

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	3
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	7
1.1 Soudage par résistance	7
1.1.1 L'élément chauffant	8
1.1.2 Température	9
1.1.3 Pression	11
1.1.4 Courant/tension	11
1.2 Impact de la température et de l'humidité	13
1.2.1 Sur les composites	13
1.2.2 Sur les joints composites	17
1.3 Modèles d'absorption de l'humidité	18
1.4 Impact des cycles thermiques	20
1.4.1 Sur les composites	20
1.4.2 Sur les joints collés	23
1.5 Adhérence entre l'acier inoxydable et la matrice polymère	24
1.5.1 Traitement chimique	24
1.5.2 Micro-/Nano-texturisation de l'acier	25
1.5.3 Traitement au plasma	25
1.5.4 Silanisation	26
1.5.4.1 De l'acier	27
1.5.4.2 Du polymère	32
1.6 Essais mécaniques des joints	33
1.6.1 Cisaillement	33
1.6.2 Double poutre en porte-à-faux	36
1.7 Résumé de la revue de littérature	38
CHAPITRE 2 EFFECTS OF ENVIRONMENTAL CONDITIONS ON THE LAP SHEAR STRENGTH OF RESISTANCE-WELDED CARBON FIBRE/THERMOPLASTIC COMPOSITE JOINTS	41
2.1 Préface	41
2.2 Abstract	42
2.3 Introduction	42
2.4 Methodology	45
2.4.1 Materials	45
2.4.2 Resistance welding process	46
2.4.3 Environmental conditioning	46
2.4.4 Gravimetric measurements	48
2.4.5 Thermomechanical characterization	50

2.4.6	Mechanical tests.....	50
2.4.7	Failure modes characterization	51
2.5	Results.....	51
2.5.1	Moisture uptake	51
2.5.2	Thermomechanical properties.....	53
	2.5.2.1 DSC.....	53
	2.5.2.2 DMTA.....	54
2.5.3	Single lap shear tests.....	56
2.5.4	Failure modes.....	57
2.5.5	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	60
2.6	Discussion.....	63
2.7	Conclusions.....	65

CHAPITRE 3 IMPROVED ADHESION BETWEEN STAINLESS STEEL HEATING ELEMENT AND PPS POLYMER IN RESISTANCE WELDING OF THERMOPLASTIC COMPOSITES..... 67

3.1	Préface.....	67
3.2	Abstract.....	68
3.3	Introduction.....	69
3.3.1	Silane coating.....	70
3.3.2	Coating influencing factors.....	71
3.4	Methodology.....	74
3.4.1	Materials	74
3.4.2	Stainless steel coating process	74
3.4.3	Design of experiment: Taguchi method.....	75
3.4.4	Surface characterization.....	77
	3.4.4.1 Contact angle	77
	3.4.4.2 ATR-FTIR.....	77
	3.4.4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM) & Transmission Electron Microscopy (TEM)	77
3.4.5	Resistance welding of lap shear specimens	78
3.4.6	Manufacturing of double cantilever beam specimens	79
3.4.7	Mechanical tests.....	80
3.5	Results.....	82
3.5.1	Coating characterization	82
	3.5.1.1 Contact angles.....	82
	3.5.1.2 ATR-FTIR.....	84
	3.5.1.3 SEM and TEM observations.....	85
3.5.2	Mechanical behaviour.....	87
	3.5.2.1 Lap shear tests.....	87
	3.5.2.2 Double cantilever beam tests	90
3.5.3	Fractography analysis	92
	3.5.3.1 Fracture surfaces of single lap shear joints	92
	3.5.3.2 Fracture surfaces of DCB specimens.....	93
3.6	Discussion.....	94

3.7	Conclusions.....	97
CHAPITRE 4 INFLUENCE OF FREEZE/THAW CYCLING ON THE MECHANICAL PERFORMANCE OF RESISTANCE WELDED CF/PPS COMPOSITE JOINTS99		
4.1	Préface.....	99
4.2	Abstract.....	100
4.3	Introduction.....	100
4.4	Methodology.....	104
4.4.1	Materials	104
4.4.2	Resistance welding.....	105
4.4.3	Heating element coating	106
4.4.4	Freeze/thaw cycling	106
4.4.5	Single lap shear tests.....	107
4.4.6	Failure mode types.....	109
4.4.7	Cross-section observations.....	110
4.5	Results.....	111
4.5.1	Single lap shear tests.....	111
4.5.2	Failure mode types.....	114
4.5.3	Scanning Electron Microscopy	118
4.5.3.1	Fracture surfaces	118
4.5.3.2	Cross-sections of the welded joints.....	120
4.6	Discussion.....	123
4.7	Conclusions.....	126
CHAPITRE 5 DISCUSSION129		
CONCLUSION..... 133		
RECOMMANDATIONS135		
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....183		

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1-1 Paramètres de conditionnement hygrothermique et leurs effets sur des composites thermoplastiques.....	16
Tableau 1-2 Paramètres de réaction utilisés dans la littérature pour appliquer un revêtement de silane sur un acier inoxydable.....	30
Tableau 1-3 Résistances en cisaillement de joints à simple recouvrement soudés par résistance	35
Tableau 1-4 Résistances en cisaillements de joints à simple recouvrement soudés par induction.....	36
Tableau 1-5 Résistances en cisaillements de joints à simple recouvrement soudés par ultrasons.....	36
Table 2-1 Conditioning and testing temperatures for all samples	47
Table 2-2 Maximum mass uptake (M_m) measured from the gravimetric measurements and calculated by the Origin software with the coefficient of determination (R^2) and the residual sum of squares	52
Table 2-3 Average values of E' , E'' and $\tan \delta$ at 40°C	55
Table 3-1 Stainless steel 304 composition [139].....	74
Table 3-2 Coating influencing factors used for the Taguchi DoE	75
Table 3-3 Taguchi DoE. For each coating parameters, the factor level is specified with T_{ox} the oxidation temperature in °C, t_{ox} the oxidation time in min, C_{silane} the silane concentration in vol%, t_{silane} the silane treatment time in min and C_{acid} the acid concentration in M.....	76
Table 3-4 Statistical data for the significant factors	89
Table 4-1 Conditioning of welded joints before freeze/thaw cycling.....	106

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 Modèle d'un montage de soudage par résistance	7
Figure 1.2 Observation au MEB d'un grillage en acier inoxydable 304 M200.....	9
Figure 1.3 Représentation schématique de l'évolution de la matrice fondue pendant le procédé de soudage.....	10
Figure 1.4 Fenêtre de procédé d'un soudage par résistance	12
Figure 1.5 Représentation schématique de l'effet des changements de températures sur un système fibres/matrice sans adhésion entre les deux matériaux (b et c) et avec une adhésion parfaite (d et e)	21
Figure 1.6 a) Mécanisme d'hydrolyse du silane, b) condensation sur les groupements hydroxyles (-OH) d'une surface inorganique et c) réticulation pour former le réseau de siloxanes.....	27
Figure 1.7 Mécanisme d'interpénétration du silane et de la matrice thermoplastique	28
Figure 1.8 Dimensions des échantillons à simple recouvrement.....	34
Figure 1.9 Dimensions des échantillons DCB a) avec charnière et b) avec blocs.....	37
Figure 2.1 Schematic of the resistance welded joints with a) a side view of the joint and b) a 3D view magnification	46
Figure 2.2 a) Measured mass uptake with respect to time during the specimens conditioning. The symbols represent the experimental data and the lines are Fick law fits b) Magnification of the first 100 days for a better readability of the beginning of the curves	51
Figure 2.3 DSC result of the PPS resin. A magnification of the heating curve between 80°C and 100°C is plotted to determine the T_g with its first derivative	53
Figure 2.4 Results obtained by DMTA for dry composite and composite subjected to conditioning in distilled water at 21°C and 82°C. a) T_g as measured based	

on the E' curve; b) Storage modulus (E'); c) Loss modulus (E''); d) Loss factor ($\tan \delta$)	54
Figure 2.5 LSS of the dry welded joints a) as a function of temperature; b) before and after hygrothermal conditioning	56
Figure 2.6 Observed failure modes after single lap shear tests classified according to ASTM D5573 [121]. LFT = light fibre tearing; COH = cohesive	57
Figure 2.7 Relative importance of each failure mode type, evaluated by dividing the surface area showing one particular failure mode type over the joint total surface area, for joints conditioned at various RH and temperature.	58
Figure 2.8 Fracture surfaces of welded joints after lap shear tests taken using a binocular magnifier for joints tested at controlled temperatures (D21 to D150) and joints hygrothermally conditioned (RH82-21 to IM82-82). The photos represent the two adherends of a same weld	59
Figure 2.9 SEM images of the fracture surfaces of welded joints after lap shear tests at 21°C (D21 – a to c), 90°C (D90 – d to f) and 150°C (D150 – g to i).....	61
Figure 2.10 SEM images of the fracture surfaces of welded joints after lap shear tests for joints conditioned at 90°C and 95%RH (RH90 – a to c), in immersion at 82°C and tested at 21°C (IM82-21 – d to f) and 82°C (IM82-82 – g to i) ..	62
Figure 3.1 Silane hydrolysis mechanism a) and condensation on an inorganic surface with crosslinking at high temperature b). The metal surface represented as a bold line is generally pre-treated by acid and oxidized to increase the hydroxyl groups (-OH) concentration	71
Figure 3.2 Schematic representation (left) and picture (right) of the resistance welding setup.....	78
Figure 3.3 Schematic representation of the DCB test specimens	79
Figure 3.4 Representative Load-displacement curves during DCB tests. The square marks (markers) are the points at which the delamination length reached values $a_1 = 10$ mm and $a_2 = 60$ mm	81
Figure 3.5 Water contact angle on SS304 for various corrosion and oxidation treatments. Acid concentration (C_{acid}) for the corrosion step and oxidation	

temperature (T_{ox}) and time (t_{ox}) are indicated according to the nomenclature described on the graph83

Figure 3.6 IR spectra of cleaned, acid-pickled, oxidized at 500°C for 30 min, and silane-coated SS plates with parameters P and F84

Figure 3.7 FESEM images of the mesh (a), the cross-section of a wire (b) and silane layer on the HE treated with parameters F (c to f). The HE was scraped using a razor blade to reveal the silane layer. E) is a magnification of d). g) to k) are EDX scans of d) for Cr, Si, O, Fe and N, respectively86

Figure 3.8 TEM image of the SS/PPS interface of a joint welded with a mesh coated with parameters F (a). EDX analysis of the TEM image for Cr, Si, S, and O is shown in b), c), d) and e). A superposition of the four EDX spectra is shown in f) to represent the respective location of each component.....87

Figure 3.9 Apparent LSS of welded joints with untreated (UT) HE and with silane coated HE, classified according to the parameters (A to P, see Table 3-3) and the number of optimal significant factors used. The y-axis was cut between 4 and 26 MPa to improve the readability88

Figure 3.10 a) and c): Load-displacement curves during DCB tests for SS plates coated with parameters F and O, respectively. b) and d): Evolution of the delamination length as a function of the hinges vertical displacement for specimens coated using parameters F and O, respectively.....91

Figure 3.11 Fracture surfaces of welded joints after lap shear tests for untreated HE and HE coated with parameters F. The left and right images correspond to the two adherends. SEM magnifications are given below the photos for the untreated HE (a) to d)) and for the HE treated with parameters F (e) to h))92

Figure 3.12 Fracture surfaces of the DCB specimens for untreated steel and steel coated with parameters P, F and O. The composite laminate is shown on the left hand-side and the SS plate on the right hand-side of each picture. F₁ and O₁ specimens (not shown here) have fracture surfaces similar to F₃ and O₃, respectively.....94

Figure 4.1 Schematic of the resistance welding setup with a Scanning Electron Microscopy magnification of the SS mesh.....105

Figure 4.2 Temperature variation and relative humidity during freeze/thaw cycles107

Figure 4.3 Examples of failure modes for broken single lap shear joints: Type A failure mode occurring at the fibre/matrix interface, Type B occurring at the HE/matrix interface with the HE remaining on one adherend and Type C

occurring at the HE/matrix interface with the HE torn off between both adherends. SEM magnifications are given below each failure mode.....109

Figure 4.4 Example of surface area measurements used to calculate the relative importance of the failure modes. The two faces of one broken joint are shown.....110

Figure 4.5 LSS results and mass uptake as a function of the number of temperature cycles for a) UT/Dry; b) UT/Wet; c) Si/Dry and d) Si/Wet joints (See Table 4-1)111

Figure 4.6 Dunnett’s graphs representing the LSS difference between the various groups and the control group along with their confidence intervals. If the intervals do not contain the 0 value, the corresponding mean is considered significantly different from the control mean. The control factors are UT/Dry joints at a) 0 cycles, b) 135 cycles, c) 200 cycles, d) 500 cycles and e) 1000 cycles112

Figure 4.7 Relative importance of failure modes, evaluated by dividing the surface area showing one particular failure mode type over the joint total surface area, as a function of the number of freeze/thaw cycles. a) Dry joints with untreated HE (UT/Dry) b) Wet joints with untreated HE (UT/Wet), c) Dry joints with treated HE (Si/Dry) and d) Wet joints with treated HE (Si/Wet)114

Figure 4.8 Typical fracture surfaces of welded joints after lap shear tests taken using a binocular instrument. Fracture surfaces are shown for joints tested prior to any freeze/thaw cycle (a, c, e and g) and joints tested after 1000 freeze/thaw cycles (b, d, f and h). The pictures represent the two adherends of a same weld.....116

Figure 4.9 SEM images of the fracture surfaces of joints welded with an untreated HE before any freeze/thaw cycles (a and c) and after 1000 cycles (b and d)..118

Figure 4.10 SEM images of the fracture surfaces of joints welded with a Si-treated HE before any freeze/thaw cycles (a and c) and after 1000 cycles (b and d)..119

Figure 4.11 Cross-sections of UT/Dry (a, b and c) and Si/Dry (d, e, f and g) joints before freeze/thaw cycles as observed by SEM. a) the weld line; b) and d) magnifications of one HE wire; c) and e), magnifications of the HE/PPS interface and fibre/PPS interface and f) and g) magnifications of the fibre/PPS interface.....120

Figure 4.12 Cross-section of a UT/Wet joint after 1000 freeze/thaw cycles observed by Scanning Electron Microscopy. a) PPS polymer between a wire and a fibre, b) HE wire, c) HE wire/PPS interface, d) HE wires junction and e)

a HE junction. a) and c) are magnifications of b). e) is a magnification of d).....121

Figure 4.13 Cross-section of a Si/Wet joint after 1000 freeze/thaw cycles observed by Scanning Electron Microscopy. a) HE wire/PPS interface, b) one HE wire, c) PPS located between a HE wire and a fibre, d) a HE junction and e) a HE junction. a) and c) are magnifications of b) and e) is a magnification of d)122

Figure 4.14 Schematic representation of the wire/matrix interaction during thermal cycles with a) the initial state, b) and c) the interactions during cooling and heating when the wire is not bonded to the matrix and d) and e) the interactions when the wire is perfectly bonded to the matrix.....125

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

Sigle	Définition	Traduction
5HS	Five Harness Satin	Rapport d'armure satin de 5
8HS	Eight Harness Satin	Rapport d'armure satin de 8
ABS	Acrylonitrile-Butadiene-Styrene	
AGATE	Advanced General Aviation Transport Experiments	
AITM	l'Airbus Industries Test Method	
α	Seuil de signification	
APTES	Aminopropyltriethoxysilane	
ASTM	American Standard Test Method	
ATR	Attenuated Total Teflectance	Réflectance Totale Atténuée
b	Longueur serrée de l'élément chauffant	
c	Concentration d'humidité	
C	Souplesse	
C _{acide}	Concentration d'acide sulfurique	
CC	Compliance Calibration method	Méthode de calibration de la souplesse
CET	Coefficient d'expansion thermique	
CF	Carbon fibers	Fibres de carbone
C _{silane}	Concentration de silane	
D/D _z	Diffusivité	
D ₁₁	Rigidié à la flexion	

XXIV

DCB	Double cantilever beam	Double éprouvette en porte-à-faux
ΔT	Différence de température	
$D\gamma$	Coefficient de diffusion	
DMTA	Dynamic Mechanical and Thermal Analysis	Analyse thermomécanique dynamique
DSC	Differential scanning calorimetry	Calorimétrie différentielle à balayage
E	Energie	
E'	Module de conservation	
E''	Module de perte	
EC	Elément chauffant	
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Spectroscopie dispersive en énergie
ETD	Elevated Temperature Dry	Température élevée sec
F	Facteur de correction pour échantillons	
	DCB	
\vec{F}	Flux de masse	
FIB	Focused Ion Beam	Sonde ionique focalisée
GF	Glass fibers	Fibres de verre
G_{Ic}	Résistance à la fracture interlaminaire en mode I	
h ou e	Epaisseur de l'échantillon	
HR	Humidité relative	
I	Courant	

ILSS	Interlaminar Shear Strength	Résistance en cisaillement interlaminaire
L ou a	Longueur	
LSS	Lap Shear Strength	Résistance en cisaillement du recouvrement
M	Molaire = mol/L	
MBT	Modified Beam Theory	Théorie de poutre modifiée
MCC	Modified Compliance Calibration method	Méthode de calibration de la souplesse modifiée
MEB	Microscope Electronique à Balayage	
MET	Microscope Electronique à Transmission	
M_{∞}	Gain de masse relative à l'équilibre	
m_{∞}	Nombre de molécules d'eau par unité de volume à saturation	
M_m	Absorption maximale mesurée	
M_t	Gain de masse relative au temps t	
mt	Nombre de molécules d'eau par unité de volume au temps t	
N	Molécules liées par unité de volume devenant mobiles	
P	Puissance/Pression/Charge	

P_d	Puissance par unité de surface	
PEEK	Polyétherétherkétone	
PEI	Polyétherimide	
PEKK	Polyétherkétonekétone	
PET	Polyéthylène téréphtalate	
pH	Potentiel Hydrogène	
PP	Polypropylène	
PPMA	Polyméthacrylate de méthyle	
PPS	Polyphenylene sulfide	Polysulfure de phénylène
PS	Polystyrène	
Q_{11}	Rigidité longitudinale à la flexion	
QI	Quasi-isotrope	
R	Résistance	
SBS	Short beam shear	Cisaillement de poutre courte
SLS	Single lap shear	Cisaillement à simple recouvrement
t	Temps	
t	Coefficient standardisé	
TA	Température ambiante	
t_{acide}	Temps de réaction pour la corrosion à l'acide	
T_g	Température de transition vitreuse	
TGA	Thermogravimetric analysis	Analyse ThermoGravimétrique

T_m/T_f	Température de fusion
T_{mf}	Température de mise en forme
t_{ox}	Temps d'oxydation
T_{ox}	Température d'oxydation
TPU	Thermoplastique Uréthane
T_{silane}	Température de réaction de silanisation
UD	Unidirectionnel
V	Tension
VA	Volcanic Ashes Cendres volcaniques
w ou b	Largeur
β_N	Taux de conversion des molécules en molécules mobiles
γ^d, γ^p	Composantes de l'énergie de surface dispersive et polaire
γ_n	Unité de volume
δ	Déplacement
θ	Angle de contact
σ	Contraintes/erreur standard

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Angle plan

° degré

Force

N newton

kN kilonewton

dyn/cm dyne par centimètre

N.m newton par mètre

N/mm newton par millimètre

Force motrice

J/m² joule par mètre

Fréquence

kHz kilohertz

MHz mégahertz

Pression

kPa kilopascal

MPa mégapascal

GPa gigapascal

Quantité de matière

M molaire

Unité calorifique

°C/min degré Celsius par minute

Unités de vitesse

mm²/s millimètre carré par seconde

mm/min millimètre par minute

Unités de volume

mm³ millimètre cube

μL microlitre

mL millilitre

Unités électriques et magnétiques

V volt

A ampère

W Watt

kW kilowatt

kW/m² kilowatt par mètre carré

W/m² watt par mètre carré

amp Amplitude

Unités géométriques

nm nanomètre

μm micromètre

mm millimètre

Cm centimètre

m mètre

°C degré Celsius

" pouce

°F degré fahrenheit

Unités optiques

Unités de concentration

cm⁻¹ nombre d'onde

vol% pourcent en volume

vitesse angulaire

%HR pourcent d'humidité relative

rad radian

wt% pourcent en masse

g/cm³ gramme par centimètre cube

Unités de masse

g gramme

Unités de temps

s seconde

h heure

INTRODUCTION

L'utilisation des composites dans l'industrie aéronautique permet d'une part de réduire le poids des appareils mais également de fabriquer des pièces plus conséquentes réduisant ainsi les coûts d'assemblage. Bien que les composites thermodurcissables dominent le marché aéronautique, les composites thermoplastiques y trouvent de plus en plus d'applications grâce à leurs avantages communément cités par rapport aux thermodurcissables soit une bonne résistance aux solvants, une bonne résistance à l'impact et une rapidité de mise en œuvre [1,2]. De plus, contrairement aux matrices thermodurcissables qui sont réticulées de façon irréversible, les thermoplastiques peuvent être remis en forme par des procédés thermiques [3]. Les composites thermoplastiques peuvent alors être plus facilement recyclés [4,5] et peuvent être assemblés par soudage. L'assemblage des composites peut être réalisé par un certain nombre de méthodes pouvant être classées en trois catégories présentées Figure 0.1: mécaniques, adhésives et par soudage.

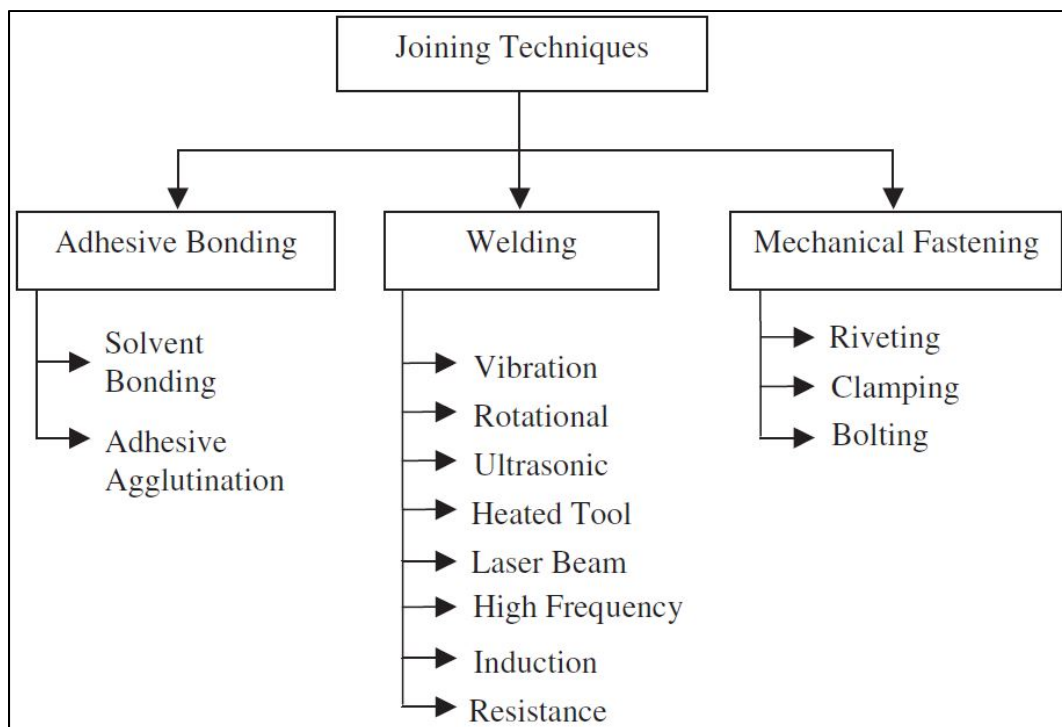


Figure 0.1 Arborescence des différents procédés d'assemblage des composites
Tirée de Yousefpour (2004, p. 305)

Les structures d'un avion sont habituellement assemblées mécaniquement via des rivets ou des boulons. C'est une technique qui a été éprouvée sur les métaux et à ce titre elle a été transférée aux composites. Les composites étant des matériaux non homogènes, ce procédé induit plusieurs problèmes. Lors du perçage, la matrice peut subir une dégradation thermique, des fibres peuvent être arrachées, détachées de la matrice, des fissures peuvent se développer dans le matériau et le stratifié peut être délaminé [6]. Ces joints sont en plus sujets à la corrosion galvanique [7].

Le collage à l'aide d'adhésifs présente quelques avantages dont la légèreté et la bonne répartition de contraintes [2]. Cette méthode souffre cependant de certains désavantages. Le collage par adhésif requiert une préparation de surface minutieuse des adhérents. Le procédé est sensible aux contaminants et aux conditions environnementales dans lesquelles il est fait. Finalement, les joints collés sont difficiles à inspecter par les méthodes d'inspection non destructives et sont sujets aux « weak bonds » ou « kissing bonds ».

La troisième catégorie d'assemblage des composites concerne les liaisons des composites par fusion. En effet, les thermoplastiques utilisés comme matrice ont cette capacité de pouvoir être thermoformés de façon réversible. Ainsi, en augmentant la température au-dessus de leur point de fusion (pour un polymère semi-cristallin) ou leur température de transition vitreuse (pour un polymère amorphe), ils fondent (ou se ramollissent), ce qui fait que leurs chaînes deviennent plus mobiles et peuvent alors se réarranger librement. Si deux polymères dans cet état sont mis en contact et maintenus sous pression, leurs chaînes vont s'entremêler pour créer un joint entre les deux thermoplastiques. Le joint sera consolidé, i.e., soudé, lors du refroidissement [2,8,9]. Parmi les procédés de soudage existants, le soudage par résistance se fait grâce à un élément résistif poreux placé entre les deux adhérents. En appliquant une tension aux bornes de cet élément, il va pouvoir fournir, grâce au courant le traversant, de la chaleur par effet Joule et ainsi faire fondre la matrice polymère du composite. La diffusion de cette matrice au travers de l'élément chauffant (EC) va alors créer un joint entre les deux stratifiés.

Les conditions environnementales comme la température, l'humidité et les cycles de gel/dégel ont des effets généralement néfastes sur les composites. La performance des joints soudés par résistance dans des environnements extrêmes a été peu étudiée, pourtant la rupture de ces derniers lorsque des composites de haute performance sont utilisés se produit généralement entre l'EC en acier et la matrice. De ces observations, il est pensé que les joints de composites thermoplastiques soudés par résistance pourraient être affectés par des facteurs environnementaux et notamment leur interface acier/polymère. L'objectif de cette thèse est alors de caractériser les effets de la température, de l'humidité et des cycles thermiques sur la performance mécanique et les modes de ruptures des joints soudés par résistance et de prévenir la dégradation de l'interface acier/matrice par un revêtement sur l'EC.

Pour répondre à cet objectif, il est tout d'abord fait un état de l'art dans le chapitre 1 concernant le soudage par résistance, les effets de l'environnement sur les composites et les joints et sur les différentes technologies permettant d'améliorer l'adhésion entre un métal et un polymère. Ce chapitre est conclu par un bref résumé où est développé l'intérêt scientifique et technique de cette thèse par rapport à ce qui a déjà été réalisé dans la littérature. Les trois chapitres suivants constituent les articles soumis et/ou publiés dans des journaux scientifiques. Le chapitre 2 présente l'étude des effets des conditions environnementales sur la résistance en cisaillement des joints soudés par résistance. Le chapitre 3 présente l'étude visant à améliorer l'adhésion entre l'EC et la matrice thermoplastique des joints soudés afin d'augmenter leur résistance en cisaillement. Le chapitre 4 présente l'étude des effets des cycles de gel/dégel sur la résistance en cisaillement de joints soudés par résistance avec ou sans adhésion acier/matrice améliorée. Les détails expérimentaux ainsi que les études préliminaires ayant été nécessaires à l'élaboration des études des chapitres 2, 3 et 4 sont présentés en annexes.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Soudage par résistance

La qualité d'un joint soudé par résistance dépend de plusieurs paramètres, notamment ceux liés à l'EC (le type de matériau utilisé, sa géométrie, sa résistivité), à la pression exercée sur le joint pendant le soudage, la température maximale atteinte dans le joint de même que le temps passé à cette température. Un schéma d'un montage de soudage typique est représenté Figure 1.1.

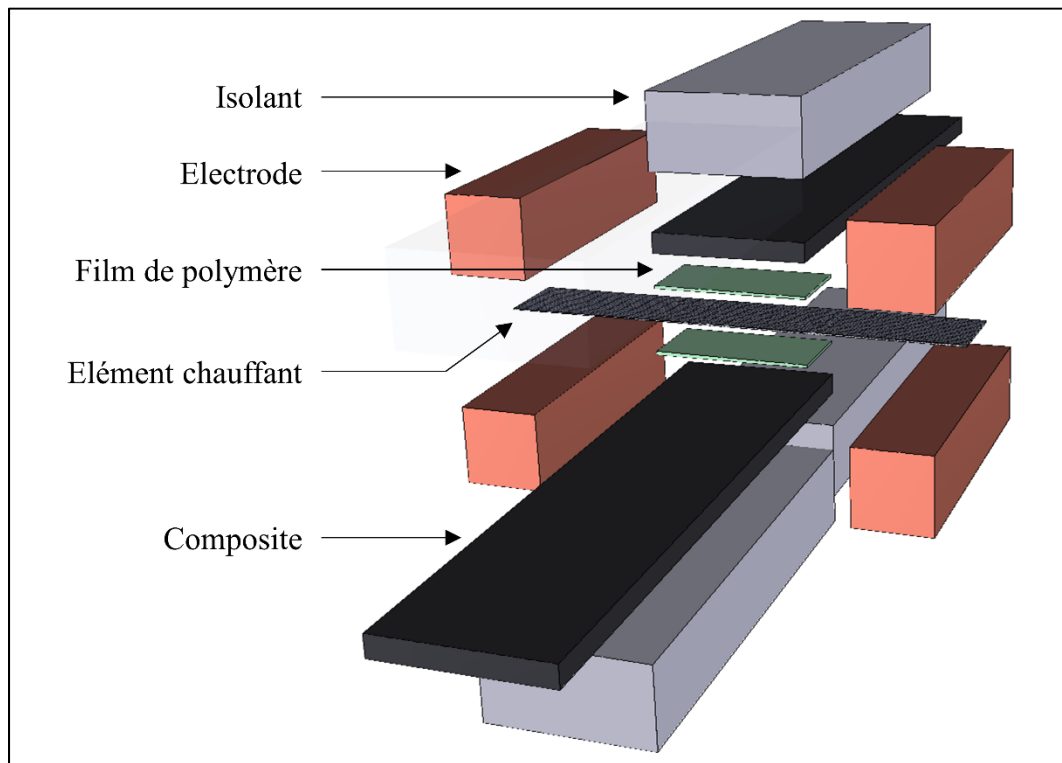


Figure 1.1 Modèle d'un montage de soudage par résistance

Dans cette partie, l'impact de la géométrie de l'EC, de la température et de la pression sur la qualité des joints soudés vont être discutés.

1.1.1 L'élément chauffant

Le rôle de l'élément chauffant est de fournir assez de chaleur à l'interface entre les deux composites à souder pour que leur matrice dépasse leur point de fusion ou leur température de transition vitreuse (T_g). Il peut être constitué théoriquement de n'importe quel matériau résistif et doit être poreux. Dans la littérature, principalement deux sont utilisés pour souder des composites : les fibres de carbone et un maillage en acier inoxydable.

Les fibres de carbone trouvent leur avantage dans leur compatibilité avec le composite si celui-ci est renforcé avec ces dernières. Cet EC peut être de type unidirectionnel ou tissé mais la répartition de chaleur est meilleure avec le tissé [10]. Les fibres de carbone en tant qu'EC sont peu étudiées aujourd'hui [11] car la répartition de chaleur lors du soudage est souvent non homogène et limite la dimension du joint [12,13]. De plus, l'application d'une pression avec les électrodes a tendance à endommager les fibres donnant une connexion électrique de mauvaise qualité [14,15].

Pour ces raisons, un grillage métallique en tant qu'EC est utilisé préférentiellement depuis la dernière décennie par sa résistance à la pression exercée par les électrodes et par la répartition plus homogène de la chaleur dans le joint. Il est aussi moins sensible aux paramètres de soudage et donne donc une meilleure répétabilité du procédé. Avant le soudage, un film de polymère identique à la matrice du composite est ajouté de chaque côté de l'EC. Cela permet d'avoir une soudure riche en résine et de réduire l'emprisonnement d'air entre les mailles de l'EC [16].

La résistance électrique de l'EC métallique est un facteur important, car elle va déterminer la puissance qui va être fournie dans le joint. Elle va varier par rapport à la finesse du maillage, l'écart entre les mailles et la température. Si pour des fibres de carbone l'augmentation de la température va faire baisser leur résistance, l'inverse se produit pour un maillage métallique. La puissance fournie peut alors être calculée suivant (1-1)

$$P = I^2R \quad (1-1)$$

avec I le courant et R la résistance. À courant constant, l'augmentation de la température va faire augmenter la résistance du maillage et donc augmenter la puissance fournie [17].

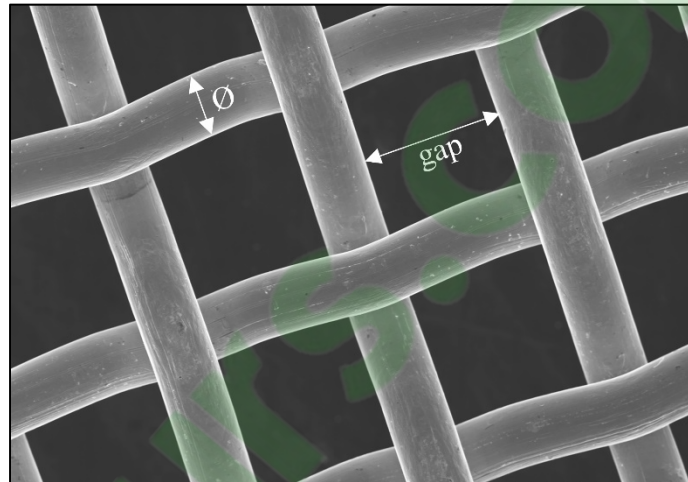


Figure 1.2 Observation au MEB d'un grillage en acier inoxydable 304 M200

Le diamètre des fils du maillage et la distance entre les mailles (gap) ont un fort impact sur la qualité du joint. Il a été mis en avant par Dubé et al. [15] et Warren et al. [17] qu'un fil trop épais ainsi qu'un gap trop grand donnaient un joint de faible qualité avec l'apparition de porosités à l'interface de l'EC avec la matrice. À l'inverse, un maillage trop fin ne permet pas la diffusion de la matrice polymère entre les mailles et engendre donc des microfissures dans le joint [15,17]. Dans la Figure 1.2, la distance entre les fils (gap) est représentée pour un grillage de type M200 (200 fils/pouce). Le gap est de 0,089 mm et le diamètre de fil de 0,041 mm.

1.1.2 Température

L'augmentation de la température par effet Joule grâce à la résistance va permettre comme vu précédemment de ramollir ou fondre la matrice polymère afin de former le joint. La température doit ainsi atteindre la température de fusion ou de transition vitreuse de la résine

sans être trop élevée pour ne pas la dégrader [18,19]. L'énergie fournie augmente avec le temps et donc la température du joint augmente avec le temps.

Il est aussi primordial d'obtenir une température la plus uniforme possible sur toute la surface du joint. Il a été observé à tension constante avec un EC en acier, des différences de température dans le joint, notamment entre le centre et les bords où pénètre l'EC dans le joint [12,15,20,21]. Dans le cas d'un joint de dimension 12,7 mm par 25,4 mm, la fusion de la matrice commence habituellement sur les bords courts du joint avant de se propager vers le centre et finalement terminer par les bords longs comme décrit schématiquement Figure 1.3 [22].

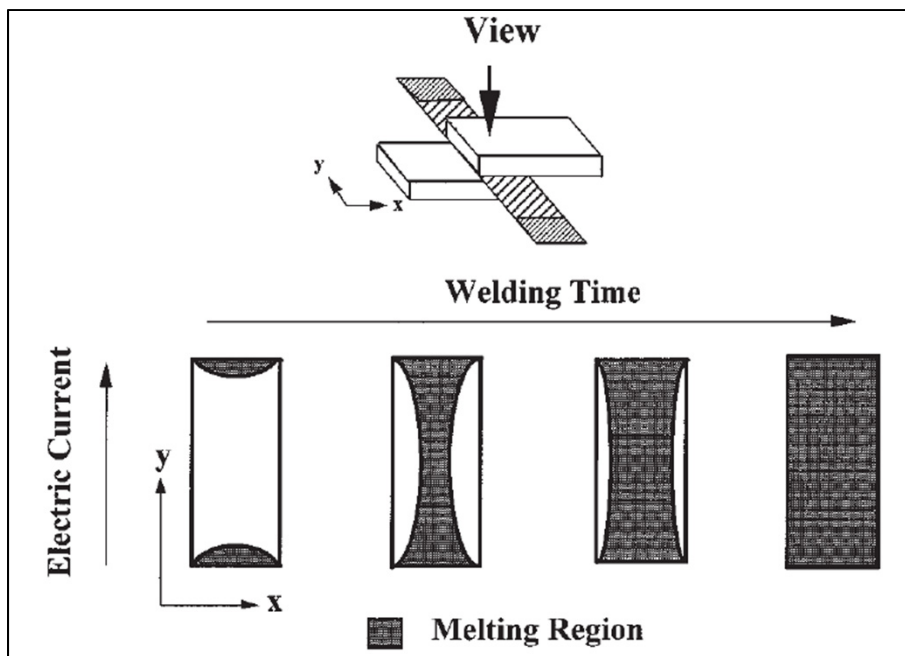


Figure 1.3 Représentation schématique de l'évolution de la matrice fondue pendant le procédé de soudage
Tirée de Hou (1999, p. 44)

Cet effet de bord existe, car la température est supérieure pour un EC à l'air qui va dissiper sa chaleur par convection que dans le joint où elle sera dissipée par conduction plus rapidement. Cela donnera une mauvaise distribution de la température qui sera plus haute sur les bords du joint [23]. Cela a pour conséquences de baisser la viscosité du polymère qui va fluer hors du joint. Une haute température peut de plus engendrer une dégradation du polymère. La

distribution non uniforme de la température peut être limitée en faisant varier la distance entre le joint et les électrodes appliquant le courant [24].

1.1.3 Pression

La pression est un facteur clé pour obtenir un joint de bonne qualité. Celle exercée sur l'EC aux électrodes d'une part et celle sur le joint. Une pression minimale des électrodes doit être appliquée sur un EC en acier afin d'abaisser la résistance de contact [12]. Le grillage en acier ne craint pas de pression trop forte ce qui permet un bon contact et une bonne répétabilité du procédé.

La pression exercée sur le joint pendant le soudage permet d'atteindre le contact intime à l'interface qui sera suivi de la diffusion du polymère. Le temps durant lequel la pression est exercée sur le joint est variable et va dépendre de la puissance appliquée pour le soudage et de la pression. Elle est exercée à partir du moment où le courant est appliqué et jusqu'au moment où la température du joint passera sous T_g après soudure [15].

Une pression trop faible donnera un joint avec une résistance en cisaillement faible causée par la déconsolidation du joint durant de refroidissement et par de l'air non expulsé [17,22]. À l'inverse, une pression trop élevée déforme le joint par un écoulement excessif de la matrice hors du joint modifiant la position des fibres et réduisant l'épaisseur du joint [25].

1.1.4 Courant/tension

La puissance fournie à l'EC et donc au joint est proportionnelle à la résistance de l'EC (R), au courant (I) et à la tension (V) selon (1-2).

$$P = RI^2 = VI \quad (1-2)$$

La puissance passant à travers l'EC est estimée égale à celle fournie par la source d'alimentation [25]. Un courant alternatif ou continu peut être appliqué pour un soudage. À

puissance faible (10 à 75 kW/m²), il y a trop de pertes de chaleur dans l'épaisseur des stratifiés. À haute puissance (> 130 kW/m²) la matrice risque de se détériorer en raison des grands gradients de température. Il faut alors déterminer une gamme de paramètres permettant une soudure de bonne qualité. Bien que cette fenêtre de paramètres soit unique à chaque matériau, elle se traduit par cinq combinaisons possibles représentées Figure 1.4.

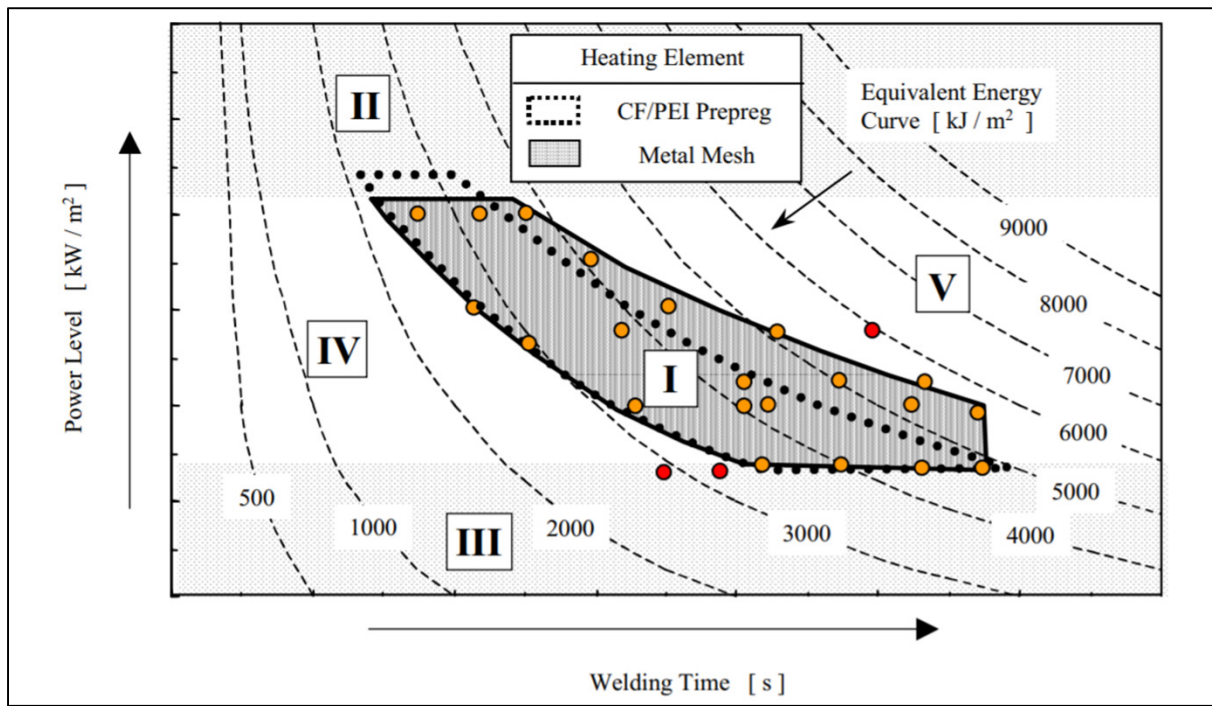


Figure 1.4 Fenêtre de procédé d'un soudage par résistance
Tirée de Hou (2001, p. 8)

La région I représente les combinaisons donnant des joints de bonne qualité. Dans la région II, la puissance est trop élevée et il y a une détérioration de la matrice. Dans la région III, il y a une perte de chaleur trop importante dans le stratifié et le montage de soudage et la soudure n'a pas lieu. Les régions IV et V admettent une bonne puissance mais dans le cas de la région IV le temps est trop court et l'énergie fournie est donc trop faible. Pour la région V le temps est trop long, le fondu n'est plus limité seulement à l'interface entre les stratifiés mais est plus profond. La déformation et la géométrie du joint ne sont alors plus contrôlées [12].

Obtenir le bon ratio temps/puissance peut se faire de différentes façons : en appliquant un courant ou une tension constante, avec une rampe de tension ou par impulsions de tension. Un soudage peut se faire en plusieurs fois. L'avantage de réaliser un soudage en plusieurs étapes est de pouvoir souder de grandes surfaces, cela permet aussi une meilleure uniformité de la température dans le joint. À tension constante, la puissance varie, car la résistance de l'EC varie avec la température (positivement ou négativement selon qu'il est en acier ou en fibres de carbone respectivement).

La rampe de tension ne prend pas forcément sa tension initiale à 0 [15] et la tension augmente jusqu'à la fin du soudage. Pour un même temps et une même température finale, cette méthode nécessite une énergie moins importante par rapport à une tension constante ou un soudage par impulsions. La température est également plus uniforme sur la surface du joint qu'en tension constante. Mais à courant constant la puissance augmente proportionnellement avec la résistance à l'inverse de la tension.

1.2 Impact de la température et de l'humidité

Les composites sont des matériaux sensibles à la température et à l'humidité. La température va avoir un impact sur la matrice et sur l'interface fibres/matrice dépendamment de la stabilité thermique de la matrice et de l'ensimage des fibres. L'impact de l'humidité sur les composites va quant à lui dépendre de l'absorption de la matrice et de l'interface fibres/matrice où l'humidité peut évoluer par capillarité si l'adhésion entre les deux matériaux n'est pas bonne.

1.2.1 Sur les composites

Pour connaître les conditions maximales d'utilisation des composites, il est habituellement étudié l'évolution de leurs propriétés en fonction de la température et de leur absorption en humidité.

L'absorption d'eau d'un composite va dépendre du taux d'humidité relative dans l'air, de la température, de sa matrice et du renfort. Il est observé qu'en conditionnant des composites en

atmosphère humide la diffusivité ainsi que l'absorption d'humidité maximale augmentent avec la température [26–29]. L'absorption se produit dans la matrice mais également à l'interface fibres/matrice. Il a été mesuré par Guermazi et al. [27] et Boukhoulda et al. [26] que dans un environnement humide, les composites à matrice époxy renforcés avec des fibres de verre absorbent plus d'humidité que ceux avec des fibres de carbone. De plus, il a été mesuré par Di Filippo et al. [30] que pour un composite CF/époxy, l'absorption maximale de la matrice seule est inférieure à celle du composite. L'absorption d'humidité par les composites provoque généralement une baisse de T_g associée à une plastification des matrices époxy [27,31,32]. Les autres conséquences peuvent également être une baisse du module transverse [26,32], de flexion [32] et de cisaillement [29]. Il est aussi reporté par Guermazi et al [27] et Mahale et al. [29] une baisse de la résistance en tension et en flexion, et une baisse de la résistance interlaminaire avec l'augmentation de l'absorption d'humidité. Les propriétés en tension axiale sont moins impactées que les modules car dominées par les fibres [27].

La performance des composites thermoplastiques en température dépend de leur T_g . Ils sont censés être utilisés sous la température de transition vitreuse de leur matrice à moins que celle-ci ait un haut taux de cristallinité. Le polysulfure de phénylène (PPS) et le Polyetheretherketone (PEEK) possèdent des T_g de 90°C et 145°C respectivement. Pour les composites CF/PPS et CF/PEEK, les résistances à la flexion et en cisaillement ainsi que les modules de flexion et de cisaillement mesurés par Meyer et al. [33] baissent légèrement entre la température ambiante (TA) et T_g . Une diminution plus importante de ces propriétés est mesurée aux alentours de la T_g de leur matrice. Il peut être noté que pour le CF/PPS, le module de flexion réaugmente à 110°C dû à la cristallisation froide du PPS. L'influence de la T_g est aussi relevée par Wang et al. [34] sur les composites CF/PPS et GF/PPS testés en flexion trois points de 25°C à 200°C. De 25°C à 90°C, les courbes force/déplacement présentent une augmentation linéaire de la force jusqu'à atteindre la charge maximale. De 120°C à 200°C les composites présentent un comportement ductile avec une déflexion plus importante et une partie linéaire plus courte. La baisse la plus importante du module de flexion est située aux alentours de T_g . Ce phénomène est observé aussi bien avec les fibres de carbone qu'avec les fibres de verre. D'après ces études, les performances des composites thermoplastiques semblent donc limitées par leur T_g .

Outre la température, l'humidité a aussi une influence sur les performances des composites thermoplastiques. Dans le Tableau 1-1 sont répertoriés différents conditionnements hygrothermiques sur les composites thermoplastiques. Ces vieillissements sont soit en température et humidité constantes, soit en immersion et température constante. Ces conditionnements sont toujours réalisés à des températures allant jusqu'à 80°C soit une température d'essai standard en aéronautique [35,36]. Les dégradations de propriétés sont dues à l'hydrolyse des chaînes polymères menant à la formation puis à la migration de chaînes à faible poids moléculaire [37]. Ces chaînes induisent une plastification et une hydrophilisation de la matrice, les molécules d'eau et les chaînes à très faible poids moléculaire abaissant les interactions entre les chaînes longues. Ce vieillissement physique se mesure par les modifications de T_g observées.

Tableau 1-1 Paramètres de conditionnement hygrothermique et leurs effets sur des composites thermoplastiques

Composite	Empilement	Conditions	Absorption d'eau	Essai	Conséquences sur la résistance ou les modules
CF/PEEK (5HS) CF/PPS (5HS)	[0/45/0/45] _s	70°C/85%HR (1000h) Essai à 120°C		Tension	σ -9%
CF/PEEK (5HS) CF/PPS (5HS)	[45] ₇				σ -13%
CF/PEI (5HS)	[0/+45/-45/90] _s	80°C/90%HR (1200h)	0,25%	ILSS	σ +6%
CF/PPS (5HS)	[0/90] ₃	80°C/90%HR (1344h)	< 0,10%	Tension	σ +12%
CF/PPS (5HS)	[0] ₆	Immersion 50 ; 70 ; 80°C (1000h)	0,32 à 0,45%	Compression axiale	σ +12,91%
GF/PPS (8HS)		Immersion + NaCl 60°C (1000 h)	0,30%	DMTA	T _g -5°C ; E'-50% E''-39%
CF/PEEK	[0] ₆ [±45/0/90/±45] [±45] ₃	Immersion 80°C (2400 h)	≈ 3%	Tension	σ -28% σ -33% σ -31%

a Vieille B. (2012) Materials and Design [38]

b Batista N.L. (2013) Reinforced Plastics and Composites [39]

c De Faria M.C.M. (2012) Polimeros [40]

d Batista N.L. (2015) Thermoplastic Composite Materials [41]

e De Faria M.C.M. (2011) Reinforced Plastics and Composites [37]

f Kim Y.H. (2013) Advanced Materials Research [42]

σ = résistance ; ILSS = résistance au cisaillement interlaminaire ; DMTA = analyse thermomécanique dynamique ; T_g = température de transition vitreuse ; E' = module de conservation ; E'' = module de perte

Il peut être noté que l'absorption d'eau est généralement faible, entre 0,1 et 0,45% excepté pour le CF/PEEK qui a été conditionné plus longtemps en immersion à 80°C [42]. C'est d'ailleurs dans cette étude que la diminution de propriété (la résistance à la tension) est la plus importante et cela peu importe l'empilement du composite. Les effets du conditionnement en humidité peuvent également augmenter certaines propriétés mécaniques des composites thermoplastiques. L'augmentation de la résistance en cisaillement interlaminaire mesurée par Batista et al. [39] est attribuée aux relaxations de contraintes du stratifié dues à une meilleure accommodation des chaînes polymères et à un impact négligeable sur l'interface fibres/matrice. Une augmentation des propriétés en tension et en compression est également

mesurée par De Faria et al. [40] et Batista et al. [41] pour le composite CF/PPS. Dans l'étude de De Faria et al. [40], cette propriété est dominée par les fibres et l'absorption est très faible. Dans l'étude de Batista et al. [41], l'absorption est plus élevée. De plus le facteur d'amortissement $\tan \delta$ augmente avec la température de vieillissement, de même que la T_g . Ici à plus haute température en immersion, le matériau se rigidifie et ceci est attribué à une réticulation et donc dans ce cas l'eau n'agit pas comme plastifiant. Les essais de compression sont réalisés à TA après vieillissement et désorption de l'humidité. La résistance à la compression augmente confirmant la plus grande rigidité du composite.

Ces études montrent que l'humidité et la température ont une influence synergique sur le composite et en particulier sur le polymère. Selon le composite étudié, les performances peuvent être améliorées ou dégradées car plusieurs phénomènes interviennent dans le vieillissement des composites. Les effets peuvent d'une part être dus à l'humidité dans le composite et d'autre part être le résultat d'une modification irréversible après vieillissement.

1.2.2 Sur les joints composites

Dans les études sur l'évolution des propriétés mécaniques des joints composites therm durcissables collés, les températures d'essai se situent en général entre -40 et 80°C . Les effets des différentes dégradations dues au vieillissement sont principalement liés à la liaison adhésif/composite, la réduction de la résistance du joint étant liée à une baisse de la force de liaison entre le composite et l'adhésif en présence d'humidité [43–46].

Pour les joints de composites thermoplastiques soudés, l'influence de la température pour un composite GF/PPS de -50 à 150°C soudé par résistance a été étudié par Koutras et al. [47]. La résistance en cisaillement (LSS) baisse de -50°C à 50°C avec une baisse de 12% à 50°C comparativement à la TA. Le LSS est ensuite stable jusqu'à 90°C et baisse de 90°C à 150°C pour une baisse de LSS de 35% à 150°C comparé à 20°C . Le mode de rupture à toutes les températures considérées est une rupture fibres/matrice qui apparait entre la soudure et les

fibres du premier pli du stratifié. La baisse de LSS est associée à la dégradation de l'interface fibres/matrice avec l'augmentation de la température.

1.3 Modèles d'absorption de l'humidité

La diffusion à travers les composites est souvent modélisée par la loi de Fick qui décrit la cinétique d'absorption hygroscopique dans un matériau. L'absorption d'eau dépend de la nature physicochimique du matériau, de la température et du taux relatif d'humidité dans l'environnement. La première loi de Fick décrite en (1-3) est couramment utilisée pour les matériaux polymères avec \vec{F} le flux de masse, D la diffusivité dans le matériau et c la concentration d'humidité.

$$\vec{F} = D \cdot \overrightarrow{\text{Grad}} c \quad (1-3)$$

C'est surtout la diffusivité qui va déterminer le flux de matière et dans ce modèle elle est estimée indépendante du taux d'humidité mais hautement dépendante de la température.

Si la pièce étudiée est une plaque, il est souvent considéré uniquement la diffusion dans l'épaisseur de l'échantillon. La diffusivité (ou coefficient de diffusion) est alors liée à la prise en humidité d'un matériau selon le temps d'exposition à un vieillissement hygrothermique. Dans ce modèle à 1 dimension, le gain de masse relative M_t pour un échantillon exposé est exprimé par (1-4) avec M_∞ le gain de masse relatif à l'équilibre, D le coefficient de diffusion, t le temps et h l'épaisseur de l'échantillon [48,49].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{h^2}\right) \quad (1-4)$$

Quand la diffusion est plus lente que la relaxation de la matrice, l'absorption d'humidité est proportionnelle à la racine carrée du temps d'exposition ($n = 0,5$). Si l'inverse se produit, un

front saturé et gonflé avancera dans le polymère et l'absorption sera proportionnelle au temps ($n = 1$).

De manière générale, cette diffusion est approximée par (1-5). Cette solution est utilisée dans le standard ASTM D5229M-14 [50] dans lequel D est calculée par (1-6) d'après les premiers points de mesures de gain de masse et l'absorption maximale (M_m).

$$G(T, t) = M_m \times \left(1 - \exp \left[-7.3 \left(\frac{D_z t}{h^2} \right)^{0.75} \right] \right) \quad (1-5)$$

$$D_z = \pi \left(\frac{h}{4M_m} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (1-6)$$

Dans l'équation (1-6), $\left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2$ est la pente de la courbe d'absorption en fonction de la racine carrée du temps en début de conditionnement.

Des diffusions anormales peuvent être observées (n entre 0,5 et 1) et sont souvent décrites par un double modèle de Fick, dans lequel deux mécanismes différents se produisent simultanément. Ce modèle est généralement utilisé pour des échantillons de faible épaisseur et d'une grande surface, ce qui ne s'applique généralement pas dans le cas des composites étudiés en laboratoire étant donné la taille des échantillons et des chambres environnementales.

Le modèle de Langmuir permet comme le double modèle de Fick de modéliser l'absorption d'humidité dans le cas d'une diffusion anormale (n entre 0,5 et 1). Il a été proposé par Carter et Kibler [51] et suppose qu'il y a deux types de molécules d'eau : les mobiles et les fortement liées au polymère. L'eau mobile occupant les espaces vides n'a pas d'impact sur le changement de volume du polymère tandis que l'eau liée peut former des ponts hydrogènes avec les groupements polaires des polymères, augmentant la taille des ponts hydrogènes entre les chaînes et donc augmentant le volume du matériau. Ce phénomène se nomme plastification [52].

1.4 Impact des cycles thermiques

Les matériaux composites, particulièrement ceux employés dans l'aéronautique vont subir d'importantes variations de température en service. En effet, il est considéré que la température d'un avion commercial descend jusqu'à $-56,4^{\circ}\text{C}$ [53] et que la température au sol selon les conditions peut atteindre 71°C [54]. Les différents composants des matériaux composites n'ayant pas les mêmes coefficients d'expansion thermique (CET), l'effet des variations de température génère des contraintes résiduelles dans le matériau.

1.4.1 Sur les composites

Il a été vu section 1.2 que la température et l'humidité affectaient principalement la matrice polymère des composites et l'interface fibres/matrice. Lors de variations de température, c'est aussi à cette interface que les contraintes résiduelles vont être formées. La Figure 1.5.a montre les contraintes générées pendant la chauffe ou le refroidissement d'un composite typique dans lequel le polymère a un CET supérieur à celui des fibres. En b et c, les deux matériaux sont libres de se déformer indépendamment l'un de l'autre et aucune contrainte n'est générée. Lorsque la fibre et la matrice sont liées (d et e), un refroidissement entraîne une contrainte axiale de tension dans la matrice et une contrainte de compression dans la fibre. Des contraintes radiales en tension seront aussi développées à l'interface fibres/matrice.

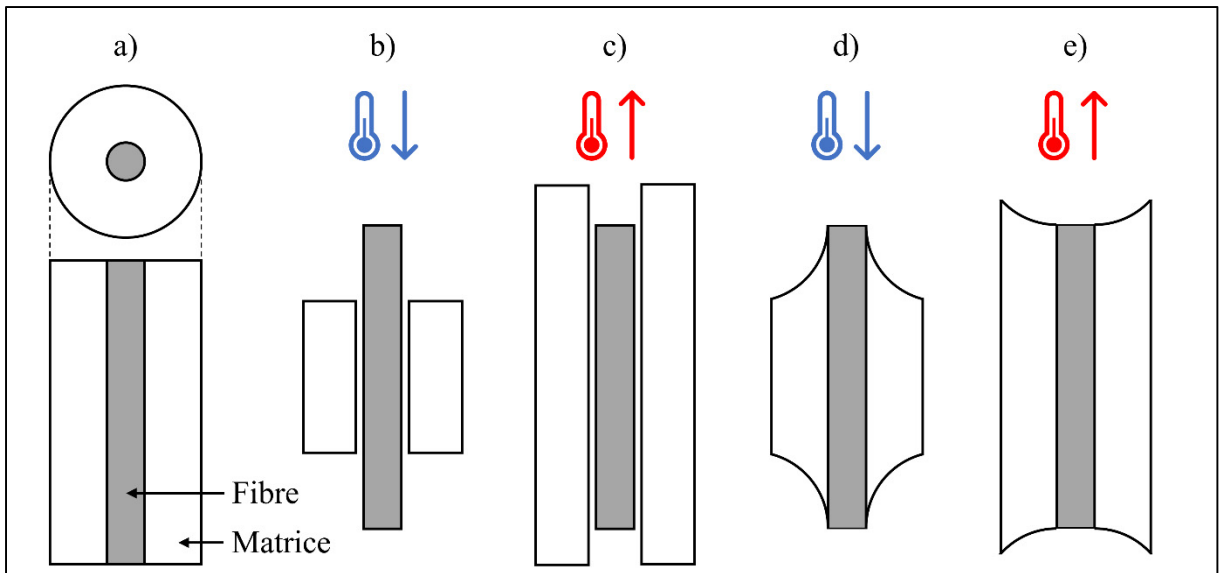


Figure 1.5 Représentation schématique de l'effet des changements de températures sur un système fibres/matrice sans adhésion entre les deux matériaux (b et c) et avec une adhésion parfaite (d et e)

Reproduite et adaptée avec l'autorisation de Yilmaz (2010, p. 329)

Pour les composites thermoplastiques à matrice semi-cristalline, les cycles thermiques doivent être réalisés en dessous de T_g pour étudier la dégradation de l'interface fibres/matrice. D'autres phénomènes interviendraient à des températures supérieures à T_g tels que la cristallisation froide par exemple. Des échantillons de stratifiés CF/PPS unidirectionnels (UD) ou quasi-isotropes (QI) ont été conditionnés en cycles thermiques allant de 21°C à 80°C, 100°C ou 120°C par Cao et al. [55]. Les cycles allant jusqu'à 80°C ont peu affecté le composite, mais à 100°C et 120°C, la cristallinité mesurée par DSC a augmentée de 8,3% et 11,2% respectivement. Il a été mis en relation l'augmentation du module des composites et le taux de cristallinité. Il a également été noté que les modules longitudinaux et transversaux des composites UD augmentaient avec le degré de cristallinité, alors que l'inverse se produisait pour les QI. Ces tendances contradictoires peuvent s'expliquer par l'augmentation du module du polymère qui domine le premier cas, tandis que l'affaiblissement interfacial entre couches de différentes orientations peut régir la réponse pour le QI. Le nombre de cycles de 90 minutes étant seulement de cinq, la baisse de module pour le cycle allant jusqu'à 80°C est faible. Aussi, les dégradations liées aux interfaces fibres/matrice n'ont pas pu être mesurées à des températures plus élevées, car l'augmentation de la cristallinité par cristallisation froide

dominait les variations du module. À l'inverse, dans l'étude de Batista et al. [56] sont étudiés le module d'Young et de cisaillement d'un stratifié CF/PEI de 8 plis 5HS pour un conditionnement jusqu'à 2000 cycles allant de -50°C à 80°C. Les mesures par analyse thermomécanique dynamique (DMTA) n'ont pas montré de différence du module de conservation après conditionnement et les essais en flexion n'ont pas montré de différence de résistance en cisaillement interlaminaire (ILSS) suggérant qu'il n'y a pas eu d'apparition de microfissures dans la matrice ni de dégradation à l'interface fibres/matrice. Cependant une baisse du module de cisaillement de 16,5% a été mesurée. Dans des conditions similaires de -40 à 80°C pour 532 cycles et une humidité relative de 90% aux températures positives, il est mesuré par Arici et al. [57] une baisse de l'énergie de fracture de 28% et une baisse de la rigidité de 24% pour un composite CF/PEI suite à des essais en tension avec échantillon entaillé. Ces baisses de propriétés n'ont pas été mesurées lorsque le composite est renforcé par des fibres de verre et cela est attribué à la plus grande différence de CET entre la matrice et les fibres de carbone comparé aux fibres de verre. Pour les composites à matrice PPS, les différences de propriétés mécaniques après conditionnement sont associées à la dégradation de l'interface fibres/matrice. Pour Messana et al. [58], le conditionnement pendant 1000 heures de -30 à 80°C avec une humidité relative de 10 à 90% fait baisser le module et la résistance à la tension quand le renfort est des fibres de carbone. En compression, le module augmente légèrement mais baisse jusqu'à 16% lorsque le composite est renforcé par des fibres de verre. Sur ces composites, aucun changement n'a été mesuré en DMTA et en infrarouge par réflexion atténuée (ATR) indiquant qu'il n'y a pas eu de plastification ni de modifications chimiques de la matrice. Il en est conclu que les modifications de propriétés sont provoquées par le détachement de la matrice des fibres. Cette conclusion est corroborée par Yilmaz et al. [59] où après des essais de cisaillement en poutre courte « *short beam shear* », une baisse de 17 à 20% de la capacité de charge est mesurée. Après les essais, les surfaces de rupture ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB). Une rupture fragile avec des propagations de fissure entre les plis est observée pour les échantillons non conditionnés, car la charge transférée aux fibres est grande. Après 100 cycles de deux minutes de 0°C à 100°C en immersion dans de l'eau distillée, la résistance interfaciale du composite est plus faible, et des microfissures sont observées mais aucune longue fissure comme obtenue sur les échantillons

non conditionnés. De plus, de la matrice est observée sur les fibres brisées sur l'échantillon avant cycles alors qu'il n'y en a pas après 100 cycles. Cela démontre la dégradation de l'interface fibres/matrice avec les cycles thermiques. La faible adhésion entre ces matériaux fait que les dommages se propagent à l'interface et les fibres glissent dans la matrice. Ce phénomène s'appelle la protrusion de fibres.

1.4.2 Sur les joints collés

L'effet des cycles de gel/dégel sur les joints soudés n'a à la connaissance de l'auteur jamais été étudié. Cependant, l'impact de ces cycles sur des joints collés est bien connu notamment pour les joints acier/composite. Pour des composites époxy à fibres de carbone, il a été mesuré par Agarwal et al. [60] une baisse de résistance des joints collés de 18% à 28% après 40 cycles de -18°C à 38°C pour des adhésifs Sikadur 30 et Sikadur 330 respectivement. Cette baisse de résistance s'est accompagnée d'un changement de mode de rupture passant de cohésif à adhésif pour le Sikadur 330 et d'un délaminage dans le composite à un délaminage partiel avec rupture adhésive pour le Sikadur 30. Les mêmes conclusions sont apportées par Yang et al. [61] pour le Sikadur 30 avec un conditionnement pendant 10 000 heures avec des cycles de 12 heures de -20°C à 20°C. À l'inverse après 250 cycles de -20°C à 20°C, il n'a pas été mesuré par Heshmati et al. [62] de baisse de la résistance de joints doubles pour un adhésif époxy StoBPE Lim 567 que ce soit avec ou sans humidité. Des conclusions différentes sont apportées par McConnell et al. [63] où un seul gel après une saturation en humidité a provoqué une augmentation de la porosité d'un adhésif époxy dicyandiamide compris entre deux composites CF/époxy par rapport aux joints non gelés. Cette plus grande porosité mesurée par une analyse diélectrique a eu comme effet d'augmenter l'absorption maximale d'eau dans le joint. La création de porosité en plus de réduire la résistance de l'adhésif peut également réduire son adhésion au composite [64]. L'impact des cycles est donc fortement dépendant du matériau utilisé et de l'humidité absorbée par celui-ci.

1.5 Adhérence entre l'acier inoxydable et la matrice polymère

Dans le procédé de soudage par résistance, l'adhérence de l'élément chauffant sur la matrice polymère est faible, les deux matériaux étant très différents. L'acier est hydrophile avec une bonne énergie de surface et les thermoplastiques sont le plus souvent hydrophobes. Beaucoup de recherches ont été faites sur l'adhésion entre le métal sous forme de plaque et les thermoplastiques. L'adhésion entre deux matériaux peut alors être classée en deux catégories : l'adhésion mécanique concernant la diffusion du polymère dans les irrégularités de la surface du métal et l'adhésion spécifique. Parmi les liaisons spécifiques, les liaisons physiques concernent les liaisons hydrogène et les liaisons dipôle-dipôle alors que les liaisons chimiques sont les liaisons covalentes et les liaisons thermodynamiques et sont liées à la mouillabilité et la compatibilité de deux matériaux [65]. Il va alors être question ici de discuter des effets des traitements de surface du métal ou du polymère sur leur adhésion et de leur viabilité sur un grillage métallique et dans le procédé de soudage par résistance.

1.5.1 Traitement chimique

Parmi les traitements chimiques, la gravure alcaline et le décapage à l'acide permettent d'oxyder la surface de l'acier sans affecter grandement sa rugosité. Le décapage à l'acide va d'ailleurs donner une couche d'oxydes plus homogène [66]. Cette couche d'oxydes va augmenter la mouillabilité du métal en augmentant la composante polaire de son énergie de surface aussi appelée tension superficielle. Cette force est composée de deux parties, une disperse dépendant des forces de London et une polaire dépendante des interactions dipôle-dipôle. Ces composantes peuvent être mesurées par la méthode d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble [67] en mesurant l'angle de contact entre la surface du solide et des solvants ou polymères sous forme fondus [68].

Il a été réalisé par Ochoa-Putman et al. [69] une série d'expériences visant à augmenter l'adhésion entre le polypropylène (PP) et l'acier en traitant le PP avec un anhydride maléique pour ajouter des groupes carbonyles ($-C=O$) réactifs ce qui a eu pour conséquence d'augmenter l'énergie de surface du polymère et d'augmenter de deux fois la force de la liaison avec l'acier,

le pourcentage de ruptures cohésives est également bien supérieur par rapport au PP non traité où les ruptures sont majoritairement adhésives.

1.5.2 Micro-/Nano-texturisation de l'acier

Les traitements mécaniques du métal visent à changer la structure de sa surface pour augmenter sa rugosité et permettre au polymère fondu de pénétrer cette structure et augmenter l'adhésion. Le grenailage avec un oxyde d'aluminium [68,70] permet d'augmenter la rugosité du métal en créant des fosses de différentes tailles, de $< 1 \mu\text{m}$ à $5 \mu\text{m}$ et de différentes profondeurs allant jusqu'à $20 \mu\text{m}$. Cette méthode a été utilisée par Ramani et al. [70] pour lier le polycarbonate à l'aluminium. Les microcavités sont mieux pénétrées avec une température plus haute. À trop basse température, seules les macrocavités sont pénétrées par le polymère donnant une résistance à la tension plus faible. La micro/nano-texturisation peut également servir à diminuer l'adhésion entre un métal et un thermoplastique en utilisant l'effet « lotus ». Cela permet de démouler des pièces composites sans passer par un agent de démoulage pouvant contaminer le thermoplastique [71]. Mais pour ce qui est de la résistance en cisaillement, la rugosité est de moindre importance selon Mitschang et al. [68] où ce traitement a été comparé avec des décapages chimiques de l'aluminium donnant des rugosités bien plus faibles. Il a été conclu que la rugosité n'affecte pas significativement la résistance en cisaillement et que des interactions physiques ou chimiques entre les deux matériaux sont plus efficaces.

1.5.3 Traitement au plasma

Le plasma est formé de particules (d'ions et d'électrons) chargées. Ces particules sont créées suite à un apport d'énergie conséquent à des molécules qui se désolidarisent alors et sont projetées sur une surface à traiter. On utilise généralement un gaz comme source de matière qui sous forme d'ions va pouvoir soit nettoyer une surface soit l'activer.

L'activation peut être mécanique en créant de la rugosité sur le matériau ou chimique quand les groupements de surface sont modifiés par le plasma. L'activation de surface sert à augmenter l'énergie de surface d'un matériau afin d'augmenter sa mouillabilité et donc son

adhésion à d'autres matières. Elle est faisable sur plusieurs types de matériaux, les métaux comme les polymères, cependant après traitement, la surface activée est très sensible aux particules environnantes et se désactive avec le temps de façon logarithmique [72]. C'est d'autant plus rapide pour les métaux (quelques heures) que pour les plastiques (de quelques jours à quelques mois). De plus, il a été démontré que traiter l'acier par cette méthode n'augmentait que très peu son énergie de surface déjà très haute [73].

Contrairement aux métaux, les thermoplastiques sont bien souvent hydrophobes compte tenu de leur faible énergie de surface mais ils peuvent être facilement traités par plasma. Plusieurs paramètres vont avoir une influence sur la qualité du traitement : la pression, le gaz, le temps, le flux et la puissance [74], le but étant d'avoir la plus grande énergie de surface possible mais aussi d'obtenir un procédé rapide et peu coûteux [75]. La rapidité de cette technique peut être améliorée en augmentant la concentration d'oxygène dans le gaz utilisé [72]. Cependant la concentration d'oxygène est limitée pour ne pas obtenir un gaz qui deviendrait inflammable. Bien que ces traitements soient souvent faits à basse pression (quelques centaines de Pa), il est possible de les effectuer à pression atmosphérique rendant le procédé plus simple pour le réaliser sur de grandes surfaces [76].

Pour ce qui est des métaux, le traitement au plasma induit une oxydation de surface rapide et efficace. À haute puissance, il permet de modifier plus profondément la rugosité du métal. Ces différences physico-chimiques de surface ont un impact sur l'activité de surface mesurée par angle de contact. Cet angle est en général très faible après traitement au plasma [77]. Il est aussi montré que l'énergie de surface a tendance à diminuer avec le temps dû aux contaminants présents dans la chambre plasma, la surface étant très réactive aux espèces carbonées.

1.5.4 Silanisation

Pour améliorer l'adhésion entre un matériau inorganique et un polymère, les silanes ont souvent été utilisés. Un silane est une molécule organique possédant la formule suivante : $Y - (CH_2)_n - Si(OR)_3$, avec $-Y$ un groupe organofonctionnel comme une amine, un époxy ou un thiol par exemple, $-OR$ un groupe alkoxy hydrolysable et $-(CH_2)_n$ une chaîne carbonée de

longueur variable. Les silanes peuvent réagir à la fois avec des matériaux inorganiques et avec des polymères. Les liaisons effectuées avec ces matériaux peuvent être de nature covalente, faible ou encore être des liaisons par interdiffusion des molécules de silane dans le polymère. Les silanes sont alors compatibles avec beaucoup de matériaux très différents.

1.5.4.1 De l'acier

Les silanes réagissent avec des substrats comme les métaux, le verre ou n'importe quelle surface possédant des groupements hydroxyles -OH.

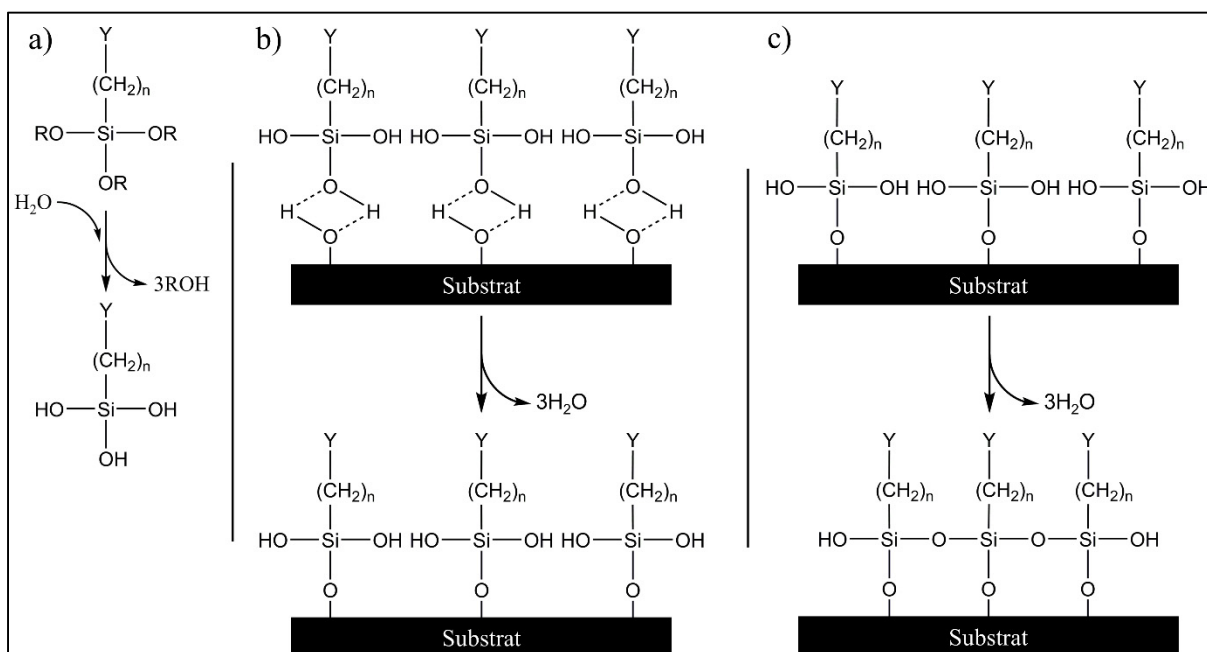


Figure 1.6 a) Mécanisme d'hydrolyse du silane, b) condensation sur les groupements hydroxyles (-OH) d'une surface inorganique et c) réticulation pour former le réseau de siloxanes

Pour ce faire, les molécules de silanes doivent être hydrolysées, c'est-à-dire que les groupements alkoxy vont réagir avec l'eau, et par hydrolyse devenir des groupements hydroxyles comme décrits Figure 1.6.a. Cette hydrolyse est réalisée dans un solvant contenant de l'eau ou un acide permettant la réaction. Par la suite, le silane va se lier temporairement avec les hydroxyles de surface par liaisons hydrogène puis par condensation être lié par une

liaison covalente au substrat (Figure 1.6.b). Finalement le réseau siloxane se crée par condensation des molécules de silane les unes avec les autres (Figure 1.6.c). Ces deux dernières réactions peuvent se faire à la suite ou en même temps selon les conditions [78]. Les silanes réagissent généralement avec les polymères thermodurcissables en créant des liaisons covalentes avec ces derniers à condition de sélectionner le bon groupement terminal $-Y$ réagissant avec les groupes réactifs du polymère.

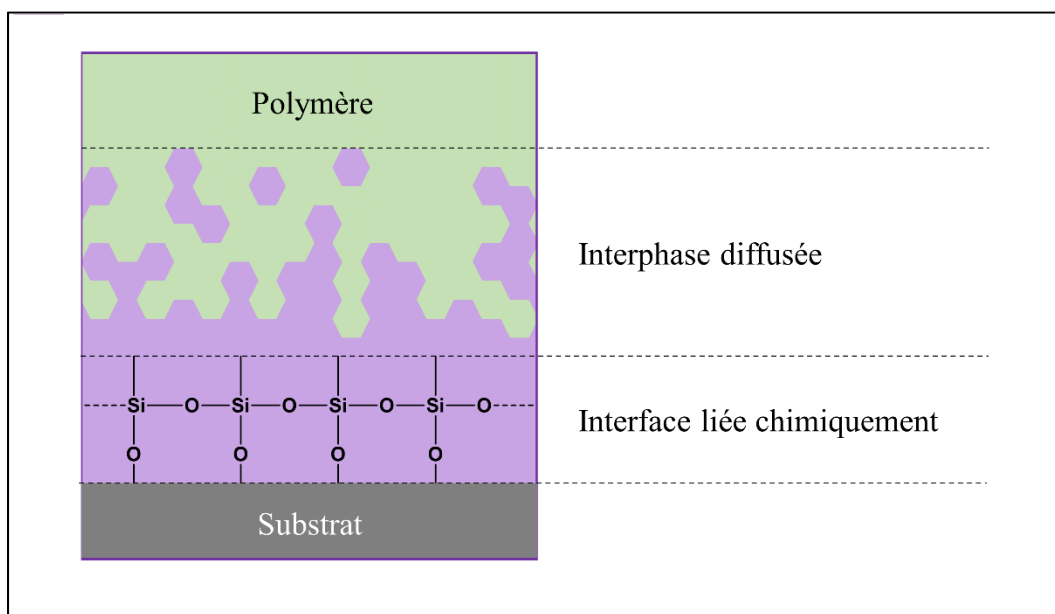


Figure 1.7 Mécanisme d'interpénétration du silane et de la matrice thermoplastique
Inspiré de Dow Corning (2005, p. 10)

Un des avantages des thermoplastiques est leur haute résistance chimique, car ce sont des matériaux peu réactifs. Mais c'est alors plus difficile d'obtenir une adhésion forte avec un substrat par l'intermédiaire d'un silane. Il n'est pas créé de liaisons covalentes avec le polymère mais une interdiffusion des chaînes de silane et des chaînes du thermoplastique créant ainsi une interphase comme décrit Figure 1.7 [79].

C'est alors primordial de bien choisir le silane en fonction du polymère utilisé, car si ceux-ci ne sont pas compatibles il n'y aura pas d'interdiffusion et donc pas d'amélioration de l'adhésion grâce au silane. Pour chaque ensemble substrat/silane/polymère, des paramètres de

réaction uniques doivent être déterminés. Un récapitulatif des différents paramètres de réaction utilisés dans la littérature est donné Tableau 1-2. Durant la première étape, l'hydrolyse, il est généralement utilisé deux solvants, l'eau qui permet l'hydrolyse [80] et l'éthanol dans lequel les silanes se dissolvent mieux [81]. Un mélange des deux peut également être utilisé [82] ou d'autres alcools comme l'isopropanol ou l'isobutanol [83]. Elle est généralement faite à TA pour des temps allant d'une minute [82] à une heure [84]. La vitesse d'hydrolyse va dépendre du solvant mais également du pH, car en ajoutant de l'acide, l'hydrolyse va être plus rapide sachant que les groupements alkoxy du silane s'hydrolysent plus vite quand ils sont constitués de groupement méthylène qu'éthylène [82]. Un compromis doit donc être trouvé pour obtenir une hydrolyse rapide sans que la solution précipite par la création d'oligomères de siloxanes. La réaction de condensation initiée par les liaisons hydrogène avec le substrat est également réalisée avec des durées différentes d'une minute [82] jusqu'à 100 minutes [80]. Cependant, La concentration de groupes NH_2 spécifiques de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) a été mesurée par Foerster et al. [81] par microscopie fluorescente et il apparaît que la concentration est plus importante avec un temps de réaction de 60 minutes par rapport à 15 minutes. La vitesse de réaction va aussi dépendre de la température, même si généralement réalisée à TA, la condensation semble selon [81] plus efficace à une température de 60°C . À 120°C , le taux de greffage des silanes sur la surface est plus faible et cela est attribué à la perte de groupes amino due à la présence de liaisons silanes non covalentes et à leur évaporation ou à la catalyse de l'oxydation d'amine entraînant la perte de molécules contenant de l'azote. La concentration du silane dans le solvant est comprise généralement entre 0,1% [80] et 5% [85]. De cette concentration va dépendre l'épaisseur de la couche de silane mesurée par Hoikkanen et al. [80] entre 10 nm avec une concentration de 0,1% et 150 nm avec 0,5% obtenant une adhésion entre l'acier et un thermoplastique uréthane (TPU) supérieure avec une plus grande épaisseur. Il apparaît également que le rinçage du substrat diminue cette épaisseur à 10 nm. L'interaction entre le silane et le substrat étant réversible tant que la réaction de condensation n'a pas eu lieu, il est possible que ces molécules soient éliminées pendant le rinçage en plus de celles qui sont en excès.

Le rôle du pH et son effet sur le silane et sa réaction avec le substrat ne font pas l'unanimité. Plusieurs auteurs obtiennent de meilleurs résultats avec un pH basique (qui est le pH naturel d'une solution de silane) [81,84,86] tandis que d'autres préconisent un pH acide [78,83]. Une très faible quantité d'acide acétique peut également être utilisée en tant que catalyseur de réaction [85]. Le pH doit également être sélectionné selon le substrat, car l'interaction acide-base entre le substrat définie par son point isoélectrique et le solvant définie par son pH doit aussi être prise en compte. Si le pH est inférieur au point isoélectrique, l'oxyde métallique est positivement chargé par absorption des protons de la solution et s'il est supérieur, il est négativement chargé dû à l'ionisation de la surface. Pour le zinc par exemple, le pH optimal pour le revêtement silane est situé entre 6 et 9 où l'adsorption du silane se fait par les silanols (Si-OH). À l'inverse au pH naturel du silane (pH10,4), l'adsorption se fait par l'amine (-NH₂). Il est aussi indiqué par Bouchet et al. [87] que l'utilisation d'un pH basique permet de dissoudre la couche d'oxyde des métaux qui va ainsi se diffuser dans la couche de silane formant des complexes organométalliques. Pour que la réticulation soit complète et éviter que les molécules de silane se détachent si elles n'ont pas de liaison covalente avec la surface, le revêtement est conditionné à des températures allant de 60°C à 110°C pour un temps variant de 10 minutes [86] à 12 heures [85]. Cette étape peut également être réalisée à TA mais le conditionnement sera dans ce cas plus long.

Tableau 1-2 Paramètres de réaction utilisés dans la littérature pour appliquer un revêtement de silane sur un acier inoxydable

Étape	Paramètres de réaction	
Hydrolyse	Solvant	Eau et/ou éthanol
	Temps	1 minute à 1 heure
Silanisation	Temps	1 à 100 minutes
	Température	21 à 60°C
	Concentration de silane	0,1 à 5%
	pH	Acide ou basique
Réticulation	Température	21 à 110°C
	Temps	10 minutes à 12 heures
Décapage	Réactif	Acide (H ₂ SO ₄) ou basique (NaOH)
Oxydation	Temps	5 à 300 minutes

Il a été précisé que les molécules de silane réagissent avec les groupements hydroxyles à la surface du substrat. Pour l'acier inoxydable, les groupements hydroxyles sont portés par les oxydes de fer (Fe_2O_3) et de chrome (Cr_2O_3) qui se trouvent naturellement à leur surface. Malheureusement, la couche d'oxyde protectrice de ces alliages est généralement couverte par une couche d'impuretés d'origine organique [88]. Avant d'appliquer le silane il est alors nécessaire de retirer cette couche et de réoxyder la surface. Ces couches sont retirées habituellement par polissage, cela permet également d'obtenir une surface lisse. De plus, une faible rugosité de surface permet aux silanes de s'orienter perpendiculairement à la surface et ainsi d'obtenir un réseau siloxane ordonné [89]. L'acier peut également être nettoyé par des solutions basiques de NaOH [84] ou acides [66]. Cette solution permet de retirer les couches désirées sans avoir recours au polissage qui ne peut pas être réalisé sur toutes les géométries. L'impact de la corrosion avec l'acide sulfurique H_2SO_4 a été étudié par Hermas et al. [90] et la corrosion a permis de dissoudre la couche d'oxydes à partir de 0,2 M d'acide et une température de 60°C était plus efficace que la température ambiante. L'oxydation doit ensuite être réalisée à haute température, dans les études de Hoikkanen et Honkanen [80,89,91,92] cette température est de 350°C et l'effet du temps d'oxydation est étudié sur l'acier 304. De 5 à 25 minutes, les oxydes se forment de manière disparate sur la surface de l'acier en petits îlots. À 100 minutes, la couche d'oxydes devient homogène faisant 20 nm d'épaisseur [80]. À 100 minutes d'oxydation, le silane se dépose uniformément, à 300 minutes, l'épaisseur du silane est variable. Les essais de pelage entre l'acier et un TPU ont montré que l'oxydation pendant 5 minutes donnait les meilleurs résultats suivis de 100 et 300 minutes. Les trois sont supérieurs à l'acier non oxydé. Sans oxydation, la rupture est adhésive et devient cohésive avec l'oxydation [89]. Après polissage et oxydation de 100 minutes, la couche d'oxyde est plus épaisse que sur l'acier brut mais contient plus d'oxydes de fer que d'oxydes de chrome. Le taux de carbone mesuré est réduit de 59 à 17%. Les impuretés restantes sont probablement originaires de l'atmosphère pendant l'oxydation. Une bonne concentration d'hydroxyles est mesurée en surface, elle est donc réactive au silane [91].

L'amélioration de l'adhésion entre un métal et un polymère, même thermoplastique, est donc bien connue et les procédés précédemment cités peuvent être appliqués à l'EC des joints

soudés. L'impossibilité d'utiliser le polissage pour l'activer est palliée par l'existence d'autres procédés de corrosion acides ou basiques. Il a de plus été démontré que le silane permet effectivement une amélioration de l'adhésion acier/polymère à condition d'activer l'acier. Ce procédé peut alors être utilisé pour des joints soudés à condition que le soudage ne dégrade pas le revêtement. En effet, le soudage nécessite de monter à de hautes températures et le revêtement ne devra pas être dégradé pour qu'il soit effectif.

1.5.4.2 Du polymère

Il est plus difficile de promouvoir la silanisation sur un thermoplastique comparativement à un thermodurcissable [79]. Il est cependant possible de modifier le squelette carboné de certaines chaînes polymères pour les rendre réactives à la partie organo-fonctionnelle des groupements silanes. Cela a notamment été réalisé sur le PPS en greffant des groupements carbonyles réactifs sur les phényles du PPS [93]. Des réactions similaires ont déjà été réalisées en greffant des groupements silanes à du polyéthylène en utilisant un peroxyde comme initiateur de réaction [94]. Dans cette réaction, les groupes carbonyles sont tout d'abord greffés sur les phényles du PPS par une réaction de Friedel-Crafts. Ensuite, les groupements amines de l'APTES réagissent avec les carbonyles par imidisation. Les groupements Si-O-Si sont formés par l'hydrolyse suivie de la réticulation des alkoxy-silanes par liaison chimique à la chaîne polymère du PPS.

L'adhérence entre le PPS et des cendres volcaniques (VA) modifiées avec un aminosilane a été étudié par Kutluk et al. [95]. Le composite VA/PPS est préparé par mélange en phase liquide (fusion). Les cendres sont mélangées avec du 3-APTS dans de l'eau distillée. Le couplage au silane n'a pas d'effet sur la température de fusion du PPS et ne change pas la taille des lamelles ni celle des sphérulites. Après le couplage au silane, une bonne adhésion est obtenue entre les cendres et la matrice PPS. Cette amélioration d'adhésion sans traitement préalable du PPS est également observée chez Nguyen et Berg [83] émettant l'hypothèse que le mécanisme d'adhésion est lié à la pénétration des groupements silanes dans les chaînes polymères créant un verrouillage moléculaire.

1.6 Essais mécaniques des joints

Les deux principales méthodes de caractérisation mécanique pour des joints sont l'essai de cisaillement à simple recouvrement [*single lap shear* (SLS)] et la double poutre en porte-à-faux [*double cantilever beam* (DCB)]. Les méthodes étudiées se basent sur les *American Standard Test Methods* (ASTM) normalisant ainsi les essais mécaniques en instaurant des dimensions d'échantillons.

1.6.1 Cisaillement

L'essai de cisaillement à simple recouvrement utilise un échantillon dont la géométrie est montrée à la Figure 1.8. On détermine la résistance apparente du joint en cisaillement par l'équation (1-7) où la force de tension maximale obtenue pendant l'essai F est divisée par la surface du joint S .

$$LSS = \frac{F}{S} \quad (1-7)$$

C'est une résistance « apparente » car l'état de contraintes dans le joint comporte des concentrations de contraintes importantes aux bords ainsi que des contraintes de pelage hors plan. Afin de réduire l'excentricité du chemin de charges, des échantillons à recouvrement double sont parfois employés. Cet essai est très utilisé pour comparer la résistance de divers adhésifs ou encore pour caractériser des joints soudés [12,14,15,24,43,96]. Quelques normes ASTM existent afin de guider le choix des dimensions des échantillons.

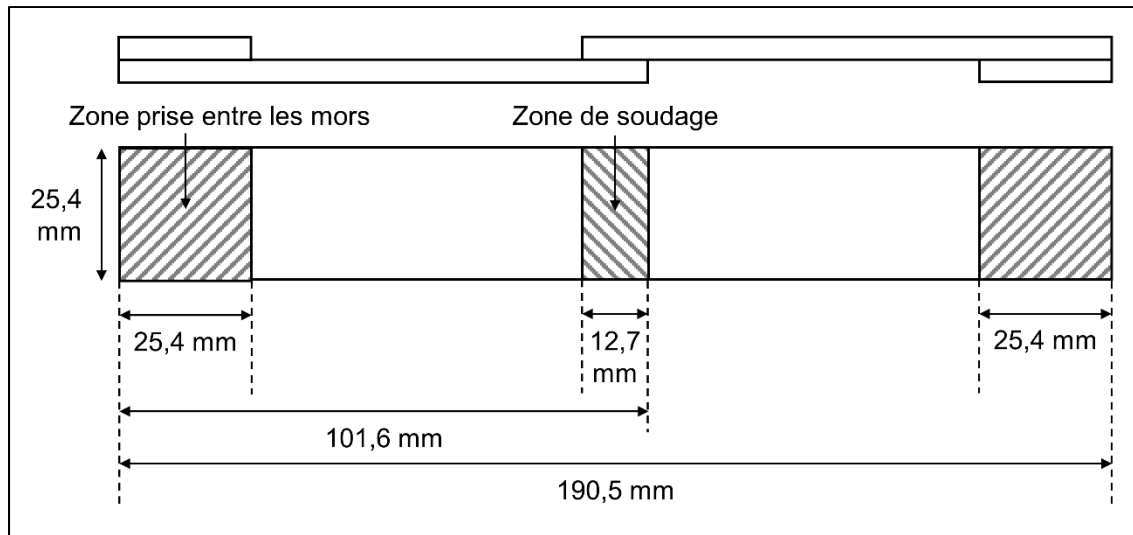


Figure 1.8 Dimensions des échantillons à simple recouvrement

Les Tableau 1-3, Tableau 1-4 et Tableau 1-5 présentent les résistances apparentes en cisaillement obtenues dans la littérature pour des essais à simple recouvrement pour des soudages par résistance, induction et vibrations ultrasoniques respectivement. Les plus hautes résistances en cisaillement obtenues sont de 49,0 MPa pour un composite APC-2/AS4 avec un empilement unidirectionnel par résistance, 37,7 MPa pour un CF/PEI tissé 5HS par soudage ultrasonique et de 32,5 MPa pour un CF/PPS avec un empilement quasi-isotrope par résistance. Pour les soudages par résistance, elles ont été obtenues avec un grillage en acier comme élément chauffant.

Tableau 1-3 Résistances en cisaillement de joints à simple recouvrement soudés par résistance

Auteur	Composite	EC	Puissance/ Tension/ Courant	Temps de soudage (s)	Pression de soudage (MPa)	LSS (MPa)
De Souza S. [18]	CF/PPS ; 5HS [0/90] _{5S}	M200	33,5 A	175	0,7	17,1
Villegas I.F. [97]	CF/PPS ; 50/50 Tissage sergé 8 plis		2V + 0,27 V/min	60	0,1	23,3
Shi H. [98]	GF/PPS 8HS [0/90] _{4S}		80 kW/m ²	60	0,8	15,5
Koutras N. [99]	GF/PPS 8HS [0/90] _{4S}		81 kW/m ²	55	0,8	13,2
O'Shaughnessey P.G. [100]	CF/PPS UD QI [0/90/±45] _{2S}		130 kW/m ²	55	0,5	32,5 ± 0,9
Ageorges C. [25]	CF/PEI Tissé 10 plis	Tissé CF/PEI	69 kW/m ²	90	0,4	30,4
Dubé M. [96]	CF/PEI 16 UD	M200	2 V + 9 V/min	25	1	47
	GF/PEI 8x8HS					33
Hou M. [22]	CF/PEI 5HS	Tissé CF/PEI	118 kW/m ²	33	0,2	31
Shi H. [101]	GF/PEI 8HS [0/90] _{4S}	M200	80 kW/m ²	55	0,8	32,0
Talbot E. [24]	CF/PEEK UD 16	M200	2 GW/m ³	43-61	1	47,4
Yousefpour [2]	APC-2/AS4 UD 16	M200		48,6		49,0

Tableau 1-4 Résistances en cisaillements de joints à simple recouvrement soudés par induction

Auteur	Composite	EC	Puissance/ Fréquence	Temps de soudage (s)	Pression de soudage (MPa)	LSS (MPa) [<i>overlap</i>]
Pappadà S. [102]	CF/PPS 5HS	CF Tissé	1,25 kW	60	-	28,7±1,9 [20 mm]
O'Shaughnessey P.G. [100]	CF/PPS UD QI [0/90/±45] _{2S}	M200	28,6 kHz	30-90	0,70	31,3±3,5
Suwanwatana W. [103]	GF/PPS [0] ₁₆ UD	Ni/PSU	2,25 MHz	180	0,27	20,4 [25 mm]
Mitschang P. [104]	CF/PPS 5HS (2 mm)	CF Tissé	1 MHz	7	300 N	30 [15 mm]
	CF/PPS tissé (1,9 mm)					34 [15 mm]
Villegas I.F. [97]	CF/PPS ; 50/50 Tissage sergé 8 plis	Composite	420 W	55	0,80	27,3

Tableau 1-5 Résistances en cisaillements de joints à simple recouvrement soudés par ultrasons

Auteur	Composite	Puissance/ amplitude	Temps de soudage (s)	Pression de soudage (MPa)	LSS (MPa)
Villegas I.F. [105]	CF/PEI 5HS [0/90] _{3S}	1800±60 W	0,70	0,90	37,3±1,6
O'Shaughnessey P.G. [100]	CF/PPS UD QI [0/90/±45] _{2S}	670 J 84 µm amp	0,48	1,25	31,7±1,7
Villegas I.F. [97]	CF/PPS ; 50/50 Tissage sergé 8 plis	1980 W 66 µm amp	0,43	2,20	27,3

1.6.2 Double poutre en porte-à-faux

Cette méthode permet de déterminer la résistance à la fracture interlaminaire en mode I (G_{Ic}) en appliquant une force d'ouverture sur un échantillon de 125 mm de long et 20 à 25 mm de large. Cet essai s'effectue sur des composites unidirectionnels, rectangulaires et à épaisseur constante. Le stratifié n'est pas solidaire sur toute sa surface mais seulement sur une partie et une pièce non adhésive est insérée dans l'autre partie [106]. Cette pièce est nommée insert et

elle va servir d'initiateur à l'ouverture du joint. La force d'ouverture est alors appliquée via des charnières (Figure 1.9.a) ou des blocs de charge (Figure 1.9.b) qui sont collés sur les bords du stratifié.

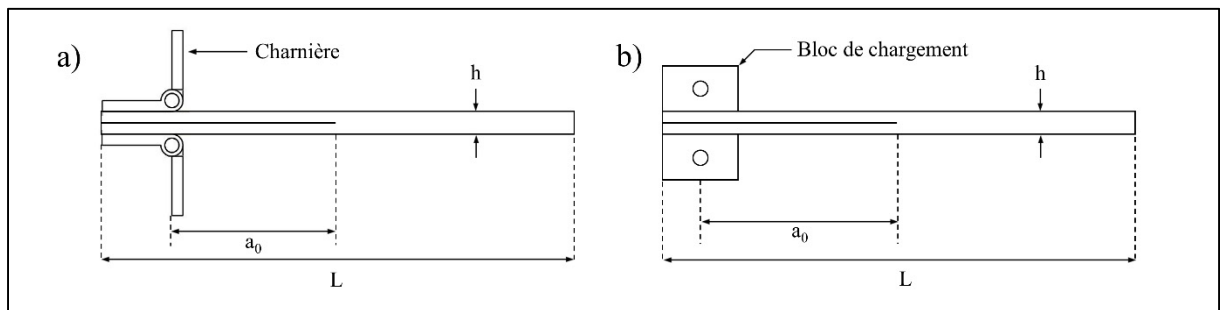


Figure 1.9 Dimensions des échantillons DCB a) avec charnière et b) avec blocs
Reproduite et adaptée avec l'autorisation de ASTM (2013, p. 2)

Il est alors possible de calculer la résistance à la fracture interlaminaire des joints avec l'équation (1-8) avec G_{Ic} la ténacité, δ le déplacement des mors, a et b la longueur et largeur des échantillons, P la charge et $C = \delta/P$.

$$G_{Ic} = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta|)} \quad (1-8)$$

Δ est une valeur à obtenir expérimentalement en traçant la racine cubique de la souplesse $C^{1/3}$ par rapport à la longueur de délaminage a . G_{Ic} correspond au taux de libération d'énergie de déformation critique pour le délaminage ou la croissance d'un délaminage suite à l'application d'une force d'ouverture ou d'un déplacement. Ce calcul de ténacité fait partie des trois méthodes permettant de la calculer et est appelé *Modified Beam Theory (MBT)*. Les autres étant la *Compliance Calibration method (CC)* et la *Modified Compliance Calibration method (MCC)*. Ces deux dernières sont moins recommandées, car la MBT donne des valeurs de G_{Ic} plus stables sur 80% des échantillons testés par O'Brien [107]. Une autre méthode peut être utilisée pour calculer G_{Ic} en suivant l'*Airbus Industries Test Method (AITM) 1-0005* comme fait par García-Guzmán [108]. Cette méthode utilise uniquement la courbe de la charge en fonction du déplacement pour déterminer G_{Ic} .

Même si cet essai est utilisé avant tout pour obtenir la ténacité des composites, il a également été employé pour caractériser des joints soudés de composites thermoplastiques. Plusieurs études ont appliqué cette méthode avec succès pour des éléments chauffants en fibres de carbone [25,106] et en acier [101] en trouvant un G_{IC} proche voire supérieur à l'échantillon moulé, la propagation de fissure se situe dans le stratifié indiquant que le soudage est optimal. Cet essai présente une bonne corrélation avec les modes de rupture rencontrés dans des géométries de joints simple ou double [109] en plus d'être pratique à mettre en place [110].

1.7 Résumé de la revue de littérature

La performance mécanique des joints soudés de composites thermoplastiques soumis à des conditions environnementale de température et d'humidité a été peu étudiée. La section 1.2 a montré que ces conditions environnementales ont un impact certain sur les composites qu'ils soient thermodurcissables ou thermoplastiques. La matrice ainsi que les interfaces fibres/matrice et entre couches sont impactées par ces conditions. Il a été également montré que l'acier de l'élément chauffant et les matrices thermoplastiques sont généralement peu compatibles. L'adhésion entre ces matériaux étant faible, l'humidité pourrait pénétrer à l'interface. Le premier objectif de cette thèse est donc d'étudier l'influence de la température et de l'humidité sur la performance mécanique des joints soudés par résistance.

De plus, il a été indiqué section 1.4 que les cycles thermiques ont également des effets néfastes sur les composites comme une détérioration de l'interface fibres/matrice notamment due aux CET différents. Les variations de température que peuvent subir les composites hautes performances sont élevées dans le secteur de l'aéronautique. Les joints soudés étant composés, en plus des fibres et de la matrice, d'un élément chauffant en acier, des cycles de température pourraient détériorer les interfaces entre leurs différents composants. Le second objectif est alors d'étudier la performance mécanique des joints soudés après avoir subi des cycles thermiques

De nombreux travaux ont été menés sur l'amélioration de l'adhésion entre les métaux et les polymères par traitements chimiques ou mécaniques de l'un ou l'autre comme détaillé section 1.5. Notamment, l'acier peut être traité par une solution de silane à condition qu'il soit nettoyé et activé au préalable. Les joints soudés par résistance se brisent souvent entre l'élément chauffant et la matrice thermoplastique, améliorer l'adhésion entre ces deux matériaux pourrait augmenter leur résistance et modifier leur mode de rupture. Cette amélioration pourrait également protéger l'interface d'une absorption d'humidité éventuelle. Le dernier objectif est donc de développer un revêtement de surface de l'EC permettant d'améliorer son adhésion avec la matrice thermoplastique des joints soudés pour augmenter leur résistance en cisaillement et d'étudier la durabilité de ce revêtement face à l'humidité et les cycles thermiques.

Ces trois objectifs permettent alors de répondre à l'objectif principal de cette thèse étant de caractériser les effets de la température, de l'humidité et des cycles thermiques sur la performance mécanique et les modes de ruptures des joints soudés par résistance et de prévenir la dégradation de l'interface acier/matrice par un revêtement sur l'EC.

CHAPITRE 2

EFFECTS OF ENVIRONMENTAL CONDITIONS ON THE LAP SHEAR STRENGTH OF RESISTANCE-WELDED CARBON FIBRE/THERMOPLASTIC COMPOSITE JOINTS

Vincent Rohart¹, Louis Laberge Lebel², Martine Dubé¹

¹Département de Génie Mécanique, CREPEC, Ecole de technologie supérieure, Montréal, QC, H3C 1K3, CANADA

² Département de Génie Mécanique, CREPEC, Polytechnique Montréal, Montréal, QC, H3T 1J4, CANADA

Article publié dans « Composites Part B: Engineering, volume 198 » Octobre 2020

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108239>

2.1 Préface

Ce chapitre présente l'étude de l'effet de la température et de l'humidité sur la performance mécanique et les modes de rupture des joints soudés par résistance. Les joints ont été testés à des températures de 21°C à 150°C. Les joints ont été saturés en humidité dans une chambre environnementale à taux d'humidité contrôlé ou en immersion dans de l'eau distillée à température constante puis testés à température ambiante ou à la température de conditionnement. Les modes de rupture ont été quantifiés en fonction de l'aire qu'ils occupent sur la surface totale du joint. Des essais de DMTA ont également été effectués sur le composite sec ou saturé en humidité pour vérifier si le conditionnement a un effet de plastification de la matrice ou sur l'interface fibres/matrice. Cette étude permettra de connaître les limites d'utilisation des joints composites haute performance soudés par résistance face à la température et l'humidité.

2.2 Abstract

The objective of this study is to understand the influence of temperature and moisture on the lap shear strength (LSS) of carbon fibre/polyphenylene sulfide (CF/PPS) resistance-welded joints. The welded joints are conditioned at various levels of temperature and humidity and tested at temperatures ranging from 21°C to 150°C. Temperature is shown to have an effect on the LSS with a reduction of 26% at 82°C and 61% at 150°C (around 60°C above the PPS T_g), relative to room temperature. Moisture is shown to have little to no impact on the LSS, due to the semi-crystalline nature of PPS and its good resistance to water absorption. Observation of the joints' fracture surfaces shows a degradation of the fibre/matrix interface under severe environmental conditions and a failure mode involving both fibre/matrix and heating element/matrix debonding.

Keywords: Resistance welding; A. Polymer-matrix composites (PMCs); B. Environmental Degradation; D. Fractography; E. Welding/Joining

2.3 Introduction

Environmental conditions like high temperature and relative humidity are known to affect the physical and mechanical properties of thermoset composites. Thermoplastic composites, on the other side, especially those based on a semi-crystalline polymer, are said to perform better than their thermoset counterparts under harsh environmental conditions because the crystalline regions in the polymer prevent, to some extent, moisture absorption and allow for the polymer to keep some rigidity even as temperature exceeds the glass transition temperature (T_g). Currently, aerospace applications limit the use of composites to temperatures 50°F (or 28°C) below their T_g [111]. However, semi-crystalline thermoplastic composites show the potential to be used at temperatures close to their T_g in some aerospace applications.

The tensile strength and the in-plane shear modulus of angle-ply $[\pm 45]_7$ carbon fibre/polyphenylene sulfide (CF/PPS) and CF/epoxy laminates were determined by Vieille et al. [112] at room temperature (RT) and at 120°C, which is 30°C above the PPS T_g and 70°C

below the epoxy T_g [113]. At 120°C, a strength reduction of 31% and 25% and a modulus reduction of 67% and 21% were reported for the CF/PPS and CF/epoxy laminates, respectively. The authors concluded that CF/PPS composite can be used, to some extent, at temperatures close to or higher than the PPS T_g .

Moisture can also affect the properties of composites, notably through a degradation of the polymer matrix or the fibre/matrix interface [37,114]. De Faria et al. [37] claimed that the immersion of a glass fibre (GF)/PPS composite in artificial ocean water caused plasticization and hydrolysis of the polymer chains. The pH of their solution was slightly more alkaline than that of distilled water, which would explain these two effects. Hydrolysis of the polymer led to the formation of low molecular weight chains that can migrate between the long polymer chains. Water molecules and very low molecular weight chains lowered interactions between the long chains. This physical effect of aging was associated to a T_g reduction of 5°C [37]. Arici et al. [57] also measured a reduction of T_g of 5°C for a GF/polyetherimide (PEI) composite due to plasticization of the polymer. Batista et al. [39] found that moisture absorption in CF/PEI composite was limited to 0.25% at 80°C and 90% relative humidity (RH). For such a low absorption, they reported an interlaminar shear strength increase after aging of the composite. This effect was attributed to stress relaxation of the polymer and a negligible impact on the fibre/matrix interface. De Faria et al. [40] and Batista et al. [115] used similar aging conditions for CF/PPS composites, i.e. temperature of 80°C and 90%RH. The hygrothermal conditioning had little effect on the composites tensile strength which was explained by the low moisture absorption of PPS-based composites compared to other thermoplastic composites (less than 0.1 wt%). The moisture absorption was higher when the composite was immersed in distilled water (as opposed to conditioned in relative humidity), ranging from 0.3 to 0.5 wt% at saturation [41]. In addition, the $\tan \delta$ damping factor increased with the aging temperature, as did the T_g . Aging at high temperatures for long periods of time can result in stiffening of the polymer matrix by a secondary cross-linking process via hydrogen bonding between the polymer chains [116]. The increased stiffness can also be the result of a higher crystallinity when semi-crystalline matrices are used [115]. In [41], compression tests were performed at RT on CF/PPS composite that was aged in hygrothermal

conditions (immersion in distilled water at 80°C during eight weeks) and then dried until complete desorption of moisture. An increased compressive strength was reported and attributed to cross-linking and/or crystallization.

These studies showed that moisture and temperature have a synergistic influence on the composite and in particular on the polymer. The measured changes in composite properties can be attributed to moisture absorption in the composite and/or the result of irreversible modifications of the matrix or the fibre/matrix interface.

One advantage of thermoplastic composites, beyond the commonly cited recyclability, short processing cycles and good impact resistance, is their ability to be joined by welding. Welding of thermoplastic composites consists in heating the interface of two adherends to a certain welding temperature above the polymer glass transition or melting temperature. The polymer chains then diffuse across the interface and the joint consolidates during cooling under the application of pressure. Among the various available welding processes, resistance welding is known as a relatively fast and inexpensive process with possibility to be automated [117]. In this process, an electrically conductive and porous heating element (HE), usually a stainless steel (SS) mesh, is placed between the adherends. An electric current is introduced to this HE which heats up by Joule effect and melts the surrounding polymer. The resistance welding process is a fast one: a 25.4 mm x 12.7 mm joint made of a high performance composite like CF/PPS is made in seconds, which includes the heating and cooling times. How would such a welded joint perform under high temperature and moisture environmental conditions, given that a low crystallinity degree might very well be achieved in the joint itself due to very fast cooling? As of today, almost all literature dedicated to the resistance welding of thermoplastic composites has focused on the process optimization and mechanical characterization of the joints at ambient environmental conditions. Few studies addressed the influence of temperature and moisture on the mechanical performance of welded joints. In Koutras et al. [47], the lap shear strength (LSS) of GF/PPS resistance-welded joints decreased linearly from -50°C to 50°C with a 12% reduction at 50°C relative to RT. The LSS was then stable up to 90°C and again decreased linearly from 90°C to 150°C with a 35% reduction at 150°C. The failure mode

at all considered temperatures consisted in a fibre/matrix debonding which appeared in the first ply of the composite near the weld line. The drop in LSS was associated with a fibre/matrix interface degradation at increased temperature.

Compared to the composite itself, the effects of hygrothermal aging are expected to be different for a welded composite joint, the joint being essentially made of unreinforced polymer. In addition, a low adhesion between the SS HE and thermoplastics, which was reported in many studies [18,20,118], can enable moisture diffusion at the HE/polymer interface and thus decrease the mechanical performance of the joint. The purpose of this study is therefore to characterize the impact of temperature and moisture absorption on the mechanical performance of resistance-welded CF/PPS joints. Multiple environmental conditions are considered and their impacts on the LSS of welded joints is discussed.

2.4 Methodology

2.4.1 Materials

The composite material consisted of unidirectional (UD) carbon fibre-reinforced PPS (TC1100, Toray Advanced Composites). The laminates were composed of 16 UD plies stacked in a quasi-isotropic lay-up $[0/90/\pm 45]_{2s}$. They were compression-moulded in a hot press to 254 x 254 mm² laminates. The temperature was increased to approximately 320°C under a 0.17 MPa contact pressure. The pressure was then increased to 0.7 MPa and held for 20 minutes. The material was then cooled down until it reached a temperature of approximately 50°C. The average heating and cooling rates were 10°C/minute and 30°C/minute, respectively. The final thickness of the laminates was 3.3 mm. The laminates were then cut using a diamond saw to 101.6 mm x 25.4 mm coupons. The HE was a 304 SS plain weave mesh with an opening gap width of 90 µm and a 40 µm wire diameter.

2.4.2 Resistance welding process

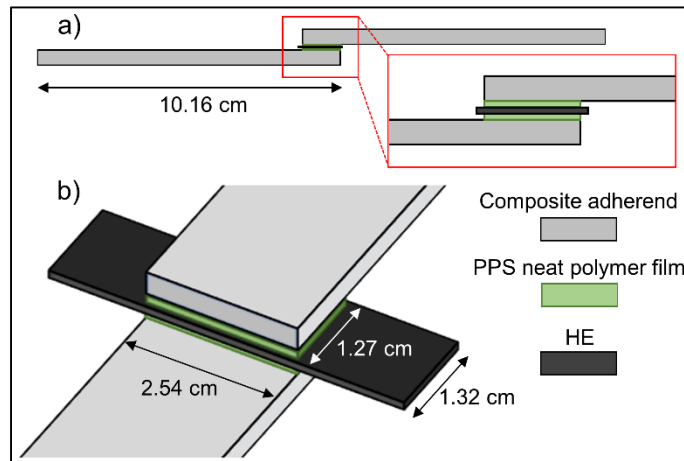


Figure 2.1 Schematic of the resistance welded joints with a) a side view of the joint and b) a 3D view magnification

The joints were welded in a single lap shear configuration with a 12.7 mm overlap. The heating element mesh was cut 0.5 mm wider than the overlap to avoid a too low temperature at the overlap ends as shown in Figure 2.1 [24]. PPS neat resin films of the same size as the overlap with a thickness of approximately 80 μm were placed on each side of the mesh to obtain a resin-rich interface free of voids as observed on the joints cross-sections with an optical microscope. Prior to welding, the SS mesh, the composite adherends and the PPS films were cleaned with acetone. A constant pressure of 0.7 MPa was applied during the welding process. The joints were heated with a constant power of 100 W for 60 seconds and then allowed to cool down, under the application of pressure

2.4.3 Environmental conditioning

Prior to mechanical testing, the specimens were exposed to various environmental aging conditions. Some specimens were conditioned inside an oven in a “dry” environment, i.e., without prescribed RH levels, at various temperatures: 21°C (D21), 62°C (D62), 82°C (D82), 90°C (D90), 118°C (D118) and 150°C (D150). D62 and D118 temperatures correspond to

50°F (or 28°C) below and above the PPS T_g , respectively, as per aerospace material operational limit standard [111]. D90 corresponds to the PPS glass transition temperature and D82 corresponds to the “Elevated Temperature Dry” (ETD) aerospace standard condition [36]. A minimum of five specimens were conditioned at each temperature. The temperature was stabilized for a minimum of 30 minutes prior to the mechanical tests.

Table 2-1 Conditioning and testing temperatures for all samples

Sample	Environmental Conditioning	Testing temperature (°C)
D21	RT, Ambient relative humidity	21/DMTA
D62		62
D82		82
D90		90
D118		118
D150		150
RH82-21		82°C/85%RH – 37 days
RH82-82	82	
RH90-90	90°C/95%RH – 38 days	90
IM21-21	21°C/IM – 205 days	21
IM82-21	82°C/IM – 108 days	21
IM82-82		82
IM21	21°C/IM – 205 days	DMTA
IM82	82°C/IM – 108 days	

D = Dry; RH = conditioned in relative humidity; IM = conditioned in water immersion; DMTA = Dynamic Mechanical and Thermal Analysis

Other specimens were conditioned in wet environments. In this case, the joints were first dried under vacuum at 50°C for 72 hours before they were placed in the desired hygrothermal environment for conditioning. Environmental conditions consisted in 85%RH and 82°C (RH82-21 and RH82-82), 95%RH and 90°C (RH90-90), immersion in water at room temperature (IM21-21) and immersion in water at 82°C (IM82-21 and IM82-82). RH82-21, RH82-82 and RH90-90 were conditioned in an environmental chamber (SE-300-2-RC,

Thermotron) and IM21-21, IM82-21 and IM82-82 were immersed in water at controlled temperature. Some of the specimens conditioned at 82°C were tested at room temperature (RH82-21 and IM82-21) and others were tested at 82°C (RH82-82 and IM82-82). Six specimens were conditioned in each case. Samples for Dynamic Mechanical and Thermal Analysis (DMTA) were immersed in water at 21°C (IM21) and 82°C (IM82). A summary of the environmental conditions and testing temperatures is given in Table 2-1. Specimens conditioned at 82°C/85%RH, 90°C/95%RH, 21°C in immersion and 82°C in immersion are referred to as RH82, RH90, IM21 and IM82, respectively.

2.4.4 Gravimetric measurements

Every specimen under hygrothermal conditioning was weighted at pre-determined intervals during the conditioning. Water was removed from the specimens' surfaces using compressed air before weighting. The conditioning was stopped when effective moisture equilibrium was achieved, i.e., when the average moisture content of the specimens changed by less than 0.02% for two consecutive readings within a span of 7 ± 0.5 days as expressed by (2-1) in ASTM D5229 [50]:

$$\frac{W_i - W_{i-1}}{W_b} < 0.02\% \quad (2-1)$$

where W_i is the measured weight; W_{i-1} is the weight at the previous measurement and W_b is the weight of the dry specimen.

The specimens' weights were plotted against time and the curves were fitted with a Fick law with the assumption that the composite is a single-phase Fickian material that behaves according to equation (2-2) with c the specimen moisture concentration, t the time, z the through-the-thickness direction and D_a the apparent Fickian material diffusion constant.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2-2)$$

The initial and boundary conditions are stated in (2-3) and (2-4):

$$c = c_0 \quad t = 0 \quad (2-3)$$

$$z = 0 \quad c = c_a; \quad z = h \quad t > 0 \quad (2-4)$$

The moisture content as a function of time was fitted using equation (2-5),

$$M(T, t) = M_m \times \left(1 - \exp \left[-7.3 \left(\frac{D_a(T)t}{h^2} \right)^{0.75} \right] \right) \quad (2-5)$$

with M_m the maximum moisture uptake in percentage, h the thickness of the laminate in mm (3.3 mm), D_a the apparent diffusivity coefficient in mm^2/s and t the time in seconds.

The software Origin was used to calculate the parameters M_m and D_a based on the experimental plot and to simulate the fitting curve with the calculated parameters. To do so, an initial function was generated from the initial values. M_m initial value was the last average mass uptake of the experimental points. D_a initial value was estimated with (2-6),

$$D_a = \pi \left(\frac{h}{4M_m} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (2-6)$$

where $\left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2$ is the square of the slope of the moisture absorption as a function of the square root of time in the first 24 hours, i.e, $t_1 = 0$ and $t_2 = 86,400$ s.

2.4.5 Thermomechanical characterization

The polymer transition temperatures were measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC, Pyris 1, PekinElmer) on a neat PPS film. The heat flow measurement was carried out on three samples from 50°C to 350°C with a heating and cooling rate of 10°C/minute. The evolution of the viscoelastic properties and the glass transition temperature of the composite before and after aging was evaluated by DMTA (Q800, TA instruments) in three-point bending mode following the ASTM D7028 standard [119]. The samples were cut off from a laminate composed of 16 UD plies stacked in a quasi-isotropic lay-up $[0/90/\pm 45]_{2S}$ and had a dimension of 12.2 ± 0.1 mm x 3.3 ± 0.1 mm x 55.0 ± 0.5 mm. They were immersed in distilled water at 21°C and 82°C for the same duration as the joints prior to the DMTA testing. For each condition, three samples were heated at a constant rate of 3°C/minute from RT to 200°C under a mechanical oscillation with a nominal frequency of 1 Hz. The T_g was measured as the onset temperature of the characteristic drop of the storage modulus (E') following ASTM D7028 standard.

2.4.6 Mechanical tests

The resistance-welded specimens were tested in a single lap shear configuration based on the ASTM D1002 standard [120] with a cross-head displacement speed of 1.3 mm/minute. Composite end tabs of 25.4 mm x 25.4 mm x 3.3 mm were adhesively-bonded to the adherends for accurate alignment of the specimens in the top and bottom grips. After removing the specimens from their hygrothermal conditioning, they were superficially dried with absorbing paper, weighted and the tabs were bonded with a cyanoacrylate liquid adhesive (Super Liquid Pro, LePage). The specimens were tested within one hour of being taken out of the environmental chamber in order to avoid any significant moisture loss. The specimens were tested using a universal testing machine (Alliance RF/200, MTS) with a 10 kN load cell. The maximum recorded load was used to calculate the apparent LSS of the specimens. Specimens were tested either at room temperature or at a controlled temperature using an environmental chamber installed on the universal test frame.

2.4.7 Failure modes characterization

Fracture surfaces of broken joints were observed with a binocular magnifier and the images were manually post-processed using the Image J software to assess the relative importance of various failure modes. Scanning Electron Microscopy (SEM, TM300 Hitachi) was also used to analyse the fracture surfaces. The specimens failure modes were defined following the ASTM D5573 standard [121].

2.5 Results

2.5.1 Moisture uptake

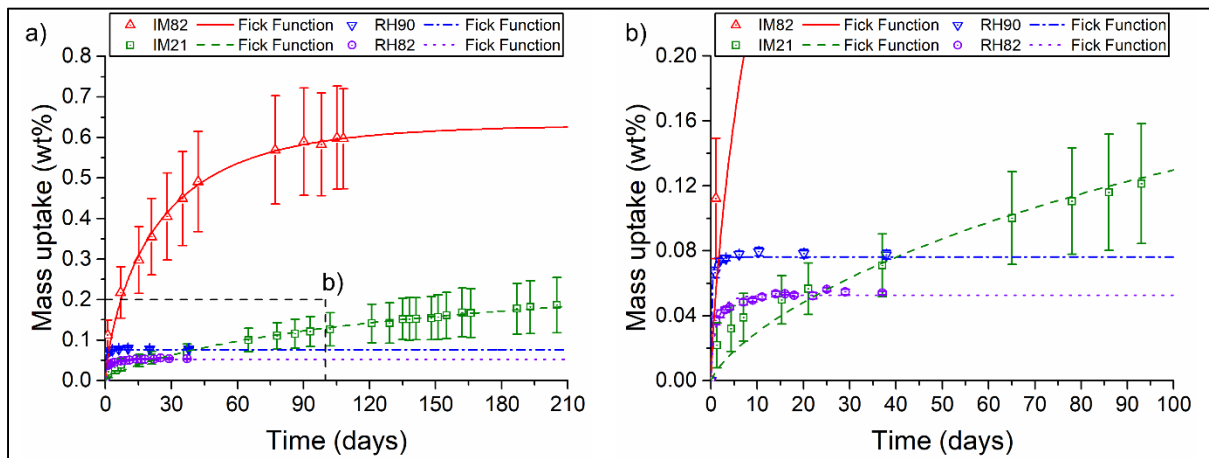


Figure 2.2 a) Measured mass uptake with respect to time during the specimens conditioning. The symbols represent the experimental data and the lines are Fick law fits b) Magnification of the first 100 days for a better readability of the beginning of the curves

The moisture uptake as a function of time for four conditions is shown in Figure 2.2. Equation (2-1) and a 0.02 wt% difference between two measurements spaced by a week were used to determine the saturation in immersion at high temperature (IM82 specimens). Since the other specimens absorbed much less moisture, a more restrictive criterion of 0.01 wt% difference between two measurements spaced by a week was used in these cases. With these criteria, the

saturation times are 98, 10 and 14 days for IM82, RH90 and RH82, respectively. A state of saturation could not be reached in immersion at low temperature (IM21) due to the very slow absorption rate at this temperature. Conditioning was stopped after 205 days. The maximum moisture uptake for the four aging conditions is shown in Table 2-2. The measured absorptions for RH82, RH90 and IM21 are low compared to that obtained for IM82. While the absorption of IM21 specimens could have reached values close to those of IM82 specimens with enough time, the mass of the RH90 and RH82 specimens in the environmental chamber stabilized after 10 and 14 days, respectively. Figure 2.2 also makes it clear that immersed specimens present more variability in water absorption with much larger standard deviations than specimens conditioned in RH. The mass uptake is more important for IM21 and IM82 specimens and the difference in diffusivity between specimens is more visible. The maximum theoretical absorption is estimated by the Fick function. The calculated values and the maximum measured mass uptake are similar except for IM21, showing that saturation is not reached in this case, as mentioned above. The residual sum of squares is two to three orders of magnitude higher for immersed samples than for those conditioned in an environmental chamber. It seems that there is a good fit between the Fickian law and the experimental data for RH82 and RH90, although the model cannot reproduce adequately the absorption rate at the beginning of the conditioning (first few days) for IM21 and IM82.

Table 2-2 Maximum mass uptake (M_m) measured from the gravimetric measurements and calculated by the Origin software with the coefficient of determination (R^2) and the residual sum of squares

Specimens	M_m (initial) (wt%)	M_m (calculated) (wt%)	R^2	Residuals
RH82	0.054 ± 0.001	0.052 ± 0.001	0.968	8.8×10^{-5}
RH90	0.078 ± 0.003	0.076 ± 0.001	0.999	7.5×10^{-6}
IM21	0.186 ± 0.065	0.265 ± 0.024	0.986	1.0×10^{-3}
IM82	0.597 ± 0.123	0.630 ± 0.016	0.991	4.4×10^{-3}

2.5.2 Thermomechanical properties

2.5.2.1 DSC

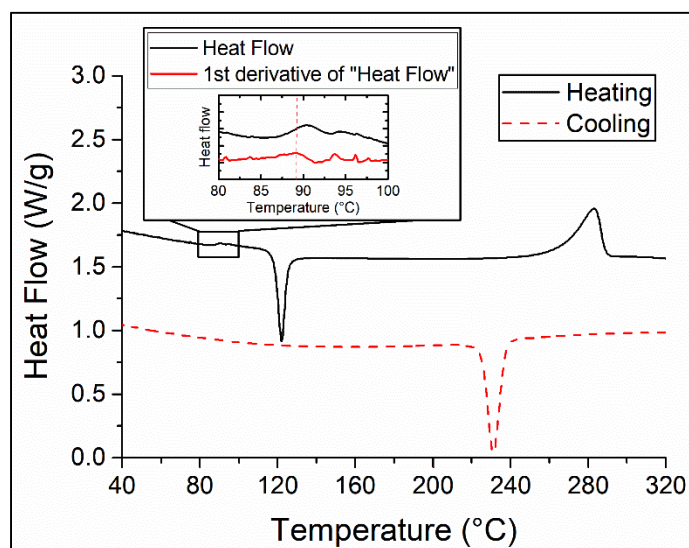


Figure 2.3 DSC result of the PPS resin. A magnification of the heating curve between 80°C and 100°C is plotted to determine the T_g with its first derivative

The thermal transitions of the PPS resin are measured by DSC. The cold crystallisation and melting points are measured as $122.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$ and $281.6 \pm 0.4^\circ\text{C}$ respectively. A typical heating and cooling curve is presented in Figure 2.3. A magnification of the heating curve is included in Figure 2.3 for better identification of the T_g which is measured by computing the maximum of the first derivative of the heat flow. The T_g is determined to be $89.1 \pm 0.2^\circ\text{C}$. The crystallisation temperature (T_c) is also measured on the cooling curve as $231.1 \pm 0.4^\circ\text{C}$. These temperatures are consistent with values reported in the literature [18,122] although a wide range of temperatures exists for T_c as it is dependent on a number of parameters including the cooling rate [123].

2.5.2.2 DMTA

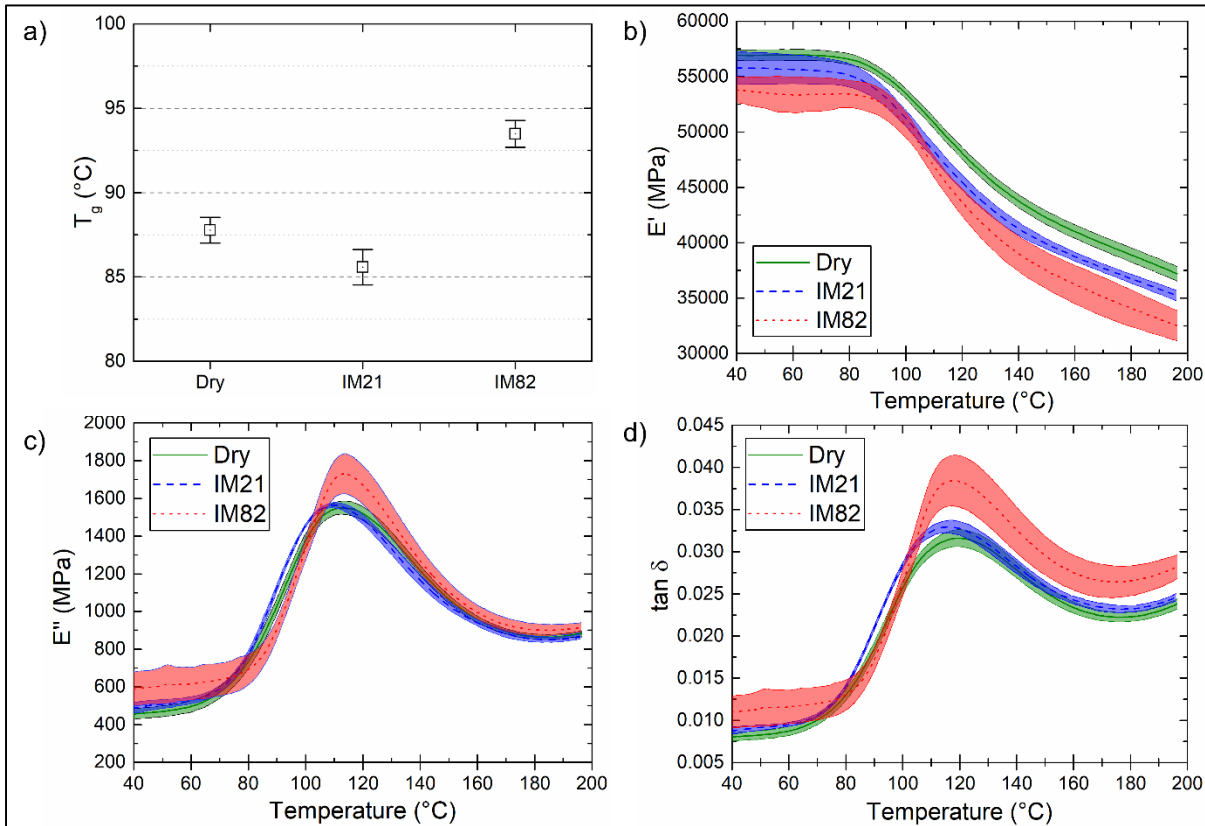


Figure 2.4 Results obtained by DMTA for dry composite and composite subjected to conditioning in distilled water at 21°C and 82°C. a) T_g as measured based on the E' curve; b) Storage modulus (E'); c) Loss modulus (E''); d) Loss factor ($\tan \delta$)

The DMTA curves before and after sample immersion at 21°C and 82°C are shown in Figure 2.4. The solid and dashed lines are the mean curves of three samples. The shaded areas represent two standard deviations, calculated using the “n-1” method. The T_g measured from the storage modulus (E') curves are given in Figure 2.4.a. The IM21 samples have a slightly lower T_g than the dry ones with a reduction of 2.2°C which is associated to plasticization. The IM82 samples have a higher T_g compared to the dry ones with an increase of 5.7°C. The increase of T_g after a conditioning at a temperature below T_g was also observed by Batista et al. [115] and Ma et al. [124]. In [41], Batista et al. claimed that the increase of T_g was due to a secondary crosslinking of the matrix due to hydrogen bonding between the polymer chains and

the water molecules. This was associated to an increased stiffness of the matrix, and a higher compressive strength of the composite after immersion. The storage modulus (Figure 2.4.b), the loss modulus (Figure 2.4.c) and the loss factor (Figure 2.4.d) curves are similar for dry and IM21 samples but the storage modulus is reduced for IM82 samples. While a storage modulus decrease is usually related to plasticization of the polymer, the increase in T_g does not support this explanation as plasticization usually leads to a reduction of T_g [27,28,32,37]. The decrease of E' is then most likely due to a degradation of the fibre/matrix interface. This effect can be a consequence of the moisture ingress at the interface. The loss modulus and loss factor are higher for the IM82 samples compared to IM21 and dry ones at low and high temperatures. The values of E' , E'' and $\tan \delta$ are compared at 40°C and provided in Table 2-3.

Table 2-3 Average values of E' , E'' and $\tan \delta$ at 40°C

	E' (MPa)	E'' (MPa)	$\tan \delta (\times 10^{-3})$
Dry	56 919 ± 477	456 ± 28	8.0 ± 0.5
IM21	55 792 ± 1485	488 ± 29	8.7 ± 0.4
IM82	53 793 ± 1164	589 ± 89	11.0 ± 1.9

Statistical comparisons were performed using Minitab software with a One-Way ANOVA analysis to determine whether there is a significant difference between the samples means. The One-Way ANOVA analysis is used for comparing one factor (here, E' , E'' or $\tan \delta$) in more than two groups. This statistical analysis shows no significant difference between Dry and IM21 samples. On the other hand, E' , E'' and $\tan \delta$ of IM82 samples are significantly different from Dry samples with a E' decrease of 5.5% and a E'' and $\tan \delta$ increase of 29% and 37.5%, respectively. The loss factor $\tan \delta$ represents the energy dissipation potential of the composite as the ratio of the viscous to elastic response of the material. The increase of $\tan \delta$ for IM82 samples shows that wet samples dissipate more energy than dry ones which may be due to the degradation of the fibre/polymer interface [125]. It is worth noting that between 80°C and 100°C, $\tan \delta$ is the same regardless of the sample. It seems that the effect of the glass transition (in the vicinity of 89.1°C) prevails on the degradation of the fibre/matrix interface.

2.5.3 Single lap shear tests

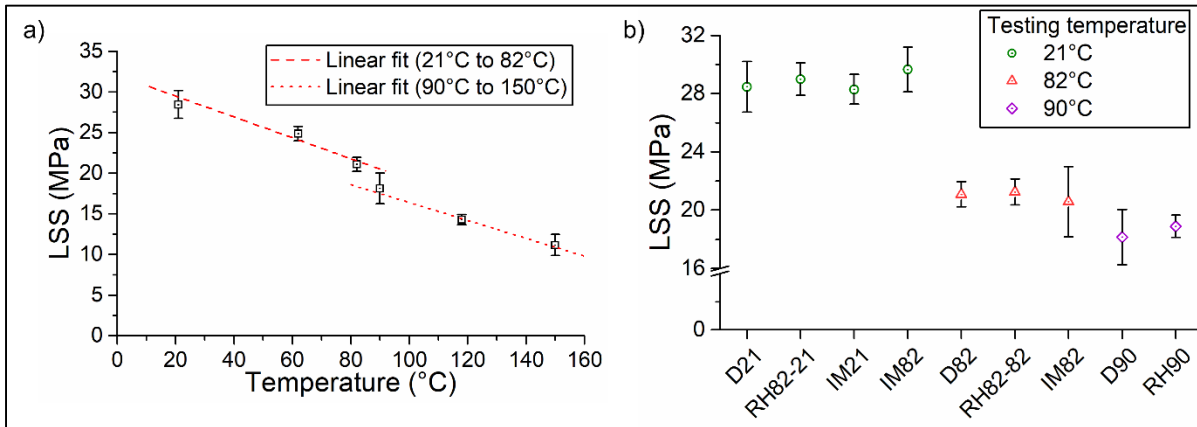


Figure 2.5 LSS of the dry welded joints a) as a function of temperature; b) before and after hygrothermal conditioning

Figure 2.5 presents the LSS of tested specimens. The error bars represent plus and minus one standard deviation. The LSS of dry welded joints as a function of the test temperature is presented in Figure 2.5.a. The LSS decreases linearly with the temperature with a discontinuity around T_g . The LSS of joints tested at 82°C is 26% lower than that of joints tested at room temperature. The slope of the linear fit between 21°C and 82°C is $-0.1159 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$. In the vicinity of T_g , the drop of LSS seems more important. The reduction of the LSS with temperature above T_g follows the same trend with a similar slope ($-0.1161 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$).

The LSS of specimens tested before and after hygrothermal aging is shown in Figure 2.5.b. As explained in section 2.4.3, some aged specimens were tested at 21°C and others were tested at the conditioning temperature. At 21°C, 82°C and 90°C, the LSS is not significantly different between wet and dry specimens. It is therefore concluded that regardless of the test temperature and the hygrothermal conditions, the LSS of welded joints is not impacted by moisture absorption but only depends on the test temperature.

2.5.4 Failure modes

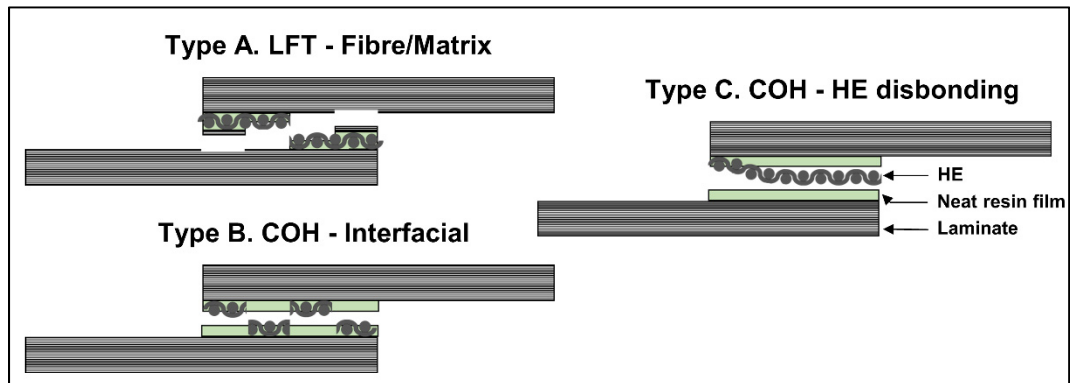


Figure 2.6 Observed failure modes after single lap shear tests classified according to ASTM D5573 [121]. LFT = light fibre tearing; COH = cohesive

Three types of failure modes, designated as types A, B and C, are observed on the broken lap shear specimens. They are schematized in Figure 2.6. Type A failure mode is a light fibre tearing (LFT). This failure usually occurs at the ends of the overlap where the shear and peel stresses are higher. The failure is located between the fibre and matrix with some fibres remaining attached to the HE. All other failure modes are cohesive (COH), i.e., located between the SS mesh and the matrix. In type B failure mode, the mesh remains attached to the adherends. Type C failure mode consists in the mesh debonding from the adherends without any polymer on it.

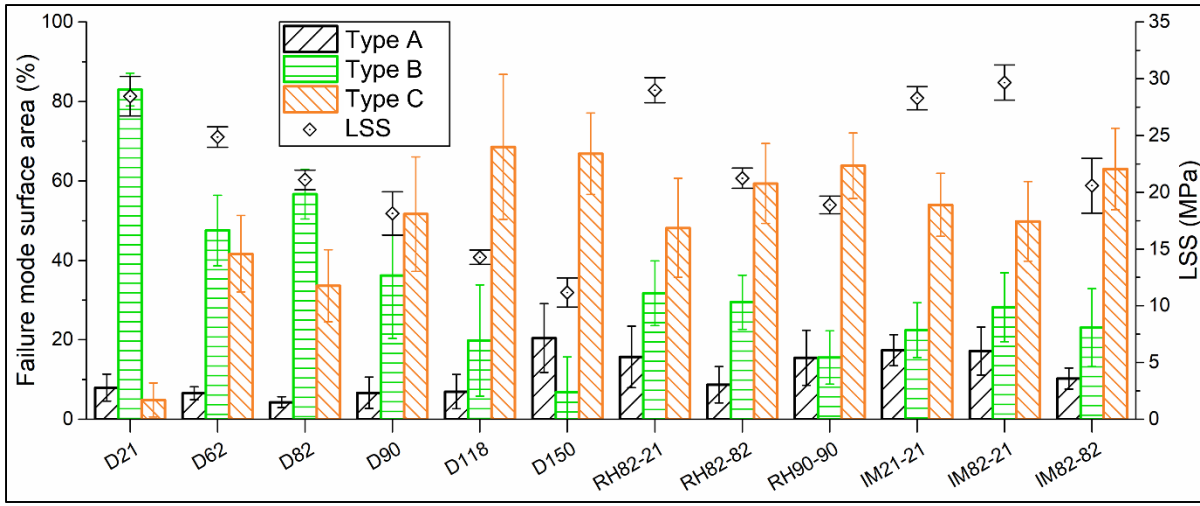


Figure 2.7 Relative importance of each failure mode type, evaluated by dividing the surface area showing one particular failure mode type over the joint total surface area, for joints conditioned at various RH and temperature.

The broken specimens are classified based on the relative importance of each failure mode that is seen on their fracture surfaces, i.e., the percentage area of each failure mode over the entire weld surface area. Areas are measured on every tested joint. Their failure modes in percentage relative to the whole welded area are presented in Figure 2.7. For dry specimens (D21 to D150), the type A failure mode is more important at 150°C than any other temperature. The importance of type B failure modes decreases from 83% at 21°C to 7% at 150°C. On the opposite, the importance of type C failure mode increases with temperature up to 118°C. Conditioned specimens lead to similar observations. Type C is the dominant failure mode and type A failure mode is more important than for dry specimens (except at 150°C).

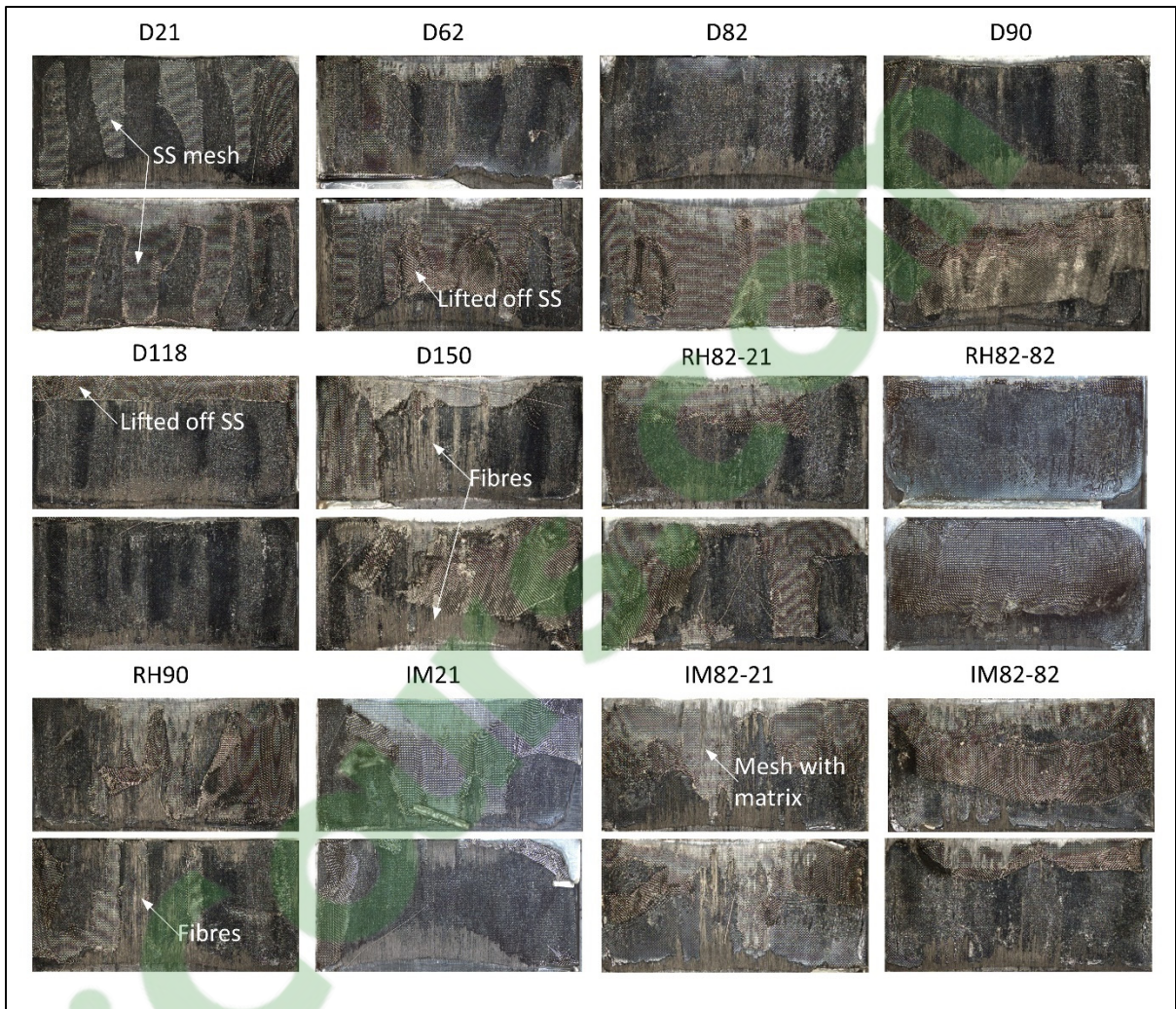


Figure 2.8 Fracture surfaces of welded joints after lap shear tests taken using a binocular magnifier for joints tested at controlled temperatures (D21 to D150) and joints hygrothermally conditioned (RH82-21 to IM82-82). The photos represent the two adherends of a same weld

Figure 2.8 shows the fracture surfaces of broken joints for all conditions, from dry specimens tested at room temperature to aged specimens tested at 90°C. Both sides of the broken joints are presented. For the D21 specimen, the mesh is torn in the shear direction and is evenly distributed over the two adherends. On the other specimens, failure is again located between the mesh and the matrix, but the mesh remains attached mostly on one of the two adherends. Type C failure mode becomes more and more important as the testing temperature

increases to finally become the dominant failure mode at 118°C. At 150°C (D150), type C failure mode is dominant but type A also gains in importance compared to other temperatures. Fibres indicated by arrows can be observed not only at the end of the overlap but in the center of the weld as well. This change of failure mode may be due to a weaker fibre/matrix interface at this high temperature. Debonding between the fibre and polymer can be caused by the difference of coefficients of thermal expansion between the fibres (5.6 ppm/°C [126]) and PPS (52.2 ppm/°C [35]) leading to a compressive stress in the PPS and a tensile stress in the fibres at high temperatures. Both hygrothermal aging and testing temperature have an effect on the failure modes with type C failure mode gaining in importance for specimens tested at temperatures ranging from 90°C to 150°C and for all aged specimens. Moreover, immersed specimens show the same failure modes, independently of the testing temperature (Figure 2.7). In all cases, it appears that aging affected both the interface between the fibre and polymer and the one between the HE and the polymer.

2.5.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The fracture surfaces of broken joints were observed by SEM. On Figure 2.9 are represented some areas of D21, D90 and D150 specimens. All three show a lack of adhesion between the HE and PPS (Figure 2.9.b, Figure 2.9.e and Figure 2.9.g). Little polymer can be seen on the mesh in Figure 2.9.c (tested at 21°C). Specimens tested at 90°C show more polymer on top of the HE (Figure 2.9.d) but a magnification (Figure 2.9.e) made it clear that the PPS did not adhere to the HE SS wires.

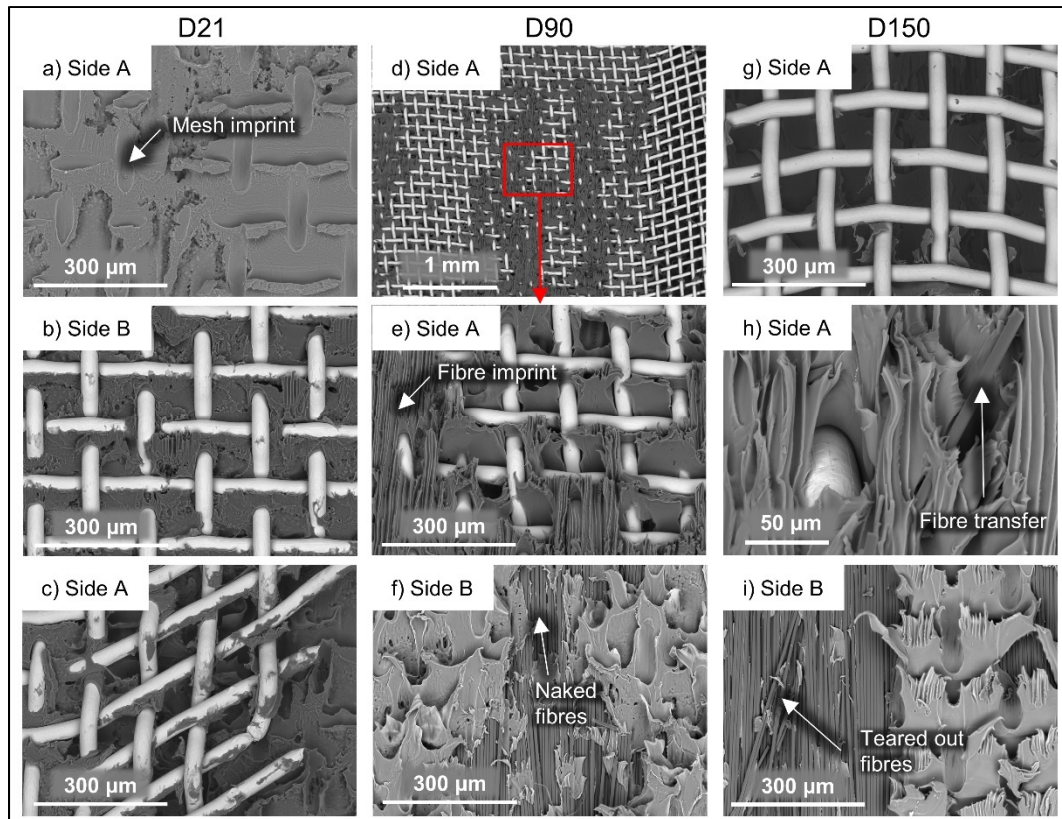


Figure 2.9 SEM images of the fracture surfaces of welded joints after lap shear tests at 21°C (D21 – a to c), 90°C (D90 – d to f) and 150°C (D150 – g to i)

In addition, naked fibres are seen on the fracture surface indicating a poor adhesion between the fibres and polymer, possibly due to interface degradation at a high test temperature [127]. The same can be said of specimens tested at 150°C (Figure 2.9.f). As shown in Figure 2.8, type A failure mode is more important for D150 specimens. SEM analysis confirms this observation with visible fibres torn out of the adherends (Figure 2.9.h) whereas fibres remains on the adherends for specimens tested at lower temperatures.

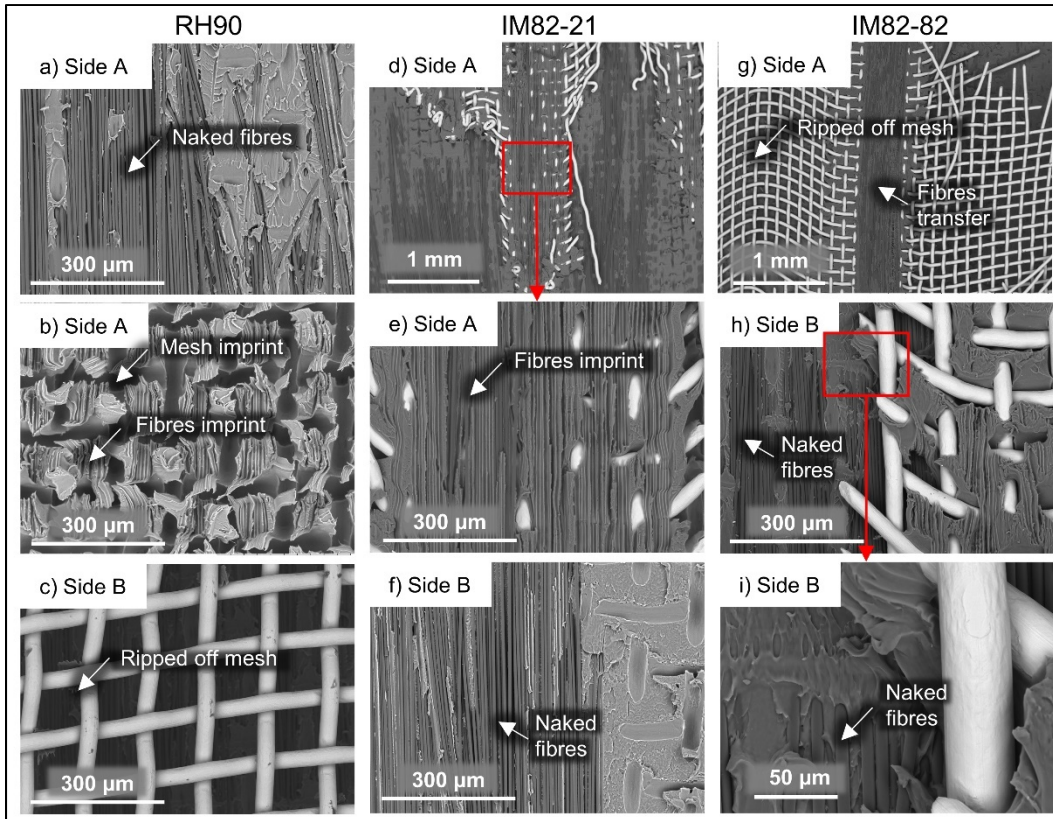


Figure 2.10 SEM images of the fracture surfaces of welded joints after lap shear tests for joints conditioned at 90°C and 95%RH (RH90 – a to c), in immersion at 82°C and tested at 21°C (IM82-21 – d to f) and 82°C (IM82-82 – g to i)

Figure 2.10 shows SEM micrographs of fracture surfaces of joints conditioned at 90°C and 95%RH (RH90 - Figure 2.10.a to c) and conditioned in immersion at 82°C and tested at 21°C (IM82-21 - Figure 2.10.d to f) or 82°C (IM82-82 - Figure 2.10.g to i). For RH90 specimens (Figure 2.10.a to c), a specific failure mode is observed. In Figure 2.10.a, both fibre and mesh imprints can be seen contrarily to Figure 2.9.a (unconditioned specimens) or Figure 2.10.d (specimens conditioned at lower temperatures) where only the mesh imprint is visible. The opposite side of the weld shows a clean mesh without matrix (Figure 2.10.c). The type A failure mode in the center of the weld is more visible in Figure 2.10.d for IM82-21 specimens. Matrix is seen on the mesh and naked fibres are seen on the left and right of it. A magnification of this area in Figure 2.10.e reveals fibre imprints in the matrix, indicating a debonding between the fibres and the polymer. The same failure modes are observed for IM82-82 specimens. On the

left side of Figure 2.10.g, the mesh is ripped off the adherends. Matrix and fibres are seen on the mesh in the center of Figure 2.10.g, resulting from fibre transfer.

2.6 Discussion

It appears in this study that temperature and moisture have very different impacts on the mechanical performance of resistance-welded joints as well as on their failure modes. This section discusses the water absorption of the CF/PPS composites studied here compared to thermoset composites and evaluates the mechanical and failure behaviour of dry and conditioned specimens at every tested temperature. Although moisture absorption had little effect on the mechanical performance of the joints, we show that the fibre/matrix and SS/matrix interfaces were affected.

The absorption of water by CF/PPS specimens conditioned at a controlled relative humidity is less than 0.1%, which is low compared to reported absorptions for epoxy composites which varies between 0.89% and 1.40% at 50°C/100%RH and 80°C/90%RH, respectively [26,31,125]. At higher temperatures, CF/epoxy absorptions are much higher with reported values of 1.55% and 2.70% in immersion at 70°C and 90°C, respectively [27]. In similar conditions, the CF/PPS composites considered here absorb 0.597%, which is two to three times lower than for epoxy composites.

The LSS was strongly influenced by the test temperature with a LSS drop of 26% at 82°C and 61% at 150°C compared to room temperature (Figure 2.5.a). Moisture, however, had limited impact on the LSS, regardless of the environment condition used for aging or the test temperature. The failure of the unaged specimens tested at 21°C (D21) was different from all other specimens. As seen in Figure 2.7, the failure modes percentage areas measured on these specimens had a smaller standard deviation than for the other conditions. The mesh was less torn apart than at high temperature because of the weak but existing adhesion with the matrix that made it remain on the adherends. At 21°C, the mesh was broken in the direction of the applied load. The SS/PPS adhesion for D21 specimens was stronger than for other specimens

leading to the mesh itself being damaged during testing. Even if some adhesion existed between the steel and the PPS on specimens D21, it remained weak, relying mostly on micromechanical interlocking of the PPS resin in the HE asperities, and thus, as shown by SEM, just a few patches of matrix were observed on the mesh following mechanical testing (Figure 2.9.b and c). The difference in coefficients of thermal expansion between the PPS and the HE can lead to thermal stresses at high temperature, further reducing this adhesion (Figure 2.8). At 118°C, the mesh was lifted off the adherends.

The fibre/matrix interface was affected by hygrothermal conditioning. For saturated specimens, the fibre/matrix adhesion was reduced and therefore the failure mode included more fibre/matrix debonding with parts of the HE mesh covered by the matrix (Figure 2.10.d and e) or by matrix and fibres (Figure 2.10.g). The loss of adhesion between the fibres and the matrix after immersion at 82°C can be correlated to the DMTA analysis. For IM82 specimens, there was no measurable indication of plasticization of the matrix while a significant mass uptake of 0.597 wt% was measured. A decrease of E' as well as an increase of E'' and $\tan \delta$ were obtained. As also concluded in [125], this was associated with a decrease in fibre/matrix adhesion. It seems that the moisture was mainly absorbed at the fibre/matrix interface. However, the results of DMTA did not explain why more fibre/matrix failure mode is present on IM21 specimens compared to D21. The T_g , E' , E'' and $\tan \delta$ were similar in both cases. More water was absorbed by IM21 specimens relative to RH82 and RH90 specimens (see Table 2-2) and the conditioning time was much longer (Figure 2.2). It is assumed that the moisture could better penetrate the fibre/matrix and steel/matrix interfaces. As said before, the adhesion between the SS HE and the polymer was weak, even for unconditioned D21 specimens.

Figure 2.8 shows a dominant type B failure mode in D21 specimens. It can be concluded that the fibre/matrix adhesion in these D21 specimens was better than the SS/matrix adhesion. The more important type A failure mode of the IM21 specimens is thus an indication that the absorbed moisture degraded mostly the fibre/matrix interface. At high temperatures, moisture absorption was much faster (Table 2-2). For IM82 and RH90 specimens, a type A failure mode

was observed, which extended to the center of the weld. This was not the case for RH82 specimens since the conditioning temperature was below T_g , the relative humidity was low and the conditioning time was short (37 days). Therefore, it is expected that water absorption during RH82 environmental condition did not reach the center of the weld and therefore could not degrade the fibre/matrix interface in the center of the weld.

For all hygrothermal aging conditions, it appeared that the fibre/matrix interface was degraded at different levels, but without any effect on the recorded LSS. Type B and C failure modes were always the dominant ones and an important type A failure mode did not indicate a better SS/PPS adhesion, but rather a weaker fibre/matrix adhesion. The welded joints LSS was governed primarily by the HE/polymer interface which was shown to be weak, even before aging. In [128], we have shown the possibility of improving this interface by use of a silane coating on the SS surface. In addition to an improved LSS at ambient environmental conditions, this coating could create a barrier against moisture absorption at the SS/PPS interface, potentially improving the joint mechanical performance in various hygrothermal environmental conditions.

2.7 Conclusions

The purpose of this study was to show the impact of temperature and moisture on the lap shear strength and failure modes of resistance-welded CF/PPS joints. We showed that the temperature has an impact on the LSS of welded joints with a linear decrease between 21°C and 150°C. Moisture, on the other hand, barely has any impact on the LSS, regardless of the testing temperature or aging conditions. In effect, CF/PPS composite was shown to absorb little water compared to typical aerospace grades epoxy composites. Although this low water absorption did not negatively affect the LSS, it changed the joints failure modes, with a degradation of the fibre/PPS and HE/PPS interfaces, as shown by the analysis of the specimens fracture surfaces. Overall, this study showed the robustness of the welded joints aged in relative humidity and water immersion with a low water absorption by the PPS composite and welded joints alike.

Conflict of interest statement

None declared.

Acknowledgements

This work was supported by funding from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, grant number RGPIN-2018-03738, and CREPEC.

CHAPITRE 3

IMPROVED ADHESION BETWEEN STAINLESS STEEL HEATING ELEMENT AND PPS POLYMER IN RESISTANCE WELDING OF THERMOPLASTIC COMPOSITES

Vincent Rohart¹, Louis Laberge Lebel², Martine Dubé¹

¹Department of Mechanical Engineering, CREPEC, Ecole de technologie supérieure,
Montréal, QC, H3C 1K3, CANADA

²Department of Mechanical Engineering, CREPEC, Polytechnique Montréal, Montréal, QC,
H3T 1J4, CANADA

Article publié dans « Composites Part B: Engineering, volume 188 », Mai 2020

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107876>

3.1 Préface

Il a été vu au chapitre précédent que la résistance en cisaillement des joints soudés n'est pas impactée par l'humidité et le conditionnement en température et cela même si les interfaces entre les matériaux du joint semblent être détériorées. Ce phénomène est expliqué par la faible adhésion entre l'élément chauffant en acier et la matrice thermoplastique. La rupture ayant lieu majoritairement entre ces deux matériaux, la dégradation de l'interface fibres/matrice n'a pas d'influence sur la résistance en cisaillement. Ce mode de rupture ayant été rapporté plusieurs fois pour également d'autres matrices thermoplastiques, il a été décidé de développer un traitement de surface sur l'élément chauffant afin d'améliorer son adhésion avec la matrice des joints soudés. Dans ce chapitre, la matrice est en polysulfure de phénylène et le promoteur d'adhésion est un organosilane. Le procédé développé ici est fait en cinq étapes : la corrosion de l'acier, son oxydation à haute température, l'hydrolyse de l'organosilane, la déposition du revêtement par une méthode sol/gel et enfin la réticulation du revêtement. Le grand nombre d'étapes nécessaires à ce traitement implique que plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur l'efficacité du revêtement. Sept facteurs sont identifiés et leur influence sur la

résistance en cisaillement des joints soudés est étudiée à l'aide d'un plan d'expérience de Taguchi. L'influence des traitements effectués avant l'étape de revêtement par méthode sol/gel est évaluée par des mesures d'angle de contact. Le revêtement est analysé par spectroscopie infrarouge par réflexion, par microscopie électronique à balayage et à transmission et par analyse dispersive en énergie de rayons X. La résistance au pelage est également étudiée entre une plaque d'acier traitée au silane et le composite afin de caractériser uniquement l'adhésion métal/polymère. Cette étude permettra de savoir si l'adhésion entre l'élément chauffant et la matrice des joints soudés limite leur résistance en cisaillement et si elle peut être améliorée.

3.2 Abstract

Resistance welding of thermoplastic composites involves applying an electric current to a heating element, usually a stainless-steel (SS) mesh, which heats up by Joule effect, melts the surrounding polymer matrix and remains at the joint interface following the welding operation. In this study, the adhesion between a thermoplastic matrix, i.e., polyphenylene sulfide (PPS), and the SS mesh heating element is evaluated and improved through the application of surface coatings on the SS. The coatings are based on an organosilane, a bivalent molecule often used to create an organic coating on metals. The efficiency of the surface coatings is evaluated by measurement of the water contact angle on treated SS plates, characterization of the coating by ATR-FTIR, observations by SEM and TEM and mechanical testing of resistance-welded quasi-isotropic carbon fibre (CF)/PPS joints. A lap shear strength (LSS) improvement of 32% is reported for joints welded using the treated heating elements relative to joints welded using untreated heating elements. Double cantilever beam tests between a SS plate and the CF/PPS composite also show a much better adhesion between the PPS and SS following surface coating, with a higher load at failure and fracture surfaces showing polymer and fibre remaining attached to the SS plate.

Keywords: Resistance welding; A. Polymer-matrix composites (PMCs); B. Adhesion; E. Surface treatments

3.3 Introduction

Composites are now widely used in the aerospace industry because of their excellent properties and low weight. Although thermosetting composites are used in most applications, thermoplastic composites gain market share partly because of their recyclability [129], good impact resistance [130] and short processing cycles [131]. Thermoplastic composites can be melted and reconsolidated several times, thus allowing their reuse in other industries beyond aerospace [3–5]. Thermoplastic composites also offer the possibility of being joined by welding. Welding of thermoplastic composites requires heating the joint interface above the polymer glass transition temperature (for amorphous polymers) or melting temperature (for semi-crystalline ones) so that the polymer chains can diffuse through the interface. The joint then consolidates under pressure during cooling [2]. Ultrasonic, induction and resistance welding are three welding processes targeted for aerospace applications. The choice of one welding process over another depends on many factors including the nature and architecture of the reinforcement of the parts to be welded. For example, induction welding is well suited to assemble parts made of carbon fibre in a fabric form, but resistance welding will be preferred when the parts to be joined are made of glass fibre or unidirectional carbon fibre.

Resistance welding has proved to be relatively fast (of the order of seconds to minutes) and inexpensive and offers the possibility to be automated [97]. In this process, a porous electrically-conductive heating element (HE) is applied between the two composites to be welded (adherends). An electric current is introduced to this HE, which heats up by Joule effect and causes the polymer located in its vicinity to melt. Carbon fibre (CF) composite plies were originally used as HE. When used in prepreg form with the same resin as the composite adherends, they would offer good compatibility with the parent structure. However, these HE came with several drawbacks, including the difficulty of having a good connection with the power supply, non-uniform heating and fibre breakage. In particular, the inhomogeneous temperature distribution the CF HE lead to could limit the size of the weld area in a given industrial application. Although a few recent studies focused on the use of CF as HE [13,132], most researchers prefer to use a SS mesh [18,24,47,96,97] as they offer better heat distribution and easier process control [133].

During the welding process development, joints are often welded in the lap shear specimen geometry and tested to obtain the apparent lap shear strength (LSS). Observation of the fracture surface frequently shows a failure occurring both in the bulk composite adherends *and* at the weld interface. Furthermore, the fracture surfaces usually show that the SS mesh and thermoplastic polymer do not adhere well. This was observed for CF/Polyetheretherketone (PEEK) [134], CF/Polyetherketoneketone (PEKK), CF/Polyetherimide (PEI) [118], and CF/polyphenylene sulfide (PPS) [18]. On the opposite, Koutras et al. [47] and Dubé et al. [15] reported interlaminar failure modes for resistance-welded glass fibre (GF)/PPS and GF/PEI composites, with failure occurring entirely in the composite adherends. In these cases, the fibre nature (GF as opposed to CF) was responsible for this failure mode, i.e., the GF composite adherends were shown to be “weaker” than the HE/polymer interface. In light of the above, it is believed that a better adhesion between the SS mesh HE and the thermoplastic polymer would lead to an improved joint mechanical performance when high performance CF adherends are considered. Thus, the objective of this study is to improve the adhesion between a SS HE and a thermoplastic polymer, i.e., PPS, and verify the effect of this better adhesion on the LSS of resistance-welded CF/PPS composites.

3.3.1 Silane coating

Silanes are commonly used to improve adhesion between organic and inorganic materials, whether for composite fibres, paints or to produce metal/plastic hybrids for automobiles [135]. They are composed of organic and inorganic groups on the same molecule. The structure commonly used is: $YSi(OR)_3$ with -Y an organofunctional group such as an alkoxy, an epoxy, an active amine or a thiol and -OR a hydrolysable alkoxy group. The silane molecules react with the oxides of the surfaces according to the mechanism shown in Figure 3.1.

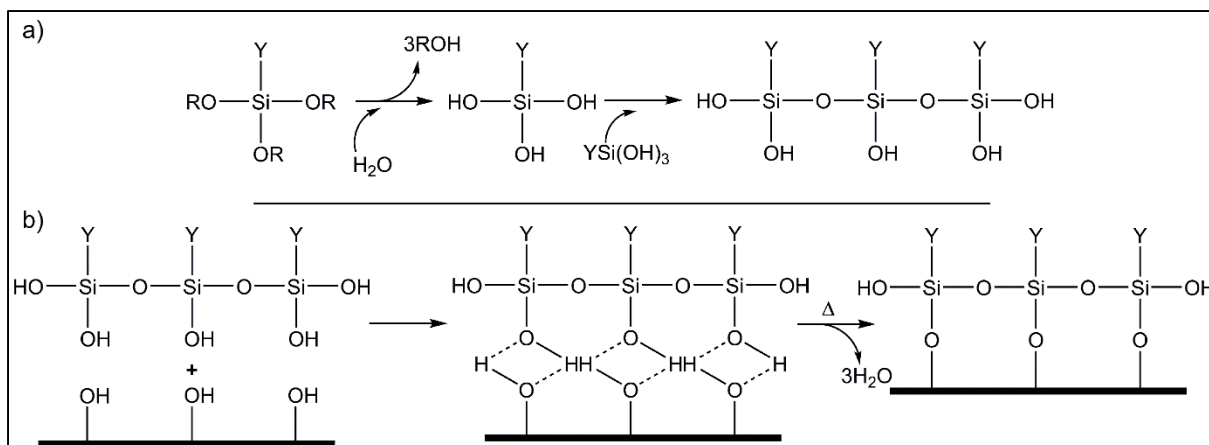


Figure 3.1 Silane hydrolysis mechanism a) and condensation on an inorganic surface with crosslinking at high temperature b). The metal surface represented as a bold line is generally pre-treated by acid and oxidized to increase the hydroxyl groups (-OH) concentration

The alkoxy groups are first hydrolysed, either in solution or with ambient humidity. The newly formed hydroxyl groups may then condense with those of neighbouring molecules forming oligomers. The oligomers then condense on the surface to be treated via hydrogen bonds. Finally, crosslinking is carried out thermally to form covalent bonds between the siloxane network and the surface [78,79,136].

3.3.2 Coating influencing factors

The coating mechanism explained above is well known, but the effects of the factors affecting the series of reactions involved do not reach consensus. This is explained by the different factors influencing these reactions: the nature of the surface to be treated, the particular silane molecule used and its hydrolysing state, the nature of the solvent and its pH and the treatment time and temperature, among others. To allow the silane to be grafted onto a metal, the surface of the metal must be rich in oxides. Stainless and galvanized steels naturally have an oxide layer at their surface, but that layer is often covered by another layer of carbonaceous impurities, which prevents the silane from being grafted properly on the surface [81,85]. The first step in applying a silane coating is thus to polish the metal surface to remove impurities and to oxidize the surface. In several studies the metal was exposed to air at high temperatures (350 to 380°C) to create a reactive oxide layer with a high oxide concentration [84,89,91]. For

polished steel, the oxide layer was formed rapidly at high temperatures. After five min at 350°C, islands of oxides formed on the surface and eventually coalesced to form a uniform and dense layer [88]. Such an oxidized steel was coated with silane by Honkanen [91] to improve adhesion with thermoplastic urethane (TPU). A better peel strength was obtained for the silanized – and oxidized – steel compared to the silanized – as received (not oxidized) – steel. For Honkanen [91] and Hoikkanen [80], an oxidation time of five or 100 min did not seem to affect the peel strength while another study by Honkanen [89] indicated that the peel strength was greater when the steel was oxidized for only five min compared to 100 min. This difference was attributed to an excessively thick silane layer created after 100 min of oxidation as measured by SEM. Under peel stress, this led to a failure occurring within the silane layer as well as at the TPU/silane interface.

The most commonly used silane molecule is the aminopropyltriethoxysilane (APTES), which is compatible with a large number of polymers [78,79], including PPS. The silane can diffuse through the polymer matrix and create an interphase region allowing bonding with thermoplastic polymers [79]. Before applying a silane coating, it is recommended to hydrolyse the silane in solution, usually in ethanol, water or a combination of both. The silane -OR groups are transformed into -OH groups by hydrolysis. This step is performed at room temperature and the reaction time is variable. Jussila et al. [82] considered that a hydrolysis time of one min was sufficient in a solution of water/ethanol; 75/25. The Gelest company advised a hydrolysis time of five min [78]. A longer hydrolysis time of one hour was also employed and did not hinder silane binding to the metal, despite the possibility of an excessive oligomerization, i.e., silane molecules reacting with each other by condensation, forming disordered oligomers [91,136]. A combination of water and ethanol was sometimes used as a solvent. The ethanol allowed for the dissolution of the APTES and the water permitted its hydrolysis. In such a case, the water fraction varied from 5 [82] to 25 vol% [78,136].

The pH of the solution can change the reaction mechanism between the silane and the substrate when an aminosilane is used. It has been highlighted that the interaction between the silane and the substrate depends on the acid-base interaction between the substrate and the silane

solution. The isoelectric point is a pH at which a molecule, in this case the oxides, is electrically neutral. An acidic pH below this point positively charges the metal oxides and a basic pH above this point negatively charges the surface. In the first case, the silane molecules are condensed by the hydroxyl group, whereas in the second case, the amine part condenses with the metal oxides [84,137]. In addition, a neutral pH results in a disordered siloxane network because both amine and hydroxyl groups can be grafted on the metal surface [87]. For the same silane (APTES) in ethanol and similar conditions, an acidic pH led to a better metal/polymer adhesion for Foerster et al. [81] while a basic pH provided a better adhesion according to Golaz et al [84]. It should be noted that in the case of Golaz et al., only water was used as a solvent for the basic pH [84]. Acetic acid is commonly used to lower the pH. It can also be used to hydrolyse the silane molecules [81]. The solution temperature and the time during which the metal is immersed in the silane solution can be varied. Very short times of five min at room temperature [89,138] were reported but Foerster et al. [81] showed a faster grafting rate for a reaction of 60 min at 60°C. The last step in the silane coating application consists in the crosslinking of the siloxane network. This can be done at room temperature for 24 hours [136] or at a temperature of 93°C to 110°C for a duration of five min to one hour [80,82,89,138].

In light of this literature survey, it appears that the best set of parameters for the silane coating application process is difficult to determine. The efficiency of the coating strongly depends on the natures of the treated substrate and silane molecule. Specific sets of parameters are needed for each couple substrate/silane. This work aims at improving the interface between SS and PPS by applying a silane coating on the HE to increase the LSS of resistance-welded CF/PPS joints. A design of experiment (DoE) approach is used to quantify the influence of selected factors on the LSS of the welded joints and find the coating parameters leading to the best mechanical performance. The coating and the failure modes of the joints are analysed to understand the adhesion mechanisms and their effects on the LSS. The adhesion between the SS and PPS polymer is further investigated by double cantilever beam (DCB) tests in which the specimens consist of (surface-coated) SS plate and CF/PPS laminate.

3.4 Methodology

3.4.1 Materials

The composite material consisted of unidirectional (UD) pre-impregnated CF/PPS (TC1100, Toray Advanced Composites). The laminates were composed of 16 UD plies stacked in a quasi-isotropic lay-up $[0/90/\pm 45]_{2s}$. They were compression-moulded to form 254 x 254 mm² laminates in a hot press. The temperature was increased to 320°C under a 0.17 MPa contact pressure. The pressure was then increased to 0.7 MPa and held for 15 min. The material was then cooled down until it reached a temperature of approximately 50°C. The average heating rate was 10°C/min. The average cooling rate measured between the melting and glass transition temperatures was 30°C/min. The final thickness of the laminates was 3.3 mm. The laminates were cut using a diamond saw in 101.6 mm x 25.4 mm coupons. The HE was a 304 SS plain weave mesh with an open gap width of 90 µm and a 40 µm wire diameter. The composition of the HE 304 SS is shown in Table 3-1.

Table 3-1 Stainless steel 304 composition [139]

Elemental composition (%)							
C	Cr	Mn	Ni	P	S	Si	Fe
0.08	18.0-20.0	2.0	8-10.5	0.045	0.03	1.0	Remaining fraction

3.4.2 Stainless steel coating process

Four steps were conducted to graft the silane molecules onto the steel. First, the layer of oxides and impurities was removed by corrosion with sulfuric acid (H₂SO₄) in aqueous solution and the samples were then oxidized in an oven. The third step consisted in the silane hydrolysis (the solution was stirred at room temperature in a solvent) followed by the soaking of the samples in the solution at controlled temperature. The silane used was the APTES, compatible with PPS and well known to improve metal/polymer adhesion. The pH was adjusted with acetic acid for coatings under acidic conditions. For the last step, the samples were placed in an oven at 110°C for 15 min to crosslink the silane to the steel. Each coating was applied on six meshes of 76 mm x 13 mm. SS plates of the same grade as the meshes were also coated. These plates

were used for the water contact angle measurement, ATR-FTIR analysis and for manufacturing the DCB specimens.

3.4.3 Design of experiment: Taguchi method

Table 3-2 shows the 11 coating process factors identified for the HE treatment. Among them, four were kept constant: the corrosion time (30 min) and temperature (60°C) allowed an effective and quick corrosion as mentioned in [90]. The 60 min hydrolysis time was based on preliminary experiments. The silanisation temperature of 60°C permitted a fast reaction as shown in [81].

Table 3-2 Coating influencing factors used for the Taguchi DoE

Step	Factor	Level -1	Level +1
Corrosion	Acid concentration (C_{acid})	0.2 M	0.4 M
	Temperature	Set = 60°C	
	Time	Set = 30 min	
Oxidation	Temperature (T_{ox})	350°C	500°C
	Time (t_{ox})	30 min	60 min
Silanisation	Silane concentration (C_{silane})	1 vol%	2 vol%
	Temperature	Set = 60°C	
	pH	5	11
	Solvent	EtOH	H ₂ O
	Time (t_{silane})	30 min	60 min
	Hydrolysis time	Set = 60 min	

The seven other factors presented in Table 3-2 were varied as their effects depend on the substrate/polymer couple. For each factor, two levels were set. The surface of the HE was cleaned by sulfuric acid using two acid concentrations: 0.2 M and 0.4 M. This was based on [90] in which active dissolution of the oxide layer was observed at 0.2 M and high corrosion rate was reported at a concentration of 0.4 M. This acid cleaning method was selected over polishing as the SS HE could not be polished, being in a mesh form. The oxides concentration depends on the oxidation time and temperature and these two factors were therefore studied. A temperature of 350°C was used by Hoikkanen et al. [80] and Honkanen et al. [88]. They reported heterogeneous oxidation after five min and lower bond strength with TPU after 100

min of oxidation. Thus, two intermediate values of oxidation time were selected here, i.e, 30 and 60 min. As mentioned in the introduction, the efficiency of the silane coating depends on the nature of the solvent in which the silane is hydrolysed and the solution pH and therefore, these two factors were studied. Silane solution pH of 5 and 11 were used as recommended by Gelest Inc. [78] and Hoikkanen et al. [80] and water and ethanol were considered as solvents, as they are both used in the literature. When ethanol was used, some water (5% vol.) was nevertheless added to it as water is necessary to hydrolyse silane. Finally, the silanisation time (30 and 60 min) and silane concentration (1 and 2%) were also studied as per Foerster et al. [81] recommendations. The Taguchi DoE made it possible to quantify the influence of the studied factors on the tested property (here, the LSS). The entire DoE is presented in Table 3-3. The overall coating process took between 105 min and 165 min depending on the parameters used.

Table 3-3 Taguchi DoE. For each coating parameters, the factor level is specified with T_{ox} the oxidation temperature in °C, t_{ox} the oxidation time in min, C_{silane} the silane concentration in vol%, t_{silane} the silane treatment time in min and C_{acid} the acid concentration in M

Parameters	T_{ox}	t_{ox}	C_{silane}	pH	Solvent	t_{silane}	C_{acid}
A	350	30	1	5	EtOH	30	0.2
B	350	30	1	11	H ₂ O	60	0.4
C	350	60	2	5	EtOH	60	0.4
D	350	60	2	11	H ₂ O	30	0.2
E	500	30	2	5	H ₂ O	30	0.4
F	500	30	2	11	EtOH	60	0.2
G	500	60	1	5	H ₂ O	60	0.2
H	500	60	1	11	EtOH	30	0.4
I	500	60	2	11	H ₂ O	60	0.4
J	500	60	2	5	EtOH	30	0.2
K	500	30	1	11	H ₂ O	30	0.2
L	500	30	1	5	EtOH	60	0.4
M	350	60	1	11	EtOH	60	0.2
N	350	60	1	5	H ₂ O	30	0.4
O	350	30	2	11	EtOH	30	0.4
P	350	30	2	5	H ₂ O	60	0.2

3.4.4 Surface characterization

3.4.4.1 Contact angle

The wettability of the steel was assessed by water contact angle measurements on SS plates after acid and oxidation treatments. The measurements were made on $12.7 \times 25.4 \text{ mm}^2$ treated or untreated 304 SS plates. A goniometer (VCA Optima, AST product inc.) was used to perform measurements with a volume of 1 μL . The measurement was carried out 10 seconds after the deposition to allow the drop to stabilize and to avoid the evaporation of the solvent. For each surface, a minimum of three drops were deposited giving six contact angles, which were then averaged.

3.4.4.2 ATR-FTIR

A Fourier-transform infrared spectrometer (Spectrum Two, Perkin Elmer) equipped with an UATR unit was used to analyse the surfaces of 7 mm x 7 mm 304 SS plates. Analysis was conducted on samples treated as follows: one sample was cleaned with acetone in an ultrasonic bath, one was acid-pickled at a concentration of 0.2 M, one was acid-pickled and oxidized at a temperature of 500°C for 30 min and two samples were silane-coated using parameters F and P (see Table 3-3). These parameters were chosen because of the good mechanical performance achieved by joints welded with a HE treated with parameters F and, on the other hand, the lack of improvement obtained for coating P. For each spectrum, 32 scans were collected at a 4 cm^{-1} resolution in the range of $450\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

3.4.4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM) & Transmission Electron Microscopy (TEM)

Observations were made on SS meshes coated using parameters F (see Table 3-3). The meshes were scraped using a razor blade to observe the silane coating on their surfaces. Lap shear specimens fracture surfaces were also observed for specimens welded using meshes coated

with parameters F. Observations were carried out using a field emission SEM (FE-SEM, SU-8230, Hitachi) equipped with an energy-dispersive X-ray (EDX) module. EDX analysis was performed on the coated meshes with chromium and nickel used to measure the surface activation by acid corrosion and oxidation. Silicon, oxygen and nitrogen were used to identify the silane coating. TEM (JEM-2100F, Jeol) was used to observe the cross section of a welded joint with a treated HE. The joint cross-section was polished and a $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ sample was cut off from the joint cross-section at the interface between the SS and the PPS. This small sample went through a final polishing step by Focused Ion Beam (FIB, FB2000A, Hitachi) to a thickness of 100 nm. The SS/PPS interface was then observed by TEM equipped with an EDX module.

3.4.5 Resistance welding of lap shear specimens

The composite joints were resistance-welded in a single lap shear configuration with an overlap width of 12.7 mm using the coated or uncoated HE. The complete setup is shown in Figure 3.2. The HE was cut 0.5 mm wider than the overlap to avoid edge effects such as a nonuniform temperature distribution at the weld interface [24].

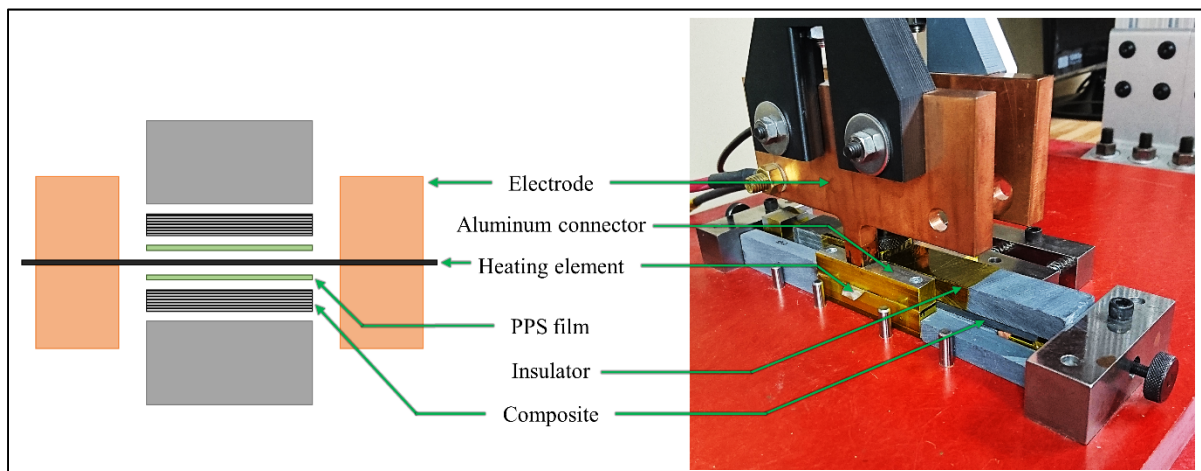


Figure 3.2 Schematic representation (left) and picture (right) of the resistance welding setup

A $80 \mu\text{m}$ thick PPS neat resin film was placed on both sides of the SS mesh HE to provide a resin-rich, void-free interface [12]. A constant pressure of 0.7 MPa was applied during the

welding process. A clamping pressure of 2.0 MPa was applied by the electrodes on the HE to enable a good electrical contact. A computer-controlled 10 kW DC power supply (XR series, Magna-Power) capable of providing up to 160 V and 60 A was used for electrical current input. The joints were welded with a constant power of 110 W for 60 s and then allowed to cool down, under the application of pressure. The temperature cycle during welding was monitored and reported in a previous study [140].

3.4.6 Manufacturing of double cantilever beam specimens

To characterize the steel/PPS adhesion, DCB tests were performed between a 304 SS plate and the CF/PPS composite. The 304 SS plate was cut in 30 mm x 132 mm x 0.8 mm samples that were coated with silane using the F, O and P parameters (See Table 3-3). These parameters were chosen because the two best LSS were obtained using treatments F and O and the lowest LSS was obtained using treatment P.

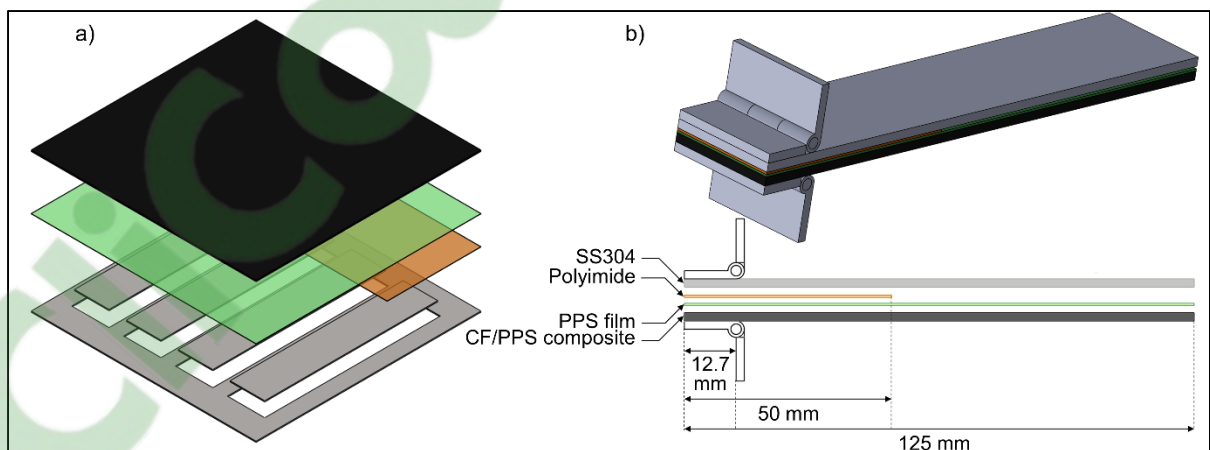


Figure 3.3 Schematic representation of the DCB test specimens

The SS plates were compression-moulded to the CF/PPS composite prepreg plies in a hot press under the same thermal cycle as that used for the manufacturing of the composite laminates. A film of PPS was placed between the SS plate and the CF/PPS plies to obtain a resin rich interface (Figure 3.3.a) and reproduce the welding condition where the HE is completely immersed in polymer. A polyimide film was inserted on the first 50 mm of the SS plate,

between the SS and the PPS film (see Figure 3.3.a), to prevent the two materials from adhering and initiate a delamination. Specimens of 25.4 mm x 125 mm were cut out from the SS-CF/PPS assembly with a diamond saw and hinges were adhesively-bonded at the end of the specimens with a cyanoacrylate adhesive as shown in Figure 3.3.b).

3.4.7 Mechanical tests

The resistance-welded specimens (six specimens per coating parameters) were tested in a single lap shear configuration, based on the ASTM D1002 standard [120]. The tests were conducted in a universal testing machine (Landmark, MTS) with a crosshead displacement speed of 1.3 mm/min.

The DCB test was adapted from the ASTM D5528 standard. The SS plates were treated with parameters F, O and P or used without treatment. For each condition, five specimens were manufactured. Specimens manufactured using parameters F and P were tested in a universal testing machine equipped with a 1 kN load cell. An opening force was applied on hinges bonded to the specimens. The specimens were loaded at a constant crosshead displacement speed of 3 mm/min until complete failure occurred. The load and delamination length were recorded during the test using a high definition camera. The edge of the specimens was painted and markers were added every millimetre in order to follow the delamination front. DCB specimens manufactured using treatment O or untreated specimens could not be tested due to poor adhesion between SS and PPS which caused the specimens to fail during their handling.

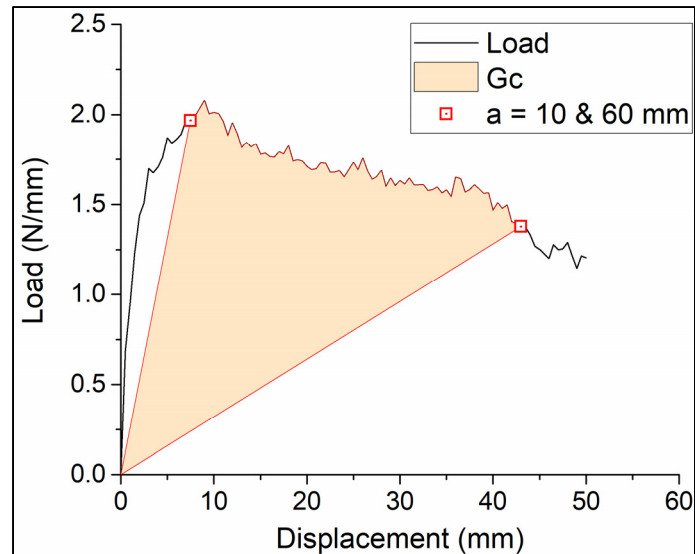


Figure 3.4 Representative Load-displacement curves during DCB tests. The square marks (markers) are the points at which the delamination length reached values $a_1 = 10$ mm and $a_2 = 60$ mm

The critical energy release rate (G_c) was calculated from the load-displacement curves drawn in Figure 3.4 according to the methodology presented in [108]. This methodology was selected due to the unsymmetrical coupons of this study (i.e. steel/composite assembly) as only the load/displacement curve is needed to calculate G_c . Three parts could be seen in the load-displacement curves: load increase, load decrease and rupture of the specimen. The second part, in which the load decreases, corresponded to the delamination propagation and was the one used to calculate the critical energy release rate. Two markers (red squares) were placed on the experimental curve. These markers corresponded to the load-displacement points at which the delamination length reached values a_1 and a_2 of 10 and 60 mm, respectively. The displacement referred to the crosshead displacement of the testing machine and the delamination length was the distance between the delamination initiation and the delamination front. These points were selected as they corresponded to the delamination propagation phase of the test for all tested specimens. Two straight lines were drawn from the origin to these two markers. The area between the two straight lines and the experimental curve (A) corresponded to the energy released when the delamination propagated on a length of 50 mm. The critical energy release rate, G_c , was then calculated from (3-1):

$$G_c = \frac{\int_0^{\delta_1} f(\delta)d\delta + \int_{\delta_1}^{\delta_2} g(\delta)d\delta - \int_0^{\delta_2} h(\delta)d\delta}{a_2 - a_1} = \frac{A}{0.05} \quad (3-1)$$

where $f(\delta)$ is the line connecting the origin to a_1 , $g(\delta)$ is the experimental curve and $h(\delta)$ is the line connecting the origin to a_2 .

3.5 Results

3.5.1 Coating characterization

3.5.1.1 Contact angles

The water contact angles (θ_E) on the SS 304 material are presented in Figure 3.5. The measurements were done on the as received (untreated) SS, following acid corrosion with 0.2 M or 0.4 M of H_2SO_4 , and following acid corrosion and oxidation at 500°C or 350°C for 30 or 60 min. Large contact angles with water are an indicator of hydrophobicity while low contact angles indicate hydrophilic behaviour of the surface. The measure of the water contact angle is thus an indication of the effectiveness of the acid corrosion treatment in removing impurities at the SS surface and also, the effectiveness of the oxidation treatment in forming hydroxyl groups on metallic oxides.

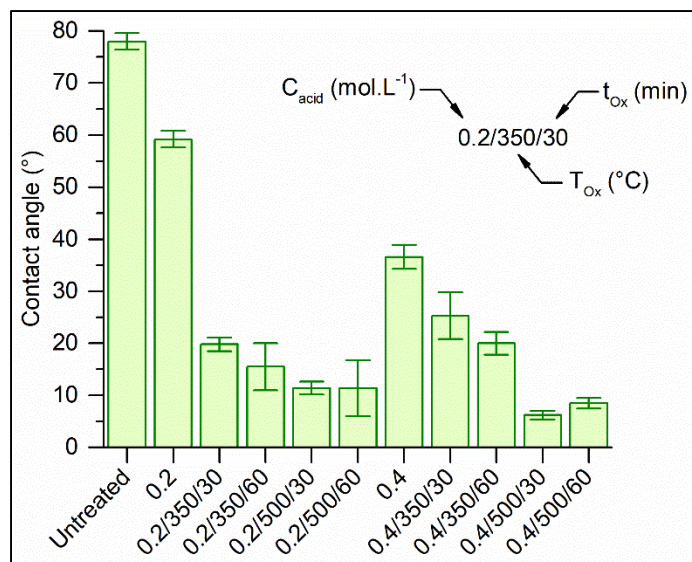


Figure 3.5 Water contact angle on SS304 for various corrosion and oxidation treatments. Acid concentration (C_{acid}) for the corrosion step and oxidation temperature (T_{ox}) and time (t_{ox}) are indicated according to the nomenclature described on the graph

The acid corrosion had a strong influence on θ_E , which was reduced from 78° (no acid corrosion) to 59° and 37° for an acid concentration of 0.2 M and 0.4 M, respectively. The increase in the acid concentration therefore seems to produce a better surface activation. Following corrosion at 0.2 M, an oxidation temperature of 350°C lowered θ_E from 59° to 20° and 15° for oxidation times of 30 and 60 min, respectively. At an oxidation temperature of 500°C , the angle was reduced to 11° after both oxidation times of 30 and 60 min. Following corrosion at 0.4 M, an oxidation temperature of 350°C lowered θ_E from 37° to 25° and 20° for oxidation times of 30 min and 60 min, respectively. At 500°C , the angle dropped to 6° and 8° . A much lower contact angle was obtained for an oxidation temperature of 500°C ; however, the oxidation time did not significantly affect the contact angles, regardless of the oxidation temperature or acid concentration. It is also interesting to note that the oxidation treatment at 350°C led to similar contact angles for both acid concentrations used in the previous corrosion treatments. The same can be said of the oxidation treatment at 500°C for which the reported contact angles are close to each other for both acid concentrations. Therefore, it seems that a

proper oxidation treatment can activate the surface energy of the SS following corrosion, for both acid concentrations used in this study.

3.5.1.2 ATR-FTIR

The ATR-FTIR spectra are shown in Figure 3.6. The spectra obtained for the cleaned, acid-pickled and oxidized SS samples, did not show any peak. The spectrum obtained for the sample that was silane-coated with parameters P (see Table 3-3) did not show any peak either, suggesting that the silane coating that was applied following these parameters did not adhere to the SS surface. On the other hand, the spectrum obtained for the sample that was silane-coated with parameters F showed many peaks that were not present on the other spectra.

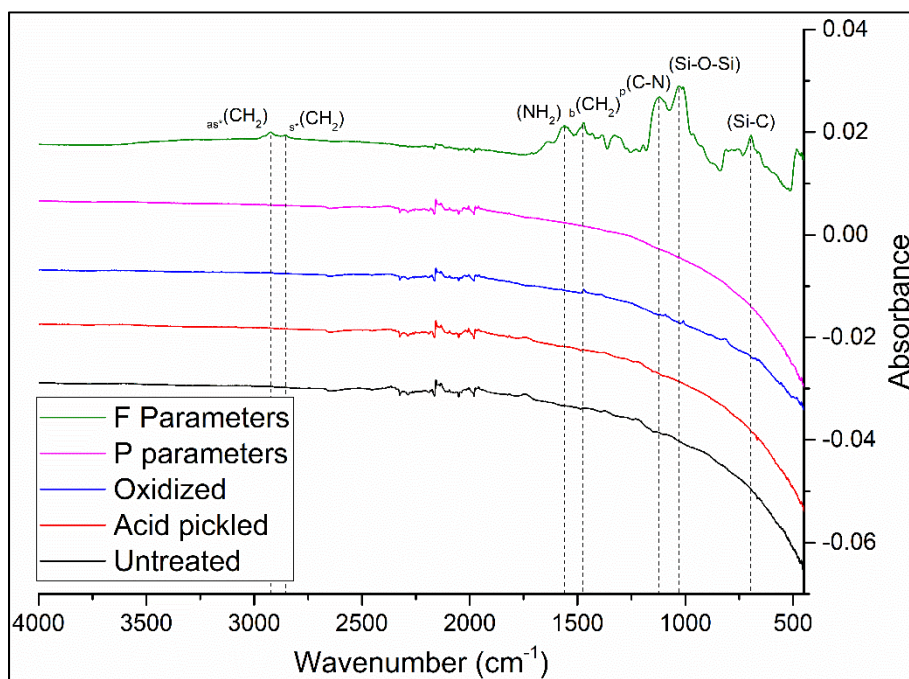


Figure 3.6 IR spectra of cleaned, acid-pickled, oxidized at 500°C for 30 min, and silane-coated SS plates with parameters P and F

The peak observed at 1594 cm⁻¹ was attributed to the bending vibration of primary amine [141]. The peaks seen at 2856 cm⁻¹ and 2927 cm⁻¹ were attributed to symmetric and asymmetric stretching vibrations of methylene [80,81,142]. The peak at 1010 cm⁻¹ was attributed to the

siloxane network [81] and the peak at 1095 cm^{-1} was a superposition of the siloxane band and the primary amine stretching vibration C-N [142]. This demonstrated the existence of silane condensation after hydrolysis with neighbouring silane molecules forming a siloxane network with Si-O-Si bonds. The peak observed at 690 cm^{-1} was attributed to Si-C stretching vibration [141]. Therefore, the spectra obtained showed: 1) the inadequacy of parameters P to properly apply a silane coating on the SS samples, and 2) the presence of a proper siloxane network at the surface of the SS when the coating was applied following parameters F.

3.5.1.3 SEM and TEM observations

Figure 3.7.a is a SEM image of a mesh that was scraped using a razor blade. Figure 3.7.b is a magnification of the cross-section of a wire that was cut and Figure 3.7.c is a magnification of b where the coating is revealed.

Figure 3.7.e and f show the coating applied on the SS meshes treated using parameters F. The coating thickness was uneven and ranged between 74 nm and 333 nm as measured in Figure 3.7.c, Figure 3.7.e and Figure 3.7.f. The coating shown in Figure 3.7.d was confirmed to be silane by the EDX analysis (Figure 3.7.g to Figure 3.7.k). The region indicated as “cut wire” in Figure 3.7.d contained iron atoms only (Figure 3.7.j) in contrast to other regions where silicon, chromium, nitrogen and oxygen were found. The presence of oxygen was due to both the siloxane and the oxide located on the SS while nitrogen and silicon were due to the formation of the siloxane network. Chromium was also detected due to the chromium oxides formed during oxidation. The peeled off layers indicated by an arrow in Figure 3.7.e did not contain iron but rather, were mostly composed of silicon, oxygen, nitrogen and chromium. Due to the low magnification at this particular location, it was not possible to distinguish the silane/oxide interface. The region indicated as “steel” in Figure 3.7.e did not contain chromium atoms, meaning that the razor blade stress caused a failure located between the SS and its oxide layer.

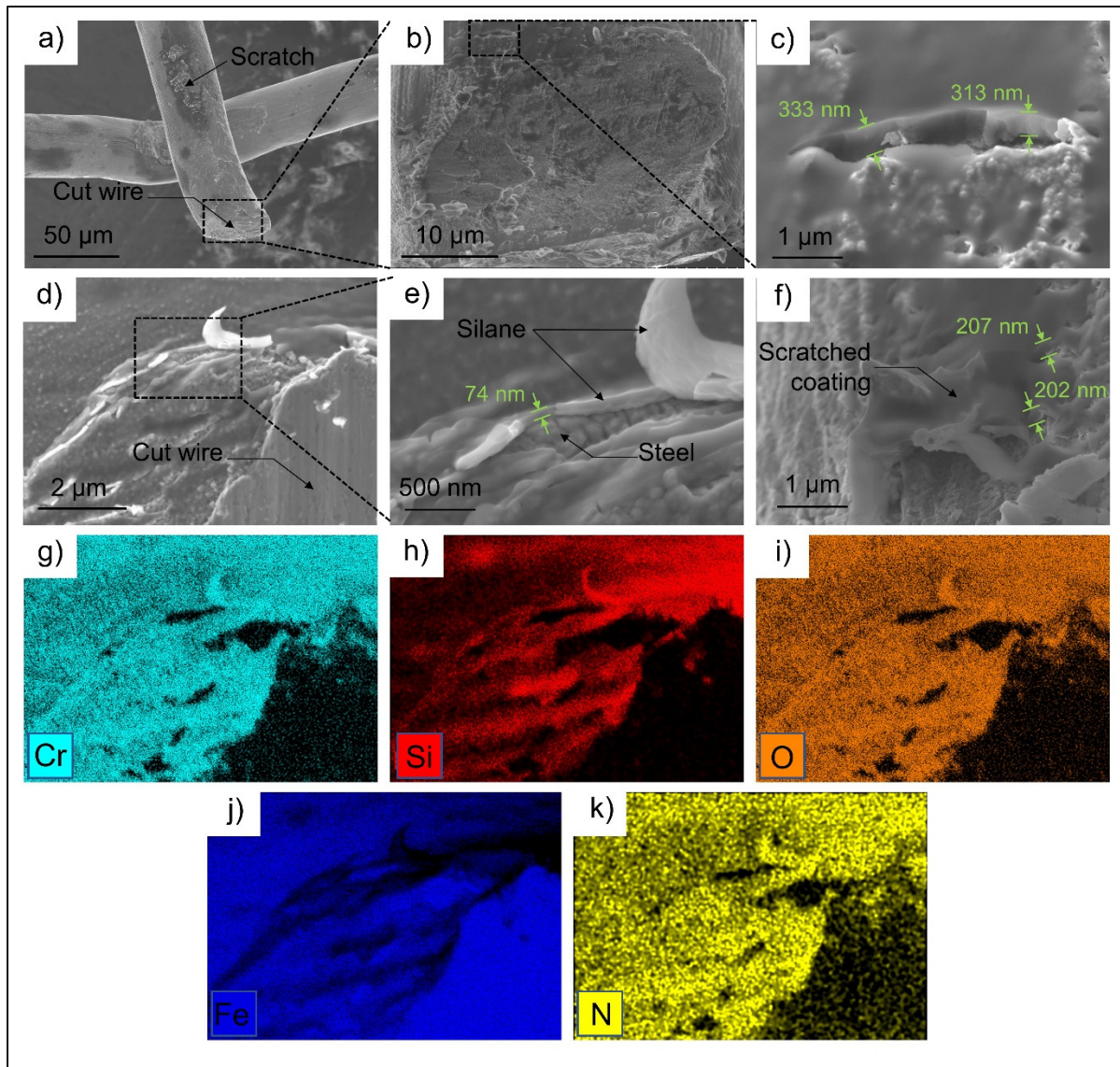


Figure 3.7 FESEM images of the mesh (a), the cross-section of a wire (b) and silane layer on the HE treated with parameters F (c to f). The HE was scraped using a razor blade to reveal the silane layer. E) is a magnification of d). g) to k) are EDX scans of d) for Cr, Si, O, Fe and N, respectively

TEM analysis of the SS/PPS interface is shown in Figure 3.8.a. In this figure, the silane or oxide layers could not be clearly distinguished. The preparation of a sample for a TEM analysis is quite complex and the rate of ion sputtering during FIB polishing appeared to be greater at the interface of the two materials, resulting in uneven polishing between materials. The EDX analysis provided more information on the interface.

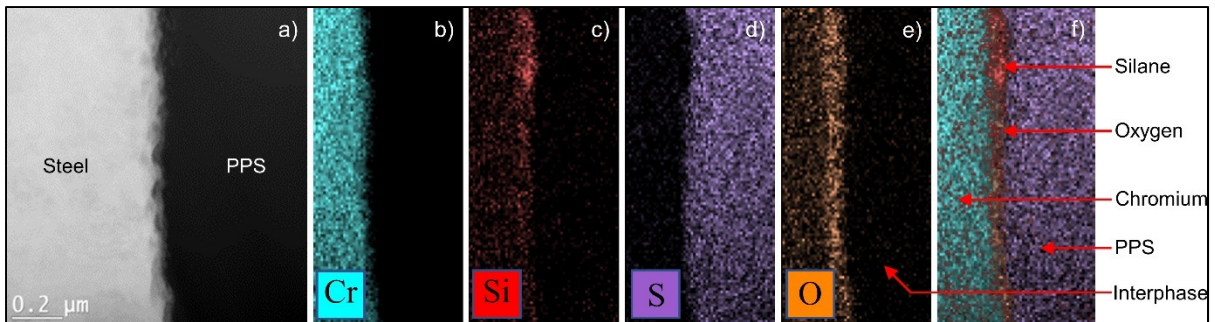


Figure 3.8 TEM image of the SS/PPS interface of a joint welded with a mesh coated with parameters F (a). EDX analysis of the TEM image for Cr, Si, S, and O is shown in b), c), d) and e). A superposition of the four EDX spectra is shown in f) to represent the respective location of each component

Sulfur (Figure 3.8.d) came from the PPS polymer. Silicon and oxygen were detected in (Figure 3.8.c) and (Figure 3.8.e) and their presence was more important at the SS/PPS interface, an indication of the siloxane network. The superposition of the four EDX spectra (Figure 3.8.f) showed the location where silicon and oxygen were found in higher concentrations. It was difficult to precisely measure the silane coating thickness from the EDX images but it seemed thinner than that observed by SEM, which revealed a thick layer of silane coating cured on the SS. The thinner coating observed by TEM could be explained by: (1) the inherent coating thickness variation observed before and (2) silane diffusion in the PPS matrix. In effect, silicon and oxygen were detected in low concentrations in the PPS matrix, indicating the creation of an interphase at the boundary between the SS wires and the PPS polymer [79].

3.5.2 Mechanical behaviour

3.5.2.1 Lap shear tests

The results of the lap shear tests are shown in Figure 3.9. The joints welded with untreated (UT) HE had an average LSS of 28.5 ± 1.7 MPa. Joints welded with coated HE led to LSS up to 37.6 ± 2.2 MPa, an improvement of 32%.

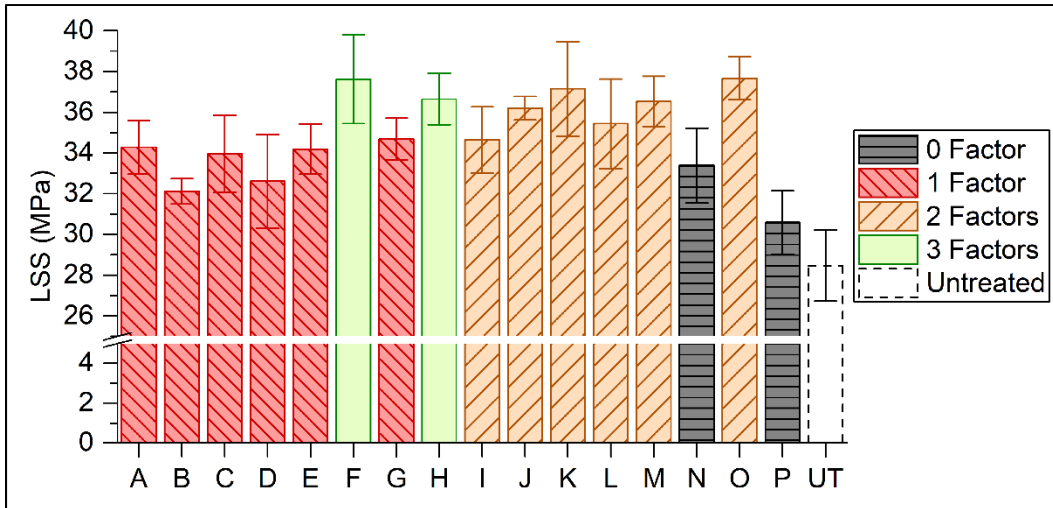


Figure 3.9 Apparent LSS of welded joints with untreated (UT) HE and with silane coated HE, classified according to the parameters (A to P, see Table 3-3) and the number of optimal significant factors used. The y-axis was cut between 4 and 26 MPa to improve the readability

The coating factors effects on the LSS were analyzed by the DoE approach in which the null hypothesis H_0 meant that the factor has no effect on the response. For each factor, a probability p was calculated and compared to a threshold value $\alpha = 0.05$ (corresponding to a 95% confidence level). A factor was considered significant, i.e., having a significant effect on the LSS, if p was lower than this threshold. For example, the pH had a value $p = 0.001$, well below the alpha threshold. We therefore conclude that this factor had a significant effect on the response. The same goes for the choice of solvent and oxidation temperature. Their p -values are shown in Table 3-4. The reaction time had a p -value close to the significance threshold but could not be considered as a significant factor. Other tested factors had a high p -value and were not considered significant. It is worth noting that a threshold $\alpha = 0.01$ (99% confidence level) would have led to the same conclusions.

Table 3-4 Statistical data for the significant factors

Factor	Coefficient	σ	t	p-value	Significant factor
Oxidation temperature	0.0129	0.003	4.405	0.000	Yes
pH	0.3845	0.110	3.510	0.001	Yes
Solvent	-2.375	0.438	-5.420	0.000	Yes
Reaction time	-0.0273	0.015	-1.871	0.066	No
Silane concentration	-0.3419	0.447	-0.766	0.447	No
Acid concentration	-1.003	2.233	-0.449	0.655	No
Oxidation time	-0.0016	0.015	-0.106	0.916	No

t = standardized coefficient - see eq. (3-2)

The factors effects on the LSS were indicated by a coefficient as shown in Table 3-4.

The coefficient values were not all on the same scale and some were associated with qualitative factors and could thus not be compared. These values were therefore divided by their standard error σ to obtain the standardized coefficient t such that:

$$t = \text{Coef} / \sigma \quad (3-2)$$

The standard error σ was calculated by the software Ellistat as the ratio between the standard deviation of the coefficient and the square root of the size of the sample. The t values could then be compared:

$$|t_{\text{solvent}}| > |t_{\text{oxydation temperature}}| > |t_{\text{pH}}| \quad (3-3)$$

The solvent nature was therefore a factor having more effect on the response than the oxidation temperature or the pH.

For each factor, two values were tested. The best of the two values for the significant factors were a mesh oxidation temperature of 500°C, a silanisation pH of 11 and using ethanol as solvent. Positive coefficients for the oxidation temperature and the pH meant that the highest of the two tested values would produce higher LSS. The solvent was a qualitative factor for

which water was taken as a reference. Since the coefficient was negative, water was detrimental to the LSS and ethanol was deemed the best of the two solvents. The treatments were classified according to the number of significant factors having the best value. For example, meshes coated using $T_{ox} = 350^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5$ and water solvent (treatments N and P) had the “wrong” values for all three significant factors. The joints welded using these HE led to an average LSS of 32.0 ± 2.0 MPa. Treatments A, B, C, D, E and G all had one parameter with the best value. The joints welded using these treated HE led to an average LSS of 33.5 ± 1.7 MPa. The eight remaining treatments had two or three parameters with the best value. The joints welded using these HE led to a LSS of 36.3 ± 1.8 MPa and 37.2 ± 1.7 MPa, respectively. The highest LSS was 37.6 ± 2.2 MPa and was obtained for treatment F.

3.5.2.2 Double cantilever beam tests

Figure 3.10 shows the load-displacement curves obtained during the DCB tests along with the delamination length as a function of the hinges opening vertical displacement. DCB mechanical tests were not performed on specimens coated using parameters P or on untreated specimens because they failed during their preparation due to poor adhesion between the SS and the CF/PPS plates. DCB tests with dissimilar materials are known as asymmetric (or unbalanced) DCB tests. They generally produce curves similar to those obtained here [108,143].

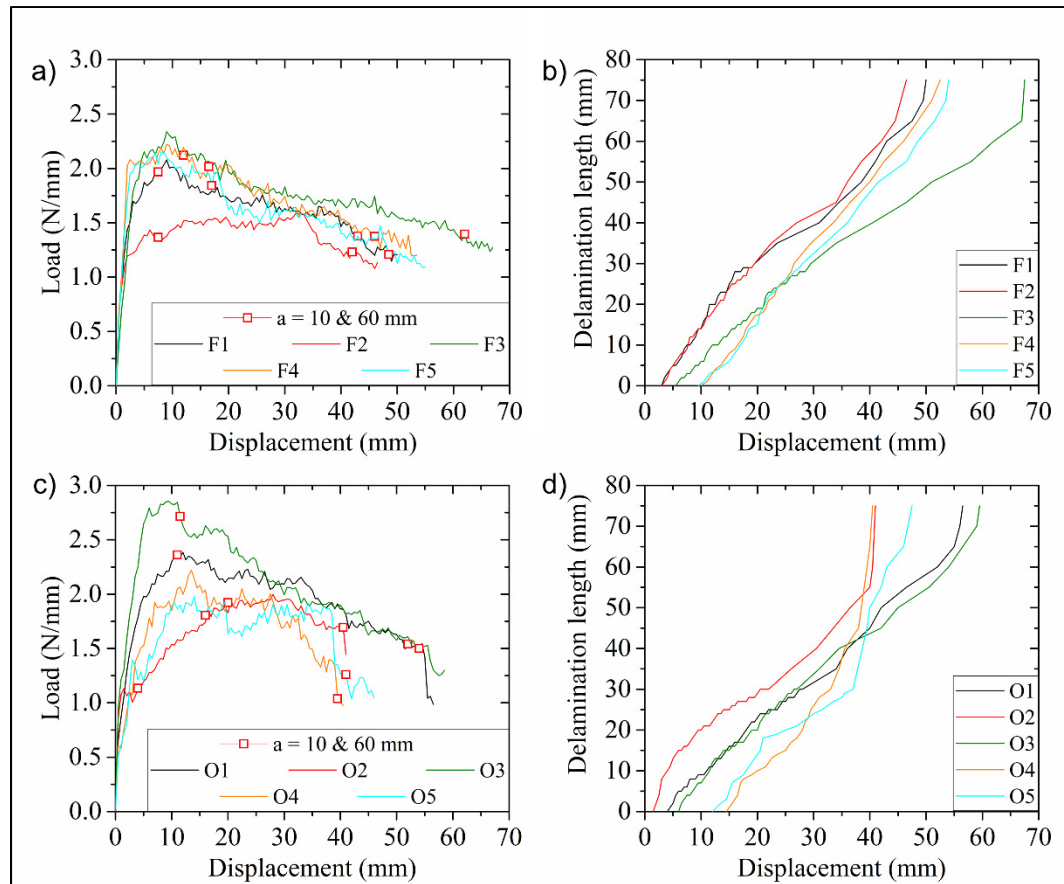


Figure 3.10 a) and c): Load-displacement curves during DCB tests for SS plates coated with parameters F and O, respectively. b) and d): Evolution of the delamination length as a function of the hinges vertical displacement for specimens coated using parameters F and O, respectively

The curves could be divided in two regions: the initiation part where the load increases and the delamination propagation part after the peak load is reached and the load decreases. G_c was calculated as explained in section 3.4.7. The critical energy release rates of specimens coated using parameters F and O were $G_c^F = 771 \pm 202 \text{ J/m}^2$ and $G_c^O = 853 \pm 299 \text{ J/m}^2$ with peak loads of 2.08 ± 0.29 and $2.26 \pm 0.33 \text{ N/mm}$, respectively. These G_c and peak load values were average of five samples. Given the standard deviations, no significant difference exists between G_c^F and G_c^O .

3.5.3 Fractography analysis

3.5.3.1 Fracture surfaces of single lap shear joints

The fracture surfaces of welded joints are shown in Figure 3.11. The photos represent the two adherends of a same weld and were taken using a binocular instrument. SEM magnifications are also given.

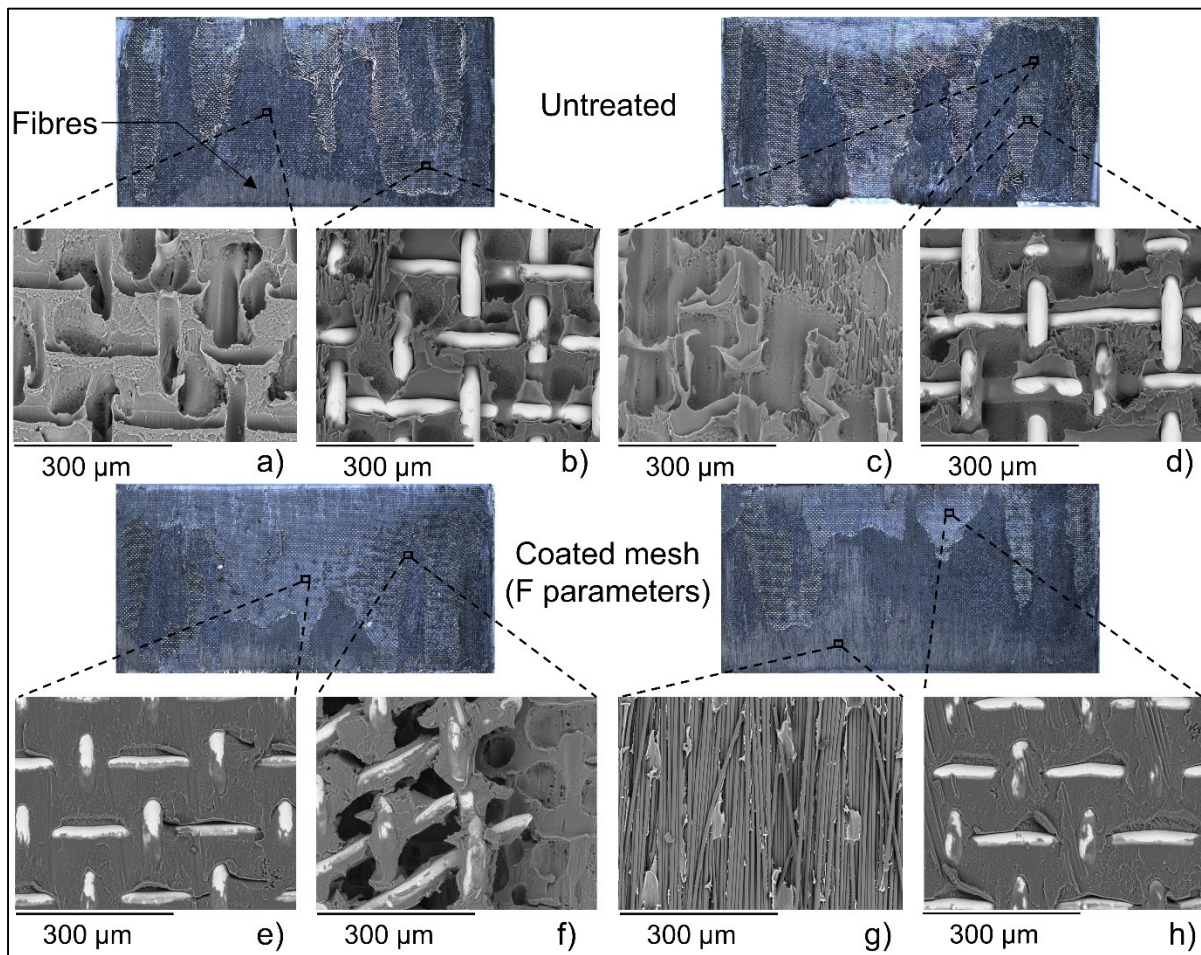


Figure 3.11 Fracture surfaces of welded joints after lap shear tests for untreated HE and HE coated with parameters F. The left and right images correspond to the two adherends. SEM magnifications are given below the photos for the untreated HE (a to d)) and for the HE treated with parameters F (e to h))

Without treatment, a poor adhesion between the SS and the PPS was observed, as also reported in previous studies [18]. The SEM magnification showed little polymer matrix left on the HE (Figure 3.11.b & Figure 3.11.d). The imprint of the mesh visible in Figure 3.11.a also indicated poor adhesion between the two materials. On the other hand, specimens coated using parameters F showed failure occurring mostly at the fibre/PPS interface with the HE mostly covered with polymer (Figure 3.11.e & Figure 3.11.h). Figure 3.11.h showed some imprints of the carbon fibres in the polymer and Figure 3.11.g showed dry carbon fibre, without much polymer attached to it, an indication that failure occurred partly at the fibre/PPS interface. Joints welded using untreated HE or HE treated using parameters F both showed partial failure between the fibres and the matrix, especially at the end of the overlap. For UT joints, this failure mode was limited to the first three mm whereas for joints welded using a HE treated with parameters F, this failure mode was dominant and extended to the middle of the overlap. This better adhesion between the HE and PPS was in agreement with the LSS results presented in section 3.5.2.1. The improvement of the SS/PPS adhesion thus led to an improvement of the LSS and a change in the failure mode.

3.5.3.2 Fracture surfaces of DCB specimens

Following the DCB tests, the specimens were totally opened to observe the fracture surfaces. Without any treatment and using coating parameters P, the fracture surfaces looked the same, i.e., no adhesion was observed between the SS plate and the CF/PPS composite as can be seen in Figure 3.12. In fact, proper DCB tests could not be performed on those samples because they failed during the cutting step or the preparation step (polishing and adhesion of the hinges), prior to any mechanical testing.

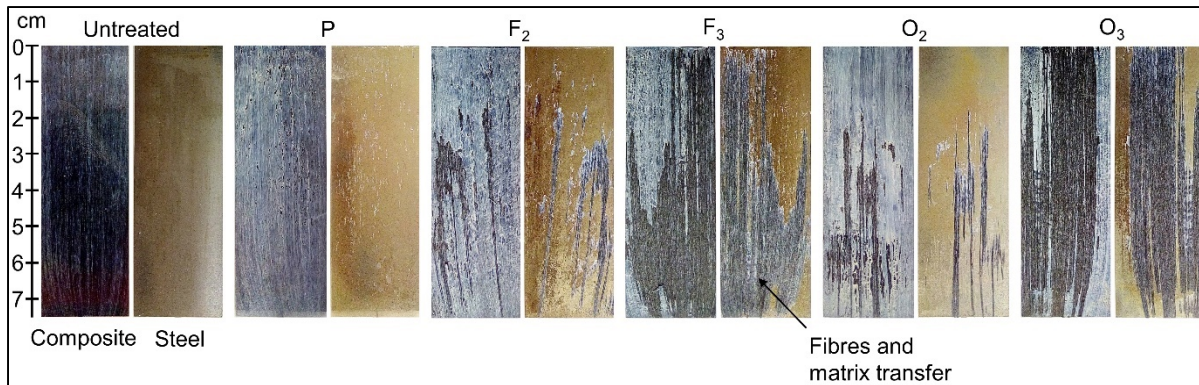


Figure 3.12 Fracture surfaces of the DCB specimens for untreated steel and steel coated with parameters P, F and O. The composite laminate is shown on the left hand-side and the SS plate on the right hand-side of each picture. F₁ and O₁ specimens (not shown here) have fracture surfaces similar to F₃ and O₃, respectively

A mixed failure mode was reported for all specimens coated with parameters F and O. The mixed failure mode combined two types of failure. The first type was interfacial failure between the steel and composite. This type was seen when the bare steel was visible without fibres or matrix on it. The second type was a fiber-tear failure when fibres and matrix were visible on the steel part. This second type occurred between the first and second plies of the composite and was an indication of good adhesion between the SS and PPS. The proportions of interfacial/fibre tear failure modes varied from one specimen to another with specimens F₂, O₂, O₄ and O₅ showing more interfacial failure mode and specimens F₁, F₃, F₄, F₅, O₁ and O₃, showing mainly a fibre-tear failure mode.

3.6 Discussion

Water contact angle measurements revealed a more active SS surface after acid-pickling and oxidation treatments, especially when oxidation was conducted at the high temperature of 500°C. In effect, the lowest water contact angles were obtained after acid-pickling and oxidation at 500°C, with the acid concentration and oxidation time having little effect on the contact angles. The Taguchi DoE results, based on the LSS of the welded specimens, agreed with this observation and showed that neither the acid concentration nor the oxidation time had a significant influence on the LSS, but the oxidation temperature did. Therefore, we conclude that a low acid concentration of 0.2 M was sufficient to remove impurities at the SS surface

and that using a high oxidation temperature of 500°C was beneficial to the surface energy activation and the following silane coating step.

ATR-FTIR analysis was conducted on uncoated SS sample, SS coated using parameters that did not improve the joints LSS (parameters P) and SS coated using one of the treatments leading to the best LSS, i.e., parameters F (Figure 3.9). For the latter, the siloxane network was detected with absorbance peaks at around 1010 cm^{-1} . On the other hand, the SS coated using parameters P did not show any peaks in this range. In fact, the spectrum obtained for the sample coated using parameters P was the same as those of the uncoated samples. We therefore conclude that the siloxane network was absent from the SS surface when coating the samples using parameters P. This was also in agreement with the welded joints mechanical performance and fracture surfaces as treatment P did not lead to any improvement in the joint mechanical performance. The fracture surfaces were the same as those of joints welded using untreated HE. The DCB tests also showed no adhesion between the SS and PPS when coating the SS with parameters P.

The silane coating applied following parameters F had a thickness varying between 74 and 333 nm, as measured by SEM before the welding operation (Figure 3.7.c to f). The presence of the silane coating was detected by EDX after the welding operation with concentrations of silicon and oxygen at the SS/PPS interface (Figure 3.8.c and e). The coating thickness could not be measured by TEM after welding but looked thinner than what was measured before the welding operation. EDX analysis showed the presence of silicon and oxygen in the PPS matrix, close to the HE wire. This presence of silicon and oxygen in the PPS was an indication of the silane layer diffusing in the PPS, creating an interphase. The thickness and nature of this interphase region would require a much more detailed analysis by EDX with longer acquisition time and lower magnification.

The parameters F, K and O increased the LSS by about 32% compared to the joints welded with an untreated HE. For parameters F, the fracture surfaces of broken joints showed a failure occurring mostly between the fibres and the matrix whereas the failure occurred mostly

between the mesh and the matrix with an untreated HE. In the case of an untreated mesh, the mesh was clearly visible by visual inspection of the broken joints on both adherends. The mesh coated with parameters F was more difficult to see as the PPS polymer covered it (Figure 3.11.e and h). SEM observations showed a good adhesion between the matrix and the SS (Figure 3.11.f). Without treatment, the surface of the steel was much more visible (Figure 3.11.b and d) as well as the imprint of the mesh left in the matrix (Figure 3.11.a). This was in agreement with results reported in other studies [18]. All these results were corroborated by the DCB tests. When the steel was not treated, there was no adhesion with the PPS (Figure 3.12.Untreated). The surface of the steel was smooth and matrix-free and the adhesion with the PPS was so poor that it was not even possible to carry out the test properly. DCB specimens consisting of SS coated with parameters F and O required loads of up to 2.4 N/mm and 2.8 N/mm respectively to be opened. The failure between the coated steel plate and the composite was a mixed failure mode with interfacial failure and fiber-tear failure (Figure 3.12.F₂, F₃, O₂, O₃). The coating applied following parameters P did not improve the adhesion between the SS and PPS and the DCB specimens failed prior to the mechanical tests, just like the untreated specimens. This was also in agreement with the results of the lap shear tests showing no improvement when the silane coating was applied following parameters P.

Apart from coatings applied following parameters P, all other considered coatings increased the LSS of the welded joints. It was concluded by the Taguchi DoE that three factors had a significant impact on the LSS: the solvent nature, the oxidation temperature and the pH. Some treatments did only slightly improve the LSS (such as coating parameters A, B, C, D, E, G, I and N). In these cases, the low pH of the solution, the use of water as solvent or both factors seemed to limit the improvement of mechanical performance. This may be attributed to an acid pH, which requires a large amount of acetic acid responsible for rapid oligomerization of silane molecules. The combination of a long hydrolysis time and an excessive acid concentration could lead to silane precipitation, thereby preventing it from adhering to the SS surface. Coating parameters F, H, K, M and O on the contrary were effective in improving the adhesion between SS and PPS with a considerable increase of the LSS, due to the silane coating crosslinked network at the surface of the SS and its good adhesion with PPS.

3.7 Conclusions

This study aimed at increasing the LSS of resistance-welded joints by improving the adhesion between the commonly used stainless steel HE and the PPS thermoplastic polymer. Many previous studies have shown that resistance-welded thermoplastic composite joints fail either in the adherends (when low performance materials were used) or at the weld interface (when high performance materials were used). A better HE/PPS adhesion was achieved here through the development of a silane coating applied to the stainless steel mesh HE. A design of experiment approach was used to quantify the effects of the studied factors on the LSS of the welded joints. The oxidation temperature, the nature of the solvent and the solution pH had a significant effect on the LSS. An oxidation temperature of 500°C, using ethanol as a solvent and a solution pH of 11 led to the best LSS. DCB tests of coated stainless steel and CF/PPS composite plates were used to characterize the adhesion between the two materials. The joints welded with a coated HE showed a much better adhesion between stainless steel and PPS. The highest LSS was obtained for joints welded using meshes treated with parameters F and O, with an improvement of 32% relative to joints welded using untreated HE.

Resistance welding of thermoplastic composites has been investigated for some time now. Welded joints were extensively characterized mechanically, both under static and fatigue loadings. One topic that remains to be investigated is the ageing of the welded joints in hot and humid environments. Moisture is known to infiltrate materials at interfaces between the constituents. The silane coating developed here for the stainless steel HE improved the interface with the PPS and could prevent moisture absorption at the HE/PPS interface. This will be the subject of a future investigation.

Conflict of interest statement

None declared.

Acknowledgements

This work was supported by funding from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, grant number RGPIN-2018-03738, and CREPEC.

CHAPITRE 4

INFLUENCE OF FREEZE/THAW CYCLING ON THE MECHANICAL PERFORMANCE OF RESISTANCE WELDED CF/PPS COMPOSITE JOINTS

Vincent Rohart¹, Louis Laberge Lebel², Martine Dubé¹

¹Département de Génie Mécanique, CREPEC, Ecole de technologie supérieure, Montréal, QC, H3C 1K3, CANADA

²Département de Génie Mécanique, CREPEC, Polytechnique Montréal, Montréal, QC, H3T 1J4, CANADA

Article accepté dans « Journal of Reinforced Plastics and Composites », Juin 2020

<https://doi.org/10.1177/0731684420933681>

4.1 Préface

Parmi les conditions environnementales qui peuvent dégrader les matériaux composites et éventuellement leurs joints, il y a la température et l'humidité comme étudiées dans le chapitre 2 mais également les variations de température. Ces variations dans le domaine de l'aéronautique sont importantes et il est alors nécessaire d'étudier leurs effets sur les propriétés mécaniques des joints composites. Ces variations ont d'autant plus d'influence que la différence de coefficient d'expansion thermique entre les matériaux qui composent le joint est importante. Les interfaces fibres/matrice et acier/matrice peuvent alors être dégradées. Cependant, l'adhésion entre l'acier et la matrice thermoplastique étant faible, les dégradations causées dans le joint risquent de ne pas pouvoir être caractérisées par la résistance en cisaillement comme cela s'est produit dans l'étude du chapitre 2. Deux types de joints sont donc étudiés ici : des joints soudés avec un élément chauffant standard et des joints soudés avec un élément chauffant possédant un revêtement au silane comme développé au chapitre 3. Ces joints secs ou saturés en humidité sont conditionnés jusqu'à 1000 cycles thermiques de -40°C à 82°C. Les joints sont alors testés en cisaillement et leurs modes de rupture sont

analysés. L'influence des cycles thermiques sur la matrice et les interfaces entre matériaux est également caractérisée par microscopie électronique à balayage sur des coupes transversales de joints. Cette étude permettra de connaître les limites d'utilisation des joints composites haute performance soudés par résistance face à de fortes variations de température et également de connaître la durabilité du revêtement au silane face à l'humidité et les cycles de température.

4.2 Abstract

This study evaluates the effects of freeze/thaw cycles on the mechanical performance and failure mode of resistance-welded carbon fibre/polyphenylene sulfide (CF/PPS) composite joints. Dry and moisture-saturated joints are subjected to 1000 temperature cycles varying between -40°C and 82°C . A silane coating is applied on the stainless steel (SS) mesh heating element (HE) to improve its adhesion with the PPS polymer. Results show the limited impact that freeze/thaw cycles have on the lap shear strength (LSS) of joints welded without any coating on the HE. The silane coating improves the LSS by 32% when no freeze/thaw cycles are applied to the joints. This improvement of 32% reduces when joints are subjected to freeze/thaw cycles but the mechanical performance remains superior to that of joints welded using uncoated HE. Fracture surfaces show that fibre/matrix and SS/matrix interfaces are both affected by the environmental conditions although it does not translate into lower LSS.

Keywords: Resistance welding; Thermoplastic Composites; Environmental Degradation; Welding/Joining.

4.3 Introduction

Materials used in aerospace structures must resist large temperature variations. The temperature an airplane is subjected to during commercial flights varies between a minimum of -56.5°C and a maximum of 71°C [53]. The non-homogeneous nature of composites makes them particularly sensitive to such severe temperature gradients. The coefficient of thermal expansion (CTE) mismatch between the fibres and the matrix creates residual thermal stresses in the materials which may lead to fibre/polymer interface degradation and a poor transfer of

the loads from the matrix to the fibres. Microcracks may appear and moisture be absorbed by capillarity [57,144]. In addition, the freeze/thaw cycles may lead to further degradation of the fibre/matrix interface. The resistance of a composite to temperature gradients is governed mainly by the nature of its polymeric matrix, whether it consists of a thermoset or a thermoplastic polymer, and the quality of the fibre/matrix interface.

Carbon fibre (CF)/epoxy, glass fibre (GF)/epoxy and basalt fibre/epoxy composites were subjected to 90 temperature cycles varying between -30°C and 30°C in [145]. A reduction of the tensile strength and modulus of 16% and 18%, respectively, was reported for the CF composites while no reduction was reported for the GF and basalt fibre composites. Shi et al. [144] also used CF/epoxy and GF/epoxy composites but immersed their materials in water until saturation before subjecting the specimens to 200 thermal cycles with temperature varying between -17°C and 8°C . A tensile strength reduction of 12% and 14% was reported for CF and GF composites, respectively. The effects of freeze/thaw cycles were also studied on adhesively-bonded joints. Adhesively-bonded steel/CF composite joints were immersed in water and then subjected to 40 temperature cycles varying between -18°C and 38°C [60]. A lap shear strength (LSS) reduction of 28% was obtained, along with a change in the failure mode from cohesive failure mode to an adhesive failure mode. In another study, no shear strength reduction was obtained after 833 temperature cycles between -20°C and 20°C at 50% relative humidity (RH) but the steel/CF composite joint failure mode was nevertheless changed to an adhesive failure mode [61]. Steel/CF composite joints were exposed to deionised water at a temperature of 75°C for 162 weeks and eventually stored at -20°C for a period of 24 hr [63]. Water absorption led to plasticisation of the adhesive and water freezing to the creation of micro voids. Desorption and re-absorption experiments showed that the specimens exposed to a temperature of -20°C for 24 hr absorbed more water than those that were not. Thus, for thermoset composites and their bonded joints, it seems that freeze/thaw cycles alone do not have a significant detrimental effect on the bond strength [61,146] while the combination with moisture absorption causes a degradation of the adhesive [63] and a reduction of the joint strength [60,147].

Thermoplastic composites are said to be less affected by environmental conditions compared to thermoset composites. Arici et al. [57] subjected CF/polyetherimide (PEI) and GF/PEI composites to 532 thermal cycles varying between -40°C and 80°C and did not observe a reduction of tensile strength for neither material. Batista et al. [56] corroborated these results and showed that the interlaminar shear strength (ILSS) and the Young's and shear moduli of CF/PEI composite did not change after 2000 temperature cycles from -50°C to 80°C .

The crystallinity of semi-crystalline thermoplastics such as polyphenylene sulfide (PPS) can also be affected by thermal cycles. Cao et al. [55] subjected quasi-isotropic (QI) and unidirectional (UD) CF/PPS composites to five thermal cycles varying between room temperature and either 80°C , 100°C or 120°C . An increase of the heat of fusion of 2%, 8.3% and 11.2%, which was related to an increasing crystallinity, was measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC) following the cycles at 80°C , 100°C and 120°C , respectively. In addition, the transverse modulus of UD composites increased linearly with the number of cycles and temperature amplitude which was also attributed to an increased crystallinity in the composites.

The fibre/matrix interface quality is obviously an important factor in the composite resistance to freeze/thaw cycles. Messana et al. [58] reported a tensile strength reduction of 24.5% and 32.2% after 750 and 1000 hours of thermal cycling varying between -30°C and 80°C on a GF/PPS composite. No such reduction was reported for a CF/PPS composite. As stated above, Xian et al. [58] reported the opposite for thermosetting composites with a tensile strength reduction for a CF/epoxy composite and no variation for a GF/epoxy composite. A modulus reduction was also obtained by Yilmaz et al. [59] for a woven CF/PPS composite subjected to thermal cycles varying between 0°C and 100°C . This reduction was associated to a deterioration of the fibre/matrix interface. Sınmazçelik et al. [148] measured a 89.5% and 87.1% reduction of a CF/PEI composite storage and loss moduli, respectively, after 500 thermal cycles varying between 0°C and 100°C in ice-water and boiling water. A degradation of the fibre/matrix interface was reported following the cycles.

In light of the above, two main factors appear to affect the resistance of a thermoplastic composite to freeze/thaw cycles: (1) the quality of the fibre/matrix interface and (2) the polymer properties, in particular, its crystallinity. Thermoplastic composites can be joined by welding, a process in which a joint interface is heated above the polymer glass transition or melting temperature so that the polymer chains can diffuse across the interface. The joint then consolidates during cooling under pressure [2]. Among the various available welding processes, resistance welding has proved to be fast and offers the possibility to be automated [149]. In the resistance welding process, a porous electrically conductive heating element (HE) is inserted between the two composites to be welded. An electric current is introduced to this HE, which heats up by Joule effect and melts the surrounding polymer. One commonly used HE consists in a stainless steel (SS) wire mesh. This HE was shown to lead to good mechanical performance while facilitating the resistance welding process control [12]. However, analysis of the joints failure modes often revealed a poor adhesion between the SS HE and the thermoplastic polymer, whether the polymer consisted in polyetheretherketone (PEEK) [134], polyetherketoneketone (PEKK), PEI [118], or PPS [18]. In a recent study [128], the development of a silane coating to be applied on the SS HE was presented and a LSS improvement of 32% was reported for CF/PPS welded joints. A better adhesion between the HE and PPS following the coating application was credited for the mechanical performance improvement.

As of today, and despite the importance of studying the behaviour of aerospace structures in severe environmental conditions, the impact of freeze/thaw cycles on welded thermoplastic composite joints has never been investigated. As seen above, the quality of the interface between the composite constituents in resisting degradation due to freeze/thaw cycles is of primary importance. In a resistance-welded joint, in addition to the fibre/polymer interface, we can expect the HE/polymer interface to play an important role in the joint performance in severe environmental conditions. Therefore, in this study, we subject resistance-welded CF/PPS joints to freeze/thaw cycles and assess the impacts of the cycles on the joints mechanical performance and failure modes. We analyse the effects of the cycles on the fibre/matrix interface and on the HE/matrix interface. For the latter, we verify the ability of a

recently-developed HE coating to improve the joint performance under severe environmental conditions.

4.4 Methodology

4.4.1 Materials

The composite material consists of UD CF/PPS pre-impregnated plies (TC1100, Toray Advanced Composites). The laminates are composed of 16 plies stacked in a quasi-isotropic lay-up $[0/90/\pm 45]_{2s}$. They are compression-moulded in a hot press to form 254 x 254 mm² laminates. The temperature is increased to approximately 320°C under a 0.17 MPa contact pressure. The pressure is then increased to 0.7 MPa and held for 15 minutes. The material is then cooled until it reaches a temperature of approximately 50°C. The final thickness of the laminates is 3.3 mm. The laminates are cut using a diamond saw in 101.6 mm x 25.4 mm coupons. The HE is a plain weave 304 SS mesh with an opening gap width of 90 µm and a 40 µm wire diameter (Figure 4.1).

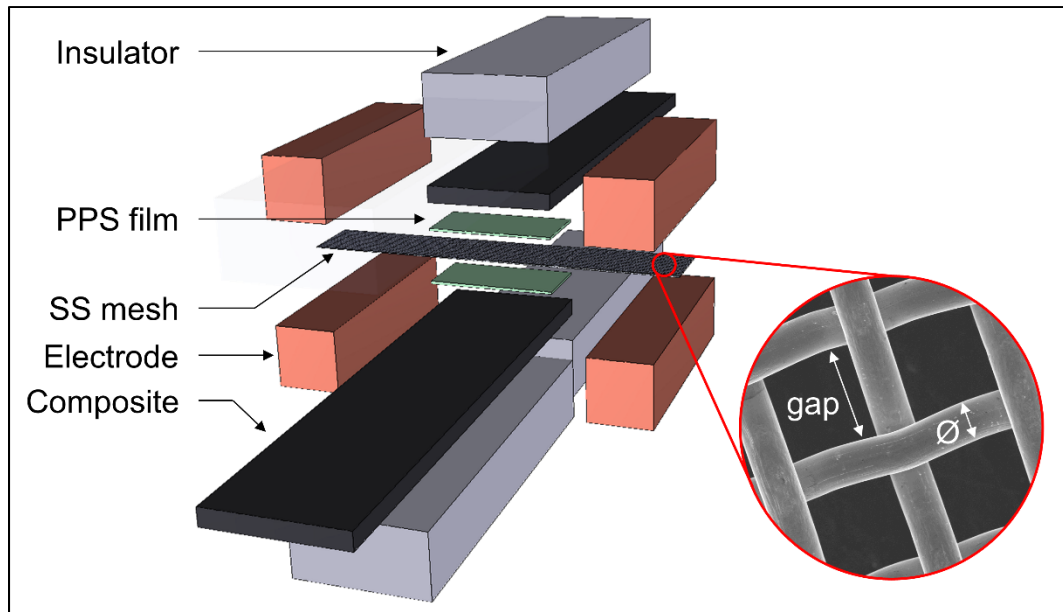


Figure 4.1 Schematic of the resistance welding setup with a Scanning Electron Microscopy magnification of the SS mesh

4.4.2 Resistance welding

The composite joints are resistance-welded in a single lap shear configuration with an overlap width of 12.7 mm, in accordance with the ASTM D1002 standard. The welding setup is shown in Figure 4.1. The HE is cut 0.5 mm wider than the overlap width to avoid edge effects such as a low temperature at the ends of the overlap [24]. An 80 μm thick PPS resin film is placed on both sides of the mesh to provide a resin-rich, void-free interface [12]. A constant pressure of 0.7 MPa is applied during the welding process. A computer-controlled 10 kW DC power supply (XR series, Magna-Power) capable of providing up to 160 V and 60 A is used for electrical current input. The current is applied through 12.7 x 76.2 mm² electrodes with a clamping pressure of 2.0 MPa. The joints are welded under a constant power of 100 W for 60 seconds and then allowed to cool down under the application of pressure.

4.4.3 Heating element coating

A total of 60 joints are welded using a silane-coated HE. The silane coating is applied in five steps. First, the HE are immersed in a 0.2 M aqueous sulfuric acid solution during 30 minutes at 60°C to remove the oxide layer and impurities by corrosion. The HE are then oxidized at 500°C during 30 minutes in an oven. The third step consists in the aminopropyltriethoxysilane (APTES) hydrolysis: 2 vol% (0.08 M) of APTES in a 95/5 (v/v) ethanol/distilled water solution is stirred at room temperature for one hour. The fourth step consists in the immersion of the HE in the hydrolyzed silane solution at 60°C for one hour under stirring. A natural pH of 11 is kept constant during this step. Finally, the HE are placed in an oven at 110°C for 15 minutes to cross-link the siloxane network to the steel. More details about this procedure can be found in [128]. The APTES can sustain the resistance welding temperature as mentioned in [79,136].

4.4.4 Freeze/thaw cycling

Joints are welded using either an untreated HE (UT) or a silane-treated HE (Si). Prior to the freeze/thaw cycles, they are either dried in an oven (Dry) or immersed in distilled water until saturation (Wet). Therefore, four welded joint configurations are used (UT/Dry, Si/Dry, UT/Wet, Si/Wet), as presented in Table 4-1.

Table 4-1 Conditioning of welded joints before freeze/thaw cycling

	Heating element	Preconditioning
UT/Dry	Untreated	Dried under vacuum at 50°C for 72 h
Si/Dry	Silane coated	
UT/Wet	Untreated	Immersed in distilled water at 82°C for 2600 h
Si/Wet	Silane coated	

UT = untreated; Si = silane coated

The joints are then exposed to thermal cycles of 150 minutes with temperatures ranging between -40°C and 82°C in a conditioning chamber (SE-300-2-RC, Thermotron). The temperature as a function of time during the thermal cycles is presented in Figure 4.2. The heating and cooling rates are set to $2^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. The cold and hot temperatures are maintained for 15 minutes. When applying cycles to the wet samples, the relative humidity inside the conditioning chamber is set at 100% for temperatures above zero in order to limit the moisture loss of wet samples.

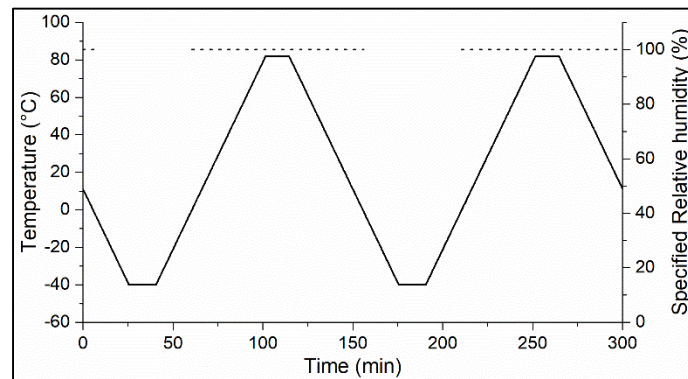


Figure 4.2 Temperature variation and relative humidity during freeze/thaw cycles

4.4.5 Single lap shear tests

The joints are tested in a single lap shear configuration, based on the ASTM D1002 standard [120]. The tests are conducted in a universal testing machine (Landmark, MTS) with a crosshead displacement speed of $1.3 \text{ mm}/\text{minute}$. The tests are performed at room temperature after 0, 135, 200, 500 and 1000 cycles. Each time, 24 joints are tested: 6 x UT/Dry, 6 x Si/Dry, 6 x UT/Wet and 6 x Si/Wet (see Table 4-1) for a total of 120 welded joints.

Dunnett's test is used to compare the LSS. This test compares several sample groups with a control group to determine whether their mean value is significantly different from the control group [150]. This test is done using the Minitab software [151] to determine whether 1) the freeze/thaw cycles have an impact on the welded joints LSS and 2) the joints welded using a

silane-coated HE present higher LSS than joints welded using untreated HE. UT/Wet, Si/Dry and Si/Wet joints are compared to UT/Dry joints after 0, 135, 200, 500 and 1000 temperature cycles. To establish a Dunnett test, confidence intervals are calculated to compare the mean of each group to the mean of a control group. If a confidence interval overlaps the zero value, no significant difference exists between the two compared means. The individual confidence intervals are calculated following equation (4-1)

$$CI = \frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}, df} S}{\sqrt{n_i}} \quad (4-1)$$

with: CI the confidence interval, S the pooled standard deviation, $\alpha = 1 - \text{the confidence level} = 1 - 0.95 = 0.05$, df the number of degrees of freedom, $t_{1-\frac{\alpha}{2}, df}$, the Dunnett critical value for $\alpha = 0.05$ and $df = 22$ and n_i , the number of observations.

The pooled standard deviation is calculated following equation (4-2)

$$S = \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^r (n_i - 1)} \quad (4-2)$$

with y_{ij} , the j^{th} LSS for the i^{th} group of samples, \bar{y}_i , the i group mean, n_i , the number of samples in the i^{th} group and r , the number of samples in the group.

Then the number of degrees of freedom is calculated following equation (4-3).

$$\sum_{i=1}^r (n_i - 1) \quad (4-3)$$

The confidence level is set to 95% and the Dunnett critical value is calculated by the software and can also be found in statistical tables with the help of the df and α values [152].

4.4.6 Failure mode types

Following the mechanical tests, the fracture surfaces of the broken joints are observed with a binocular magnifier. Three types of failure modes, designated as types A, B and C, are observed (Figure 4.3). Type A failure mode consists in a failure occurring between the fibres and the matrix such that on one side of the weld, the fibres are visible and naked and on the other adherend, the fibres imprints can be seen. Type B failure mode consists in a failure occurring between the mesh and the matrix with the mesh remaining attached to one adherend and a mesh imprint being visible on the opposite adherend. Type C failure mode consists in a failure occurring between the mesh and the matrix with the mesh being removed from both sides of the weld. The fracture surfaces images are manually post-processed using the Image J software to measure the relative importance of each failure mode.

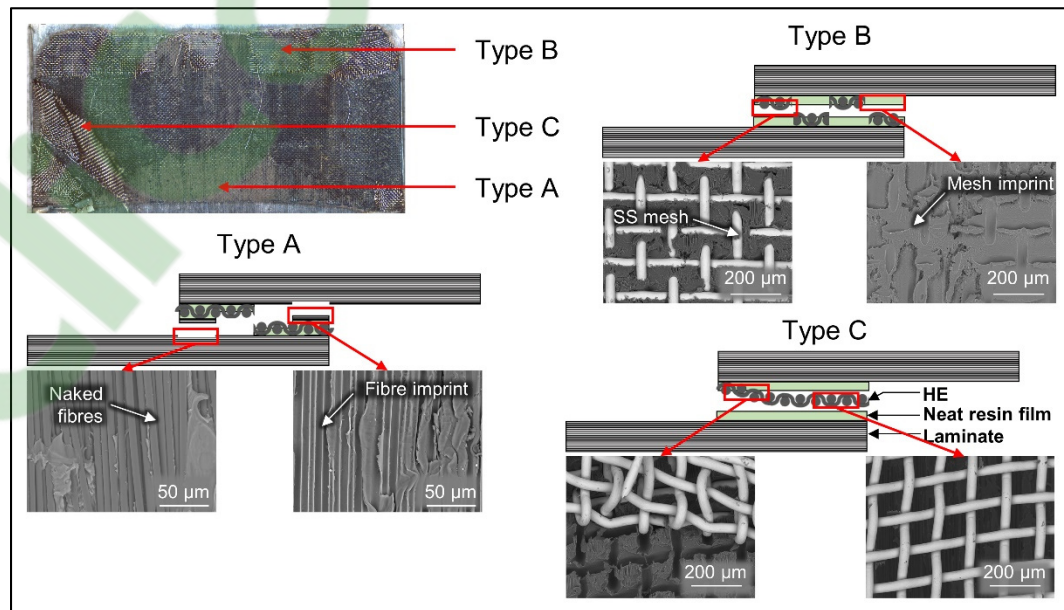


Figure 4.3 Examples of failure modes for broken single lap shear joints: Type A failure mode occurring at the fibre/matrix interface, Type B occurring at the HE/matrix interface with the HE remaining on one adherend and Type C

occurring at the HE/matrix interface with the HE torn off between both adherends.

SEM magnifications are given below each failure mode.

Figure 4.4 presents an example of one fracture surface on which failure modes A, B and C can be seen along with a small unwelded area. The surface area corresponding to each failure mode and to the unwelded part is calculated and then divided by the total joint surface area.

The broken joints are also observed by Scanning Electron Microscopy.

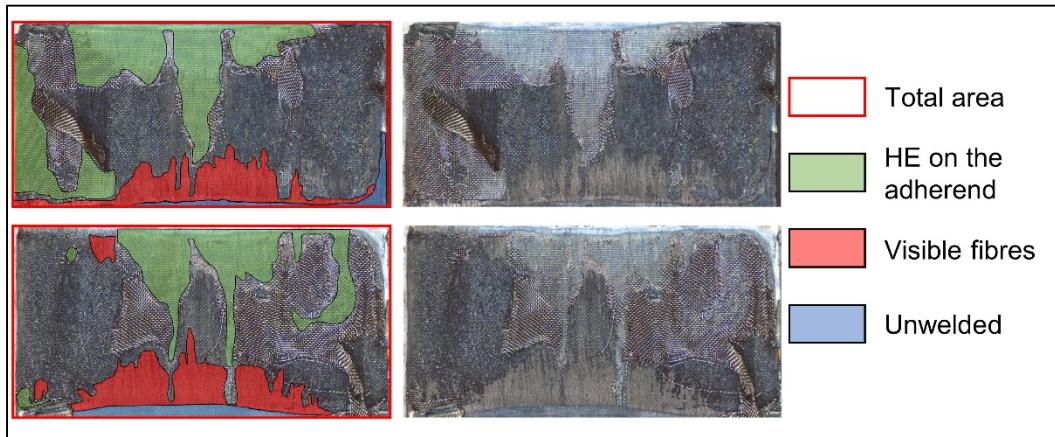


Figure 4.4 Example of surface area measurements used to calculate the relative importance of the failure modes. The two faces of one broken joint are shown

4.4.7 Cross-section observations

To assess the changes in the matrix and at the SS/matrix and fibre/matrix interfaces after the thermal cycles, three Si/Dry joints and three UT/Dry joints are cut in the midplane and polished to a mirror-like finish. The samples are coated with a 20 nm thick gold layer. The cross-section of the joints is observed by SEM. Two Si/dry joints and two UT/Dry joints are conditioned in distilled water at 82°C for three months and then subjected to 1000 freeze/thaw cycles before being again observed by SEM.

4.5 Results

4.5.1 Single lap shear tests

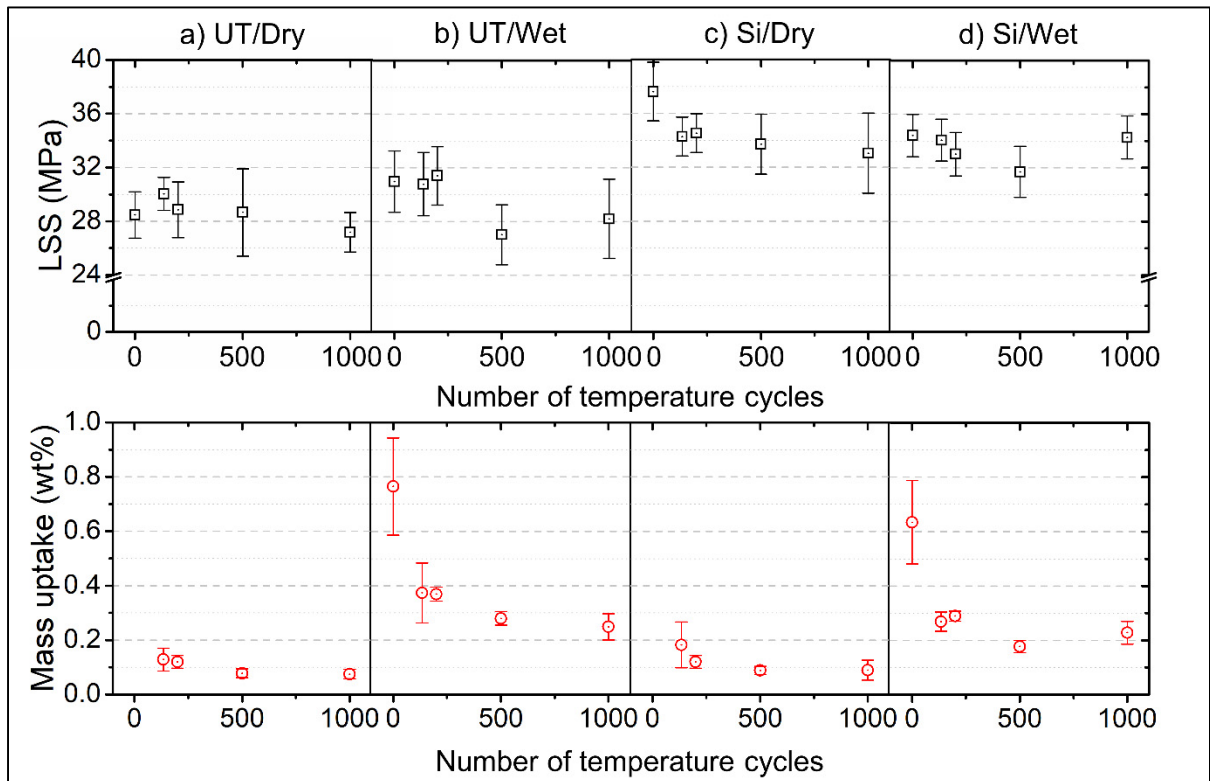


Figure 4.5 LSS results and mass uptake as a function of the number of temperature cycles for a) UT/Dry; b) UT/Wet; c) Si/Dry and d) Si/Wet joints (See Table 4-1)

The LSS of welded joints as a function of the number of freeze/thaw cycles is presented in Figure 4.5 along with the moisture uptake as a function of the number of cycles. UT/Dry joints have a LSS of 28.5 ± 1.7 MPa, which is reduced to 27.2 ± 1.5 MPa after 1000 freeze/thaw cycles, a reduction of 5% (Figure 4.5.a). The dry joints are shown to absorb moisture during the first 135 cycles to $0.13 \pm 0.04\%$ and then slowly lose moisture during the subsequent cycles. The initial moisture content of the UT/Wet joints (Figure 4.5.b) is $0.76 \pm 0.18\%$, which decreases rapidly with the number of cycles to $0.25 \pm 0.05\%$ after 1000 cycles. The LSS of these joints is similar to that of UT/Dry ones. A decrease of 10% is measured after 500 cycles.

In general, joints welded with a silane-coated HE show better LSS than those welded with untreated HE. Si/Dry joints have a LSS of 37.6 ± 2.2 MPa before hydrothermal conditioning or cycling, corresponding to an increase of 32% over that of UT/Dry joints. The LSS of Si/Dry joints (Figure 4.5.c), reduces by 9% after 135 cycles and an additional 3% after 1000 cycles. Similarly, Si/Wet joints (Figure 4.5.d) lose moisture over time during the cycling with a trend similar to that measured for UT/Wet joints. The absorbed moisture level goes from $0.63 \pm 0.15\%$ prior the cycling to $0.23 \pm 0.04\%$ after 1000 cycles. Before any freeze/thaw cycling, the LSS of Si/Wet joints is 9% lower than that of Si/Dry ones. An additional 7% loss is measured after 500 cycles. Surprisingly, the LSS measured at 1000 cycles is similar to that measured at 0 cycle.

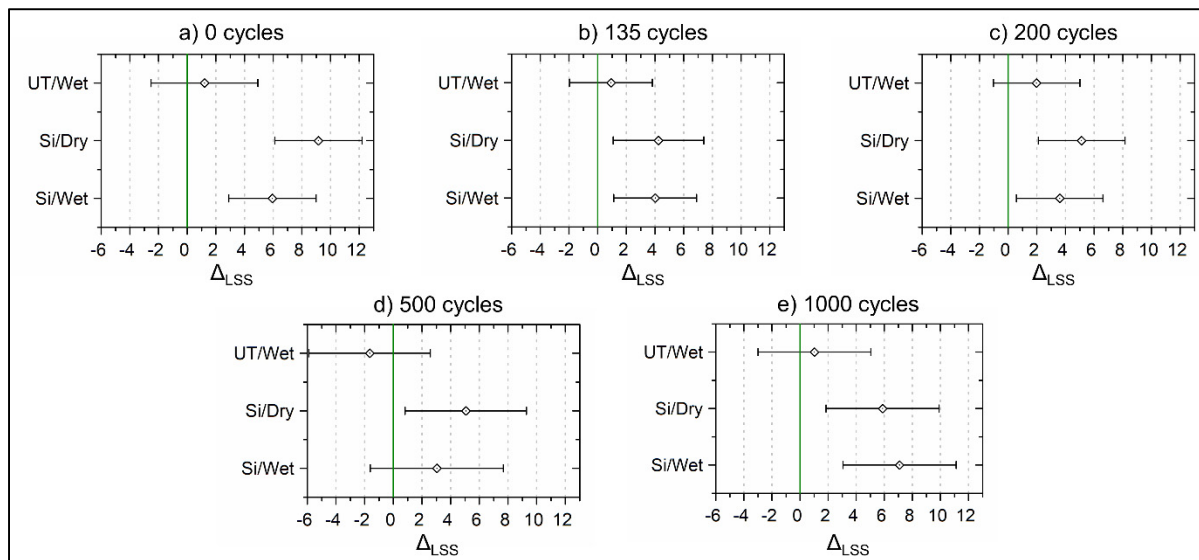


Figure 4.6 Dunnett's graphs representing the LSS difference between the various groups and the control group along with their confidence intervals. If the intervals do not contain the 0 value, the corresponding mean is considered significantly different from the control mean.

The control factors are UT/Dry joints at a) 0 cycles, b) 135 cycles, c) 200 cycles, d) 500 cycles and e) 1000 cycles

Since LSS variations are relatively small before and after cycling, Dunnett statistical tests are performed to objectively define whether the freeze/thaw cycles have a significant impact on

the LSS of welded joints. Figure 4.6 presents the confidence intervals with each point representing the difference between the mean of the control group and that of the studied group. In all cases, the control group is the UT/Dry joints and the points have a negative and positive confidence interval as calculated according to (4-1). If these intervals contain the zero value, it is concluded that the mean of the group is not significantly different from that of the control group. At 0 cycle (Figure 4.6.a), the UT/Wet confidence interval contains 0 indicating that moisture saturation has no significant effect on the LSS of UT/Wet joints. Si/Dry and Si/Wet joints have a LSS significantly higher than the UT/Dry joints as the confidence interval does not contain 0. The same conclusions can be made after 135 cycles (Figure 4.6.b) although the LSS of Si/Dry and UT/Dry joints are closer. No significant difference between the LSS of UT/Wet and UT/Dry joints is seen after 200 cycles (Figure 4.6.c), while the LSS of Si/Dry and Si/Wet joints is still significantly higher than that of UT/Dry joints. After 500 cycles (Figure 4.6.d), the LSS of Si/Wet joints is no longer significantly different from that of UT/Dry joints, partly due to the larger confidence intervals and standard deviations that are obtained after so many temperature cycles. As seen in Figure 4.5.a, the standard deviation of UT/Dry samples after 500 cycles is higher, thereby increasing the value of S . In the same manner, the standard deviations of UT/Wet and Si/Dry joints after 1000 cycles (Figure 4.5.b and c) increase the confidence intervals (Figure 4.6.e). In this case though, the LSS of Si/Dry and Si/Wet joints are still significantly higher than that of UT/Dry joints. In summary, the Dunnett test leads to the conclusion that no significant difference exists between the LSS of UT/Dry and UT/Wet joints, for any number of freeze/thaw cycles. On the other hand, Si/Dry joints have a significantly higher LSS than UT/Dry joints regardless of the number of freeze/thaw cycles imposed to the joints. The silane coating sees its efficiency decrease with the freeze/thaw cycles but still provides joints with a higher LSS than the untreated HE. Si/Wet joints present the same mechanical performance improvement over the joints welded using an untreated HE, for tests conducted after any number of cycles, except for the case of joints tested after 500 cycles. As mentioned above, for some reasons, the control group (UT/Dry samples) LSS has a large standard deviation in this case.

4.5.2 Failure mode types

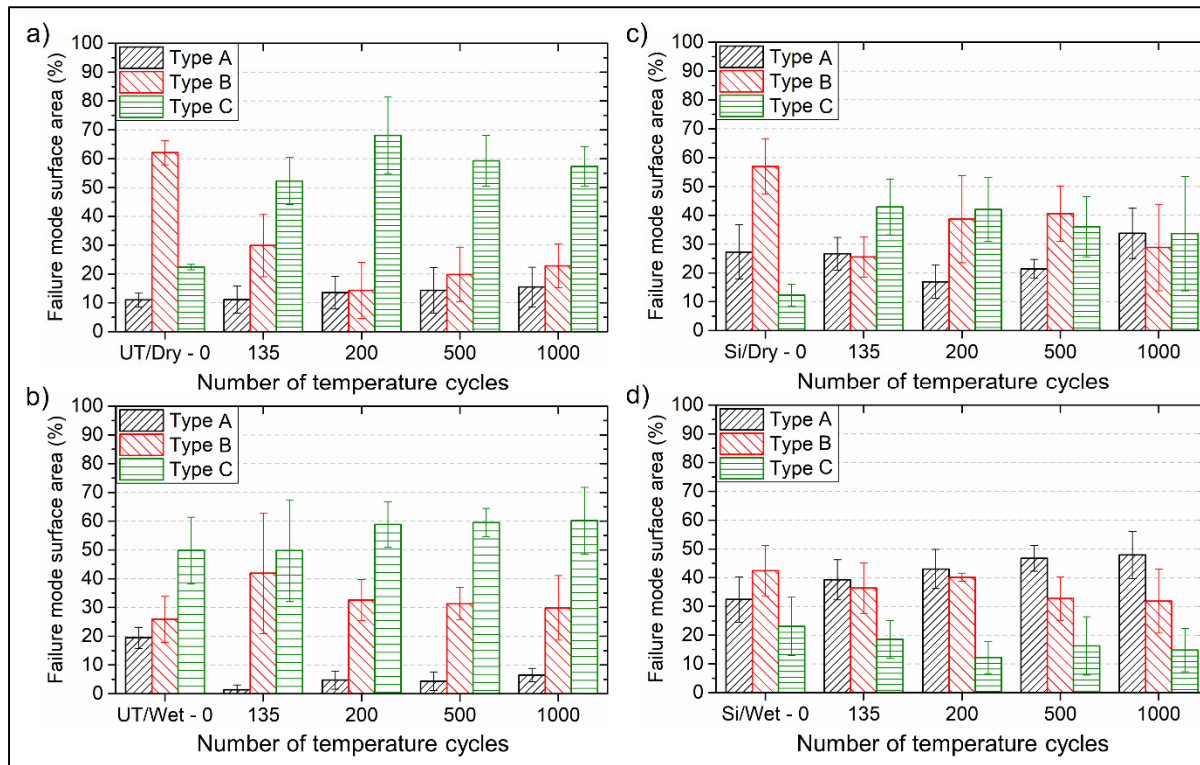


Figure 4.7 Relative importance of failure modes, evaluated by dividing the surface area showing one particular failure mode type over the joint total surface area, as a function of the number of freeze/thaw cycles. a) Dry joints with untreated HE (UT/Dry) b) Wet joints with untreated HE (UT/Wet), c) Dry joints with treated HE (Si/Dry) and d) Wet joints with treated HE (Si/Wet)

The relative importance of failure modes is determined by dividing the surface area over which one particular failure mode is seen over the joint total surface area. Figure 4.7 presents the relative importance of failure modes for all joints as a function of the freeze/thaw cycles. The failure mode types correspond to the definitions given in Figure 4.3. UT/Dry joints (Figure 4.7.a) present an evolution of the failure mode, i.e. Type C failure mode gaining in importance at the expense of Type B failure mode, until 200 cycles. The failure mode types are stable thereafter. UT/Wet joints (Figure 4.7.b) show an important Type A failure mode before the

freeze/thaw cycles. The importance of this failure mode type is then reduced and Type B gains in importance. The failure mode types then remain stable with the number of cycles. Type B failure mode is more important for the UT/Wet joints than for the UT/Dry joints. Si/Dry joints (Figure 4.7.c) exhibit a more important Type A failure mode than the UT/Dry and UT/Wet joints with values ranging from 17% to 34%. Type B failure mode is dominant before cycling in a manner similar to the UT/Dry joints. Its importance decreases during the first 135 freeze/thaw cycles while that of Type C failure mode increases. Both types of failure modes remain stable thereafter. Type B failure mode is more important for the Si/Dry joints than for the UT/Dry joints. Si/Wet joints (Figure 4.7.d) do not show a significant evolution of the failure mode with the number of freeze/thaw cycles. Type A failure mode is present on 40% to 50% of the total joint surface area, more than for any other types of joints.

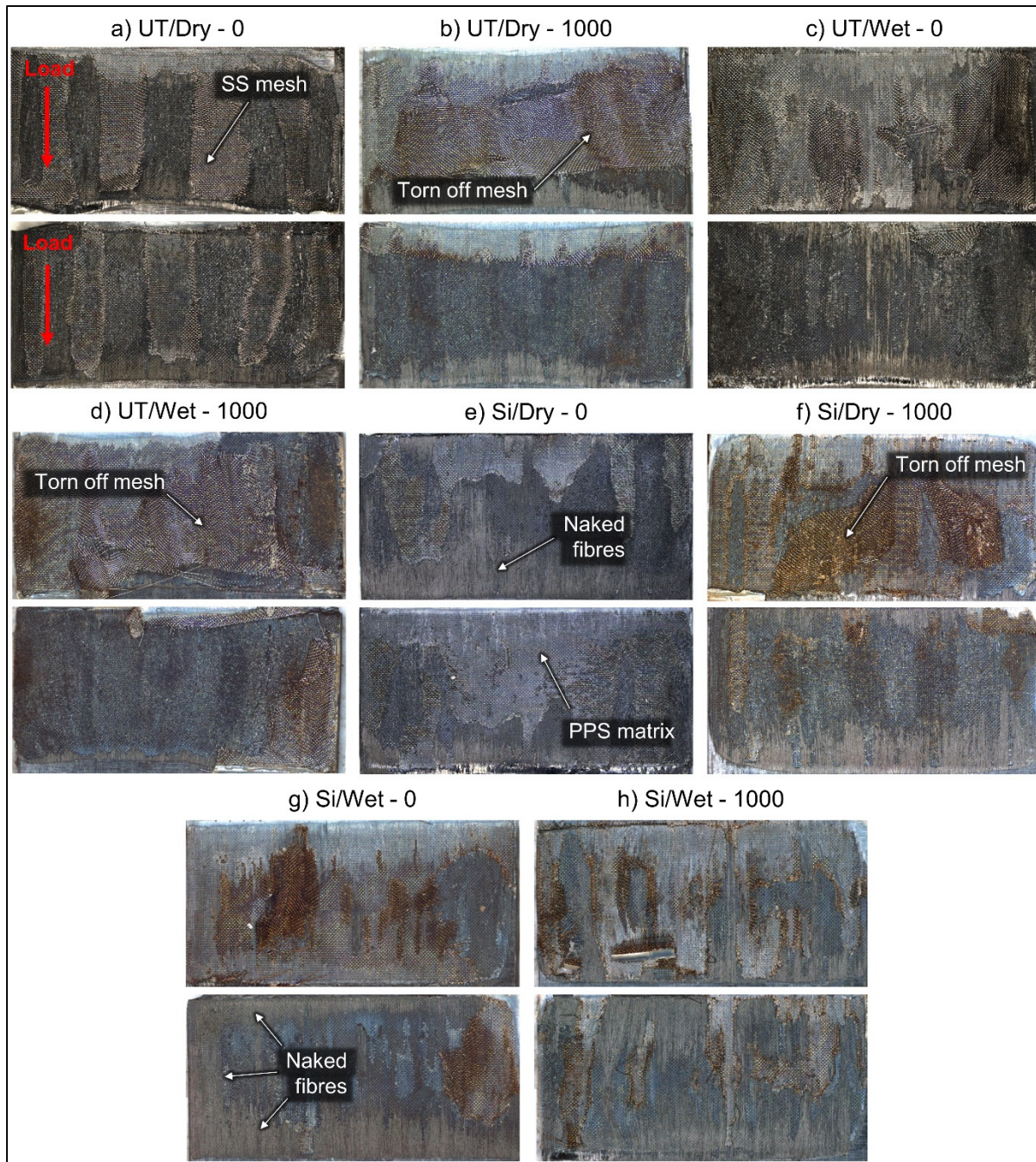


Figure 4.8 Typical fracture surfaces of welded joints after lap shear tests taken using a binocular instrument. Fracture surfaces are shown for joints tested prior to any freeze/thaw cycle (a, c, e and g) and joints tested after 1000 freeze/thaw cycles (b, d, f and h). The pictures represent the two adherends of a same weld

Typical fracture surfaces of uncycled joints and joints subjected to 1000 freeze/thaw cycles are shown in Figure 4.8. Uncycled UT/Dry joints (Figure 4.8.a) present a visible HE mesh (indicated by an arrow). The mesh is torn in the shear direction and is evenly distributed over the two adherends. After 1000 cycles (Figure 4.8.b), failure is again located between the mesh and the matrix but the mesh remains attached mostly on one of the two adherends. The mesh can be seen without any matrix attached to it. Fibres are visible at the fracture surfaces of the UT/Wet joints tested before any freeze/thaw cycles (Figure 4.8.c). Type A failure mode extends to the centre of the weld. On the opposite adherend, where the mesh is present altogether, matrix is observed above the mesh even in the centre of the weld. Figure 4.8.d shows very few fibres on the fracture surface with a dry mesh. The mesh remains once again attached predominantly to one of the two adherends.

The HE mesh of the uncycled Si/Dry joints (Figure 4.8.e) is largely covered with matrix and naked fibres are visible on the opposite adherend. After 1000 cycles (Figure 4.8.f), fibres are visible only at the ends of the overlap but this failure type covers a larger area compared to the UT/Dry and UT/Wet joints. The mesh is partly torn off from the adherends. Uncycled Si/Wet joints (Figure 4.8.g) present a large area where the fibres are visible and the mesh is mostly covered with matrix. After 1000 cycles (Figure 4.8.h), Type A failure mode is dominant and the mesh is again mostly covered with matrix.

4.5.3 Scanning Electron Microscopy

4.5.3.1 Fracture surfaces

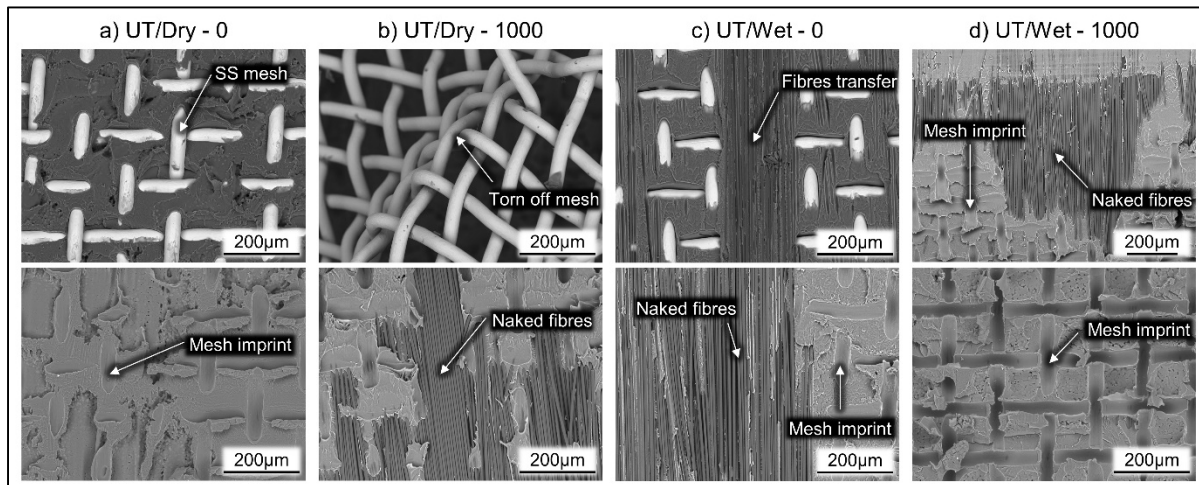


Figure 4.9 SEM images of the fracture surfaces of joints welded with an untreated HE before any freeze/thaw cycles (a and c) and after 1000 cycles (b and d)

The fracture surfaces presented in Figure 4.8 are observed by SEM and are shown in Figure 4.9. Without treatment, the mesh is always free of matrix, whether it remains attached to an adherend (Figure 4.9.a) or totally detached from both adherends (Figure 4.9.b). Before cycling, UT/Dry joints show a failure mode in which the HE remains on one adherend, leaving a light imprint on the other one (Figure 4.9.a). After 1000 cycles, the mesh is torn off from both adherends without any polymer attached to it. At the ends of the overlap, the carbon fibres are visible (Figure 4.9.b). More fibres are visible on the fracture surfaces when the specimens are saturated with water prior to testing (UT/Wet - Figure 4.9.c), especially in the centre of the joint where some fibres are transferred from one adherend to the other. Nevertheless, the mesh is visible over a large portion of the fracture surface and is free of matrix. Figure 4.9.c (top) also shows a gap between the matrix and the steel wires indicating a poor adhesion between the matrix and the mesh and possible degradation of the SS/matrix interface due to moisture. On the opposite adherend, naked fibres are visible and some (indicated by an arrow) are not

embedded in the matrix possibly due, once again, to a degradation of the interface due to moisture absorption. The failure mode changes when these wet joints are subjected to 1000 freeze/thaw cycles (Figure 4.9.d) with a deeper mesh imprint in the polymer and much less visible carbon fibres.

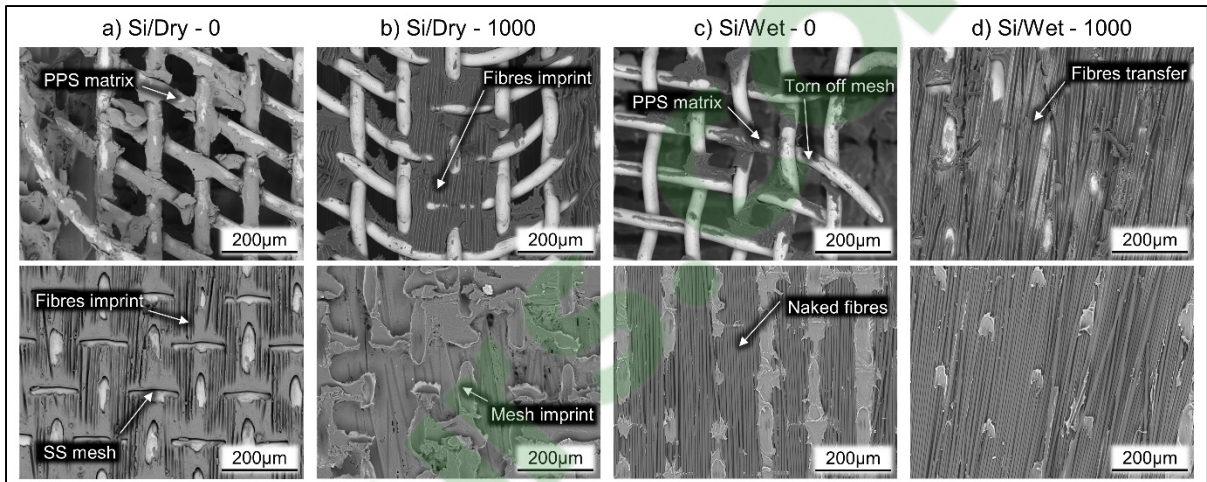


Figure 4.10 SEM images of the fracture surfaces of joints welded with a Si-treated HE before any freeze/thaw cycles (a and c) and after 1000 cycles (b and d)

Figure 4.10 presents the fracture surfaces of joints welded using a treated HE (Si/Dry and Si/Wet). Figure 4.10.a shows the mesh covered by the PPS matrix even when it is torn off from the adherends, indicating a failure occurring in the polymer itself. When the mesh remains on one adherend, carbon fibres imprints are visible in the matrix indicating a debonding between the fibre and the polymer. Fibre imprints are still visible on the fracture surface after 1000 freeze/thaw cycles (Figure 4.10.b). In this case though, less polymer is observed on the SS HE and in some areas, light mesh imprints are observed in the polymer, as for uncycled joints welded with an untreated HE (Figure 4.9.a). Figure 4.10.c shows a more important fibre/matrix debonding with naked fibres observed everywhere on the surface of the joints. The steel surface of the mesh is also more visible compared to dry joints before cycling, possibly indicating a degradation of the fibres/matrix and steel/matrix interfaces by moisture. When moisture saturated joints are subjected to 1000 freeze/thaw cycles (Figure 4.10.d), the fibre/matrix

debonding is dominant. The HE remains integrated inside one adherend and can hardly be seen. Fibres are visible on the opposite adherend.

4.5.3.2 Cross-sections of the welded joints

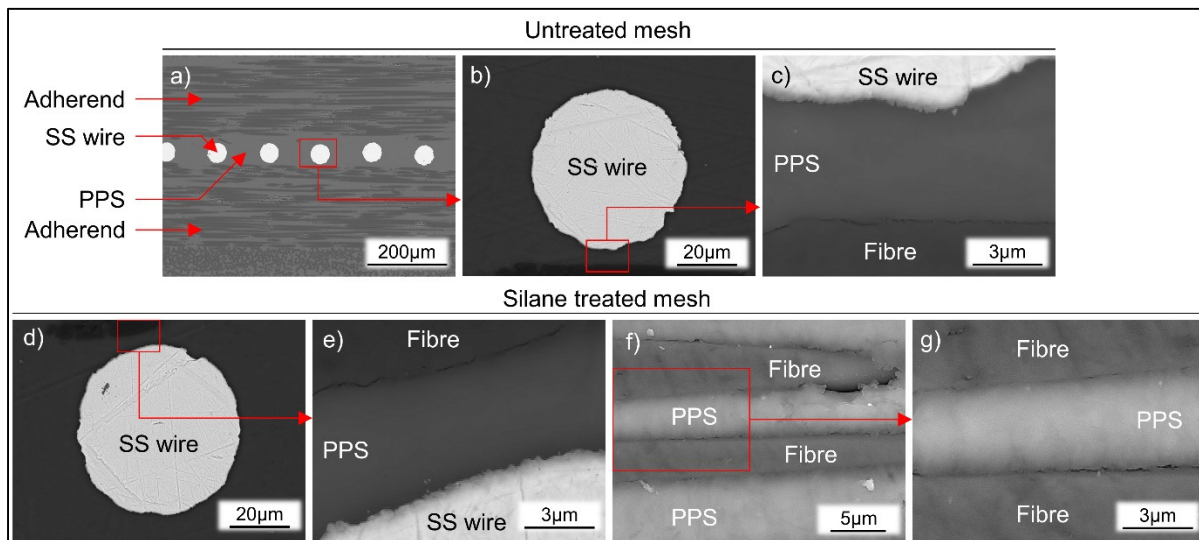


Figure 4.11 Cross-sections of UT/Dry (a, b and c) and Si/Dry (d, e, f and g) joints before freeze/thaw cycles as observed by SEM. a) the weld line; b) and d) magnifications of one HE wire; c) and e), magnifications of the HE/PPS interface and fibre/PPS interface and f) and g) magnifications of the fibre/PPS interface

Figure 4.11 presents SEM micrographs of the cross-sections of dry welded joints, before any freeze/thaw cycles. Figure 4.11.a) is an observation at low magnification (x200) and shows the weld interface of a joint welded with an untreated HE. Figure 4.11.b) is a magnification of one HE wire. A carbon fibre can also be seen at the bottom of the image. This area consisting of a HE wire, PPS polymer and a carbon fibre is observed at a higher magnification (x15,000) in Figure 4.11.c). Figure 4.11.e) shows the same region but for a Si-treated HE. The two figures look the same without any visible crack in the PPS itself or at the HE/PPS or fibre/PPS interfaces. Figure 4.11.f) and Figure 4.11.g) show two carbon fibres with PPS polymer in

between. No cracks are seen in the polymer itself but the fibre/PPS interface is not perfect, with some visible gaps.

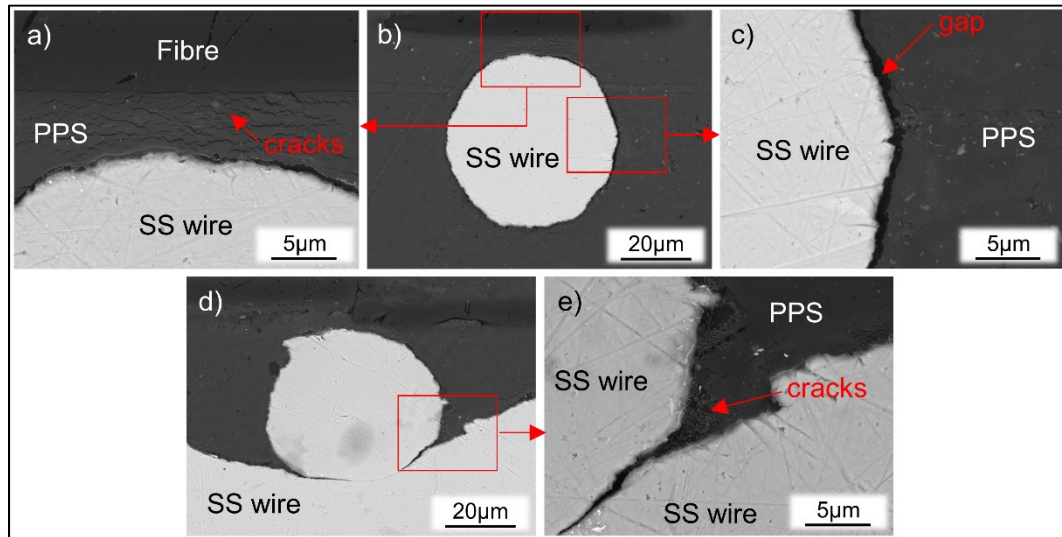


Figure 4.12 Cross-section of a UT/Wet joint after 1000 freeze/thaw cycles observed by Scanning Electron Microscopy. a) PPS polymer between a wire and a fibre, b) HE wire, c) HE wire/PPS interface, d) HE wires junction and e) a HE junction. a) and c) are magnifications of b). e) is a magnification of d)

Figure 4.12 shows two HE wires of a UT/Wet joint after 1000 freeze/thaw cycles. Figure 4.12.c shows a magnification of the right hand-side of Figure 4.12.b for better observation of the HE/PPS interface. A magnification of the top of Figure 4.12.b is also presented in Figure 4.12.a showing a carbon fibre at the top, a HE wire at the bottom and PPS polymer in between. A clear degradation of the HE/PPS interface is seen in Figure 4.12.c with a gap between the HE wire and the polymer. Figure 4.12.a also shows a degradation of the HE/PPS interface. In addition, cracks can be seen in the polymer, which did not exist in Figure 4.12.c.

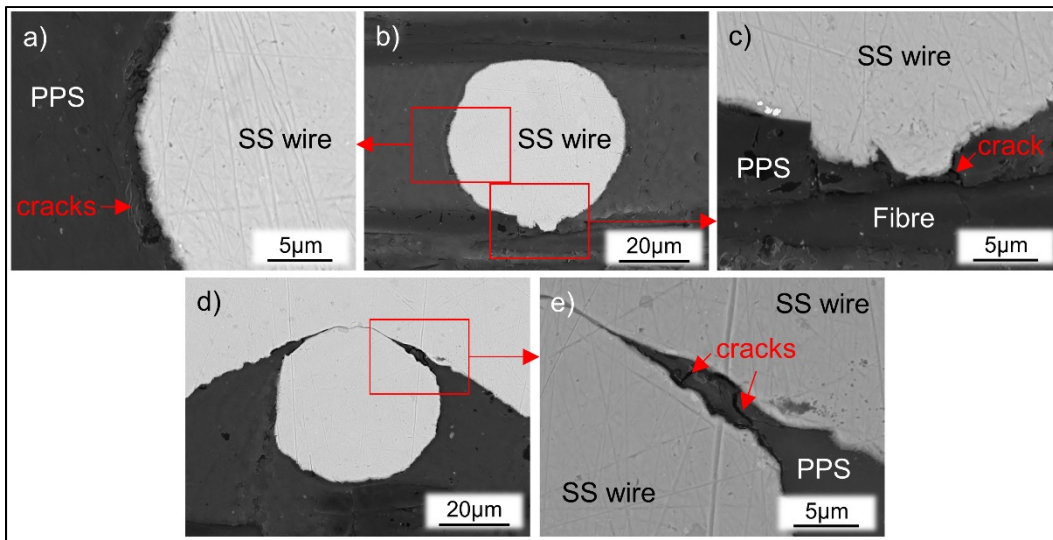


Figure 4.13 Cross-section of a Si/Wet joint after 1000 freeze/thaw cycles observed by Scanning Electron Microscopy. a) HE wire/PPS interface, b) one HE wire, c) PPS located between a HE wire and a fibre, d) a HE junction and e) a HE junction. a) and c) are magnifications of b) and e) is a magnification of d)

The SEM images show a clear degradation of the HE/PPS interface following the freeze/thaw cycles, for an untreated HE. They also show microcracks appearing in the PPS polymer after the freeze/thaw cycles, especially at locations between the HE and one carbon fibre adherend and at the HE wires junctions (Figure 4.12.d and e).

Samples welded with a treated HE (Figure 4.13.a to e) show a better interface between the HE wire and the PPS, even after 1000 freeze/thaw cycles. Microcracks in the PPS can still be seen, as well as *some* degradation of the HE/PPS interface although to a lesser extent than for the untreated HE. Microcracks are also observed in the PPS polymer located close to the HE wires junctions (Figure 4.13.d and e). Compared to Figure 4.12, more degradation of the fibre/PPS interface can be seen.

4.6 Discussion

Results show that the LSS of welded joints is not significantly affected by the thermal cycles nor by saturating the joints with moisture. On the other hand, the Si coating applied on the HE significantly improves the LSS of welded joints, for any number of freeze/thaw cycles. Although the moisture and cycles have little effect on the LSS, they change the specimens' failure modes. In effect, a more important Type C failure mode (HE/polymer debonding) is obtained after specimens absorbed moisture, whether they are wet joints (UT/Wet) or initially dry joints that are thermally cycled (UT/Dry) (Figure 4.7). A more important Type C failure mode in these cases is an indication of the HE/PPS interface degradation due to moisture. Before being cycled, wet joints also show a more important Type A failure mode than dry joints (Figure 4.8.c) with fibre transfer in the center of the weld (Figure 4.9.c). The importance of Type A failure mode then remains stable with the number of cycles, for both dry and wet joints. Thus, it seems that moisture absorption degrades the HE/PPS and CF/PPS interfaces alike while the thermal cycles degrade mainly the HE/PPS interface. The HE/PPS interface degradation is also confirmed by observation of the joints cross-sections, where a debonding is seen between the HE and PPS after 1000 cycles on wet joints (Figure 4.12.c). The LSS reduction associated to this degradation is negligible. Indeed we have shown, here and in previous studies [128], that even before any degradation due to moisture or others, the HE/PPS interface is of poor quality and the welded joint failure is primarily caused by debonding between the HE and the polymer. We conclude that moisture absorption and thermal cycles degrade the HE/PPS interface, as evidenced by visual and microscopic observations, without having an important effect on the reported LSS.

Si-coated HE led to a welded joints' LSS improvement of 32% before cycling. The LSS of joints welded with the coated HE remain superior to those of joints welded using uncoated HE for any number of thermal cycles, whether the joints are dry or wet. However, we measure a decrease in the mechanical performance improvement with moisture absorption and thermal cycles. Thermal cycles reduce the LSS of Si/Dry joints due to a HE/matrix interface degradation. Less polymer is seen on the torn off mesh of broken joints after cycles (Figure

4.10.b). Type C failure mode gains in importance with the number of cycles (Figure 4.7.c). This evolution of the failure modes relative importance is an indication of a degradation of the HE/polymer interface without much influence on the fibre/matrix interface. Moisture absorption in the joints welded with the coated HE (Si/Wet) has an impact on both the HE/polymer and the fibre/polymer interfaces. The fracture surfaces of Si/Wet broken joints show fibres visible over a large part of the joint surface area (Figure 4.8.g) and less matrix on the torn off mesh (Figure 4.10.c). After cycling, Type A failure mode becomes dominant (Figure 4.7.d) with the mesh covered with matrix and naked fibres visible (Figure 4.10.d). The fibre/matrix interface is therefore more impacted by the synergistic effects of moisture and thermal cycles than the HE/matrix. Observation of the joints cross sections also reveals a degradation of the PPS polymer with microcracks around the HE wires (Figure 4.13.a).

The silane coating is an effective protection against a hostile environment and improves the LSS of welded joint for all environmental conditions (Figure 4.5). However, its efficiency decreases with moisture absorption and thermal cycles as they affect the steel/matrix and the fibre/matrix interfaces as well as the matrix itself.

Our work shows a generally low adhesion between the untreated steel wires of the HE and the PPS polymer. The adhesion is enhanced by the silane coating applied on the HE. The effects of temperature gradients on residual thermal stresses developed in a composite due to CTE mismatch between the CF and the polymer are now understood and documented [153]. Here we use a simple analysis based on [154–156] to explain the stresses developed in the polymer and at the HE/polymer interface during the heating or cooling of resistance-welded joints.

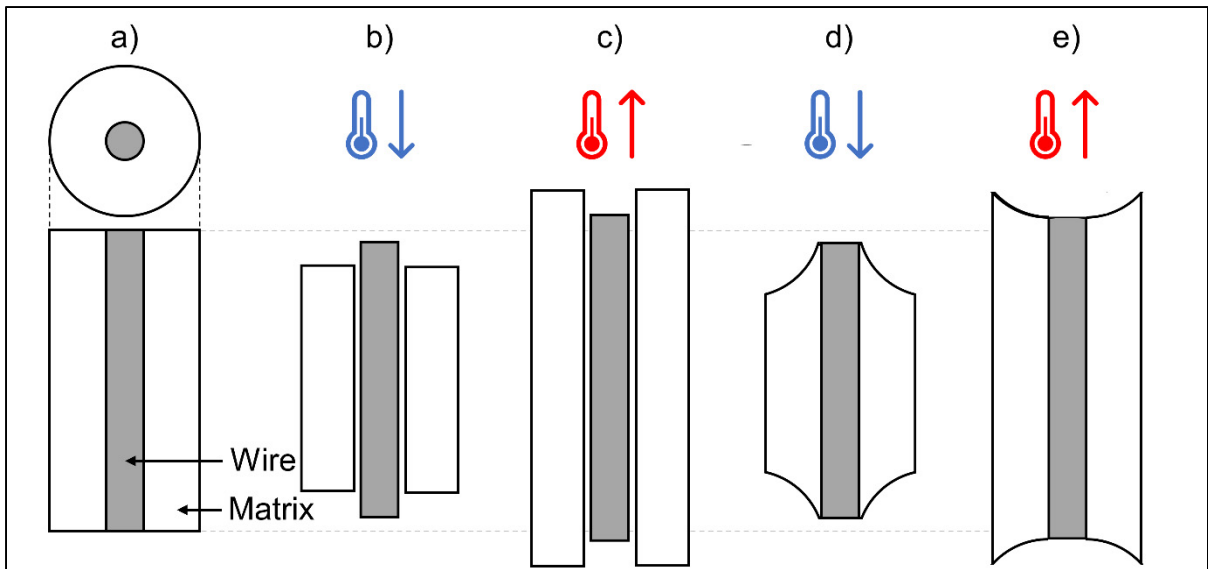


Figure 4.14 Schematic representation of the wire/matrix interaction during thermal cycles with a) the initial state, b) and c) the interactions during cooling and heating when the wire is not bonded to the matrix and d) and e) the interactions when the wire is perfectly bonded to the matrix

Inspired from Yilmaz (2010, p. 329)

The PPS has a CTE of $52.2 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ [35] and the SS304 of which the HE is made has a CTE of $17.3 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ [157]. Thus, the PPS shrinks or expands roughly three times as much as the steel for a same thermal gradient. If no adhesion exists between the two materials, i.e., if they can deform independently of one another, no axial stresses are developed during the thermal cycles (Figure 4.14 b and c). Depending on the boundary conditions considered, radial stresses could however develop in the HE and PPS. When the two materials are considered to be perfectly bonded, both radial and axial stresses develop during thermal cycling (Figure 4.14 d and e). The PPS undergoes a tensile axial stress and a compressive axial stress during cooling and heating, respectively, in addition to the radial stresses already mentioned. The thermal cycles thus explain the degradation of the HE/PPS interface, CF/PPS interface and also, the apparition of microcracks in the PPS seen in Figure 4.12.a) and Figure 4.13.a) and c). In the latter, the PPS is located between the SS HE and the CF and subjected to alternating compressive and tensile stresses which develop into microcracks over time. It should be noted

that Figure 4.14.a refers to a residual stress-free state, which is not the case of the welding process here. As in any composite materials manufacturing process, welding creates residual stresses in the fibres, polymer and HE due to CTE mismatch between the various materials.

4.7 Conclusions

The purpose of this study was to assess the impact of freeze/thaw cycling on the mechanical performance of resistance-welded joints. In addition, we verified the efficiency of a silane coating applied on the SS mesh HE in improving the mechanical performance of welded joints after moisture absorption and freeze/thaw cycling. The resistance-welded CF/PPS joints showed a good resistance to the severe environmental conditions they were subjected to. No significant reduction of the LSS was obtained after saturating the joints with moisture, nor after subjecting them to 1000 freeze/thaw cycles with temperature varying between -40°C and 80°C . In addition, the silane-coated HE led to an increase of 32% in the LSS of the welded joints before any thermal cycles. The treated HE also led to higher LSS than untreated HE after any environmental conditioning, i.e., after the joints were saturated with moisture or after any number of freeze/thaw cycles. The environmental conditions however had an impact on the joints' failure modes. Type C failure mode was dominant when joints welded with an untreated HE were saturated with moisture or subjected to thermal cycles. The Si-coated HE led to a more important Type A failure mode regardless of the moisture absorption or thermal cycles. The fracture surfaces of broken joints showed the Si-coated HE mostly covered with matrix and fibres. Observation of the cross-sections of welded joints suggested that the Si-coated HE/matrix interface was less degraded by moisture or thermal cycles than that of untreated HE.

We showed in this study the robustness of the resistance welding process in producing joints resistant to various environmental conditions. We also showed the efficiency of a silane-treated HE in improving the mechanical performance of the joints, even after 1000 freeze/thaw cycles.

Conflict of interest statement

None declared.

Acknowledgements

This work was supported by funding from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, grant number RGPIN-2018-03738, and CREPEC.

Data Availability Statement

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study

CHAPITRE 5

DISCUSSION

Il a d'abord été testé la tenue en température des joints soudés à des températures sous et au-dessus de T_g . Conditionner les joints à des températures de 21°C à 150°C a montré que la température a une forte influence sur la résistance en cisaillement des joints soudés, et ce, avant et après T_g avec une diminution plus importante à cette température de transition. Les pentes des régressions linéaires avant et après T_g étaient similaires.

Les joints soudés étant composés de fibres, de matrice et d'un EC, il a été pensé que l'humidité était susceptible de pénétrer dans la matrice et à l'interface des matériaux et ainsi dégrader le joint. Les joints ont alors été saturés à différents taux d'humidité allant de 0,08 à 0,60 wt% après un conditionnement en atmosphères humides ou en immersion dans de l'eau distillée à des températures de 21°C à 90°C. Il a été mesuré des taux d'absorption faibles pour toutes ces conditions et les essais mécaniques suivant des vieillissements ont été réalisés à 21°C et à la température de conditionnement. Il n'a pas été mesuré de réduction du LSS. Cependant, les surfaces de rupture des joints après essai ont révélé que l'humidité a eu une influence sur l'adhésion entre l'EC et la matrice, car l'EC a été détaché des adhérents pendant les essais mécaniques des joints saturés. Étant donné que l'adhésion entre ces deux matériaux était déjà faible avant vieillissement, cela n'a pas eu d'influence sur le LSS. Cela démontre cependant que l'humidité a effectivement pu pénétrer à l'interface de ces matériaux.

Il a été montré dans la littérature que l'acier inoxydable peut être lié de façon covalente avec un revêtement de silane et qu'il permettait une meilleure adhésion avec des matrices polymères. De plus les chaînes de silanes peuvent se diffuser dans les matrices thermoplastiques. L'application d'un revêtement de silane sur l'EC en acier inoxydable permettrait alors d'améliorer l'adhésion avec la matrice PPS après le soudage. La rupture des joints soudés avec des composites haute performance se produisant majoritairement entre l'EC et la matrice, améliorer l'adhésion entre les deux matériaux permettrait d'augmenter la résistance en cisaillement des joints soudés. Il a donc été développé un procédé de traitement

des EC permettant de les nettoyer par corrosion, les oxyder et finalement appliquer un revêtement à base de silane. L'utilisation d'un plan d'expérience de Taguchi a permis de déterminer des paramètres de procédé qui ont mené à une augmentation du LSS des joints soudés avec l'EC modifié de 32% par rapport aux joints soudés avec des EC non traités. Les paramètres importants du procédé ont également pu être identifiés étant la température d'oxydation, le solvant et le pH de la solution de silane. L'observation des surfaces de rupture au MEB a démontré que la matrice restait attachée à l'EC après les essais et donc que l'adhésion entre les deux matériaux était effectivement meilleure. De plus, le mode de rupture fibres/matrice était plus important avec le traitement que sans démontrant que l'adhésion EC/matrice était compétitive avec l'adhésion fibres/matrice.

Avec cette meilleure adhésion, il a été étudié si le revêtement de silane pouvait protéger l'interface acier/PPS contre la diffusion de l'humidité. Des joints ayant été soudés avec un EC modifié ont été saturés en humidité dans les conditions permettant l'absorption la plus importante mesurée dans le chapitre 2, i.e. en immersion dans de l'eau distillée à 82°C. Une diminution du LSS de 3,2 MPa (8,6%) a été mesurée après saturation. Le test de Dunnett a démontré que cette différence était significative mais que le LSS des joints saturés était toujours significativement supérieur aux joints secs soudés avec un EC non traité. Il est donc conclu que l'interface EC/matrice était dégradée par l'humidité même si elle était améliorée par un revêtement de silane mais que le revêtement permettait de limiter cette dégradation. De plus, les surfaces de rupture ont montré que les modes de rupture entre les joints traités secs et saturés étaient similaires avec une large surface laissant paraître les fibres. Cependant, il ne peut pas être conclu que cette même propension à une rupture fibres/matrice est uniquement due à un revêtement qui n'a pas été dégradé, car l'interface fibres/matrice peut également avoir été dégradée.

Il a été vu dans la section 1.4.1 que lors de variations de température, il y a des contraintes axiales et radiales entre les fibres et la matrice des composites, car ils ont un CET très différent. Les joints soudés étant composés de trois matériaux avec des CET différents, ils ont été soumis à jusqu'à 1000 cycles de gel/dégel de -40°C à 82°C avant d'être soumis à des essais en

cisaillement. Il n'a pas été mesuré de réduction significative du LSS après ces cycles. L'observation des surfaces de rupture a cependant montré qu'à l'instar des conditionnements en humidité, l'EC se détachait de la matrice et cela même après seulement 135 cycles. Les coupes transversales des joints ont révélé que 1000 cycles permettaient de séparer l'acier du PPS et que la matrice semblait également avoir été impactée par les cycles et présentait des fissures proches du fil d'acier. Ces altérations n'ont pas pu avoir de conséquences sur le LSS, car l'adhésion acier/PPS était déjà faible avant les cycles.

Il n'a pas été mesuré dans les sections 2.5.3 et 4.5.1 de baisse significative de LSS après saturation en humidité ou après 1000 cycles de gel/dégel. Les joints ont alors été saturés dans les conditions menant à la plus grande absorption d'humidité soit 82°C en immersion avant d'être soumis à 1000 cycles de gel/dégel. Tout comme pour les joints secs, il n'a pas été mesuré de baisse significative de LSS. Cela peut s'expliquer par la faible absorption des joints soudés qui était de 0,60% et par le fait que l'adhésion entre l'EC et la matrice était faible, il n'y a donc pas eu de contraintes entre les deux matériaux dus aux cycles.

Il a été vu que dans une certaine mesure, le revêtement silane permettait de protéger l'interface EC/PPS contre la pénétration d'humidité. De même, les joints soudés avec un EC traité avaient toujours un LSS supérieur aux joints réguliers et cela, peu importe le conditionnement en cycles. L'observation des surfaces de rupture et la quantification des modes de rupture a montré que la réduction du LSS des joints traité n'était pas uniquement due à une dégradation de l'interface acier/matrice mais également à la dégradation de l'interface fibres/matrice. En effet le mode de rupture de type I (entre les fibres et la matrice) est dominant par rapport aux autres après 1000 cycles de gel/dégel sur des joints saturés en humidité. Il a été également observé des modes de rupture de type I au centre de la soudure et non seulement sur les bords des recouvrements.

CONCLUSION

L'impact des conditions environnementales sur la résistance en cisaillement des joints CF/PPS soudés par résistance a été étudié. Les joints ont été testés en température, conditionnés en humidité, en immersion et en température et ont également été soumis à des cycles de gel/dégel après avoir été ou non saturés en humidité. Il a de plus été développé un traitement de surface de l'EC pour améliorer la résistance en cisaillement des joints soudés et prévenir une éventuelle dégradation due à l'humidité et/ou aux cycles de température.

Il a été établi que, dans le cas de composites CF/PPS, l'humidité n'a pas d'impact sur la résistance en cisaillement des joints soudés par résistance et que la rupture de ces joints se situe toujours entre l'élément chauffant et la matrice peu importe le conditionnement. Il a aussi été démontré qu'en augmentant la température, la résistance en cisaillement baisse et que la rupture reste entre l'EC et la matrice avec une dégradation entre les fibres et la matrice apparaissant seulement à partir de 150°C.

L'adhésion entre l'élément chauffant et la matrice des joints soudés a été améliorée par le revêtement de silane. Cela a mené à une augmentation de la résistance en cisaillement et à changer le mode de rupture avec une rupture plus importante entre les fibres et la matrice. Trois paramètres ont été identifiés comme ayant un impact significatif sur le procédé de recouvrement soit la température d'oxydation, le pH et le solvant de la solution de silane.

Il a alors été établi que les cycles de gel/dégel sur les joints secs et saturés en humidité n'ont pas d'impact sur la résistance en cisaillement des joints soudés par résistance si l'adhésion entre EC et la matrice n'a pas été améliorée. En améliorant l'adhésion entre l'EC et la matrice, le conditionnement en immersion ainsi que les cycles de gel/dégel ont un impact sur la résistance en cisaillement. L'humidité semble dégrader uniquement l'interface fibres/matrice tandis que les cycles de gel/dégel dégradent les interfaces fibres/matrice et acier/matrice. Cependant, le traitement de surface permet d'obtenir une résistance en cisaillement supérieure, peu importe le conditionnement.

Pour employer des joints soudés par résistance pour des structures primaires d'avions, une attention particulière doit donc être apportée aux températures d'utilisation, car il a été démontré que la résistance en cisaillement des joints CF/PPS est affectée par celle-ci. Cependant ces joints ont montré une résistance particulière aux cycles de température ainsi qu'à l'humidité. De plus, ces joints peuvent être améliorés par un revêtement au silane sur leur élément chauffant, qui s'est avéré efficace même en conditions d'humidité et suite à des cycles de gel/dégel.

RECOMMANDATIONS

Des résultats obtenus, des pistes de réflexion vont être discutées dans les points suivants :

- **Optimiser le procédé de silanisation.** Le procédé présenté dans la section 3.4.2 nécessite 105 à 165 minutes ce qui dans un contexte industriel représente un temps non négligeable. Les facteurs de temps de silanisation et d'oxydation n'ayant pas été jugés significativement influents sur le résultat final pour des temps de 30 à 60 minutes, il est alors possible de les optimiser. Il pourrait également être intéressant de remplacer les étapes de corrosion et d'oxydation par l'utilisation de la technologie du plasma comme étudié dans la section 1.5.3 qui permet de nettoyer les métaux mais également de les activer par oxydation. D'autres méthodes de déposition du silane sur l'élément chauffant pourraient également être testées comme la projection à l'aide d'un pistolet réduisant ainsi le temps de cette étape.
- **Étudier la durabilité du revêtement de l'élément chauffant.** Les soudages des joints avec un élément chauffant modifié ont été réalisés rapidement après la fin du traitement de surface. L'efficacité du revêtement en fonction du temps de stockage devrait être étudiée dans des environnements contrôlés en température et en humidité. Un revêtement durable permettrait de ne pas avoir à prévoir le traitement du grillage d'acier si des soudures doivent être réalisées.
- **Étendre le traitement de surface de l'élément chauffant à d'autres composites et avec d'autres molécules.** L'étude présentée au chapitre 3 est limitée à un seul matériau étant le CF/PPS et à une seule molécule de silane étant l'APTÉS. Il a été démontré que cette association permettait une amélioration de l'adhésion. Ce procédé de traitement pourrait être étendu à d'autres composites comme le PEEK, le PEKK ou le PEI. Des molécules de silanes avec des groupements terminaux différents et des chaînes de différentes longueurs pourraient également permettre une meilleure adhésion ou une meilleure compatibilité avec les polymères cités plus haut.

- **Comparer les joints soudés par résistance avec un EC modifié aux joints ne possédant pas d'EC.** Il peut être pensé que l'EC est un défaut dans le joint par sa faible adhésion avec les matrices thermoplastiques. Avec le traitement au silane, l'adhésion augmente et l'EC n'a donc probablement plus un impact négatif sur la résistance mécanique du joint. Il serait nécessaire de fabriquer des joints par moulage par compression de même géométrie, avec les mêmes matériaux et le même empilement pour pouvoir les comparer avec des joints soudés possédant ou non un revêtement de silane sur leur EC. Cela permettrait de déterminer si l'EC agit comme défaut, renfort ou n'a plus d'impact négatif ou positif sur les joints soudés.

ANNEXE I

FABRICATION ET SOUDAGE DES COMPOSITES THERMOPLASTIQUES

Choix des échantillons

Les composites thermoplastiques haute performance sont habituellement basés sur l'un des cinq polymères suivants : le PEEK, PAEK, PEKK, PEI et PPS. Ils ont, pour la plupart, une haute tenue en température et un haut module. Ces thermoplastiques sont retardeurs de flamme, rigides, offrent une bonne résistance à l'impact et la plupart offrent une bonne résistance aux solvants et absorbent peu l'humidité (exception faite du PEI). Un récapitulatif de leurs propriétés est présenté au Tableau-A I-1 [158].

Tableau-A I-1 Températures de transition et de procédé et densité de thermoplastiques haute performance

	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{mf} (°C)	Densité (g/cm ³)
PPS	90	280	300-330	1,35
PEKK	160	337	370-400	1,3
PEEK	143	343	370-400	1,3
PEI	217	/	320-350	1,27
PAEK	147	305	320-380	1,3

T_g : transition vitreuse T_f : fusion T_{mf} : mise en forme

Le PPS possède une résistance moindre à la température par rapport aux autres mais a déjà fait ses preuves, est déjà utilisé en aviation et des pièces ont même été soudées par résistance pour les bords d'attaque des ailes (« *J-nose* ») de l'Airbus 340–500/600 et 380. De plus, ses températures de transition étant plus basses que les autres, il est plus rapide et moins couteux à mettre en forme. Un pré-imprégné de PPS renforcé par des fibres de carbone UD de chez Toray a été choisi pour fabriquer les stratifiés à souder [35].

Fabrication des échantillons de composite

Les stratifiés ont été fabriqués dans un moule de 25,4 cm de côté (10 pouces) selon un empilement quasi-isotrope de 16 plis $[0/90/+45/-45]_{2s}$. Les bords internes du moule étant arrondis, les couches sont découpées avec des dimensions de 24,8 cm de côté (9,75 pouces). L'empilement est fait à la main et chaque couche est assemblée avec la suivante grâce à un fer à souder. Cela permet de maintenir les couches en place les unes par rapport aux autres pendant l'assemblage. Le rouleau de composite ayant une largeur de 30,5 cm (12 pouces), il n'a pas été possible d'obtenir des plis à 45° entiers. Le fer à souder a alors permis d'assembler les plis à 45° et de faire en sorte qu'ils ne se déplacent pas pendant l'assemblage. La découpe des plis à 45° est schématisée Figure-A I-1. Les grandes chutes sont utilisées pour l'assemblage de nouveaux plis.

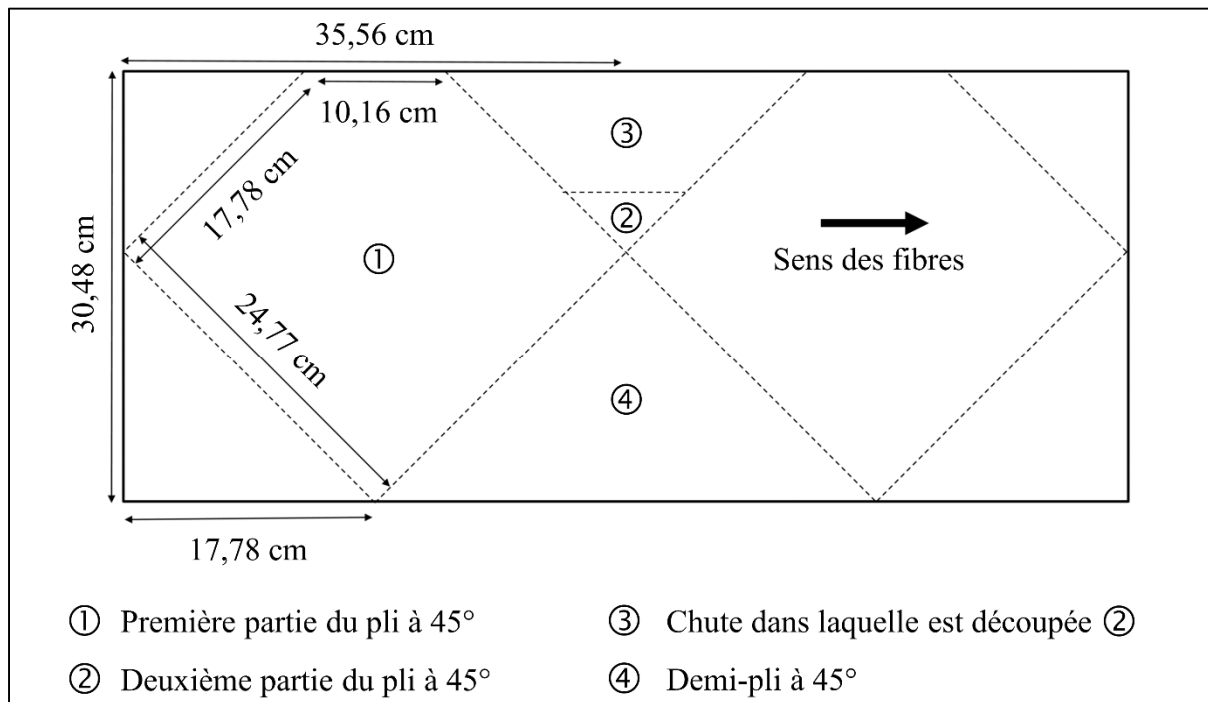


Figure-A I-1 Plan de découpe des plis de pré-imprégnés à 45°

Les faces du stratifié ne sont pas en contact direct avec le moule, seulement les côtés. Entre le stratifié et le moule sont disposées des feuilles d'aluminium d'une épaisseur de 0,1 mm. Le

côté de chaque feuille en contact avec le stratifié est traité avec 3 couches de Sealer GP pour combler les imperfections du métal. Trois couches d'agent de démoulage Frekote 700-NC sont ensuite appliquées.

L'assemblage de pré-imprégnés avec les feuilles d'aluminium traitées de part et d'autre est pressé dans le moule sous une presse et chauffé selon le cycle présenté Figure-A I-2.

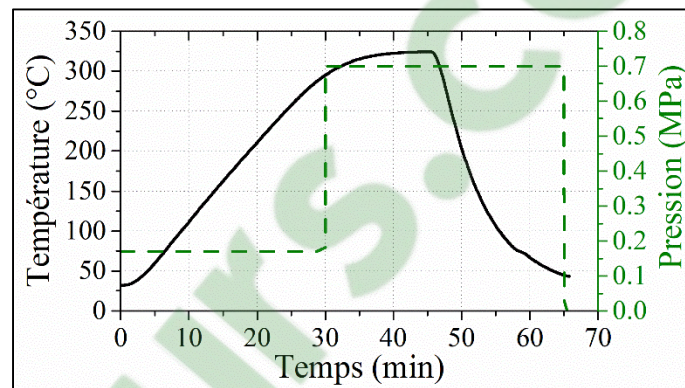


Figure-A I-2 Température mesurée et pression appliquée en fonction du temps pour le moulage par compression d'un stratifié de CF/PPS

Sous une pression de 0,17 MPa, la plaque est chauffée jusqu'à 320°C. Une fois cette température atteinte, une pression de 0,7 MPa est appliquée et la température est maintenue pendant 20 minutes. La plaque est ensuite refroidie en maintenant une pression de 0,7 MPa jusqu'à TA.

La plaque est découpée à l'aide d'une scie diamantée en échantillons de 101,6 mm x 25,4 mm (4 po x 1 po) avec une tolérance de $\pm 0,25$ mm selon la norme ASTM D1002 avec les fibres en surface dirigées dans le sens de la longueur. L'épaisseur des échantillons est de 3,3 mm.

Soudage par résistance des composites CF/PPS

Les composites sont ébavurés des fibres arrachées par la découpe à l'aide de papier sablé puis nettoyés à l'acétone. Les surfaces à souder sont inspectées pour qu'elles ne présentent pas de flambage de fibres ou de fibres sèches. Les composites ont été soudés grâce à une installation développée par David Brassard (du département de génie chimique, Polytechnique Montréal) [159].

Le soudage par résistance est réalisé pour obtenir des joints selon la norme ASTM D1002 avec le recouvrement de 2 lames de composite de 12,7 mm. Selon la littérature, la résistance en cisaillement maximale obtenue pour un composite quasi-isotrope AS-4A/PPS soudé est de 32,5 MPa [100], le but de cette optimisation est donc d'atteindre ce palier avec des résultats ayant une bonne répétabilité. Pour ce faire, quatre variables vont être ajustées dans le but de :

- Obtenir une température comprise entre 320°C (Température de mise en forme du composite) et 400°C (Température d'initiation de la dégradation du PPS) [18] sur toute la surface du joint.
- Obtenir un temps de soudage court (de l'ordre de 60 secondes).
- Obtenir une zone soudée supérieure à 95%.

L'EC utilisé est un grillage en acier inoxydable 304 avec des fils d'un diamètre de 40 μm et un écart entre deux fils de 90 μm référencé comme M200 (200 fils par pouce). Il est nettoyé dans un bain à ultrason dans l'acétone pendant 10 minutes. Deux films de PPS d'un grade similaire à la matrice du composite d'une épaisseur de 80 μm sont disposés de part et d'autre de l'EC avant soudage pour avoir une soudure riche en résine et éviter les bulles d'air à l'interface.

Les quatre variables à ajuster sont :

- le temps qui doit être assez long pour que la matrice soit fondue sur l'intégralité de la zone soudée et assez court pour ne pas avoir un fluage excessif de la matrice.

- la puissance fournie dans le joint qui doit être assez haute pour atteindre la température de mise en forme de la matrice et assez basse pour ne pas atteindre la température de dégradation
- la pression exercée sur le joint maintenue constante doit permettre le contact intime des composites et le fluage de la matrice à travers l'EC sans provoquer un fluage excessif de celle-ci hors du joint ce qui causerait un manque de résine
- et l'écart entre les bords du joint où pénètre l'EC et les électrodes (gap), un écart trop important laisse l'EC à l'air libre qui ne peut dissiper sa chaleur que par convection et cause une augmentation de température trop importante sur les bords du joint, un écart trop faible à l'inverse cause une perte de chaleur par conduction des bords du joint vers les électrodes en métal (avec une forte conduction thermique).

Le soudage par tension constante a été d'abord sélectionné. Il a donc fallu essayer plusieurs tensions. Le critère pour évaluer le soudage était la température. Quatre thermocouples représentés par des points noirs Figure-A I-3 ont alors été insérés dans le joint pour mesurer la température au centre du joint (T_1) sur les bords longs (T_2) et courts (T_4) et dans l'angle de la soudure (T_3).

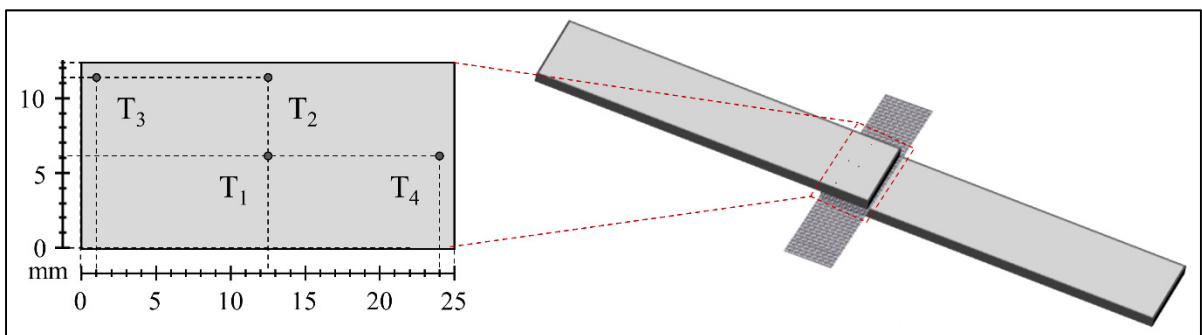


Figure-A I-3 Position des thermocouples dans le joint pour mesurer l'évolution de la température pendant le soudage

Comme présenté Figure-A I-4.a), l'électrode dont la surface de contact est de $12,7 \times 12,7 \text{ mm}^2$ est appliquée directement sur l'EC qui repose sur la céramique. La surface en contact avec l'EC est donc juste suffisante et il doit être placé parfaitement pour que le contact soit fait sur toute sa largeur. De plus, la céramique placée en dessous n'étant pas parfaitement plane et est friable,

cela ne permet pas d'avoir une pression homogène sur toute la zone en contact. Il a donc été installé des connecteurs en aluminium (Figure-A I-4.b)) de dimensions $12,7 \times 12,7 \times 50,8 \text{ mm}^3$ de part et d'autre de l'EC. Ainsi la pression et le courant sont mieux répartis. Les céramiques ont également été recouvertes d'un film de polyimide pour les garder intacts. La largeur de l'EC bien inférieure aux connecteurs en aluminium est montrée Figure-A I-4.c et le système avec la cellule de charge appliquant la pression sur les blocs de céramique Figure-A I-4.d.

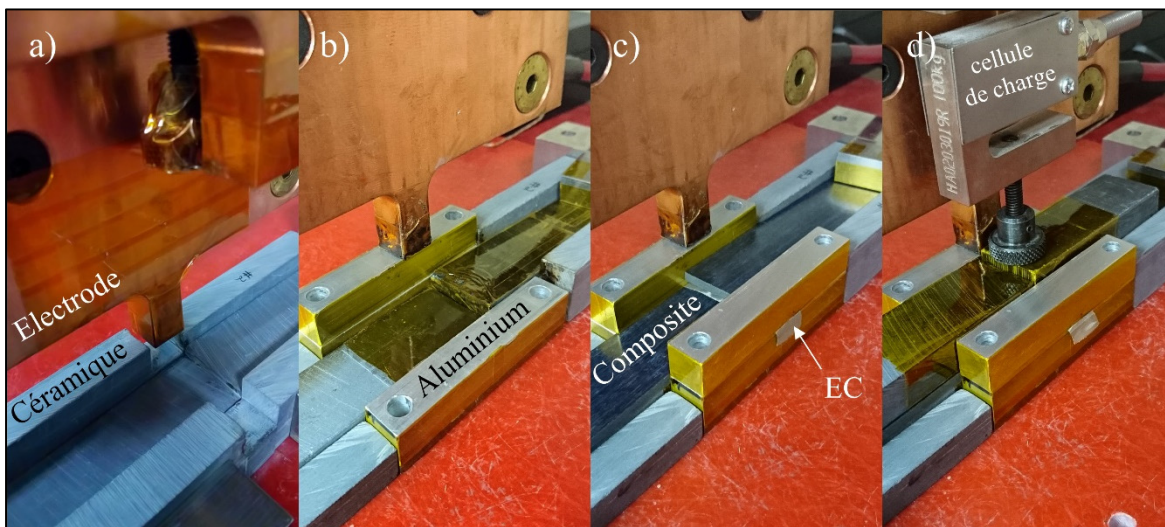


Figure-A I-4 Photos du premier montage de soudage (a) et du second montage (b-d)

La tension a été variée de 5,4 à 6,2 V et la température aux quatre points précédemment cités a été mesurée pendant le soudage. Sur la Figure-A I-5 est présentée l'évolution de la température en fonction du temps pour des tensions de 5,6 et 6,2 V. À 6,2 V, au bout de 60 secondes, le point T_2 n'a pas encore atteint 320°C alors qu'à 46,2 secondes, la température de dégradation est atteinte pour le point T_4 . Le gradient de température est beaucoup trop important (128°C entre T_2 et T_4) à 60 secondes. À 5,6 V, la température maximale atteinte est inférieure à la température de procédé du PPS après 60 secondes. Il a été développé par David Brassard et Daniel Pilon (du département de génie chimique, Polytechnique Montréal) un programme LabVIEW permettant de contrôler la puissance fournie. Pour cela un tableau de puissance a été fourni à la source de puissance qui permet d'obtenir une puissance constante. La résistivité de l'EC étant dépendante de la température, à tension constante, la puissance va

varier pendant le soudage et c'est pour cela que la température est difficile à stabiliser. De nouveaux soudages ont donc été effectués avec une puissance constante de 100 à 120 W et l'évolution de la température en fonction du temps est présentée Figure-A I-5. À 100 W, la température se stabilise mais n'atteint pas 320°C pour T₁ et T₂. À 120 W, la température de T₃ et T₄ atteignent 400°C avant que T₁ et T₂ n'atteignent 320°C.

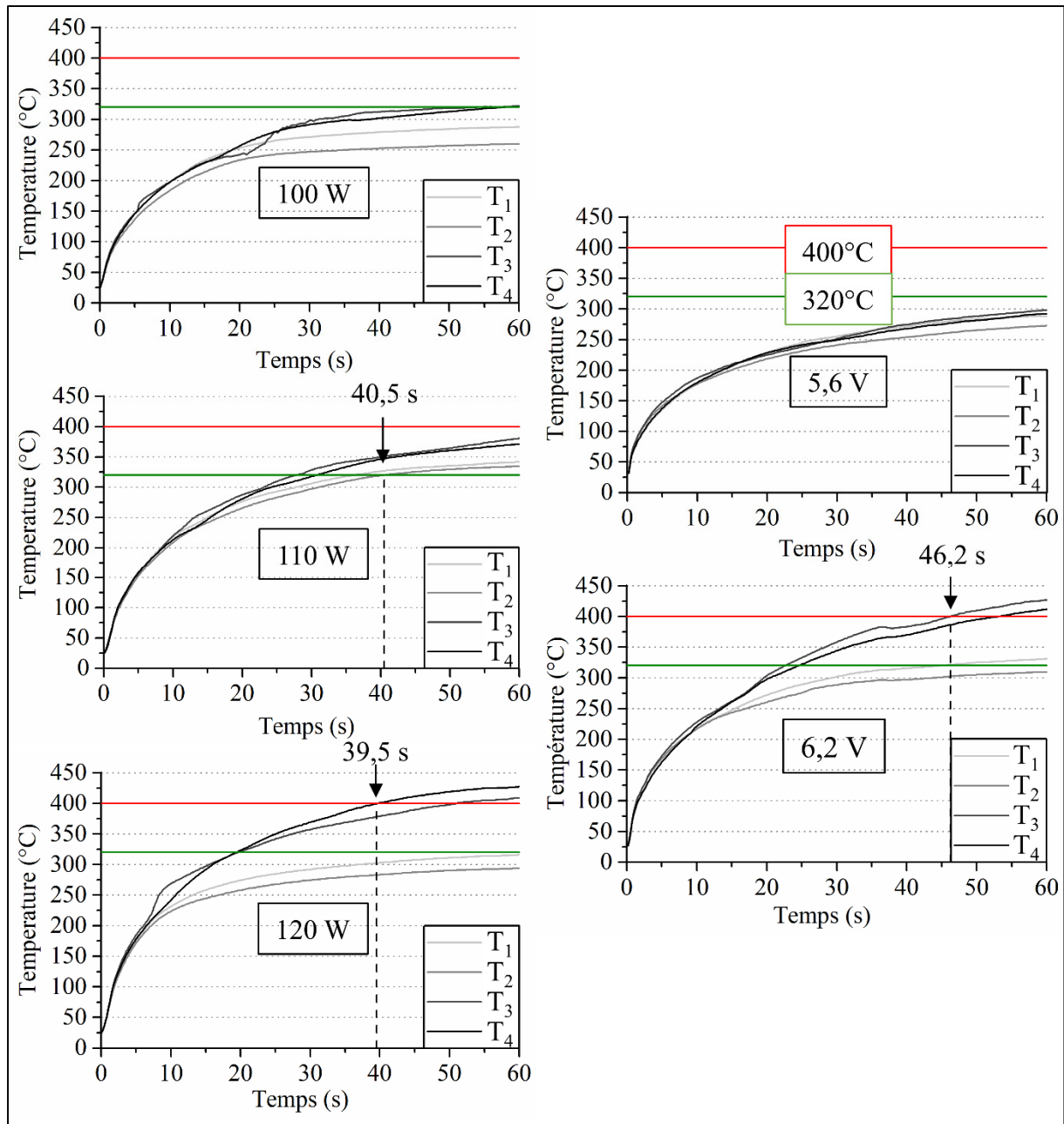


Figure-A I-5 Évolution de la température en fonction du temps durant le soudage par résistance à différentes puissances et tensions constantes à quatre localisations dans le joint

A 110 W l'écart de température entre les thermocouples est réduit et à partir de 40,5 secondes, la température sur l'ensemble du joint est comprise entre 320°C et 400°C. Pour ce soudage, l'écart entre les connecteurs et le joint est de 0,5 mm. La température en T₃ et T₄ étant encore relativement élevée, cet écart a été réduit au minimum en mettant les pièces en contact. La

température pendant le soudage est une nouvelle fois mesurée pour une puissance de 110 W. La température atteint rapidement un plateau et se stabilise avec un écart de température entre les thermocouples de 50°C maximum. Deux pressions ont été employées pendant le soudage et la consolidation, 650 et 850 kPa. Les deux ont donné des résistances en cisaillement similaires et le fluage de la matrice hors du joint sur les bords où pénètre l'EC n'était pas trop abondant ni inexistant. Une pression de 850 kPa est choisie pour la suite des essais ainsi qu'un temps de soudage de 60 secondes. La zone soudée est supérieure à 95% (mesurée à l'aide du logiciel Image J) et la résistance en cisaillement moyenne est de $28,5 \pm 1,7$ MPa.

ANNEXE II

CONDITIONNEMENT DES ÉCHANTILLONS

En humidité et en immersion

Avant les conditionnements en humidité et en immersion dans de l'eau distillée, les échantillons ont été séchés sous vide à une température de 70°C pendant 48 heures pour s'assurer d'avoir une masse initiale représentant un échantillon sec. Le conditionnement en humidité a été effectué dans une chambre environnementale (SE-300-2-RC, Thermotron) qui peut atteindre des températures de -40°C à 88°C et des taux d'humidité de 10% à 98%. Les joints ont été déposés sur une grille de la chambre et ont été placés de sorte qu'ils ne se touchent pas. Les échantillons ont été pesés tous les jours jusqu'à la saturation en humidité. Lors de la pesée, les échantillons ont été sortis de la chambre, séchés à l'air comprimé et pesés avec une balance précise au dixième de milligramme avant d'être remis en conditionnement. Cette opération prend moins de 30 minutes.

Les joints ont également été conditionnés en immersion dans de l'eau distillée. Les joints ont été placés sur un porte-échantillon pour qu'ils ne soient pas en contact et que l'eau puisse pénétrer uniformément dans les échantillons. La contenance du bain thermostaté étant grande, les portes-échantillons ont été mis dans des boîtes hermétiques remplies d'eau distillée et ces boîtes ont été mises dans le bain rempli d'eau domestique. Le bain a été isolé pour que la perte d'eau due à l'évaporation soit minimale. L'isolation ne pouvant pas être parfaite, il a fallu toutes les une à deux semaines remettre de l'eau dans le bain. Les échantillons étant dans des compartiments hermétiques, l'évaporation n'a eu aucun impact sur leur conditionnement.

Deux conditionnements en immersions ont été réalisés, l'un à température ambiante, dans ce cas les échantillons ont simplement été déposés dans un porte-échantillon dans une boîte hermétique remplie d'eau distillée. Cette boîte a été stockée dans le laboratoire et la température ambiante a été mesurée tous les jours pendant deux semaines pour connaître la variation de la température au sein du laboratoire. Cette température était de $22,0 \pm 1^\circ\text{C}$. Le

second conditionnement a été réalisé à 82°C dans le bain thermostaté, soit la même température utilisée pour les essais en température et pour le conditionnement en chambre environnementale. Dans ce cas-ci, la température était précise à 0,1°C.

Pesées et traitement des données

Comme pour les conditionnements en humidité, les échantillons ont été pesés tous les jours mais seulement pour une semaine. Ensuite ils ont été pesés toutes les semaines jusqu'à la saturation. En immersion, la saturation met plus de temps à atteindre car la diffusion ne suit plus un modèle de Fick. Pour le séchage, les échantillons ont été d'abord déposés sur un papier absorbant avant d'être séchés à l'air comprimé. Ils ont ensuite été pesés dans le même ordre que celui qui avait été employé pour le séchage pour éviter l'influence du temps avant pesée sur les mesures. Pour les échantillons conditionnés à température ambiante, il était plus difficile d'obtenir une masse stable, car l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon était continue. Il a donc été décidé d'attendre 10 minutes entre le moment où l'échantillon avait été séché et la pesée. Toutes les pesées ont donc été faites dans les mêmes conditions. Pour les échantillons conditionnés à 82°C, la masse mesurée était beaucoup plus stable. Il est pensé que leur température plus élevée a permis à l'eau présente proche de la surface de s'évaporer rapidement et qu'une fois l'échantillon revenu à température ambiante, l'humidité présente dans l'épaisseur de l'échantillon n'a pas pu s'évaporer assez rapidement pour que cela soit détecté par la balance. Dans ce cas, le nombre d'échantillons était plus important qu'à TA (des lots de 24 échantillons à 82°C contre seulement 6 à TA). Et donc entre le moment où le premier échantillon est séché et le moment où il est pesé il s'écoule environ 10 minutes soit le même temps alloué aux échantillons à TA pour se stabiliser.

Une fois les saturations atteintes, il a été utilisé un modèle de Fick à une dimension décrit dans la norme ASTM D5229M-14 [50] et section 1.3 pour tracer l'absorption d'eau en fonction du temps basé sur les points expérimentaux. L'absorption en fonction du temps est calculée grâce aux équations (1-5) et (1-6).

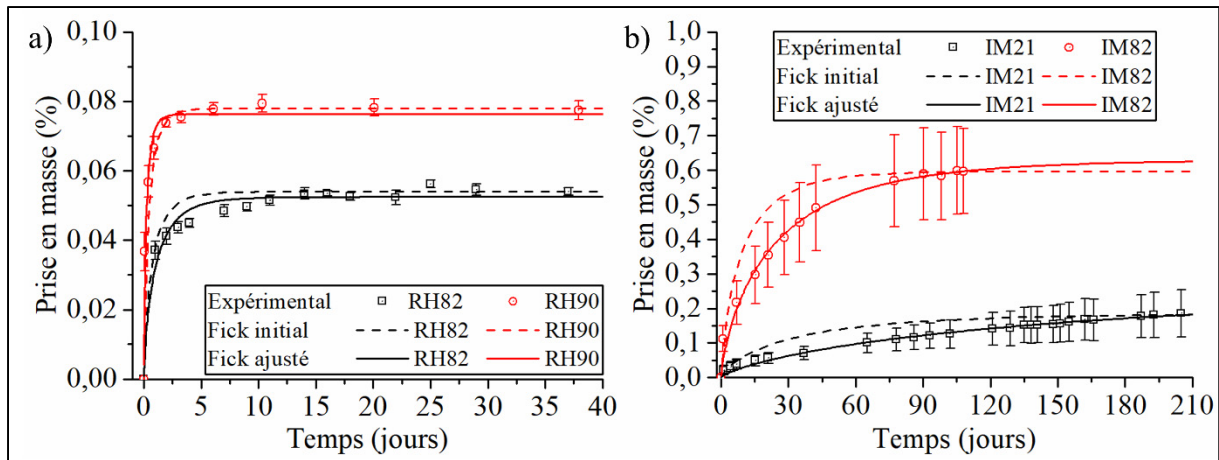


Figure-A II-1 Prise en masse pendant le conditionnement hygrothermique des joints soudés a) en humidité et b) en immersion. Les mesures expérimentales sont représentées par des points et les courbes ajustées par le modèle de Fick par des traits

La pente ayant servi à calculer D_z est calculée avec le point zéro soit l'échantillon sec et le point de mesure après 24 heures de conditionnement. À partir de ces pentes sont tracées les absorptions de Fick appelées « Fick initial » en pointillés Figure-A II-1. Les courbes appelées « Fick ajusté » ont été calculées par le logiciel Origin comme décrit dans le chapitre 2.

Conditionnement en cycles de gel et dégel

La même chambre environnementale que pour le conditionnement en humidité a été utilisée. La température haute sélectionnée a encore une fois été de 82°C. Pour la température basse, l'idéal aurait été d'atteindre les -56,4°C, mais atteindre une telle température demande d'utiliser de l'azote liquide pour refroidir la chambre. Le nombre de cycles voulu étant de 1000, cette option a été mise à l'écart, car elle aurait été trop coûteuse. La chambre environnementale étant équipée de compresseurs pour le refroidissement peut atteindre une température minimale de -40°C, c'est donc cette température qui a été sélectionnée pour les cycles de gel/dégel. Le temps de cycle a été estimé sur une base d'essais et erreurs. La chambre environnementale a été essayée à vide avec des vitesses de chauffe et de refroidissement de 2 et 6°C/min.

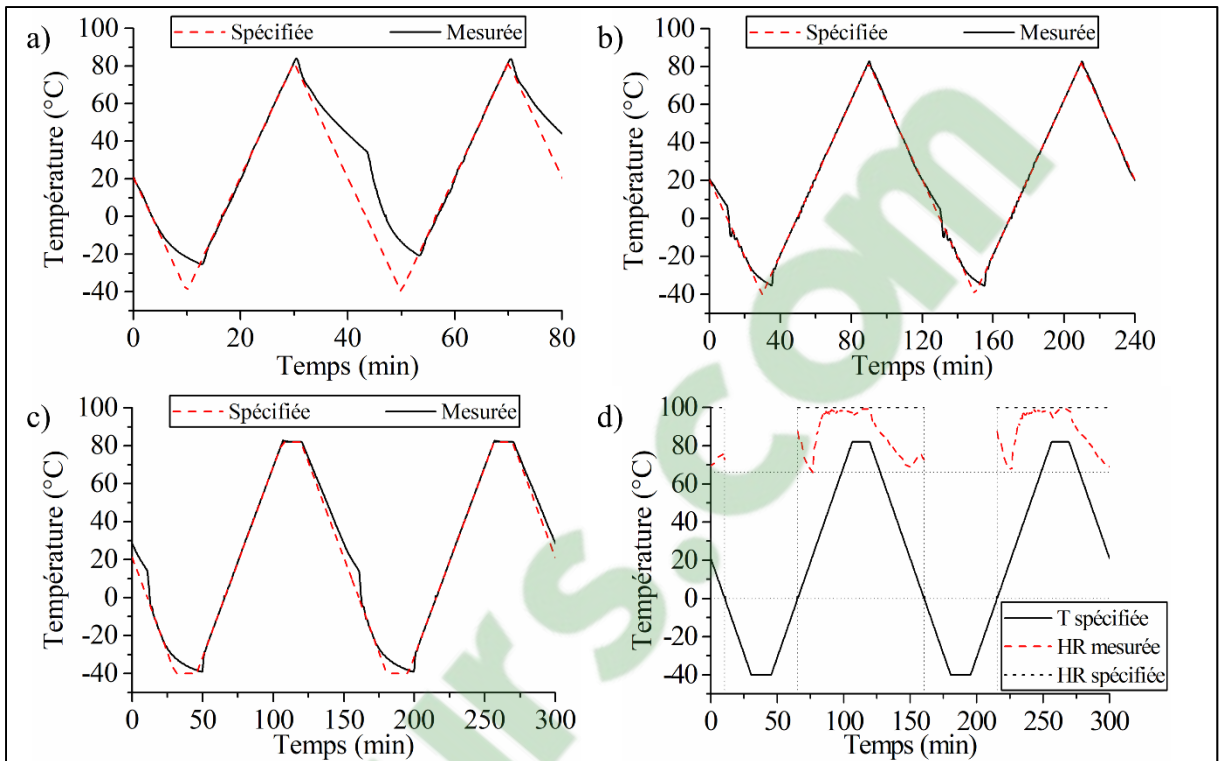


Figure-A II-2 Cycles de température mesurés et spécifiés à a) 6°C/min, b) 2°C/min, c) 2°C/min avec un plateau à 82°C et -40°C et d) avec l'humidité relative mesurée et spécifiée aux températures positives

Sur la Figure-A II-2.a), pendant la chauffe à 6°C/min, la température spécifiée est équivalente à celle mesurée. Pendant le refroidissement à 6°C/min, la température mesurée est en dessous de celle spécifiée. Cette vitesse est donc trop élevée pour la chambre. Sur la Figure-A II-2.b), la chauffe de 2°C/min est bien réalisée par la machine. Le refroidissement à la même vitesse est également bien effectué. Un petit écart est visible aux alentours de 0°C. En effet l'humidité est spécifiée seulement à des températures positives. Le refroidissement est alors fait en deux étapes : la première de 82°C à 0°C et la deuxième de 0°C à -40°C. La chambre tente de stabiliser la température à 0°C avant de passer à la deuxième étape. Cependant, la chambre n'atteint pas -40°C, il semble qu'à partir de -30°C, le refroidissement est plus lent. Il a donc été ajouté deux isothermes de température, le premier à 82°C de 13 minutes et le second à -40°C de 15 minutes de sorte à obtenir un cycle complet de 150 minutes. Comme on peut le voir Figure-A II-2.c), la chambre se stabilise à -39,0°C au bout des 15 minutes d'isotherme. Pour l'isotherme à haute température, elle se stabilise à 82,0°C. Ce cycle a donc été sélectionné

pour le conditionnement des joints soudés et il a fallu 2500 heures soit 105 jours pour réaliser l'intégralité du conditionnement.

L'humidité relative de la chambre est contrôlée et mesurée uniquement dans les températures positives. Elle est spécifiée à 100%. Sur la Figure-A II-2.d), l'humidité mesurée baisse de 0°C à 21°C pour atteindre 66% et remonte pour se stabiliser de 47°C à 82°C entre 98% et 99% jusqu'à ce que l'isotherme à 82°C soit terminé. À partir de là, l'humidité baisse jusqu'à 21°C à une valeur de 66%. Les variations rapides de la température ne permettent pas un bon contrôle de l'humidité relative de la chambre. L'humidité introduite permet de limiter les pertes de masse liées à l'évaporation de l'eau des échantillons saturés en humidité.

Mesure de masse et essais mécaniques

Les échantillons sont sortis de la chambre environnementale quand celle-ci atteint la température ambiante. Le cycle est mis en pause juste le temps de sortir les échantillons soit environ une minute. La chambre étant à la même température que la pièce à ce moment, cela n'a que peu d'incidence sur le conditionnement. Immédiatement après, des cales ont été collées sur les extrémités des stratifiés avec une colle liquide instantanée cyanoacrylate (Super Liquid Pro, LePage). Les 24 échantillons sont ensuite soumis à des essais en cisaillement avec une machine d'essai hydraulique (Landmark™, MTS®) équipée d'une cellule de charge de 100 kN. Entre la sortie des échantillons de la chambre environnementale et l'essai s'écoule moins d'une heure et donc il n'a pas été estimé qu'une quantité significative d'humidité se soit évaporée des échantillons.

ANNEXE III

OBSERVATION DES JOINTS EN COUPE TRANSVERSALE

Les interfaces fibres/matrice et acier/matrice ainsi que la matrice elle-même ont été observées au MEB sur des coupes transversales de joints soudés.

Préparation des échantillons

Deux joints de chaque condition (secs et saturés, non traités et traités) ont été découpés en échantillons de 12 x 25 mm² environ. Ces échantillons ont ensuite été mis dans une résine époxy (Marine 820/Marine 824, 5,55/1, g/g, ADTECH[®]) avec la face correspondant au centre de l'échantillon dirigée vers le fond du moule. Après le durcissement de la résine nécessitant 24h, les échantillons ont été polis selon la procédure décrite dans le Tableau-A III-1 avec une polisseuse automatique (MetaServ[®] 250, Buehler). Un total de six échantillons devait être placés en même temps dans le porte-échantillons de la polisseuse pour équilibrer la force appliquée. Dans le Tableau-A III-1 la force est alors à diviser par six pour obtenir la force appliquée sur un seul échantillon. La rotation du porte-échantillon se fait dans le sens inverse de la rotation du papier sablé afin d'obtenir un polissage homogène avec une arrivée en eau constante. Entre chaque changement de grain, l'échantillon est nettoyé pour éliminer les particules de grosses dimensions. Après le papier P800, il a été utilisé un drap de polissage sur lequel ont été déposés des particules d'oxyde d'aluminium de 9 µm et 1 µm en suspension dans de l'eau distillée. Pour cette étape, une polisseuse rotative (Nano 2000T, Pace Technologies) a été utilisée et donc la force a été appliquée manuellement et n'est donc pas contrôlée.

Tableau-A III-1 Procédure de polissage des échantillons en coupe transversale

Grain		Force	temps
ISO 6344	μm	N	min
P240	58,5	40	4
P320	46,2	20	2
P400	35	20	2
P600	25,8	20	2
P800	21,8	20	2
Drap de polissage	9		2
	1		2

Les échantillons polis sont finalement rincés à l'eau distillée et séchés à l'aide d'un papier absorbant. Ils ont été revêtus d'une couche d'or de 20 nm pour permettre l'observation au MEB. Les échantillons ont ensuite été conditionnés de la même façon que les joints et ont été observés à 0, 200, 500 et 1000 cycles.

Observations au MEB

Pour chaque joint, l'observation au MEB s'est concentrée sur les fils d'acier dans le joint. Pour pouvoir observer les mêmes fils à chaque observation, une carte de chaque joint a été créée comme montré Figure-A III-1 avec un grossissement x150. Sur cette carte ont été encadrés les fils observés pour pouvoir ainsi les retrouver rapidement à chaque observation. Un minimum de cinq fils a été suivi pour chaque joint.

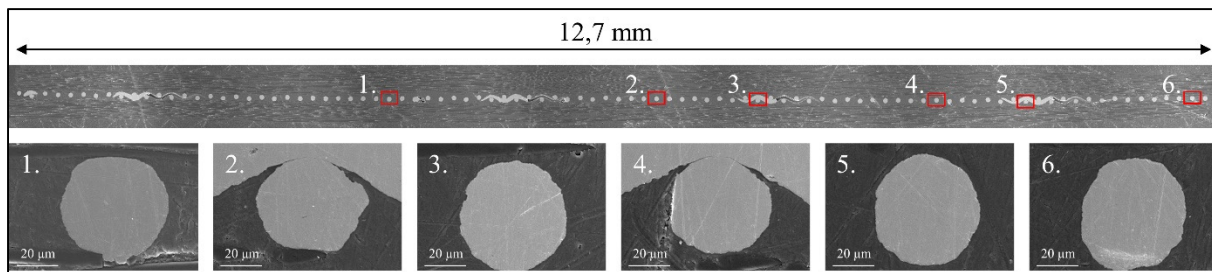


Figure-A III-1 Carte du joint en coupe transversale prise au MEB avec un grossissement x150. Les fils d'acier 1. à 6. encadrés en rouge ont été observés avec un grossissement de x1500

Les premiers joints à avoir été observés ont été les joints secs avec et sans le revêtement de surface sur l'acier. L'observation a été réalisée avec un grossissement x1500 pour observer l'intégralité de chaque fil de 0 à 1000 cycles. Ces observations sont présentées Figure-A III-2. Sur ces images, il est possible de voir quand la matrice tend à se séparer de l'acier et des fibres avec les cycles de gel/dégel.

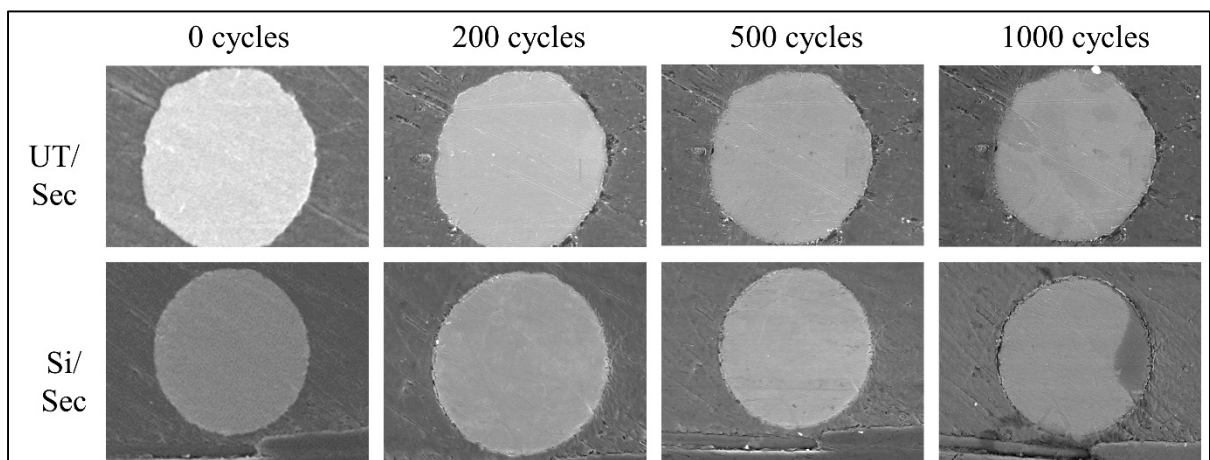


Figure-A III-2 Fils d'acier en coupe transversale observés au MEB en détectant les électrons secondaires avant les cycles de gel/dégel et à 200, 500 et 1000 cycles pour un acier non traité (UT) et traité au silane (Si)

Les joints saturés en humidité ont été conditionnés plus tard que les secs et observés avec le même MEB. Malheureusement l'appareil est tombé en panne et il a fallu utiliser un autre MEB. Le premier (S3600N, Hitachi) peut détecter les électrons secondaires provenant de l'échantillon suite au bombardement d'électrons. Les électrons secondaires proviennent d'une faible épaisseur de l'échantillon (environ 10 nm) ce qui permet une excellente résolution. Le second (TM3000, Hitachi) ne possède pas de détecteur à électrons secondaires mais un détecteur à électrons rétrodiffusés. Ces électrons sont de plus haute énergie et proviennent d'atomes sous la surface de l'échantillon. Ils sont plus sensibles au numéro atomique et donc un meilleur contraste peut être obtenu entre des métaux et des polymères par exemple. Cependant, ils sont moins sensibles à la topographie de surface et profitent d'une résolution

moindre. Le changement d'appareil a été effectué à partir de l'observation à 200 cycles de gel/dégel pour les échantillons saturés en humidité.

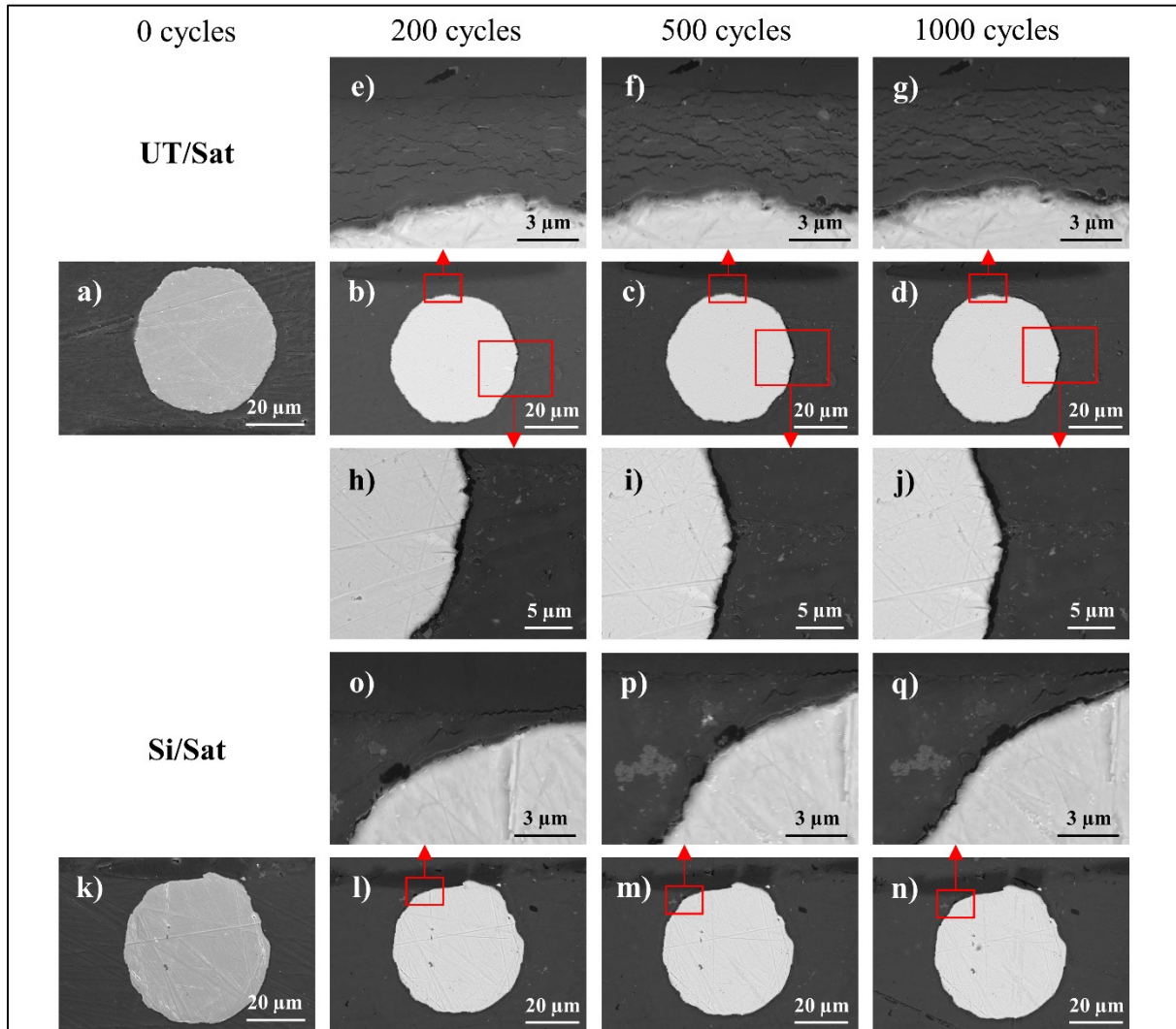


Figure-A III-3 Fils d'acier en coupe transversale observés au MEB en détectant les électrons secondaires (0 cycle) et rétrodiffusés (200, 500 et 1000 cycles) pour un acier non traité (a à j) et traité au silane (k à q)

Sur la Figure-A III-3, les images sont centrées sur un fil uniquement pour un joint saturé et non traité (Figure-A III-3.a) à d)) et avec l'acier traité (Figure-A III-3.k) à n)). À partir de 200 cycles, le contraste entre le fil d'acier et la matrice polymère est plus important mais les défauts de surfaces qui étaient visibles à 0 cycle ne le sont plus ensuite pour le même grossissement.

Il a été également plus évident d'obtenir des images à plus fort grossissement et donc d'observer l'évolution de microfissures ainsi que l'interface entre les matériaux. Sur la Figure-A III-3.e) à g), des microfissures sont observables dans la matrice polymère qui est compressée entre le fil d'acier et une fibre de carbone. Il est également plus facile d'observer Figure-A III-3, h), i), j), o), p) et q) la séparation entre l'acier et le PPS. Ces différences expérimentales font que l'étude des coupes transversales de joints s'est portée sur la différence entre des joints secs et non cyclés et des joints saturés après 1000 cycles de gel/dégel observés avec le même microscope et les mêmes conditions expérimentales.

ANNEXE IV

TRAITEMENT DE L'ACIER PAR UN REVÊTEMENT DE SILANE

La revue de littérature développée partie 1.5.4.1 a montré qu'il était possible d'augmenter l'adhésion entre l'acier inoxydable et des thermoplastiques par un revêtement de surface à base de silane. Dans cette section, la procédure de traitement qui a permis l'étude du chapitre 3 est détaillée. Les choix de paramètres qui ont été basés sur des études préliminaires sont discutés.

Traitement du grillage

Corrosion

L'acier inoxydable 304 qui compose l'EC est recouvert d'une couche d'oxydes ainsi que des impuretés organiques. Dans la littérature, cette couche est habituellement enlevée par polissage mais cela était réalisé sur des plaques d'acier, or dans le cas d'un grillage cette opération n'est pas possible. La corrosion à l'acide a donc été employée pour enlever cette couche. Cette réaction est sensible à trois paramètres : le temps, la température de la solution et la concentration en acide. La température et le temps ont été sélectionnés selon [90] où la température permettant le plus haut taux de corrosion était de 60°C et le temps auquel ont été pris les mesures était de 30 minutes. C'est la concentration en acide qui a été variée et l'état de surface des fils d'acier a été observé au MEB. Sur la Figure-A IV-1 sont observés les fils d'acier avant et après corrosion à l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour des concentrations de 0,2 à 1 M (1 à 5 vol%). Les surfaces avant corrosion et après corrosion dans une solution à 0,2 M sont similaires, la surface est lisse et seules les stries liées à la fabrication du grillage sont visibles. À 0,4 M, de légères traces de corrosion sont visibles. À 1,0 M, le fil commence à se dissoudre, il a été donc conclu que cette concentration était trop élevée par rapport à l'utilisation souhaitée.

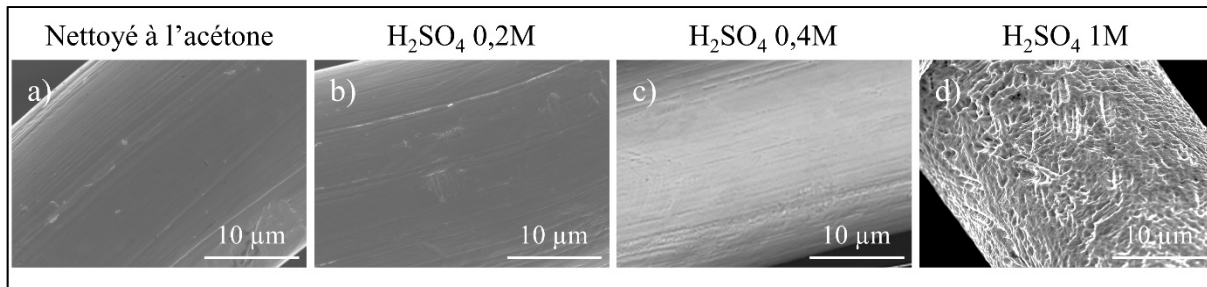


Figure-A IV-1 Observation au MEB d'un fil d'acier a) nettoyé à l'acétone et traité avec une solution d'acide sulfurique à b) 0,2 M, c) 0,4 M et d) 1 M

Avec ces résultats il a été décidé d'utiliser des concentrations de 0,2 et 0,4 M pour l'étape de corrosion. Les grillages ont été immergés dans la solution d'acide quand celle-ci a atteint 60°C puis la réaction est maintenue pendant 30 minutes sous agitation. Les grillages sont ensuite rincés à l'eau distillée avant d'être oxydés.

Oxydation

L'étape d'oxydation est réalisée immédiatement après la corrosion pour que la couche d'oxydes se fasse uniquement à haute température. Elle est réalisée à 350°C ou 500°C dans un four. Les grillages ont été déposés dans une cuve en aluminium elle-même recouverte d'une feuille d'aluminium en prenant soin de laisser des entrées et sorties d'air afin que l'oxydation se fasse. L'oxydation était réalisée pendant 30 ou 60 minutes. Pour les oxydations à 500°C, le grillage prend une couleur dorée si l'oxydation est faite pendant 30 minutes et une couleur brune à 60 minutes. A 350°C pour 30 minutes, l'aspect du grillage est similaire à avant l'oxydation mais à 60 minutes, il est très légèrement doré. Ces informations laissent à penser qu'il y a quatre états d'oxydation différents qui sont créés avec ces quatre conditions.

Application du silane par la méthode sol-gel

L'application du revêtement de silane a été effectuée via une méthode sol-gel, le silane est donc dissous dans un solvant et la solution va être agitée à température ambiante pour hydrolyser le silane. Deux solvants ont été envisagés : l'éthanol, car il permet une meilleure

dissolution du silane et l'eau qui est nécessaire pour hydrolyser le silane. L'éthanol utilisé est concentré à 95% laissant 5% d'eau pour hydrolyser le silane. L'EC va ensuite être immergé dans la solution hydrolysée sous agitation pendant un temps donné. Plusieurs temps de réaction sont également employés allant de 5 à 60 minutes et la réaction est réalisée à 60°C. Une fois sorti de la solution, le solvant s'évapore ne laissant que le silane. L'EC après avoir été immergé peut être nettoyé avec le même solvant de réaction. Le silane utilisé est l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) qui est couramment utilisé pour améliorer l'adhésion métal/polymère.

Une fois le solvant évaporé, les EC sont déposés dans une cuve en aluminium recouverte d'une feuille en aluminium. La cuve est chauffée dans un four à 110°C pour 15 minutes. Cela va permettre de réticuler le réseau siloxane à la surface de l'acier.

Plan expérimental préliminaire

Une étude préliminaire a donc été menée pour déterminer les facteurs qui vont avoir un impact sur la résistance en cisaillement des joints soudés avec des EC traités. Ce plan a également permis de savoir si l'augmentation de l'adhésion entre l'EC était possible et si cela pouvait améliorer les joints soudés. Ces traitements sont présentés dans le Tableau-A IV-1. Les paramètres de corrosion ont été gardés fixes ainsi que la température d'oxydation et de silanisation. Pour l'étape d'oxydation, des temps de 10 à 60 minutes sont étudiés. Pour la silanisation, un temps court (5 minutes) et un long (60 minutes) sont employés pour des concentrations de 1 et 2 vol%. Le rinçage ou non de l'EC ainsi que le solvant employé sont aussi étudiés.

Tableau-A IV-1 Paramètres du plan expérimental préliminaire

	Corrosion	Oxydation	Silanisation	Rinçage	Solvant	
A	0,2M / 60°C / 30min	350°C / 10 min	1% / 5 min / 60°C	Non	Éthanol	
B		350°C / 60 min	1% / 5 min / 60°C			
C		350°C / 30 min	1% / 5 min / 60°C	Oui		
D				Non		
E			1% / 60 min / 60°C			
F*				2% / 60 min / 60°C		H ₂ O
G						Éthanol
H						

*Sans hydrolyse

Étant un plan préliminaire, seulement trois échantillons sont testés en cisaillement pour chaque traitement. Les joints sont soudés directement après l'étape de réticulation avec l'EC traité. L'effet du temps sur l'efficacité du revêtement n'est donc pas étudié. Les résultats sont donnés Figure-A IV-2.

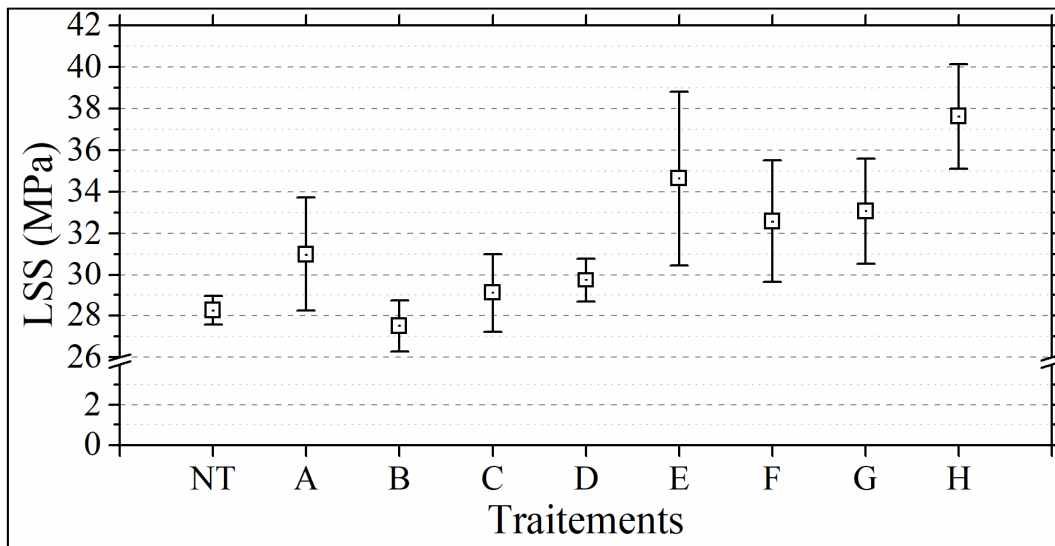


Figure-A IV-2 Résistance apparente en cisaillement des joints soudés avec un EC traité selon les paramètres décrits dans le Tableau-A IV-1

Le LSS des joints non traités au silane est de $28,5 \pm 0,7$ MPa. Pour les traitements A, B, C et D, il ne semble pas y avoir une augmentation du LSS. Ces traitements ont en commun le faible

temps de silanisation de 5 minutes. Peu importe les autres conditions, le temps de silanisation n'était pas suffisant pour que les molécules de silane réagissent avec les oxydes de surface. Avec un temps de traitement plus long (60 minutes), les LSS sont supérieurs (de 32,6 à 37,6 MPa). Des LSS similaires ont été mesurés pour les traitements E et G, dans ces conditions, le solvant ne semblant pas avoir une incidence forte. Cependant, l'écart-type avec le traitement E (4,2 MPa) est grand par rapport aux autres traitements. Sans hydrolyse, le traitement F donne un LSS relativement faible ($32,6 \pm 2,9$ MPa) avec une augmentation de 15% par rapport aux échantillons sans traitement avec un écart-type encore très élevé. Le traitement H a permis une augmentation du LSS de 33%. Ici la concentration du silane est de 2 vol%.

Ces résultats étant basés sur seulement trois échantillons et les facteurs étant variés un par un, il a été décidé d'avoir recourt à un plan d'expérience plus complet et fiable en prenant en compte les résultats du plan préliminaire.

Plan d'expérience de Taguchi

Il a été choisi de réaliser un plan d'expérience selon la méthode statistique de Taguchi. Cette méthode permet d'optimiser un résultat et/ou de déterminer l'influence des facteurs sur le résultat. Dans ce plan d'expérience, sept facteurs ont été étudiés sur deux niveaux sur la base des résultats des expériences préliminaires. Si un plan factoriel complet était utilisé, c'est-à-dire que toutes les combinaisons de facteurs étaient testées, il faudrait 2^7 soit 128 essais. Avec un plan d'expérience de Taguchi, seulement 16 essais sont nécessaires. Les facteurs ne sont plus variés un à un et il est également possible d'évaluer un facteur indépendamment des autres. Un plan L_{16} de résolution IV a été généré par le logiciel Ellistat. Les plans de résolution IV sont appelés « plans de débroussaillage » et permettent de connaître les facteurs ayant un impact sur la réponse et avec quelle ampleur. La construction des plans d'expérience se fait selon une logique que l'on trouve dans le Tableau-A IV-2. Dans ce tableau, chaque facteur possède deux niveaux 1 et -1, pour la concentration en acide par exemple le niveau 1 correspond à une concentration de 0,2 M et le niveau -1 à une concentration de 0,4 M.

Tableau-A IV-2 Stratégie de création d'un plan d'expérience de Taguchi où les colonnes A, B, C et D sont déterminées d'une façon logique et les autres colonnes sont des multiplications de celles-ci

Facteur réel					Cacide	tacide	tox	T _{ox}	C _{silane}	pH	T _{silane}
	A	B	C	D	AB	AC	AD	ABC	ABD	ACD	ABCD
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
3	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
5	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
7	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
8	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
9	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
10	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1
11	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1
12	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1
14	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1
15	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1
16	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1

Les quatre premières colonnes du tableau (*A* à *D*) sont la stratégie classique de plan d'expérience où l'alternance des niveaux 1 et -1 est organisée de manière logique. Quand plus de quatre facteurs sont utilisés dans un plan L₁₆, les colonnes sont multipliées ensemble pour créer de nouvelles colonnes. Par exemple pour la colonne C_{acide}, la colonne *A* a été multipliée avec la colonne *B*, d'où l'appellation *AB*. La stratégie utilisée par le logiciel Ellistat est de ne pas utiliser les colonnes *A* à *D* mais d'utiliser les colonnes *AB*, *AC*, *AD*, *ABC*, *ABD*, *ACD* et *ABCD*. Dans ces plans d'expérience, plusieurs niveaux de facteurs sont modifiés en même temps d'un essai à l'autre, diminuant le nombre d'essais nécessaires.

ANNEXE V

OBSERVATION ET CARACTÉRISATION DU REVÊTEMENT SUR L'ÉLÉMENT CHAUFFANT

La caractérisation du revêtement de silane a été réalisée par des observations en microscopie électronique soit à balayage (MEB) soit à transmission (MET).

Observations MEB sur l'EC seul

Le revêtement a été observé sur l'EC au MEB avant le soudage. Le revêtement ayant une faible épaisseur, il était nécessaire d'utiliser un MEB à effet de champ qui permet d'obtenir des grossissements jusqu'à deux millions de fois. Le revêtement s'étant déposé sur toute la surface de l'EC, il ne peut pas être distingué de l'EC lui-même, la surface de l'acier étant lisse et uniforme. Il a donc été nécessaire d'abimer le revêtement en utilisant une lame de rasoir. L'EC a alors été rayé à plusieurs reprises et la zone rayée a été entourée avec un stylo à encre conductrice pour permettre une localisation rapide de la zone rayée.

MET

Un joint a été soudé avec l'ensemble de paramètres de traitement au silane ayant donné les meilleurs résultats et ensuite été découpé et poli jusqu'à un fini miroir. Une partie de ce joint a été découpée en un échantillon de $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$, pour pouvoir le polir avec une technique d'amincissement ionique (Focused Ion Beam – FIB). Le FIB est lié à un MEB pour l'observation pendant le polissage. Les deux colonnes sont séparées d'un angle de 52° (Figure-A V-1.a) et le porte échantillon est rotatif ce qui permet de le pencher avec l'angle de 52° et de diriger la surface de l'échantillon normale au faisceau d'ions. Sur la surface de l'échantillon est déposée une couche de platine de 25 à 30 μm de long et quelques μm d'épaisseur qui va permettre de protéger la zone d'intérêt (Figure-A V-1.b et c). La matière est creusée de part et d'autre de la zone d'intérêt avec une tranchée formée de sorte que le faisceau d'ions puisse pénétrer la matière quand l'échantillon sera normal à la colonne du MEB (Figure-A V-1.d et

e). Une fois l'échantillon à 0° (Figure-A V-1.f et g) la lame de quelques μm d'épaisseur est prédécoupée (Figure-A V-1.h et i) puis l'aiguille du micromanipulateur est mise en contact avec celle-ci (Figure-A V-1.j). L'aiguille est soudée par du platine avec la lame (Figure-A V-1.k) et la découpe de celle-ci est terminée pour pouvoir l'extraire (Figure-A V-1.l).

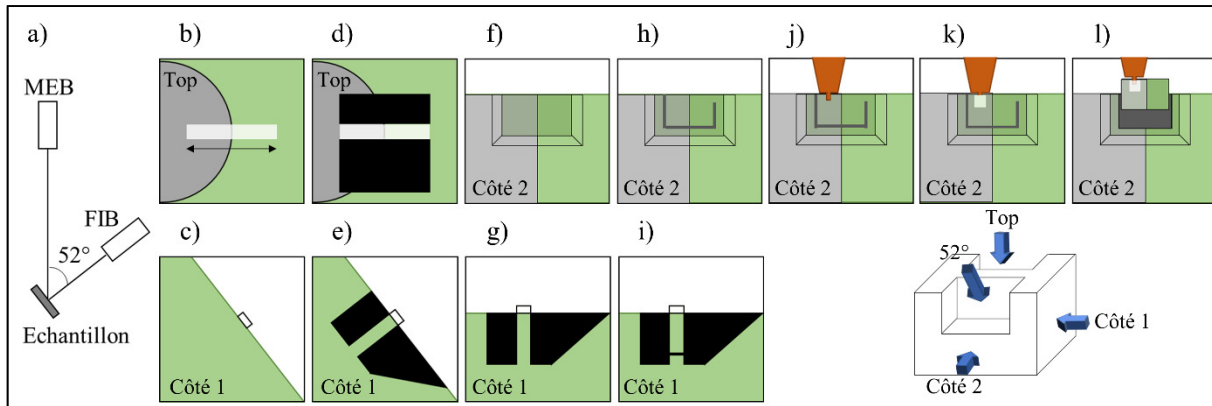


Figure-A V-1 Schéma récapitulatif du fonctionnement du FIB observé du dessus (b et d), du côté 1 (c, e, g et i), et du côté 2 (f, h, j, k et l). Le fil d'acier est représenté en gris et les parties découpées en noir

La lame extraite est placée sur un autre porte échantillon comportant des broches (Figure-A V-2.a). La lame est placée entre deux broches et est soudée sur leurs parois avec du platine (Figure-A V-2.b et c). L'attache avec l'aiguille du micromanipulateur est rompue (Figure-A V-2.d) et le FIB est utilisé pour réduire l'épaisseur de la lame à 100 nm (Figure-A V-2.e et f). La lame fine peut alors être observée avec un microscope électronique à transmission (MET). Les électrons vont dans ce cas passer à travers l'échantillon.

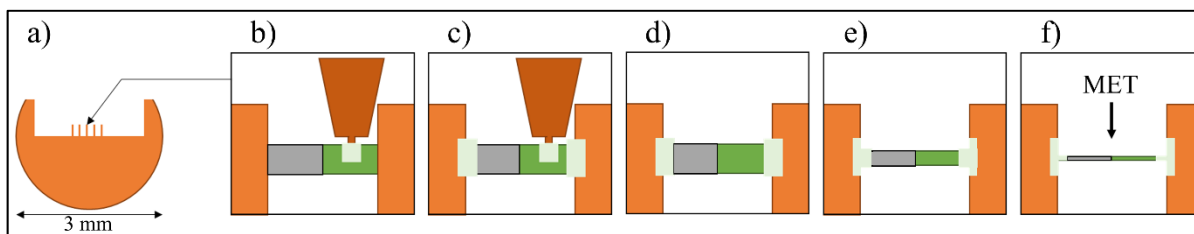


Figure-A V-2 Schéma récapitulatif de l'amincissement d'un échantillon par FIB avec a) le porte échantillon les b à f) un agrandissement de l'échantillon placé entre deux broches du porte échantillon

Malgré la haute résolution apportée par le MET, il n'a pas été possible de discerner clairement le revêtement entre l'acier et le PPS Figure-A V-3.a. En effet, l'interface semble avoir été plus impactée par le faisceau ionique de gallium que l'acier ou le PPS. Il est possible que les oxydes ou le silane soient plus sensibles au bombardement ionique. Cependant, il a été possible de faire des cartes de la surface par spectrométrie dispersive en énergie (EDS) et ainsi visualiser les zones contenant des concentrations plus importantes d'atomes spécifiques. La concentration des atomes donnée sur ces cartes est proportionnelle au nombre de pixels blancs sur l'image possédant un fond noir comme montré Figure-A V-3.b. Il y a une carte par atome ce qui fait qu'il n'est pas évident de discerner à quel endroit exact se situent les atomes les uns par rapport aux autres. Les pixels noirs ont alors été supprimés et les pixels blancs colorés (Figure-A V-3.c) de façon à pouvoir superposer les cartes (Figure-A V-3.d).

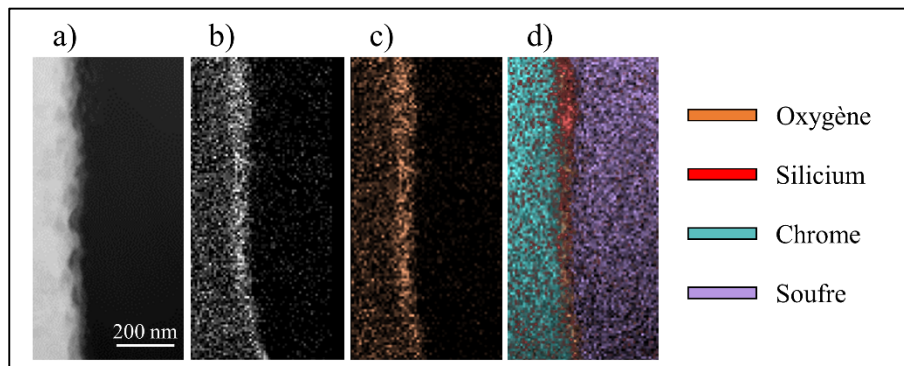


Figure-A V-3 Interface acier/PPS d'un fil traité au silane. a) observation au TEM, b) cartographie EDS de l'oxygène en noir et blanc, c) colorisé en orange et d) assemblage des cartographies colorisées de l'oxygène, du silicium, du chrome et du soufre

Mesure des angles de contact

Utilisation du goniomètre

Les traitements de surface ont été également effectués sur des plaques d'acier 304 d'environ 6 mm x 25 mm. Suite à ces traitements, l'angle de contact entre l'eau et la surface a été mesuré.

Les angles des plaques ont d'abord été sablés pour qu'une fois posées, les plaques soient parfaitement planes par rapport au porte-échantillon. La surface des plaques est ensuite inspectée pour vérifier qu'elle soit uniforme, auquel cas, de grandes disparités d'angles de contact peuvent être mesurées. Une goutte d'approximativement 1 μL est créée à la pointe de la seringue (Figure-A V-4.a) et c'est ensuite le porte échantillon qui est élevé pour que la goutte soit adsorbée (Figure-A V-4.b).

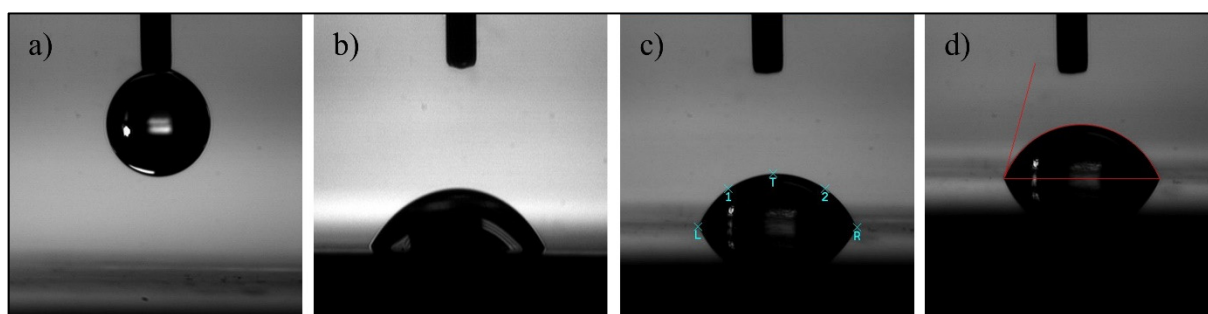


Figure-A V-4 Mesure de l'angle de contact entre un liquide et une surface solide. a) formation de la goutte, b) déposition de la goutte sur la surface, c) détermination du contour de la goutte et d) mesure de l'angle de contact

Un temps fixe de dix secondes est laissé à la goutte pour se stabiliser. Cinq points sont ensuite disposés manuellement sur l'image aux extrémités de la goutte, en son sommet et entre le sommet et les extrémités (Figure-A V-4.c). Ces points vont permettre de déterminer la forme de la goutte ainsi que les angles de contact avec la surface (Figure-A V-4.d). Deux angles sont donc mesurés avec chaque goutte et cinq gouttes sont déposées sur chaque échantillon soit un total de dix angles de contact.

FTIR

Le revêtement a été analysé par réflectance totale atténuée (ATR) qui est une technique de spectroscopie infrarouge où ce sont les changements d'un faisceau réfléchi qui sont mesurés quand il vient au contact d'un échantillon. Cette technique permet alors d'analyser des surfaces sans qu'il soit nécessaire d'avoir un support transparent. Il est conseillé d'avoir un échantillon flexible qui permet un meilleur contact avec le cristal. La profondeur d'analyse étant de

quelques microns, si l'échantillon n'est pas parfaitement en contact, rien ne sera mesuré. De plus, si un échantillon rigide est utilisé, il devra être de petite dimension, car le porte échantillon de l'ATR utilisé (Spectrum Two, Perkin Elmer) possède des aspérités empêchant le contact avec le cristal. Les plaques d'acier ont donc dû être coupées en échantillons de 7 mm de côté qui ont été alors traités. Les bords de ces échantillons ont été polis en biseau pour qu'ils n'interfèrent pas avec le contact contre le cristal. Chaque échantillon a été analysé sur trois zones différentes pour connaître la répétabilité de la mesure. Sur chaque zone, 32 scans ont été faits de 450 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

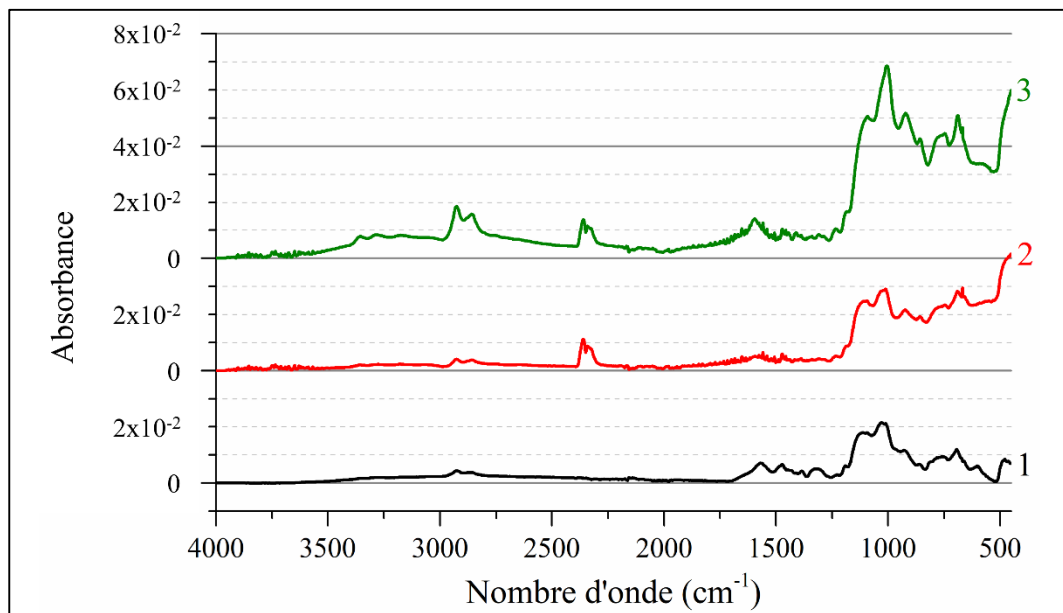


Figure-A V-5 Spectres infrarouges en mode ATR sur une plaque d'acier traitée avec les paramètres F

Les trois spectres obtenus après analyse du revêtement sont présentés Figure-A V-5. Les mêmes pics sont mesurés mais leur intensité n'est pas la même. La seule différence est le double pic à 2350 cm^{-1} qui est attribué à l'allongement asymétrique du CO_2 et détecté seulement sur les spectres F₁ et F₂ qui ont été mesurés plusieurs semaines avant F₃. Ces pics provenant de l'air sont alors attribués à une différence de la ligne de base entre les spectres. La différence d'intensité entre les spectres peut être due à une inhomogénéité du revêtement ou à une distance différente entre l'échantillon et le cristal. Cette technique a donc été utilisée de

manière qualitative et non quantitative, car l'absorbance est très sensible à l'échantillon et l'expérimentateur.

ANNEXE VI

ESSAI DCB

Les EC utilisés sont des grillages M200 et possèdent une aire d'ouverture de 47%. Ce qui veut dire qu'au moins 47% de la résistance mécanique des joints soudés provient du fluage de la matrice à travers l'EC. Une partie de cette résistance provient également de l'adhérence entre l'acier et la matrice. C'est l'amélioration de cette dernière qui est le but du revêtement de silane. Pour caractériser cette adhérence uniquement, des joints DCB à matériaux dissimilaires ont été testés. Dans ces joints, une plaque d'acier est directement adhésivée à des plis de pré-imprégnés et une fissure est initiée entre ces matériaux pour ne caractériser que l'interface acier/composite.

Choix de l'empilement du composite

Dans un échantillon DCB classique, la fissure est initiée au plan moyen géométrique du composite. Dans un échantillon DCB dissimilaire, il faut autant que possible que les deux matériaux soudés aient une rigidité à la flexion similaire. Ici, une plaque d'acier 304 d'une épaisseur t de 0,79 mm est utilisée. Sa rigidité à la flexion est calculée telle que (A VI-1) avec E_1 le module de l'acier. La rigidité est donc de 7,93 N.m.

$$E_{fx} = \frac{E_1 \times t^3}{12} \quad (\text{A VI-1})$$

Une rigidité supérieure doit alors être obtenue avec le stratifié pour éviter une rupture de l'échantillon dans le composite avant la fin de l'essai. Cependant, les plis utilisés ont une épaisseur de 0,21 mm ce qui ne permet pas d'obtenir des valeurs de rigidité continues. La rigidité à la flexion D_{11} de plusieurs empilements a alors été calculée selon (A VI-2) avec Q_{11} la rigidité longitudinale du stratifié, z_k la position du $k^{\text{ième}}$ pli, z_{k-1} la position du pli précédent et n le nombre de plis total.

$$D_{11} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n Q_{11} \times (z_k^3 - z_{k-1}^3) \quad (\text{A VI-2})$$

Les valeurs de rigidité en flexion sont présentées dans le Tableau-A VI-1. Si les plis sont tous orientés à 0°, un stratifié à 4 plis a une rigidité à la flexion trop faible et un stratifié à 5 plis trop haute. L'empilement choisit [0/90/0/90/0] a donc des plis à 0° et 90° pour abaisser la rigidité en flexion et se rapprocher de celle de l'acier sans pour autant être plus faible. La différence entre le stratifié et l'acier reste non négligeable, les échantillons DCB testés devront alors être analysés de manière comparative.

Tableau-A VI-1 Rigidité en flexion de l'acier 304 et de stratifiés CF/PPS avec différents empilements

Matériau	Épaisseur (mm)	Rigidité en flexion (N.m)
SS 304	0,79	7,93
[0] ₄	0,84	6,67
[0/90/0/90/0]	1,05	10,52
[0] ₅	1,05	13,03

Traitement des plaques d'acier

Les EC ont été traités dans un erlenmeyer d'un volume maximal de 200 mL. Dans ce même contenant ont été traitées les lames d'acier pour l'analyse par angles de contact, car ces lames avaient une dimension de 6 x 25 mm². Pour les lames utilisées pour les essais DCB, elles font chacune 30 x 132 mm² et donc un contenant en verre rectangulaire de 127 x 178 mm² a été utilisé pour le traitement au silane, permettant de traiter quatre lames en même temps. Ce contenant a été fermé par un couvercle en polypropylène percé par un thermomètre pour mesurer la température de la solution en continu. Le couvercle était indispensable, car à la température de réaction de 60°C, l'éthanol s'évapore rapidement modifiant la concentration en silane dans la solution. Les lames reposant dans le fond du contenant, seule la face supérieure a été correctement traitée et donc l'acier a été gravé pour qu'à chaque étape, la même face soit utilisée. De plus, contrairement aux EC dans l'erlenmeyer, l'agitation en continu n'a pas pu être utilisée en utilisant un barreau aimanté et a été remplacée par des agitations manuelles

ponctuelles. Une fois l'étape dans la solution de silane terminée, les lames sont rapidement sorties et placées à la verticale pour que la solution et l'excès de silane puissent être évacués rapidement.

Mise en forme

Quatre lamelles de 32 x 132 mm² sont d'abord découpées au jet d'eau dans une plaque d'acier de 16,5 cm de côté (Figure-A VI-1.a et b). Les lamelles ont été alors traitées au silane. Une fois traitées, les lamelles sont redispesées dans le cadre en acier et l'ensemble est recouvert d'un film de polyimide sur les 50 premiers millimètres pour amorcer la fissure (Figure-A VI-1.c), d'un film de PPS sur toute la surface et de cinq plis de pré-imprégné avec un empilement [0/90/0/90/0]. L'ensemble est mis sous presse avec le même cycle thermique que pour les composites utilisés pour le soudage par résistance. L'assemblage est alors découpé une nouvelle fois en échantillons de 25,4 x 125 mm² (Figure-A VI-1.d et e). La plus faible dimension de ces échantillons permet de ne pas avoir à découper aux mêmes endroits et ainsi éviter des défauts liés au mauvais placement des lamelles dans le cadre en acier.

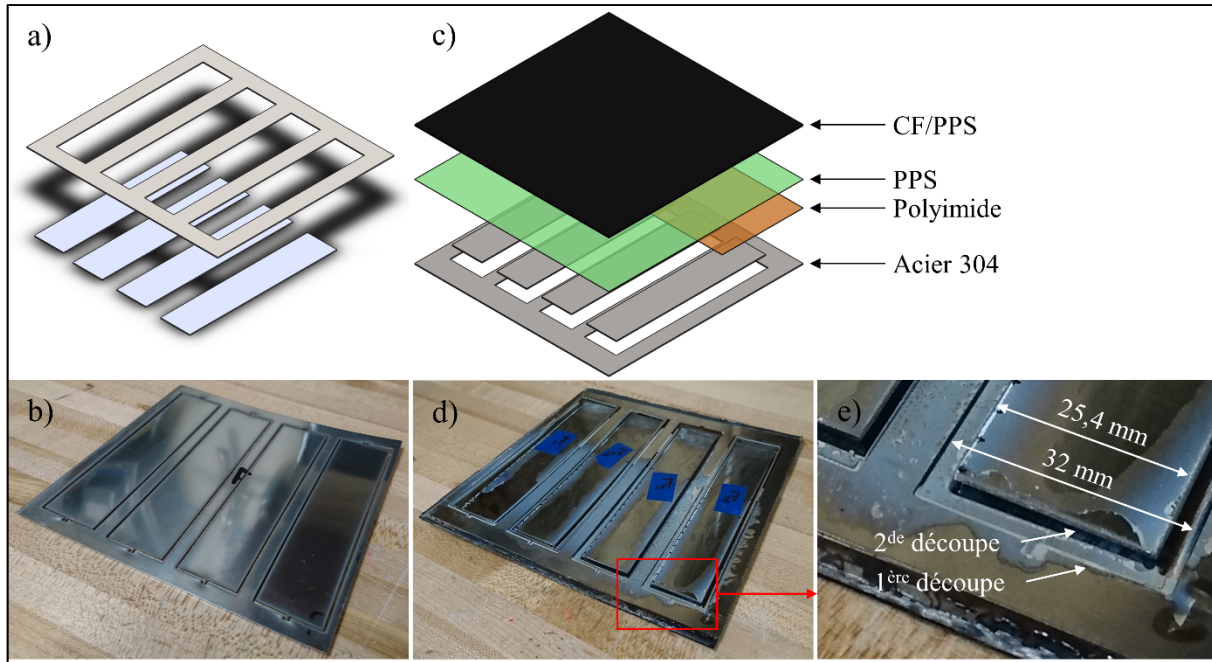


Figure-A VI-1 Fabrication des échantillons DCB avec a et b) la découpe de l'acier, c) la composition de la plaque, d) la découpe de la plaque assemblée et e) un grossissement montrant les dimensions des deux coupes

Préparation des échantillons

Pour effectuer les essais DCB, des charnières sont collées sur 12,7 mm environ (Figure-A VI-2). Pour que l'adhésif cyanoacrylate utilisé permette une bonne adhésion des charnières, ces dernières ainsi que l'échantillon sont sablés avant d'appliquer l'adhésif. Le composite étant composé de PPS, il est impératif de le sabler pour appliquer l'adhésif pour qu'il se lie aux fibres de carbone, le PPS étant chimiquement neutre. Les surfaces sont ensuite nettoyées avec de l'éthanol. L'adhésif est appliqué et laissé 24 heures à sécher avec une pression maintenue entre l'échantillon et les charnières par des pinces de serrage.

Essais mécaniques

Un côté de l'échantillon est recouvert de marqueur blanc et gradué à partir du front de délaminage (Figure-A VI-2.a). Tous les millimètres sur les trois premiers centimètres et ensuite

tous les cinq millimètres. L'échantillon est chargé avec une vitesse de déplacement de 3 mm/min jusqu'à la rupture de l'échantillon. Une caméra HD est utilisée pour suivre la propagation de fissure.

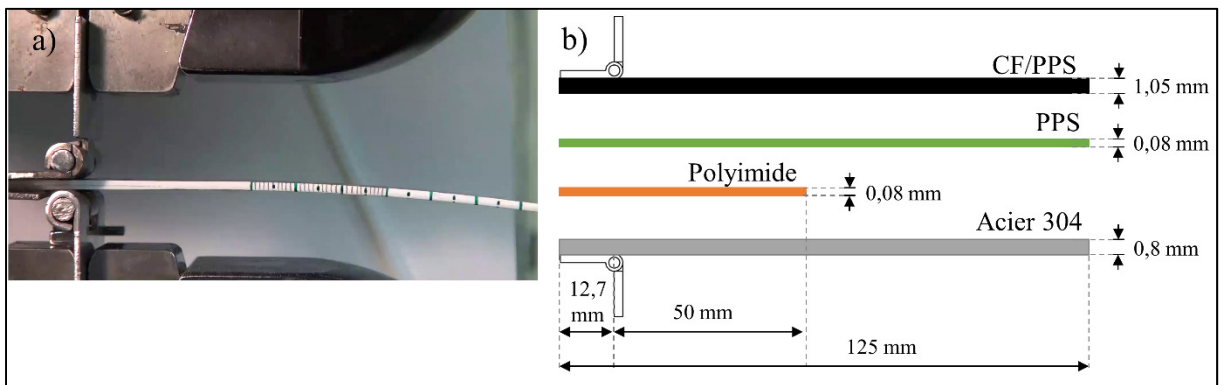


Figure-A VI-2 a) photo de l'échantillon DCB dans la machine d'essai et b) les dimensions de l'échantillon

La propagation de fissure par rapport au temps est mesurée sur la vidéo toutes les dix secondes. Pendant l'essai, la charge ainsi que le déplacement de la cellule de charge sont mesurés. Ces mesures étant toutes enregistrées en fonction du temps, la propagation de fissure a pu être synchronisée avec le déplacement et la charge.

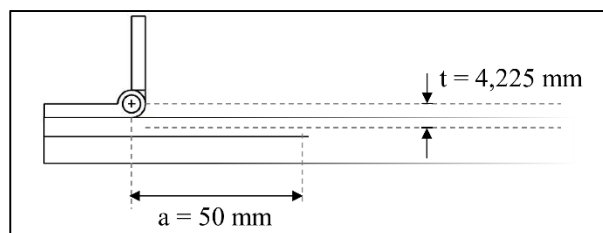


Figure-A VI-3 Mesures nécessaires pour calculer le facteur de correction F d'un échantillon DCB

Il a été alors calculé G_{Ic} selon la norme ASTM D5528 [107] avec l'équation (A VI-3) avec P la charge, δ le déplacement, b la largeur de l'échantillon, a la longueur de délaminage, Δ une valeur générée expérimentalement en générant le tracé des moindres carrés de la racine cubique

de la souplesse $C^{1/3}$ en fonction de la longueur de délaminage et F un facteur de correction pour l'effet des grands déplacements.

$$G_{Ic} = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta|)} \times F \quad (\text{A VI-3})$$

Le facteur F se calcule selon (A VI-4) avec t étant mesuré sur l'échantillon comme indiqué Figure-A VI-3 et valant 4,225 mm. La souplesse étant le rapport du déplacement sur la charge, Δ est déterminé comme indiqué Figure-A VI-4.

$$F = 1 - \frac{3}{10} * \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 - \frac{3}{2} * \left(\frac{\delta t}{a^2}\right) \quad (\text{A VI-4})$$

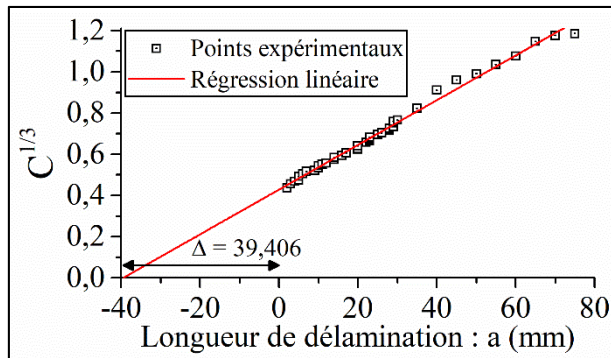


Figure-A VI-4 Racine cubique de la souplesse en fonction de la longueur de délaminage permettant de déterminer Δ

Ici la courbe $C^{1/3}$ en fonction de a est tracée pour un échantillon DCB dont la plaque d'acier a été traitée. Pour chaque échantillon, G_{Ic} est alors calculé selon (A VI-3) en fonction de la longueur de délaminage. Pour des échantillons constitués uniquement de composite, la courbe devrait atteindre rapidement un plateau qui est la valeur de G_{Ic} .

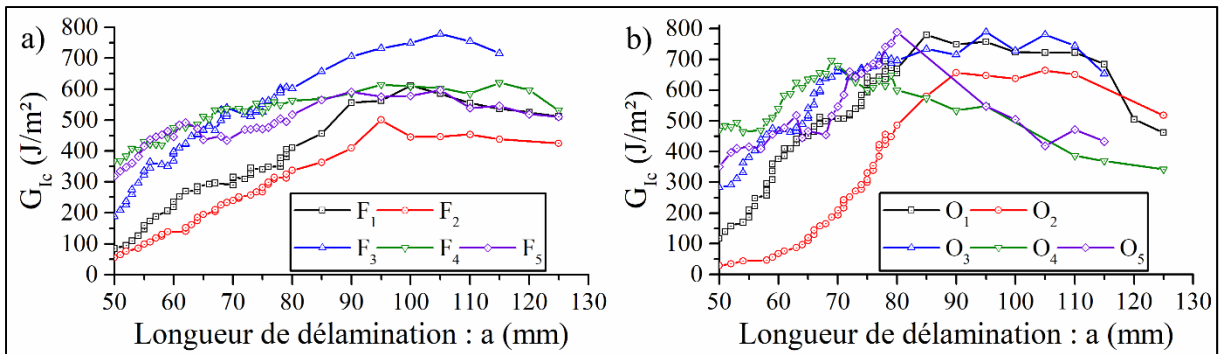


Figure-A VI-5 Ténacité à la rupture interlaminaire en mode 1 (G_{Ic}) en fonction de la longueur de délaminage pour les échantillons a) traités selon les paramètres F et b) traités selon les paramètres O (c.f. chapitre 3)

Sur les courbes présentées Figure-A VI-5, les courbes n'atteignent pas un plateau stable. La valeur de G_{Ic} retenue a été la valeur maximale atteinte lors de l'essai comme utilisé par [160]. Ces valeurs étant considérées comme peu fiables, une seconde méthode est employée pour calculer G_{Ic} . Les courbes de charge en fonction de la propagation de fissure ont été utilisées suivant une méthodologie utilisée par Garcia-Guzman et al. [108] provenant du standard d'Airbus AITM 1-0053. Un exemple de courbe utilisée est présenté Figure-A VI-6. La partie de la courbe utilisée pour le calcul de G_{Ic} est après le point de charge maximum et correspond à la propagation de la fissure.

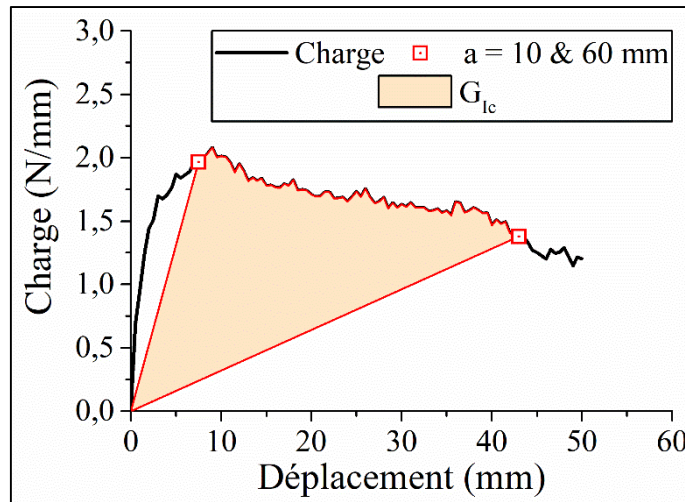


Figure-A VI-6 Charge appliquée à un échantillon DCB en fonction du déplacement. L'aire utilisée pour déterminer G_{Ic} est délimitée en rouge

Deux points sont placés sur cette partie de courbe correspondant aux points de charge/déplacement auxquels la longueur de délaminage atteint des valeurs de 10 et 60 mm respectivement. Par exemple, pour l'échantillon correspondant à la Figure-A VI-6, lorsque la propagation de fissure a atteint 10 mm après le front de délaminage, la charge et le déplacement appliqués étaient de 1,96 N/mm et 7,5 mm respectivement. Des droites sont tracées de l'origine à ces points et c'est l'aire comprise entre ces droites et la courbe de charge/déplacement qui correspond à G_{Ic} . Les résultats de G_{Ic} pour les deux méthodes employées sont présentés dans le Tableau-A VI-2.

Tableau-A VI-2 Valeurs de G_{Ic} pour les traitements F et O calculées selon les standards ASTM et AITM

ASTM D5528		AITM 1-0053	
Traitement	G_{Ic} (J/m ²)	Traitement	G_{Ic} (J/m ²)
F	621 ± 100	F	771 ± 202
O	739 ± 65	O	853 ± 299

Les valeurs sont légèrement plus faibles avec la méthode ASTM. Il est probable que la méthode des aires surestime légèrement la valeur de G_{Ic} mais en tenant compte des écarts types, ils restent dans les mêmes ordres de grandeur. Néanmoins, au vu des courbes de G_{Ic} , il est estimé

que la méthode ASTM n'est pas fiable et répétable pour des échantillons étudiés ici (seulement la moitié des échantillons atteignent un plateau). La seconde méthode a donc été utilisée pour obtenir les valeurs de G_{IC} .

ANNEXE VII

ANALYSE DES MODES DE RUPTURE

Binoculaire

Après les essais mécaniques, les surfaces de rupture des joints sont observées et photographiées. La surface de l'échantillon étant plus grande que le grossissement minimum de la loupe binoculaire, les images ont été assemblées à l'aide du logiciel Photoshop®. L'alignement est fait automatiquement comme présenté Figure-A VII-1.b) et c). La fusion des images est elle aussi automatique. Le logiciel détermine les zones les plus compatibles en fonction des tons et des couleurs et s'assure que ceux-ci soient continus (Figure-A VII-1.d) et e)).

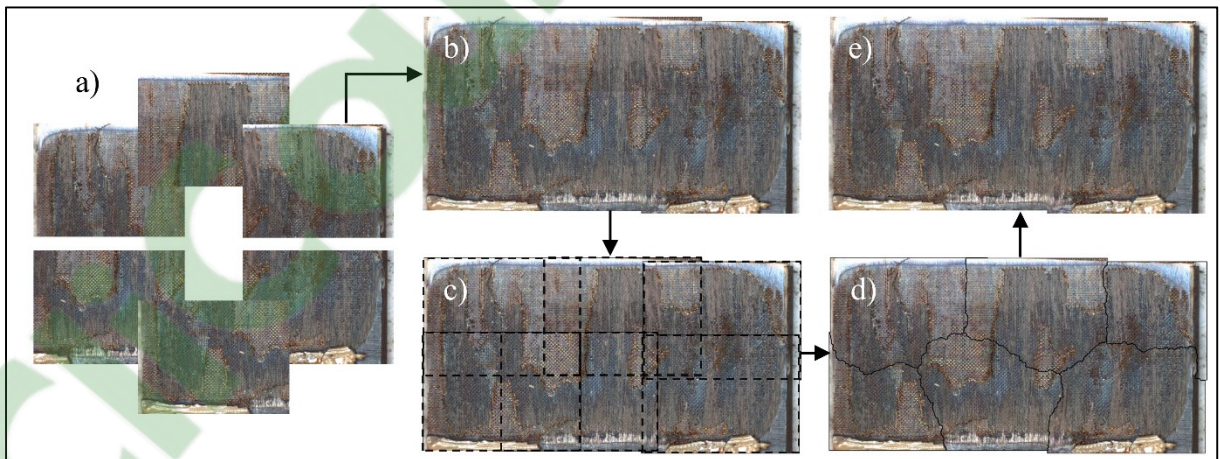


Figure-A VII-1 Processus d'assemblage des photos prises avec une loupe binoculaire de la surface de rupture d'un joint soudé avec a) les photos brutes, b et c) l'alignement des photos et c et d) la fusion des photos

Une macro a été créée pour que le traitement complet soit réalisé automatiquement.

Mesure quantitative des modes de rupture

Chaque surface de rupture est traitée avec le logiciel Image J pour mesurer des aires par rapport à l'aire totale comme montré Figure-A VII-2. Les types de mode de rupture sont : entre les fibres et la matrice (Type I), entre l'acier et la matrice avec l'acier toujours lié à au moins un adhérent (Type II) et entre la matrice et l'acier avec l'acier séparé des deux adhérents (Type III). Leur aires R_I , R_{II} et R_{III} et la surface non soudée N sont calculées selon (A VII-1), (A VII-2), (A VII-3) et (A VII-4) respectivement. Avec N_a et N_b les surfaces non soudées, F_a et F_b les surfaces où les fibres sont visibles et E_a et E_b les surfaces où l'EC est visible sur les faces A et B respectivement.

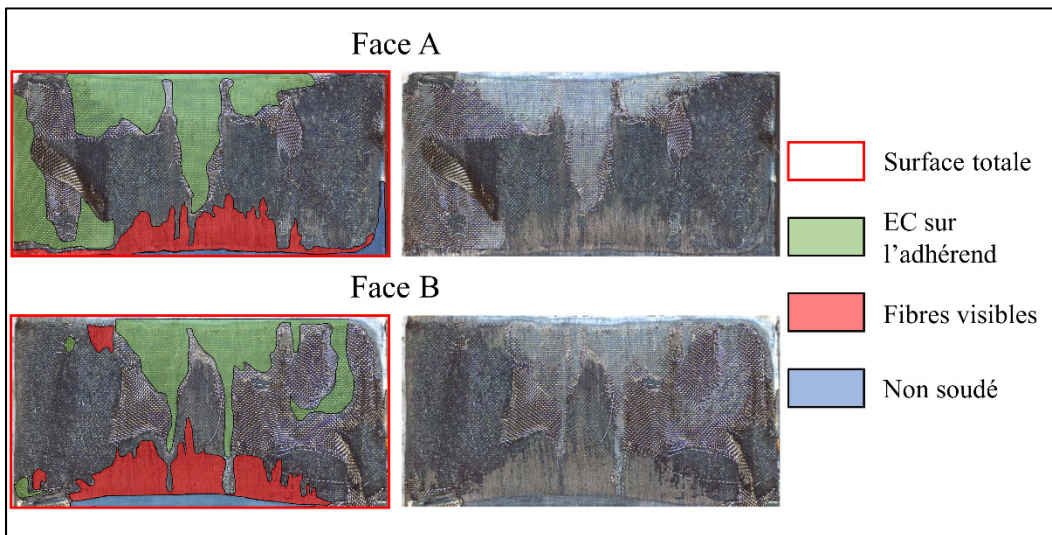


Figure-A VII-2 Mesure des aires utilisées pour calculer les modes de rupture des joints soudés. Les deux faces d'un joint sont présentées

$$R_I = F_a + F_b \quad (\text{A VII-1})$$

$$R_{II} = (E_a + E_b) - (F_a + F_b) \quad (\text{A VII-2})$$

$$R_{III} = 100 - (E_a + E_b + N_a + N_b) \quad (\text{A VII-3})$$

$$N = N_a + N_b \quad (\text{A VII-4})$$

Sur les surfaces où l'EC est visible, une partie est partiellement recouverte de matrice. Sur la face opposée, cette partie correspond aux endroits où les fibres sont visibles avec une rupture de type I. C'est pour cette raison que les surfaces F_a et F_b sont soustraites aux surfaces E_a et E_b pour obtenir R_{II} . Le mode de rupture R_{III} ne peut pas être mesuré directement par mesure d'aire, car l'EC n'est plus adhérent aux surfaces, il est donc déduit par soustraction des autres modes à la surface totale.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Nishida H, Carvelli V, Fujii T, Okubo K. Thermoplastic vs. thermoset epoxy carbon textile composites. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2018;406:1–10. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/406/1/012043>.
- [2] Yousefpour A, Hojjati M, Immarigeon J-P. Fusion Bonding/Welding of Thermoplastic Composites. *J Thermoplast Compos Mater* 2004;17:303–41. <https://doi.org/10.1177/0892705704045187>.
- [3] Li H, Englund K. Recycling of carbon fiber-reinforced thermoplastic composite wastes from the aerospace industry. *J Compos Mater* 2017;51:1265–73. <https://doi.org/10.1177/0021998316671796>.
- [4] Roux M, Dransfeld C, Eguémann N, Giger L. Processing and Recycling of a Thermoplastic Composite Fibre / Peek Aerospace Part. 16Th Eur Conf Compos Mater 2014:22–6.
- [5] Benoit N, Rodrigue D. Long-term closed-loop recycling of high-density polyethylene / flax composites. *Prog Rubber Plast Recycl Technol* 2018;34:171–99. <https://doi.org/10.1177/1477760618797534>.
- [6] Rajamurugan T V., Shanmugam K, Palanikumar K. Analysis of delamination in drilling glass fiber reinforced polyester composites. *Mater Des* 2013;45:80–7. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.047>.
- [7] Thoppul SD, Finegan J, Gibson RF. Mechanics of mechanically fastened joints in polymer-matrix composite structures - A review. *Compos Sci Technol* 2009;69:301–29. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.09.037>.
- [8] Ageorges C, Ye L. Resistance welding of metal/thermoplastic composite joints. *J Thermoplast Compos Mater* 2001;14:449–75. <https://doi.org/10.1106/PN74-QXKH-7XBE-XKF5>.
- [9] da Costa AP, Botelho EC, Costa ML, Narita NE, Tarpani JR. A review of welding technologies for thermoplastic composites in aerospace applications. *J Aerosp Technol Manag* 2012;4:255–65. <https://doi.org/10.5028/jatm.2012.04033912>.
- [10] Ageorges C, Ye L, Hou M. Experimental investigation of the resistance welding for thermoplastic-matrix composites. Part I: Heating element and heat transfer. *Compos Sci Technol* 2000;60:1027–39. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00005-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00005-1).
- [11] Tanabe D. Optimum parameters on electro fusion joining of CFPPS composites by carbon fiber heating elements. *Am. Soc. Compos. 29th Tech. Conf.*, 2014.

- [12] Stavrov D, Bersee HEN. Resistance welding of thermoplastic composites-an overview. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2005;36:39–54. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.06.030>.
- [13] Tanabe Daiki, Kubohori Fumio, Tamura Kouta NK. Effects of Dimension of Joining Part on Welding Behavior of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics using Spread and Woven Carbon Fiber Resistance Heating Element by. *Japan Soc Mech Eng* 2019;68:162–9.
- [14] Panneerselvam K, Aravindan S, Noorul Haq A. Study on resistance welding of glass fiber reinforced thermoplastic composites. *Mater Des* 2012;41:453–9. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.05.025>.
- [15] Dubé M, Hubert P, Gallet JNAH, Stavrov D, Bersee HEN, Yousefpour A. Metal mesh heating element size effect in resistance welding of thermoplastic composites. *J Compos Mater* 2012;46:911–9. <https://doi.org/10.1177/0021998311412986>.
- [16] Don RC, Gillespie JW, Lambing CLT. Experimental characterization of processing-performance relationships of resistance welded graphite/polyetheretherketone composite joints. *Polym Eng Sci* 1992;32:620–31. <https://doi.org/10.1002/pen.760320908>.
- [17] Warren KC, Lopez-Anido RA, Freund AL, Dagher HJ. Resistance welding of glass fiber reinforced PET: Effect of weld pressure and heating element geometry. *J Reinf Plast Compos* 2016;35:974–85. <https://doi.org/10.1177/0731684416633516>.
- [18] de Souza SDB, Abrahão ABRM, Costa ML, Marlet JMF, Hein LRO, Botelho EC. Experimental Investigation of Processing Welding Parameters for PPS/Carbon Fiber Laminates for Aeronautical Applications. *Adv Mater Res* 2016;1135:62–74. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1135.62>.
- [19] Ageorges C, Ye L. Simulation of impulse resistance welding for thermoplastic matrix composites. *Appl Compos Mater* 2001;8:133–47. <https://doi.org/10.1023/A:1011229120375>.
- [20] Dube M, Hubert P. Resistance welding of thermoplastic composites skin / stringer joints. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:2541–52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.07.014>.
- [21] Ageorges C, Ye L, Hou M. Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastic matrix composites: A review. *Compos - Part A Appl Sci Manuf* 2001;32:839–57. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00166-4).
- [22] Hou M, Ye L, Mai YW. An Experimental Study of Resistance Welding of Carbon Fibre Fabric Reinforced Polyetherimide (CF Fabric/PEI) Composite Material. *Appl Compos Mater* 1999;6:35–49. <https://doi.org/10.1023/A:1008879402267>.

- [23] Holmes ST, Gillespie JW. Thermal Analysis for Resistance Welding of Large-Scale Thermoplastic Composite Joints. *J Reinf Plast Compos* 1993;12:723–36. <https://doi.org/10.1177/073168449301200609>.
- [24] Talbot É, Hubert P, Dubé M, Yousefpour A. Optimization of thermoplastic composites resistance welding parameters based on transient heat transfer finite element modeling. *J Thermoplast Compos Mater* 2011;26:699–717. <https://doi.org/10.1177/0892705711428657>.
- [25] Ageorges C. Experimental investigation of the resistance welding of thermoplastic-matrix composites. Part II: optimum processing window and mechanical performance. *Compos Sci Technol* 2000;60:1191–202. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00025-7).
- [26] Boukhoulda BF, Madani K. The effect of fiber orientation angle in composite materials on moisture absorption and material degradation after hygrothermal ageing 2006;74:406–18. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.04.032>.
- [27] Guermazi N, Ben Tarjem A, Ksouri I, Ayedi HF. On the durability of FRP composites for aircraft structures in hygrothermal conditioning. *Compos Part B Eng* 2016;85:294–304. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.035>.
- [28] Cabral-Fonseca S, Nunes JP, Rodrigues MP, Eusébio MI. Durability of carbon fibre reinforced polymer laminates used to reinforced concrete structures. *Sci Eng Compos Mater* 2011;18:201–7. <https://doi.org/10.1515/SECM.2011.041>.
- [29] Mahale S, Rajamani D, Revathi A, Prakash MR, Srihari S, Rao RMVGK. Hot-wet property characterisation of a high-temperature cured glass-epoxy composite in immersion environment. *J Reinf Plast Compos* 2004;23:1883–92. <https://doi.org/10.1177/0731684404041709>.
- [30] Di Filippo M, Alessi S, Pitarresi G, Sabatino MA, Zucchelli A, Dispenza C. Hydrothermal aging of carbon reinforced epoxy laminates with nanofibrous mats as toughening interlayers. *Polym Degrad Stab* 2016;126:188–95. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.011>.
- [31] Kumar BG, Singh RP, Nakamura T. Degradation of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation. *J Compos Mater* 2002;36:2713–33. <https://doi.org/10.1177/002199802761675511>.
- [32] Kim K-Y. a Study on Durability of Carbon Fiber Reinforced Polymers in Civil Applications. 18th Int Conf Compos Mater 2011:3–6.
- [33] Meyer D, Bersee H, Beukers A. Temperature Effect on Reinforced Thermoplastic Composite Properties for Primary Aircraft Structure Applications. 49th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Struct. Struct. Dyn. Mater. Conf., 2008.

<https://doi.org/10.2514/6.2008-1938>.

- [34] Wang S, Zhou Z, Zhang J, Fang G, Wang Y. Effect of temperature on bending behavior of woven fabric-reinforced PPS-based composites. *J Mater Sci* 2017;52:13966–76. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1480-0>.
- [35] Toray. Product Datasheet Toray TC1100 2014.
- [36] Tomblin J, Mckenna J, Ng Y, Raju KS. Advanced General Aviation Transport Experiments B – Basis Design Allowables for Epoxy – Based Prepreg Fiberite 8-Harness Graphite Fabric 2001:2–120.
- [37] Faria MCM De, Appezzato FC, Costa ML, Oliveira PC De, Botelho EC. The effect of the ocean water immersion and UV ageing on the dynamic mechanical properties of the PPS/glass fiber composites. *J Reinf Plast Compos* 2011;30:1729–37. <https://doi.org/10.1177/0731684411427483>.
- [38] Vieille B, Aucher J, Taleb L. Comparative study on the behavior of woven-ply reinforced thermoplastic or thermosetting laminates under severe environmental conditions. *Mater Des* 2012;35:707–19. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.10.037>.
- [39] Batista NL, Iha K, Botelho EC. Evaluation of weather influence on mechanical and viscoelastic properties of polyetherimide/carbon fiber composites. *J Reinf Plast Compos* 2013;32:863–74. <https://doi.org/10.1177/0731684413482994>.
- [40] Faria MCM de, Cioffi MOH, Botelho EC. Análise do efeito higrotérmico no comportamento em fadiga de compósitos de PPS/fibras de carbono. *Polímeros* 2012;22:7–12. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000001>.
- [41] Batista NL, Ca M, Iha K, Oliveira PC De. Influence of water immersion and ultraviolet weathering on mechanical and viscoelastic properties of polyphenylene sulfide – carbon fiber composites 2015:340–56. <https://doi.org/10.1177/0892705713484747>.
- [42] Kim YH, Yoon SW, Lee JW, Ha JC, Murakami RI. Effect of moisture absorption and fiber ply orientation for artificial hip joint on the mechanical properties of carbon/PEEK composites. *Adv. Mater. Res.*, vol. 774–776, 2013, p. 1326–35. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.774-776.1326>.
- [43] Balkova R, Holcnerova S, Cech V. Testing of adhesives for bonding of polymer composites. *Int J Adhes Adhes* 2002;22:291–5. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00006-4](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00006-4).
- [44] Mubashar A, Ashcroft IA, Critchlow GW, Crocombe AD. Moisture absorption–desorption effects in adhesive joints. *Int J Adhes Adhes* 2009;29:751–60. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2009.05.001>.
- [45] Han X, Crocombe AD, Anwar SNR, Hu P, Li WD. The Effect of a Hot–Wet

- Environment on Adhesively Bonded Joints Under a Sustained Load. *J Adhes* 2014;90:420–36. <https://doi.org/10.1080/00218464.2013.853176>.
- [46] Soykok IF. Degradation of single lap adhesively bonded composite joints due to hot water ageing. *J Adhes* 2017;93:357–74. <https://doi.org/10.1080/00218464.2015.1076340>.
- [47] Koutras N, Villegas IF, Benedictus R. Influence of temperature on the strength of resistance welded glass fibre reinforced PPS joints. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2018;105:57–67. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.11.003>.
- [48] Malpot A, Touchard F, Bergamo S. Effect of relative humidity on mechanical properties of a woven thermoplastic composite for automotive application. *Polym Test* 2015;48:160–8. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.10.010>.
- [49] Viana G, Costa M, Banea M, da Silva L. A review on the temperature and moisture degradation of adhesive joints. *Proc Inst Mech Eng Part L J Mater Des Appl* 2017;231:488–501. <https://doi.org/10.1177/1464420716671503>.
- [50] ASTM D 5229-92. Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials. *Annu B ASTM Stand* 2010;92:1–13. <https://doi.org/10.1520/D5229>.
- [51] Carter HG, Kibler KG. Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *J Compos Mater* 1978;12:118–31. <https://doi.org/10.1177/002199837801200201>.
- [52] Y. Jack W. *Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites*. vol. 53. 2012. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [53] Airbus. Getting to grips with aircraft performance. *Flight Oper Support Line Assist* 2002.
- [54] America D of D of the US of. Vol. 3: Polymer Matrix Composites. *Compos Mater Handb* 2002;3:1–693. [https://doi.org/10.1016/0378-3804\(85\)90127-5](https://doi.org/10.1016/0378-3804(85)90127-5).
- [55] Cao J, Chen L. Effect of thermal cycling on carbon fiber-reinforced PPS composites. *Polym Compos* 2005;26:713–6. <https://doi.org/10.1002/pc.20148>.
- [56] Batista NL, Iha K, Botelho EC. Evaluation Of Thermal Cycling Influence On Pei-Carbon Fiber Composites. *19th Int Conf Compos Mater* 2013:8318–26.
- [57] Arici AA. Effect of Hygrothermal Aging on Polyetherimide Composites. *J Reinf Plast Compos* 2007;26:1937–42. <https://doi.org/10.1177/0731684407082630>.
- [58] Sisca L, Messana A, Airale AG, Ferraris A, Carello M. Correlation between thermo-mechanical properties and chemical composition of aged thermoplastic and

thermosetting fiber reinforced plastic materials. *Materwiss Werksttech* 2017;48:447–55. <https://doi.org/10.1002/mawe.201700024>.

- [59] Yilmaz T, Sinmazçelik T. Effects of thermal cycling on static bearing strength of pin-connected carbon/PPS composites. *Polym Compos* 2010;31:328–33. <https://doi.org/10.1002/pc.20808>.
- [60] Agarwal A, Foster SJ, Hamed E, Sing T. Composites : Part B Influence of freeze – thaw cycling on the bond strength of steel – FRP lap joints 2014;60:178–85. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.12.024>.
- [61] Yang Y, Silva MAG, Biscaia H, Chastre C. Bond durability of CFRP laminates-to-steel joints subjected to freeze-thaw. *Compos Struct* 2019;212:243–58. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.01.016>.
- [62] Heshmati M, Haghani R, Al-Emrani M. Durability of CFRP/steel joints under cyclic wet-dry and freeze-thaw conditions. *Compos Part B Eng* 2017;126:211–26. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.06.011>.
- [63] McConnell BK, Pethrick RA. A dielectric study of hydrolytic ageing and the effects of periodic freezing in carbon fibre reinforced plastic jointed structures. *Int J Adhes Adhes* 2010;30:214–24. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.01.003>.
- [64] Köckritz T, Schiefer T, Jansen I, Beyer E. Improving the bond strength at hybrid-yarn textile thermoplastic composites for high-technology applications by laser radiation. *Int J Adhes Adhes* 2013;46:85–94. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.06.004>.
- [65] Colak ZS, Sonmez FO, Kalenderoglu V. Process modeling and optimization of resistance welding for thermoplastic composites. *J Compos Mater* 2002;36:721–44. <https://doi.org/10.1177/0021998302036006507>.
- [66] Ferrier D. PROCESS FOR IMPROVING THE ADHESION OF POLYMERIC MATERIALS TO METAL SURFACES. United States Pat 1999;5,869,130.
- [67] Encinas N, Pantoja M, Abenojar J, Martínez M a. Control of Wettability of Polymers by Surface Roughness Modification. *J Adhes Sci Technol* 2010;24:1869–83. <https://doi.org/10.1163/016942410X511042>.
- [68] Mitschang P, Velthuis R, Emrich S, Kopnarski M. Induction Heated Joining of Aluminum and Carbon Fiber Reinforced Nylon 66. *J Thermoplast Compos Mater* 2009;22:767–801. <https://doi.org/10.1177/0892705709105969>.
- [69] Ochoa-Putman C, Vaidya UK. Mechanisms of interfacial adhesion in metal-polymer composites - Effect of chemical treatment. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2011;42:906–15. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.03.019>.
- [70] Ramani K, Zhao W. The evolution of residual stresses in thermoplastic bonding to

- metals. *Int J Adhes Adhes* 1998;17:353–7. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(97\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(97)00030-4).
- [71] Murashima M, Umehara N, Kousaka H. Effect of Nano-Texturing on Adhesion of Thermoplastic Resin against Textured Steel Plate. *Tribol Online* 2016;11:159–67. <https://doi.org/10.2474/trol.11.159>.
- [72] Cvelbar U, Mozetič M, Junkar I, Vesel A, Kovač J, Drenik A, et al. Oxygen plasma functionalization of poly(p-phenylene sulphide). *Appl Surf Sci* 2007;253:8669–73. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.074>.
- [73] Putman CO, Vaidya UK. Interfacial shear strength in a metal-thermoplastic composite. *Polym Polym Compos* 2010;18:369–80.
- [74] Kuwabara A, Kuroda S, Kubota H. Polymer Surface Treatment by Atmospheric Pressure Low Temperature Surface Discharge Plasma: Its Characteristics and Comparison with Low Pressure Oxygen Plasma Treatment. *Plasma Sci Technol* 2007;9:181–9. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/9/2/14>.
- [75] Anagreh N, Dorn L, Bilke-Krause C. Low-pressure plasma pretreatment of polyphenylene sulfide (PPS) surfaces for adhesive bonding. *Int J Adhes Adhes* 2008;28:16–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2007.03.003>.
- [76] Iqbal HMS, Bhowmik S, Benedictus R. Surface modification of high performance polymers by atmospheric pressure plasma and failure mechanism of adhesive bonded joints. *Int J Adhes Adhes* 2010;30:418–24. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.02.007>.
- [77] Latifi A, Imani M, Khorasani MT, Daliri Joupari M. Plasma surface oxidation of 316L stainless steel for improving adhesion strength of silicone rubber coating to metal substrate. *Appl Surf Sci* 2014;320:471–81. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.084>.
- [78] Inc. G. SILANE COUPLING AGENTS. Elsevier; 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-637501-5.50010-7>.
- [79] Corning D. A guide to silane solutions from Dow Corning. USA Dow Corning Retrieved July 2005.
- [80] Hoikkanen M, Honkanen M, Vippola M, Lepistö T, Vuorinen J. Effect of silane treatment parameters on the silane layer formation and bonding to thermoplastic urethane. *Prog Org Coatings* 2011;72:716–23. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.002>.
- [81] Foerster A, Sunil Kumar GB, Anandakumar S, Wall JG, Paprocka M, Kantor A, et al. Stainless steel surface functionalization for immobilization of antibody fragments for cardiovascular applications. *J Biomed Mater Res - Part A* 2016;104:821–32.

<https://doi.org/10.1002/jbm.a.35616>.

- [82] Jussila P, Ali-L Öytty H, Lahtonen K, Hirsimäki M, Valden M. Effect of surface hydroxyl concentration on the bonding and morphology of aminopropylsilane thin films on austenitic stainless steel. *Surf Interface Anal* 2010;42:157–64. <https://doi.org/10.1002/sia.3200>.
- [83] Nguyen FN, Berg JC. Adhesion promotion of poly(phenylene sulfide) to aluminum treated with silane coupling agents. *J Adhes Sci Technol* 2006;20:197–208. <https://doi.org/10.1163/156856106775897766>.
- [84] Golaz B, Michaud V, M JE. Adhesion of thermoplastic polyurethane elastomer to galvanized steel 2011;31:805–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.07.009>.
- [85] Bera S, Rout TK, Udayabhanu G, Narayan R. Water-based & eco-friendly epoxy-silane hybrid coating for enhanced corrosion protection & adhesion on galvanized steel. *Prog Org Coatings* 2016;101:24–44. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.07.010>.
- [86] Hoikkanen M, Honkanen M, Frisk L, Vippola M, Lepistö T, Vuorinen J. Metal-thermoplastic urethane hybrids in environmental exposure. *Int J Adhes Adhes* 2012;35:21–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.01.024>.
- [87] Bouchet J, Pax GM, Leterrier Y, Michaud V, Månson JAE. Formation of aminosilane-oxide interphases. *Compos Interfaces* 2012;13:573–88. <https://doi.org/10.1163/156855406778440721>.
- [88] Honkanen. Characterisation of stainless steel surfaces - modified in air at 350°C. *Surf Eng* 2011;27. <https://doi.org/10.1179/174329409X397750>.
- [89] Honkanen M, Hoikkanen M, Vippola M, Vuorinen J, Lepistö T. Metal-plastic adhesion in injection-molded hybrids. *J Adhes Sci Technol* 2009;23:1747–61. <https://doi.org/10.1163/016942409X12489445844435>.
- [90] Hermas AA, Morad MS. A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions. *Corros Sci* 2008;50:2710–7. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.029>.
- [91] Honkanen M, Hoikkanen M, Vippola M, Vuorinen J, Lepistö T, Jussila P, et al. Characterization of silane layers on modified stainless steel surfaces and related stainless steel-plastic hybrids. *Appl Surf Sci* 2011;257:9335–46. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.058>.
- [92] Hoikkanen M, Honkanen M, Frisk L, Vippola M, Lepistö T, Vuorinen J. Metal-thermoplastic urethane hybrids in environmental exposure. *Int J Adhes Adhes* 2012;35:21–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.01.024>.
- [93] Di X, Fang L, Lin Q, Zhang T, Zhou X. Synthesis and characterization of silane-grafted

- polyphenylene sulfide. *High Perform Polym* 2014;26:97–105. <https://doi.org/10.1177/0954008313499802>.
- [94] Barzin J, Azizi H, Morshedian J. Preparation of silane-grafted and moisture cross-linked low density polyethylene: Part I: Factors affecting performance of grafting and cross-linking. *Polym - Plast Technol Eng* 2006;45:979–83. <https://doi.org/10.1080/03602550600718209>.
- [95] Kutluk T, Çoban O, Bora MÖ, Fidan S, Sinmazçelik T. Silane coupling efficiency on Thermal properties of volcanic ash filled PPS composites. *Acta Phys. Pol. A*, vol. 129, 2016, p. 498–500. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.498>.
- [96] Dubé M, Chazerain A, Hubert P, Yousefpour A, Bersee HE. Characterization of resistance-welded thermoplastic composite double-lap joints under static and fatigue loading. *J Thermoplast Compos Mater* 2015;28:762–76. <https://doi.org/10.1177/0892705713490714>.
- [97] Villegas IF, Moser L, Yousefpour A, Mitschang P, Bersee HE. Process and performance evaluation of ultrasonic, induction and resistance welding of advanced thermoplastic composites. *J Thermoplast Compos Mater* 2013;26:1007–24. <https://doi.org/10.1177/0892705712456031>.
- [98] Shi H, Fernandez Villegas I, Bersee H. An investigation on the strain distribution of resistance welded thermoplastic composite joints. 53rd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Struct. Struct. Dyn. Mater. Conf. AIAA/ASME/AHS Adapt. Struct. Conf. AIAA, Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics; 2012, p. 1–9. <https://doi.org/10.2514/6.2012-1448>.
- [99] Koutras N, Villegas IF, Benedictus R. Influence of temperature on strength and failure mechanisms of resistance welded thermoplastic composites joints. *ICCM Int. Conf. Compos. Mater.*, vol. 2015- July, 2015, p. 19–24.
- [100] Gouin O'Shaughnessey P, Dubé M, Fernandez Villegas I. Modeling and experimental investigation of induction welding of thermoplastic composites and comparison with other welding processes. *J Compos Mater* 2016;50:2895–910. <https://doi.org/10.1177/0021998315614991>.
- [101] Shi H, Villegas IF, Bersee HEN. Strength and failure modes in resistance welded thermoplastic composite joints: Effect of fibre-matrix adhesion and fibre orientation. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;55:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.08.008>.
- [102] Pappadà S, Salomi A, Montanaro J, Passaro A, Caruso A, Maffezzoli A. Fabrication of a thermoplastic matrix composite stiffened panel by induction welding. *Aerosp Sci Technol* 2015;43:314–20. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2015.03.013>.

- [103] Suwanwatana W, Yarlagadda S, Gillespie Jr. J. Hysteresis heating based induction bonding of thermoplastic composites. *Compos Sci Technol* 2006;66:1713–23. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.009>.
- [104] Mitschang P, Rudolf R, Neitzel M. Continuous Induction Welding Process, Modelling and Realisation. *J Thermoplast Compos Mater* 2002;15:127–53. <https://doi.org/10.1106/089270502021451>.
- [105] Villegas IF. Strength development versus process data in ultrasonic welding of thermoplastic composites with flat energy directors and its application to the definition of optimum processing parameters. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2014;65:27–37. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.05.019>.
- [106] Hou M, Friedrich K. Resistance welding of continuous glass fibre-reinforced polypropylene composites. *Compos Manuf* 1992;3:153–63. [https://doi.org/10.1016/0956-7143\(92\)90078-9](https://doi.org/10.1016/0956-7143(92)90078-9).
- [107] ASTM D5528-13. Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites. *ASTM Int* 2013. <https://doi.org/10.1520/D5528-13.2>.
- [108] García-Guzmán L, Távara L, Reinoso J, Justo J, París F. Fracture resistance of 3D printed adhesively bonded DCB composite specimens using structured interfaces: Experimental and theoretical study. *Compos Struct* 2018;188:173–84. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.12.055>.
- [109] Ashcroft IA, Hughes DJ, Shaw SJ. Adhesive bonding of fibre reinforced polymer composite materials. *Assem Autom* 2000;20:150–61. <https://doi.org/10.1108/01445150010321797>.
- [110] Cho JU, Kinloch A, Blackman B, Rodriguez Sanchez FS, Han MS. High-strain-rate fracture of adhesively bonded composite joints in DCB and TDCB specimens. *Int J Automot Technol* 2012;13:1127–31. <https://doi.org/10.1007/s12239-012-0115-3>.
- [111] Department Of Transportation/FAA/AR-01/40. Determination of Temperature/Moisture Sensitive Composite Properties. 2001.
- [112] Vieille B, Taleb L. About the influence of temperature and matrix ductility on the behavior of carbon woven-ply PPS or epoxy laminates: Notched and unnotched laminates. *Compos Sci Technol* 2011;71:998–1007. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.03.006>.
- [113] Hexcel. HexPly 914 Datasheet 2017:1–2.
- [114] Fichera M, Carlsson LA. Moisture transport in unidirectional carbon/vinylester panels with imperfect fiber/matrix interface. *J Compos Mater* 2016;50:751–60. <https://doi.org/10.1177/0021998315580834>.

- [115] Batista NL, Rezende MC, Botelho EC. Effect of crystallinity on CF/PPS performance under weather exposure: Moisture, salt fog and UV radiation. *Polym Degrad Stab* 2018;153:255–61. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.03.008>.
- [116] Mouzakis DE, Zoga H, Galiotis C. Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs). *Compos Part B Eng* 2008;39:467–75. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.10.004>.
- [117] Shi H, Villegas IF, Oceau MA, Bersee HEN, Yousefpour A. Continuous resistance welding of thermoplastic composites: Modelling of heat generation and heat transfer. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;70:16–26. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.12.007>.
- [118] Dubé M, Hubert P, Gallet JNAH, Stavrov D, Bersee HEN, Yousefpour A. Fatigue performance characterisation of resistance-welded thermoplastic composites. *Compos Sci Technol* 2008;68:1759–65. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.012>.
- [119] ASTM D7028-07. Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA). *ASTM Int* 2015;i:1–13. <https://doi.org/10.1520/D7028-07E01R15.2>.
- [120] ASTM D1002-05. Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal). *ASTM Int* 2005. <https://doi.org/https://doi.org/10.1520/D1002-10>.
- [121] ASTM D5573. Standard Practice for Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic (FRP). *ASTM Int* 2011;15:3–5. <https://doi.org/10.1520/D5573-99R12.2>.
- [122] Greer MR, Reaume A, Kowalski G. The importance of mold temperature on the properties of polyphenylene sulfide parts. *Annu Tech Conf - ANTEC, Conf Proc* 2010;1:238–42.
- [123] TA Instruments. Assessing the Effects of Process Temperature on Crystallization Kinetics of Polyphenylene Sulfide Utilizing Differential Scanning Calorimetry (DSC) n.d.:1–8.
- [124] Ma CM, Lee C -L, Chang M -J, Tai N -H. Hygrothermal behavior of carbon fiber-reinforced poly(ether ether ketone) and poly(phenylene sulfide) composites. I. *Polym Compos* 1992;13:448–53. <https://doi.org/10.1002/pc.750130608>.
- [125] Botelho EC, Costa ML, Pardini LC, Rezende MC. Processing and hygrothermal effects on viscoelastic behavior of glass fiber/epoxy composites. *J Mater Sci* 2005;40:3615–23. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-0760-2>.
- [126] Gibson RF. *Principles of Composite Material Mechanics*, Third Edition. 2011.
- [127] Motta Dias MH, Jansen KMB, Luinge JW, Bersee HEN, Benedictus R. Effect of fiber-

matrix adhesion on the creep behavior of CF/PPS composites: temperature and physical aging characterization. *Mech Time-Dependent Mater* 2016;20:245–62. <https://doi.org/10.1007/s11043-016-9294-z>.

- [128] Rohart V, Laberge Lebel L, Dubé M. Improved adhesion between stainless steel heating element and PPS polymer in resistance welding of thermoplastic composites. *Compos Part B Eng* 2020;107876. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107876>.
- [129] Yang Y, Boom R, Irion B, van Heerden DJ, Kuiper P, de Wit H. Recycling of composite materials. *Chem Eng Process Process Intensif* 2012;51:53–68. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.007>.
- [130] Boria S, Scattina A, Belingardi G. Impact behavior of a fully thermoplastic composite. *Compos Struct* 2017;167:63–75. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.01.083>.
- [131] Kropka M, Muehlbacher M, Neumeyer T, Altstaedt V. From UD-tape to Final Part – A Comprehensive Approach Towards Thermoplastic Composites. *Procedia CIRP* 2017;66:96–100. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.03.371>.
- [132] Tanabe D, Nishiyabu K, Kurashiki T. Effects of processing parameters on electro-fusion joining of CF/PPS composites using carbon fiber heating elements. *Japan Soc Mech Eng* 2015;81:1–13. <https://doi.org/10.1299/transjsme.15-00005>.
- [133] M. Hou, Mingbo Yang, Andrew Beehag, Yiu-Wing Mai LY. Resistance welding of carbon fibre reinforced thermoplastic composite using alternative heating element. *Compos Struct* 1999;47:667–72. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(00\)00047-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0263-8223(00)00047-7).
- [134] Dubé M, Hubert P, Yousefpour A, Denault J. Resistance welding of thermoplastic composites skin/stringer joints. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:2541–52. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.07.014>.
- [135] Grujicic M, Sellappan V, Omar MA, Seyr N, Obieglo A, Erdmann M, et al. An overview of the polymer-to-metal direct-adhesion hybrid technologies for load-bearing automotive components. *J Mater Process Technol* 2008;197:363–73. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.06.058>.
- [136] UCT. Silane coupling agent guide n.d.
- [137] Watts B, Thomsen L, Fabien JR, Dastoor PC. Understanding the conformational dynamics of organosilanes: γ -APS on zinc oxide surfaces. *Langmuir* 2002;18:148–54.
- [138] Golaz B, Michaud V, Månson JAE. Photo-polymerized epoxy primer for adhesion improvement at thermoplastics/metallic wires interfaces. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;48:171–80. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.01.017>.

- [139] Belleville wire cloth Co., Inc; 304 Stainless Steel Standard Woven Wire Cloth n.d. <http://wirecloth.bwire.com/viewitems/stainless-steel-wire-cloth/304-stainless-steel-standard-woven-wire-cloth> (accessed August 29, 2019).
- [140] Rohart V, Dubé M, Laberge Lebel L. Effects of temperature on the apparent lap shear strength of resistance-welded carbon fibre/thermoplastic composite joints. *Int. SAMPE Tech. Conf.*, vol. 2018- May, Soc. for the Advancement of Material and Process Engineering; 2018, p. 1–10.
- [141] Chang BP, Akil HM, Nasir RM, Nurdijati S. Mechanical and antibacterial properties of treated and untreated zinc oxide filled UHMWPE composites. *J Thermoplast Compos Mater* 2011;24:653–67. <https://doi.org/10.1177/0892705711399848>.
- [142] Coates J, Ed RAM, Coates J. *Interpretation of Infrared Spectra , A Practical Approach Interpretation of Infrared Spectra , A Practical Approach* 2000:10815–37.
- [143] Terasaki N, Fujio Y, Horiuchi S, Akiyama H. Mechanoluminescent studies of failure line on double cantilever beam (DCB) and tapered-DCB (TDCB) test with similar and dissimilar material joints. *Int J Adhes Adhes* 2019:0–1. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.01.022>.
- [144] Shi JW, Zhu H, Wu G, Wu ZS. Tensile behavior of FRP and hybrid FRP sheets in freeze-thaw cycling environments. *Compos Part B Eng* 2014;60:239–47. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.11.026>.
- [145] Li H, Xian G, Lin Q, Zhang H. Freeze-thaw resistance of unidirectional-fiber-reinforced epoxy composites. *J Appl Polym Sci* 2012;123:3781–8. <https://doi.org/10.1002/app.34870>.
- [146] Hu P, Shi ZW, Wang XX, Li WD, Zhou SG, Han X. Strength degradation of adhesively bonded single-lap joints in a cyclic-temperature environment using a cohesive zone model. *J Adhes* 2015;91:587–603. <https://doi.org/10.1080/00218464.2014.915754>.
- [147] Lopez-Anido R, Michael AP, Sandford TC. Freeze-thaw resistance of fiber-reinforced polymer composites adhesive bonds with underwater curing epoxy. *J Mater Civ Eng* 2004;16:283–6. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2004\)16:3\(283\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2004)16:3(283)).
- [148] Sınmazçelik T, Çoban O, Bora MÖ, Günay V, Cürgül İ. The Effects of Thermal Cycles on the Impact Fatigue Properties of Thermoplastic Matrix Composites. *Appl Compos Mater* 2008;15:99–113. <https://doi.org/10.1007/s10443-008-9060-8>.
- [149] Villegas IF, Moser L, Yousefpour A, Mitschang P, Bersee HEN. Process and performance evaluation of ultrasonic , induction and resistance welding of advanced thermoplastic composites. *J Thermoplast Compos Mater* 2012;26:1007–24. <https://doi.org/10.1177/0892705712456031>.
- [150] Hothorn LA. The two-step approach—a significant ANOVA F-test before Dunnett’s

comparisons against a control—is not recommended. *Commun Stat - Theory Methods* 2016;45:3332–43. <https://doi.org/10.1080/03610926.2014.902225>.

- [151] Minitab. Methods and formulas for the confidence intervals in One-Way ANOVA n.d. <https://support.minitab.com/en-us/minitab/19/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/how-to/one-way-anova/methods-and-formulas/confidence-intervals/> (accessed October 15, 2019).
- [152] Casella G, Fienberg S, Olkin I. *Springer Texts in Statistics*. vol. 102. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.peva.2007.06.006>.
- [153] Hyer M. *Stress analysis of fiber-reinforced composite materials*. 1998.
- [154] Abedian A, Szyszkowski W. Influence of the free surface on the thermal stresses in unidirectional composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1997;28:573–9. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00008-0).
- [155] Biernacki K, Szyszkowski W, Yannacopoulos S. Experimental study of large scale model composite materials under thermal fatigue. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1999;30:1027–34. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00014-7).
- [156] Sinmazçelik T, Arici AA. Thermal cycles effects on interlaminar shear strength (ILSS) and impact behaviour of carbon/PEI composites. *J Mater Sci* 2006;41:1233–41. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-3661-5>.
- [157] Specialty Steel Industry of the United States, editor. *A designers' handbook – Design guidelines for the selection and use of stainless steel*. 1993.
- [158] Toray. *Aerospace Advanced Composite Materials Selector Guide* 2019.
- [159] Brassard D, Dubé M, Tavares JR. Resistance welding of thermoplastic composites with a nanocomposite heating element. *Compos Part B Eng* 2019;165:779–84. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.02.038>.
- [160] Araújo IG, Santos LFP, Marques LFB, Reis JF, Souza SDB De, Botelho EC. Influence of environmental effect on thermal and mechanical properties of welded PPS / carbon fiber laminates In fl uence of environmental effect on thermal and mechanical properties of welded PPS / carbon fi ber laminates. *Mater Res Express* 2019;6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3acd>.