adhésion entre les plis.

Maintenant, pour une vitesse de dépose fixée, on constate que l'adhésion augmente avec la température des torches dans la zone où celle-ci est inférieure à 700°C. Ceci est à nouveau logique, le temps d'interdiffusion des chaînes diminue en effet lorsque la température augmente. Si les torches ne sont pas assez chaudes, le temps pendant lequel le matériau restera fondu sera trop court pour que la consolidation puisse se faire, et le matériau n'aura peut être même pas le temps de fondre.

Pour une température de torches élevée

Quelle que soit la vitesse de dépose, on constate que, dans cette zone où les torches sont à plus de 700°C, la grandeur de pelage P diminue lorsque la température des torches augmente. On attribue ce résultat à un phénomène de dégradation du matériau activé thermiquement. Dans cette zone, il n'y a alors plus d'influence nette de la vitesse de dépose sur l'adhésion à température de torche fixée. En effet, dans cette zone, il y a compétition entre deux phénomènes antagonistes : la diffusion des chaînes qui tend à améliorer l'adhésion si la vitesse est lente -ou si la température des torches est élevée- et le phénomène de dégradation qui agit de façon opposée.

Hormis cette dégradation thermique de la matrice PEEK, une autre hypothèse qui pourrait expliquer ce moins bon soudage à hautes températures serait de dire que le phénomène de cristallisation est différent, soit d'un point de vue taux de cristallinité final à l'interface, soit d'un point de vue morphologie des entités cristallines développées.

Influence de la pression de compactage

Les paramètres Drapcocot qui ont donné les meilleurs résultats en terme d'adhésion (figure 4.13) sont repris : v=10mm/s et $T_{torches}$=700°C. Et nous fabriquons 3 lots d'éprouvettes en faisant varier la force de compactage du rouleau. Les résultats des essais de pelage sont donnés dans le tableau 4.9.

Tabl. 4.9 : Influence de la pression du rouleau sur l'adhésion (condition optimale 700°C et 10mm/s)

Fpression(daN)	50	100	150
Pmoy. et σmoy. (N/m²)	425 ± 67	528 ± 24	539 ± 126

On constate que les essais de pelage ne montrent pas de différence significative lorsque les éprouvettes sont compactées avec une force correspondant à un paramètre donné par la machine de 100 ou 150 daN. Il semble donc qu'on puisse considérer que 100 daN –ce qui correspondrait à une pression moyenne de Hertz d'environ 100 bars sur le matériau- sont suffisants pour que le temps de contact intime entre les deux plis soit négligeable devant le temps de cicatrisation de l'interface ; au delà de cette pression seuil l'adhésion n'est plus dépendante de la pression. En revanche, une force de compactage de 50 daN conduit à une consolidation un peu moins bonne.

Eprouvettes de «référence»

Les 5 éprouvettes «de référence» consolidées en autoclave ont été testées en pelage. Les résultats sont les suivants :

Eprouvettes consolidées en autoclave	Pmoy. = 1209 ± 20 (N/m²)

Pour retenir un résultat parlant, calculons le rapport $P/P_{réf}$ dans la condition de température de torches optimale (700°C) pour des vitesses de 10 mm/s et de 38 mm/s par exemple (tableau 4.10) :

Tabl. 4.10 : Adhésion mesurée en pelage, comparaison éprouvettes Drapcocot / autoclave

Ttorches (°C)	700	700
Vitesse (mm/s)	10	38
Pelage P / P(réf..)	0,51	0,21

d) Synthèse

Comme on l'a vu dans le chapitre 1-2, pour une cicatrisation isotherme, la loi qui relie le taux de restitution d'énergie au temps de cicatrisation est : $G_{IC} \sim t^{1/2}$. En théorie, la cicatrisation est parfaitement achevée pour un temps égal au temps de reptation des chaînes t_R. Ainsi, entre une plaque partiellement cicatrisée et une plaque parfaitement consolidée on aura la relation :

$$\frac{t}{t_R} = \left(\frac{G_{IC}}{G_{IC\infty}} \right)^2 \tag{4.11}$$

Même si nous ne sommes pas dans le cas d'un polymère amorphe, et que le phénomène de cicatrisation est plus complexe dans un semi-cristallin comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, cette relation permet d'avoir une idée du temps possible pour la diffusion des chaînes sous Drapcocot. Pour la condition opératoire optimale (700°C et 10 mm/s) par exemple, le rapport $G_{IC}/G_{IC\infty}$ est de 0,68 d'après le test d'ouverture en mode I selon la méthode de la complaisance et de 0,54 d'après le test de clivage. D'après le test de pelage la valeur de P/P_∞ est très proche, elle est de 0,51. Ainsi, en considérant l'essai d'ouverture en mode I, le rapport t/t_R est de 0,46. On peut alors conclure que pour la condition optimale (700°C et 10 mm/s) il faudrait que le matériau reste environ deux fois plus de temps à haute température pour avoir un bon soudage. Ce calcul est certes grossier -il fait l'approximation d'une température moyenne et se ramène au cas où la diffusion serait le seul phénomène responsable de l'adhésion- mais il a l'avantage de donner très rapidement à partir de quelques essais mécanique une «tendance de bon soudage» sur le procédé.

Ceci dit, grâce à la prédiction de la diffusion des chaînes, du taux de cristallinité et de la dégradation du matériau décrite en début de chapitre, nous avons les moyens de comprendre le procédé de façon bien plus fine !

5. FENETRE DE SOUDABILITE

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.3, le taux de cristallinité relative final des éprouvettes de deux plis n'atteint pas tout à fait 1 dans certaines conditions. Nous ne perdrons pas de vue cette information. Celle-ci peut provoquer une légère diminution de l'adhésion mesurée en pelage pour des températures de torches faibles et/ou des vitesses de dépose élevées. Cependant, comme on l'a vu précédemment, même dans des conditions extrêmes, le taux de cristallinité est loin d'être faible et s'approche de 1. De plus, à première vue, l'allure des courbes de pelage (figure 4.13) ne suit pas du tout une relation logique avec le taux de cristallinité. Enfin, lorsqu'on fabriquera des plaques réelles la cristallisation sera complétée grâce à la dépose des autres couches. Ainsi, il ne semble pas que le taux de cristallinité final du matériau soit un paramètre primordial pour décrire les variations d'énergie d'adhésion. L'effet de ce paramètre semble être de second ordre par rapport à ceux de diffusion des chaînes et de dégradation thermique. Ainsi dans la suite de notre paragraphe, dont le but de prévoir une zone de «bon soudage» dans le diagramme du procédé, nous nous concentrerons sur les phénomènes de diffusion et de dégradation.

5.1. Taux de réticulation admissible

Dans le diagramme du procédé, les courbes iso-diffusions et iso-dégradations (figures 4.4 et 4.7) vont être superposées afin d'étudier l'interaction entre ces deux phénomènes antagonistes. Préalablement nous devons définir une valeur seuil relative à la dégradation thermique au delà de laquelle le phénomène de réticulation nuira à l'adhésion. Ainsi en se reportant aux courbes de pelage (figure 4.13) on constate que pour une vitesse de 38mm/s, l'adhésion est très légèrement moins bonne à 800°C qu'à 700°C. Les nombres d'actes de réticulation pour ces conditions sont respectivement $1{,}7.10^{-7}$ et $2{,}1.10^{-8}$ $mol.g^{-1}$. On pourra alors considérer raisonnablement qu'à partir d'une valeur de 10^{-7} $mol.g^{-1}$ la dégradation commence à gêner l'adhésion. En dessous de cette valeur on se trouvera dans une zone de «non dégradation». D'autre part, si on considère les plaques consolidées en autoclave pendant 45 minutes à 400°C (Annexe C), leur nombre d'actes de réticulation r est égal à $8{,}5.\ 10^{-7}$ $mol.g^{-1}$. Ces plaques étant les plaques de «référence», on définira alors une seconde valeur seuil : en dessous de 1.10^{-6} $mol.g^{-1}$ on considère que la dégradation aura peu d'influence sur le soudage et cette zone sera dite «zone de dégradation admissible».

5.2 Zones de soudage dans le diagramme du procédé

La figure 4.14 superpose les deux courbes d'iso-dégradations aux courbes d'iso-diffusions. Etant donné que les essais de pelage sont très complets, nous privilégions ce type d'essais mécaniques pour comparer les valeurs expérimentales d'adhésion aux courbes d'iso-propriétés prédites. D'après notre définition du nombre N (équations 4.6 et 4.7), et sachant que le taux de restitution d'énergie évolue en $t^{1/2}$ en isotherme, la loi qui lie N au temps de soudage serait :

$$N = \frac{t}{t_r} = \left(\frac{G_{IC}}{G_{IC\infty}} \right)^2 \tag{4.12}$$

Ainsi la figure 4.14 reporte également les valeurs de pelage relatives $(P/P_{référence})^2$ pour les différentes conditions opératoires.

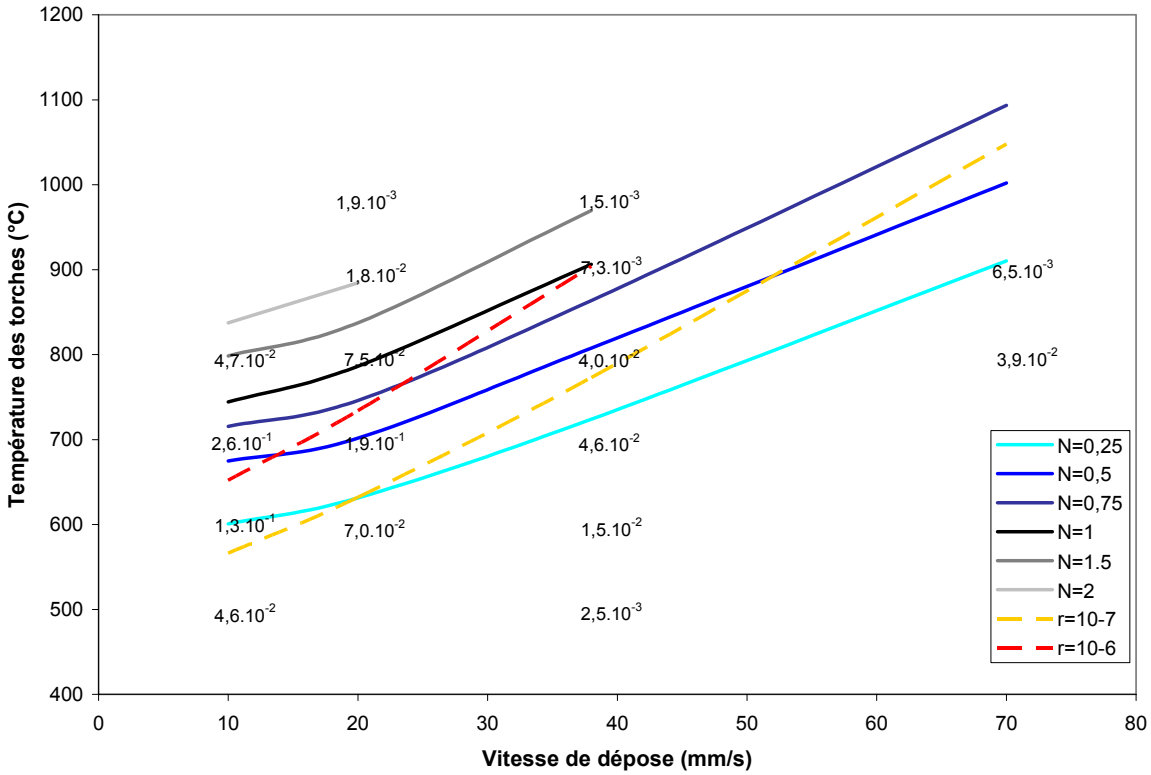


Fig. 4.14 : Courbes iso-propriétés (diffusion N et dégradation r) et valeurs relatives de pelage $(P/P_{réf})^2$ dans le diagramme du procédé

En partant de cette figure 4.14 complète, nous allons commenter un à un les différents domaines.

Si on souhaite que le soudage soit parfait, on doit en théorie avoir N>1 et $r<10^{-7}$ $mol.g^{-1}$. Or, étant donné l'allure des courbes dans le diagramme procédé, cette zone de «soudage parfait » n'existe pas. Cette première conclusion très importante signifie qu'il n'existe aucune condition opératoire sur Drapcocot telle que le soudage soit parfait. Ceci n'est pas étonnant et on pressentait déjà ce résultat à la vue de nos essais mécaniques sur les plaques. En revanche, toujours pour N>1, en considérant les valeurs de $r<10^{-6}$ $mol.g^{-1}$ il existe une zone de soudage «admissible» hachurée en orange sur la figure 4.15.

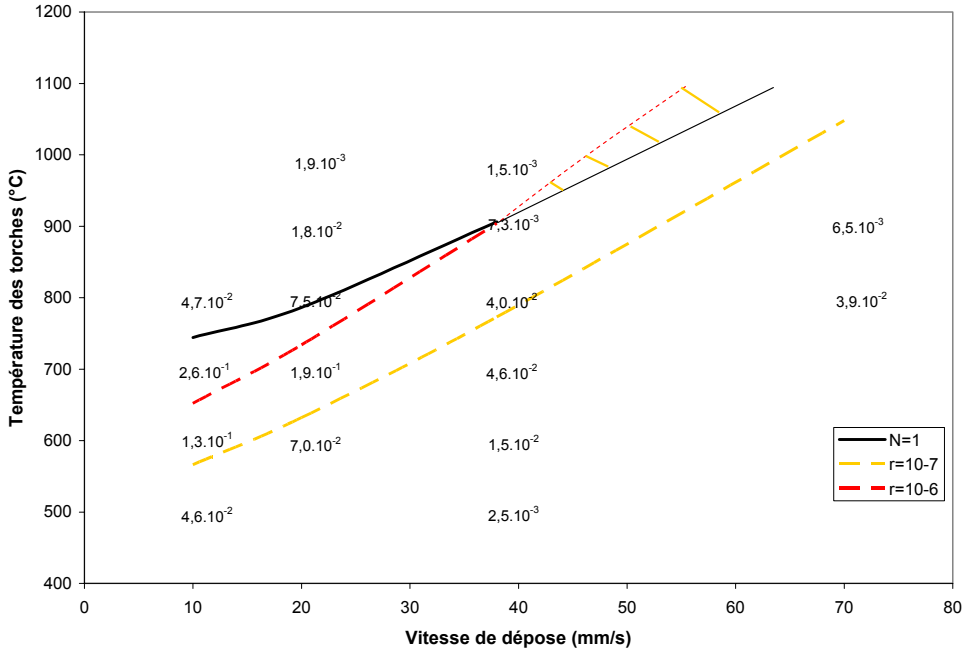


Fig. 4.15 : Zone de «soudage admissible», N>1 et r<10^{-6}, dans le diagramme du procédé

Cette zone est relativement étroite et les essais de pelage indiquent que si l'on se trouve à la pointe de cette zone, l'adhésion n'est pas bonne ($(P/P_{réf})^2$ =7,3.10^{-3} i.e $P/P_{réf}$ = 0,08 pour v=38 mm/s et T=800°C). Il semble donc que dès qu'on s'approche trop de la courbe r=10^{-6} mol.g^{-1} la dégradation thermique nuit fortement à l'adhésion interplis. Le soudage sera de plus en plus efficace si on s'écarte de la courbe N=1 ainsi que de la courbe r =10^{-6} mol.g^{-1} tout en restant dans le cône hachuré ; c'est-à-dire qu'il faudrait tendre vers des vitesses très rapides et des températures de torches très élevées pour améliorer le soudage.

En suivant cette même logique, nous constatons qu'il n'y a aucune zone où le nombre de diffusion puisse être égal à 1,5 ou 2 tout en restant dans des conditions de dégradation acceptables. On aimerait en effet que N soit plus grand que 1 pour s'assurer, avec un certain coefficient de sécurité, que la diffusion des chaînes macromoléculaires soit vraiment «parfaite». Pour trouver cette zone il faudrait extrapoler le diagramme à des températures de torches beaucoup trop élevées.

En revanche on peut définir des zones telles que N>0,75, N>0,5 ou N>0,25. Certes, dans ces conditions la diffusion ne sera pas achevée mais des segments de chaînes auront commencé à traverser l'interface -ou les chaînes les plus courtes de notre polymère polymoléculaire auront eu le temps de diffuser- et le tracé de ces zones permet d'expliquer certains résultats de pelage. Ainsi, pour ces trois valeurs de N, le graphe 4.16 trace les zones de «non dégradation» (hachurées en vert) et les zones de «dégradation admissible» (hachurées en orange). Bien entendu cette vision est schématique et en réalité on passe continûment d'une zone peu consolidée à une zone bien consolidée.

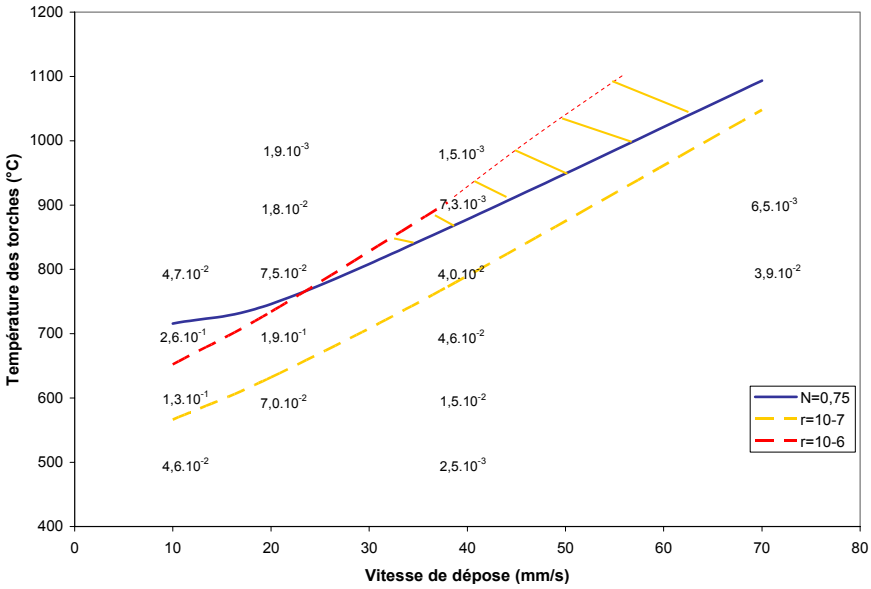


Fig. 4.16.a : N=0,75

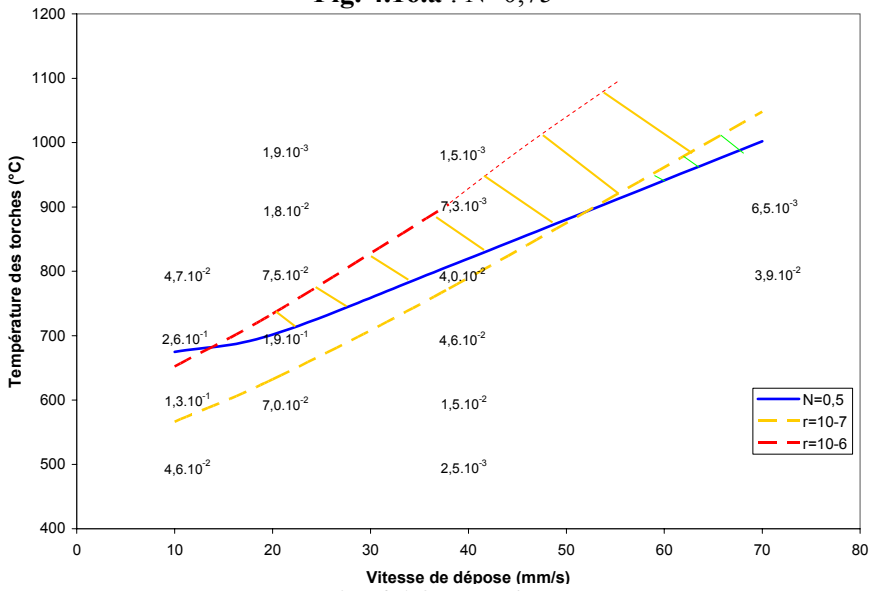


Fig. 4.16.b : N=0,5

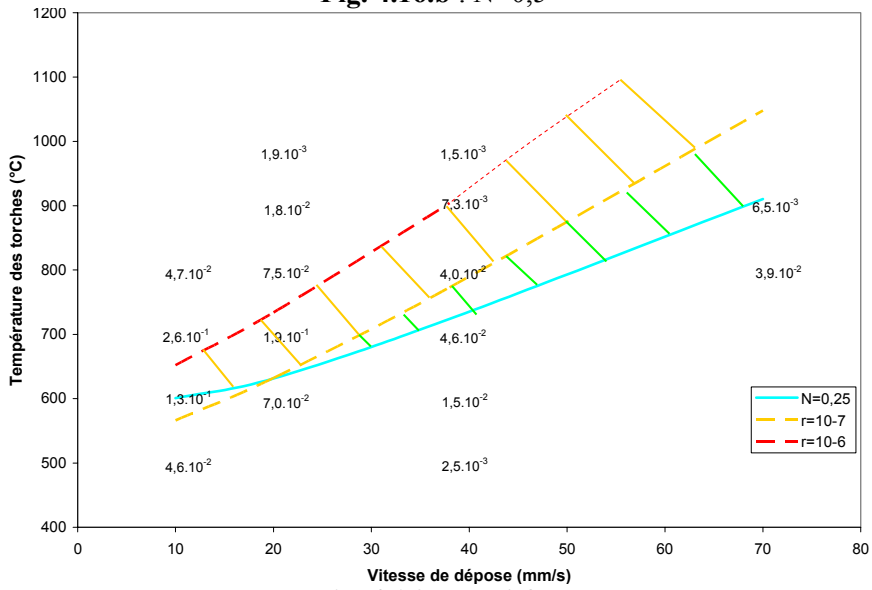


Fig. 4.16.c : N=0,25

Fig. 4.16 : Initiation de la cicatrisation (N<1) dans le diagramme du procédé

On constate à nouveau que plus la valeur de N que l'on souhaite atteindre est élevée, plus la zone hachurée rétrécit et se décale vers des températures et des vitesses élevées. D'autre part, ces diagrammes permettent d'expliquer certains résultats des essais mécaniques.

Pour les figures 4.16.a et 4.16.b pour lesquelles N≥ 0,5 les zones hachurées étant très étroites, nous n'avons pas de valeur de pelage à l'intérieur de ces zones. Cependant, la figure 4.16.b pour laquelle N=0,5 peut en partie expliquer la variation des valeurs de pelage avec la vitesse de dépose. En effet plus on s'approche de la zone hachurée, meilleure sera la consolidation. C'est pourquoi les éprouvettes fabriquées à 700°C, et 10 et 20 mm/s, montrent les meilleurs résultats d'adhésion ($P/P_{réf}$ = 0,51 et 0,43 respectivement). En passant à une vitesse de dépose plus élevée (par exemple à 38mm/s) ou en diminuant la température des torches (à 600°C par exemple) -ou à fortiori en effectuant ces deux décalages-, on s'éloigne de la zone hachurée. Cette prévision du modèle est cohérente avec les 6 résultats de pelage sur cette gamme de vitesse et de température comme le montre la figure 4.16.b.

En se concentrant maintenant sur la figure 4.16.c pour laquelle N=0,25, on explique certaines variations des grandeurs de pelage avec la température des torches. Si on se place à une vitesse de dépose de 38 mm/s par exemple, on constate que les valeurs de pelage les moins mauvaises sont obtenues pour les température de torches de 600°C et 700°C. En effet, pour ces conditions on se trouve proche de la zone hachurée en vert. De même, pour l'essai à 20 mm/s, la température qui donne la meilleure adhésion ($P/P_{réf}$= 0,43) se situe bien dans la zone hachurée, et plus on s'en éloigne en faisant varier la température des torches, moins bonne sera l'adhésion.

D'autre part, rappelons que si la température des torches est trop faible alors la fusion du pli inférieur ne sera pas complète. Ainsi, pour des vitesses de dépose très élevées et/ou des températures de torche très faibles, le phénomène d'adhésion tendra plutôt vers un collage de la surface supérieure fondue (C13inf) sur la surface inférieure non fondue (C12 sup) plutôt qu'un soudage par diffusion des chaînes à l'interface. A la vue du tableau 4.1, cette fusion non complète serait aussi un argument supplémentaire pour comprendre que le soudage à 10 mm/s est plus efficace à 700°C qu'à 600°C.

5.3 Synthèse et optimisation du soudage en continu

Pour améliorer la diffusion des chaînes macromoléculaires, deux solutions sont possibles : déposer le pli plus lentement et/ou augmenter la température des torches. Cependant, dès les résultats des essais de pelage (figure 4.13) nous avons compris qu'un compromis est à faire entre diffusion des chaînes et dégradation thermique.

Les meilleurs résultats de pelage ont été obtenus pour 700°C et 10 mm/s. A première vue, on pouvait penser qu'en diminuant encore la vitesse de dépose on pourrait obtenir une bonne consolidation. Cependant, la modélisation du procédé Drapcocot a montré qu'il n'existe aucune fenêtre telle que la diffusion des chaînes macromoléculaires soit efficace (N=1) sans que la dégradation thermique ne gêne le soudage (fig. 4.15). En effet, si on se place à faibles vitesses de dépose au dessus de la courbe N=1, on se trouve alors bien au-delà de la limite de dégradation admissible et en conséquence les éprouvettes seront moins bien consolidées qu'en autoclave.

La modélisation thermique a montré que le seul moyen d'obtenir un soudage admissible sur le procédé serait d'augmenter fortement la température des torches ainsi que la vitesse de dépose. Il serait effectivement intéressant sur le plan industriel de pouvoir fabriquer des pièces rapidement, cependant le système de chauffe de Drapcocot ne permet pas de dépasser une température de torches de 1000°C/min. On atteint donc à nouveau une limite du procédé actuel. D'autre part, notons qu'une vitesse de dépose élevée conduirait à une vitesse de refroidissement également élevée et on peut alors émettre des doutes quant au taux de cristallinité final de la pièce.

En conséquence, si on souhaite obtenir une consolidation parfaite de l'APC-2 par soudage en continu il faudrait envisager des modifications du procédé. Une des conclusions importantes qu'il faut garder en mémoire est que la pente relative à la dégradation thermique est supérieure à celle de la diffusion dans le diagramme vitesse de dépose-température des torches du procédé. En conséquence, diminuer la température des torches (dans l'objectif d'éviter la dégradation) tout en augmentant leur longueur de chauffe (en mettant deux torches à la suite par exemple, dans l'objectif d'étendre la zone de diffusion) ne semble pas être une solution à retenir. Cela reviendrait en effet à diminuer la vitesse de dépose et on se retrouverait confronter au même problème que précédemment. D'autre part, bien qu'une augmentation de la distance d'application du rouleau puisse étendre la durée de chauffe du matériau, cette méthode ne semble pas être des plus efficaces étant donné que celui-ci ne peut pas être porté à plus de 330°C (T_f du PEEK). Pour avoir une bonne diffusion des chaînes macromoléculaires tout en évitant la dégradation du matériau il faudrait que le pli supérieur soit moins chauffé afin que la courbe d'iso-dégradation admissible se décale au dessus de celle d'iso-diffusion (N=1). La mise au point d'un nouveau système de chauffe est complexe et loin d'être immédiate mais doit être envisagée dans ce sens.

CONCLUSION

Nos travaux se sont intéressés au soudage de matériaux composites à matrice thermoplastique avec une application au cas particulier du procédé de consolidation en continu développé dans l'industrie aéronautique. Ce procédé a la particularité de présenter des temps caractéristiques de chauffe du matériau de l'ordre de la seconde, ce qui est très court par rapport aux procédés classiques tels que la consolidation en autoclave. Une compréhension précise des mécanismes physiques intervenant dans cette consolidation, des cinétiques correspondantes et des couplages est alors nécessaire pour être en mesure de conclure quant à l'efficacité du procédé.

Dans cette perspective, l'originalité de notre étude a été de développer simultanément une modélisation thermique du procédé à l'échelle de la pièce composite et une étude approfondie des phénomènes à l'échelle macromoléculaire. Ainsi, les mécanismes de diffusion des chaînes macromoléculaires, de cristallisation et de dégradation thermique de la matrice PEEK ont été étudiés et modélisés. Ces phénomènes dicteront les propriétés mécaniques de la pièce composite carbone/PEEK. On propose d'évaluer l'efficacité du soudage par des essais d'ouverture en mode I, des essais de clivage ou de pelage sur des éprouvettes de deux plis. Ces travaux confèrent à notre étude un aspect multi-physique et multi-échelle nécessaire pour appréhender de façon complète le problème de soudage de matériaux composites à matrice thermoplastique.

La cinétique de cristallisation de l'APC-2 a été identifiée grâce à des essais d'analyse enthalpique différentielle à vitesse de refroidissement et à vitesse de chauffe constantes. La variation de la constante de vitesse avec la température a été modélisée par la loi de Hoffman et Lauritzen. Ainsi, il est possible de déterminer, via l'équation de Nakamura, le taux de cristallinité final d'une pièce quelle soit son histoire thermique. Comme le phénomène de cristallisation, la progressivité du phénomène de fusion du polymère a également été prise en compte dans le modèle grâce à une identification à partir d'essais.

La modélisation thermique du procédé a été faite en 2D, avec une méthode en différences finies et un schéma explicite. Ce modèle, qui simule la dépose d'un pli sur le procédé Drapcocot, prend en compte les échanges de chaleur par conduction et par convection ainsi que les phénomènes de cristallisation et de fusion du matériau via deux termes sources. Parallèlement à l'étude numérique, un dispositif thermique expérimental a été conçu et mis en place sur le procédé ; la température du matériau est mesurée grâce à des thermocouples insérés entre les plis de composite. Les résultats de l'étude thermique expérimentale ont permis de justifier certaines hypothèses et d'ajuster certains paramètres du modèle. Ainsi la modélisation nous permet de simuler la consolidation en continu d'un pli et de déterminer le champ de température du matériau au cours de sa mise en oeuvre en fonction des paramètres du procédé tels que la vitesse de dépose et la température des torches.

D'autre part, nous nous sommes intéressés à la dynamique des chaînes macromoléculaires du PEEK. Le temps de reptation, relatif à la diffusion des chaînes au niveau de l'interface, a été approché grâce à des essais rhéologiques. Nous avons ainsi déterminé un «temps long» de relaxation moyen pour le polymère polydisperse qui est de l'ordre de la seconde à la température de fusion (330°C). Ce phénomène de diffusion est activé thermiquement et la variation du temps de reptation avec la température a été approchée par la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 60 kJ/mol.

La dégradation thermique du PEEK a également été étudiée. Nous avons montré que le mécanisme de dégradation prépondérant est la réticulation du polymère. La cinétique de réticulation a été étudiée et suivie par des essais rhéologiques isothermes de vieillissement dans le temps. A partir de ces essais nous avons pu modéliser l'évolution du nombre d'actes de réticulation dans le polymère en fonction du temps et de la température. La vitesse apparente du phénomène de réticulation suit également la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 170 kJ/mol.

En couplant ces différentes approches, nous sommes désormais capables de prédire le taux de cristallinité final du matériau et l'efficacité de la consolidation en fonction des paramètres du procédé. En effet, le modèle thermique nous permet de connaître l'histoire temps-température du matériau au niveau de l'interface pli/pli considéré. En utilisant ces données dans l'équation différentielle monodimensionnelle de diffusion du modèle de reptation, et en l'intégrant au cas anisotherme, nous pouvons alors calculer un paramètre N relatif à l'avancement de la cicatrisation par diffusion macromoléculaire. D'autre part, l'histoire thermique de l'interface a été couplée à la cinétique de dégradation thermique et nous pouvons également calculer un nombre d'actes de réticulation du polymère pour chaque condition opératoire. Ceci nous a permis de tracer, dans le diagramme vitesse de dépose-température des torches du procédé Drapcocot, des courbes iso-diffusion et iso-dégradation. Ces simulations ont été confrontées aux expériences en terme de tenue mécanique de l'interface soudée.

Finalement, l'objectif était de définir dans le diagramme du procédé en continu une fenêtre de «bon soudage». La diffusion des chaînes macromoléculaires nécessite de rester suffisamment longtemps à une température élevée, mais alors la dégradation du matériau intervient rapidement. Les simulations ont montré qu'il n'existe pas, sur le procédé Drapcocot actuel, de zone de «soudage parfait» qui permettrait d'obtenir la même consolidation de l'APC-2 qu'en autoclave. La meilleure consolidation a été obtenue pour une vitesse de dépose de 10 mm/s et une température de torches de 700°C seulement. Cependant le taux de restitution d'énergie -relatif à l'adhésion interfaciale- mesuré sur ces plaques ne dépasse pas 70% de celui des plaques de référence consolidées en autoclave. Outre le fait qu'il n'est pas favorable sur le plan industriel de fabriquer des pièces avec une vitesse de dépose faible, la simulation a montré que la consolidation ne serait pas sensiblement améliorée même si on utilisait une vitesse de dépose très lente (de l'ordre de 5 mm/s). En effet, même pour des températures de torches relativement faibles (700°C), à cette vitesse le matériau se dégraderait considérablement. En revanche, pour tendre vers une zone de bonne consolidation, l'étude couplée des phénomènes antagonistes de diffusion et de dégradation a montré qu'il faudrait augmenter fortement la température des torches (1200°C environ) et déposer le pli très rapidement (70 mm/s). Cependant, est-ce vraiment réaliste sur des pièces industrielles de géométrie complexe compte tenu de la mise en vitesse qui ne peut être instantanée ? En tous cas, avec le système de torches actuel, la température est limitée. En conséquence, si on souhaite une consolidation en continu de l'APC-2 efficace, un autre système de chauffe qui minimise la dégradation du pli supérieur doit être envisagé.

Sur le plan pratique, l'étude de l'amélioration du procédé semble donc être la prochaine étape nécessaire. Evidemment cette mise au point n'est pas simple, les phénomènes à prendre en compte sont nombreux et complexes. Cependant, nous avons désormais de bonnes clés en main pour

concevoir un procédé de placement et de consolidation en continu de matériaux composites à matrice thermoplastique qui soit efficace. Le modèle que nous avons développé peut être étendu à un procédé un peu différent ou à d'autres systèmes de chauffe tels que le laser par exemple [Grove, 1988 ; Agarwal, 1991] qui pourraient s'avérer meilleurs. La méthodologie de notre étude peut bien sûr être étendue à d'autres matériaux composites ; remarquons d'ailleurs que le matériau APC-2 utilisé actuellement semble trop pauvre en résine.

Sur un plan plus théorique, les points délicats ou incomplets de notre étude qui mériteraient d'être approfondis sont les suivants. Le grade du PEEK dans l'APC-2 n'étant pas connu exactement en terme de distribution des masses molaires, il serait utile de la déterminer par une technique de caractérisation telle que la chromatographie couplée à la diffusion de la lumière [Devaux, 1985] dans l'acide sulfurique concentré à chaud. L'effet de la distribution des masses molaires sur la dynamique de diffusion des chaînes pourrait alors être étudié grâce aux modèles de double reptation [Des Cloizeaux, 1988]. En ce qui concerne l'étude de la dégradation thermique du PEEK, un schéma cinétique a été proposé dans le chapitre 3. Ce modèle cinétique pourrait être résolu par voie numérique moyennent des essais préliminaires sur le polymère pour déterminer certaines constantes cinétiques. L'effet de la réticulation du polymère sur l'augmentation de la viscosité mériterait d'être étendue au cas de la ramification du PEEK avec une topologie quelconque [Carrot, 1996]. Le troisième point qui est aujourd'hui encore délicat concerne la cinétique de cristallisation du matériau. Nous avons constaté que les phénomènes de recuit obéissent à une cinétique particulière. Or des observations expérimentales ont montré que le matériau subit un phénomène de recuit sur le procédé à cause de la dépose des bandes adjacentes ou des couches supérieures. Si l'on souhaite étudier plus en détail ce phénomène 3D, un modèle de cristallisation plus précis doit être identifié. D'autre part, nous avons constaté que l'extrapolation du modèle de cristallisation à de très grandes vitesses de refroidissement de l'ordre de plusieurs milliers de degré par minute peut être remise en doute. Ce problème de taux de cristallinité final, voire de morphologie cristalline, à de très grandes vitesses de refroidissement est un point délicat qui mériterait d'être étudié sérieusement. De même, le problème de la cinétique de fusion est actuellement un problème non résolu et on espère que la dynamique moléculaire sera bientôt capable de prédire pour un polymère de hautes masses le temps nécessaire en fusion avant que les chaînes ne puissent diffuser. Il faudra certainement encore du temps avant que tous ces phénomènes physiques, pris un par un, ne soient résolus. L'étape suivante sera alors l'étude des interactions des phénomènes les uns avec les autres : comment modéliser l'influence de la réticulation sur les mouvements moléculaires nécessaires à la diffusion des chaînes ou la cristallisation, ou encore comment modéliser la diffusion des chaînes alors que le matériau est en train de cristalliser ?

Enfin, la modélisation du procédé proposée est en 2D. Pour prendre en compte le phénomène de recuit dû à la dépose des bandes adjacentes ou étendre la simulation à la fabrication de pièces de géométrie complexe, un modèle 3D serait nécessaire. Pour que ces simulations se fassent en des temps de calcul raisonnables, des méthodes numériques plus performantes doivent être envisagées. Dans cette perspective, nous avons entrepris une étude dans le cadre d'un stage de Master [Resk, 2005]. Le procédé a été modélisé, en 2D pour le moment, avec une approche récente sans maillage basée sur la méthode des éléments naturels (C-NEM) [Yvonnet, 2004]. Cette technique donne des résultats comparables à ceux obtenus avec notre méthode en différences finies mais présente l'avantage de nécessiter un maillage moins fin.

Si notre étude a permis de contribuer à une meilleure compréhension du soudage des matériaux semi-cristallins, notamment dans le cas de la consolidation en continu, elles ouvrent aussi des nouvelles perspectives de recherche tant sur le plan fondamental que sur celui de la mise au point d'un procédé en continu viable industriellement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Addonizio ML, Martuscelli E, Silvestre C. *Polymer*. **1987** ; 28 :183

Adolf D, Tirell M, Prager S. *Journal of Polymer Science*: *Polymer Physics Editions*. **1985** ; 23:413

Agarwal V. PhD Thesis, University of Delaware. **1991**

Agarwal V, Güceri SI, McCullough RL, Schultz JM. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. **1992** ; 5(2):115

Ageorges C, Ye L, Hou M. *Composites*, *Part A*. **2001** ; 32:839

Avrami M. *Journal of Chemical Physics*. **1939** ; 7:1103

Avrami M. *Journal of Chemical Physics*. **1940** ; 8:212

Avrami M. *Journal of Chemical Physics*. **1941** ; 9:177

Attwood TE, Dawson PC, Freeman JL, Hay LRJ, Staniland PA. *Polymer*. **1981** ; 22:1096

Bas C. Thèse de l'Université de Savoie. **1994**

Bas C, Grillet AC, Thimon F, Albérola ND. *European Polymer Journal*. **1995** ; 31(10):911

Bassett DC, Olley RH, Al Raheil IAM. *Polymer*. **1988** ; 29:1745

Bastien LJ, Gillespie JW. *Polymer Engineering and Science*. **1991** ; 32(24):1720

Beck HN. *Journal of Applied Polymer Science*. **1992** ; 45:1361

Beck HN. *Journal of Applied Polymer Science*. **1992** ; 45:1361

Beevers A. *Engineering*. **1991** ; 231:ACE11-2

Benatar A, Gutowski TG. *SAMPE Quarterly*. **1986** ; 18(1):35

Benallal A, Marin G, Montfort SP, Derail C. *Macromolecules*. **1993** ; 26:7229

Benatar A. *Proceedings of the 2nd International Conference of Composites Engineering*. **1995** :61

Bensoki JJ, Bates FS, Kramer EJ. *In Proceedings of the ACS Meeting*, Orlando. **2002**

Beyeler EP, Güceri SI. *Journal of Heat transfer*. **1988** ; 110:424

Bidaux JE, Smith GD, Manson JAE, Hilborn. *Journal of Polymer*. **1996** ; 37:1129

Bidaux JE, Smith GD, Manson JAE, Plummer CJG, Hilborn. *Journal of Polymer*. **1998** ; 39:5939

Binsbergen FL. *Journal of Polymer Science*, *Polymer Symposium Edition*. **1977** ; 59:11

Bird RB, Armstrong RC, Hassager O. *Dynamics of Polymerics Liquids*, Vol.1: Fluid Mechanics; John Wiley & Sons. **1987**

Bishop MT, Karasz FE, Russo PS, Langley KH. *Macromolecules*. **1985** ; 18(1):86

Blundell DJ, Osborn BN. *Polymer*. **1983** ; 24:953

Blundell DJ, Chalmers JM, Mackenzie MW, Gaskin WF. *Sampe Quarterly*. **1985a** ; 16(4):22

Blundell DJ, Osborn BN. *Sampe Quarterly*. **1985b** ; 17(1):1

Border J, Salas R. *Proceedings of the 34th International SAMPE Symposium*. **1989** ; 2569

Boucher E. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. **1995**

Boucher E, Folkers JP, Hervet H, Léger L. *Macromolecules*. **1996** ; 29:774

Boucher E, Folkers JP, Creton C, Hervet H, Léger L. *Macromolecules*. **1997** ; 30:2102

Brown HR. *Macromolecules*. **1989** ; 22:2859

Brown HR. *Journal of Materials Science*. **1990** ; 25:2791

Brown HR. *Macromolecules*. **1991** ; 24:2752

Bueche F. *Physical properties of polymers*, Interscience, **1962**

Bustos F. Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon I. **2002**

Butler CA, Pitchumani R, Wedgewood AR, Gillespie JW. *ASM/ESD Conference*. **1994** ; 10:595

Cabanel N. Projet de fin d'Etudes de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. **2004**

Cantwell WJ, Davies P, Kausch HH. *Composite Structures*. **1990** ; 14:151

Cantwell WJ, Davies P, Bourban PE, Jar PY, Richard H, Kausch HH. *Composite Structures*. **1990** ; 16:305

Carreau PJ. PhD Thesis, University of Wisconsin. **1986**

Carrot C, Revenu P, Guillet J. *Journal of Applied Polymer Science*. **1996** ; 61:1887

Cebe P, Hong SU. *Polymer*. **1986** ; 27:1183

Cebe P. *Journal of Materials Science*. **1988** : 23:3721

Chalmers JM, Gaskin WF, Mackenzie MW. *Polymer Bulletin*. **1984** ; 11:433

Chan CM, Venkatraman SJ. *Journal of Applied Polymer Science*. **1986** ; 32:5933

Cho BR, Kardos JL. *Journal of Applied Polymer Science*. **1995** ; 56:1435

Cho K, Li F. *Macromolecules*. **1998** ; 31:7495

Choe C R, Lee K H. *Polymer Engineering and Science*. **1989** ; 29(12):801

Cinquin J. *Compte rendus des 13èmes Journées Nationales des Composites*. **2003** ; 1:17

Cogswell FN, Meakin PJ, Smiley AJ, Harvey MT, Brooth C. *34th International SAMPE Symposium*. **1989** :2315

Coiffier-Colas C, Sibois H, Lefebure P. *JEC Composites*. **2005** ; 14

Cole KC, Casella IG. *Thermochimica Acta*. **1992** ; 211:209

Creton C, Kramer EJ, Hui CY, Brown HR. *Macromolecules*. **1992** ; 25:3075

Creton C, Kramer EJ, Brown HR, Hui CY. *Advances in Polymer Science*. **2001**. 156:53

Cruz-Pinto JJC, Martins A, Oliveira MJ. *Colloids and Polymer Science*. **1994** ; 272:1

Dai CA, Kamer E, Washiyama J, Hui CY. *Macromolecules*. **1996** ; 29:7536

Damman D, Fougnies C, Moulin JF, Dosière M. *Macromolecules*. **1994** ; 27 :1582

Daoud M, De Gennes PG. *Journal of Polymer Science*: *Polymer Physics Editions*. **1979** ; 17:1971

Dara PH, Loos AC. Centre for Composite Materials and Structures, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA. **1985** ; Report No. CCMS-85-10

Davies P, Cantwell WJ, Jar PY, Bourban PE, Zysman V, Kaush HH. *Composites*. **1991** ; 22:425

Dawson PC, Blundell DJ. *Polymer*. **1980** ; 21:577

Day M, Suprunchuk T, Cooney JD, Wiles DM. *Proc. Int. SAMPE Tech. Conf*. **1988a** ; 20:132

Day M, Suprunchuk T, Cooney JD, Wiles DM. *Journal of Applied Polymer Science*. **1988b** ; 36:1097

Day M, Cooney JD, Wiles DM. *Thermochimica Acta*. **1989a** ; 147:189

Day M, Cooney JD, Wiles DM. *Journal of Applied Polymer Sciences*. **1989b** ; 37

Day M, Cooney JD, Wiles DM. *Polymer Engineering and Science*. **1989c** ; 29:19

Day M, Sally D, Wiles DM. *Journal of Applied Polymer Science*. **1990a** ; 40:1615

Day M, Cooney JD, Wiles DM. *Journal of Analytic and Applied Pyrolisis*. **1990b** ; 18:163

De Gennes PG. *Journal of Chemical Physics*. **1971** ; 55:572

De Gennes PG. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*. **1980** ; B291:219

De Gennes PG, Léger L. *Annual Review of Physical Chemistry*. **1982** ; 33:49

De Gennes PG. *Europhysics Letters*. **1991** ; 15:191

Des Cloizeaux J. *Europhysics Letters*. **1988** ; 5 :437

Deslandes Y, Day M, Sabir NF, Suprunchuk T. *Polymer Composites*. **1989** ; 10:360

Devaux J, Delimoy D, Daoust D, Legras R, Mercier JP, Strazielle C, Nield E. *Polymer*. **1985** ; 26 :1994

Doi M, Edwards SF. *Journal of the Chemical Society*. *Faraday transactions II*. **1978** ; 74:1789

Doi M, Edwards SF. *Journal of the Chemical Society*. *Faraday transactions II*. **1979** ; 75:38

Doi M, Edwards SF. *The theory of Polymer Dynamics*, Oxford Science Publications. **1986**

Doi M. *Journal of Polymer Science*, Polymer Physics. **1983** ; 19 :223

Don RC, Holmes ST, Steiner KV, Gillespie JW. *SAMPE Int. Technical Conference*. **1993** ; 25:713

Don RC, Pitchumani R, Gillespie JW. *International SAMPE Series*. **1994** ; 39(1) :1521

Eder M, Wlochowicz A. *Polymer*. **1983** ; 24:1593

Edwards SF. *Proceedings of the Physical Society*. **1967** ; 92:9

Evans UR. *Transfert Faraday Society*. **1945** ; 41:365

Eveno EC, Gillespie JW. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. **1988** ; 1:322

Eveno EC, Gillespie JW, Vinson JR. *Proceedings of the 47th Annual technical Conference, ANTEC*. **1989** :493

Fayolle B, Audoin L, Verdu J. *Polymer*. **2003** ; 44 :2773

Ferry JD. *Viscoelastic Properties of Polymers*, John & Sons. **1980**

Fetters LJ, Lohse DJ, Colby RH. *Physical properties of Polymers Handbook*, E. Marck Ed., American Institute of Physics. **1996**

Flory P. *Journal of Chemical Physics*. **1949** ;17:303

Franbourg A, Rietsch F. *Annales de la Chimie Française*. **1990a** ; 15:367

Franbourg A, Rietsch F. *Polymer Bulletin*. **1990b** ; 24:445

Fratini AV, Cross EM, Whitaker RB, Adams WW. *Polymer*. **1986** ; 27:861

Fuchs K, Friedrich C, Weese J. *Macromolecules*. **1996** ; 29:5893

Gao SL, Kim JK. *Jouranl of Applied Polymer Science*. **2002** ; 84:1155

Gensler R, Plummer CJG, Grein C, Kausch HH. *Polymer*. **2000** ; 41:3809

Graessley WW. *Advances in Polymer Science*. **1982a** ; 47:67

Graessley WW. *Advances in Polymer Science*. **1982b** ; 47:67l

Greco R, Ragosta G. *Plastics and Rubber Processing and Applications*. **1987** ; 7:163

Groove SM. *Composites*. **1988** ; 19(5):367

Guan X, Pitchumani R. *Composite Science and Technology*. **2004** ; 64:1363

Gupta GSH, Salovey R. *Polymer Engineering and Science*. **1990** ; 30:453

Hay H, Kemmish DJ. *Polymer*. **1987** ; 28:2047

Hay JN, Kemmish DJ, Langford JI, Rae AIM. *Polymer*. **1984** ; 25:175

Hay JN, Langford JI, Lloyd JR. *Polymer*. **1989** ; 30:489

Hieber CA. *Polymer*. **1995** ; 36(7):1455

Hillier IH. *Journal of Polymer Science*. **1965** ; A3:3067

Hinrichs V, Kalinka G, Hinrichsen G. *Journal of Macromolecular Science, Physics*. **1990** ; B35(3&4):295

Hoffman JD, Weeks JJ. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, A: Physics and Chemistry*. **1962** ; 66A:13

Hoffman JD, Miller RC. *Polymer*. **1997** ; 38(13):3151

Howes JC, Loos AC. Centre for Composite Materials and Structures, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA. **1987** ; Report No. CCMS-87-15

Iannelli P. *Macromolecules*. **1993** ; 26:2309
Jarrousse G. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. 2004

James DL, Black WZ. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. **1999** ; 9:54

Jenkins MJ, Hay JN, Terrill NJ. *Polymer*. **2003** ; 44:6781

Jonas A, Legras R. *Polymer*. **1991** ; 32(15):2691

Jonas A, Legras R, Scherrenberg R, Reynaers H. *Macromolecules*. **1993** ; 26:526

Jones RM. *Mechanics of Composite Materials*, Scripta Book Company. **1975** :193

Jud K, Kausch HH. *Polymer Bulletin*. **1979** ; 1:697

Jud K, Kausch HH, Williams JG. *Journal of Materials Science*. **1981** ; 16:204

Kalb F. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. **1998**.

Kalb F, Léger L, Creton C, Plummer CJG, Marcus P, Magalhaes A. *Macromolecules*. **2001** ; 34 :2702

Kim HJ, Kim SK, Lee WI. *Experimental Thermal and Fluid Science*. **1996** ; 13:408

Kamiya Y, Niki E. Ed. HHG Jellinek, Elsevier Scientific Publishing Compagny, Amsterdam Oxford New-York. **1987** ; 3:79

Kanninen MF. *International Journal of Fracture*. **1973** ; 9:83

Kausch HH. *Materials Forum*. **1988** ; 11:71

Kausch HH, Tirrell M. *Annual Review of Material Science*. **1989** ; 19 :341

Kawashita LF, Moore DR, Williams JG. *The Journal of Adhesion*. **2004** ; 80(3):147

Kim Yh, Wool RP. *Macromolecules*. **1983** ; 16(7):1115

Klein J. *Macromolecules*. **1978** ; 11 :852

Korcek S, Chenier JHB, Howard JA, Inglod KU. *Canadian Journal of Chemistry*. **1972** ; 50:2285

Kumar S, Anderson P, Adams WW. *Polymer*, **1986** ; 27:329

Lamaison S, Allal A, Leonardi F, Marin G. *Rhéologie*. **2003** ; 3:1

Lamèthe JF. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. **2004**

Lamontia MA, Gruber MB, Smoot MA, Sloan J, Gillespie JW. *Proceedings of the Submarine Technology Symposium*, The Johns Hopkins University Applied Physics Laboratory. **1992**

Lamontia MA, Gruber MB, Smoot MA, Sloan J, Gillespie JW. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. **1995** ; 8(1):15

Lamontia MA, Funck SB, Gruber MB, Cope RD, Waibel BJ, Gopez NM. *SAMPE Journal*. **2003** ; 39(2):30

Laurens C, Ober R, Creton C, Léger L. *Macromolecules.* **2001** ; 34 :2932

Laurens C. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. **2002**

Laurens C. *Annales de Chimie - Science des Matériaux.* **2003** ; 28 :29

Laurens C, Ober R, Creton C. *Macromolecules*. **2004** ; 37 :6806

Laurens C, Creton C, Léger L. *Macromolecules*. **2004** ; 37 :6814

Lee SY, Springer GS. *Journal of Composite Materials*. **1990** ; 24:1270

Lee WI, Springer GS. *Journal of Composite Materials*. **1984a** ; 18:387

Lee WI, Springer GS. *Journal of Composite Materials*. **1984b** ; 18:357

Lee WI, Ciriscioli PR, Springer GS. *Materials Sciences for the Future, SAMPE*. **1986** :750

Lee WI, Talbott MF, Springer GS, Berglund LA. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. **1987a** ; 6:2

Lee WI, Springer GS. *Journal of Composite Materials*. **1987b** ; 21:1017

Lee Y, Porter RS. *Polymer Engineering and Science*. **1986** ; 26(9):633

Lee Y, Porter RS. *Macromolecules*. **1987** ; 20:1336

Lee Y, Porter RS. *Macromolecules*. **1988** ; 21:2770

Léger L, Hervet H, Auroy P, Boucher E, Massey G. *In Rheology for Polymer Melt Processing*, Elsevier Science. **1996** :1

Leonardi F, Allal A, Marin G. *Journal of Rheology*. **2002** ; 46(1):209

Li MC, Loos AC. Centre for Composite Materials and Structures, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA. **1990** ; Report No. CCMS-90-03

Loos AC, Li MC. *Advanced Materials : The challenge for the next decade, SAMPE*. **1990** :557

Lovinger AJ. *Polymer Science, Polymer Physics Edition*. **1983** ; 21:97

Lovinger AJ, Davis DD. *Journal of Applied Physics*. **1985** ; 58(8):2843

Lovinger AJ, Davis DD. *Macromolecules*. **1986** ; 19(7):1861

Lovinger AJ, Hudson SD, Davies DD. *Macromolecules*. **1992** ; 25(6):1752

Ma CCM, Hu JT, Liu WL, Hsia HC, Shieh BY, Liu RS. *Int. SAMPE. Symp. Exib*. **1986** ; 31:420

Ma CCM, Hsia HC, Liu WL, Hu JT. *Polymer Composites*. **1987** ; 8(4):256

Macosko CW. *Rheology Principles, Measurements and Applications*, VCH Publishers Inc. **1994**

Maffezzoli AM, Kenny JM, Nicolais L. *SAMPE Journal*. **1989** ; 25(1):35

Maguire DM. *SAMPE Journal*. **1989** ; 25(1):11

Mantell SC, Springer GS. *36th International SAMPE Symposium*. **1991** ; 36:1763

Mantell SC, Springer GS. *Journal of Composite Materials*. **1992a** ; 26(16):2348

Mantell SC, Wang Q, Springer GS. *Journal of Composite Materials*. **1992b** ; 26(16):2378

Marand H, Prasad A. *Macromolecules*. **1992** ; 25:1731

Marmonier MF, Léger L. *Physical Review Letters*. **1985** ; 55

Mead D. *Journal of Rheology*. **1994** ; 38(6):1797

Medellin-Rodriguez FJ, Phillips PJ. *Polymer Engineering and Science*. **1990** ; 30:860

Moddeman WE, Bowling WC, Tibbitts EE, Whitacker RB. *Polymer Engineering and Science*. **1986** ; 26:1469

Monasse B. *Annales de la Chimie Française*. **1990** ; 15:173

Monasse B. Dynamique moléculaire en sciences des matériaux. Séminaire ENSAM. **2005**

Morgan LB. *Journal of Applied Chemistry*. **1954** ; 4:160

Nakamura K, Watanabe K, Katayama K, Amano T. *Journal of Applied Polymer Science*. **1972** ; 16:1077

Nakamura K, Katayama K, Amano T. *Journal of Applied Polymer Science*. **1973** ; 17:1031

Nam JD, Seferis JC. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*.**1992** ; 30(5):455

Nejhad MNG, Gillespie JW, Cope RD. *Conference on Computer Aided Design in Composite Material Technology*. **1992** ; 3:224

Nejhad MNG. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. **1993** ; 6:130

Nguyen HX, Ishida H. *American Chemical Society, Divison Polymer Chemistry*. **1985** ; 26:273

Olley RH, Bassett DC, Blundell DJ. *Polymer*. **1986** ; 27:344

Oshmyan V, Patlazhan S, Rémond V. *Journal of Materials Science*. **2004** ; 39(11):3577

Ozawa T. *Polymer*. **1971** ; 12:150

Pitchumani R, Don RC, Gillespie JW, Ranganathan S. *Thermal Proceedings of Materials: Thermomechanics, Controls and Composites.* V. Prasad et al. eds., ASME-HTD. **1994a** ; 289:223

Pitchumani R, Ranganathan S, Don RC, Gillespie JW. *Mechanics in Materials Proceeding and Manufacturing*. TJ. Moon and MNG Nejhad eds., ASME-AMD. **1994b** ; 194:71

Pitchumani R, Ranganathen S, Don RC, Gillespie JW, Lamontia MA. *International Journal of Heat Mass Transfer*. **1996** ; 39(9):1883

Plant RH, Ritchie JL. *The Journal of Adhesion*. **2004** ; 80(4):313

Plummer CJG, Kausch HH, Creton C, Kalb F, Léger L. *Macromolecules*. **1998** ; 31:6164

Prager S, Tirrell M. *Journal of Chemical Physics*.**1981** ; 75(10):5194

Prime RB, Seferis JC. *Journal of Polymer Science, Part C : Polymer Letters*.**1986** ; 24:641

Ranganathan S, Advani SG, Lamontia MA. *Journal of Composite Materials*. **1995** ; 29(8):1040

Rault J. *Annales de la Chimie Française*. **1990** ; 15:237

Resk H. Projet de Master de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. **2005**

Rouse PEJ. *Journal of Chemical Physics*. **1953** ; 21(7):1272

Rueda DR, Ania F, Richardson A, Ward IM, Balta Calleja FJ. *Polymer Community*. **1983** ; 24:258

Schnabel W. *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*. **1981**. Macmillan, New York.

Schultz JM. *Polymer Engineering and Science*. **1984** ; 24(10):770

Schwartz MM. *ASM International*. **1994** ; 35:88

Sha Y, Hui CY, Ruina A, Kramer EJ. *Macromolecules*. **1995** ; 28:2450

Silverman EM, Griese RA. *SAMPE Journal*. **1989** ; 25(5):34

Smail R, Carrot C, Guillet J. *Macromolecular Theory and Simulation*. **1996** ; 5:645

Smith GD, Plummer CJG, Bourban PE, Manson JA. *Polymer*. **2001** ; 42:6247

Sonmez FO, Hahn HT. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. **1997a** ; 10:198

Sonmez FO, Hahn HT. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. **1997b** ; 10:381

Steiner KV, Pitchumani R, Bauer BM, Gillespie JW. *Proceedings, 40th International SAMPE Symposium*. **1995** :1550

Talbott MF, Springer GS, Berglund LA. *Journal of Composite Materials*. **1987** ; 21(11):1057

Tassin, JF, Monnerie L. *Macromolecules*. **1988** ; 21:1846

Tobin MC. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*. **1974** ; 12:399

Tobin MC. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*. **1976** ; 14:2253

Tobin MC. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*. **1977** ; 15:2269

Todd SM. *Proceedings of the 22nd International SAMPE Technical Conference*. **1990** ; 22:383

Toso YMP, Ermanni P, Poulikakos D. *Journal of Composite Materials*. **2004** ; 38(2):107

Tsai SW. *Composites Design, Think Composites*. **1987** ; 15

Tumkor S, Turkmen N, Chassapis C, Manoochehri S. *International Communication in Heat and Mass Transfer*. **2001** ; 28(1):49

Turnbull D. *Journal of Chemical Physics*. **1950** ; 18:198

Vautey P. *SAMPE Quarterly*. **1990** ; 21:23

Velisaris CN, Seferis JC. *Polymer Engineering and Science*. **1965** ; A(3):3067

Velisaris CN, Seferis JC. *Proc. SPE Ann. Tech. Conf. (ANTEC)*. **1985** ; 31:401

Velisaris CN, Seferis JC. *Polymer Engineering and Science*. **1986** ; 26(22):1574

Waddon AJ, Hill MJ, Keller A, Blundell DJ. *Journal of Materials Science*. **1987** ; 22(5):1773

Waddon AJ, Keller A, Blundell DJ. *Polymer*. **1992** ; 33(1):27

Wakelyn NT. *Polymer Community*. **1984** ; 25:306

Wakelyn NT. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition*. **1987** ; 25:25

Wang J, Alvarez M, Zhang W, Wu Z, Li Y, Chu B. *Macromolecules*. **1992** ; 25 :6943

Washimaya J, Kramer E, Hui CY. *Macromolecules*. **1993** ; 26:2928

Washimaya J, Kramer E, Creton C, Hui CY. *Macromolecules*. **1994** ; 27:2019

Welp KA, Wool RP, Sajita SK, Pispas S, Mays J. *Macromolecules*. **1998** ; 31:4915

Wilkins DJ, Eisenmann JR. *ASTM STP, Damage in Composite Materials*. **1982** ; 775:168

Williams G, Green S, McAfee J, Heward CM. *FRC90-Proceedings, ImechE*. **1990** :133

Williams J, Kauzlarich J. *The journal of Adhesion*. **2004** ; 80(5):433

Wool RP, O'Connor KM. *Journal of Chemical Physics*. **1981** ; 75:1115

Wool RP, Yuan BL McGarel OJ. *Polymer Engineering and Science.* **1989** *; 29(19):1340*

Wool RP. *Polymer Interfaces*, Hanser Publis. **1995**

Wunderlich B. *Macromolecular Physics*, Vol.2. **1976**. Academic Press, New York

Wunderlich B. *Macromolecular Physics*, Vol.3. **1990**. Academic Press, New York

Xu DB. *Mechanics of Materials*. **1991** ; 11:257l

Xu J, Zhang Z, Xiong X, Zeng H. *Polymer*. **1992** ; 33(20):4432

Xue YQ, Tervoort T, Lemston PJ. *Macromolecules*. **1998** ; 31 :3075

Yang F, Pitchumani R. *Macromolecules*. **2002** ; 35:3213

Yousefpour A, Ghasemi Nejhad MN. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. **2001** ; 14:129

Yvonnet J. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. **2004**

Zanetto JE. Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. **2000**

Zanetto JE, Plummer CJG, Bourban PE, Manson JA. *Polymer Engineering and Science*. **2001** ; 41:890

Zhang H, Wool RP. *Macromolecules*. **1989** ; 22:3018

Zhang Z, Zeng H. *Macromolecular Chemistry*. **1992** ; 193:1745

Zhang Z, Zeng H. *Polymer*. **1993** ; 34(7):1551

Zimm BH. *Journal of Chemical Physics*. **1956** ; 24:269

ANNEXE A

CONCEPTION DU TEST DE CLIVAGE

Introduction

La conception du test de clivage a été réalisée au laboratoire par un élève ingénieur de l'ENSAM, dans le cadre d'un projet de fin d'étude. On trouvera le détail du travail réalisé dans le rapport de Nicolas Cabanel [Cabanel, 2004].

Le test est effectué au travers d'un dispositif spécifique sur la machine de vidéo traction du laboratoire. Cette machine permet en effet d'avoir un système en compression qui se déplace à des vitesses très faibles avec une cinématique parfaitement contrôlée.

Utilisation de la machine de vidéo-traction

Le travail a alors consisté à concevoir un porte-outil adéquat, à adapter le système d'acquisition vidéo et à optimiser une procédure de traitement des images afin de déterminer les valeurs de G_{IC} à partir des mesures d'avancées de fissures a. Le principe de l'essai est schématisé figure A.1.

L'échantillon est fixé par un mors et poussé vers le coin à vitesse constante ; le front de fissure est fixe par rapport à la caméra. Le coin est immobile, il est aligné dans une position perpendiculaire à la longueur de l'échantillon. La vitesse d'avancée est fixée par le déplacement de la traverse de la machine de traction. L'échantillon est éclairé par le dessus et la caméra est reliée à l'ordinateur. La fissure est visualisée sur la tranche de l'échantillon. Les images sont obtenues grâce à la caméra vidéo pilotée par ordinateur.

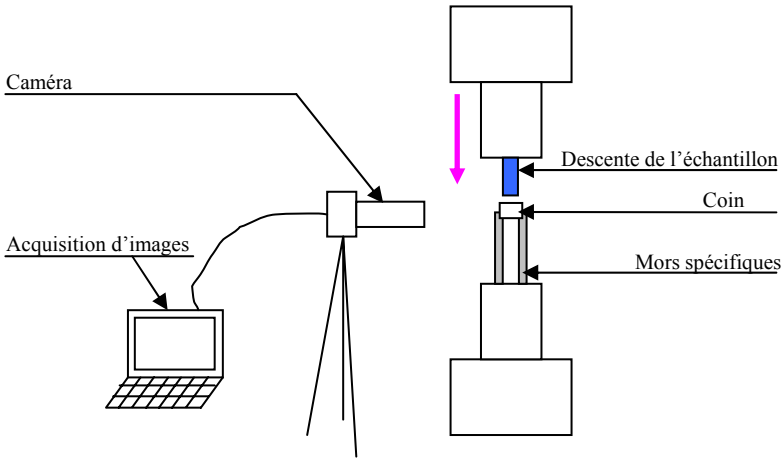


Fig. A.1 : Conception du test de clivage sur la machine de vidéo traction

Une fois que l'utilisation de la machine de vidéo traction est validée, il faut concevoir un porte outil spécifique, adapter l'acquisition vidéo, et normaliser la procédure de traitement des images afin d'en tirer des valeurs de G_{IC}.

Le porte-outil

Le porte outil (figure A.2) a été conçu de façon à maintenir le coin sans gêner la progression de l'éprouvette durant l'essai tout en permettant la visibilité de la fissure.

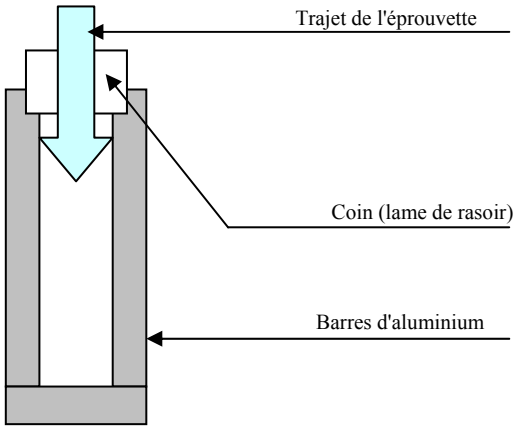


Fig. A.2 : Porte-outil

Acquisition vidéo

Le logiciel *VideoTraction*® présent initialement sur la machine de vidéo traction a subi quelques modifications afin de pouvoir être utilisé simplement pour l'acquisition de photos.

Le réglage de la luminosité et de la netteté de la caméra doit être précis pour que les photos soient facilement analysées. Le but est d'obtenir une image dans laquelle apparaissent la lame, la fissure en entier et une partie de l'éprouvette non fissurée mais sans que le porte-outil apparaisse à l'écran.

Traitement des images et détermination du G_{IC}

Une fois que les photos sont disponibles, il faut les traiter pour déterminer la longueur d'avancée de fissure. Faute de logiciel de traitement d'images très performant pour notre étude, la mesure de la longueur de la fissure s'effectue directement sur les photos. L'échelle de la photo est déterminée précisément grâce à la largeur de l'éprouvette qui est mesurée au pied à coulisse (figure A.3).

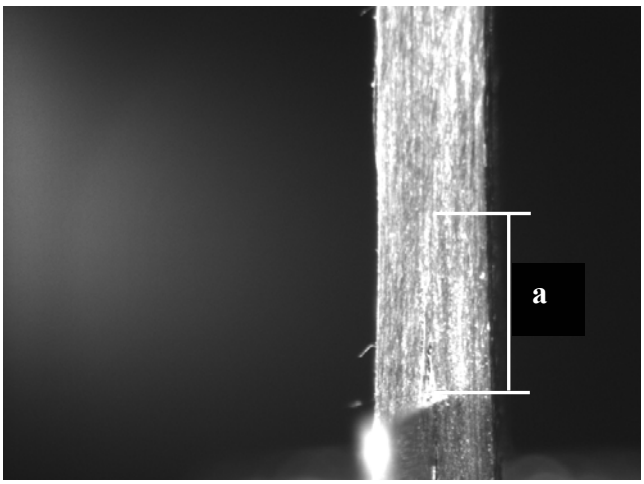


Fig. A.3 : Détermination de la longueur de fissure a

ANNEXE B

IDENTIFICATION DU COEFFICIENT DE CONVECTION AIR/COMPOSITE

Une plaque de 10 couches et de 6 bandes a été fabriquée sous Drapcocot (T°torches = 700°C, v =10 mm/s, les autres paramètres étant standard). Dans cette plaque 6 thermocouples ont été noyés à différentes positions dans l'épaisseur comme le montre la figure B.1.

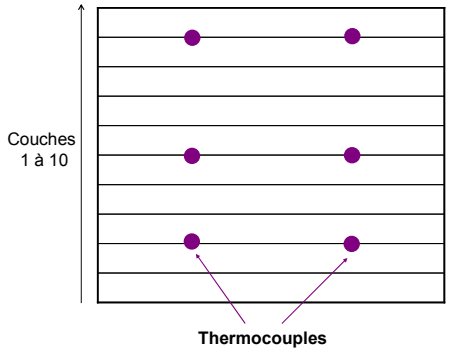


Fig. B.1 : Position des thermocouples introduits dans la plaque

Cette plaque a par la suite été placée dans une étuve avec une température de consigne de 300°C. La plaque reste dans l'étuve le temps nécessaire pour qu'elle atteigne de façon homogène la température de l'étuve. Puis la plaque est soudainement sortie de l'étuve et fixée à un crochet de façon à ce qu'elle refroidisse de façon naturelle dans l'air. Les températures données par les 6 thermocouples sont enregistrées tout au long de cet essai.

Afin d'ajuster le paramètre $h_{air/composite}$ aux résultats expérimentaux, un programme a été écrit sous *Matlab* pour simuler le refroidissement de cette plaque. Comme pour la simulation du procédé, le programme est écrit en 2 dimensions. A nouveau cette hypothèse se justifie par le fait que la conductivité dans le sens des fibres est 10 fois supérieure à celle dans le sens de la largeur du pli. Comme le montre la figure B.2, dans notre simulation, au bord de la plaque des flux de convection sont imposés dans les 4 directions et, dans la plaque, une condition de conduction est imposée. La température initiale imposée est celle de la plaque dans l'étuve.

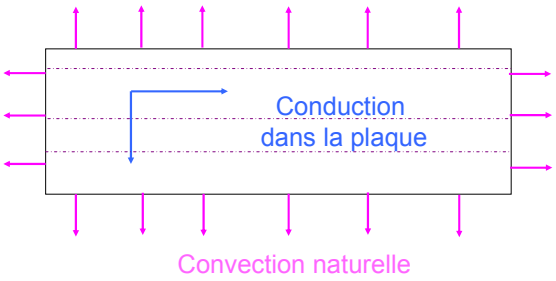
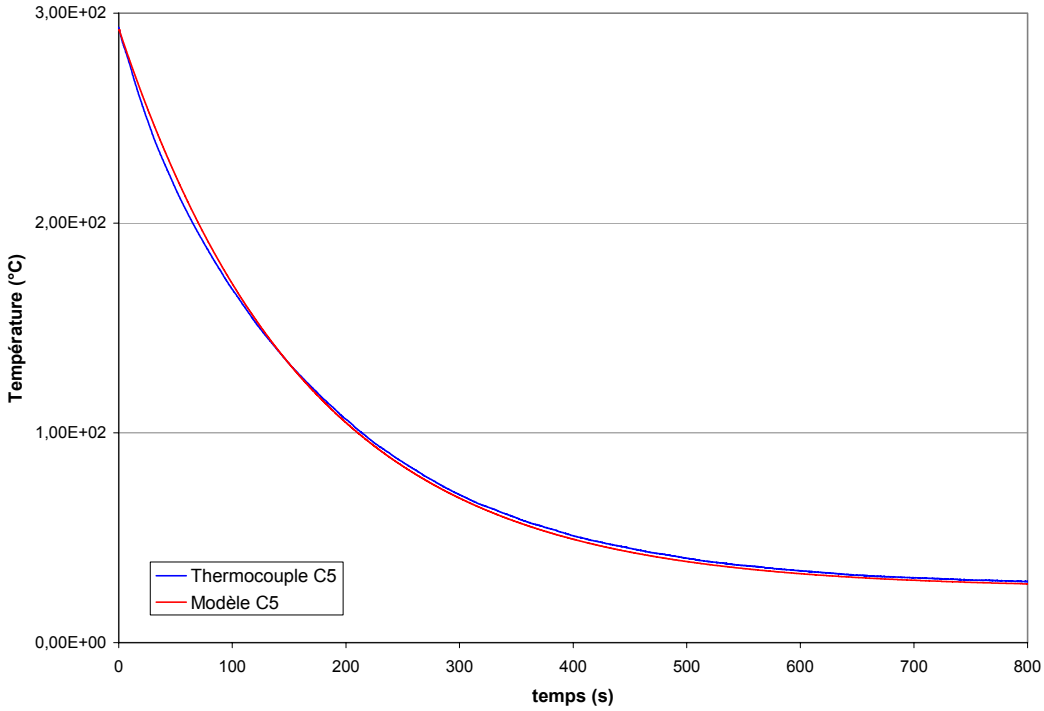
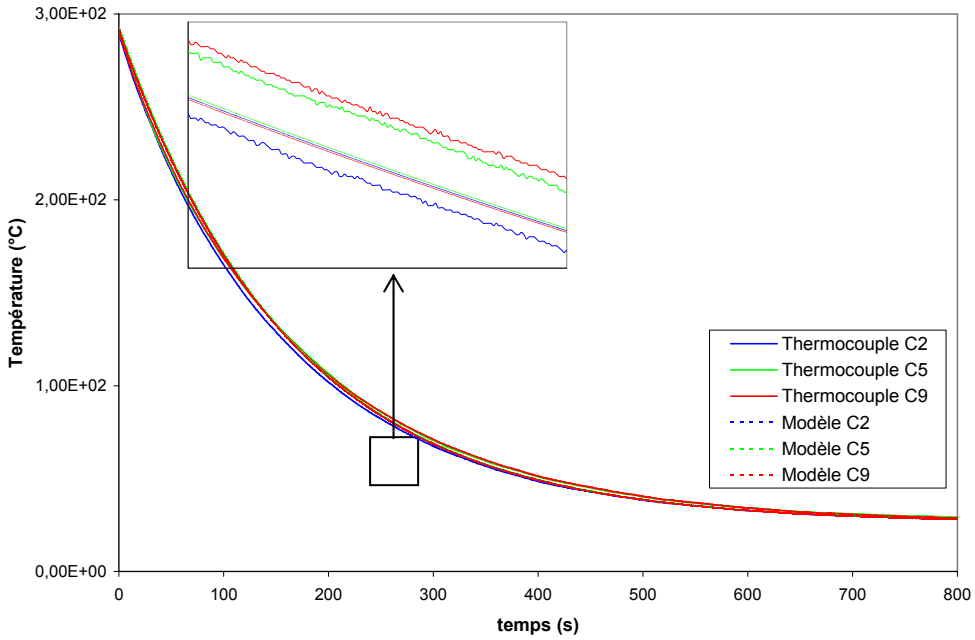


Fig. B.2 : Modélisation du refroidissement de la plaque

Pendant la simulation on enregistrera l'évolution de la température dans les 3 positions de l'épaisseur qui nous intéresse (figure B.1). On peut ainsi comparer les résultats expérimentaux à ceux de la simulation et ajuster le paramètre $h_{air/composite}$ pour que les résultats coïncident. La figure B.3 superpose les courbes expérimentales relatives à l'évolution de la température de 3 thermocouples situés à des positions différentes dans l'épaisseur aux courbes obtenues par le calcul. Ainsi nous avons pu ajuster la valeur du coefficient de convection; nous retiendrons pour la suite $h_{air/composite} = 13\ W.m^{-2}.K^{-1}$.



a : Superposition modèle / expérience, refroidissement à la surface de la couche n°5



b : Superposition modèle/expérience à trois niveaux différents dans l'épaisseur de la plaque

Fig. B.3 : Comparaisons modèle/expérience avec $h_{air/composite}$= 13 $W.m^{-2}.K^{-1}$

ANNEXE C

CONSOLIDATION EN AUTOCLAVE

Dans l'industrie des composites le procédé de consolidation en autoclave est largement utilisé pour la fabrication de plaques à matrice thermoplastique à partir de plis pré-imprégnés. Afin d'obtenir une consolidation optimale en terme d'adhésion interplis, et un taux de cristallinité élevé, les paramètres du cycle (temps, température et pression) doivent être optimisés pour chaque matériau. En ce qui concerne l'APC-2, des études réalisées au Centre de Recherche de EADS il y a plusieurs années ont permis de définir le cycle de consolidation suivant (figure C.1) :

- Montée dynamique en température de 5°C/min
  Puis isotherme pendant 45 min à 400°C
  Puis refroidissement à une vitesse de 8°C/min
- La mise en pression se fait quand la température atteint 250°C en montée ; et la pression est coupée quand la température atteint 100°C en descente.
  L'isotherme de pression entre ces deux instants est de 0,5 MPa (5bars)
- Le vide est maintenu tout au long du cycle
- Il n'y a pas de recuit

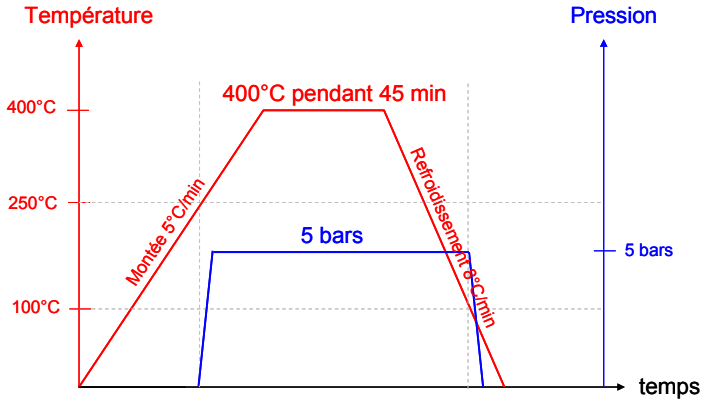


Fig C.1 : Cycle de Consolidation en autoclave de l'APC-2

Notons que pour la fabrication de ces plaques, on veillera à ne pas mettre de contre tôle afin de ne pas empêcher l'évacuation des porosités.

Ces plaques nous servent de référence en terme d'adhésion inter-plis, et nous comparons les plaques fabriquées sous Drapcocot à celles-ci. On considère que l'énergie d'adhésion de ces plaques «de référence» est optimale pour ce matériau : le G_{IC} (ou la grandeur de pelage) est représentatif d'un soudage «parfait» où les propriétés seraient celles du matériau vierge.

MODELISATION DU SOUDAGE EN CONTINU DE COMPOSITES A MATRICE THERMOPLASTIQUE

RESUME: Nos travaux se sont intéressés au soudage de matériaux composites à matrice thermoplastique avec une application au cas particulier du procédé de consolidation en continu « Drapcocot » développé dans l'industrie aéronautique. L'objectif est de comprendre les mécanismes physico-chimiques qui interviennent lors de la consolidation du matériau APC-2 (fibres de carbone/PEEK) afin de pouvoir modéliser puis optimiser le procédé.

Dans cette perspective, l'originalité de l'étude a été de développer une modélisation thermique du procédé à l'échelle de la pièce composite et de mener simultanément une étude approfondie des phénomènes à l'échelle macromoléculaire. La modélisation thermique du procédé en 2D permet de simuler la consolidation d'un pli quels que soient les paramètres du procédé. Le modèle prend en compte les échanges de chaleur par conduction et par convection ainsi que les phénomènes de fusion et de cristallisation du matériau pour lesquels les cinétiques ont été identifiées par des essais d'analyse enthalpique différentielle. En ce qui concerne la dynamique des chaînes macromoléculaires, le temps de reptation, relatif à la diffusion du PEEK au niveau de l'interface, a été approché grâce à des essais rhéologiques. Quand à la dégradation thermique du PEEK, nous avons montré que le mécanisme de dégradation prépondérant est la réticulation du polymère ; la cinétique de réticulation a été modélisée à partir d'essais rhéologiques isothermes de vieillissement

En couplant ces différentes approches, nous sommes désormais capables de prédire l'efficacité de la consolidation en fonction des paramètres du procédé. Dans le diagramme Vitesse de dépose-Température des torches du procédé, les limites imposées par les différents phénomènes physiques antagonistes sont données par des courbes «iso-diffusion» et «iso-dégradation». Ces simulations ont été confrontées aux expériences en terme de tenue mécanique de l'interface soudée. Cette cartographie Temps-Température du soudage en continu nous a permis d'expliquer dans quelle voie l'amélioration du procédé doit se faire pour que la consolidation soit optimale. Le modèle développé peut être étendu à d'autres systèmes de chauffe ou d'autres matériaux.

Mots-clés: composite carbone/PEEK, soudage en continu, diffusion macromoléculaire, dégradation, modélisation thermique

CONTINUOUS WELDING MODELING OF THERMOPLASTIC MATRIX COMPOSITES

ABSTRACT: The automated two placement process developed in the aircraft industry is an emerging technique for manufacturing continuous fiber-reinforced thermoplastic parts. Our objective is to understand the physical mechanisms taking place in the APC-2 (carbon/PEEK) welding phenomenon in order to model and improve the process.

The originality of the study was to develop a process thermal model at a macroscopic scale and simultaneously to deeply study phenomenon at a macromolecular scale. The 2D thermal model enables to simulate the ply consolidation whatever the process parameters. It takes into account heat transfers via conduction and convection plus melting and crystallisation phenomena whose kinetics were determined experimentally. Concerning macromolecular chains dynamics, reptation time relative to chain diffusion at the interface was approached by rheological tests. It has been shown that PEEK thermal degradation mechanism is mainly crosslinking ; the crosslinking kinetics has been followed by ageing rheological tests.

The coupling of these studies enables to predict the consolidation efficiency and to determine a good welding zone in the Time–Temperature process window. These simulations are compared to mechanical tests relative to the welded interface. Hence, we defined limits imposed by antagonist physical phenomena for this in-situ consolidation and understood how to ameliorate the process for a better welding.

Keywords: carbone/PEEK composite, continuous welding, macromolecular diffusion, degradation, thermal modeling