

La campagne de soudage du polyamide

Différents grades commerciaux de polyamide ont été fournis par BASF®. Les grades A3WG6 bk564 et A3WG6 bk20560 sont des polyamides 66 avec 30% de fibres de verre en masse. La différence entre les deux réside dans la nature du colorant. Le premier grade contient du noir de carbone tandis que le deuxième est formulé avec un colorant noir organique. Les grades B3WG6 bk564 et B3WG6 BGVW bk564 sont des polyamides 6 avec 30% de fibres de verre en masse et diffèrent seulement par la nature du colorant. En revanche, le grade B3WG6 GPX bk23238 est un grade de PA6-GF30 développé spécialement pour des applications nécessitant des opérations de soudure. Il présente pour cela une masse molaire plus élevée et un ensimage amélioré. Le diamètre moyen des fibres annoncé pour tous ces grades est de 10 micromètres.

Grade commercial	Nom dans le manuscrit	Colorant	M _n (kg/mol) ¹	Ensimage
A3WG6 bk564	PA66-GF30 – A	Minéral	30	Classique
A3WG6 bk20560	PA66-GF30 – AN	Organique	30	Classique
B3WG6 bk564	PA6-GF30 – B	Minéral	31	Classique
B3WG6 BGVW bk564	PA6-GF30 – BVW	Minéral et organique	31	Classique
B3WG6 GPX bk23238	PA6-GF30 - BG	Minéral et organique	34	Amélioré
¹ mesuré par chromatographie d'exclusion stérique et exprimé en équivalent PMMA				

Tableau 4 : Récapitulatif des spécificités de chaque grade commercial de polyamide étudié

Ces polymères ont été injectés au centre R&D de BASF®, à Ludwigshafen (Allemagne), en plaques de dimensions 150 x 150 x 3 mm. Les plaques ont ensuite été stockées dans des sacs hermétiques, afin qu'elles n'absorbent pas d'humidité, en attendant l'étape de soudage. Le taux d'humidité résiduel a été vérifié avant soudage à l'aide d'un appareil Aquatrac® de Brabender Messtechnik® et a toujours été trouvé inférieur à 0,01 % en masse. Comme expliqué précédemment dans le chapitre 1, l'orientation des fibres au sein des plaques est induite par le procédé d'injection. C'est pourquoi il a été nécessaire de découper les plaques à la scie selon différents axes pour pouvoir obtenir une majeure partie des fibres initialement orientée perpendiculairement et parallèlement au plan de soudage, comme illustré sur la Figure 35. Les plaques ont été soudées chez BASF® sur une machine de soudage Branson® ayant pour référence M-102H. L'amplitude de vibration a été fixée à 1,8mm, la fréquence à 240 Hz et la profondeur de pénétration était égale à 1,5mm. Deux pressions de soudage différentes ont été appliquées : 1 et 4 MPa.

Des éprouvettes de traction ont ensuite été extraites de ces plaques par usinage à l'aide d'une fraise et sont nommées éprouvettes soudées transversales (TW) et soudées longitudinales (LW) en référence à l'orientation des fibres en peau vis-à-vis de la direction de sollicitation (orientée selon l'axe y sur le schéma de la Figure 35). La configuration TW, qui consiste à souder les bords moulés des plaques, est la configuration traditionnellement rencontrée sur des pièces industrielles. La configuration LW a été réalisée afin d'obtenir des échantillons soudés avec des fibres initialement orientées perpendiculairement au plan de soudage de manière qu'elles puissent traverser l'interface. Il faut noter que cette configuration est propre à l'étude et n'est jamais rencontrée sur des pièces réelles puisque les étapes d'injection ne sont jamais suivies d'étapes de découpe et que le procédé d'injection oriente les fibres parallèlement aux parois du moule en surface.

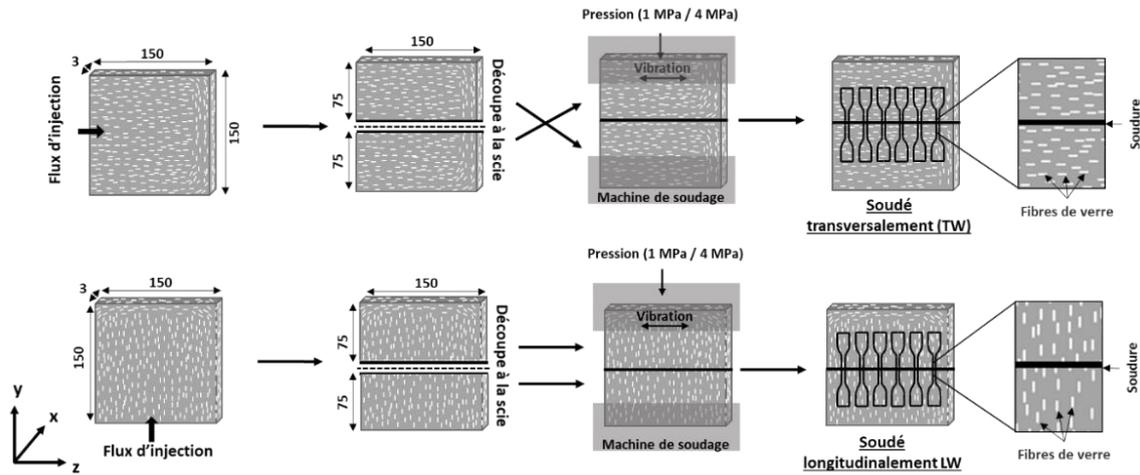


Figure 35 : Représentation schématique du protocole de soudage du PA

2.2 La campagne de soudage du polypropylène

Le polypropylène sous forme de granulés a été fourni par Sumika Polymer Compounds[®]. Dans les formulations classiques, la viscosité de la matrice est ajustée en modifiant les masses molaires pour les différents taux de fibres afin de faciliter la mise en œuvre en gardant une rhéologie de la matière similaire. Néanmoins, l'objectif de cette étude étant de déterminer l'impact du taux de fibres sur la soudabilité et sachant que la longueur des chaînes polymères peut avoir une influence sur leur diffusion, il a été décidé de garder la même matrice polymère pour les différents taux de fibres. Ainsi, les différentes formulations réalisées présentent une matière identique mais des taux de fibres différents allant de 0 à 50% et ainsi nommés : PP-GF0, PP-GF20, PP-GF35, PP-GF50. Tous ces grades sont formulés avec du noir de carbone comme la matière utilisée industriellement. Les grades avec des taux de fibres de 0 et 35% sont formulés selon deux options : avec et sans noir de carbone afin d'évaluer l'impact du noir de carbone en tant qu'agent nucléant.

Ces granulés ont été injectés au sein du laboratoire PIMM sur une presse à injecter DK CODIM[®] 175/410 en plaques de dimensions 125 x 125 x 3 mm. Ces plaques ont ensuite été découpées à l'aide d'une scie à ruban pour pouvoir réaliser des soudures avec des orientations de fibres différentes, illustrées sur le schéma de la Figure 36. Les découpes réalisées diffèrent de celles effectuées sur le polyamide car la machine de soudage utilisée était de plus petite dimension et ne permettait donc pas de souder des plaques ayant une longueur et une largeur respectivement supérieure à 100 et 55 mm. De plus, une configuration supplémentaire, appelée TW*, a été ajoutée pour les PP-GF0 et PP-GF35 et consiste, comme la configuration TW, à souder les plaques selon un plan parallèle à la direction d'injection mais le long des

bords usinés au lieu des bords moulés afin d'évaluer l'impact de la rugosité de surface différente induite par la découpe.

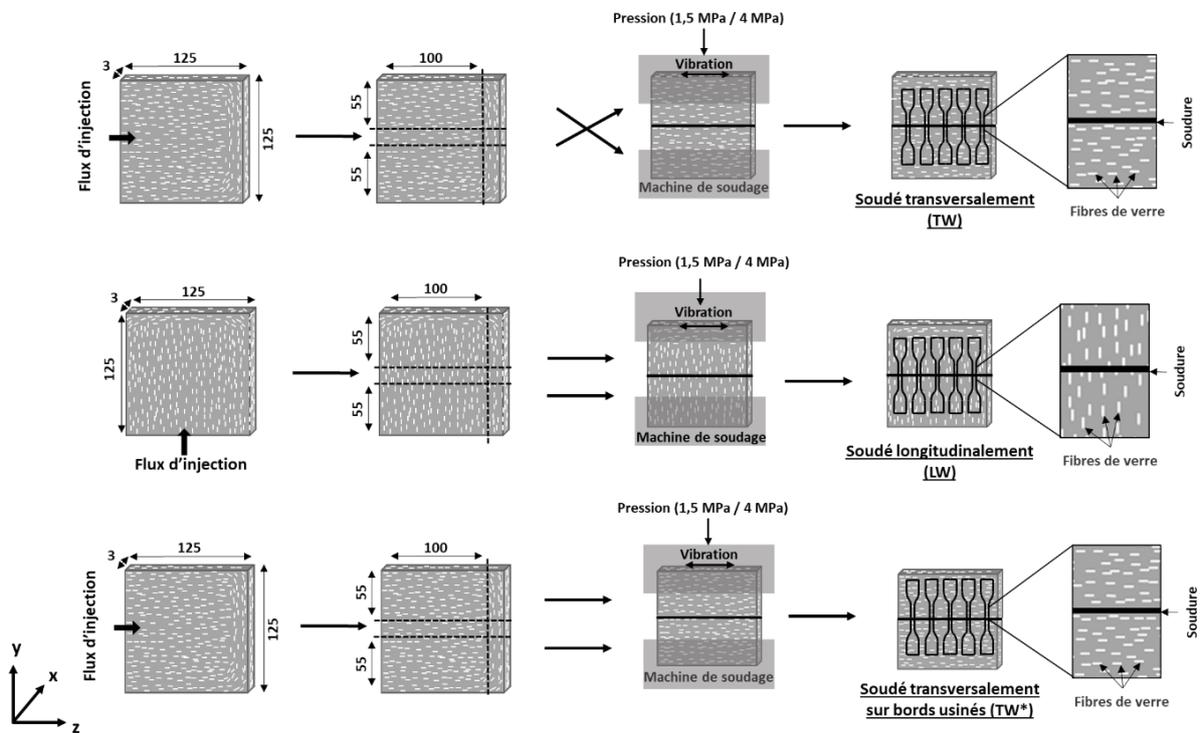


Figure 36 : Représentation schématique du protocole de soudage du PP

En ce qui concerne les paramètres de soudage, la fréquence est de 250 Hz, l'amplitude de vibration a été de 1,6 mm et la profondeur de pénétration est également de 1,5 mm. Le niveau haut de pression de soudage appliqué est identique à celui retenu pour l'étude sur le polyamide, à savoir 4 MPa. En revanche, le niveau bas a été fixé à 1,5 MPa au lieu de 1 MPa en raison des limitations de la machine de soudage utilisée.

2.3 Les essais de traction

2.3.1 Justification du choix de chargement

Comme décrit précédemment, la principale sollicitation mécanique dans le cahier des charges du répartiteur d'air est générée par le *backfire*. Il s'agit d'une pression interne dans un corps creux. En approximant la forme de ce creux par un cylindre, qui correspond généralement à la forme des *runners* et du *plenum* du répartiteur (cf Figure 1), les contraintes générées peuvent donc être calculées à l'aide des équations (5) et (6) dont les grandeurs sont illustrées sur la Figure 37. Si les cylindres du répartiteur ont un diamètre d'environ 60 mm pour une

épaisseur de paroi de 3 mm, une pression interne de 1 MPa (soit 10 bars) génère une contrainte circonférentielle, $\sigma_{\theta\theta}$, de 10 MPa environ et une contrainte radiale de -1 MPa pour la valeur maximale. Ainsi, la contrainte circonférentielle étant beaucoup plus importante que la contrainte radiale, nous approximerons dans le cadre de cette étude l'état de contrainte généré au sein des soudures par un état macroscopique uniaxial de traction. Nous négligeons également la contrainte dans la direction de l'axe du cylindre σ_{zz} pour des raisons de simplicité et car la valeur de cette contrainte va dépendre de la géométrie des coudes présents dans chaque modèle de répartiteur d'air.

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{P_i R_i^2 - P_e R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} + \frac{(P_i - P_e) R_i^2 R_e^2}{(R_e^2 - R_i^2) r^2} \quad (5)$$

$$\sigma_{rr} = \frac{P_i R_i^2 - P_e R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} - \frac{(P_i - P_e) R_i^2 R_e^2}{(R_e^2 - R_i^2) r^2} \quad (6)$$

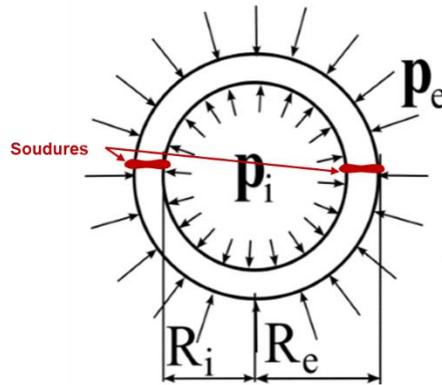


Figure 37 : Contraintes générées lors de l'application d'une pression interne dans un cylindre (Fond, Document scolaire)

2.3.2 Géométrie des éprouvettes

La géométrie des éprouvettes de traction utilisées correspond à la norme ISO-527-5A à l'exception de l'épaisseur qui est un plus élevée que recommandée (3 mm au lieu de 2 mm). Les dimensions sont présentées sur la Figure 38. Plusieurs éprouvettes sont usinées au sein d'une même plaque par usinage à commande numérique d'une fraiseuse, comme illustré sur les Figure 35 et Figure 36 pour les plaques soudées. Pour les éprouvettes non soudées, deux directions sont également considérées : parallèle et perpendiculaire au flux d'injection, afin de caractériser le matériau selon ces deux directions de sollicitation différentes.

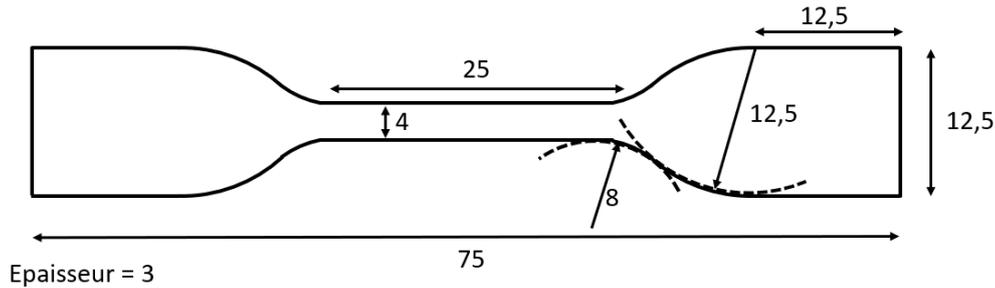


Figure 38 : Géométrie des éprouvettes usinées pour les essais de traction

2.3.3 Vitesse de sollicitation

Les polymères sont des matériaux présentant un comportement viscoélastique. Ils sont donc sensibles à la vitesse de chargement. Les recommandations de la norme ISO-527 pour la vitesse de sollicitation dans le cas d'essais en quasi-statique stipulent un taux de déformation au sein de l'éprouvette de 1%/min. Cela correspond avec notre géométrie d'éprouvettes à un déplacement traverse de 0,5 mm/min et à une vitesse de sollicitation de 10^{-4}s^{-1} pour une longueur de référence (distance entre les mors de 50 mm).

Le *backfire* étant un phénomène générant une explosion, la vitesse de chargement est supposée relativement élevée. Nous pouvons la calculer à partir des données disponibles dans la littérature (Raetech Corporation, Document technique). En effet, si l'on retient la valeur de 10 MPa précédemment calculée et en considérant un comportement purement élastique, la vitesse de sollicitation est alors calculée à l'aide de l'équation (7) ci-dessous.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = \frac{\sigma}{E \Delta t} \quad (7)$$

En considérant un temps de montée en pression de l'explosion Δt d'environ 10 ms et un module de Young du PA66-GF30 approximée à la valeur de 10 GPa, la valeur de la vitesse de sollicitation retenue en approximation est donc de 10^{-1}s^{-1} (vitesse de déplacement traverse de 300 mm/min). Ainsi, des essais de traction quasi statique à une vitesse de sollicitation de 10^{-4}s^{-1} sont réalisées pour évaluer les propriétés du matériau en traction mais aussi des essais dynamiques à 10^{-1}s^{-1} pour représenter la sollicitation subie par le répartiteur d'air lors de l'occurrence d'un *backfire*.

2.3.4 Séchage des éprouvettes

Le polyamide étant un polymère hydrophile, toutes les éprouvettes en polyamide ont été séchées ou conditionnées en humidité avant les essais de traction afin de se placer dans des conditions d'hygrométrie contrôlées et d'évaluer l'effet de l'humidité en comparant les propriétés mécaniques des éprouvettes dans deux états : secs et conditionnés en humidité. La cinétique d'absorption en eau du polyamide suit la loi de Fick (Broudin, et al., 2015), présentée sur l'équation (8) avec M_t et M_∞ , la masse de l'échantillon respectivement au temps t et à l'équilibre, l , l'épaisseur de l'échantillon et D le coefficient de Fick (Crank, 1983).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (8)$$

Ainsi, le temps nécessaire pour que le polymère soit à l'équilibre, τ_D , est atteint lorsque $M_t = M_\infty$. On a donc la relation suivante :

$$\tau_D = \frac{l^2}{D} \quad (9)$$

Le coefficient de Fick, D , diffère pour chaque matériau et est dépendant de la température (ainsi que légèrement du taux relatif d'humidité). Des tables sont disponibles dans la littérature, comme celle visible sur le Tableau 5 qui indique ces valeurs pour le PA66 dans une certaine gamme de températures. Ainsi, sachant que nos plaques ont une épaisseur de 3 mm, en se référant à ce tableau, l'équation (9) nous indique que le temps nécessaire pour saturer nos échantillons en PA66 à 50% d'humidité est d'environ 336 jours à 40°C contre 165 jours à 50°C et seulement 34 jours à 70°C. L'effet de la température sur la cinétique d'absorption d'eau est grand et il est indispensable de chauffer pour accélérer le séchage. Après vérification que ces conditions permettaient bien à la masse d'atteindre un plateau (les suivis de masse sont visibles sur la Figure 39), il a été décidé de suivre la procédure appliquée par l'équipementier fabriquant le répartiteur d'air de l'étude. Ceci consiste à conditionner les échantillons pendant 10 jours à 70°C dans une enceinte climatique pourvue d'un système de régulation en humidité réglé à 64% d'humidité relative (HR %) et de sécher les échantillons pendant 10 jours également dans une étuve à 80°C.

HR %	$D \times 10^{-13} \text{ (m}^2/\text{s)}$			
	40°C	50°C	60°C	70°C
10	0,9	2,4	4,3	10,8
20	1,3	3,8	6,8	17,4
30	2,0	4,6	10,9	22,0
40	2,5	5,6	13,5	27,4
50	3,1	6,3	16,8	30,6
60	3,5	7,8	18,5	37,2
70	4,2	9,9	20,2	47,3
80	5,0	10,9	26,5	50,1
90	5,5	14,0	32,2	56,6

Tableau 5 : Coefficients de diffusion d'eau dans le PA66 entre 40 et 70° entre 10 et 90%HR (El Mazry, 2013)

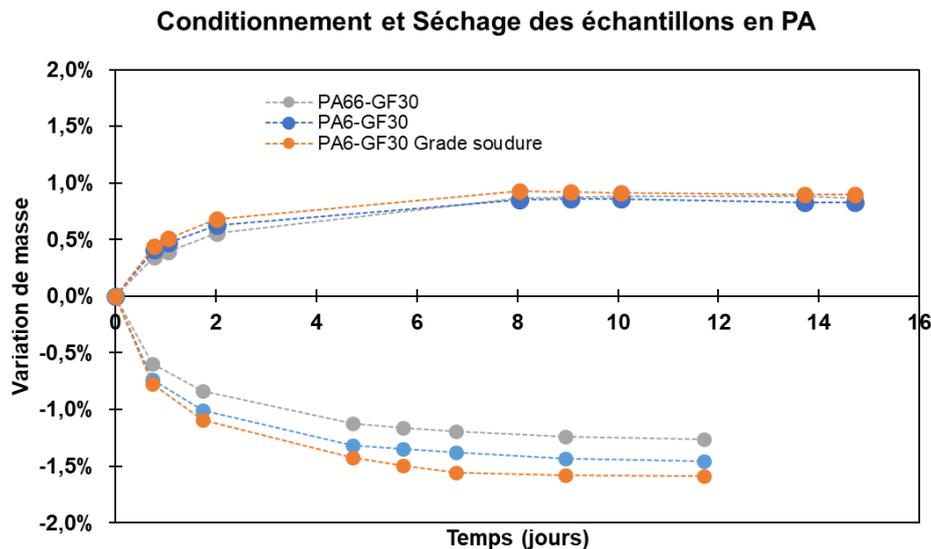


Figure 39 : Suivi de masse des éprouvettes de traction en polyamide pendant les opérations de séchage et conditionnement

2.3.5 Mesure de la déformation à l'aide d'un extensomètre vidéo

Les essais sont réalisés sur une machine de traction Instron® modèle 5966 équipée d'une cellule de force de 10kN avec un extensomètre vidéo qui détecte le déplacement ΔL entre deux points blancs placés au préalable à l'aide d'un marqueur de part et d'autre de la soudure sur les éprouvettes noires ($L_0 = 1\text{cm}$). La contrainte calculée pour le dépouillement des essais est alors la contrainte nominale obtenue en divisant la force F par la section initiale S_0 (mesurée à l'aide d'un pied à coulisse pour chaque éprouvette) : $\sigma = \frac{F}{S_0}$. La déformation est obtenue à l'aide de l'extensomètre vidéo qui mesure la distance entre les deux points placés sur l'éprouvette au cours du temps. Le calcul réalisé consiste alors à soustraire la distance

initiale, L_0 , à la distance au temps t , L_t , afin d'obtenir le déplacement puis à diviser ce déplacement par la distance initiale entre les points pour obtenir la déformation : $\varepsilon = \frac{L_t - L_0}{L_0}$. Pour les éprouvettes soudées, les points sont espacés d'un cm l'un de l'autre autour de la soudure car la rupture a systématiquement lieu dans la zone soudée. En revanche, pour les éprouvettes non soudées, la rupture peut se produire n'importe où dans la section étroite. Ainsi, les points sont espacés d'avantage, comme illustré sur la Figure 40.

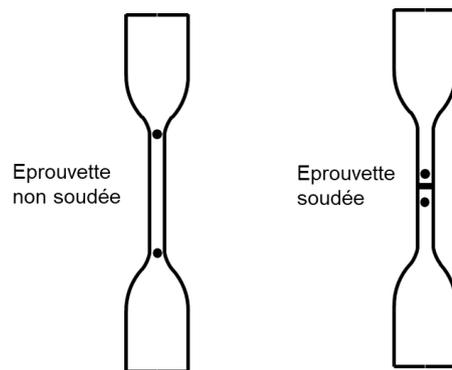


Figure 40 : Position des points pour le vidéo-extensomètre

2.3.6 Mesure de la déformation par corrélation d'images numériques 2D

La technique de mesure des déformations précédemment décrite avec l'utilisation d'un extensomètre vidéo permet de mesurer la déformation moyenne entre les deux points placés sur l'éprouvette. Or d'après les observations en microtomographie RX réalisées et présentées plus loin, la zone affectée thermiquement par la soudure présente une épaisseur de moins de 500 μm alors que les points encadrant la soudure sont espacés d'un centimètre l'un de l'autre. Ainsi, les déformations mesurées ne correspondent pas uniquement à la déformation de la zone soudée mais à celle de l'ensemble du matériau entre ces deux points. Pour caractériser uniquement les propriétés mécaniques de la zone soudée, il est donc nécessaire d'utiliser une technique ayant une résolution spatiale plus fine, comme la Corrélation d'Images Numériques (CIN). Cette technique permet également de mesurer les déformations transverses et de cartographier les déformations dans toute la zone d'intérêt.

La corrélation d'images numériques, aussi appelé DIC en anglais pour *Digital Image Correlation*, est une technique permettant de mesurer le déplacement à la surface d'un objet se produisant entre deux images espacées dans le temps. La machine de traction Instron

disponible au CdM est équipée d'un système permettant l'acquisition des images au cours de l'essai mécanique à une fréquence temporelle d'acquisition fixée. Pour appliquer un suivi de la déformation par corrélation d'images, nos éprouvettes noires ont été peintes en blanc à l'aide d'une bombe de peinture puis un mouchetis d'encre noire a été déposée à l'aérographe sur la surface. L'acquisition de nos données a été réalisée à l'aide de deux spots LED afin d'assurer un éclairage optimal et d'une caméra reliée à un ordinateur avec le logiciel commercial VicSnap®. La fréquence d'acquisition a été réglée à 1 image toutes les 200 ms.

Pour le traitement des données, le logiciel Vic-2D® est utilisé. La fréquence spatiale, qui correspond à la distance physique projetée sur un pixel peut être calculée en connaissant la taille du capteur et la zone imagée. Elle est différente de la résolution spatiale puisque l'algorithme de corrélation de Vic-2D® ne calcule pas le déplacement de chaque pixel mais de groupes de pixels, appelées imagettes (ou *subset* en anglais) (Segouin, 2018). Plus l'imagette est petite plus la résolution spatiale est fine. En revanche, si l'imagette est trop petite pour contenir suffisamment de niveaux de gris différents le logiciel ne pourra pas identifier le motif sur l'image suivante. Après avoir testé plusieurs valeurs, nous avons fixé la taille de nos imagettes à des carrés dont le côté vaut 62 pixels, soit 280 μm , car cette valeur permettait d'obtenir une bonne corrélation avec le logiciel Vic-2D® pour l'ensemble des mouchetis réalisés sur les différentes éprouvettes. Une illustration des niveaux de cette taille d'imagettes est visible sur la Figure 41 qui indique que l'épaisseur de l'éprouvette contient environ une douzaine d'imagettes.

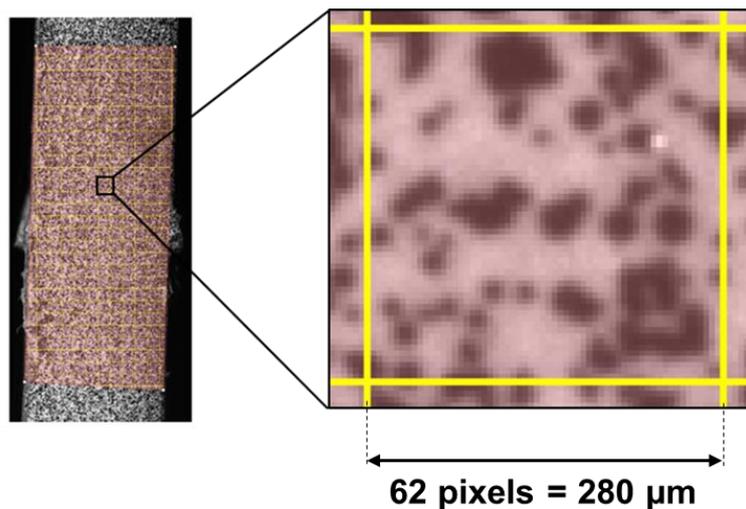


Figure 41 : Illustration de la taille d'imagette retenue pour la corrélation

Les images enregistrées, et donc les imagerie extraites, correspondent à des matrices 2D pour lesquelles chaque valeur correspond à un niveau de gris. Afin de définir le déplacement entre deux images acquises à des instants différents, il est nécessaire de retrouver une position identifiée de la première image sur la seconde. Pour cela, en faisant l'hypothèse de conservation des niveaux de gris entre les deux prises d'images, il est possible de trouver la valeur de translation τ permettant de retrouver la position de l'imagerie de référence à l'aide du produit de corrélation suivant (Sutton, et al., 1983) :

$$(f \otimes g)[\tau] = \sum_{h \in \Omega} f[h] g[h + \tau] \quad (10)$$

Avec f et g deux images du même objet prises à des temps différents, h la coordonnée 2D (x_1, x_3), $f(h)$ et $g(h)$ l'amplitude de niveaux de gris des images f et g à la coordonnée h et τ , la quantité de translation de g par rapport à f . En effet, le maximum absolu du produit de corrélation est obtenu lorsque les deux images se confondent. La corrélation est ainsi effectuée indépendamment pour chaque imagerie et le principe de fonctionnement de cette méthode est résumé en illustration sur la Figure 42. La déformation est ensuite calculée à partir des déplacements obtenus.

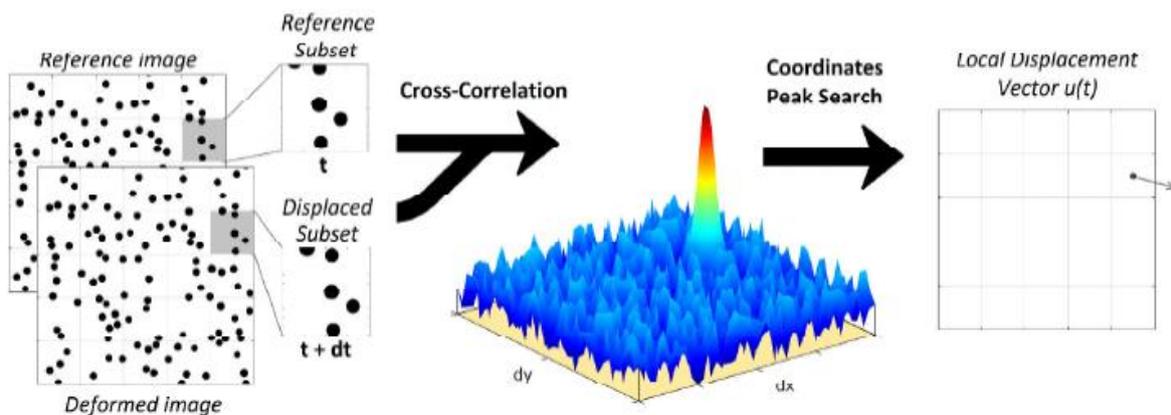


Figure 42 : Illustration du principe de fonctionnement du produit de corrélation (Segouin, 2018)

La Figure 43 illustre les résultats obtenus pour un échantillon soudé où l'image $t + \Delta t$ a été prise juste avant la rupture de l'échantillon dans la zone soudée. Ce résultat illustre bien l'apport de cette technique par rapport au suivi de la déformation par vidéo-extensomètre entre deux points uniquement.

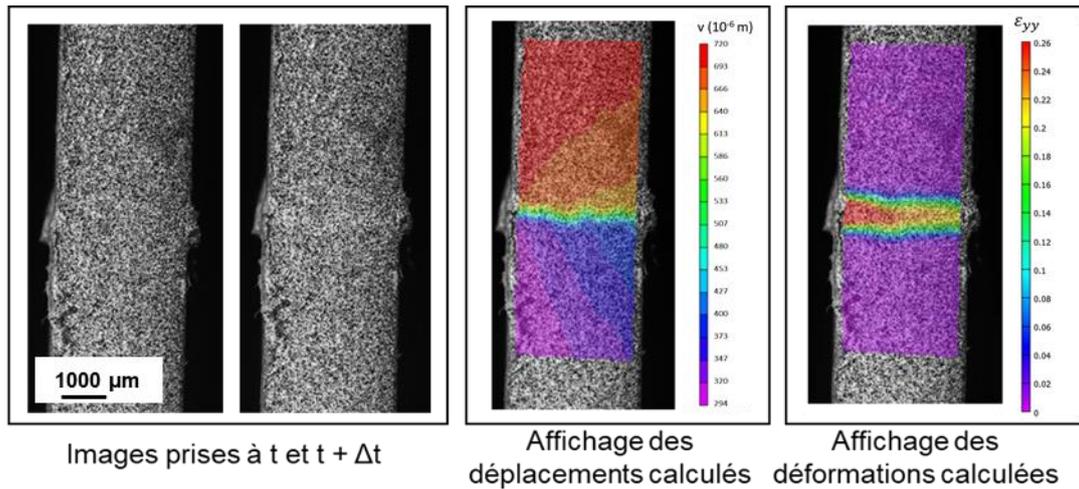


Figure 43 : Illustration des champs de déformation calculés par la technique de corrélation d'images

2.4 La Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

Les chaînes polymères sont susceptibles de se dégrader sous l'effet de la chaleur dégagée par l'opération de soudage. Afin de déterminer si la longueur des chaînes est affectée, la technique de chromatographie d'exclusion stérique a été utilisée. Des échantillons de 10 mg ont été prélevés à partir des granulés (pour le polypropylène qui était disponible sous cette forme), dans les plaques injectées en dehors de la soudure (pour comparer l'impact du procédé de soudage au procédé d'injection) et dans les bourrelets des soudures pour être sûr que la matière prélevée provient bien de la zone soudée étant donnée l'épaisseur relativement faible de la zone soudée (identifiée dans le chapitre 3).

Pour les échantillons en polyamide, l'analyse a été réalisée par la société *Peakexpert* selon la procédure décrite dans (Laun, et al., 2008). Les échantillons de 10 mg ont été dissous dans 5 mL de solvant HFIP (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol) pendant 24 heures à température ambiante. La solution obtenue a ensuite été filtrée à l'aide d'une membrane en PTFE d'épaisseur 0,2 μm pour retirer les fibres de verre et le colorant. Les solutions obtenues ont alors été placées dans le chromatographe *Agilent Series 1100* et un volume de 50 μL pour chaque échantillon a été injecté à 20°C à l'aide d'un passeur. Différentes colonnes, fournies par *Polymer Standards Services* (PSS, Mainz, Germany) ont été utilisées :

- PFG 10 μm, 1000 Å, ID 8,0 mm x 100 mm
- PFG 10 μm, 1000 Å, ID 8,0 mm x 300 mm
- PFG 10 μm, 100 Å, ID 8,0 mm x 300 mm

Le débit de la phase mobile est de 1 mL/min. Enfin, un détecteur différentiel d'indice de diffraction, commercialisé par Agilent Technologies (référence G1362A) est utilisé et les masses molaires obtenues sont exprimés en équivalent PMMA.

Pour le polypropylène, les mesures ont été effectuées au sein du laboratoire PIMM par Emmanuel Richaud sur un chromatographe à haute température PL-GPC 220 commercialisé par Agilent Technologies. Les échantillons ont été dissous dans du 1,2,4-trichlorobenzène contenant 0,3% de 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT) à 135°C pendant 20 min. Les volumes d'injections étaient de 200 µL et le débit de 1 mL/min. Une colonne de garde suivie de deux colonnes PLGel Olexis ont été montées sur le chromatographe équipé d'un détecteur différentiel d'indice de diffraction. La procédure suivie est décrite en détail dans la littérature (François-Heude, et al., 2015).

2.5 La Microscopie optique en transmission sous lumière polarisée

Les sphérolites présents dans la phase cristalline des polymères sont des objets biréfringents en raison de l'arrangement spatial particulier des chaînes les constituant. Ainsi, l'observation de couches minces en microscopie optique par transmission sous lumière polarisée permet de visualiser ces structures. Pour cela un polariseur est placé entre la source de lumière et l'échantillon qui est ainsi éclairé d'une lumière polarisée. Un analyseur tourné à 90° par rapport au polariseur est ensuite positionné entre l'échantillon et la caméra permettant l'acquisition de l'image. Seule la lumière ayant traversé une structure biréfringente au sein de l'échantillon peut ainsi atteindre le capteur. Les observations sont effectuées sur un microscope Axio de la marque ZEISS®. Les échantillons sont préparés à l'aide d'un microtome de la marque Leica®. Des coupes d'épaisseur 15 µm sont effectuées et les échantillons obtenus sont placés sur une lame de microscopie sur laquelle est ensuite déposée une goutte d'essence de cèdre puis une lamelle de verre avant l'observation en microscopie.

2.6 La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Le principe de fonctionnement de la DSC repose sur la quantification des phénomènes thermiques accompagnant les changements d'état physiques de la matière. Concrètement, le système de mesure, dit à compensation de puissance, consiste à appliquer des variations de température à deux creusets (l'un vide et l'autre contenant l'échantillon) et déterminer ensuite la quantité d'énergie supplémentaire à apporter ou à extraire à l'échantillon pour que sa température reste identique à celle du creuset vide. Ainsi cette technique permet notamment

de déterminer les températures de fusion des phases cristallines présentes dans un polymère (afin de les identifier) et le taux de cristallinité de l'échantillon.

Les manipulations sont réalisées sur l'appareil Q1000 de TA Instrument, calibré avec de l'Indium. Plusieurs coupes de 50 μm d'épaisseurs ont été prélevées à l'aide d'un microtome de la marque Leica®. Ces coupes sont ensuite empilées dans une capsule en aluminium (non hermétique) jusqu'à atteindre une masse totale comprise entre 5 et 10 mg.

Pour les échantillons en polyamide, une étape de séchage a été ajoutée. En effet, une fois sous forme de films de 50 μm d'épaisseur, le PA absorbe très vite l'eau présente dans l'air ambiant. Ainsi, sans l'étape de séchage, un endotherme est visible de 50 à 100°C sur les courbes de calorimétrie et correspond à l'énergie nécessaire pour évaporer l'eau présente dans le matériau. Un protocole de séchage en deux étapes, décrit dans la littérature (Khanna & Kuhn, 1997), est suivi. Ce protocole consiste à percer un trou dans le couvercle de la capsule DSC fermée contenant l'échantillon et à la laisser une nuit dans une cloche à vide à température ambiante. La capsule est ensuite rapidement insérée dans le calorimètre pour que l'échantillon ne reprenne pas d'humidité entre les deux étapes. Enfin, avant de lancer la rampe de température habituelle, un plateau de 2 minutes à 50°C est appliqué à l'échantillon pour enlever l'eau résiduelle éventuelle.

Les mesures sont réalisées sous un flux d'azote de 50 mL/min et les rampes de température suivies sont des balayages de -30°C à 300°C pour les polyamides et de -30°C à 200°C pour le polypropylène à une vitesse de 10°C/min. Deux mesures sont réalisées pour chaque échantillon afin de s'assurer de la reproductibilité. Le taux de cristallinité est calculé suivant l'équation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{w \times \Delta H_{m0}} \quad (11)$$

Où w est la fraction massique de polymère et est utilisé dans le cas où l'échantillon contient également des fibres de verre. Celle-ci est déterminée par Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) sur un analyseur thermogravimétrique Q50 de TA Instruments. ΔH_m est l'enthalpie mesurée sur les courbes en intégrant l'aire correspondant au pic de fusion et ΔH_{m0} est l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin. Les valeurs de ΔH_{m0} sont respectivement de 230 J/g, 226 J/g et 207 J/g pour le PA6, PA66, et le PP (Blaind, Document technique).

2.6 La diffraction des rayons X (SAXS et WAXS)

Une technique complémentaire permettant de déterminer le taux de cristallinité d'un échantillon consiste à utiliser la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS pour *Wide Angle X-ray Scattering*). De plus, il est également possible de réaliser en simultané une diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS pour *Small Angle X-ray Scattering*) afin de déterminer la distance entre lamelles cristallines L_p (introduit au chapitre 1) et d'évaluer l'orientation des chaînes polymères.

Les mesures ont été réalisées par Sylvie Tencé-Girault sur le système Xenocs Nano-inXider SW, disponible au CERDATO ARKEMA. Ce dernier fonctionne en mode transmission en utilisant la longueur d'onde de la raie k_α du cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}^{-1}$) d'une microsource de rayons X (GeniX3D) fonctionnant sous une tension de 50kV et une intensité de 0,6 mA (30W). Deux détecteurs Pilatus3 (Dectris) permettent de collecter le signal diffracté en SAXS et WAXS simultanément sur une gamme de vecteur d'onde q allant de $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ à $4,2 \text{ \AA}^{-1}$ (ce qui correspond à un angle de Bragg 2θ compris entre $0,15^\circ$ et 62°). Une intégration azimutale et la soustraction d'un blanc (mesure de l'intensité sans échantillon) sont réalisées sur les données 2D récoltées avec le logiciel Foxtrot.

Pour l'analyse SAXS, une correction de Lorentz est appliquée sur les intensités du spectre diffracté. Le vecteur de diffusion q est défini par l'équation (12) et la longue période L_p se déduit de la position du maximum de l'intensité des profils (équation 13) :

$$q = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (12), \quad L_p = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (12)$$

Le spectre WAXS est décomposé en contributions cristalline et amorphe à l'aide du logiciel Fytik 0.9.8 (Wojdyr, 2010) dans la gamme 2θ compris entre 5 et 60° . Les pics cristallins, localisés aux angles de Bragg $2\theta_{hkl}$ et les pics larges, associés au halo amorphe sont interpolés. A partir de la position des pics de Bragg, la structure cristalline est identifiée et l'intensité de ces pics permet de déterminer le taux de cristallinité du composite χ_c^m (mais sans retirer la contribution des fibres) suivant l'équation (13) (où A_c et A_a sont respectivement les aires sous la courbe des pics cristallins et amorphes) :

$$\chi_c^m = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (13)$$

2.7 La tomographie aux rayons X (tomographie RX)

2.7.1 Le principe de fonctionnement

La tomographie aux rayons X est une technique de caractérisation non destructive qui consiste à imager en 3D des échantillons grâce à l'interaction des photons avec la matière. Pour cela, l'échantillon est placé sur une platine en rotation et des radiographies sont enregistrées pour chaque pas de rotation. Une série de projections est ainsi acquise. Celle-ci est constituée d'images contenant différents niveaux de gris qui dépendent du coefficient d'atténuation des rayons X des différentes phases traversées du matériau. Ce coefficient d'atténuation varie avec la nature (densité électronique) de la matière. A l'aide d'un algorithme de reconstruction il est alors possible d'obtenir une vision 3D de l'ensemble du volume scanné (Landis & Keane, 2010).

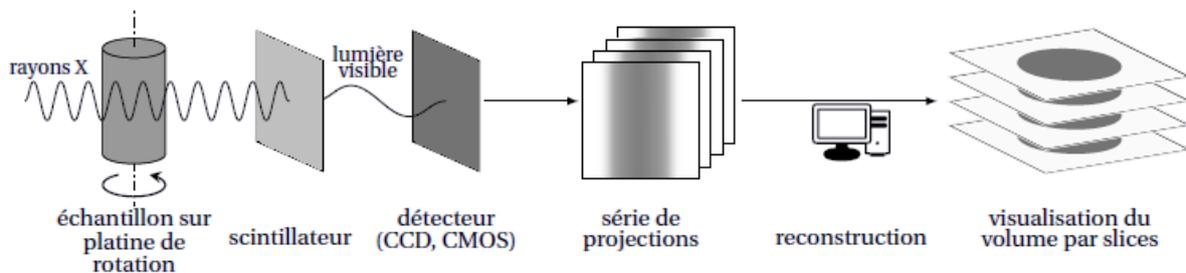


Figure 44 : Schéma de principe de la tomographie (Poulet, 2017)

2.7.2 L'acquisition des données au synchrotron et la reconstruction des fichiers volumiques

Les éprouvettes soudées ont été observées par tomographie RX sur la ligne de lumière ANATOMIX du synchrotron SOLEIL. L'énergie du faisceau était de 16 keV. Un total de 2000 projections a été acquis pour chaque scan pendant une rotation de 180° de l'échantillon durant environ 7 minutes. En plus de ces 200 acquisitions, 50 images prises sans la présence de l'échantillon, juste avant et après le scan de celui-ci, ont également été utilisées pour la reconstruction du fichier volumique. La dimension de chaque scan est un cylindre de 1,3 mm en diamètre et en hauteur. L'algorithme de Paganin (Paganin, et al., 2002) a été appliqué afin de diminuer le contraste de phase entre les fibres et la matrice polymère.

Trois volumes d'intérêt tomographiques ont été acquis pour chaque soudure afin de conserver une résolution spatiale relativement fine (taille de voxel de 0,65 μm) et un champ de vue comprenant l'ensemble de la soudure en recollant les trois scans entre eux. La position de ces

volumes le long de la soudure est illustrée sur la Figure 45. Après avoir recollé ces 3 volumes entre eux, on extrait ensuite le parallélépipède inscrit dans ces trois cylindres afin d'obtenir un fichier volumique contenant l'ensemble de la soudure dans les dimensions x et y. On considère qu'il n'y a pas de variation de la microstructure selon la direction z car il s'agit de la direction de vibration lors du soudage des plaques pour laquelle les flux sont constants.

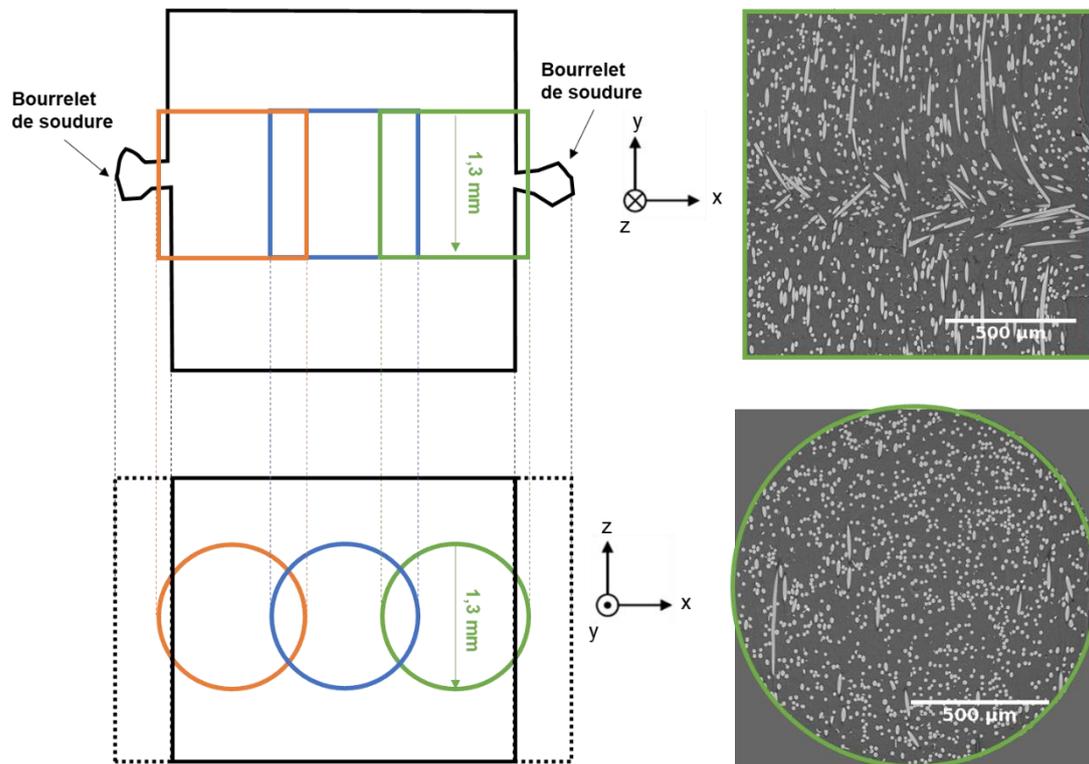


Figure 45 : Illustration représentant les trois volumes d'intérêt tomographique acquis pour chaque soudure

2.7.3 Le post-traitement des données

2.7.3.1 L'orientation des fibres

L'extension XFIBER du logiciel Avizo® est utilisée pour déterminer l'orientation des fibres sur les fichiers de tomographie. L'utilisation de cet outil se fait en deux étapes (Blanc & Westenberger, 2017) dont la première utilise le module *Cylinder Correlation* qui permet de trouver une corrélation entre un masque de cylindres et les images issues de la tomographie. Plusieurs valeurs ont alors besoin d'être renseignées par l'utilisateur comme la longueur du cylindre, l'angle d'échantillonnage ainsi que le diamètre maximal et minimal des cylindres. Ces paramètres ont respectivement été fixés à 20, 5, 8 et 7,5 pour le PA et 20, 5, 10,2 et 9,7 pour le PP. Ces valeurs sont données en pixel, sachant que 1 pixel mesure 0,65 µm. Les valeurs

de rayon renseignées sont plus élevées pour le PP car il contient des fibres ayant un diamètre annoncé de 13 μm contre 10 μm pour le PA.

Ensuite, la deuxième étape d'utilisation d'XFIBER consiste à tracer les lignes au centre des cylindres identifiés à la première étape. Pour cela, plusieurs paramètres doivent aussi être fixés dont la corrélation minimale entre les nœuds, la qualité de corrélation minimale qui permet de bien prendre en compte les extrémités des fibres et le coefficient de direction qui indique si la fibre peut dévier d'une ligne droite. Ces paramètres ont été fixés à 100, 75 et 0,1 pour les échantillons en polyamide et en polypropylène car après expérimentation de plusieurs valeurs, celles-ci permettaient de bien identifier les fibres. Le résultat est visible pour un petit volume d'un échantillon de PA66-GF30 sur la Figure 46.

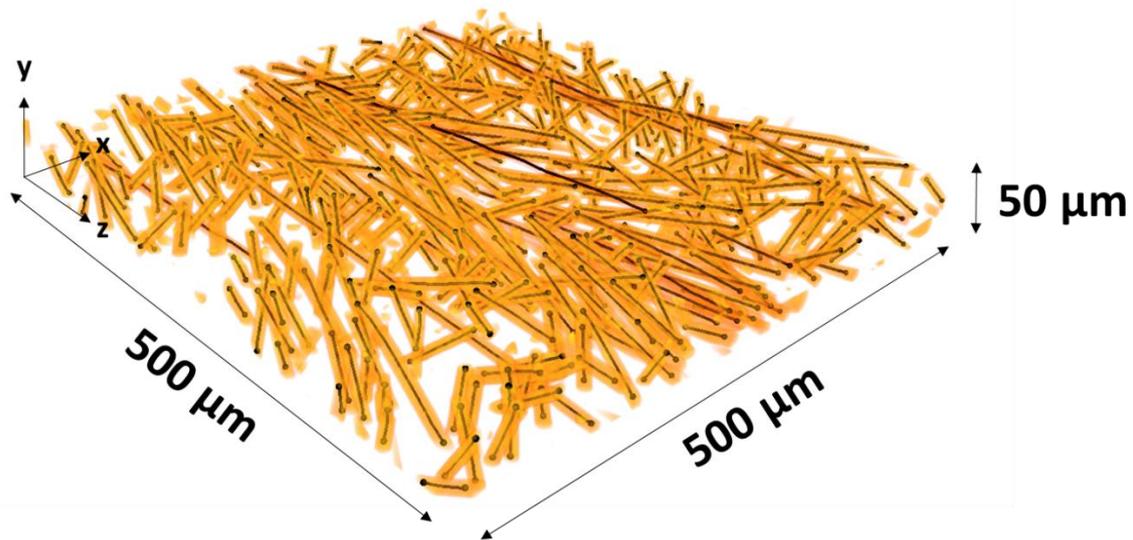


Figure 46 : Visualisation des lignes au centre des cylindres identifiées par XFIBER en noir et des fibres réellement présentes dans l'échantillon en jaune d'après seuillage

A l'issue de ces deux étapes, l'utilisation du module *Fiber Shape Statistics* dans Avizo® permet de récupérer diverses informations concernant chaque ligne centrale de cylindre identifié dont notamment les angles θ et Φ représentant l'orientation des fibres en coordonnées sphériques. Ainsi, l'orientation des fibres peut être entièrement définie à l'aide de la fonction de distribution d'orientation $\Psi(\theta, \Phi)$ (définie à partir des angles de la fibre en coordonnées sphériques, illustrée sur la Figure 47) ou $\Psi(p)$ (définie à partir des coordonnées cartésiennes du vecteur \vec{p}).

$$P(\theta_1 \leq \theta \leq \theta_1 + d\theta, \Phi_1 \leq \Phi \leq \Phi_1 + d\Phi) = \Psi(\theta_1, \Phi_1) \sin\theta_1 d\theta d\Phi \quad (14)$$

Sachant que la fonction de distribution de l'orientation dépend de deux paramètres (θ et Φ ou deux coordonnées p_i), sa manipulation est une opération délicate. C'est pourquoi un autre outil mathématique est généralement utilisé pour la description de l'orientation des fibres dans les composites : le tenseur d'orientation défini comme le moment de la fonction de distribution (Advani & Tucker, 1987). Ce tenseur est symétrique ($a_{ij} = a_{ji}$) et l'appréciation de l'orientation des fibres se fait majoritairement avec l'étude des composantes diagonales a_{xx} , a_{yy} , a_{zz} . La somme de ces 3 termes est égale à 1 et plus la valeur d'un terme est élevée plus la probabilité de trouver une fibre orientée selon l'axe correspondant est grande. Les équations (15), (16) et (17) permettent d'obtenir les composantes principales du tenseur d'orientation et les angles utilisés sont illustrés sur la Figure 47.

$$a_{xx} = \langle \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \rangle \quad (15)$$

$$a_{yy} = \langle \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \rangle \quad (16)$$

$$a_{zz} = \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (17)$$

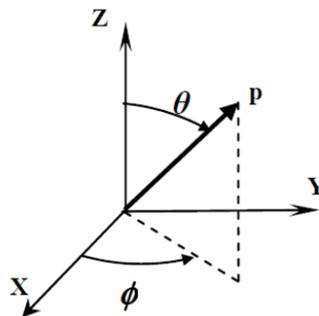


Figure 47 : Valeurs des composantes du tenseur d'orientation d'ordre 2 et représentation des angles correspondants

2.7.3.2 Mesure de la distance interfibres dans la direction de chargement

La distance interfibres dans la direction y a été mesurée par analyse d'images sur les fichiers de tomographie à l'aide d'un script python appliquée sur les images seuillées dans Fiji®. A partir de cette mesure, le taux de confinement local est défini comme le pourcentage de pixels de l'ensemble des images du volume étudié étant dans un état de confinement dans la direction de chargement. L'état de confinement signifiant que le pixel de matrice appartient à une zone où la distance entre deux pixels de fibres est inférieure à 16 pixels. Cette valeur de 16 pixels a été choisie car elle correspond à une distance de 10 μm soit le diamètre des fibres. La Figure 48 illustre la technique appliquée sur une image issue d'un fichier de tomographie.

L'image du haut correspond à l'image initiale, l'image en dessous est la même après seuillage et application d'une fonction de *watershed* dans Fiji® pour décoller les fibres trop proches. C'est sur cette image que le script python calcule le confinement local. Enfin, l'image du bas, montre le résultat du calcul du confinement local. Les pixels colorés en gris correspondent aux « pixels confinés » détectés par le script.

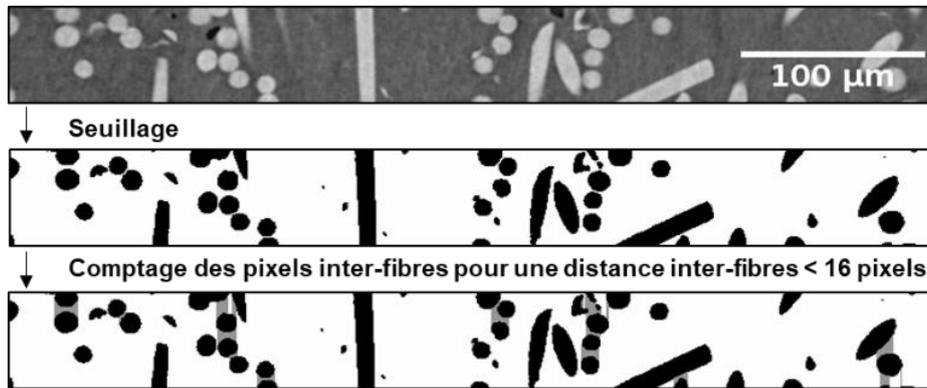


Figure 48 : Exemple illustrant le calcul du confinement local

2.7.3.3 L'analyse des cavités

En plus de la réorientation des fibres, des cavités sont visibles dans la zone soudée. Afin d'évaluer leur position et de les quantifier, un seuillage est appliqué à l'aide du logiciel Fiji® pour segmenter l'image. En effet, les cavités étant moins denses que la matrice polymère, elles apparaissent plus sombres. Cependant, ce seuillage est parfois délicat à réaliser car les niveaux de gris entre les cavités et la matrice peuvent être proches. En particulier lorsque les cavités sont de grandes dimensions, leur contour apparaît bien sombre mais les voxels à l'intérieur sont plus clairs. Un seuillage « bas » est alors réalisé et complété par une opération de remplissage des trous (*Process -> Binary -> Fill Holes*) disponible dans le logiciel Fiji®.

Lorsque cela n'est pas suffisant, un protocole plus complexe, illustré sur la Figure 49, consiste à effectuer un « seuillage haut » pour sélectionner davantage de pixels appartenant à la cavité puis à effectuer une opération de dilatation (*Process -> Binary -> Dilate*) suivie de l'application de la fonction *Fill holes* pour sélectionner une plus grande partie des pixels définissant la cavité avant d'appliquer une fonction d'érosion (*Process -> Binary -> Erode*). Cependant, ces opérations ont pour effet de sélectionner les pixels épars de la matrice étant plus sombre. Pour les retirer, il est nécessaire d'appliquer une fonction de détection des particules (*Analyse -> Analyse Particles*) afin d'éliminer lors de cette étape les particules ayant une surface inférieure à 300 px² et présentant une circularité inférieure à 0,3. Les deux images seuillées avec le

seuillage haut et avec le seuillage bas sont ensuite fusionnées pour obtenir l'image seuillée définitive.

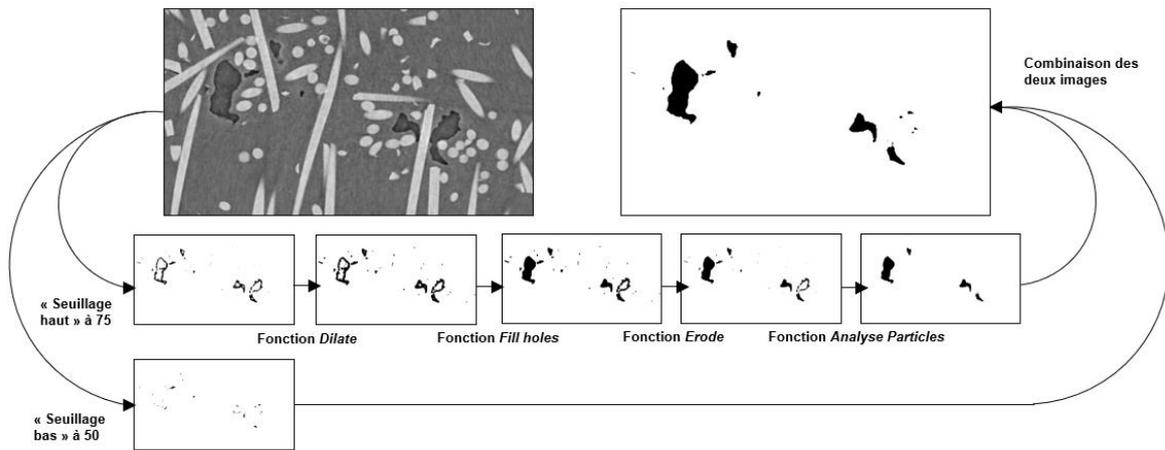


Figure 49 : Illustration des étapes permettant de seuiller les cavités en vue de leur analyse

La fonction *Analyse Particles* est également utilisée une fois que le seuillage définitif est réalisé pour obtenir le taux volumique global de cavités de l'échantillon ainsi que d'autres informations sur les dimensions de la population de cavités. Enfin, pour la visualisation des cavités au sein de l'échantillon, le package open source Pymicro, disponible à l'adresse suivante : www.github.com/heprom/pymicro, est utilisé.

Chapitre 3 : Effets du soudage sur la microstructure et le comportement en traction du PA66-GF30

Chapitre 3 : Effets du soudage sur la microstructure et le comportement en traction du PA66-GF30	71
3.1 Les propriétés mécaniques en traction des assemblages soudées en PA66-GF30	71
3.2 Caractérisation de la matrice polymère.....	74
3.2.1 Caractérisation de la longueur des chaînes polymères	74
3.2.2 Caractérisation de la morphologie cristalline de la matrice dans la zone soudée	75
3.3 Analyse de la microstructure des zones soudées par microtomographie RX.....	78
3.3.1 Analyse qualitative de l'orientation des fibres au sein des différents échantillons.....	80
3.3.2 Epaisseur de la zone soudée	81
3.3.2 Caractérisation des cavités	83
3.3.3 Analyse tridimensionnelle de l'orientation des fibres	86
3.3.4 Agglomération des fibres dans la zone soudée	89
3.4 Observation de la microstructure des échantillons soudés pré-déformés	91
3.5 Conclusion de l'étude sur le soudage du PA66-GF30-AN	94
3.6 Comparaison avec les autres grades de polyamides étudiés	95