

---

# Table des matières

---

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Résumé</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>xiii</b>
<b>Figures</b>	<b>xxiii</b>
<b>Notations</b>	<b>xxvi</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Contexte de l'étude</b>	<b>5</b>
1.1 Généralités sur les polymères . . . . .	8
1.1.1 Polymères thermoplastiques semi-cristallins . . . . .	9
1.1.2 Structure et propriétés des PAEK . . . . .	10
1.1.3 Poly-Éther-Cétone-Cétone . . . . .	11
1.2 Plate-forme d'élaboration de pré-imprégné thermoplastique . . . . .	12
1.3 Fonctionnalisation électrique de composites . . . . .	14
1.3.1 Théorie de la percolation . . . . .	15
1.3.1.1 Approche phénoménologique de la percolation de sites . . . . .	15
1.3.2 Charges conductrices . . . . .	16
1.3.2.1 Particules à bas facteur de forme . . . . .	17
a. Noir de carbone . . . . .	17
b. Les poudres métalliques . . . . .	18
c. Particules isolantes métallisées . . . . .	18
1.3.2.2 Particules à haut facteur de forme . . . . .	20
a. NTC . . . . .	20
b. Fils submicroniques . . . . .	21
1.3.3 Élaboration de composite chargé de particules . . . . .	23
1.3.4 Propriétés électriques des composites . . . . .	25
1.3.4.1 Paramètres influençant la conductivité . . . . .	25
1.3.4.2 Mécanismes de conduction . . . . .	27
1.3.4.3 Modèles analytiques . . . . .	29
1.3.5 Influence des particules sur les propriétés physiques . . . . .	30
1.3.5.1 Températures de transition . . . . .	30
1.3.5.2 Taux de cristallinité . . . . .	30

1.3.5.3	Comportement mécanique . . . . .	33
1.4	Méthodologie de travail . . . . .	35
1.5	Conclusion . . . . .	36
<b>2</b>	<b>Caractérisation de la cristallisation du PEKK et des composites à matrice PEKK</b>	<b>39</b>
2.1	État de l'art . . . . .	42
2.1.1	Taux de cristallinité . . . . .	42
2.1.2	Mécanismes de cristallisation . . . . .	43
2.1.2.1	Germination . . . . .	44
2.1.2.2	Croissance cristalline . . . . .	44
2.1.2.3	Cristallisation secondaire . . . . .	47
2.1.3	Paramètres contrôlant la cristallisation . . . . .	49
2.1.3.1	Vitesse de refroidissement . . . . .	49
2.1.3.2	Morphologie des cristallites . . . . .	50
2.1.3.3	Influence des fibres de carbone . . . . .	50
2.1.4	Influence de la cristallisation sur les propriétés mécaniques . . . . .	53
2.1.4.1	Influence du taux de cristallinité . . . . .	53
2.1.4.2	Comportement à la rupture . . . . .	56
2.1.4.3	Comportement en fluage . . . . .	57
2.1.4.4	Transcristallinité . . . . .	59
2.2	Protocoles de caractérisation de la cinétique de cristallisation . . . . .	62
2.2.1	Dispositifs expérimentaux . . . . .	62
2.2.1.1	Calorimétrie différentielle à balayage . . . . .	62
2.2.1.2	Station de thermo-microscopie . . . . .	64
2.2.1.3	Analyse thermo-gravimétrique . . . . .	68
2.2.2	Sélection de la forme du PEKK pour l'étude de la cristallisation de la matrice pure . . . . .	69
2.2.2.1	Analyse de la stabilité thermique du PEKK par DSC . . . . .	70
2.2.2.2	Définition du protocole de préparation des échantillons de microscopie dans la platine chauffante . . . . .	72
2.2.3	Caractérisation de la cinétique de cristallisation du PEKK . . . . .	74
a.	Germination . . . . .	75
b.	Croissance sphérolitique . . . . .	75
2.2.3.1	DSC . . . . .	77
a.	Double pic de fusion . . . . .	77
b.	Cristallisation isotherme . . . . .	80
c.	Cristallisation anisotherme . . . . .	81
2.2.3.2	Temps de cristallisation . . . . .	82
2.3	Cinétique de cristallisation des composites à matrice PEKK . . . . .	83
2.3.1	Cinétique de cristallisation d'un composite FC/PEKK . . . . .	83
2.3.1.1	Platine chauffante . . . . .	84
2.3.1.2	DSC . . . . .	84
a.	Cinétique de cristallisation de tapes carbone/PEKK . . . . .	84
b.	Échantillonnage . . . . .	86
c.	Influence du taux de fibres . . . . .	88

2.3.2	Cinétique de cristallisation du PEKK en présence de charges conductrices . . . . .	89
2.3.2.1	Échantillonnage . . . . .	90
2.3.2.2	Cinétique de cristallisation des nanocomposites AgNws/PEKK . . . . .	91
a.	Platine chauffante . . . . .	91
b.	DSC . . . . .	91
2.3.2.3	Influence du facteur de forme . . . . .	93
2.3.3	Cinétique de cristallisation d'un composite C/AgNws/PEKK . . . . .	96
2.3.4	Influence de la cristallisation sur les propriétés électriques d'un matériau chargé de particules . . . . .	97
2.4	Conclusion . . . . .	98
<b>3</b>	<b>Modélisation de la cinétique de cristallisation</b>	<b>101</b>
3.1	Modèles cinétiques globaux basés sur la théorie de la cristallisation . . . . .	103
3.1.1	Transformation isotherme . . . . .	104
3.1.2	Transformation anisotherme . . . . .	105
3.1.3	Cycles complexes . . . . .	106
3.1.3.1	Modèle de Nakamura . . . . .	106
3.1.3.2	Modèle de Schneider . . . . .	107
3.1.4	Modèles adaptés à la cristallisation des PAEK . . . . .	108
3.1.5	Discussion et choix du modèle . . . . .	110
3.2	Modélisation de la cinétique de cristallisation . . . . .	111
3.2.1	Stratégie de modélisation . . . . .	112
3.2.1.1	Formalisme d'Hillier . . . . .	112
3.2.1.2	Cristallisation primaire . . . . .	113
a.	Germination . . . . .	113
b.	Croissance . . . . .	114
3.2.1.3	Cristallisation secondaire . . . . .	115
3.2.2	Résultats et simulation . . . . .	116
3.2.3	Conclusion . . . . .	118
3.3	Simulation de l'évolution de la microstructure lors de la cristallisation . . . . .	119
3.3.1	Importance de la morphologie cristalline sur les propriétés . . . . .	119
3.3.2	Approches numériques discrètes de la cristallisation . . . . .	120
3.3.3	Simulation de la cristallisation par la méthode du pixel coloring . . . . .	123
3.3.4	Simulation de la cristallisation du PEKK . . . . .	123
3.3.4.1	Simulation d'un cas réel . . . . .	123
3.3.4.2	Influence de la température sur la morphologie . . . . .	125
3.3.4.3	Prise en compte de la présence de fibres . . . . .	129
3.4	Conclusion . . . . .	133
<b>4</b>	<b>Conception préliminaire de composites fonctionnalisés</b>	<b>135</b>
4.1	Caractérisation des propriétés d'un composite fonctionnalisé . . . . .	138
4.1.1	Matériaux et procédés . . . . .	138
4.1.2	Propriétés électriques . . . . .	139
4.1.2.1	Prévision et simulation des propriétés . . . . .	139
a.	Outils d'optimisation et de simulation Lamkit© . . . . .	140
4.1.2.2	Caractérisation électrique . . . . .	142

4.1.3	Propriétés mécaniques	144
4.2	Apport de la tomographie X pour la construction de modèles numériques représentatifs	154
4.2.0.1	Dispositifs	154
4.2.0.2	Paramètres impactant la qualité des résultats	155
a.	La source	155
b.	Le détecteur	156
c.	Correction du bruit et des artefacts	156
4.2.1	Résultats expérimentaux	156
4.2.2	Présentation de la méthode de construction 3D	159
4.2.2.1	Algorithme de segmentation des fibres	159
a.	Images Analysées	159
b.	Calcul du seuil d'intensité pour binariser l'image	159
c.	Détection de contour	164
d.	Détection de cercle de Hough	165
e.	Détection du rayon moyen des fibres	167
f.	Taux volumique de fibre	168
4.2.2.2	Algorithmes de correction et résultats	169
4.2.2.3	Reconstruction 3D	170
4.2.2.4	Vers un matériau numérique	170
4.2.3	Limites et améliorations	175
4.3	Exploitation de la microstructure réelle d'un composite	176
4.3.1	Simulation des propriétés mécaniques élastiques	181
4.3.2	Simulation de la cristallisation dans un composite	182
4.4	Approche micro-mécanique d'un composite	186
4.4.1	Caractérisation de la microstructure par nano-indentation	186
4.4.1.1	Dispositif expérimental	186
4.4.1.2	Résultats	187
4.4.2	Méthode d'homogénéisation	189
4.5	Vers le stratifié	193
4.6	Conclusion	198
<b>Conclusion et Perspectives</b>		<b>201</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>206</b>
<b>Annexes</b>		<b>219</b>
<b>A</b>	<b>Annexe 1</b>	<b>221</b>
A.1	Procédés d'élaboration des fils submicroniques et des composites chargés	221
A.1.1	Élaboration de fils submicronique	221
A.1.2	Élaboration de composite chargé de particules	222
A.2	Modèles analytiques de prévision des propriétés électriques	224
A.2.1	Modèle de Mott : VRH	224
A.2.2	Modèle d'Effros et Shklovskii : HNN	225
A.2.3	Modèle de Sheng	225
A.2.4	Modèle de Feng	226

<b>B Cristallisation</b>	<b>229</b>
B.1 Propriétés et cristallisation . . . . .	229
a. Résistance chimique . . . . .	229
b. Propriétés radiatives . . . . .	230
c. Propriétés optiques . . . . .	231
B.2 Mise en œuvre de film de PEKK sous presse pour l'observation sous platine chauffante . . . . .	232
B.3 Influence de la cristallisation sur les propriétés électriques d'un matériau chargé de particules . . . . .	233
<b>C Apport de l'imagerie</b>	<b>237</b>
C.1 Outil d'optimisation Lamkit . . . . .	237
C.2 Algorithme de corrections pour le Digital Based Model . . . . .	238
C.2.1 Détection des fibres aberrantes . . . . .	238
C.2.2 Correction des intersections entre cercles . . . . .	242
C.3 Procédure VER . . . . .	247



---

# Table des figures

---

1.1	Comparaison des performances thermomécaniques des polymères © Giraud-Guyard . . . . .	8
1.2	Composition de l'Airbus A350 ©Airbus . . . . .	9
1.3	Morphologie des différentes phases d'un polymère observée au microscope optique munie d'une platine chauffante Linkam . . . . .	10
1.4	Structure du PEKK . . . . .	11
1.5	Évolution des températures de fusion et de transition vitreuse en fonction du ratio Éther/Cétone ©Arkema . . . . .	11
1.6	Données techniques du PEKK 7003 ©Arkema . . . . .	12
1.7	Pilote d'imprégnation semi-industriel de l'IRT . . . . .	13
1.8	Bobine de pré-imprégné produit sur la ligne d'imprégnation de l'IRT . . . . .	13
1.9	Pilote d'ensimage . . . . .	14
1.10	Percolation de site sur un réseau carré [Stauffer et Aharony, 1991] . . . . .	16
1.11	Percolation électrique d'un composite en fonction du taux de charges [Boyer, 2013a] . . . . .	17
1.12	Vue en coupe d'une particule de noir de carbone [Hassar, 2013] . . . . .	17
1.13	Observation MEB d'un composite chargé de particules de polyamide (PA) argentées [Agoudjil <i>et al.</i> , 2007] . . . . .	19
1.14	Conductivité électrique des composites COMP2, 3 et 4 [Agoudjil <i>et al.</i> , 2007] . . . . .	20
1.15	a) Représentation d'une molécule de fullerène - b) Enroulement d'une feuille de graphène [Hassar, 2013] . . . . .	21
1.16	Images MEB de fils submicroniques de nickel [Lonjon, 2010] . . . . .	22
1.17	Nanofils d'argent observés au MEB pour deux grossissements différents [Cortes <i>et al.</i> , 2014] . . . . .	23
1.18	Images au MEB du voile de nylon après le dépôt en surface d'AgNWs, en insert une seule fibre de nylon, dont la surface est densément recouverte par d'AgNW [Guo <i>et al.</i> , 2014] . . . . .	24
1.19	Images MEB d'une coupe transverse de stratifié avec des voiles chargés d'AgNWs positionnés périodiquement [Guo <i>et al.</i> , 2014] . . . . .	24
1.20	Évolution de la conductivité en fonction du taux de d'AgNWs pour un composite fibre de carbone/PEKK/AgNWs [Cortes <i>et al.</i> , 2014] . . . . .	25
1.21	Courbe de percolation pour différents types de charges [Li et Chung, 1991] . . . . .	26
1.22	Structure en bande dans un métal, un semi-conducteur et un isolant [Van Durmen, 2014] . . . . .	27
1.23	Processus de saut à distance variable et au plus proche voisin [Van Durmen, 2014] . . . . .	29
1.24	Évolution des températures de fusion et de cristallisation avec la fraction volumique de fils submicroniques de cobalt [Nguyen, 2014] . . . . .	30

1.25	Taux de cristallinité des nanocomposites chargés de fils submicroniques d'or en fonction de la fraction volumique [Lonjon, 2010] . . . . .	31
1.26	Dépendance du taux de cristallinité avec la fraction volumique d'or pour différentes géométries [Lonjon, 2010] . . . . .	31
1.27	Évolution du taux de cristallinité en fonction du taux volumique de charge pour un composite PEKK/AgNWs [Cortes <i>et al.</i> , 2014] . . . . .	32
1.28	Évolution du taux de cristallinité en fonction du taux volumique de NTC pour un composite PA11/NTC [Carponcin <i>et al.</i> , 2012] . . . . .	32
1.29	Courbe contrainte/déformation des composites P(VDF-TrFE)/ fils submicroniques de nickel [Lonjon, 2010] . . . . .	33
1.30	Variation du module mécanique E en fonction de la fraction volumique de nanofils de nickel [Lonjon, 2010] . . . . .	34
1.31	Évolution du module mécanique G' du PEKK/AgNWs en fonction de la température pour différents taux de chargement. L'insert montre la variation de $G'_{PEKK/Ag}/G'_{PEKK}$ [Cortes <i>et al.</i> , 2014] . . . . .	34
1.32	Stratégie de caractérisation de la cinétique de cristallisation . . . . .	36
2.1	Schématisation de l'influence de la température sur l'enthalpie libre des phases amorphes et du cristal définissant la température d'équilibre thermodynamique $Tm_0$ , la température de fusion $Tm$ et le degré de surfusion $\Delta T$ [Zinet, 2010] . . . . .	43
2.2	Germination primaire, secondaire et tertiaire [Zinet, 2010] . . . . .	45
2.3	Sphérolites du poly (triméthylène téréphthalate) (à gauche) et de poly (acide lactique) stéréocomplexe (à droite) visualisées en microscopie optique en transmission et en lumière polarisée [Ivanov et Rosenthal, 2017] . . . . .	45
2.4	Micrographies optiques de la croissance des sphérolites du PEKK . . . . .	46
2.5	Régime de croissance d'une lamelle cristalline [Zinet, 2010] . . . . .	46
2.6	Différents régimes de croissance cristalline selon Hoffman [Hoffman et Weeks, 1962] . . . . .	47
2.7	Évolution de la croissance cristalline en fonction de la température [Zinet, 2010] . . . . .	47
2.8	Structure lamellaire [Brahmia, 2007] . . . . .	48
2.9	Schématisation de la cristallisation secondaire de zones inter-sphérolitique [Bessard <i>et al.</i> , 2011] . . . . .	49
2.10	Évolution de la cinétique de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement [Brahmia, 2007] . . . . .	50
2.11	Morphologie des sphérolites sous l'effet d'un gradient thermique [Lovinger et Gryte, 1976] . . . . .	51
2.12	Sphérolites sous l'effet de l'écoulement [Brahmia, 2007] . . . . .	51
2.13	Cristallisation sous très haute pression et sous déformation [Zinet, 2010] . . . . .	51
2.14	Influence de la présence de fibres sur la cristallisation [Gao et Kim, 2000] . . . . .	52
2.15	Evolution du taux de cristallinité massique en fonction de la fraction massique de fibres de carbone [Bessard, 2012] . . . . .	52
2.16	Influence du taux de cristallinité et de la masse molaire sur les propriétés physiques du polyéthylène [Cowie, 1991] . . . . .	53
2.17	Courbes contraintes/déformations pour du PEEK à différents taux de cristallinité [Seferis, 1986] . . . . .	54

2.18	Évolution du comportement en traction et cisaillement du PEEK 150P en fonction du taux de cristallinité [Talbott <i>et al.</i> , 1987] . . . . .	55
2.19	Effets de la cristallinité sur les propriétés en traction du polypropylène : (a) limite élastique et (b) résistance à la traction [Zhang <i>et al.</i> , 2011] . . . . .	55
2.20	Influence de l'ajout d'agents nucléants sur les courbes de contrainte/déformation de deux polymères : (a) iPS sans (1) et avec (2) 2% d'indigo, (b) iPP sans (1) et avec 1% d'indigo [Schultz, 1983] . . . . .	56
2.21	Limite d'élasticité en fonction du rayon des sphérolites de l'iPP pour deux vitesses de déformation d'après Way <i>et al.</i> [Way <i>et al.</i> , 1974] . . . . .	58
2.22	Influence de la taille des sphérolites de l'iPP sur la nature de la courbe contrainte/déformation d'après Way <i>et al.</i> [Way <i>et al.</i> , 1974] . . . . .	58
2.23	Micrographie montrant (a) la cristallisation isotherme d'un composite polypropylène isotactique/fibre de lin et (b) la phase transcrystalline dans une fibre de carbone haut module renforcée de nylon 66 [Godara, 2007] . . . . .	60
2.24	Évolution de la morphologie cristalline du PCBT pour différentes températures de cristallisation observée au microscope optique équipé d'une platine Linkam THMS 600 : (a) 185 ° C, (b) 195 ° C, (c) 210 ° C [Yu <i>et al.</i> , 2012] . . . . .	60
2.25	Mécanismes de rupture inter-laminaire par cisaillement pour un composite fibre de carbone/PEEK refroidit à (a) 1 ° C/min et (b) 2000 ° C/min [Gao et Kim, 2002] . . . . .	61
2.26	Système d'analyse calorimétrique différentielle (ICA Albi) . . . . .	63
2.27	Différentes rampes prévues pour caractériser la cinétique de cristallisation du PEKK . . . . .	64
2.28	Évolution du flux de chaleur du PEEK pour une transformation isotherme [Tardif <i>et al.</i> , 2014] . . . . .	64
2.29	Platine chauffante Linkam THMS 600 . . . . .	65
2.30	microscope optique Huvitz HRM 300 . . . . .	65
2.31	Préparation d'échantillon avec bague en acier . . . . .	66
2.32	Analyse du nombre de germes dans une micrographie (à gauche image originale, à droite image analysée) . . . . .	66
2.33	Diagramme d'évolution du diamètre des sphérolites en fonction du temps pour un palier isotherme . . . . .	67
2.34	Traitements d'image effectués pour caractériser l'avancée de la cristallisation du PEKK observée sous microscope . . . . .	67
2.35	Cinétique de cristallisation du PEKK caractérisée par traitement d'image . . . . .	68
2.36	Sensibilité de la cinétique de cristallisation au seuil de binarisation . . . . .	68
2.37	Analyseur thermogravimétrique NETZSCH TG 209 F3 Tarsus . . . . .	69
2.38	Courbe de perte de masse d'un film de PEKK chargé d'AgNws . . . . .	70
2.39	Influence des cycles thermiques sur le pic de fusion de la poudre de PEKK . . . . .	71
2.40	Influence des cycles thermiques sur le pic de fusion des flakes de PEKK . . . . .	72
2.41	Influence des cycles thermiques sur le pic de fusion du film PEKK . . . . .	73
2.42	Visualisation de la morphologie cristalline du PEKK sous microscope optique en fonction de la forme initiale des échantillons de PEKK : (a) poudre ; (b) film . . . . .	74
2.43	Cristallisation de la poudre de PEKK pour un refroidissement à 20 ° /min . . . . .	74
2.44	Poudre de PEKK placée entre deux lamelles en verre . . . . .	75

2.45	Croissance sphérolitique du PEKK. Mesures réalisées sous platine chauffante sur des films de faible épaisseur . . . . .	76
2.46	Observation de la morphologie cristalline du PEKK . . . . .	77
2.47	Influence de la température sur le taux de germination en conditions isothermes. Image brute en haut et image après traitement par imageJ . . . . .	78
2.48	Évolution du taux de germination en fonction de la température du palier isotherme . . . . .	78
2.49	Diagramme de Voronoï 2D pour 10 (à gauche) et 50 germes (à droite) . . . . .	79
2.50	Évolution de la vitesse de croissance cristalline en fonction de la température . . . . .	79
2.51	Enthalpie de fusion du PEKK pour différents paliers isothermes . . . . .	80
2.52	Enthalpie de fusion du PEKK pour différents paliers isothermes . . . . .	80
2.53	Cinétique de cristallisation du PEKK pour différents paliers isothermes . . . . .	81
2.54	Cinétique de cristallisation du PEKK pour différentes vitesses de refroidissement : à gauche cristallinité relative ; à droite cristallinité absolue . . . . .	82
2.55	Thermogramme DSC du PEKK obtenus à 20 °C/min après un refroidissement à différentes vitesses . . . . .	83
2.56	Comparaison des temps de cristallisation du PEKK 7003 obtenus en DSC et sous platine en fonction de la température du palier . . . . .	83
2.57	Observation de la phase transcrystalline dans des échantillons PEKK/FC pour des paliers isothermes et anisothermes . . . . .	85
2.58	Coupe transverse d'un pré-imprégné unidirectionnel (55% vol) . . . . .	85
2.59	Cinétique de cristallisation de deux échantillons d'UD FC/PEKK . . . . .	86
2.60	Échantillon fibres de carbone/PEKK mis en œuvre sous presse avec un taux de fibre contrôlé . . . . .	87
2.61	Comparaison des cinétiques de cristallisation des différentes méthodes en fonction du taux massique de fibres pour un palier isotherme à 290°C . . . . .	87
2.62	Cinétique de cristallisation en fonction du taux massique de fibres . . . . .	88
2.63	Cinétique de cristallisation en fonction du taux massique de fibres . . . . .	89
2.64	Évolution du taux de cristallinité en fonction du taux massique de fibres . . . . .	89
2.65	Solution de PEKK chargée de particule et pulvérisateur utilisé . . . . .	90
2.66	Etapes de préparation d'un film de PEKK chargé de fils submicroniques . . . . .	90
2.67	AgNws observés au MEB . . . . .	91
2.68	Morphologie de la croissance cristalline d'une matrice PEKK en présence d'AgNws observée en microscopie optique lors d'une cristallisation à 1°C/min . . . . .	92
2.69	Germination à partir des agglomérats d'AgNws . . . . .	93
2.70	Échantillons PEKK/AgNws avec différents taux volumiques . . . . .	93
2.71	Cinétique de cristallisation du PEKK/AgNws pour différents taux de charges . . . . .	94
2.72	Évolution du taux de cristallinité en fonction du taux volumique d'AgNws . . . . .	94
2.73	Flakes en verre recouverts d'argent . . . . .	95
2.74	Observation de la phase transcrystalline à l'interface fibre/flakes d'argent . . . . .	95
2.75	Germination à partir des flakes d'argent . . . . .	95
2.76	Échantillons PEKK/flakes d'argent avec différents taux volumiques . . . . .	96
2.77	Influence du facteur de forme sur la cinétique de cristallisation . . . . .	96
2.78	Coupe transverse d'un UD fonctionnalisé C/AgNws/PEKK . . . . .	97
2.79	Comparaison des cinétiques de cristallisation de composites chargés avec la matrice chargée . . . . .	98

3.1	Détermination des paramètres d'Avrami pour une transformation isotherme du PEEK [Cebe et Hong, 1986] ■ : 164°C, ○ : 312°C, □ : 315°C . . . . .	105
3.2	Cristallisation isotherme d'après Velisaris et al. [Velisaris et Seferis, 1986] . . . . .	109
3.3	Double logarithme en fonction de $\log(t)$ pour ▲ 270 °C, ♦ 275 °C, ■ 280 °C, ▶ 285 °C, • 290 °C et en trait plein le modèle d'Avrami pour $n = 3$ . . . . .	112
3.4	Densité de germes en fonction du degré de surfusion d'un Polypropylène isotactique (iPP) [Koscher et Fulchiron, 2002] . . . . .	113
3.5	Modélisation de l'évolution de taux de germination en fonction de la température du palier isotherme . . . . .	114
3.6	Comparaison modèle/données expérimentales pour la vitesse de croissance cristalline . . . . .	115
3.7	Evolution du paramètre $K_1$ en fonction de la température . . . . .	116
3.8	Comparaison modèle/données expérimentales pour la vitesse de croissance cristalline . . . . .	117
3.9	Comparaison des cinétiques de cristallisation expérimentales et modélisées pour un palier isotherme à 270 °C . . . . .	117
3.10	Comparaison modèle/données expérimentales pour la vitesse de croissance cristalline . . . . .	118
3.11	Evolution de $w_1$ et $K_2$ en fonction de la température . . . . .	118
3.12	Rôle de la taille des sphérolites dans le développement de phases intersphérolitiques [Schultz, 1983] . . . . .	120
3.13	Diminution du nombre de germination en fonction de la concentration de benzoate de sodium pour un iPP [Schultz, 1983] . . . . .	121
3.14	Simulation de la croissance des sphérolites pour différentes températures de cristallisation (Tc) isotherme, en utilisant différentes valeurs expérimentales du taux de germination. Les différents niveaux de gris représentent différents sphérolites. a) Tc = 401K, b) Tc = 403K, c) Tc = 405K, d) Tc = 407K, e) Tc = 411K, f) Tc = 413K [Godara, 2007] . . . . .	122
3.15	Évolution de la microstructure des sphérolites en fonction de l'épaisseur pour différentes vitesses de dépôse de tapes AS4/APC2 [Guan et Pitchumani, 2004a] . . . . .	122
3.16	Comparaison entre simulation pixel coloring et observation microscopique . . . . .	125
3.17	Comparaison entre les données expérimentales issues de la microscopie et la simulation pixel coloring . . . . .	126
3.18	Simulation pixel coloring pour un palier isotherme à 290 °C . . . . .	126
3.19	Simulation pixel coloring pour un palier isotherme à 280 °C . . . . .	127
3.20	Simulation pixel coloring pour un palier isotherme à 270 °C . . . . .	127
3.21	Comparaison entre le modèle d'Hillier, le pixel coloring et les données expérimentales caractérisé par microscopie . . . . .	128
3.22	Simulation pixel coloring 3D dans un film de polymère . . . . .	128
3.23	Simulation de la cristallisation en présence de fibres avec prise en compte de leur rôle de surface de germination . . . . .	129
3.24	Simulation de la cristallisation en présence de fibres sans prise en compte de la germination à la surface des fibres . . . . .	129
3.25	Comparaison de la cinétique de cristallisation avec et sans formation de phase transcrystalline . . . . .	130

3.26 Comparaison de la cinétique de cristallisation avec et sans formation de phase transcritalline en fonction du volume du domaine de cristallisation . . . . .	131
3.27 Cristallisation d'un volume contenant : à gauche de la matrice, à droite deux fibres de carbone . . . . .	131
3.28 Simulation pixel coloring 3D de la cristallisation d'un film de polymère en présence de deux fibres de carbones sans prise en compte de la germination à la surface des fibres . . . . .	131
3.29 Simulation pixel coloring 3D de la cristallisation d'un film de polymère en présence de deux fibres de carbones avec prise en compte de la germination sur toute la surface des fibres . . . . .	132
3.30 Simulation pixel coloring 3D de la cristallisation d'un film de polymère en présence de deux fibres de carbones avec prise en compte de la germination sur les mêmes zones identifiées expérimentalement par micrographie . . . . .	132
3.30 Comparaison des cinétiques de cristallisations simulées et les données expérimentales . . . . .	133
4.1 Exemple d'un cycle de consolidation des plaques étudiées . . . . .	139
4.2 Micrographies optiques d'une plaque non chargée avec un empilement de $\pm 45^\circ$ . . . . .	139
4.3 Micrographies : à gauche issu du MEB, à droite issu d'un microscope optique pour un composite chargé à 1,3%vol d'AgNWs . . . . .	140
4.4 Micrographies : à gauche issu du MEB, à droite issu d'un microscope optique pour un composite chargé à 3,7%vol d'AgNWs . . . . .	140
4.5 Cartographie C-Scan d'une plaque de composite non-chargé . . . . .	141
4.6 Cartographie C-Scan d'une plaque de composite chargé de 1,3% vol d'AgNWs	141
4.7 Cartographie C-Scan d'une plaque de composite chargé de 3,7% vol d'AgNWs	142
4.8 Influence du facteur de forme sur la conductivité électrique . . . . .	143
4.9 Influence des propriétés des charges sur le comportement électrique du composite obtenue via Lamkit . . . . .	144
4.10 Résistomat à gauche et banc de mesure à droite pour la caractérisation de la conductivité électrique transverse . . . . .	144
4.11 Échantillon ayant subi un traitement de surface pour la mesure de la conductivité électrique . . . . .	145
4.12 Évolution de la conductivité électrique en fonction du taux de charges pour trois échantillons composites chargés et non chargés d'AgNWs . . . . .	145
4.13 Module de cisaillement en fonction du taux d'AgNWs caractérisé par des essais de traction sur $\pm 45^\circ$ . . . . .	146
4.14 Banc de traction et de stéréo corrélation . . . . .	146
4.15 Force appliquée durant les cycles de charges-décharges en fonction du temps	147
4.16 Champ de déplacement pour deux chargements différents . . . . .	147
4.17 Champ de déformation longitudinale mesuré par stéréo CIN . . . . .	148
4.18 Position des éprouvettes sur la plaque d'origine observée en C-SCAN . . . . .	148
4.19 Position de la jauge et de l'extensomètre virtuels sur l'éprouvette . . . . .	149
4.20 Comparaison des déformations obtenues en fonction de l'effort pour les jauge et extensomètre optique obtenues par stéréo CIN et les jauge classiques . . . . .	150
4.21 Évolution du champ de déformation lors de l'essai . . . . .	150

4.22 Zone de l'éprouvette de traction $\pm 45$ caractérisée par tomographie X . . . . .	151
4.23 Micro-tomographie suivant le plan YZ de l'éprouvette de traction $\pm 45$ analysée . . . . .	151
4.24 Caractérisation par tomographie à rayon X de la zone de l'éprouvette de traction $\pm 45$ . . . . .	152
4.25 Micrographie optique d'un stratifié composite . . . . .	153
4.26 Tomographie à rayon X d'un échantillon composite à matrice PEKK . . . . .	157
4.27 Tranche 2D reconstruite, suivant plusieurs plans, d'un composite à matrice PEKK pour une résolution de $0.343 \mu/\text{voxel}$ . . . . .	157
4.28 Tranche 2D reconstruite d'un composite à matrice PEKK pour une résolution de $1.2 \mu/\text{voxel}$ . . . . .	158
4.29 Reconstruction 3D d'un échantillon F/PEKK : à gauche pour une résolution de $0.343 \mu/\text{voxel}$ et à droite une résolution de $1.2 \mu/\text{voxel}$ . . . . .	158
4.30 Images analysées . . . . .	160
4.31 Principe de la procédure d'extraction de contours . . . . .	161
4.32 Conversion de l'image 1 RGB en niveau de gris . . . . .	161
4.33 Distribution fréquentielle de l'intensité des pixels de deux microographies différentes. . . . .	162
4.34 Définition d'une ROI . . . . .	162
4.35 Comparaison des histogrammes de l'image 1 avec et sans ROI . . . . .	163
4.36 Influence du seuil d'intensité sur la binarisation de l'image 1 . . . . .	163
4.37 Influence du contraste sur la binarisation de l'image 3 . . . . .	164
4.38 Influence du contraste sur la binarisation de l'image 4 . . . . .	164
4.39 Influence des paramètres de Canny sur la détection de contour de l'image 4	166
4.40 Détection de cercle avec $\text{MinDist} = 2 * \text{Radius}$ pour l'image 4 . . . . .	167
4.41 Résultats de la détection de cercles avec l'algorithme de Hough . . . . .	168
4.42 Résultats de la détection de cercles avec l'algorithme de Hough . . . . .	169
4.43 Détection des fibres en utilisant l'algorithme DIBM . . . . .	171
4.44 DIBM : à gauche algorithme de détection appliqué à une tomographie ; à droite projection en Z de la trajectoire des fibres. . . . .	172
4.45 Coordonnées brutes des fibres identifiées via l'algorithme de segmentation .	172
4.46 Identification de la trajectoire d'une fibre à partir du nuage de points issu de la segmentation . . . . .	173
4.47 Étapes de la génération d'un modèle CAO sur SolidWoks . . . . .	173
4.48 CAO obtenue sur SolidWorks issu de la procédure de reconstruction 3D .	174
4.49 Génération de trois VER aléatoires . . . . .	174
4.50 Tomographie d'un échantillon chargé à 3,7% vol d'AgNWs . . . . .	176
4.51 Reconstruction 3D d'un stratifié chargé de 5% vol d'AgNWs : à gauche à partir d'images brutes et à droite à partir d'images binarisées . . . . .	176
4.52 Différentes ROI sélectionnées . . . . .	178
4.53 Exemple d'une image analysée et la binarisation associée . . . . .	179
4.54 Evolution du taux volumique de fibres en fonction du volume de la ROI par tirage aléatoire . . . . .	180
4.55 Evolution du taux de fibres en fonction du volume en pixel pour les méthodes des dichotomies suivant X, Y, Z et dichotomie circulaire . . . . .	180
4.56 Image synthétique générée avec une répartition régulière avec un taux volumique de 57% . . . . .	180

4.57	Différents échantillons analysés	181
4.58	Déformation homogène en cisaillement pour un VER sélectionné	182
4.59	VER sélectionnées avec des morphologies différentes : VER 1 à gauche et 2 à droite	182
4.60	Contrainte de von Mises dans le VER 1	183
4.61	Simulation pixel coloring 2D de la cristallisation dans un VER identifié par tomographie X	184
4.62	Simulation pixel coloring 3D dans une géométrie réelle pour un isotherme à 290 ° C	185
4.63	Microstructure finale obtenue pour un cycle à 290 ° C	185
4.64	A gauche, le nanoindenteur CSM ; à droite un exemple d'indent sur un film de PEKK	187
4.65	Influence de la vitesse de refroidissement sur le comportement mécanique du PEKK en nano-indentation	188
4.66	Influence de la taille des sphérolites sur le module d'Young	188
4.67	Nanoindentation sur un pré-imprégné fibre de carbone/PEKK quasi-amorphe	189
4.68	Indents sur une zone d'un pré-imprégné fibre de carbone/PEKK quasi-amorphe	190
4.69	Cartographie : du module à gauche ; de la dureté à droite issu des essais de nano-indentations	190
4.70	Comparaison de l'évolution du module d'indentation en fonction du taux de cristallinité pour des modèles d'homogénéisation et les données expérimentales	191
4.71	Indents sur des sphérolites pour un échantillon cristallisé à 320 °	191
4.72	Module d'Young en fonction de la position de l'indent deux échantillons cristallisés à 260 et 320 ° C	192
4.73	Différents VER utilisés avec différentes distributions de sphérolites [Uchida <i>et al.</i> , 2010]	192
4.74	Contrainte équivalente en traction pour les différentes distributions de sphérolites [Uchida <i>et al.</i> , 2010]	193
4.75	Reconstruction 3D de deux plis à 0/90° d'un composite fibre de carbone/PEKK	194
4.76	Micrographie d'un stratifié $\pm 45^\circ$ et les template de fibres sélectionnés	194
4.77	A gauche, résultat de l'algorithme "template matching" et à droite, l'image en niveau de gris	195
4.78	Résultats du template matching en niveau de gris et binarisation des images pour les trois templates sélectionnés	196
4.79	A gauche, résultat de la combinaison des 3 images binarisées et à droite, l'identification des fibres sur l'image	196
4.80	Reconstruction 3D de tomographies d'échantillons stratifiés	197
A.1	Électrodéposition d'un métal dans une membrane en alumine [Nguyen, 2014]	221
A.2	Observations réalisées par MEB de la porosité et du diamètre des pores de membranes [Lonjon, 2010]	222
A.3	Principales voies d'obtention de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques [Vitoux, 2011]	223
A.4	Elaboration de composite P(VDF-TrFE)/nanofils par voie solvant [Nguyen, 2014]	223

A.5	Image MEB d'un composite à matrice PEEK chargé de nanofils d'argent à 0.8 et 3 %vol [Cortes <i>et al.</i> , 2014] . . . . .	224
B.1	Stéréoisomères du polypropylène [Koscher et Fulchiron, 2002] . . . . .	229
B.2	Observation sous microscope optique en lumière polarisée de la cristallisation de l'iPP [Hakoume et Rousseau, 2015] . . . . .	231
B.3	Vue d'ensemble de la presse . . . . .	232
B.4	Évolution de la température des plateaux en fonction du temps . . . . .	233
B.5	Coupe transverse d'un échantillon utilisé sous platine chauffante composé d'un film de PEKK (au dessus) déposé sur une lamelle en verre (en dessous) . . . . .	233
B.6	Conductivité électrique en fonction du taux volumique de CNF [Sengupta <i>et al.</i> , 2007] . . . . .	234
B.7	Vérification de la position des charges suite à plusieurs cycles de cristallisation sur un échantillon AgNWs/PEKK chargé à 0.4% vol . . . . .	235
B.8	Influence de la cristallisation d'un polymère chargé à 0.2% vol sur la dispersion d'AgNWs . . . . .	236
C.1	Détection de fibres en fonction du paramètres $P_2$ en supprimant les fibres aberrantes pour l'image 4 . . . . .	239
C.2	Détection de fibres aberrantes entre des fibres réelles . . . . .	239
C.3	ROI à l'intérieur de chaque fibre . . . . .	240
C.4	Correction des fibres aberrantes sur l'image 4 . . . . .	241
C.5	Fibres aberrantes non-détectées à cause des défauts de l'image 3 . . . . .	241
C.6	Détection de fibres aberrantes en fonction du critère de détection (image 3) . . . . .	242
C.7	Détection des fibres aberrantes sur l'image 1 . . . . .	243
C.8	Correction des intersections entre cercles . . . . .	245
C.9	Géométrie obtenue après déplacement des fibres . . . . .	246
C.10	Correction des intersections entre cercles (ROI image 4) . . . . .	246



---

# Notations

---

## Acronymes

AgNws	Fils submicroniques d'argent
DWNT	Double-Walled Carbon Nanotubes
<i>EF</i> ( <i>FE</i> )	Éléments Finis ( <i>Finite Element</i> )
EVA	Éthylène-acétate de vinyle
FC	fibres de carbone
HDPE	Polyéthylène haute densité
I	Isophthaloyle
MWNT	Multi Wall Carbon Nanotubes
NTC	Nanotube de carbone
PAEK	Poly-Aryl-Ether-Cétones
PEEK	Poly-Éther-Éther-Cétone
PEKK	Poly-Éther-Cétone-Cétone
PP	Poly-Propylène
P(VDF-TrFE)	Poly(Fluorure de Vinylidène-Trifluoroéthylène)
QMT	Quantum Mechanical Tunneling
SSD	Spectroscopie diélectrique dynamique
SWNT	Single Wall Carbon Nanotubes
T	Téréphthaloyle
TD	Thermodurcissable
TP	Thermoplastique
VER	Volume élémentaire représentatif

## Notations Mathématiques

<b>K</b>	matrice de rigidité
$\sigma$	Conductivité électrique



---

# Introduction générale

---

Les matériaux composites à matrice organique renforcés de fibres longues suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés mécaniques spécifiques et leur excellente résistance chimiques. De plus, la grande diversité des procédés de mise en œuvre associée à de nombreuses possibilités en termes de géométrie et d'intégration de fonction permettent d'envisager différentes applications [Lopes *et al.*, 2014]. Ces matériaux s'imposent ainsi dans de nombreux secteurs industriels dont l'aéronautique et le spatial [Berreur et De Maillard, 2002]. Les stratifiés Carbone/Epoxy sont dorénavant utilisés de manière massive pour réaliser des structures primaires sur les aéronefs modernes (empennages, caisson central de voilure de l'A380, fuselages et ailes des B787 et A350, par exemple).

Les composites à fibres longues et à matrice thermoplastique sont depuis longtemps très étudiés [Chang et Lees, 1988], car ils affichent, en plus des performances citées précédemment des propriétés intéressantes en termes de recyclabilité [Schinner *et al.*, 1996], de mise en œuvre (matrices ou pré-imprégnés simples à stocker et sans durée de péremption, temps de cycles réduits, consolidation in situ et robotisation [Schledjewski, 2009], soudure possible [Nicodeau, 2005 ; Yousefpour *et al.*, 2004]) et de tenue aux chocs. Pour l'heure, la matrice de référence dans le domaine aéronautique est le PEEK (polyéther-éther-cétone). Ce polymère reste toutefois cher, et sa température d'élaboration est très élevée. D'autres matrices thermoplastiques hautes performances, telles que le PEKK (Poly-Ether-Cétone-Cétone), matrice qui n'a pas suscité un fort intérêt scientifique depuis les années 90, sont à nouveau considérées comme des alternatives crédibles. Ce polymère permettrait en effet de réduire significativement les coûts de fabrication et les températures de mise-en-œuvre (près de 40 °C de moins que le PEEK pour le PEKK 60/40). Néanmoins, la bibliographie liée à ce type de matériau est peu abondante. En outre, entre la matière première et la pièce finale, la matrice thermoplastique subit plusieurs cycles de traitement à haute température tel que l'imprégnation, la consolidation ou encore les procédés de fromage et d'assemblage, au cours desquelles sa cristallisation évolue sans cesse. Cela est particulièrement vrai pour le PEKK, qui est proposé sous différents grades aux comportements cristallins différents. La possibilité de varier les propriétés physiques du PEKK en jouant sur sa formulation chimique est très avantageuse, mais les difficultés liées au contrôle de la cristallisation en font un inconvénient pour l'application visée. En effet, pour les composites thermoplastiques, le taux de cristallinité et la morphologie cristalline ont un impact avéré sur les propriétés physiques et mécaniques finales du composite. Or ces deux paramètres dépendent non seulement des conditions de mise-en-œuvre mais également des constituants du composite. Afin d'optimiser le procédé de mise en œuvre ainsi que de contrôler les propriétés et les performances du matériau final, il est nécessaire de pouvoir prédire l'évolution de la microstructure du matériau le long des différents cycles thermiques. L'une des premières motivations de cette thèse était donc de mieux comprendre la cristallisation d'un PEKK et de proposer une modélisation adaptée.

Par ailleurs, les composites actuellement utilisés dans l'industrie aérospatiale possèdent de très faibles niveaux de conductivité électrique (près de  $10^9$  fois moins importante que celle d'un alliage d'aluminium) du fait du caractère isolant de la matrice polymère. Dans l'optique d'assurer sans risque l'écoulement des charges électrostatiques (foudre, frottement de l'air, étincelage...), plusieurs approches peuvent être envisagées [Rupke, 2002 ; Gagné et Therriault, 2014 ; Katunin *et al.*, 2016] : les revêtements conducteurs (peintures ou sprays), l'imprégnation de grillages ou de feuilles métalliques ainsi que des solutions basées sur la dispersion dans la résine de charges conductrices (métalliques, nanotubes de carbone, ICPs, etc.). Les solutions basées sur l'introduction de grillages/feuilles conducteurs ont fait leur preuve et ont même donné lieu à des produits commerciaux (Astroseal Products, Toray, Hexcel, Dexmet, Alcore, ECC GmbH & Co. KG, etc.). Le concept peut être poussé jusqu'à intégrer un "tissu conducteur" à un pli. Des produits Inter Woven Wire Fabrics intégrés à des plis et adaptés à la production d'aérostructures en stratifiés carbone époxy sont ainsi distribués par différents fabricants. Ils ont notamment été intégrés dans les fuselages des B787. Même si elle est effective, ce type de solution complexifie la fabrication, et augmente significativement la masse des aérostructures (pour un grillage de bronze, l'ajout de masse va de  $80\text{g/m}^2$  à  $200\text{ g/m}^2$ ). Bien que non transférée au stade industriel à ce jour, l'intégration de charges conductrices dans une matrice haute performance est très prometteuse. L'amélioration de la conductivité liée à l'ajout de nanotubes de Carbone a par exemple été largement étudiée [Allaoui *et al.*, 2002 ; Bauhofer et Kovacs, 2009 ; El Sawi, 2010 ; Boyer, 2013b]. Le passage de la preuve de concept au démonstrateur industriel reste toutefois un défi (coûts, approvisionnement des charges, imprégnation des semi-produits, maîtrise de la répartition des charges, etc.). De plus, il convient d'étudier l'effet de la fabrication sur la position des charges, mais également d'évaluer l'effet des charges sur l'ensemble des propriétés finales (pas seulement électrique) du composite stratifié. Une autre motivation initiale du travail était d'étudier une fonctionnalisation d'un C/PEKK basée sur l'utilisation de fils sub microniques d'argent, et d'évaluer, en particulier, son impact sur sa cristallisation. .

Ce travail de thèse s'effectue dans le cadre du projet COMPINNOVTP à l'Institut de Recherche Technologique Saint Exupéry en collaboration avec l'Institut Clément Ader et Airbus SAS CR&T. Ce projet vise à développer des matériaux composites à matrice thermoplastique multifonctionnels et compétitifs par rapport à la technologie composite actuelle, offrant ainsi aux industriels une technologie différenciante pour les futurs produits. L'IRT Saint Exupéry est engagé dans un programme de recherche et de développement de pré-imprégnés thermoplastiques multifonctionnels hautes performances. Pour supporter ces activités, une plateforme technologique dédiée à l'élaboration de semi-produits thermoplastiques a été mise en place. Les pré-imprégnés thermoplastiques multifonctionnels sont élaborés sur une ligne d'imprégnation semi-industrielle par voie suspension aqueuse. Ce moyen modulaire et évolutif permet d'élaborer différentes architectures de nappes tout en contrôlant l'ensemble des paramètres clés du procédé d'imprégnation (déroulage et assemblage des mèches, imprégnation, fusion et compactage). Cette étape est stratégique car la production de pièces structurales aéronautiques à partir de composites thermoplastiques tels que le PEEK et le PEKK est majoritairement basée sur l'utilisation de semi-produit se présentant sous la forme d'unidirectionnels imprégnés, soit sous la forme de tape, soit sous la forme de tow-preg. Or, à l'heure actuelle, peu de fournisseurs de semi-produit de qualité aéronautique existent au niveau mondial. Ceci constitue un frein

au développement de nouvelles solutions matériaux, notamment dès lors que l'on aborde la problématique de la fonctionnalisation. En parallèle du développement de cette ligne pilote, divers travaux sont destinés à caractériser, modéliser et modifier le procédé afin d'améliorer la qualité des matériaux produits. L'objectif de ce travail de thèse, en lien avec les autres activités de recherche, est de proposer des outils permettant d'établir des relations entre les microstructures, les paramètres procédés et les performances mécaniques et fonctionnelles des composites élaborés. Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres :

Le premier chapitre consiste en une synthèse des connaissances sur les polymères thermoplastiques et notamment ceux de la famille des PAEK. La plate-forme d'élaboration de pré-imprégné développée à l'IRT est présentée et son utilisation est illustrée à travers certains travaux de recherche en cours. Un état de l'art sur la fonctionnalisation électrique des composites est proposé. Enfin, la démarche globale de travail sera détaillée.

Le chapitre 2 s'attache à décrire les techniques de caractérisation de la cristallisation. Les principaux résultats expérimentaux obtenus sur la matrice PEKK sont présentés, et une attention particulière est portée à l'influence des constituants du composite.

Dans le Chapitre 3, après une brève revue bibliographique sur les modèles existants, deux modèles de cristallisation complémentaires nourris par une méthode d'identification originale seront présentés. L'influence des fibres de carbone est intégrée afin de prendre en compte la microstructure et la cinétique de cristallisation induites.

Enfin, le chapitre 4 se consacre à l'étude des composites stratifiés fonctionnalisés et non fonctionnalisés. Ainsi, la fabrication des plaques, l'analyse de leur santé matière ainsi que leurs caractérisations « classiques » mécaniques et électriques seront autant d'éléments qui seront abordés. La caractérisation de la microstructure fera ensuite l'objet d'une attention particulière. Des modèles basés sur des images de micro tomographie à rayon X seront proposés. L'impact de la microstructure sera évalué en effectuant des simulations des propriétés mécaniques et de la cristallisation.



**Résumé**

*Les composites actuellement utilisés dans l'industrie aérospatiale possèdent de très faibles niveaux de conductivité électrique du fait du caractère isolant de la matrice polymère. Dans l'optique d'assurer sans risque l'écoulement des charges électrostatiques (foudre, frottement de l'air, étincelage...), plusieurs approches peuvent être envisagées. Parmi elles, l'intégration de charges conductrices dans une matrice haute performance. Dans cette étude, de nouvelles matrices thermoplastiques hautes performances comme le PEKK (Poly-Éther-Cétone-Cétone), qui n'a pas suscité un fort intérêt scientifique depuis les années 90, sont étudiées. Ce polymère possède des coûts de fabrication et des températures de mise-en œuvre plus faibles comparé au PEEK.*

---

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Généralités sur les polymères</b>	<b>8</b>
1.1.1	Polymères thermoplastiques semi-cristallins	9
1.1.2	Structure et propriétés des PAEK	10
1.1.3	Poly-Éther-Cétone-Cétone	11
<b>1.2</b>	<b>Plate-forme d'élaboration de pré-imprégné thermoplastique</b>	<b>12</b>
<b>1.3</b>	<b>Fonctionnalisation électrique de composites</b>	<b>14</b>
1.3.1	Théorie de la percolation	15
1.3.2	Charges conductrices	16
1.3.3	Élaboration de composite chargé de particules	23
1.3.4	Propriétés électriques des composites	25
1.3.5	Influence des particules sur les propriétés physiques	30
<b>1.4</b>	<b>Méthodologie de travail</b>	<b>35</b>
<b>1.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>36</b>

---

## Introduction

Les composites structuraux à matrice thermoplastique occupent une place de plus en plus importante dans l'industrie aérospatiale. Comme évoqué dans l'introduction, ces stratifiés carbone/polymère thermoplastique offrent en effet, de nombreux avantages par rapport aux solutions de référence (carbone/époxy par exemple). A la différence des métaux, les composites (thermoplastiques comme thermodurcissables) sont de mauvais conducteurs électriques. Dans le cas d'une structure métallique, la charge liée à un impact de foudre reste à la surface externe de l'avion, produisant ainsi un effet protecteur de type cage de Faraday. La faible conductivité des composites peut entraîner des arcs électriques potentiellement dommageable pour les appareils électroniques et systèmes embarqués. De plus, les polymères haute performance utilisés pour des applications structure en tant que matrices ont une résistance faible aux arcs électriques à cause de leur structure chimique hautement isolante. Ainsi, des solutions ont été mises en place pour répondre à ces problématiques (notamment pour la protection foudre) par exemple en intégrant des grillages métalliques à la surface des structures. Des développements sont aussi réalisés en intégrant des rubans métalliques à la surface de la structure. Ces solutions présentent néanmoins quelques inconvénients. En effet leur implantation est assez difficile sur des structures composites à matrice thermoplastique qui possèdent une faible capacité d'adhérence et les nombreux contacts entre rubans peuvent poser des problèmes de continuité électrique. Ainsi, le caractère isolant des composites et les difficultés liées aux solutions actuelles sont de réels verrous technologiques à l'utilisation généralisée de ces matériaux prometteurs.

Dans l'optique d'assurer sans risque l'écoulement des charges électrostatiques plusieurs approches peuvent être envisagées. Parmi elles, celle choisie par le projet COMPINNOVTP ainsi que ses membres industriels consiste à intégrer des particules conductrices (de nature et géométrie variables) dans une matrice haute performance de la famille des PAEK afin d'augmenter les propriétés électriques dans le sens transverse. Cette solution ne doit pas pénaliser la performance mécanique intrinsèque des matériaux, ni leur aptitude à être mis en œuvre par des processus industriels performants. Pour cela, une attention particulière sera portée au procédé d'intégration des charges afin d'optimiser leur dispersion dans un polymère à chaîne rigide comme le PEKK. Dans ce contexte, il s'avère important de faire un état de l'art sur les polymères PAEK ainsi que sur les matériaux composites multifonctionnels.

Ce chapitre propose un état de l'art sur :

- Les spécificités des polymères et en particulier sur les polymères thermoplastiques de la famille des PAEK.
- Une présentation de la plateforme de fabrication de pré-imprégné et quelques exemples de travaux de recherche en cours seront donnés.
- Le concept de fonctionnalisation électrique ainsi que les différentes particules conductrices utilisées pour l'élaboration de composites conducteurs. Il sera également évoqué les principaux paramètres impactant la conductivité électrique.

Enfin, La méthodologie globale appliquée dans cette thèse sera présentée.

## 1.1 Généralités sur les polymères

La structure des polymères thermoplastiques est constituée de macromolécules linéaires non liées entre elles. Ces polymères ont la capacité de passer de manière réversible, d'un état solide à un état liquide. Cette aptitude confère aux thermoplastiques des propriétés de "processabilité" et de recyclage très intéressantes. On distingue deux familles de thermoplastiques, les amorphes et les semi-cristallins. Cette dernière catégorie de matériau sera détaillée dans la suite. Les propriétés des composites dépendent directement des performances du polymère choisi. Les polymères dits à hautes performances possèdent des propriétés thermomécaniques élevées et une température d'utilisation d'au moins 150°C. Néanmoins, comme le montre la Figure 1.1<sup>1</sup>, les thermoplastiques présentent une gamme d'utilisation plus large comparés aux thermodurcissables.

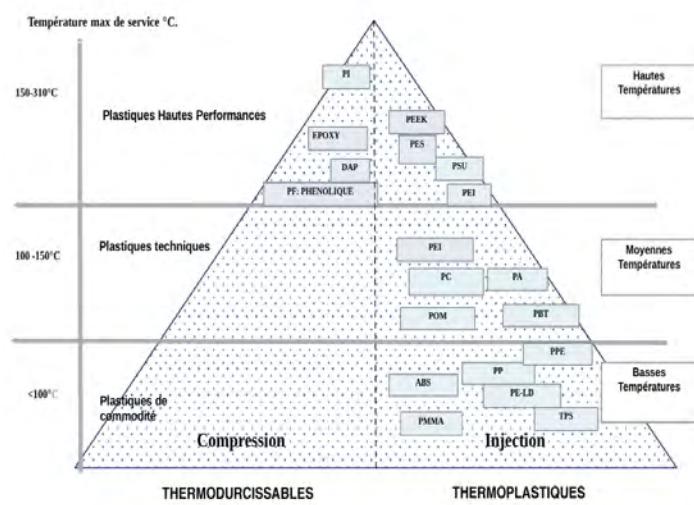


FIGURE 1.1 – Comparaison des performances thermomécaniques des polymères © Girau-Guyard

Aujourd'hui la proportion des matériaux composites dans l'industrie aéronautique ne cesse d'augmenter. Ils représentent plus de 50% de la masse de la structure de l'A350 (Figure 1.2). Elle est essentiellement réalisée en composite à matrice thermodurcissable. Malgré leurs très bonnes propriétés mécaniques, ils ont tendance à être remplacés par des thermoplastiques pour les raisons évoquées plus haut (mise en œuvre et durée de vie). Le taux de cristallinité pour les structures aéronautiques varie en fonction de l'utilisation et du matériau choisi. Il est généralement compris entre 10 et 40% selon les traitements thermiques (données AIRBUS) afin de garantir des propriétés mécaniques et une résistance chimique.

Les matériaux composites utilisés pour réaliser des pièces de structure sont composés de fibres continues de carbone et de résine thermodurcissable ou thermoplastique. Les polymères thermoplastiques utilisés en tant que matrice présentent un avantage concurrentiel majeur par rapport aux thermodurcissables de par leurs caractéristiques intrinsèques et leur mode d'élaboration. Parmi ces avantages, nous pouvons citer les plus discriminants :

— Le processus de mise en œuvre :

1. <http://www.girau-guyard.com/thermoplastique-thermodurcissable-elastomere.php>



FIGURE 1.2 – Composition de l'Airbus A350 ©Airbus

- Réduction des coûts récurrents de mise en œuvre ce qui permet une production à forte cadence.
  - Les thermoplastiques sont reformables et soudables contrairement aux thermodurcissables et donc économie de temps et réduction de masse par rapport au rivetage.
  - Réduction des temps de cycle, car la polymérisation d'un thermodurcissable nécessite beaucoup de temps.
  - Durée infinie de stockage des matériaux à température ambiante.
  - Les propriétés physiques :
    - Résistance aux dommages supérieure.
    - Propriétés de toxicité feu et fumée très avantageuses
    - Un gain de masse à propriétés thermomécaniques égales. En effet, il y a peu d'abattement des performances en vieillissement thermique humide générant ainsi un gain de masse sur la structure.
    - Une meilleure résistance à la fatigue.
    - Absence de corrosion.
  - La recyclabilité :
    - Les polymères thermoplastiques sont recyclables (une fois séparés des renforts)
- Ceci étant, les composites thermoplastiques présentent quelques particularités à prendre en compte pour prévoir correctement leur vieillissement et leur comportement aux chocs, notamment en fonction de la cristallinité et en cas de fonctionnalisation, la microstructure peut largement impacter leurs performances. De même, les matériaux ainsi que les procédés associés restent coûteux, notamment les cycles d'autoclave ou presse chauffante à haute température.

### 1.1.1 Polymères thermoplastiques semi-cristallins

Les polymères amorphes sont caractérisés par l'absence d'organisation ou d'arrangement des macromolécules. Ces dernières sont alors entremêlées de façon aléatoire (Figure 1.3b). Malgré les apparences cette disposition est assez homogène. Une autre parti-

cularité des polymères amorphes est qu'ils n'ont pas de point de fusion, mais une température de transition vitreuse en dessous de laquelle le polymère se comporte comme un solide, et au-dessus de laquelle sa rigidité va grandement diminuer.

La structure des polymères semi-cristallins est composée de cristallites ordonnées (chaînes de polymère qui s'agencent pour former des mailles) reliées à une matrice amorphe. Ces cristallites vont s'entasser de manière sphérique jusqu'à former des sphérolites dont la forme et la taille peuvent varier (Figure 1.3a).

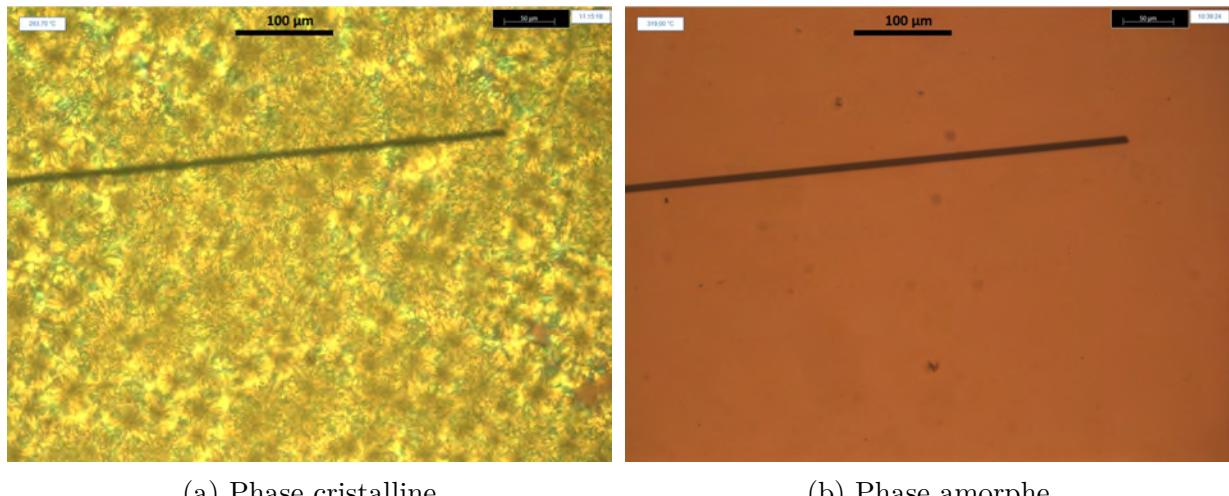


FIGURE 1.3 – Morphologie des différentes phases d'un polymère observée au microscope optique munie d'une platine chauffante Linkam

Les polymères semi-cristallins possèdent deux transitions thermiques caractéristiques, la transition vitreuse et la fusion. Les caractéristiques d'un polymère semi-cristallin vont dépendre en grande partie de la proportion de chacune de ces phases. Le polymère utilisé lors de ces travaux étant le PEKK, cet état de l'art se focalisera sur les polymères de la famille des PAEK.

### 1.1.2 Structure et propriétés des PAEK

Les polyaryléthercétones (PAEK) sont une famille de polymères thermoplastiques semi-cristallins techniques possédant des propriétés thermomécaniques élevées. Ils comportent un enchaînement de cycles aromatiques très stables constitués de noyaux phényle réunis par un atome d'oxygène et/ou un groupe carbonyle. Ces polymères thermoplastiques offrent des propriétés intéressantes grâce aux groupements et liaisons chimiques très stables thermiquement ainsi que leurs structures cristallines. On peut citer entre autre :

- Une bonne tenue en température de 150 à 175°C pour les résines pures et jusqu'à 300°C pour les résines renforcées de fibres de carbones.
- Combinaison de rigidité, résistance, tenue à l'impact et à l'usure.
- Bonnes propriétés de résistance à la combustion (intrinsèquement ignifuge, faibles émissions de fumées), résistance à la plupart des agents chimiques organiques ou non organiques et résistance à l'hydrolyse.

Néanmoins, cette famille de polymère possède quelques limitations, notamment une sensibilité aux rayons UV, une mise en œuvre à des températures élevées et un coût élevé du polymère et de hautes tensions de claquage.

### 1.1.3 Poly-Éther-Cétone-Cétone

Le PEKK (Figure 1.4) est un polymère qui a été synthétisé la première fois dans les années 80s par Dupont [Brugel, 1986]. Ce dernier n'a pas suscité un fort intérêt scientifique depuis. Aujourd'hui, certains industriels tel que ARKEMA ont investi dans le développement de ce polymère.

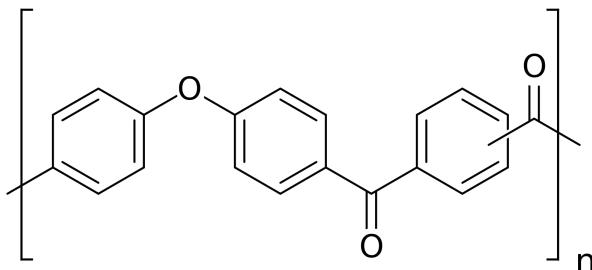


FIGURE 1.4 – Structure du PEKK

Le PEKK possède deux entités cétones et une entité éther, contrairement au PEEK. Ce ratio d'entités éther/cétone impacte certaines propriétés physiques du polymère. En effet, comme montré sur la Figure 1.5 les températures de fusion et de transition vitreuse augmentent avec le ratio de liaisons cétones

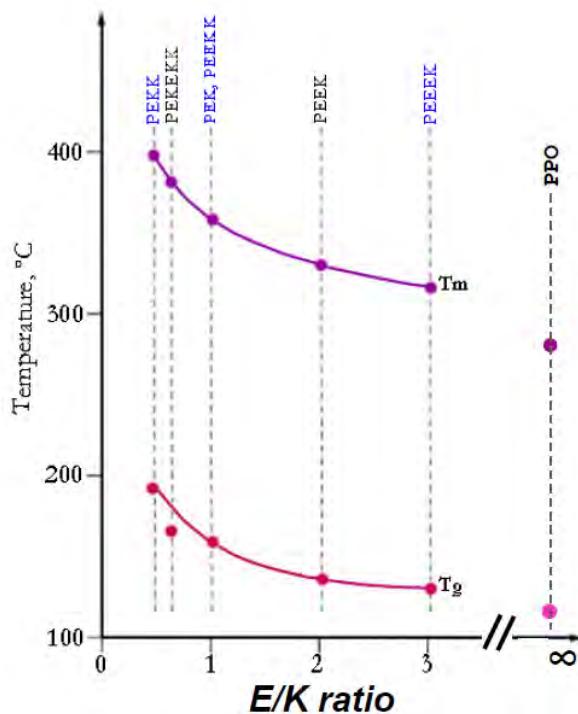


FIGURE 1.5 – Évolution des températures de fusion et de transition vitreuse en fonction du ratio Éther/Cétone ©Arkema

L'augmentation de la température de transition vitreuse s'explique par le fait que les liaisons cétones sont moins flexibles que les liaisons éthers ce qui a tendance à rigidifier les chaînes. De plus, les liaisons cétones accroissent la compacité des cristaux de base, ce qui augmente leur énergie de liaison et donc la température de fusion du polymère.

Le PEKK est synthétisé dans diverses formulations assurant des propriétés uniques. Les formulations PEKK s'expriment en rapport entre fractions de Téréphtaloyle (T) et d'Isophthaloyle (I) utilisées pendant la synthèse qui a donné lieu au polymère. Le rapport T/I impacte la température du point de fusion et du point de transition vitreuse du PEKK ainsi que sa cinétique de cristallisation.

Ce travail a été réalisé sur la matrice PEKK KEPSTAN fournie par Arkema. Ce polymère est référencé comme PEKK 7003 avec des rapports T/I de 70/30. Le dernier chiffre est lié à l'indice de débit volumique de masse fondu du polymère, plus il est élevé, plus l'indice de débit volumique de la masse fondu est grand. Les propriétés du PEKK 7003 sont décrites dans le Tableau 1.6 tiré de la fiche technique fournie par Arkema.

Material properties		Condition	Test method	Unit	Typical Value	
Grades					7002	7003
Flow level					Medium	High
General						
Density	23°C	ISO 1183		g/cm <sup>3</sup>	1.29	
Color		-		-	Grey Beige	
Water absorption	23°C, RH50%, equilibrium 23°C, RH50%, 24 h, 2 mm 23°C, immersion, equilibrium 23°C, immersion, 24 h, 2 mm	ISO 62	%	%	0.1 0.01 0.5 0.2	
Melt volume flow rate	380°C / 5 kg 380°C / 1 kg	ISO 1133		cm <sup>3</sup> /10min	35 (6)	(70) 12
Thermal						
Melting point	20°C/min, 2 <sup>nd</sup> heating	DSC	°C	331	334	
Glass transition	20°C/min		°C	162		
Specific heat capacity	23°C		J/g/K	1.02		
Heat deflection temperature	1.8 MPa 0.45 MPa	ISO 75f	°C	172 tbd		
Coefficient of thermal expansion	Average, -100°C to T <sub>g</sub> Average, T <sub>g</sub> to 300°C	DMA, tension	μm/m/K	24 230		

FIGURE 1.6 – Données techniques du PEKK 7003 ©Arkema

## 1.2 Plate-forme d'élaboration de pré-imprégné thermoplastique

Le projet COMPINNOV TP vise à développer un procédé de fabrication des matériaux composites thermoplastiques pour les applications spatiales et aéronautiques. L'objectif est de comprendre et d'optimiser les méthodes d'imprégnation dédiées au composite unidirectionnel à fibres longues dans la gamme des semi-produits (pré-imprégné). Les polymères étudiés sont des polymères thermoplastiques à haute performance et particulièrement le PEKK. La maîtrise de l'élaboration des pré-imprégnés composites thermoplastiques est un réel défi en France et en Europe et notamment dans le cas de pré-imprégnés multifonctionnels.

L'identification des principaux critères d'imprégnation est essentielle. Pour cela, l'IRT s'est engagé dans un programme de recherche et de développement de pré-imprégnés thermoplastiques multifonctionnels hautes performances. Pour supporter ces activités, une plateforme technologique dédiée à l'élaboration de semi-produits thermoplastiques a été mise en place. Les pré-imprégnés thermoplastiques multifonctionnels sont élaborés sur une ligne d'imprégnation semi-industrielle (Figure 1.7).

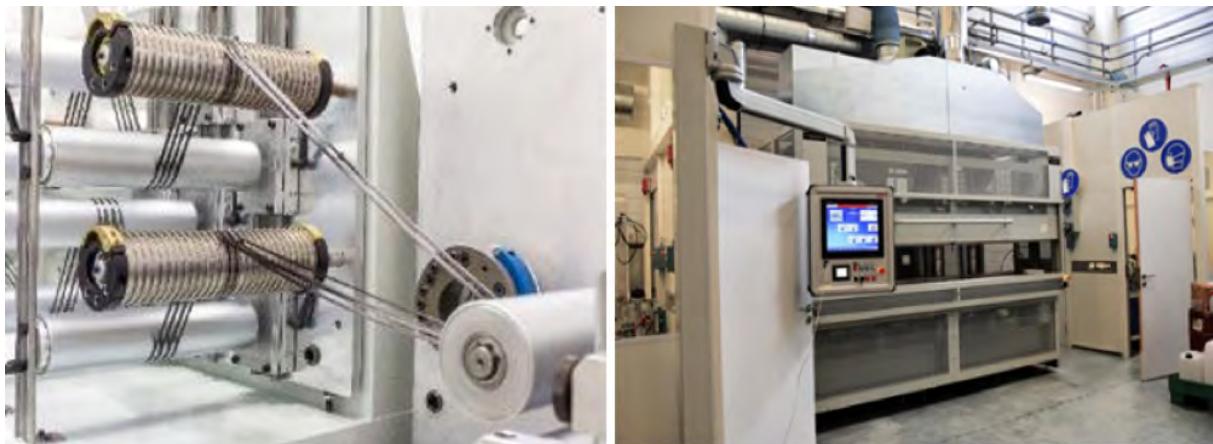


FIGURE 1.7 – Pilote d'imprégnation semi-industriel de l'IRT

Un canitre supporte les bobines de fibres, amenées par un système de guidage et d'étalement au dispositif d'imprégnation. Ensuite, le pré-imprégné obtenu est chauffé par un four infrarouge (après le dispositif d'imprégnation) afin de faire fondre le polymère et d'améliorer sa pénétration dans les fibres (calandrage). Il est ensuite refroidi au moins en dessous de la température de transition vitreuse de la matrice polymère pour le solidifier. Entre les systèmes de chauffage et de refroidissement, des rouleaux de calandrage permettent d'ajuster l'épaisseur du pré-imprégné. Le matériau est ensuite enroulé et stocké sous forme de bobine (Figure 1.8). Ce moyen modulaire et évolutif permet d'élaborer différentes architectures de nappes tout en contrôlant l'ensemble des paramètres clés du procédé d'imprégnation (déroulage et assemblage des mèches, imprégnation, fusion et compactage).



FIGURE 1.8 – Bobine de pré-imprégné produit sur la ligne d'imprégnation de l'IRT

L'optimisation de l'interface fibre polymère est un paramètre clé pour garantir une bonne adhérence. Chaque fibre constituant une mèche doit être imprégnée d'une épaisseur suffisante du polymère thermoplastique. La modification de l'énergie de surface des fibres est donc primordiale. Avec le développement des composites thermoplastiques, l'une des tâches principales est d'élaborer un ensimage afin d'accroître la compatibilité chimique entre les fibres et la matrice thermoplastique. Par exemple, les fibres d'Hexcel dans les

composites thermoplastiques ne sont pas ensimées car l'ensimage thermodurcissable, généralement utilisé dans les composites à matrice organique, n'est pas compatible avec les polymères thermoplastiques. Un pilote d'ensimage (Figure 1.9) a été mis en place à l'IRT. Les programmes de recherche en cours vise à :

- Développer une formulation de suspension aqueuse de polymère à bas poids moléculaire.
- Déposer une faible quantité de polymère sur les fibres de carbone
- Optimiser l'interface fibre de carbone/matrice PAEK dans le cas de pré-imprégnés fonctionnalisés.



FIGURE 1.9 – Pilote d'ensimage

Cette plateforme permet d'établir des relations entre les microstructures des semi-produits, les paramètres procédés et les performances mécaniques et fonctionnelles des stratifiés composites. Le passage de la preuve de concept laboratoire au démonstrateur industriel reste toutefois un défi (coûts, approvisionnement des charges, changement d'échelle procédé, imprégnation des semi-produits et consolidation, maîtrise de la répartition des charges, etc). De plus, il convient d'étudier l'effet de la fabrication sur la localisation des charges, mais également d'évaluer l'effet des charges sur l'ensemble des propriétés finales (pas seulement électrique) du composite stratifié. La caractérisation et la modélisation de ces nouveaux matériaux est donc primordiale afin d'améliorer la compréhension, de contrôler et optimiser les procédés de mise en œuvre et de pouvoir prévoir les propriétés finales. C'est dans ce contexte que ce travail de thèse est effectué. Les matériaux composites fonctionnalisés ou non fonctionnalisés utilisés sont fabriqués sur la ligne d'imprégnation.

## 1.3 Fonctionnalisation électrique de composites

Pour rendre un pli conducteur dans la direction transverse, de nombreuses pistes ont été envisagées. Une des idées les plus classiques consiste à charger une résine polymère de particules conductrices. Les nanocomposites à matrice polymère ont ainsi connu un

engouement scientifique très important au cours des dernières années [Mutiso et Winey, 2015 ; El Sawi, 2010 ; He et Tjong, 2012 ; Cortes *et al.*, 2014]. On parle de nanocomposites dès lors que les charges sont de l'ordre du nanomètre. Leurs propriétés sont souvent, de plusieurs ordres de grandeurs, plus élevées que celles des composites conventionnels. En effet, un faible taux de nanoparticules (quelques pourcents) finement dispersés permet d'obtenir des propriétés (mécaniques ou électriques) identiques à celles d'un polymère chargé à 20 ou 30% de particules micrométriques. Ceci s'explique par une surface spécifique (rapport entre la surface réelle et la surface apparente d'un objet) nettement plus importante et une distance inter-particules plus faible qui entraînent des échanges accrus entre la matrice et les particules.

Le développement de nanocomposites à fonctionnalité électrique (possédant les propriétés mécaniques nécessaires pour les aérostructures) s'avère un axe de recherche stratégique dans l'industrie aéronautique. En effet, en plus des propriétés mécaniques nécessaires à la tenue de matériaux structuraux, l'écoulement de charges électriques (générées par le frottement de l'air ou par la foudre) est indispensable afin d'éviter la dégradation des structures par claquage ou par élévation excessive de la température (dissipation d'énergie). Les objectifs de conductivités à atteindre pour une application fuselage ou voilure sont de 10 à 40 S/m.

L'utilisation de composites faiblement chargés en particules conductrices (< 5 % volumique) permet d'envisager d'autres applications en plus de l'écoulement de charges, notamment la réalisation de composites conducteurs suivant l'épaisseur, d'une peau conductrice de même nature que le composite ou l'élaboration d'un revêtement conducteur. L'utilisation de ces charges devrait ainsi permettre d'améliorer les propriétés des composites tout en réduisant la quantité de charges utilisée. Le progrès récent dans l'élaboration de ces particules permet d'obtenir des charges de plus en plus petites avec un facteur de forme de plus en plus grand. C'est dans cette optique que les fils submicroniques métalliques suscitent un intérêt comme charges conductrices.

### 1.3.1 Théorie de la percolation

Les propriétés électriques des composites dépendent directement de la nature, de la quantité et de la distribution des charges. Une des premières approches utilisées pour la compréhension du comportement électrique des composites est la théorie de la percolation. On distingue en général deux approches :

- La percolation de sites où l'on affecte à chaque nœud du réseau un site qui a une probabilité  $P_s$  d'être occupé. Chaque site ne peut être occupé qu'une seule fois avec une liaison entre chaque paire de sites adjacents.
- La percolation de liens où tous les sites sont occupés, mais les liens entre eux apparaissent avec une probabilité  $P_l$ , chaque lien ne pouvant être occupé qu'une seule fois.

Dans les deux cas, on a défini la probabilité  $P$  qu'un site (ou une liaison) soit occupé (existe).

#### 1.3.1.1 Approche phénoménologique de la percolation de sites

Un matériau composite passe du comportement isolant à semi-conducteur quand un réseau conducteur est formé dans le matériau. La théorie de la percolation a été largement

utilisée pour comprendre la conductivité électrique de matériaux composites.

Considérons un réseau carré bidimensionnel comme représenté dans la Figure 1.10. Chaque site est occupé aléatoirement avec une probabilité  $p$  ou vide avec une probabilité  $1 - p$ . Les cercles représentent les sites occupés pour trois différentes concentrations :  $p = 0.2$ ,  $0.59$  et  $0.80$ .

Pour de faibles concentrations ( $p = 0.2$ ), les sites conducteurs sont isolés ou forment de petits amas, le système est globalement isolant électrique car aucun chemin conducteur ne traverse le système de bout en bout. Pour des valeurs de  $p$  plus élevées ( $p = 0.59$  et  $p = 0.8$ ), il existe des chemins conducteurs traversant le système. Le courant peut alors traverser le matériau en formant un réseau conducteur. Le seuil de percolation est défini comme étant la concentration  $p_c$  à partir de laquelle le système devient conducteur.

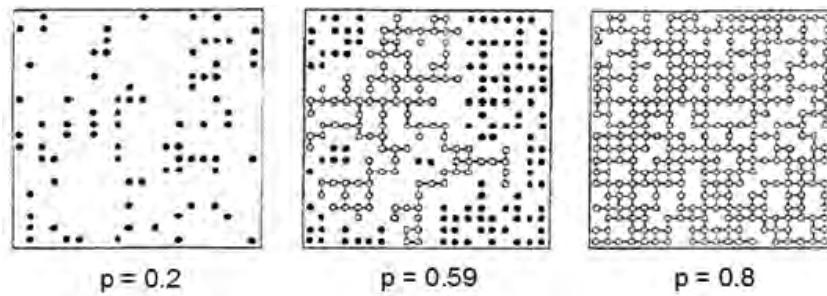


FIGURE 1.10 – Percolation de site sur un réseau carré [Stauffer et Aharony, 1991]

Dans le modèle de Kirkpatrick-Zallen [Kirkpatrick, 1973], la conductivité électrique suit une loi puissance à l'approche du seuil de percolation (valable lorsque  $\sigma > \sigma_c$ ) selon l'équation(1.1).

$$\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t \quad (1.1)$$

$\phi_c$  représente la fraction volumique critique (seuil de percolation),  $\phi$  la fraction volumique de charges dans le matériau,  $\sigma_0$  la conductivité de la phase conductrice et enfin  $t$  est un exposant qui dépend de la taille du système (2D ou 3D). Lorsque la teneur en charges augmente, le matériau reste d'abord isolant puis la conductivité augmente brutalement de plusieurs décades à partir d'une concentration critique en charges appelée seuil de percolation. Au-delà de ce seuil, la conductivité n'évolue plus beaucoup. La conductivité en fonction du taux de charges est décrite par une courbe en S (Figure 1.11).

Ce modèle de percolation statistique est largement utilisé afin d'évaluer la valeur du seuil de percolation. Cependant, il ne prend pas en compte un certain nombre de paramètres que l'on détaillera dans le paragraphe 1.3.4.2 .

### 1.3.2 Charges conductrices

Les propriétés électriques d'un composite chargé de particules dépendent principalement de deux paramètres :

- La nature de la charge qui déterminera le niveau de conductivité électrique final du composite (au moins supérieure à celle de la fibre de carbone).
- La géométrie de la charge qui fixera la quantité minimale de particules à introduire pour former un réseau conducteur.

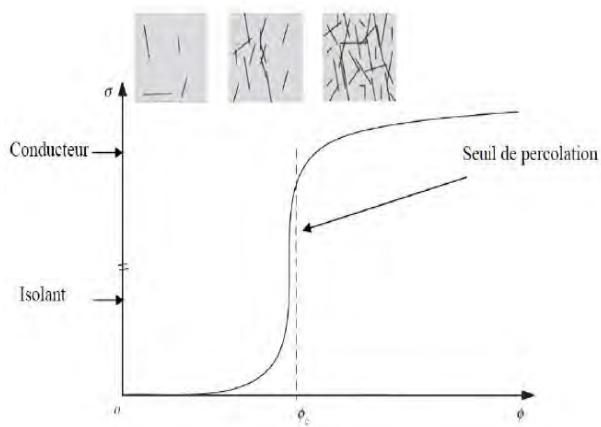


FIGURE 1.11 – Percolation électrique d'un composite en fonction du taux de charges [Boyer, 2013a]

En général, les charges conductrices sont classées en fonction de leur facteur de forme. Le facteur de forme permet de caractériser l'anisotropie de forme de la charge, c'est à dire son allongement.

### 1.3.2.1 Particules à bas facteur de forme

Il s'agit de particules dont le diamètre est du même ordre de grandeur que la longueur. Leur géométrie est ainsi proche de la sphère. Leurs intérêts résident dans le fait que leur forme évite les concentrations de contraintes et donc diminuent le risque de fissuration de la matrice. Ces charges pourront être utilisées afin de comprendre les comportements électriques ainsi que d'évaluer l'influence du facteur de forme.

#### a. Noir de carbone

Le noir de carbone est une des formes amorphes du carbone. C'est la forme de carbone élémentaire la plus répandue et utilisée, ce qui explique son prix de revient relativement faible. Il se présente sous la forme d'une poudre constituée de particules sphéroïdales ayant une structure graphitique (Figure 1.12).



FIGURE 1.12 – Vue en coupe d'une particule de noir de carbone [Hassar, 2013]

Il présente notamment une faible densité apparente (0.1 à 0.6 [Hassar, 2013]) ce qui permet d'obtenir des taux de charges massiques proches des taux volumiques et il est possible de disposer d'une gamme granulométrique assez large (du nanomètre au micron) [Hassar, 2013]. Néanmoins, la conductivité électrique d'une poudre est généralement inférieure à celle d'une particule isolée, car l'interface entre les particules offre une résistance supplémentaire au transport des charges. De plus, la conductivité électrique du noir de carbone dépend de la pression. En effet, à cause de sa structure, l'application d'une pression permet d'augmenter la surface de contact entre les particules et donc d'obtenir un niveau de conductivité plus élevé. La conductivité électrique est donc très difficile à mesurer. Pour des pressions modérées (de l'ordre de quelques dizaines de MPa), les conductivités sont comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^3$  S/m [Sánchez-González *et al.*, 2005]. De plus, ces particules ont tendance à former des agglomérats pouvant atteindre plusieurs centaines de micromètres, ce qui rend leur dispersion dans une matrice polymère difficile.

### b. Les poudres métalliques

Les poudres métalliques généralement constituées d'argent, de nickel, de cuivre ou d'aluminium ont une densité apparente comprise entre 0.6 et 2.2 [Hassar, 2013]. La taille et la distribution des particules sont assez semblables à celles du noir de carbone. Ces charges sont choisies pour leur propriétés conductrices intrinsèques de l'ordre de  $10^7$  S/m [Hassar, 2013]. Les composites qui en découlent sont donc élaborés dans l'objectif d'obtenir un niveau de conductivité électrique très élevé, mais nécessitent en revanche de grandes concentrations pour atteindre le seuil de percolation (comme évoqué, notamment à cause du facteur de forme peu élevé). D'autres types de particules métalliques peuvent être envisagées. En effet, les charges citées plus haut présentent un coefficient de dilatation thermique élevé et s'oxydent facilement (à cause de leur énergie de surface très élevée). Ces charges vieillissent donc très mal dans un environnement oxydant. Pour pallier ce problème, l'utilisation de charges qui résistent à l'oxydation (or ou argent) peut être envisagée, néanmoins leur grande densité (par rapport à la poudre de noir de carbone) et leur coût économique élevé, restreignent leurs utilisations.

### c. Particules isolantes métallisées

D'autres solutions peuvent être envisagées pour augmenter la conductivité effective avec une quantité minime de métal, c'est-à-dire une masse volumique proche de celle de la matrice polymère. Certains travaux [Agoudjil *et al.*, 2007] explorent ainsi la possibilité d'obtenir des composites conducteurs en substituant les charges métalliques par des particules isolantes (minérales ou organiques), recouvertes d'une très fine couche métallique (d'épaisseur inférieure au micron). Des composites ont par exemple été réalisés par dispersion de billes de verre argentées dans une matrice [Boutros *et al.*, ].

Le dépôt d'une couche de métal permet d'obtenir la conductivité du métal en surface tout en utilisant des charges à haut facteur de forme (NTC par exemple). Plusieurs méthodes peuvent être envisagées dans cet objectif. On peut citer notamment le dépôt physique en phase vapeur (PVD) qui consiste à arracher des atomes de métal pour les déposer sous vide sur un substrat. Cette technique permet de déposer différents types de métaux en surface, mais la quantité produite est faible.

D'autres travaux traitent des particules métalliques creuses fabriquées avec des procédés peu coûteux. En effet, avec les progrès récents en métallurgie des poudres, il est

possible d'élaborer des sphères métalliques creuses en plongeant des billes de polystyrène [Boutros *et al.*,] dans un lit de poudre métallique (à l'aide d'un liant), puis d'enlever la partie organique en effectuant un traitement thermique. Mais leur usage est limité à des mises en œuvre basse pression à cause de leur faible résistance à la compression.

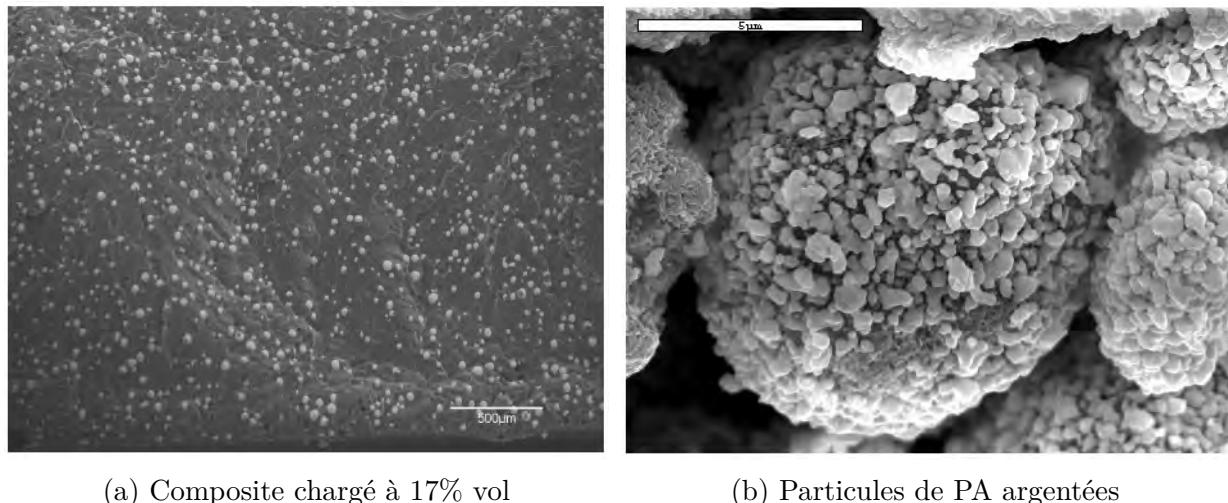


FIGURE 1.13 – Observation MEB d'un composite chargé de particules de polyamide (PA) argentées [Agoudjil *et al.*, 2007]

Les propriétés des différentes charges sont regroupées dans le tableau 1.1. Ces charges ont été intégrées dans des matrices d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et de polyéthylène haute densité (HDPE) :

- COMP1 : HDPE + particules de PA argentées.
- COMP2 : EVA + billes de verre argentées (diamètre moyen  $14\mu m$ ).
- COMP3 : EVA + billes de verre argentées (diamètre moyen  $47\mu m$ ).
- COMP4 : EVA + billes de verre non argentées.

Composite / Charge	$d$ $\mu m$	$\rho$ $kg.m^{-3}$	$k$ $W.m^{-1}.K^{-1}$	$\sigma$ $S.m^{-1}$
COMP1 / particules PA argentées	6 - 12	4400	-	-
COMP2 / S-5000-S3	14	2700	-	$38 \times 10^3$
COMP3 / S-3000-S2M	47	2600	-	$53 \times 10^3$
COMP4 / SiO <sub>2</sub>	36	2530	1.2	$10^{-12} - 10^{-9}$

TABLEAU 1.1 – Propriétés des charges utilisées pour augmenter la conductivité électrique [Agoudjil *et al.*, 2007]

L'évolution de la conductivité électrique des polymères chargés COMP 2, 3 et 4 en fonction de la concentration volumique en charges est présentée sur la figure 1.14. Le seuil de percolation est atteint beaucoup plus tôt pour les matrices chargées 2 et 3 comparé au 4. Ces mesures ont été comparées aux modèles de percolation de Kirkpatrick-Zallen [Kirkpatrick, 1973] et le modèle de Mamunya et al [Mamunya *et al.*, 1996]. Un bon accord est observé entre les données expérimentales et celles des modèles.

Les valeurs des seuils de percolation  $\varphi_c$  et les concentrations en argent  $\varphi_{cAg}$  sont reportées dans le tableau 1.2. Le seuil de percolation dépend de la taille des charges

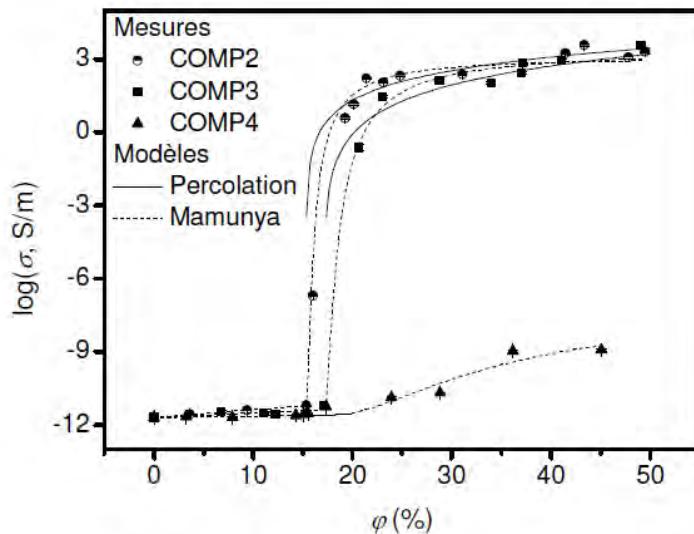


FIGURE 1.14 – Conductivité électrique des composites COMP2, 3 et 4 [Agoudjil *et al.*, 2007]

utilisées et la concentration en argent, nécessaire à l'obtention d'un composite conducteur est très faible (< 2% en volume). Plus la concentration en argent est grande et plus le seuil de percolation est bas. Ainsi, il est possible de réduire fortement la quantité de métal nécessaire à l'obtention d'un matériau conducteur électrique et à propriétés thermiques améliorées en substituant des charges métalliques par des charges isolantes métallisées. Ceci permet de réduire la masse volumique des composites conducteurs obtenus. A titre de comparaison, la masse volumique des composites COMP2 au seuil de percolation est égale à environ 1200 kg.m<sup>-3</sup>, alors que l'utilisation d'une quantité équivalente d'argent engendrerait une masse volumique deux fois plus grande.

Composite	COMP1	COMP2	COMP3
$\varphi_c$ (%)	5	15	17
$\varphi_{c,Ag}$ (%)	1.8	0.48	0.35

TABLEAU 1.2 – Valeurs du seuil de percolation [Agoudjil *et al.*, 2007]

### 1.3.2.2 Particules à haut facteur de forme

#### a. NTC

Les NTC appartiennent à la famille des fullerènes<sup>2</sup> représentés en Figure 1.15-a. Les NTC sont des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes (Figure 1.15-b).

On distingue deux familles de nanotubes [Serp *et al.*, 2003] :

- Les mono-parois ou mono-feuillets (Single Wall Carbon Nanotubes, SWNT) constitués d'un seul feuillet de graphène.

2. Fullerène : molécule pouvant prendre une forme géométrique rappelant celle d'une sphère, d'un ellipsoïde ou d'un tube

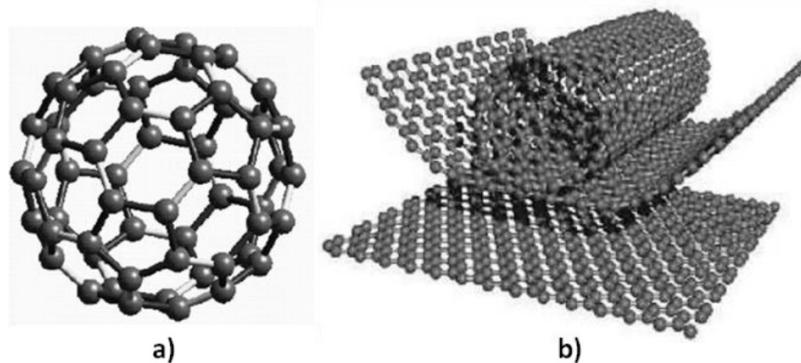


FIGURE 1.15 – a) Représentation d'une molécule de fullerène - b) Enroulement d'une feuille de graphène [Hassar, 2013]

— Les multi-parois ou multi-feuillets (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWNT) constitués de plusieurs feuillets de graphène emboîtés les uns dans les autres ou bien d'un seul feuillet de graphène enroulé plusieurs fois sur lui-même.

On parle aussi de nanotubes de carbones double-feuillets (Double-Walled Carbon Nanotubes, DWNT) aux propriétés à mi-chemin entre les deux précédents.

Il existe plusieurs méthodes de production de nanotubes de carbone mono ou multi-parois. Beaucoup d'entre elles sont basées sur la sublimation du carbone sous atmosphère inerte telle que la synthèse par arc électrique ou par ablation laser. Mais les méthodes de production par voie chimique prennent aujourd'hui de plus en plus d'importance [Dai, 2002].

Les NTC présentent des propriétés électriques élevées (de l'ordre de  $10^5$  S/m) [Lonjon, 2010] mais toutefois inférieures à celles des charges métalliques. L'intérêt de leur utilisation tient à leur facteur de forme élevé. En effet, il est possible d'obtenir des nanotubes avec un facteur proche de 10 000 [El Sawi, 2010]. Ces deux propriétés pourraient faire du nanotube de carbone un candidat potentiel à la réalisation de nanocomposites conducteurs faiblement chargés. Mais les difficultés liées à la formation d'agglomérats lors de la mise en œuvre empêchent une bonne dispersion des nanotubes [Pegel *et al.*, 2008] et altèrent les propriétés mécaniques [L. Shi *et al.*, 2004] et électrique de la matrice chargée. Pour résoudre ces problèmes, il faut optimiser la dispersion des NTC et donc fournir une énergie de mélange plus importante, or il a été mis en évidence que des cisaillements trop importants pouvaient endommager les nanotubes de carbone. En effet, le facteur de forme des nanotubes diminue lorsque l'énergie de mélange augmente, comme cela a été mis en évidence par Andrews [Andrews *et al.*, 2002]. Un compromis entre dispersion efficace, obtenue par un cisaillement important et conservation du facteur de forme des NTC est à trouver.

## b. Fils submicroniques

Si on retrouve dans la littérature de très nombreux travaux concernant le développement de composites à matrice polymère faiblement chargés en particules carbone à haut facteur de forme, les composites renforcés par des fils submicroniques métalliques ont fait l'objet de très peu d'études expérimentales ou théoriques. On peut toutefois citer les travaux du CIRIMAT dans l'élaboration de composites chargés de fils submicroniques et

notamment ceux de Lonjon et al. [Lonjon, 2010 ; Lonjon *et al.*, 2009 ; Lonjon *et al.*, 2013], Nguyen et al. [Nguyen, 2014] et Quiroga et al. [Cortes, 2016].

L'intérêt de l'utilisation de ces charges (Figure 1.16), en plus des propriétés électriques intrinsèques et du facteur de forme élevé, tient à la facilité de dispersion. En effet, dans la théorie, ces particules (contrairement au NTC) n'ont pas d'affinité électrostatique entre elles et devraient limiter la formation d'agglomérats qui pourrait avoir un effet délétère sur les propriétés mécaniques et électriques. Néanmoins, une étape d'optimisation de la dispersion des fils métalliques sera nécessaire pour conserver leur géométrie. Une répartition aléatoire est recherchée pour évaluer l'influence du facteur de forme sur le seuil de percolation.

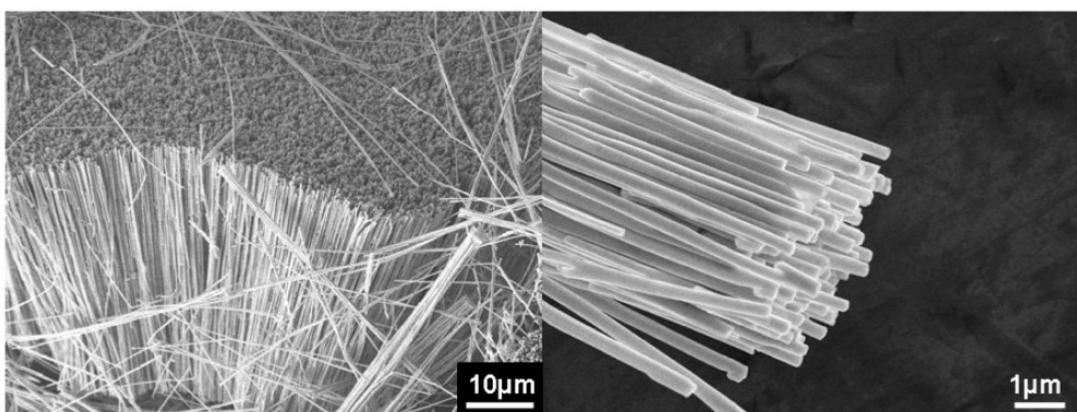


FIGURE 1.16 – Images MEB de fils submicroniques de nickel [Lonjon, 2010]

Des fils submicroniques de natures différentes ont été synthétisés. On peut notamment par exemple citer les fils submicroniques de nickel. Ce métal possède une conductivité électrique élevée ( $14.6 \times 10^3 \text{ S/m}$ ) mais a tendance à s'oxyder. En effet, des observations effectuées par HRTEM (High-resolution transmission electron microscopy) sur des échantillons élaborés au CIRIMAT [Lonjon, 2010] mettent en évidence l'oxydation de la surface des particules. Il est évident que cette couche d'oxyde (formée lors d'une des étapes de l'élaboration) est incompatible avec une conductivité électrique optimale du nanocomposite.

Les fils submicroniques d'argent permettent d'obtenir le meilleur compromis pour prévenir l'apparition d'une couche d'oxyde à la surface des particules tout en garantissant des propriétés électriques élevées avec un ajout de masse théorique acceptable. En effet, l'absence d'une couche d'oxyde en surface facilite la mise en œuvre de nanocomposites puisqu'il n'y a pas de traitement particulier à effectuer. Des nanofils d'argent fabriqués en laboratoire par synthèse polyol ont été observés par Quiroga et al. [Cortes *et al.*, 2014] au MEB (Figure 1.17). Le facteur de forme est évalué à 220. La conductivité électrique d'un nanofil d'argent a été mesurée par Sun et al. [Sun *et al.*, 2002] ( $0.8 \times 10^7 \text{ S/m}$ ) et est assez proche de celle de l'argent ( $6.2 \times 10^7 \text{ S/m}$ ).

Plus de détails sur les procédés de fabrication des fils submicroniques et les procédés d'intégration sont donnés en Annexe A.1.

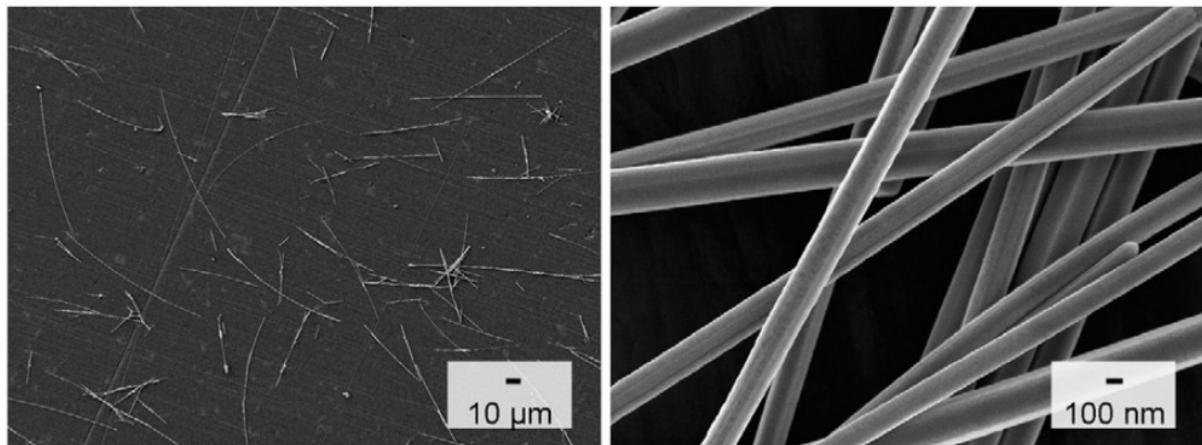


FIGURE 1.17 – Nanofils d'argent observés au MEB pour deux grossissements différents [Cortes *et al.*, 2014]

### 1.3.3 Élaboration de composite chargé de particules

La réalisation de composites chargés de nanoparticules génère des problématiques liées à l'homogénéisation et à la distribution des particules dans la matrice polymère. En effet, une distribution hétérogène des particules dans le composite induit la formation d'agrégats qui peuvent modifier la quantité de charges nécessaire pour former un réseau conducteur. Sur le principe, il suffit de relier les fibres de carbone entre elles pour assurer une conductivité électrique adéquate. Plusieurs stratégies sont possibles. Guo *et al.* [Guo *et al.*, 2014] ont élaboré des composites à fibres de carbone hautement conducteurs à l'aide de voiles de nylon résistants et très poreux chargés en surface d'AgNWs positionnés à l'inter-pli. Les particules utilisées (Figure 1.18) présentent un diamètre moyen de 70 nm et une longueur comprise entre 20 et 80  $\mu\text{m}$  soit un facteur de forme compris entre 285 et 1140.

Des composites ont été mis en œuvre à partir de pré-imprégné fibre de carbone/matrice époxy (T800/5228) et une séquence d'empilement de [0]<sub>24</sub> où les voiles chargés en surface sont positionnés périodiquement (Figure 1.19). La conductivité des voiles chargés à 0.6% vol augmente de manière significative et passe de 21 à 2560 S/m (direction perpendiculaire aux fibres suivant y) et de 12 à 139 S/m (suivant l'épaisseur). L'amélioration de la conductivité est supérieure à 100 et 10 fois respectivement dans les deux directions.

Des composites fibres de carbone/PEKK/AgNWs ont été réalisés par Cortes [Cortes *et al.*, 2014] par injection d'une suspension de PEKK/AgNWs/éthanol. Le facteur de forme élevé et la nature des AgNWs permettent d'atteindre un très faible seuil de percolation électrique (0,59% en volume) et un niveau de conductivité élevé. La conductivité électrique des composites a été mesurée à température ambiante en fonction de la fraction volumique d'AgNWs (Figure 1.20) par spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) en dessous du seuil de percolation et par la méthode des 4 fils au-dessus. La conductivité du PEKK pur est de  $10^{-12}$  S/m. La conductivité du composite augmente considérablement d'un facteur  $10^{14}$  pour atteindre une valeur de  $10^2$  S/m pour un taux de charges de 5% en volume (soit 30% en masse).

Le concept d'intégration de particules conductrices à haut facteur de forme a été démontré à l'échelle laboratoire par plusieurs auteurs. Néanmoins, la dispersion des charges,

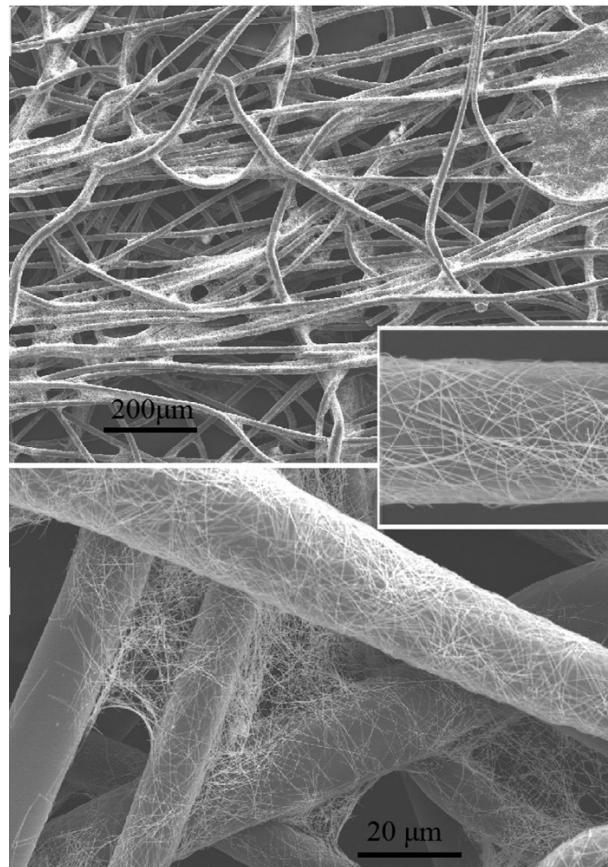


FIGURE 1.18 – Images au MEB du voile de nylon après le dépôt en surface d'AgNWs, en insert une seule fibre de nylon, dont la surface est densément recouverte par d'AgNW [Guo et al., 2014]

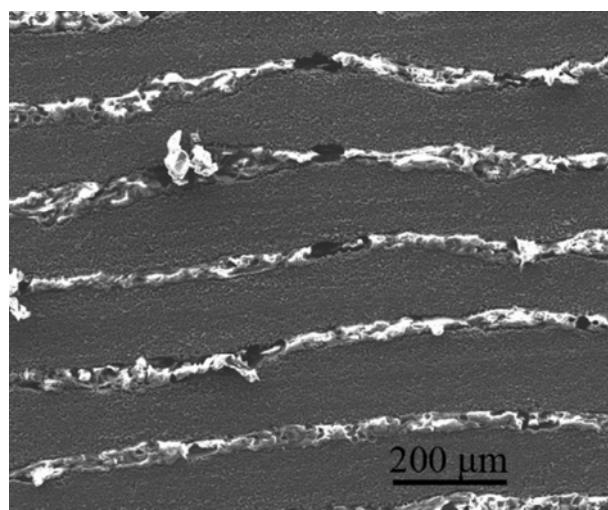


FIGURE 1.19 – Images MEB d'une coupe transverse de stratifié avec des voiles chargés d'AgNWs positionnés périodiquement [Guo et al., 2014]

leur facteurs de forme et leur intégration dans un composite à l'échelle industrielle sont autant de problèmes à résoudre.

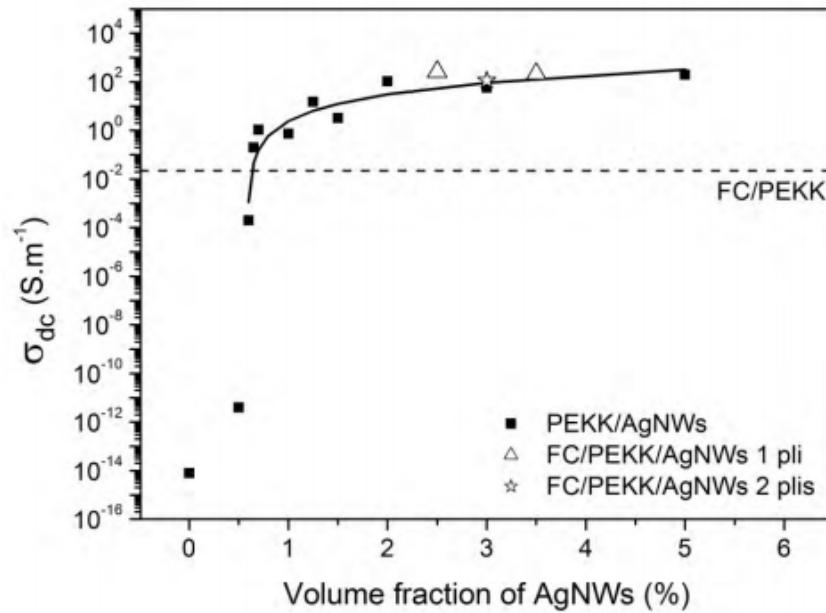


FIGURE 1.20 – Évolution de la conductivité en fonction du taux de d'AgNWs pour un composite fibre de carbone/PEKK/AgNWs [Cortes *et al.*, 2014]

### 1.3.4 Propriétés électriques des composites

#### 1.3.4.1 Paramètres influençant la conductivité

On a vu précédemment que le seuil de percolation dépend de nombreux paramètres en plus de la quantité de charges introduite. Parmi eux :

- La nature et le facteur de forme des charges. En effet, Boudenne et al [Boudenne *et al.*, 2005] ont étudié le polypropylène chargé de particules sphériques de cuivre et ont constaté que le seuil de percolation est plus faible pour des matrices contenant des particules de  $30\mu\text{m}$  de diamètre que celle contenant des particules de  $300\mu\text{m}$  de diamètre. Ayatollahi [Ayatollahi *et al.*, 2011] a aussi pu mettre en évidence l'influence du facteur de forme des différents types de nanotubes de carbone multi-parois sur la conductivité électrique d'une résine époxy. Il a montré que l'utilisation de charges avec un facteur de forme élevé favorise la conductivité. Cette tendance s'explique par la théorie du volume exclu de Balberg [Balberg *et al.*, 1984]. La Figure 1.21 donne une vision globale de l'influence des propriétés (nature et géométrie) des charges sur le seuil de percolation.
- La nature de l'interface et les interactions matrice/charges. En effet, la matrice polymère possède ses propres propriétés (physique et chimique) qui interagissent avec les charges. Geng et al [Geng *et al.*, 2008] ont prouvé que l'ajout d'un tensioactif pour améliorer la dispersion des NTC dans une matrice époxy a tendance à augmenter le seuil de percolation. Ceci s'explique par le fait que l'agent tensioactif crée une couche autour des NTC qui empêche un bon transfert de charges. Cependant, au-delà du seuil, l'utilisation d'un tensioactif améliore le niveau de conductivité électrique car ce dernier facilite la formation de réseaux conducteurs dans la matrice polymère.

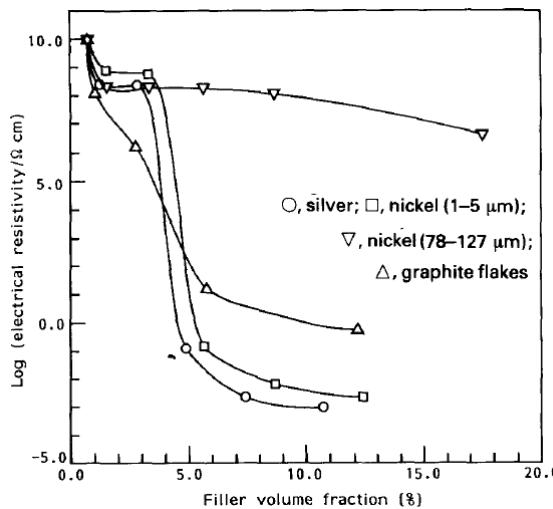


FIGURE 1.21 – Courbe de percolation pour différents types de charges [Li et Chung, 1991]

- Le procédé d’élaboration qui détermine les conditions de mise en œuvre (température, pression, vitesse et temps de mélange) ainsi que la dispersion.

He et al. [He et Tjong, 2012] ont montré que pour une même combinaison matrice/charge, la dispersion des charges dans un solvant associée à une sonication pendant 1h offre une meilleure conductivité électrique et un seuil de percolation plus faible, que pour un mélangeur mécanique pendant la même durée. Ceci s’explique par la redistribution des particules dans le polymère au cours de son élaboration. Il est tout de même intéressant de noter que He et al. dans leur article n’étudient pas la variation du facteur de forme des particules au cours du mélange. On pourrait attribuer l’augmentation du seuil de percolation, pour un composite obtenu par mélange mécanique, à une diminution du facteur de forme des particules.

D’autres facteurs comme le taux de cisaillement, la vitesse de rotation, le temps de mélange peuvent aussi influencer le comportement électrique. Il a été constaté aussi qu’une augmentation de la température de mélange entraîne une amélioration de la conductivité électrique. En effet, l’augmentation de la température diminue la viscosité du mélange, ce qui permet une meilleure circulation des charges au sein du polymère.

La conclusion qui se dégage de ces observations est la suivante : les paramètres favorisants une conductivité élevée sont contraires aux conditions optimales de dispersion. En effet, dans sa thèse Leboeuf [Leboeuf, 2008] a pu montrer que la formation d’un réseau conducteur nécessite de faibles cisaillements, des températures élevées et des temps courts.

- Enfin, le taux de cristallinité peut avoir une influence sur les propriétés électriques du composite mais les conclusions ne sont pas toujours très claires [Yu et al., 2005]. En général, l’augmentation du seuil de conductivité avec la cristallisation est attribuée à une localisation des particules dans les zones amorphes. Durant la cristallisation, les charges seraient rejetées dans la phase inter-sphérolitique entraînant une localisation préférentielle des particules [Gubbels et al., 1995]. Nous aborderons ce phénomène au Chapitre 2 en se basant sur des observations microscopiques.

### 1.3.4.2 Mécanismes de conduction

Les propriétés électriques des matériaux solides sont expliquées actuellement par la théorie des bandes d'énergie. Les bandes d'énergie correspondent aux niveaux d'énergie qui sont permis, ou interdits, aux électrons des éléments ou des composés formant le matériau. La dernière bande remplie est appelée bande de valence, la bande immédiatement supérieure bande de conduction. La bande d'énergie comprise entre ces deux bandes est appelée bande interdite ou "gap". C'est la valeur de l'énergie de cette bande qui va fixer les propriétés électriques du matériau (Figure 1.22).

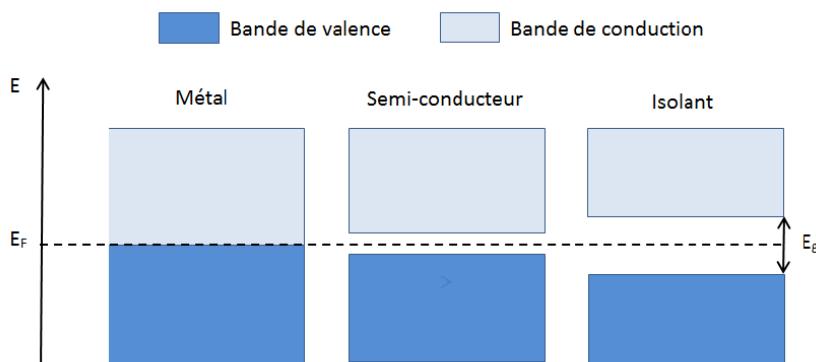


FIGURE 1.22 – Structure en bande dans un métal, un semi-conducteur et un isolant [Van Durmen, 2014]

- Pour les conducteurs, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement dans la bande de conduction et circuler dans tout le solide, dans ce cas on obtient une bonne conductivité électrique.
- Pour les isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite (gap) de l'ordre de 6 eV. Cette valeur est trop élevée pour que les électrons passent dans la bande de conduction.
- Pour les semi-conducteurs, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap plus faible (entre 0,5 et 4 eV). Si on apporte cette énergie aux électrons (par chauffage ou par application d'un champ électromagnétique), certains pourront passer dans la bande de conduction et circuler dans le matériau.

Dans un métal, les états électroniques sont délocalisés sur l'ensemble de la structure cristalline. Le transport de charges y est restreint par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température, ce qui accroît le nombre de collisions entre les électrons du réseau. Comme l'intervalle de temps entre deux chocs devient plus faible, ce phénomène entraîne une diminution de la mobilité des électrons. Le nombre de porteurs de charges étant indépendant de la température, il en résulte que la conductivité électrique diminue lorsque la température augmente. L'évolution de la résistivité d'un conducteur est donnée par la relation de Curie :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \rho_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (1.2)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient de variation thermique,  $\rho_0$  est la valeur de la résistivité à la température  $T_0$  et  $\Delta T = (T - T_0)$

L'équation (1.2) montre que la conductivité d'un conducteur décroît linéairement en fonction de la température.

Dans un semi-conducteur, on observe le phénomène inverse. Les seuls porteurs de charges libres existants proviennent de l'excitation thermique d'électrons avec une énergie supérieure à celle du gap.

Pour les matériaux isolants, une élévation de la température peut fournir suffisamment d'énergie thermique à certains électrons pour franchir le gap et atteindre la bande de conduction. Ce transfert d'électrons (contrôlé par la largeur du gap) engendre la création de lacune électronique (ou trous d'électrons) dans la bande de valence. Ainsi, sous l'effet d'un champ électrique, c'est le déplacement en sens opposé des électrons (dans la bande de conduction) et des trous (dans la bande de valence) qui assure la conduction électrique.

Dans ce cas-là, le matériau est dit semi-conducteur et sa conductivité électrique augmente de façon exponentielle en fonction de la température selon l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.3)$$

Pour les composites conducteurs à matrice polymère, la structure électronique est plus complexe car le matériau final est constitué de particules conductrices noyées dans une matrice isolante. Le système est alors considéré comme un solide désordonné à l'échelle macroscopique. Le transport de ces charges dans les solides désordonnés (non cristallins) peut s'effectuer suivant les mécanismes suivants :

- Mécanisme de saut (hopping) entre états localisés au-dessus d'une barrière de potentiel et généralement assisté par les vibrations du réseau (phonons). Les sauts peuvent avoir lieu :
  - Entre les plus proches voisins (modèle HNN : "Hopping to nearest neighbours"). Dans ce cas, la conduction est activée thermiquement, le porteur de charge ne se déplace que d'un site vers son proche voisin.
  - A distance variable (modèle VRH : "Variable range hopping") où l'énergie de saut est minimisée par l'optimisation de la longueur du saut. En effet, à basse température, le nombre et l'énergie des phonons diminuent. La différence d'énergie entre deux sites voisins devient trop importante pour que le processus de saut au plus proche voisin puisse se poursuivre. Les porteurs tendent alors à sauter vers des sites énergétiquement plus favorables situés à de plus grandes distances.

La Figure 1.23 illustre les processus de saut à distance variable (modèle de Mott) et au plus proche voisin (modèle d'Efros et Shklovskii).

- Mécanisme par effet tunnel (modèle QMT : "Quantum Mechanical Tunneling") qui désigne la propriété que possède un objet quantique de franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise pour franchir cette barrière. C'est un effet purement quantique, qui ne peut pas s'expliquer par la mécanique classique. Ce transfert de charge est aussi observé à très basse température.

Ainsi, dans le cas d'un composite fibres de carbone/fils submicroniques/PEKK, si l'on souhaite retranscrire le comportement électrique de ces matériaux, il est important de prendre en compte les différents mécanismes de conduction, mais aussi les propriétés matériau tel que le facteur de forme des particules ainsi que l'architecture global du composite car la répartition des fibres a aussi un impact. En fonction du mécanisme de

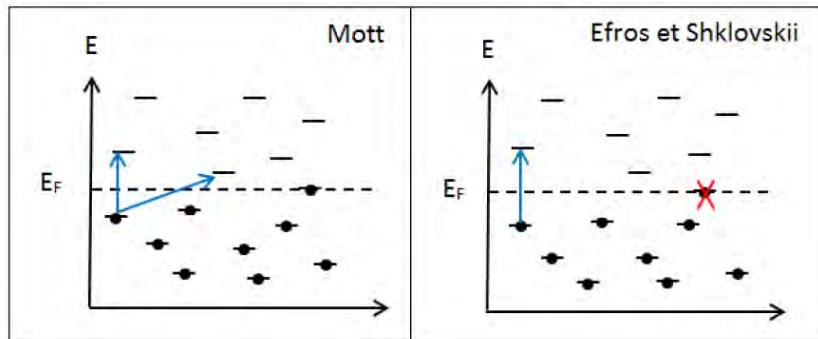


FIGURE 1.23 – Processus de saut à distance variable et au plus proche voisin [Van Durmen, 2014]

conduction considéré, plusieurs modèles de prévision du comportement électrique ont été développés.

#### 1.3.4.3 Modèles analytiques

La modélisation précise de la conductivité électrique d'un nanocomposite est difficile en raison de la nature multi-échelle du problème (mécanismes de conduction et interphase). La méthode de simulation de Monte Carlo (MC) a souvent été considérée comme un moyen efficace pour prédire la conductivité électrique des nanocomposites [Ma et Gao, 2008 ; Zhang et Yi, 2008] en incorporant les caractéristiques à l'échelle nanométrique des matériaux. Cependant, la méthode MC est numériquement coûteuse pour les systèmes à grande dimension et ne fournit pas une formulation explicite pour la conception et l'optimisation de matériaux composites, ainsi des modèles analytiques peuvent être utilisés comme outils alternatifs. Afin de retranscrire le comportement électrique des mécanismes sur lesquels se base l'effet de percolation : la conductivité électrique des mélanges à matrice isolante ou quasi-isolante augmente considérablement à partir de valeurs assez bien définies de fraction volumique de l'élément conducteur [Lux, 1993]. Ce phénomène peut dépendre de la géométrie et de la répartition des charges conductrices, des interactions charges/matrice et des procédés de fabrication du mélange, en particulier de la dispersion des charges dans la matrice. Sur la base de ces paramètres, différents modèles ont été proposés pour prédire la conductivité ou le seuil de percolation. On peut citer notamment :

Le modèle de Mott [Mott et Davis, 1979], décrit le saut d'un porteur de charges d'un état localisé à un autre état localisé, le plus énergétiquement favorable (pas forcément le voisin le plus proche). Feng et al, quant à eux proposent de prendre en compte à travers leur modèle deux mécanismes de conduction électrique, à savoir, les sauts d'électrons et les réseaux conducteurs en introduisant une d'interphase et en prenant en compte le facteur de forme effectif des CNT. La description de certains modèles analytiques est donnée en Annexe A.2.

### 1.3.5 Influence des particules sur les propriétés physiques

#### 1.3.5.1 Températures de transition

Lonjon [Lonjon, 2010] et Nguyen [Nguyen, 2014] ont étudié l'influence de fils submicroniques sur les températures de transition de phases d'un polymère semi-cristallin (P(VDF-TrFE)). Ils ont constaté que l'ajout de fils submicroniques d'or en faible quantité n'a aucune influence sur la température de fusion. Il faut augmenter le taux de charge au-delà de 15 % en volume pour constater une très légère augmentation. Cette augmentation est négligeable, car l'écart entre la température de fusion de la matrice pure et celle de la matrice chargée à 30% n'est que de 0.5°C. Ils parviennent à la même conclusion concernant la température de cristallisation (Figure 1.24).

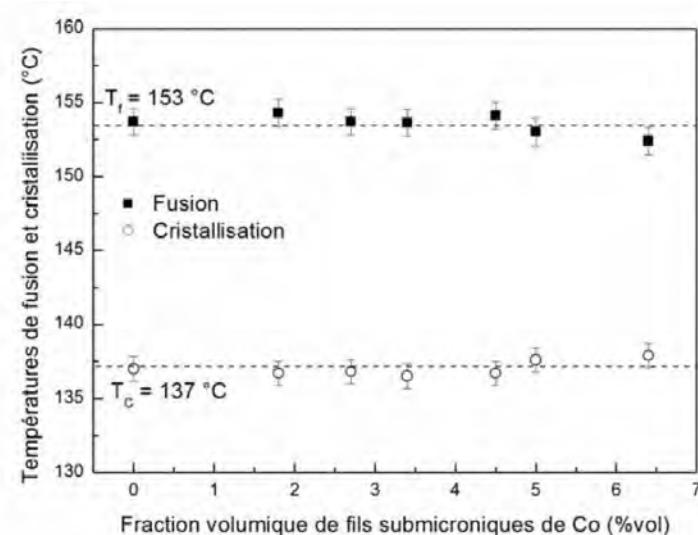


FIGURE 1.24 – Évolution des températures de fusion et de cristallisation avec la fraction volumique de fils submicroniques de cobalt [Nguyen, 2014]

#### 1.3.5.2 Taux de cristallinité

L'introduction de particules nanométriques modifie fortement le taux de cristallinité de la matrice P(VDF-TrFE) [Lonjon, 2010] comme le montre la Figure 1.25. Le taux de cristallinité diminue proportionnellement avec l'addition croissante de fils submicroniques (5% pour un taux de charges de 30%). Aucune variation significative de la position du pic de cristallisation ni d'élargissement de celui-ci n'est relevé. Ainsi, l'ajout de fils submicroniques dans une matrice P(VDF-TrFE) inhibe la cristallinité en diminuant le nombre de cristallites sans modifier leurs tailles.

Pour pouvoir évaluer le paramètre responsable de la diminution du taux de cristallinité, Lonjon [Lonjon, 2010] compare des composites réalisés avec des nanoparticules sphériques de même nature (or) de  $500\text{ nm}$  et  $10\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre avec un composite chargé de fils submicroniques. Les résultats sont présentés Figure 1.26. On constate la diminution du taux de cristallinité dans les trois cas lorsque le taux de charges augmente. La taille de la particule mais aussi son facteur de forme jouent un rôle important dans cette diminution. Le facteur de forme a aussi une influence indirecte à travers le taux volumique de nano-

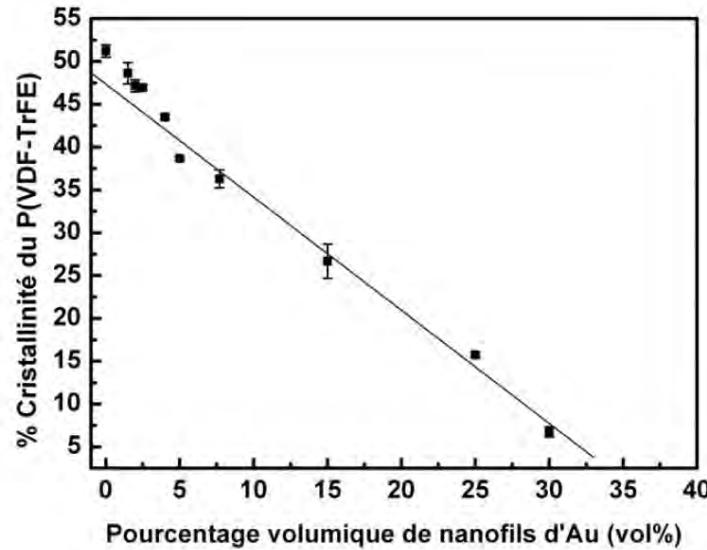


FIGURE 1.25 – Taux de cristallinité des nanocomposites chargés de fils submicroniques d’or en fonction de la fraction volumique [Lonjon, 2010]

particules puisqu’un facteur de forme élevé permettrait de réduire la quantité de charges à introduire et donc de diminuer l’impact des nanoparticules sur le taux de cristallinité.

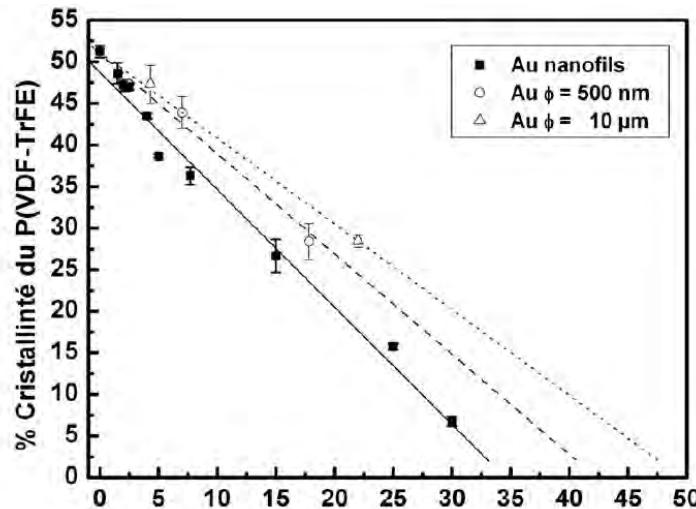


FIGURE 1.26 – Dépendance du taux de cristallinité avec la fraction volumique d’or pour différentes géométries [Lonjon, 2010]

Ces observations sont valables pour le couple P(VDF-TrFE)/fils submicroniques. En effet, les travaux de Cortes [Cortes *et al.*, 2014] montrent que dans le cas d’une matrice PEKK KEPSTAN 6003 chargée AgNWs, il y a une faible augmentation du taux de cristallinité lorsque la fraction volumique augmente comme montré en Figure 1.27. Dans ce cas les AgNWs agissent comme agents nucléants en augmentant le nombre de germes dans la matrice PEKK.

D’autres études confirment ce rôle d’agent nucléant. En effet, Wang [Wang *et al.*, 2007] et Boiteux [Boiteux *et al.*, 2006] constatent respectivement que l’ajout de NTC

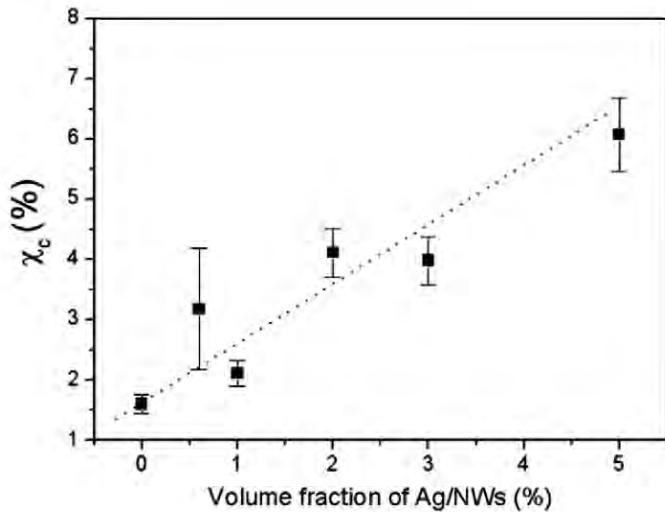


FIGURE 1.27 – Évolution du taux de cristallinité en fonction du taux volumique de charge pour un composite PEKK/AgNWs [Cortes *et al.*, 2014]

et de particules sphériques d'argent en faible fraction volumique augmentent le taux de cristallinité à travers l'apparition de sites de germination supplémentaires. De même, Carponcin [Carponcin *et al.*, 2012] étudie l'influence de l'ajout de NTC dans une matrice Polyamide11 (PA11). Elle montre que le taux de cristallinité est constant jusqu'à 2 % vol de NTC (Figure 1.28). À une concentration plus élevée, il n'y a pas formation de nouvelles cristallites (car la zone sous le pic de fusion reste constante), mais celles déjà présentes sont modifiées avec l'ajout de NTC.

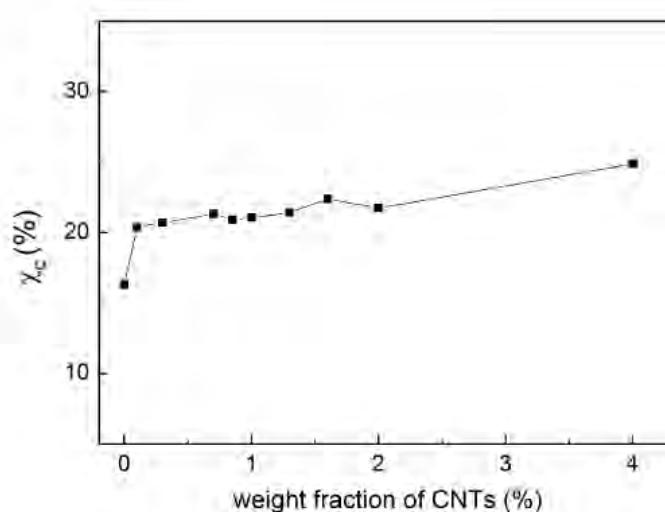


FIGURE 1.28 – Évolution du taux de cristallinité en fonction du taux volumique de NTC pour un composite PA11/NTC [Carponcin *et al.*, 2012]

Ainsi, à travers ces observations on ne peut pas déduire une tendance générale concernant l'influence de l'ajout de nanoparticules sur les mécanismes de cristallisation. Le couple polymère/charges et le procédé d'élaboration jouent un rôle important. Dans le cadre de cette thèse, une attention particulière sera portée à l'influence des particules sur

le comportement cristallin du PEKK.

### 1.3.5.3 Comportement mécanique

En ce qui concerne le comportement mécanique, des essais mécaniques de traction uniaxiale ont été effectués [Lonjon, 2010] sur des échantillons composites P(VDF-TrFE)/fils submicroniques métalliques à différents taux volumiques. Lorsque le taux de charges augmente, on observe une augmentation de la contrainte à la rupture et une diminution de la déformation à la rupture (Figure 1.29). Pour un taux de charge de 1 %vol de fils submicroniques de nickel, on constate tout de même une légère amélioration du module d'Young et de la contrainte et déformation à la rupture. Cette tendance générale du comportement mécanique correspond aux observations effectuées lors de l'incorporation de divers types de nanoparticules dans une matrice polymère.

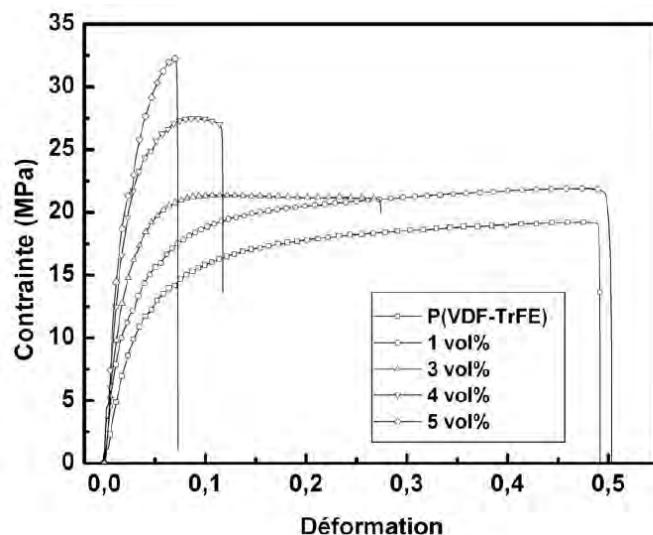


FIGURE 1.29 – Courbe contrainte/déformation des composites P(VDF-TrFE)/ fils submicroniques de nickel [Lonjon, 2010]

On peut voir sur la Figure 1.30 que le module d'Young augmente avec le taux de charges. Ceci implique que les fils submicroniques agissent comme renforts qui augmentent la rigidité de la matrice. Les propriétés mécaniques de la matrice sont conservées si la fraction volumique reste inférieure à 5 %vol et pour de faibles déformations. Ces résultats soulignent l'importance de réaliser des composites faiblement chargés pour conserver les propriétés mécaniques de la matrice.

L'étude séparée de la valeur du module d'élasticité et de la déformation plastique ne suffisent pas pour retranscrire la capacité d'un échantillon chargé à conserver les propriétés mécaniques initiales de la matrice. Une étude des propriétés mécaniques dynamiques par spectrométrie mécanique est donc nécessaire. Les propriétés mécaniques dynamiques du PEKK pur et du PEKK chargé de fils submicroniques sont représentées en Figure 1.31. Le module  $G'$  est caractérisé en fonction de la température.

Sur le plateau vitreux, le module de conservation  $G'$  du nanocomposite augmente avec l'incorporation d'AgNWs jusqu'à 2% vol. Le module  $G'$  est fortement dépendant de la quantité de charges. La présence d'AgNWs induit un raidissement de la matrice. Cette augmentation du module  $G'$  est attribuée à un transfert de charge effectif de la

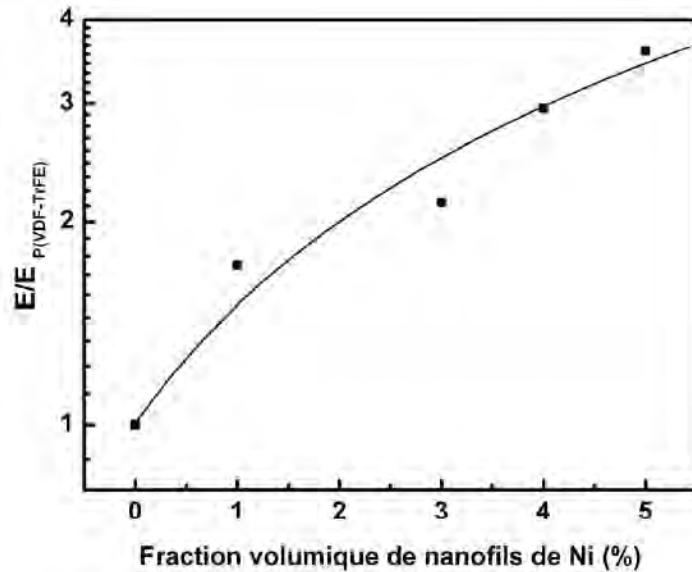


FIGURE 1.30 – Variation du module mécanique E en fonction de la fraction volumique de nanofils de nickel [Lonjon, 2010]

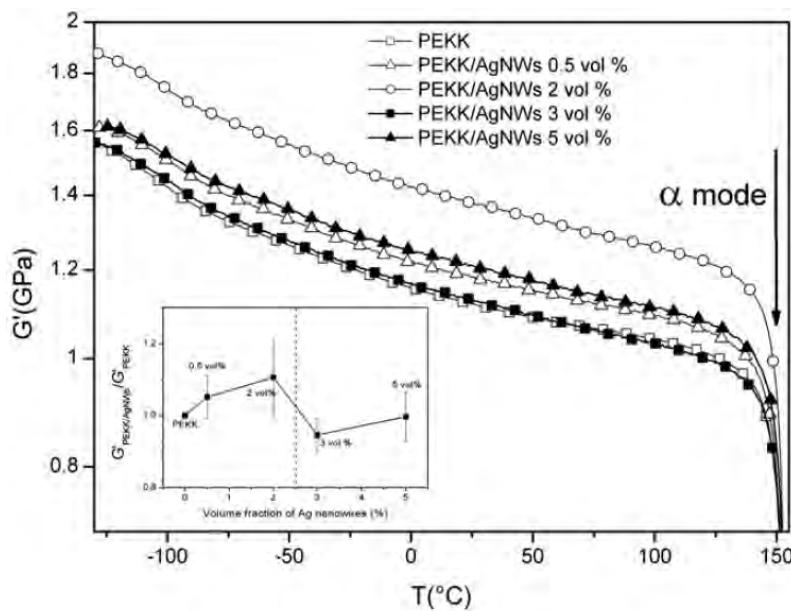


FIGURE 1.31 – Évolution du module mécanique  $G'$  du PEKK/AgNWs en fonction de la température pour différents taux de chargement. L'insert montre la variation de  $G'_{PEKK/Ag}/G'_{PEKK}$  [Cortes *et al.*, 2014]

matrice aux AgNWs [Cortes *et al.*, 2014]. Ce comportement classique a aussi été rapporté pour des composites PEEK/NTC [Díez-Pascual *et al.*, 2012]. Les valeurs du module  $G'$  ont été étudiées en fonction du taux volumique d'AgNWs (Figure 1.31). Les composites chargés à 3 et 5% en volume mettent en évidence l'évolution non linéaire du module  $G'$ . La diminution du module pour des taux supérieurs à 2% vol est attribuée à la formation de petits agrégats [Cortes *et al.*, 2014 ; Lonjon *et al.*, 2013].

Il est difficile de comparer les résultats pour deux matrices n'ayant pas les mêmes

mécanismes de cristallisation. En effet, on a vu précédemment que l'ajout de fils submicroniques peut avoir un impact sur le taux de cristallinité, or ce dernier à une influence sur les propriétés mécaniques. Ainsi, la modification des propriétés mécaniques ne peut être attribuée exclusivement à l'ajout de nanoparticules mais plutôt à une combinaison entre l'effet de renfort (ou de fragilisation) des fils submicroniques et l'augmentation (ou la diminution) du taux de cristallinité induit par une nucléation hétérogène [Díez-Pascual *et al.*, 2010].

L'addition de nanoparticules dans une matrice polymère semi-cristalline peut avoir une influence sur sa cristallisation. Deux effets opposés peuvent être observés :

- D'une part les particules peuvent se comporter en sites nucléophiles. Ce comportement va favoriser une nucléation hétérogène à la surface conduisant à une augmentation de la température de cristallisation ou du degré de cristallinité. Par exemple, l'introduction d'un faible taux de NTC peut être associée à une augmentation de la cristallinité due à la nucléation hétérogène [Díez-Pascual *et al.*, 2010].
- Le second effet rencontré correspond à la diminution du taux de cristallinité ayant pour origine une diminution du nombre de cristallites ou de leurs tailles. En effet, la diminution de la taille des cristallites peut être attribuée à la rigidité des particules qui inhibe la mobilité moléculaire des segments de chaînes de polymère. Cet effet influence les mécanismes de cristallisation tel que le repliement des chaînes contribuant à la réduction de la taille des cristallites [Díez-Pascual *et al.*, 2012]. La formation d'un réseau entre particules (notamment pour les NTC) peut aussi empêcher la croissance des cristallites. Lonjon [Lonjon, 2010] constate lui une diminution du nombre de cristallites sans modification de leurs tailles pour un composite P(VDF-TrFE)/nanofils d'or.

## 1.4 Méthodologie de travail

L'objectif de ce travail est de caractériser et modéliser l'influence de l'ajout de particules conductrices à haut facteur de forme dans un composite. D'autant plus que le polymère étudié, à savoir le PEKK, a été très peu étudié. Afin d'évaluer l'impact du procédé de fabrication et des constituants du composite sur ses propriétés, la cristallisation a fait l'objet d'une attention particulière. En effet, la cristallisation et la morphologie induite ont un impact sur les propriétés mécaniques du matériau. D'autant plus que le PEKK se caractérise par des mécanismes de cristallisation complexes. L'influence des constituants du composite à savoir, les fibres de carbone et les particules conductrices sera étudiée. Pour cela, l'étude séparée des différents constituants sera menée afin de comprendre l'influence de chacun et les couplages possibles. La stratégie de caractérisation est présentée Figure 1.32.

L'étude de la cristallisation à l'échelle du pré-imprégné n'est pas inintéressante, mais les différents cycles que va subir ce dernier vont effacer son histoire thermique. Il convient donc de s'intéresser plutôt aux cycles qui vont définir la microstructure finale du composite (à savoir les étapes de consolidation, dépose automatisée ou assemblage et formage). Ainsi la méthodologie présentée sera valable également pour ces procédés. Quelques particularités doivent néanmoins être prises en compte, notamment l'architecture des stratifiés qui diffèrent de celles des pré-imprégnés. Pour caractériser la microstructure la tomographie à rayon X a été utilisée. Cette technique permet à l'aide d'outil de segmentation de

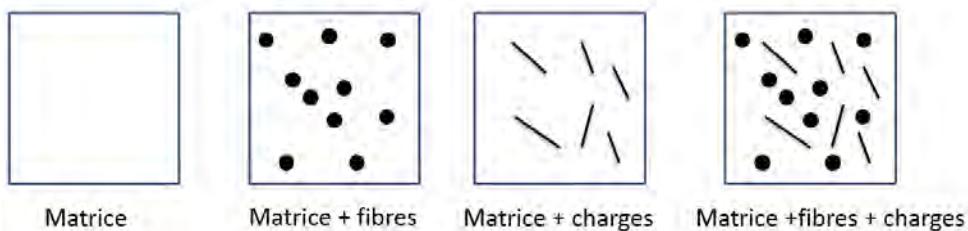


FIGURE 1.32 – Stratégie de caractérisation de la cinétique de cristallisation

générer une représentation fidèle de l'architecture d'un composite. Elle a aussi été employée pour caractériser la répartition et la localisation des charges, en effet, c'est l'un des paramètres déterminants pour le concept de fonctionnalisation. Dans la littérature, les procédés utilisés ne sont pas représentatifs des procédés industriels, afin de valider une preuve de concept, la dispersion des charges est un point bloquant. Afin de s'affranchir de cette problématique dans un premier temps, une méthode de dispersion alternative sera utilisée afin de caractériser le matériau dans des conditions idéales. Le matériau réel sera ensuite évaluée sur la base de caractérisation mécanique et électrique sur des stratifiés. La résistance mécanique de ces nouveaux matériaux est une propriété importante. En raison de l'anisotropie des composites renforcés de fibres, la résistance mécanique doit être normalement déterminée par une multitude de techniques expérimentales (essai de traction/compression dans la direction des fibres, essai de traction/compression transversal à la direction des fibres ...). Afin de réduire l'effort et les coûts expérimentaux il est souhaitable de modéliser et de simuler les propriétés de ces composites. Des modèles mécaniques et des modèles de simulation de cristallisation seront proposés.

Les principaux défis de cette thèse sont :

- Caractériser et prévoir la cinétique de cristallisation et la morphologie induite en fonction des paramètres procédés et des constituants du composite dans le cas d'un composite fonctionnalisé.
- Construire des modèles basés sur l'image pour caractériser les défauts générés lors des procédés de mise en œuvre.
- Simuler les propriétés du composite.
- Évaluer le concept de fonctionnalisation électrique et les performances mécaniques et électriques.

## 1.5 Conclusion

L'augmentation de la part des composites au cours des dernières années a montré les difficultés induites par ce type de matériaux. En effet, contrairement aux matériaux métalliques, les composites ne peuvent pas remplir de base certaines fonctions vis-à-vis de l'industrie aéronautique. C'est particulièrement le cas pour la conductivité électrique. Les composites renforcés de fibres de carbone sont généralement bons conducteurs électriques dans la direction de la longueur des fibres de carbone. En revanche, cette conductivité est faible dans le sens transverse et dans l'épaisseur du composite. De nombreux travaux visant à développer des composites conducteurs ont été publiés. L'introduction de charges conductrices dans une matrice polymère est une voie séduisante pour peu que l'on maîtrise le procédé. Du fait de leur facteur de forme élevé, les fils submicroniques d'argent sont

des candidats intéressants pour atteindre la fonctionnalité électrique. La technique d'élaboration des fils submicroniques développée au CIRIMAT (à l'échelle laboratoire) permet de maîtriser leur géométrie et d'obtenir des particules à partir de différents métaux (l'argent a été choisi pour ces propriétés électriques et sa résistance à l'oxydation). Cette technique permet d'obtenir des facteurs de forme élevés avec une surface spécifique bien supérieure aux charges micrométriques. Néanmoins, le passage à une échelle industrielle est encore loin. Les particules utilisées dans cette étude sont issues du fournisseur Marion Technologies via une licence de recherche pour le transfert du savoir-faire du CIRIMAT. Ainsi, en plus du procédé utilisé qui est différent, les résultats obtenus dans la littérature ne sont pas réellement comparables. Enfin, l'influence des particules sur la cristallisation en présence de fibres n'a pas été traitée et fera l'objet d'une étude détaillée ainsi que le développement d'un modèle de cinétique de cristallisation.



---

## Caractérisation de la cristallisation du PEKK et des composites à matrice PEKK

---

**Résumé**

*L'augmentation du nombre d'applications des polymères thermoplastiques semi-cristallins haute performance (PEEK, PEKK) a focalisé l'attention sur le phénomène de cristallisation. Le taux de cristallinité et la morphologie induite lors de la cristallisation ont en effet un impact sur les propriétés physiques des polymères thermoplastiques et les conditions de mise œuvre (pression et température) doivent donc être optimisées. Afin d'améliorer le contrôle et l'optimisation des cycles de fabrication de ces matériaux, il est nécessaire de caractériser finement la cinétique de cristallisation de la matrice mais aussi des composites renforcés de fibres de carbone et chargés de particules conductrices qui affectent les conditions de cristallisation. Dans ce chapitre, après un état de l'art bibliographique sur les mécanismes de cristallisation et les propriétés induites par la cristallisation, les résultats expérimentaux concernant la cristallisation du PEKK sont présentés et l'influence des constituants du composite est analysée.*

---

## Sommaire

---

<b>2.1 État de l'art . . . . .</b>	<b>42</b>
2.1.1 Taux de cristallinité . . . . .	42
2.1.2 Mécanismes de cristallisation . . . . .	43
2.1.3 Paramètres contrôlant la cristallisation . . . . .	49
2.1.4 Influence de la cristallisation sur les propriétés mécaniques . . . . .	53
<b>2.2 Protocoles de caractérisation de la cinétique de cristallisation . . . . .</b>	<b>62</b>
2.2.1 Dispositifs expérimentaux . . . . .	62
2.2.2 Sélection de la forme du PEKK pour l'étude de la cristallisation de la matrice pure . . . . .	69
2.2.3 Caractérisation de la cinétique de cristallisation du PEKK . . . . .	74
<b>2.3 Cinétique de cristallisation des composites à matrice PEKK . . . . .</b>	<b>83</b>
2.3.1 Cinétique de cristallisation d'un composite FC/PEKK . . . . .	83
2.3.2 Cinétique de cristallisation du PEKK en présence de charges conductrices . . . . .	89
2.3.3 Cinétique de cristallisation d'un composite C/AgNws/PEKK . . . . .	96
2.3.4 Influence de la cristallisation sur les propriétés électriques d'un matériau chargé de particules . . . . .	97
<b>2.4 Conclusion . . . . .</b>	<b>98</b>

---

## Introduction

Pour les polymères thermoplastiques renforcés de fibres de carbone, le taux de cristallinité et la morphologie cristalline ont un impact sur leurs propriétés physiques et mécaniques [Talbott *et al.*, 1987]. Ces deux paramètres sont non seulement dépendants des conditions de mise œuvre mais aussi des constituants du composite [Cebe, 1988b]. Afin d'améliorer le contrôle et l'optimisation des cycles de fabrication de ces matériaux, il est donc nécessaire de construire une modélisation avancée de la cristallisation. Les modèles de cristallisation classiques proposés dans la littérature [Avrami, 1941 ; Ozawa, 1971 ; Nakamura *et al.*, 1972] s'avèrent toutefois peu adaptés pour décrire la cristallisation des polymères de la famille des PAEK. Ces polymères se distinguent en effet par une cristallisation particulière qui fait intervenir deux mécanismes : une cristallisation primaire, qui correspond aux étapes de germination-croissance pouvant être décrites par la théorie de Lauritzen et Hoffmann [Hoffman et Weeks, 1962], suivie d'une cristallisation secondaire correspondant à une cristallisation interlamellaire ou à un perfectionnement des cristaux déjà présents [Tan *et al.*, 1999a]. Des modèles ont été spécifiquement développés pour décrire ces cinétiques de cristallisation, en particulier du PEEK [Cebe, 1988a ; Velisaris et Seferis, 1986]. Ces modèles ont permis de rendre compte des conditions d'élaboration sur la cristallisation des matrices composites lors de leur fabrication. Néanmoins, dans la majorité des cas, les modèles proposés sont uniquement basés sur des approches enthalpiques et se limitent au cas des matrices pures [Bessard *et al.*, 2011 ; Tardif *et al.*, 2014]. L'influence des renforts ou des charges n'est donc pas pris en compte bien que ces constituants puissent à la fois constituer de nouveaux sites de germination et agir sur le comportement thermique, et par conséquent modifier la cinétique de cristallisation. La présente étude a ainsi pour but de proposer une stratégie de modélisation alternative permettant de prendre en compte la microstructure, la nature des renforts, des charges mais également le cycle thermique. Un objectif secondaire de cette étude était de développer un modèle s'appuyant sur un nombre d'essais aussi réduit que possible pour l'identification des paramètres constitutifs.

Ce chapitre présente ainsi le comportement à la cristallisation du PEKK et l'impact de la fonctionnalisation sur la cinétique de cristallisation et le taux de cristallinité. Dans un premier temps, une synthèse des connaissances sur la cristallisation des polymères semi-cristallins et spécialement les polymères de la famille des PAEK est réalisée au travers d'une étude bibliographique. Les mécanismes de cristallisation et les paramètres clés contrôlant la cristallisation sont ainsi détaillés et leurs conséquences sur les propriétés induites sont examinées. Dans un second temps, après une présentation des différents dispositifs utilisés, les résultats expérimentaux concernant la cinétique de cristallisation et la morphologie cristalline induite dans le cas du PEKK pur sont présentés. Enfin, l'influence des constituants du composite (fibres de carbone et particules conductrices) sur la cristallisation est analysée : (i) dans le cas de la matrice en présence de fibres de carbone, (ii) dans le cas de la matrice chargée de particules conductrices puis (iii) dans le cas d'un composite fonctionnalisé C/PEKK.

## 2.1 État de l'art

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, la cristallisation peut être induite de différentes manières, notamment thermiquement. En effet, l'activation des germes en condition statique (induite thermiquement) se produit instantanément et ne dépend que de la température. Par contre sous écoulement, on note une accélération de la cinétique de cristallisation. Une façon de prendre en compte cette accélération est de considérer une germination supplémentaire qui dépend des paramètres de l'écoulement [Brahmia, 2007]. On note aussi la formation de microstructures cristallites orientées que l'on ne retrouve pas dans le cas statique [Zinet, 2010].

Cette étude porte uniquement sur la cristallisation d'origine thermique étant donné que les résultats de cette étude sont destinés à améliorer la mise en œuvre des pré-imprégnés au cours de laquelle l'effet de l'écoulement peut être négligé.

Dans cette partie, après un rappel des mécanismes de cristallisation, un bilan des paramètres influents sur la cinétique de cristallisation est ainsi proposé.

### 2.1.1 Taux de cristallinité

Le caractère semi-cristallin d'un polymère est défini par le taux de cristallinité. Il représente la proportion de volume ou de masse se trouvant à l'état cristallin. Il permet d'apprécier les contributions de chacune des phases.

Le taux de cristallinité volumique  $\chi_{cv}$  (ou fraction volumique cristallisée) peut être défini comme suit :

$$\chi_{cv} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (2.1)$$

avec  $\rho$ , la masse volumique du polymère en  $kg/m^3$ ,  $\rho_a$ , la masse volumique de la phase amorphe en  $kg/m^3$  et  $\rho_c$ , la masse volumique de la phase cristalline en  $kg/m^3$ .

Le taux de transformation  $\alpha$  (ou cristallinité relative), défini par l'équation 2.2, correspond au rapport entre la fraction cristallisée ( $\chi_c$ ) et la fraction volumique cristallisable ( $\chi_{inf}$ ).

$$\alpha = \frac{\chi_c}{\chi_{inf}} \quad (2.2)$$

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer expérimentalement le taux de cristallinité. Les méthodes les plus couramment utilisées sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [De Santis *et al.*, 2005], la dilatométrie [Zuidema *et al.*, 2001], ou encore la diffraction aux rayons X (DRX) [Schmidtke *et al.*, 1997]. La mesure par DSC permet une mesure indirecte du taux de cristallinité massique. En effet, comme le montre l'équation(2.3) le taux de cristallinité ( $\chi_{cm}$ ) est fonction de l'enthalpie de fusion ( $\Delta H$ ).

$$\chi_{cm} = \frac{\Delta H}{(1 - \chi_f)\Delta H_f} \quad (2.3)$$

Où  $\chi_{cm}$  est la fraction massique cristallisée (taux de cristallinité massique),  $\chi_f$  est la fraction massique de fibres de carbone dans le composite,  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion du cristal de PEEK (approximée à 130  $J/g$  pour le PEKK [Chang, 1991]) et  $\Delta H$  est l'enthalpie de fusion.

L'enthalpie de fusion est déterminée à l'aide de thermogrammes (obtenus par DSC) en intégrant la surface sous le pic de fusion.

### 2.1.2 Mécanismes de cristallisation

Avant de décrire les cinétiques de cristallisation des PAEK, il est important de rappeler les différents mécanismes intervenants lors de la cristallisation. La cristallisation peut être décrite au travers de mécanismes principaux :

- La cristallisation primaire qui comporte deux étapes [Long *et al.*, 1995] :
- La germination (ou nucléation) au cours de laquelle les premières entités cristallines apparaissent, appelées germes primaires,
- La croissance, au cours de laquelle la taille des germes stables augmente (cristallites). Il est tout de même à préciser que les germes n'ont pas de rayon. On utilise des germes sphériques dans les approches énergétiques car les développements mathématiques sont plus simples en une dimension mais ces germes sont des lamelles cristallines.
- La cristallisation secondaire.

Les mécanismes de germination-croissance peuvent être décris au travers de la théorie de Lauritzen-Hoffman [Hoffman et Weeks, 1962]. Cette approche énergétique fait référence à deux températures caractéristiques des polymères semi-cristallins :

- La température d'équilibre thermodynamique du cristal ( $T_{m0}$ ), qui est définie par l'intersection des courbes d'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs) des phases cristallines et amorphes d'un polymère semi-cristallin. Comme on peut le voir sur la Figure 2.1, elle peut être définie par l'intersection entre la courbe d'enthalpie libre du matériau totalement amorphe et celle d'un cristal parfait de dimensions infinies.

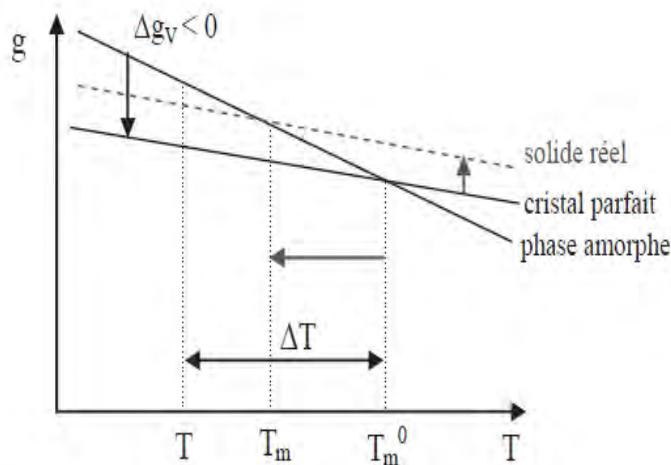


FIGURE 2.1 – Schématisation de l'influence de la température sur l'enthalpie libre des phases amorphes et du cristal définissant la température d'équilibre thermodynamique  $T_{m0}$ , la température de fusion  $T_m$  et le degré de surfusion  $\Delta T$  [Zinet, 2010]

- La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui correspond à la température pour laquelle le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Cette tempé-

rature caractéristique correspond à un changement de mobilité moléculaire de la phase amorphe d'un polymère et dépend de :

- la rigidité intrinsèque de la chaîne polymère (une chaîne rigide aura une  $T_g$  plus élevée qu'une chaîne flexible),
- la taille des groupes latéraux (des groupes latéraux volumineux restreignent le glissement des chaînes et la mobilité des chaînes n'est permise que grâce à une agitation thermique plus importante),
- la force des interactions intermoléculaires (la  $T_g$  est d'autant plus élevée que les interactions entre chaînes sont fortes).

La  $T_g$  n'est pas une transition thermodynamique du premier ordre et dépend donc de plusieurs facteurs, comme la vitesse de refroidissement.

### 2.1.2.1 Germination

Le phénomène de germination peut être déclenché par différents facteurs : la température, la présence d'impuretés et d'agents nucléants (comme les fibres de carbone) ou encore par l'application de contraintes mécaniques (écoulement ou influence du calandrage). La formation d'un germe primaire correspond à une diminution de l'enthalpie libre et résulte de la formation d'un volume  $\Delta g_v$  et de surfaces  $\Delta g_s$ . La variation totale de l'enthalpie  $\Delta g$  lors de la germination s'écrit donc :

$$\Delta g = \Delta g_s + \Delta g_v \quad (2.4)$$

Ainsi ces germes subsistent uniquement si le ratio volume/surface est suffisamment grand. Or, pour être stable, il faut qu'à une température inférieure à la température d'équilibre thermodynamique  $T_{m0}$  leur taille engendre une diminution de son énergie libre totale (pas de cristallisation si  $T < T_{m0}$ ). Ainsi, d'un point de vue énergétique, la formation d'un germe résulte de la compétition entre deux mécanismes :

- La variation d'enthalpie libre d'un volume cristallisé ( $\Delta g_v$ ), proportionnelle au volume de germes et au degré de surfusion. Le degré de surfusion ( $\Delta T$ ) est défini par l'équation(2.5).

$$\Delta T = T_{m0} - T \quad (2.5)$$

- La variation d'enthalpie libre associée à la formation d'interface fondu-cristal ( $\Delta g_s$ ).

Le germe peut être constitué par le polymère lui-même, dans ce cas particulier (surfusion élevée), la germination est homogène. Le germe peut également se former sur un corps étranger auquel cas la germination est hétérogène.

### 2.1.2.2 Croissance cristalline

La formation de germes et le dépôt de nouveaux segments de chaînes sur les substrats ainsi créés constituent le mécanisme de germination et croissance. Ce mécanisme comprend trois étapes, décrites ci-dessous :

- On parle de germe primaire lorsqu'il croît à partir de l'état fondu (Figure 2.2.a). Il peut être hétérogène (dépôt d'un segment sur un substrat préexistant tel qu'un résidu de catalyseur ou une impureté) ou homogène (formation d'un germe stable à partir du fondu).
- De germe secondaire (hétérogène) s'il est déposé sur la surface d'un substrat comme par exemple la phase cristalline déjà présente ou des agents nucléants (Figure 2.2.b).

- Et de germe tertiaire (hétérogène) s'il est déposé sur une marche du substrat (Figure 2.2.c).

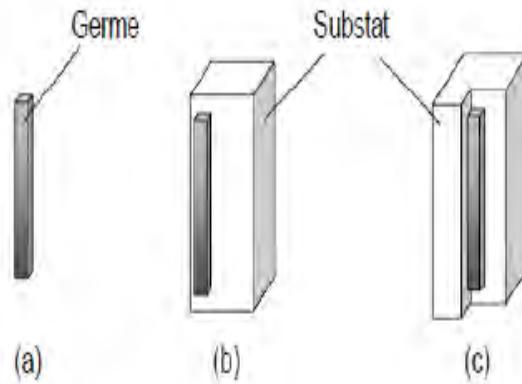


FIGURE 2.2 – Germination primaire, secondaire et tertiaire [Zinet, 2010]

Dès lors que les germes primaires sont assez stables, des lamelles cristallines (cristallites) croissent depuis ces germes en intégrant les macromolécules de la phase amorphe dans le volume dense du cristal. Les lamelles sont formées dans toutes les directions jusqu'à occuper tout le volume du matériau avec une vitesse de croissance  $G$ . Par ce processus, les lamelles forment des entités mésoscopiques appelées sphérolites (Figure 2.3 et Figure 2.4).

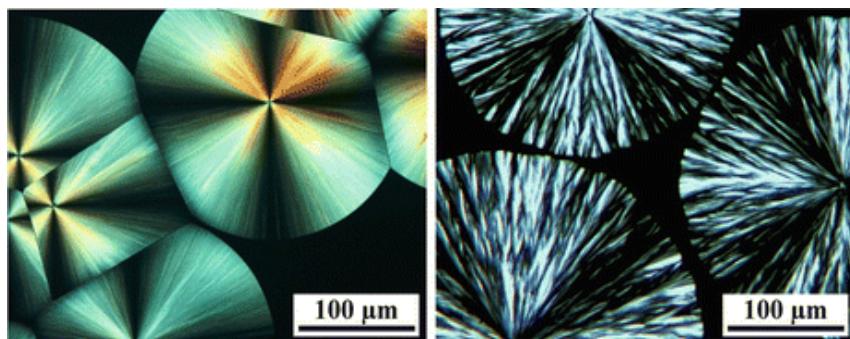


FIGURE 2.3 – Sphérolites du poly (triméthylène téréphthalate) (à gauche) et de poly (acide lactique) stéréocomplexe (à droite) visualisés en microscopie optique en transmission et en lumière polarisée [Ivanov et Rosenthal, 2017]

Cette croissance se fait à travers l'augmentation du rayon des cristallites jusqu'à collision avec d'autres cristallites ou obstacle (tel que les fibres de carbone) à une vitesse de croissance  $G$  comme le montre la Figure 2.4.

Une définition de la vitesse de croissance des lamelles, et donc des sphérolites, a été proposée par Lauritzen-Hoffman [Hoffman et Weeks, 1962] en considérant une croissance par dépôts successifs d'entités cristallines. Dans cette approche, deux paramètres permettent de définir différents régimes de croissance lamellaire, à savoir la vitesse de dépôt des germes secondaires  $V_i$  qui conduit à une augmentation du rayon des sphérolites et la vitesse de complétion des couches cristallines  $V_j$  :

- Régime I ( $V_i \ll V_j$ ) : Chaque couche cristalline est complétée avant le dépôt de germe secondaire (Figure 2.5.a)

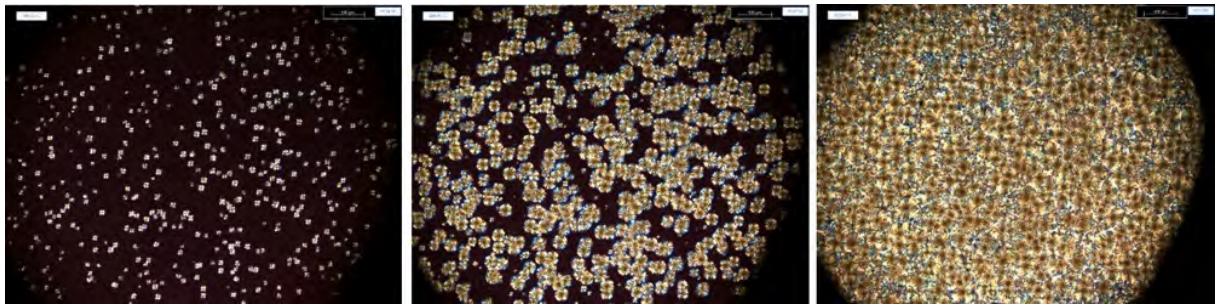


FIGURE 2.4 – Micrographies optiques de la croissance des sphérolites du PEKK

- Régime II ( $V_i = V_j$ ) : La vitesse de compléTION est du même ordre de grandeur que la vitesse de dépôt (croissance simultanément dans le sens de la largeur et la longueur (Figure 2.5.b)
- Régime III ( $V_i >> V_j$ ) : Dépôt essentiellement de germes secondaires (Figure 2.5.c)

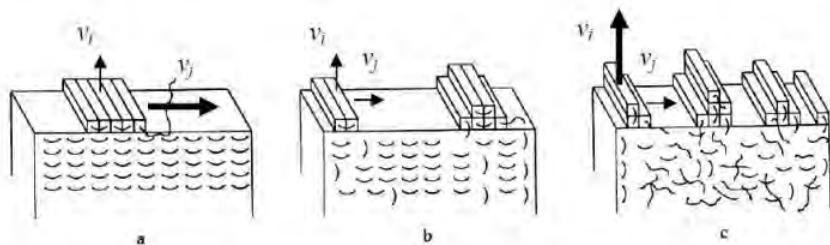


FIGURE 2.5 – Régime de croissance d'une lamelle cristalline [Zinet, 2010]

Selon la théorie de Lauritzen-Hoffman [Hoffman et Weeks, 1962], la vitesse de croissance des lamelles  $G$  est définie par le produit de deux termes exponentiels tels que définis par l'équation(2.6).

$$G = G_0 \exp \left( -\frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \right) \exp \left( -\frac{K_g}{T \Delta T} \right) \quad (2.6)$$

Où  $G_0$  est une constante pré-exponentielle indépendante de la température,  $K_g$  est une constante ( $K^2$ ),  $U^*$  est l'énergie d'activation ( $J/mol$ ),  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits ( $J/kg/K$ ),  $T$  est la température à un instant donné ( $^{\circ}C$ ),  $\Delta T$  est le degré de surfusion ( $^{\circ}C$ ),  $T_\infty$  est la température pour laquelle tout mouvement est rendu impossible ( $^{\circ}C$ ) définie par l'équation(2.7).

$$T_\infty = T_g - 30 \quad (2.7)$$

On peut mettre en évidence les différents régimes de croissance en linéarisant l'équation 2.6. La Figure 2.6 représente l'évolution de  $\ln(G) + U^*/R(T - T_\infty)$  en fonction de  $1/T \Delta T$  suite à cette linéarisation. Elle fait apparaître les régimes de croissance et leurs transitions, déterminés expérimentalement, en mesurant l'évolution de la vitesse de croissance pour différentes températures de cristallisation isotherme. Ces mesures permettent notamment de déterminer des grandeurs intrinsèques du matériau, comme les énergies de surface.

L'équation 2.6 met donc en évidence que  $G$  dépend de la température à l'instant  $t$ . La Figure 2.7 quant à elle, montre que la vitesse de cristallisation varie en fonction de

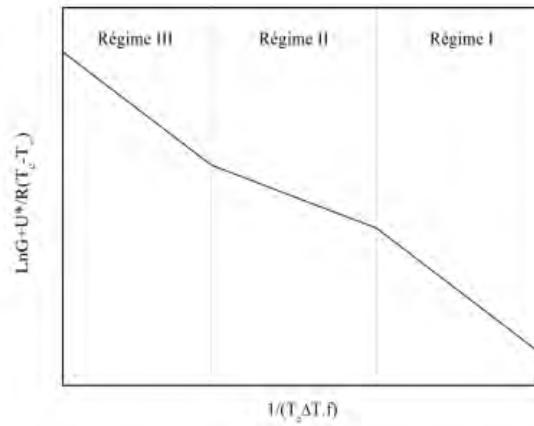


FIGURE 2.6 – Différents régimes de croissance cristalline selon Hoffman [Hoffman et Weeks, 1962]

la température selon une gaussienne. Il est ainsi mis en évidence qu'à forte surfusion, la vitesse de croissance cristalline est lente à cause du ralentissement de la diffusion des chaînes dans le fondu. À faible surfusion, la croissance est lente car la germination est défavorisée (augmentation de la température).

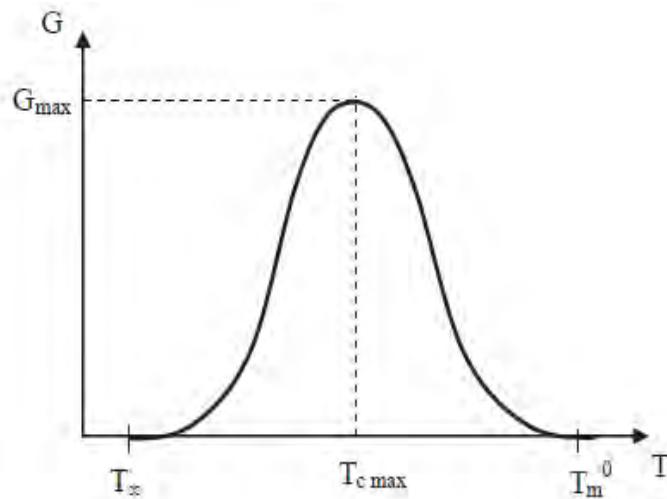


FIGURE 2.7 – Évolution de la croissance cristalline en fonction de la température [Zinet, 2010]

La vitesse de cristallisation maximale est obtenue pour une température  $T_{c \ max}$  définie par l'équation(2.8).

$$T_{c \ max} = \frac{T_{m0} + T_{\infty}}{2} \quad (2.8)$$

### 2.1.2.3 Cristallisation secondaire

Les étapes de germination et de croissance sont associées à la cristallisation dite primaire, souvent majoritaire et qui a lieu au début de la transformation. A l'inverse, la

cristallisation secondaire est un processus assez lent et minoritaire qui a lieu sous la forme d'épaisseissement de lamelles cristallines [Marand et Huang, 2004a], d'affinement de cristaux existants [Schultz et al., 1980] ou encore de formation d'empilements lamellaires secondaires dans les régions amorphes inter-sphérolites [Verma et al., 1996a]. Elle se caractérise par l'absence de germination et d'accroissement de la taille des sphérolites, contrairement à la cristallisation primaire. Elle peut apparaître en même temps ou après la cristallisation primaire en fonction de la nature du polymère étudié, et peut représenter le mécanisme prédominant en fin de transformation.

La longueur d'une macromolécule est beaucoup plus grande que l'épaisseur d'une cristallite. Une chaîne peut donc appartenir à la fois au domaine cristallin et au domaine amorphe (Figure 2.8), ou être repliée sur elle-même dans une même cristallite.

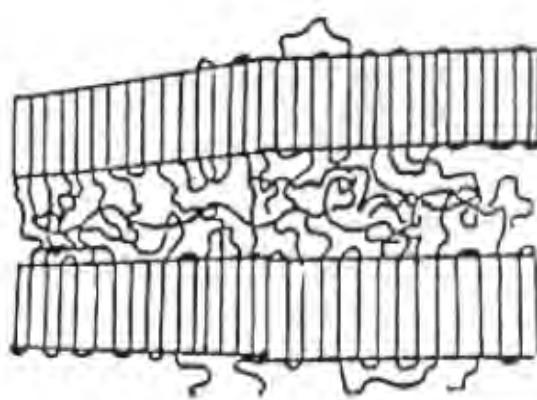


FIGURE 2.8 – Structure lamellaire [Brahmia, 2007]

Les lamelles cristallines sont ainsi séparées par une phase amorphe. L'empilement de ces lamelles va former les sphérolites qui sont elles-mêmes des structures semi-cristallines (Figure 2.9). La cristallisation secondaire va se manifester à travers différents phénomènes :

- Épaisseissement des lamelles cristallines [Marand et Huang, 2004b].
- Cristallisation tardive des molécules de la phase amorphe intra-lamellaire (Figure 2.9) [Verma et al., 1996b].
- Perfectionnement des zones déjà cristallisées [Schultz et al., 1980]

Toutefois, la limite entre cristallisation primaire et cristallisation secondaire est toujours discutée [Blundell et Osborn, 1983]. Dans un modèle prenant en compte uniquement la cristallisation primaire, un écart peut apparaître entre la cinétique de cristallisation théorique et expérimentale. Cet écart est interprété par la contribution de la cristallisation secondaire.

Le processus de cristallisation comporte trois étapes :

1. Début de la cristallisation primaire se produisant à vitesse élevée ; la cristallisation secondaire est négligeable.
2. La cristallisation primaire commence à ralentir. A ce moment-là, la cristallisation secondaire n'est plus négligeable. Les deux mécanismes se poursuivent simultanément.
3. La cristallisation primaire est terminée. Seule la cristallisation secondaire se poursuit.

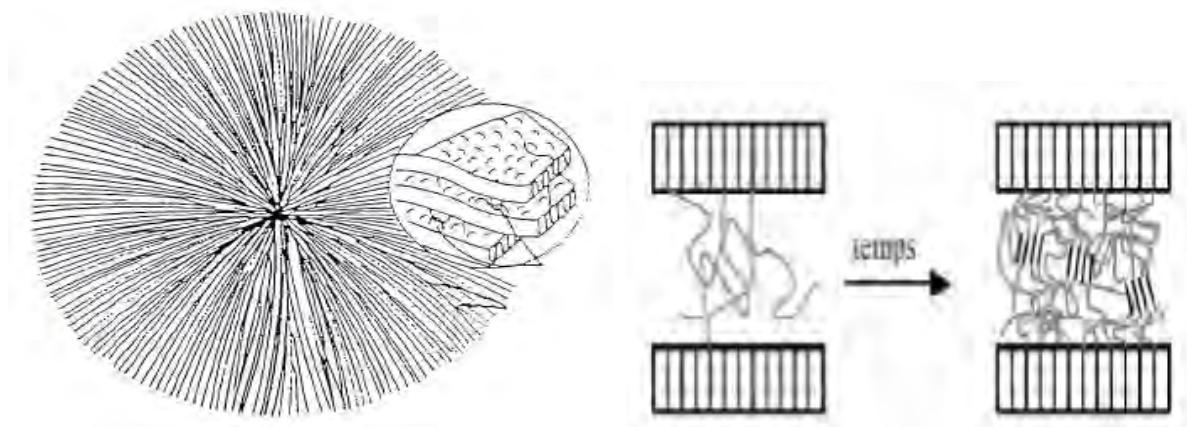


FIGURE 2.9 – Schématisation de la cristallisation secondaire de zones inter-sphérolitique [Bessard *et al.*, 2011]

Dans le cas des polymères présentant plusieurs formes cristallines (polymorphisme), la cristallisation secondaire peut influencer la proportion de chaque phase et donc les propriétés finales du polymère.

Nous avons vu les différents mécanismes de cristallisation d'un polymère thermoplastique. La famille des PAEK se caractérise par une cristallisation particulière faisant intervenir deux mécanismes. Une cristallisation primaire correspondant aux étapes de germination-croissance que l'on retrouve dans la plupart des polymères semi-cristallins, suivi d'une cristallisation secondaire. Si la nature même de cette cristallisation secondaire est toujours sujette à discussion, ce qui est sûr c'est qu'elle a lieu à l'intérieur même des sphérolites. Ainsi, il convient d'identifier les paramètres contrôlant la cristallisation.

### 2.1.3 Paramètres contrôlant la cristallisation

Plusieurs paramètres impactent la vitesse de cristallisation et le taux de cristallinité. On pense évidemment aux propriétés physiques intrinsèques du polymère mais aussi aux conditions de mise en œuvre et aux constituants du composite.

#### 2.1.3.1 Vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement joue un rôle essentiel sur la cristallisation. On peut voir sur la Figure 2.10 que la température de début de cristallisation diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente. On remarquera que le taux de cristallinité final est toujours égal à 1. Or, d'après les résultats expérimentaux, on sait que le taux de cristallinité est d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est élevée. On pourra pondérer l'influence de la vitesse sur le taux de cristallinité en multipliant le taux de transformation par le taux de cristallinité réel.

Pour une vitesse de refroidissement élevée, le nombre de germes créés est important et ce qui conduit à la formation de cristallites de petites dimensions. La vitesse de croissance varie avec la température et lorsque le polymère est refroidi très rapidement, la structure cristalline n'a pas le temps de croître. Dans le cas d'un refroidissement très rapide (dans de l'azote liquide par exemple), le polymère peut être complètement amorphe. Par contre,

un refroidissement lent va permettre aux chaînes de s'organiser en cristallites et ensuite de croître.

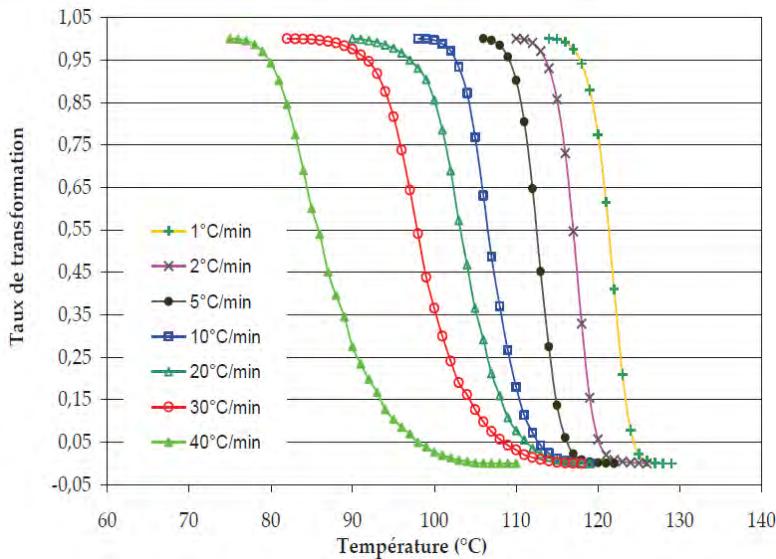


FIGURE 2.10 – Évolution de la cinétique de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement [Brahmia, 2007]

### 2.1.3.2 Morphologie des cristallites

Des sphérolites de formes non sphériques peuvent être obtenues dans des conditions particulières. En effet, certains paramètres peuvent modifier la morphologie cristalline. Lovinger et Gryte [Lovinger et Gryte, 1976] ont démontré que, sous la présence d'un gradient thermique, les sphérolites ont tendance à s'orienter suivant la même direction que le gradient.

De plus, le fait que chaque cristallite ait une vitesse de croissance propre (car les cristallites sont à des températures différentes) va engendrer des modifications de morphologies. Comme le montre la Figure 2.11, les sphérolites vont adopter des contours paraboliques. Sous d'autres conditions, notamment lors d'écoulement, sous l'effet du cisaillement, les sphérolites peuvent s'aplatir (Figure 2.12).

D'autres microstructures sont susceptibles d'apparaître sous des conditions de cristallisation non statiques. On peut citer les cristallites à micelles frangées que l'on retrouve lors de cristallisation sous très haute pression (Figure 2.13-a), ou encore la structure baptisée « shish-kebab », composée d'un faisceau de chaînes alignées suivant la direction de la déformation, sur lequel des lamelles cristallines germent et croissent (Figure 2.13-b).

### 2.1.3.3 Influence des fibres de carbone

Pour les composites structuraux utilisés dans l'aéronautique, les taux de fibres de carbone sont généralement assez élevés (minimum 50% en volume). Or, la présence de fibres de carbone affecte le processus de cristallisation en agissant comme sites préférentiels de nucléation. En effet, les germes apparaissent préférentiellement au niveau de l'interface fibre/matrice et la croissance de ces germes se fait perpendiculairement par rapport aux

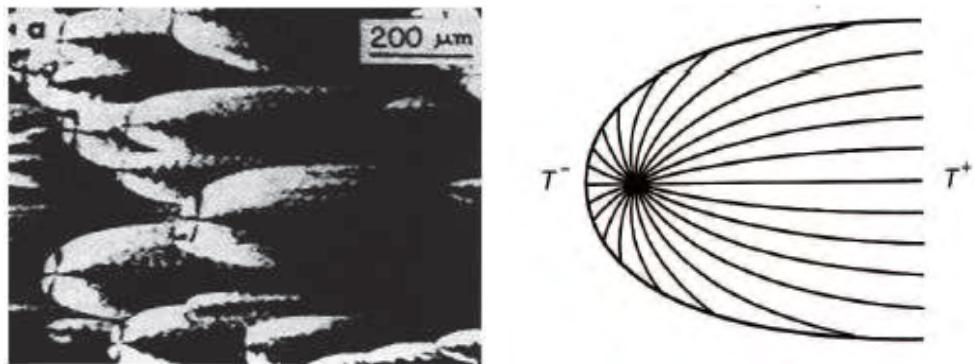


FIGURE 2.11 – Morphologie des sphérolites sous l'effet d'un gradient thermique [Lovinger et Gryte, 1976]

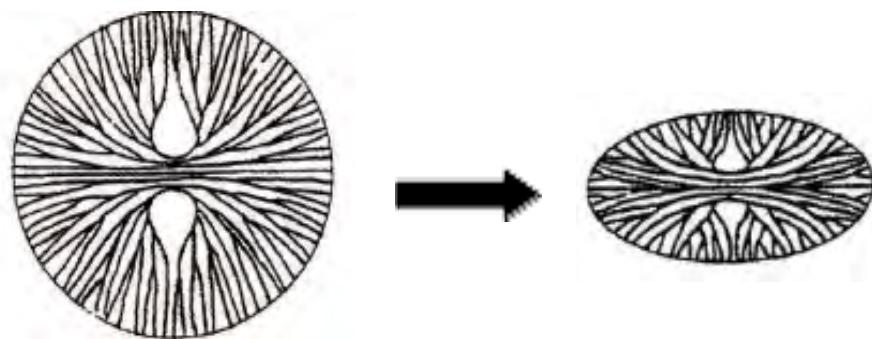


FIGURE 2.12 – Sphérolites sous l'effet de l'écoulement [Brahmia, 2007]

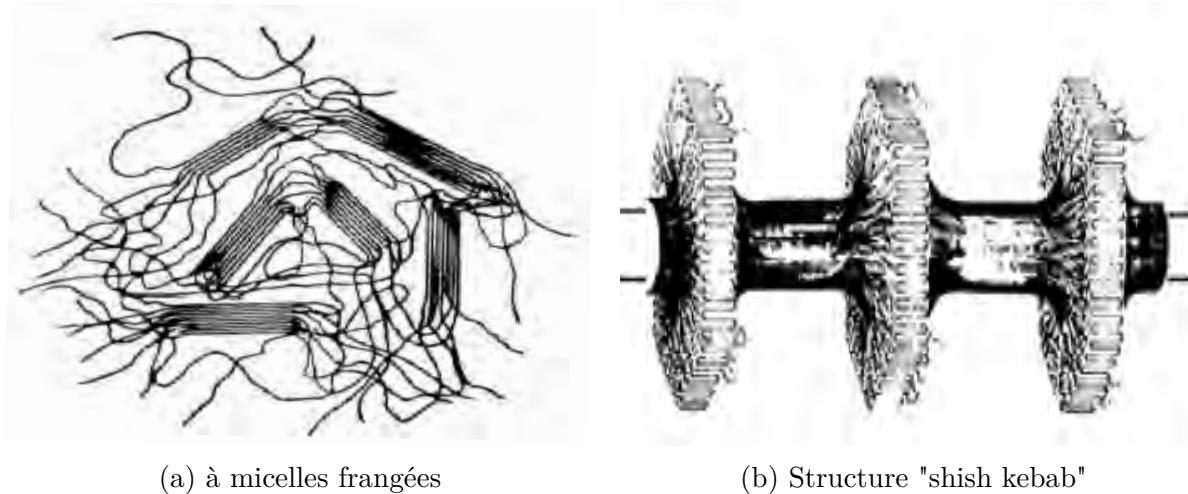


FIGURE 2.13 – Cristallisation sous très haute pression et sous déformation [Zinet, 2010]

fibres [Gao et Kim, 2000 ; Jar et al., 1992] : la microstructure particulière obtenue est dite transcristalline (Figure 2.14). En conditions thermiques équivalentes, la densité de germination au sein d'un PEEK renforcé de fibres de carbone est donc supérieure à celle d'un PEEK pur [Lee et Porter, 1986].

La présence de ces régions transcristallines influence l'adhésion fibres/matrice dans un composite. Lee et Porter [Lee et Porter, 1986] ont montré à travers des essais de traction dans la direction transverse une nette amélioration des propriétés mécaniques dans cette

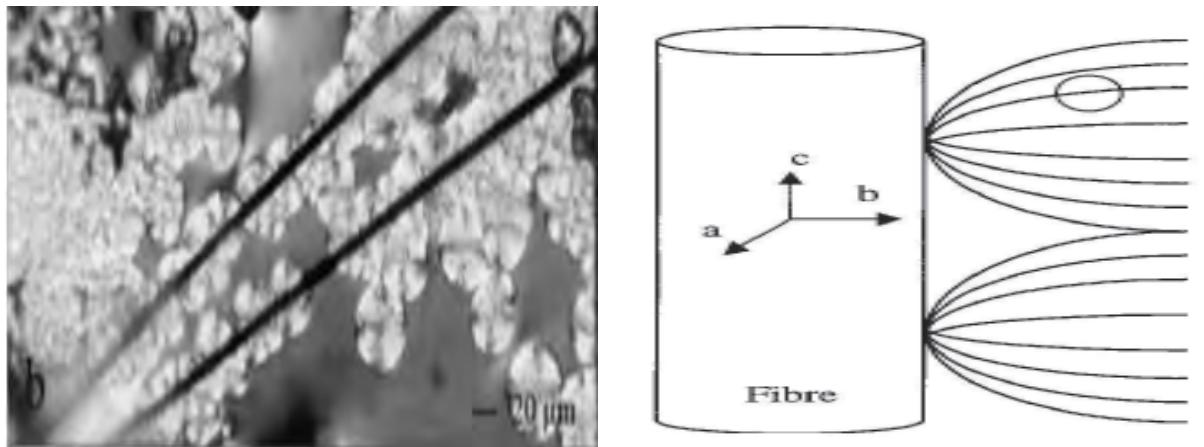


FIGURE 2.14 – Influence de la présence de fibres sur la cristallisation [Gao et Kim, 2000]

direction (contrainte et déformation à la rupture).

Ils ont aussi remarqué une amélioration de l'adhésion fibre/matrice sur les surfaces de fractures correspondantes. Un lien interfacial fort est donc créé par la cristallisation au niveau de l'interface fibre/matrice.

Les travaux de recherche de différents auteurs ont montré l'influence du taux de fibres sur la cristallisation [Gao et Kim, 2000 ; Jar *et al.*, 1992 ; Lee et Porter, 1986 ; Quan *et al.*, 2005]. Gao [Gao et Kim, 2000] a notamment mis en évidence, en appliquant des conditions thermiques équivalentes, que les échantillons de PEEK renforcés de fibres de carbone (AS4/APC2) ont un taux de cristallinité légèrement inférieur à celui d'un PEEK pur.

Bessard [Bessard, 2012] quant à elle, a montré que le taux de cristallinité varie peu pour un taux massique de fibres inférieur à 30% (semblable à celui du PEEK pur). Au-delà de cette valeur, le taux de cristallinité diminue jusqu'à atteindre une valeur de 24% pour un taux massique de fibres de 70% (Figure 2.15).

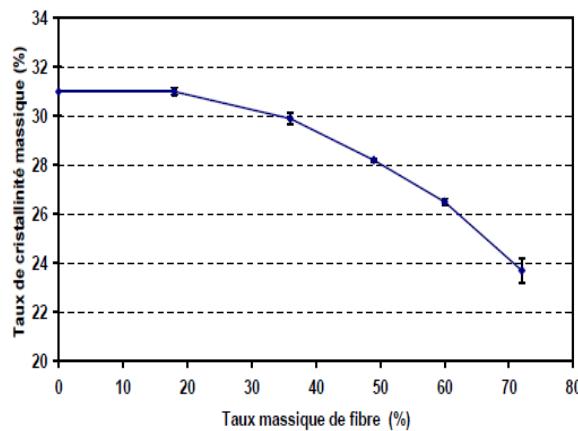


FIGURE 2.15 – Evolution du taux de cristallinité massique en fonction de la fraction massique de fibres de carbone [Bessard, 2012]

D'autres paramètres peuvent également influencer la cinétique de cristallisation, on peut citer les agents nucléants ou encore la tacticité. Hormis les propriétés mécaniques,

d'autres propriétés sont impactées par la cristallisation. Plus d'informations sont données dans l'annexe B.1.

#### 2.1.4 Influence de la cristallisation sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux composites à matrice thermoplastique dépendent de manière significative des paramètres évoqués plus tôt tels que le taux de cristallinité et le type de cristaux formés. La taille des sphérolites dépend du cycle thermique imposé lors de la fabrication du matériau composite ainsi que du type de renforts ou de charges qui détermine l'aptitude à développer une phase transcrystalline.

Comme évoqué plus tôt, un refroidissement lent permettra d'obtenir une structure cristalline développée qui présentera de meilleures propriétés mécaniques. De même, la présence de transcrystallinité influencera les performances mécaniques grâce à son effet sur l'interface fibre/matrice et sur les mécanismes de transfert de contrainte.

Le rôle de l'interphase fibre/matrice fait l'objet d'études de plus en plus nombreuses. Les propriétés élastiques et mécaniques de cette troisième phase auront un effet sur la performance globale du matériau composite.

#### 2.1.4.1 Influence du taux de crisallinité

Les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins dépendent à la fois de leur nature chimique et physique ainsi que de l'environnement dans lequel ils sont utilisés. La description du comportement des polymères amorphes se fait à travers une loi de comportement linéaire viscoélastique, mais cette loi n'est pas valable pour un polymère semi-cristallin. En effet, la réponse mécanique est grandement influencée par le degré de cristallinité de l'échantillon. L'importance du taux de cristallinité et de la masse molaire [Cowie, 1991] est illustrée par les différentes propriétés affichées par le polyéthylène sur la Figure 2.16.

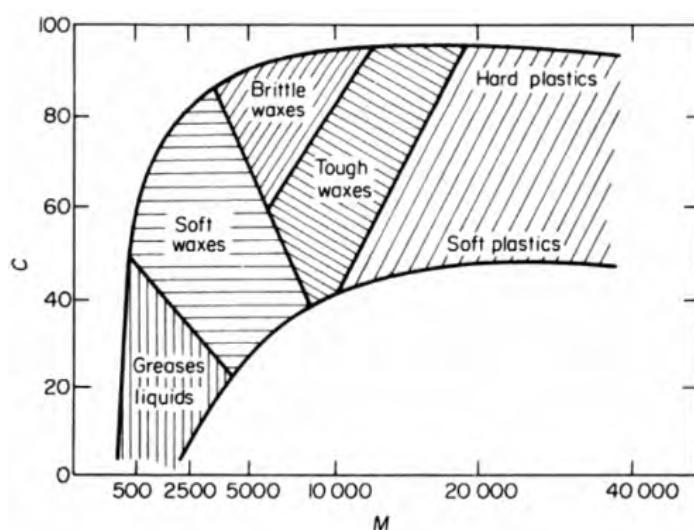


FIGURE 2.16 – Influence du taux de cristallinité et de la masse molaire sur les propriétés physiques du polyéthylène [Cowie, 1991]

Seferis [Seferis, 1986] a étudié l'influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques du PEEK pur en effectuant des essais de traction sur des éprouvettes ayant des taux de cristallinité variants de 9% à 33% massique. Comme l'illustre la Figure 2.17, l'augmentation du taux de cristallinité du PEEK se manifeste par un accroissement de son module de Young.

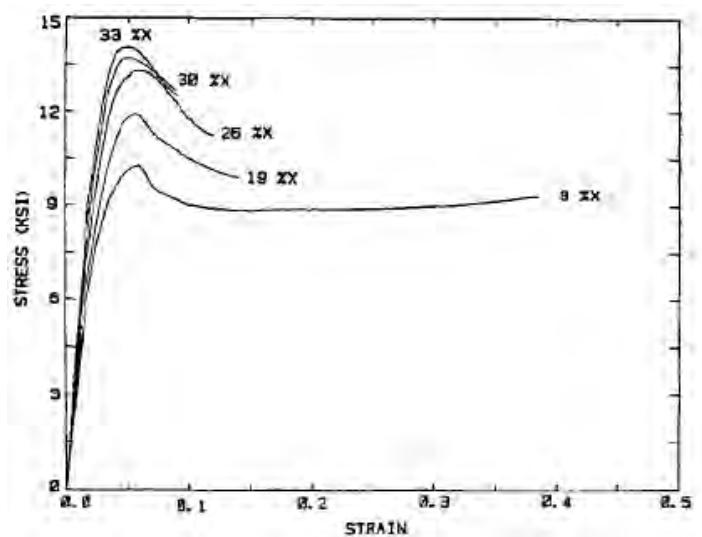


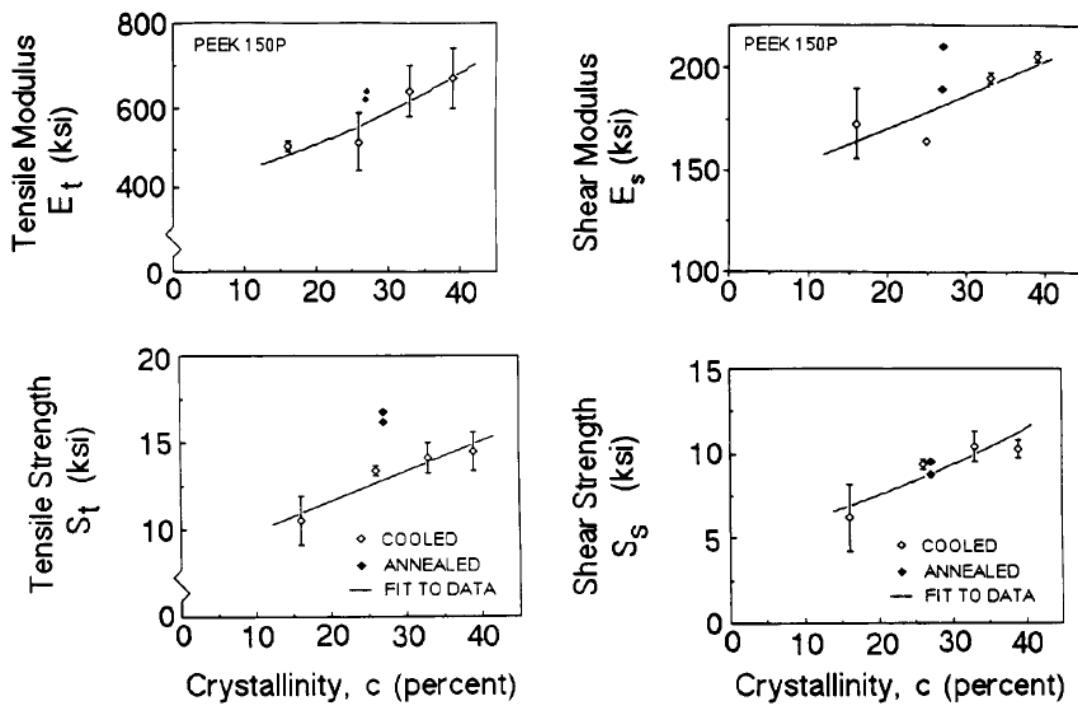
FIGURE 2.17 – Courbes contraintes/déformations pour du PEEK à différents taux de cristallinité [Seferis, 1986]

La ductilité du matériau est également fortement affectée puisque l'on passe d'une déformation à la rupture de près de 40% (PEEK cristallisé à 9%), à une déformation inférieure à 10% (PEEK cristallisé à 33%). Le taux de cristallinité induit donc un changement de comportement qui passe de ductile pour une faible cristallinité (9%) à semi-fragile lorsque l'on tend vers 30% de cristallinité.

Talbott [Talbott *et al.*, 1987] étudie les propriétés mécaniques du PEEK 150P et du composite APC-2 PEEK/graphite pour différents taux de cristallinité, (0 à 40 % massique). Pour le PEEK 150P, les comportements en traction, compression, cisaillement et la résistance à la rupture ont été étudiés. Les données obtenues (Figure 2.18) montrent que, la résistance et le module, à la fois, en traction et en cisaillement augmentent avec le taux de cristallinité. Talbott [Talbott *et al.*, 1987] explique cette augmentation par la haute rigidité du réseau cristallin formé.

Ces données indiquent que les propriétés mécaniques de la matrice PEEK dépendent du taux de cristallinité. Les données suggèrent également que les valeurs des propriétés en traction et compression sont sensibles à l'histoire thermique. Cependant, dans les plages étudiées, les modules et résistances au cisaillement du polymère semblent être insensibles à l'histoire thermique et dépendent principalement du taux de cristallinité. Talbott propose des modèles analytiques pour prédire des propriétés tel que le module de Young en fonction du taux de cristallinité. Néanmoins, il convient de préciser que ces équations sont ajustées aux données expérimentales et ne peuvent être utilisées au-delà de la gamme de cristallinité des essais (15 à 40% massique pour le PEEK 150P).

Zhang [Zhang *et al.*, 2011] étudie le procédé d'injection du PP sous différents cycles thermiques. Les propriétés mécaniques ont été mesurées par des essais de traction d'éprou-



(a) Propriétés en traction du PEEK 150P en fonction du taux de cristallinité

(b) Propriétés en cisaillement du PEEK 150P en fonction du taux de cristallinité

FIGURE 2.18 – Évolution du comportement en traction et cisaillement du PEEK 150P en fonction du taux de cristallinité [Talbott *et al.*, 1987]

vettes moulées par injection. Il constate que le taux de cristallinité décroît lorsque la température de fusion ( $T_f$ ) augmente. Ainsi, plus  $T_f$  est élevée, plus la cristallinité décroît lentement. De même, la limite d'élasticité et la résistance à la traction des échantillons de polypropylène augmentent lorsque la cristallinité augmente (Figure 2.19).

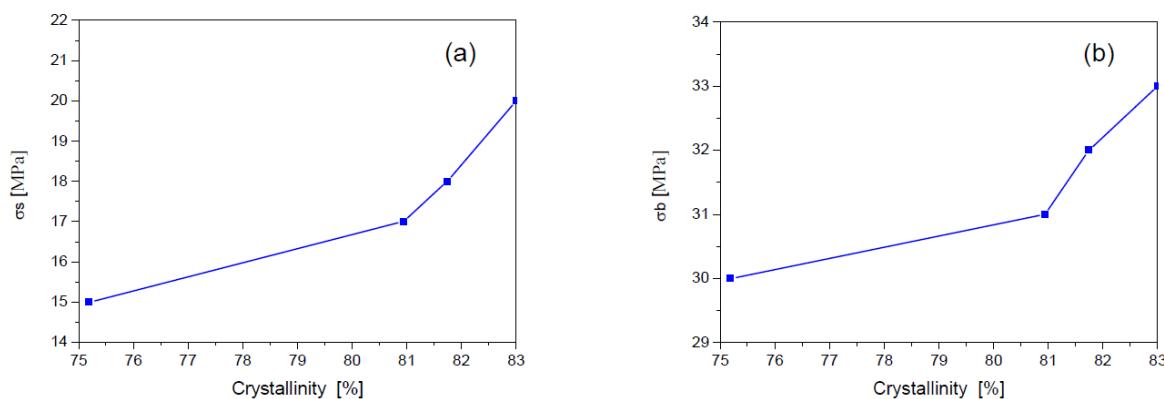


FIGURE 2.19 – Effets de la cristallinité sur les propriétés en traction du polypropylène : (a) limite élastique et (b) résistance à la traction [Zhang *et al.*, 2011]

### 2.1.4.2 Comportement à la rupture

Le comportement à la rupture des polymères peut être ductile, fragile, ou une combinaison de ces deux modes. Le mécanisme de rupture et la direction de propagation de la fissure dépendent principalement de la microstructure, du comportement des phases présentes et des conditions de chargement. Les deux premiers paramètres sont en réalité contrôlés par la nature chimique des macromolécules et l'histoire thermique subie.

Si la phase cristalline est composée de nombreuses petites sphérolites, la déformation plastique sera plutôt intrasphérolitique, le matériau absorbe beaucoup d'énergie et est ductile. A contrario, si le diamètre des sphérolites est important, la déformation intersphérolitique provoquera une concentration de contraintes à l'interface entre les sphérolites d'où une propagation de fissure intersphérolitique et un comportement plutôt fragile.

Néanmoins, il est difficile de séparer les effets de la taille des sphérolites de ceux des autres niveaux de la microstructure ou des problèmes de ségrégation. De nombreuses études arrivent à la conclusion qu'une diminution de la taille des sphérolites par différents moyens entraîne une amélioration de la ductilité [Padden et Keith, 1959 ; Reding, 1962 ; Yu et Ullman, 1962]. Cependant, dans la plupart de ces investigations, la taille des sphérolites a été contrôlée soit par la température de cristallisation en isotherme soit par la vitesse de refroidissement. Pour de telles conditions, des taux de cristallinité et des largeurs de lamelles plus faibles ont été générés en parallèle à des tailles de sphérolites plus petites. Ainsi, il est difficile d'attribuer l'augmentation de la ductilité à la seule influence du diamètre des sphérolites.

Une étude sur le polystyrène isotactique (iPS) et le polypropylène isotactique (iPP) [Schultz, 1983] a montré que l'ajout d'agents nucléants améliore la ductilité, la contrainte seuil et la résistance au choc du matériau (Figure 2.20).

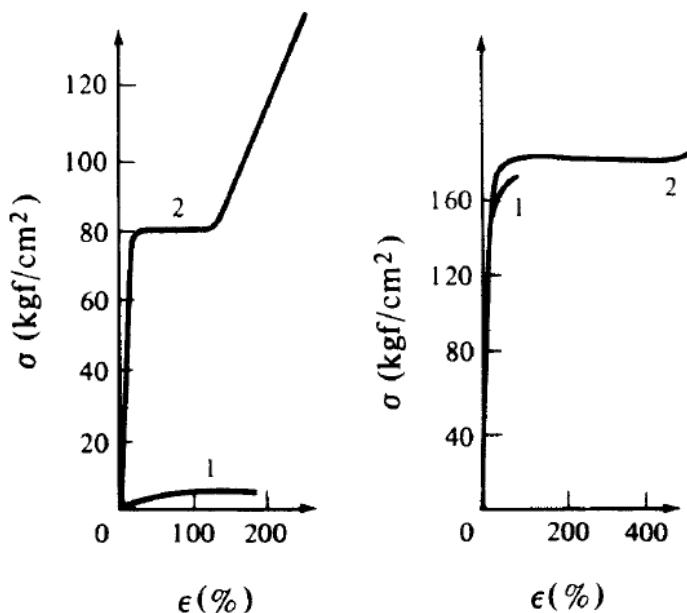


FIGURE 2.20 – Influence de l'ajout d'agents nucléants sur les courbes de contrainte/déformation de deux polymères : (a) iPS sans (1) et avec (2) 2% d'indigo, (b) iPP sans (1) et avec 1% d'indigo [Schultz, 1983]

Néanmoins, dans cette étude, Schultz [Schultz, 1983] n'a traité que le cas de micro-

structures sphérolitiques non orientées. La microstructure dans les systèmes fortement orientés peut être suffisamment différente pour que le comportement à la rupture soit modifié. Pour nos études, il sera donc important de caractériser la morphologie et l'éventuelle orientation des structures cristallines à l'aide de la station de thermomicroscopie Linkam.

D'autres études [Way *et al.*, 1974] décrivent l'effet du rayon moyen des sphérolites sur certaines propriétés mécaniques de l'iPP, notamment son comportement à la rupture. Way [Way *et al.*, 1974] montre par exemple que l'utilisation de faibles vitesses de refroidissement engendrent des sphérolites de grandes tailles. Ces conditions de refroidissement rapide se traduisent habituellement par une baisse de la résilience, de l'allongement à la rupture et de la limite élastique. Starkweather [Starkweather *et al.*, 1956] étudie quant à lui l'impact de l'évolution du taux de cristallinité sur les propriétés mécaniques des polyamides. La rigidité, la limite élastique, et la résistance à la traction augmentent avec la cristallinité. En revanche la résistance au choc diminue et la limite élastique décroît linéairement avec l'augmentation du diamètre des sphérolites.

Pourtant, nous avons vu précédemment que, pour certains polymères, la limite d'élasticité en traction augmente avec l'augmentation du taux de cristallinité. De plus, en l'absence d'agents nucléants, une augmentation de la cristallinité est souvent accompagnée d'une augmentation de la taille de sphérolites (tout processus de recuit peut évidemment augmenter la cristallinité en affinant la structure sphérolitique existante ou en provoquant une cristallisation secondaire ayant lieu dans et entre les sphérolites).

Une explication à cette contradiction apparente est la suivante. Lorsque le diamètre d'une sphérolite est petit, la limite d'élasticité est susceptible d'augmenter avec l'augmentation du diamètre. Lorsque le diamètre dépasse une taille critique, deux phénomènes ayant lieu aux limites des sphérolites ont un effet délétère sur la limite élastique :

- L'apparition de lacune à la limite des sphérolites induite par une plus grande contraction des régions cristallines lors du refroidissement (la phase cristalline étant plus rigide et moins facilement déformable que la phase amorphe).
- La ségrégation d'impuretés

Ainsi, la limite d'élasticité ne va pas continuer à augmenter avec le diamètre des sphérolites mais va passer par un maximum comme montré en Figure 2.21.

Le passage d'un comportement fragile à ductile avec la diminution de la taille des sphérolites est présenté sur la Figure 2.22.

Arici [Armagan, 1999] étudie l'influence du traitement thermique sur la réponse mécanique d'échantillons de PEEK. Il constate que les valeurs de ténacité sont plus élevées dans les échantillons cristallisés en isotherme comparés à ceux cristallisés après recuit alors que le taux de cristallinité est quasiment identique. Les résultats montrent que les entités cristallines jouent un rôle important dans la résistance à la rupture. Les cristaux plus organisés formés par cristallisation isotherme présentent une meilleure performance comparés à ceux obtenus par recuit.

#### 2.1.4.3 Comportement en fluage

Le développement de composites à matrice thermoplastique repose également sur une meilleure connaissance de leur comportement à long terme (fluage). Quand la température d'utilisation en service approche ou dépasse la Tg de la matrice, les propriétés mécaniques de la matrice polymère se dégradent, et leur comportement mécanique devient dépendant du temps. Ainsi, sous l'action combinée d'un chargement dépendant du temps et d'une

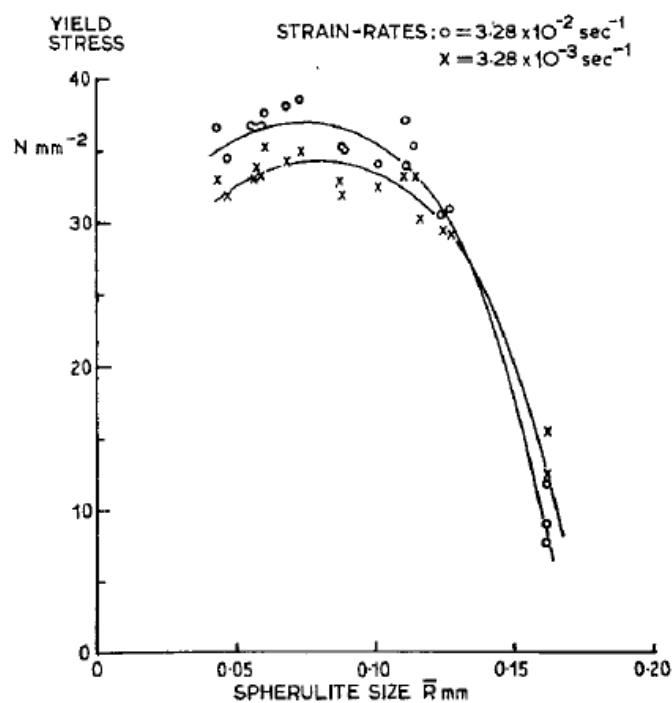


FIGURE 2.21 – Limite d'élasticité en fonction du rayon des sphérolites de l'iPP pour deux vitesses de déformation d'après Way et al. [Way et al., 1974]

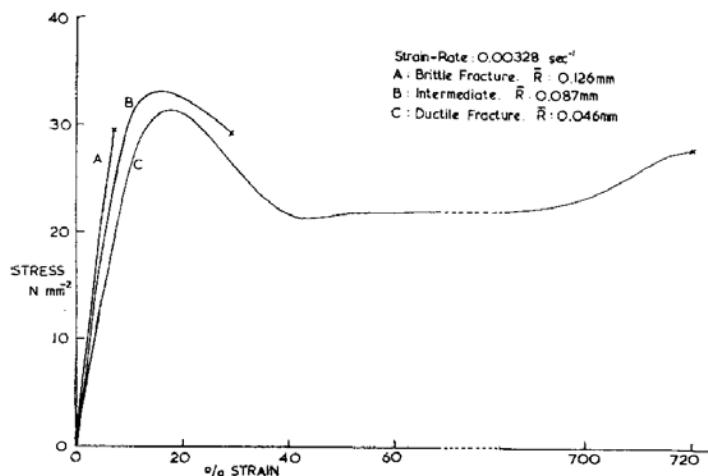


FIGURE 2.22 – Influence de la taille des sphérolites de l'iPP sur la nature de la courbe contrainte/déformation d'après Way et al. [Way et al., 1974]

température élevée, la réponse d'un composite renforcé par des fibres est conditionnée par le comportement de la matrice dont la contribution dépend principalement de la stratification et du niveau de température (relativement à la Tg du matériau). En fonction des conditions d'essais, on peut ainsi mettre en évidence un comportement viscoélastique (les déformations induites par un chargement dépendant du temps sont entièrement récupérées après décharge complète) et viscoplastique (les déformations induites par un chargement dépendant du temps sont irréversibles).

Dans le cas du fluage, la réponse d'un polymère dépend fortement de sa nature, de son taux de cristallinité, et de la température. En effet, les polymères thermoplastiques sont composés de chaînes de molécules indépendantes reliées par des liaisons faibles. Le mouvement de glissement des molécules les unes par rapport aux autres est alors facilité, rendant ces matrices, plus sujettes au phénomène de fluage. Ainsi, le taux de déformation de fluage est faible en-dessous de la température de transition vitreuse, et augmente rapidement au-delà en raison d'une mobilité moléculaire croissante. Pour les thermoplastiques, la déformation est aussi dépendante de la microstructure puisque les sphérolites auront tendance à bloquer le mouvement de glissement des molécules [Spruiell et Janke, 2004] expliquant ainsi la dépendance au taux de cristallinité du comportement au fluage de ce type de polymère.

De plus, la présence d'un renfort dans la matrice influe significativement sur le comportement en jouant le rôle d'obstacle au glissement. Ainsi au niveau d'un stratifié, la réponse en fluage dépend, en plus des paramètres cités plus haut, de :

- La stratification [Katouzian, 1995 ; Deng *et al.*, 2004 ; Risson, 1998].
- L'architecture du renfort (UD ou tissé) [Guedes et Vaz, 2001].
- Le type de sollicitation [Katouzian, 1995 ; Risson, 1998 ; Mahieux et Scheurer, 2002].
- La température d'essai [Mahieux et Scheurer, 2002 ; Russell *et al.*, 1998].

#### 2.1.4.4 Transcristallinité

Comme nous l'avons vu précédemment, certains substrats, en particulier les fibres, peuvent agir comme agents nucléants et induire une germination hétérogène le long de l'interface avec un taux de germination élevé. Ces germes entravent la croissance et l'extension latérale des sphérolites dans la direction perpendiculaire à la surface des fibres. La Figure 2.23 montre la formation d'une phase transcristalline à l'interface fibre/matrice. Une interphase peut avoir une morphologie complètement différente de celle des deux matériaux assemblés. Les différents renforts peuvent entraîner des changements dans la morphologie et la cristallinité des interphases. Il a été mis en évidence que la croissance de cette phase s'effectue jusqu'à ce que le front de croissance entre en collision avec les sphérolites formées par germination homogène [Godara, 2007] ou d'autres fibres.

La façon dont les surfaces des fibres de carbone affectent la cristallisation des polymères thermoplastiques peut fournir des informations utiles sur les mécanismes de cristallisation et par conséquent, indiquer si la présence de fibres de carbone provoque des changements dans les propriétés du composites.

En raison de son anisotropie, la formation de phase transcristalline a une influence notable sur les performances de l'interface fibre/polymère, et par conséquent affecte fortement les propriétés mécaniques des matériaux composites. Bien qu'il a été rapporté que la transcristallinité améliore les propriétés de certaines interfaces fibres/polymères, le mécanisme par lequel les couches transcristallines se forment n'est pas entièrement connu et il n'y a pas de règles pour prédire l'apparition de ces phases dans un système fibre/matrice. Pour cette raison, les effets de la transcristallinité sur les interfaces et les propriétés des composites restent sujet à discussion.

Certains auteurs [Quan *et al.*, 2005] ont rapporté que la transcristallinité peut améliorer le transfert de cisaillement à l'interface, et, par conséquent, les propriétés mécaniques des composites, tandis que d'autres affirment qu'elle n'a pas d'effet, voire un effet néga-

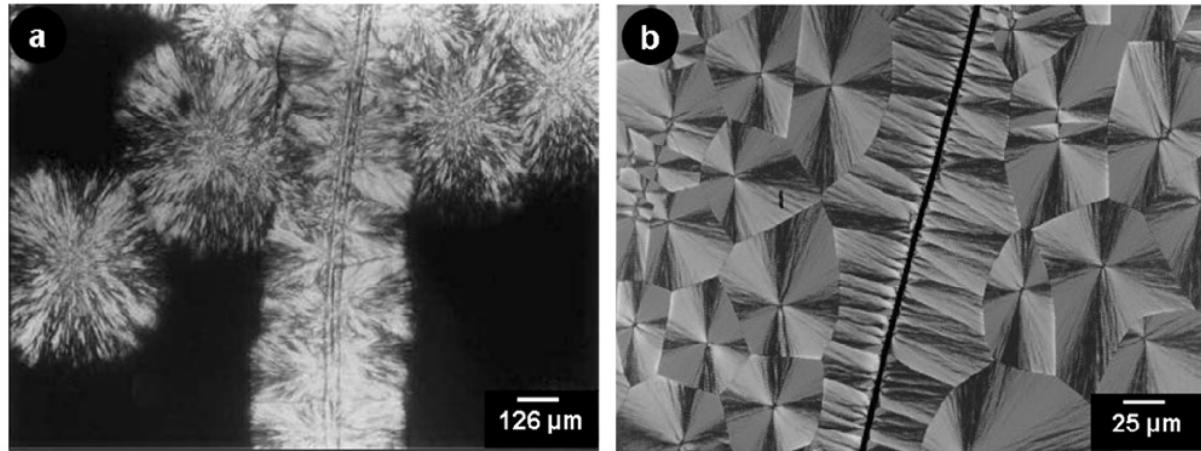


FIGURE 2.23 – Micrographie montrant (a) la cristallisation isotherme d'un composite polypropylène isotactique/fibre de lin et (b) la phase transcrystalline dans une fibre de carbone haut module renforcée de nylon 66 [Godara, 2007]

tif sur ces propriétés. De nombreux facteurs, tels que le type de fibre, sa topologie, son revêtement de surface, le type de matrice, et l'histoire thermique, ont tous été rapportés comme influençant la formation d'une phase transcrystalline dans les composites.

Yu [Yu et al., 2012] étudie des composites à matrice poly-téréphthalate de butylène renforcé de fibres de carbone (PCBT) qui ont été cristallisés à trois températures différentes engendrant trois morphologies cristallines différentes (Figure 2.24). Les échantillons ont été caractérisés en traction, flexion, cisaillement et essais d'impact. Les échantillons obtenus à 185 °C (taux de cristallinité faible) présentent une structure sphérolitique ce qui conduit à former des régions limitrophes sphérolite/phase transcrystalline de grande surface. Par conséquent, la fissure est initiée et se propage à l'interface, ce qui entraîne de faibles propriétés mécaniques.

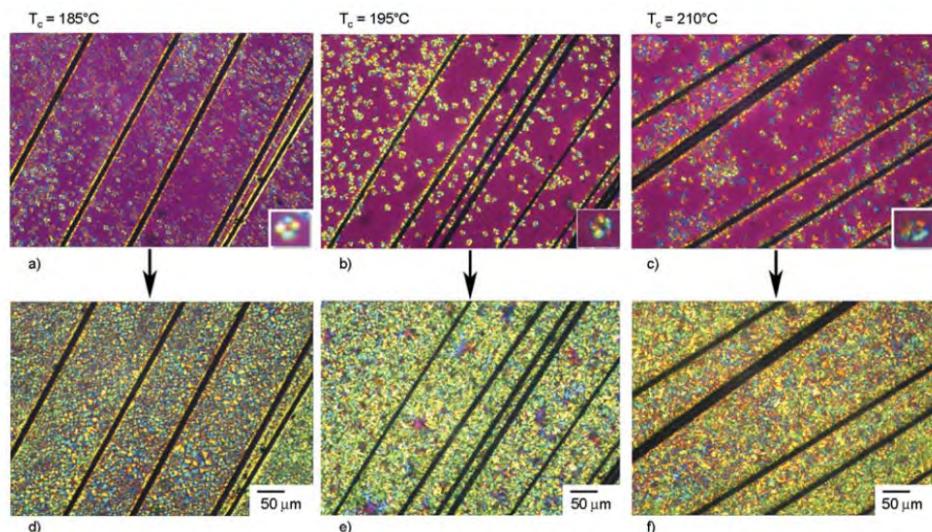


FIGURE 2.24 – Évolution de la morphologie cristalline du PCBT pour différentes températures de cristallisation observée au microscope optique équipé d'une platine Linkam THMS 600 : (a) 185 °C, (b) 195 °C, (c) 210 °C [Yu et al., 2012]

Des échantillons cristallisés à 210 °C (taux de cristallinité élevé) présentent des structures sphérolitiques très désordonnées, sans ligne de démarcation entre les sphérolites et la phase transcrystalline conduisant à des propriétés mécaniques plus élevées.

Une étude expérimentale a été réalisée par Gao [Gao et Kim, 2002] pour déterminer l'effet de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques des composites PEEK/fibres de carbone en traction, flexion et cisaillement interlaminaire. La vitesse de refroidissement affecte les propriétés de la matrice et l'adhésion fibre/matrice, à travers le degré, la morphologie et la structure cristalline. Ces caractéristiques contrôlent les propriétés mécaniques des composites unidirectionnels tandis que les propriétés des fibres restent inchangées.

Les propriétés de traction, flexion et cisaillement interlaminaire présentent une sensibilité élevée à la vitesse de refroidissement. La résistance à la traction longitudinale et le module présentent une plus faible sensibilité parmi les propriétés citées et ce en raison de la prédominance des propriétés de la fibre. L'effet de la vitesse de refroidissement est beaucoup plus important sur la résistance à la flexion longitudinale que sur la résistance à la traction à cause principalement du plus grand rôle joué par l'interface fibre/matrice et la résistance de la matrice. Les concentrations de contraintes à l'interface fibre/matrice sont responsables de la rupture prématuée des échantillons lors d'essais de traction. La Figure 2.25 présente les mécanismes de rupture inter-laminaire par cisaillement qui dépendent de la cristallinité, la ductilité de la matrice et la force de liaison à l'interface fibre/matrice.

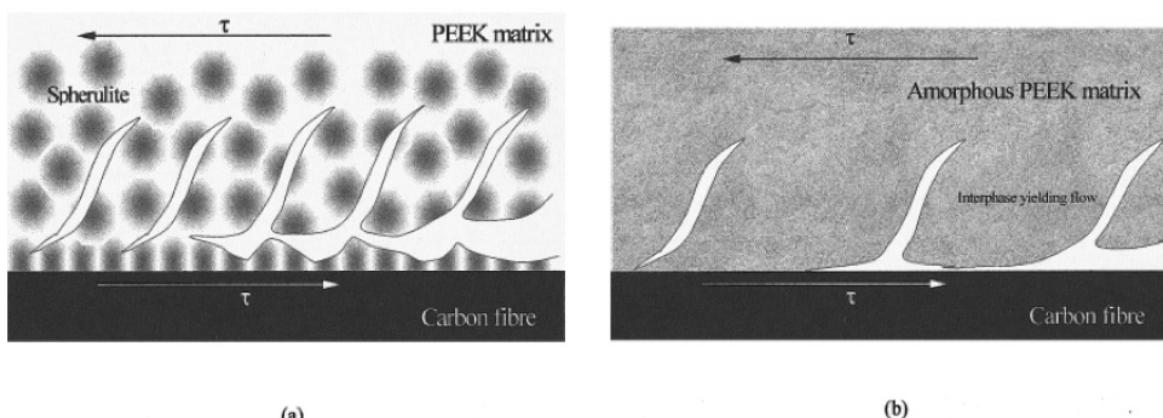


FIGURE 2.25 – Mécanismes de rupture inter-laminaire par cisaillement pour un composite fibre de carbone/PEEK refroidit à (a) 1 °C/min et (b) 2000 °C/min [Gao et Kim, 2002]

Nous avons vu dans cette partie que les cinétiques de cristallisation sont dépendantes des conditions de mise en œuvre ainsi que des constituants du composite. Il a été ainsi mis en évidence l'influence de différents paramètres, tels que la vitesse de refroidissement ou la présence de fibres de carbone sur la cristallisation et la morphologie cristalline. De plus la morphologie cristalline induite ainsi que le taux de cristallinité ont un impact non-négligeable sur les propriétés mécaniques des thermoplastiques ainsi que des composites à matrice thermoplastique. Il est donc essentiel de caractériser finement la cristallisation dans le cas du PEKK et d'évaluer l'influence du process et des constituants du composite (notamment dans le cas d'un composite fonctionnalisé) à la fois sur la morphologie cristalline et sur la cinétique de cristallisation. Dans la section suivante, nous présenterons

les résultats expérimentaux concernant la caractérisation de la cristallisation du PEKK et des composites à matrice PEKK.

## 2.2 Protocoles de caractérisation de la cinétique de cristallisation

### 2.2.1 Dispositifs expérimentaux

Cette partie présente les deux méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation de la cristallisation du PEKK. Ces deux méthodes sont complémentaires et permettent d'obtenir des informations différentes. En effet la DSC est classiquement utilisée pour caractériser la cinétique de cristallisation globale ainsi que le taux de cristallinité, tandis que la microscopie à l'aide de platine chauffante permet de caractériser la morphologie cristalline ainsi que la cinétique de cristallisation du mécanisme primaire.

#### 2.2.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage

L'évolution de la cristallinité depuis une valeur nulle jusqu'à sa valeur finale peut être suivie par différentes techniques (dilatométrie, diffraction aux rayons X, etc). La méthode d'analyse la plus répandue reste néanmoins la calorimétrie différentielle à balayage, notamment pour sa simplicité de mise en œuvre et la précision des résultats obtenus. Un calorimètre différentiel est un appareil qui mesure l'échange d'énergie d'un échantillon avec son environnement thermique. Puisqu'un changement de phase engendre une libération ou une consommation d'énergie thermique, la calorimétrie permet d'étudier l'évolution de la cristallisation.

L'appareil utilisé dans cette étude est une DSC 8500 de PERKIN ELMER (Figure 2.26) équipée d'un intracooler IC2. Cette DSC fonctionne sur le principe de compensation de puissance. L'échantillon et la référence sont placés dans deux fours indépendants régulés individuellement pour être en permanence à la même température. Le flux de chaleur absorbé ou libéré par l'échantillon est alors donné par la différence de puissance délivrée à chacun des fours. La puissance calorifique dégagée au cours de la cristallisation ou absorbée au cours de la fusion dans un cas anisotherme permet d'obtenir l'enthalpie du changement de phase selon l'équation 2.9.

$$W = W_{ech} - W_{ref} = \frac{dH}{dt} = q \frac{dH}{dT} = qmC_p \quad (2.9)$$

Avec  $W$  la différence de puissance pour maintenir les deux fours à la même température,  $dH$  la variation d'enthalpie à chaque incrément de temps  $dt$ ,  $m$  la masse de l'échantillon,  $q$  la vitesse de chauffage ou de refroidissement et  $C_p$  la capacité calorifique à pression constante de l'échantillon.

Toutes les analyses ont été réalisées sous atmosphère inerte (azote), après calibration de la DSC avec deux échantillons de références adaptés à la gamme de température d'étude du PEKK : l'indium ( $T_f = 156,6^\circ\text{C}$ ) et le zinc ( $T_f = 419,5^\circ\text{C}$ ).

L'analyse d'un échantillon se fait en trois étapes (Figure 2.27) :

- La première étape consiste à effacer toute trace de cristallinité de l'échantillon. Pour cela, il est nécessaire d'atteindre une température  $T_s$  supérieure à la température



FIGURE 2.26 – Système d'analyse calorimétrique différentielle (ICA Albi)

de fusion  $T_f$  du PEKK. Un maintien trop long peut provoquer un phénomène de dégradation, il est donc important de limiter à quelques minutes (5 min) le temps de maintien à la température  $T_s$ . La vitesse de montée est définie à 150 °C/min afin de diminuer le temps d'analyse.

- Une fois l'histoire thermique effacée, deux types de refroidissement sont effectués :
  - Isotherme : rampe décroissante de  $T_s$  à la température choisie et maintien jusqu'à l'apparition du pic de cristallisation exotherme. En effet, il est difficile d'estimer le temps de cristallisation à cause des phénomènes de refusion/recristallisation et à cause de la cinétique très rapide en dessous d'une certaine température qu'il faudra définir.
  - Anisotherme : rampe décroissante de  $T_s$  à 40 °C à une vitesse  $V_r$ .
- La dernière étape consiste à analyser l'enthalpie de fusion des échantillons obtenus en effectuant une montée jusqu'à  $T_s$ . Dans la littérature, deux vitesses sont généralement utilisées pour effectuer l'analyse du taux de cristallinité : 10 et 20 °C/min.

Il est important de réaliser les essais en isotherme pour les différentes parties de l'étude. En effet, les essais à température constante vont nous permettre de corrélérer des propriétés physiques indépendamment de la température (notamment le taux de germination et la vitesse de croissance).

Le choix de la masse de l'échantillon introduit dans la capsule est important. En effet, la masse doit être assez faible pour minimiser l'inertie thermique (et donc effectuer des essais sur une gamme de vitesse plus large) mais doit être représentative de la matrice PEKK. Une masse de  $4 \text{ mg} \pm 0,2 \text{ mg}$  a ainsi été choisie dans cette étude pour l'ensemble des essais sur matrice pure. Dans le cas des composites carbone / PEKK, une masse minimale de 10 mg a été utilisée afin d'obtenir une enthalpie représentative.

D'autre part, l'utilisation de film et de poudre de PEKK a été privilégiée car l'introduction de granulés de taille trop importante peut déformer la capsule et altérer le contact entre celle-ci et le four. Des essais comparatifs entre les différentes formes de PEKK ont néanmoins été effectués et sont présentés dans la section 2.2.2.1. L'enthalpie de fusion est déterminée à l'aide de thermogrammes en intégrant la surface sous le pic de fusion. La

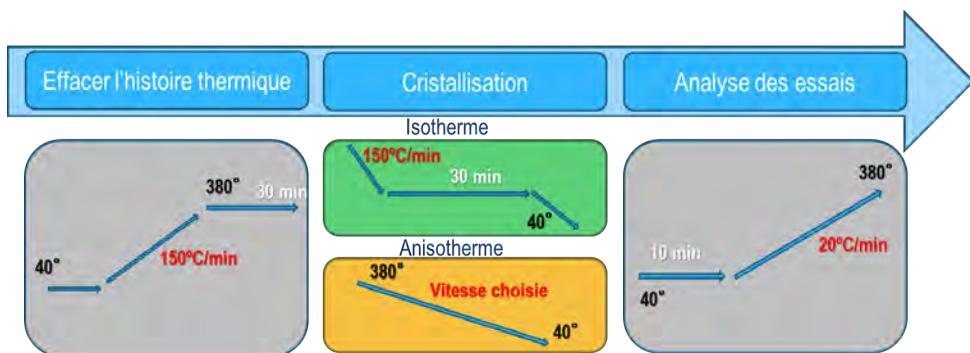


FIGURE 2.27 – Différentes rampes prévues pour caractériser la cinétique de cristallisation du PEKK

Figure 2.28 fait apparaître une intégration du pic de fusion avec une ligne de base non linéaire à cause de la variation de la chaleur spécifique.

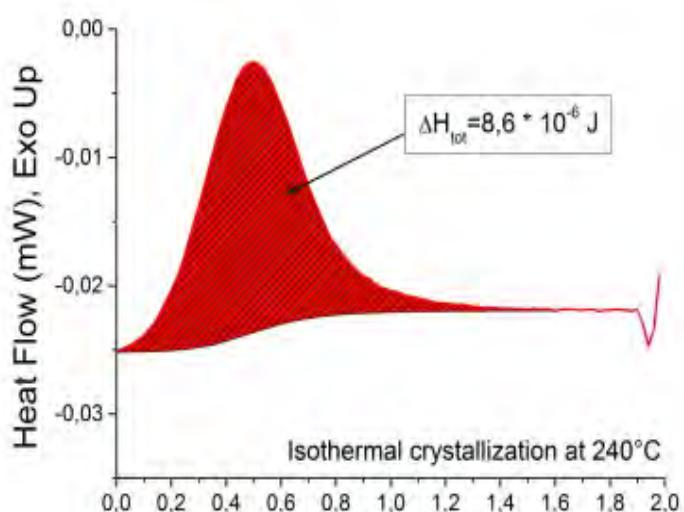


FIGURE 2.28 – Évolution du flux de chaleur du PEEK pour une transformation isotherme [Tardif *et al.*, 2014]

Pour cette étude, les courbes de flux de chaleur obtenues en DSC ont été traitées à l'aide d'une routine développée sous Python en considérant une ligne de base linéaire. Les bornes d'intégration sont définies en considérant la tangente à la ligne de base (à partir des basses températures). Cette routine permet de calculer l'aire sous le pic de fusion, de détecter les limites du pic de cristallisation et de calculer la cinétique de cristallisation.

### 2.2.1.2 Station de thermo-microscopie

La microscopie à l'aide d'une platine chauffante est une méthode puissante largement utilisée pour étudier visuellement tous les types de transitions thermiques lorsque l'échantillon est chauffé ou refroidi. Dans le cas des polymères semi-cristallins, cette méthode permet l'observation directe des structures cristallines au cours de leur formation ainsi que le relevé des températures auxquelles se produisent les transformations. L'analyse thermomicroscopique exploite en effet la propriété de biréfringence des sphérolites qui

facilite la visualisation de ces entités au cours de leur formation. Une platine chauffante Linkam THMS 600 (Figure 2.29) a ainsi été utilisée dans cette étude pour caractériser les vitesses de germination et de croissance des sphérolites du PEKK dans la matrice pure et dans les composites à matrice PEKK. Pour cela, la platine est couplée à un microscope optique Huvitz HRM 300 (Figure 2.30) travaillant en transmission et en lumière polarisée. Les observations microscopiques s'entendent entre polariseur et analyseur croisés sur des préparations effectuées sur une lamelle contenant une faible quantité de produit.



FIGURE 2.29 – Platine chauffante Linkam THMS 600



FIGURE 2.30 – microscope optique Huvitz HRM 300

Sous platine chauffante, plusieurs méthodes de préparation peuvent être utilisées en fonction du type d'échantillon à analyser. Dans cette étude, l'échantillon de polymère a été déposé sur une lamelle en verre de 16 mm de diamètre (Figure 2.31).

Avant analyse, le polymère est initialement fondu et maintenu pendant quelques minutes à une température supérieure à la température de fusion thermodynamique de manière à éliminer son histoire thermique. Comme dans le cas des campagnes en DSC, les échantillons sont ensuite refroidis à vitesse constante jusqu'à température ambiante ou refroidis rapidement jusqu'à un palier isotherme afin de caractériser la cristallisation.

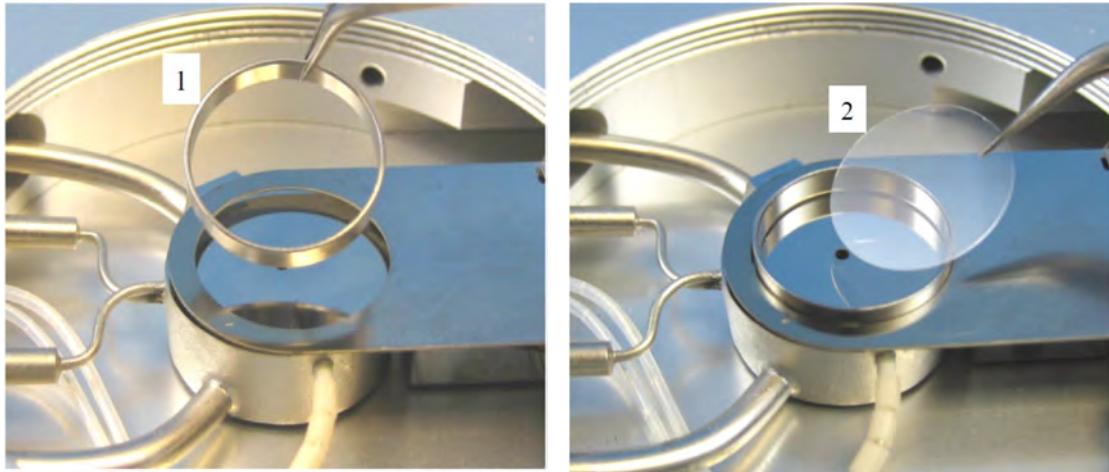


FIGURE 2.31 – Préparation d'échantillon avec bague en acier

Cette méthode permet de caractériser la vitesse de croissance des sphérolites ainsi que le taux de germination. Pour faciliter le traitement des résultats, la position des axes des deux filtres polarisants est optimisée pour obtenir le meilleur contraste entre phase cristalline et phase amorphe. Le taux de germination a été déterminé en utilisant un grossissement assez faible pour être représentatif de toute la matrice. Le nombre de germes a été déterminé à l'aide du module « analyse de particules » d'ImageJ comme indiqué sur la Figure 2.32.

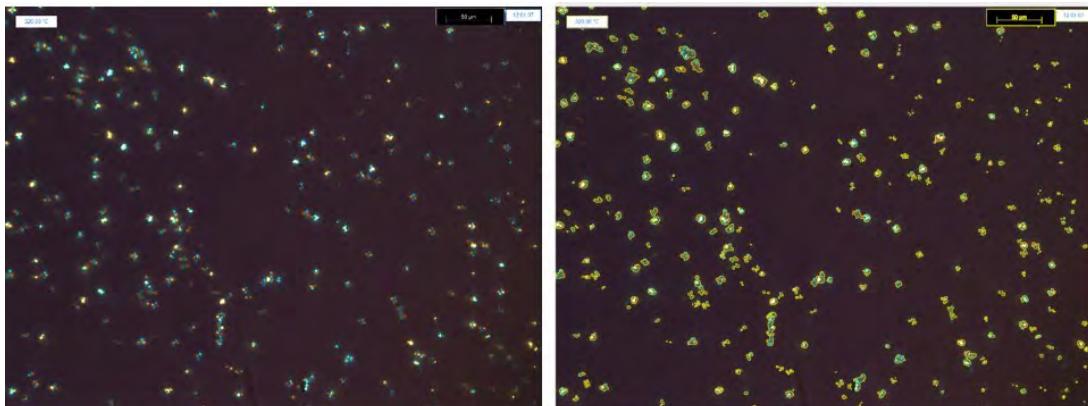


FIGURE 2.32 – Analyse du nombre de germes dans une micrographie (à gauche image originale, à droite image analysée)

La mesure de la vitesse de croissance a été réalisée en mesurant l'évolution du rayon de plusieurs sphérolites au cours du temps. D'un point de vue pratique, cela est réalisé en définissant une droite passant par le germe initial des sphérolites et en mesurant la distance entre les pixels les plus éloignés ayant changé de coloration. La démarche peut être représentée en superposant les pixels de ces lignes au cours du temps (1 pixel pour chaque cliché, donc 1 pixel pour chaque incrément de temps). Le diagramme spatio-temporel (Figure 2.33) où le temps est représenté sur l'axe horizontal permet alors de déterminer la vitesse de croissance des sphérolites. Comme le montre la Figure 2.33 obtenue en condition isotherme, le diamètre des sphérolites évolue linéairement avec le temps et donc la vitesse

de croissance est constante pour un palier isotherme. La tangente de l'angle  $\alpha$  que fait la ligne avec l'horizontal correspond donc à la vitesse de croissance. Si le diamètre du sphérolite vaut  $D$  et représente  $N$  pixels sur l'image et que l'intervalle de temps entre chaque image vaut  $I$  et correspond à 1 pixel sur le diagramme, la vitesse de croissance vaut :

$$V = \tan(\alpha) \frac{D}{NI} \quad (2.10)$$

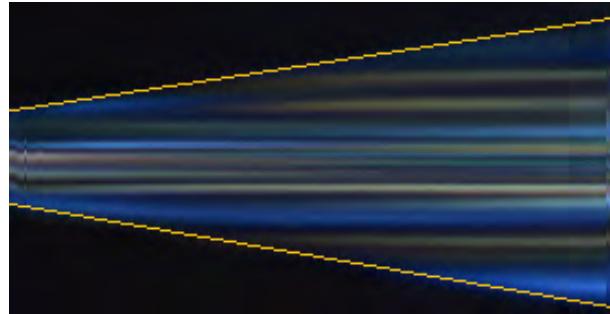
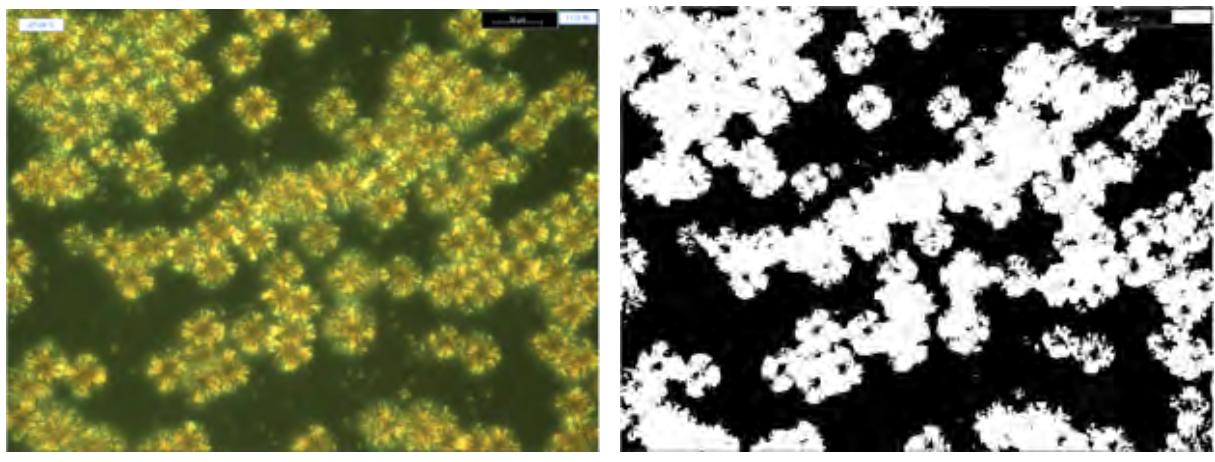


FIGURE 2.33 – Diagramme d'évolution du diamètre des sphérolites en fonction du temps pour un palier isotherme

A contrario, la vitesse de croissance n'étant pas constante pour des paliers anisothermes, elle a été déterminée en mesurant l'évolution du rayon des sphérolites image après image.

La cinétique de cristallisation associée aux mécanismes de germination-croissance peut également être directement estimée par microscopie en évaluant la surface de l'image occupée par le sphérolites au cours du temps. Pour cela, un traitement d'image a été effectué sur l'ensemble des images. Le principe consiste à binariser les images afin de distinguer les sphérolites de la phase amorphe comme indiqué sur la Figure 2.34.



(a) Cristallisation à  $T=t$

(b) Binarisation de l'image à  $T=t$

FIGURE 2.34 – Traitement d'image effectué pour caractériser l'avancée de la cristallisation du PEKK observée sous microscope

Le rapport entre le nombre de pixels blancs (correspondant à la phase cristalline) et le nombre total de pixels en fonction du temps décrit l'avancement du processus de

germination-croissance. Comme le montre la Figure 2.35, la courbe obtenue a une forme de sigmoïde caractéristique de la cristallisation.

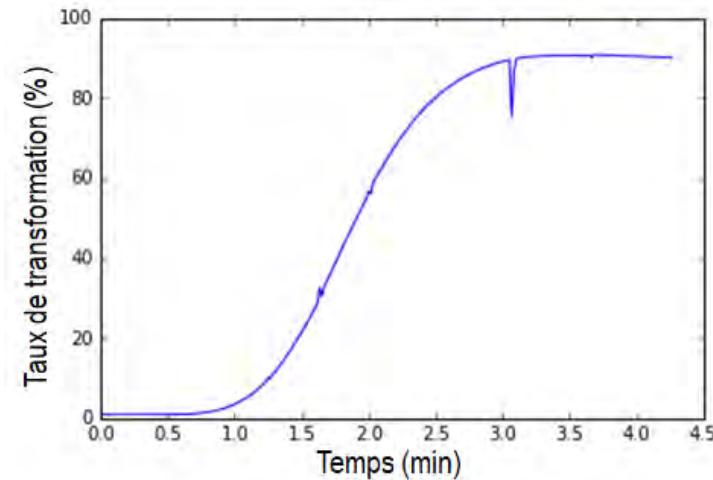
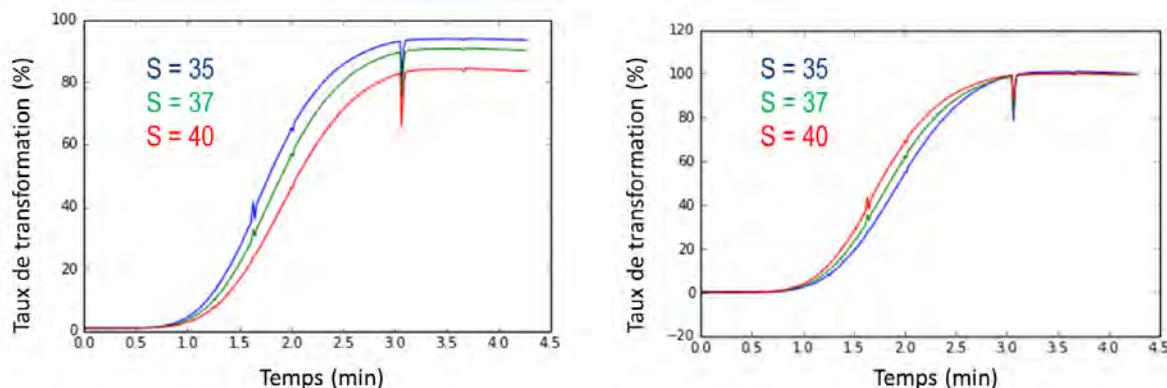


FIGURE 2.35 – Cinétique de cristallisation du PEKK caractérisée par traitement d'image

Il est à noter cependant que le taux de transformation final n'est pas égal à 100% à cause du seuil de binarisation choisi. En effet, comme le montre la Figure 2.36 le niveau de seuillage a une influence sur le taux de transformation final ainsi que sur la cinétique de transformation mais quasiment pas sur le temps de cristallisation final. Cette méthode n'a donc été utilisée que pour avoir une estimation de la cinétique du mécanisme de germination-croissance.



(a) Influence du seuil de binarisation sur la cinétique de cristallisation      (b) Cinétiques de cristallisations normalisées en fonction du seuil de binarisation

FIGURE 2.36 – Sensibilité de la cinétique de cristallisation au seuil de binarisation

### 2.2.1.3 Analyse thermo-gravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est l'une des techniques d'analyse les plus classiques pour étudier le processus de décomposition des matériaux polymères sous atmosphère contrôlée à différentes températures. La dégradation thermique produit généralement des composés volatils. Ainsi, la mesure de la perte de poids à différentes températures

fournit des informations sur la stabilité thermique des matériaux polymères. Le début de la perte de poids est souvent utilisé pour définir la limite de température supérieure de la stabilité thermique. Cependant, dans de nombreux cas, la dégradation a déjà eu lieu sans perte de poids détectable, par exemple par des réactions de coupure de chaîne ou de réticulation. Dans le cadre de cette étude, l'ATG a été utilisée pour évaluer a posteriori le taux de charges insérées dans les capsules DSC. Pour cela, il faut que les températures de décomposition des constituants soient distinctes, ce qui est le cas entre le PEKK et les différentes particules étudiées. En appliquant un cycle en température approprié, il est possible de dégrader quasi totalement la matrice (ou matrice et fibres) pour n'obtenir à la fin que la quantité de matière inorganique.

L'appareil utilisé pour ces analyses est une ATG NETZSCH présentée sur la Figure 2.37. Les essais ont été réalisés en appliquant une rampe de chauffage à 200°C/min depuis la température ambiante jusqu'à 800°C puis une vitesse de 200°C/min jusqu'à 900°C, en utilisant une masse d'environ 8mg.

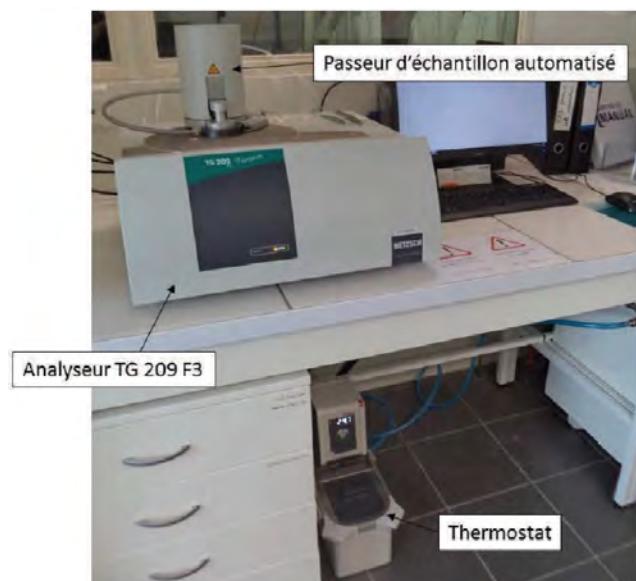


FIGURE 2.37 – Analyseur thermogravimétrique NETZSCH TG 209 F3 Tarsus

A titre d'exemple, la Figure 2.38 montre la perte de masse d'un échantillon chargé d'AgNws. La masse finale correspond à la masse de particules contenue dans l'échantillon. Trois essais sont réalisés sur chaque échantillon.

## 2.2.2 Sélection de la forme du PEKK pour l'étude de la cristallisation de la matrice pure

Le PEKK ayant été approvisionné sous différentes formes, une campagne préliminaire de caractérisation du PEKK sous ses différentes formes a été menée. L'objectif de cette analyse était d'évaluer la source de PEKK la plus adaptée à cette étude. Les critères principaux de sélection sont la stabilité thermique du PEKK à haute température et la facilité de préparation des échantillons de microscopie.

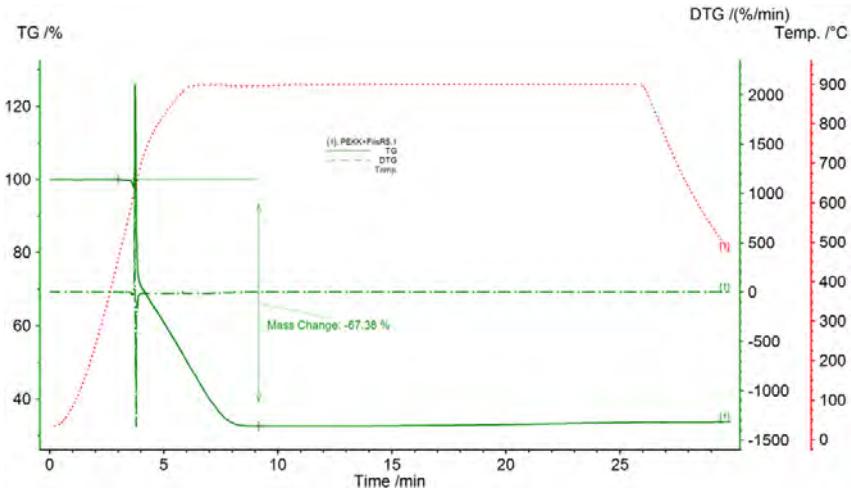


FIGURE 2.38 – Courbe de perte de masse d'un film de PEKK chargé d'AgNws

### 2.2.2.1 Analyse de la stabilité thermique du PEKK par DSC

Du fait de sa température de fusion élevée, le PEKK et de façon générale les polymères de la famille des PAEK, sont extrêmement sensibles à l'oxydation dès lors qu'ils sont portés jusqu'à fusion [Tadini *et al.*, 2017]. Le processus de dégradation se traduit par une modification chimique des chaînes, engendrée par des coupures de chaînes et/ou réticulation. Afin de s'assurer que les méthodes et cycles utilisés n'altèrent pas significativement la structure physique du PEKK durant sa caractérisation, le comportement du PEKK à haute température ou après plusieurs cycles thermiques a été analysé en fonction de la forme initiale du polymère : poudre, flakes ou film. Des films ont en effet été produits par thermocompression sous presse chauffante à 380°C durant 5min. Ce protocole, détaillé en annexe B.2, a été défini de telle manière à respecter la limite de stabilité du PEKK 7003 d'Arkema qui est de 30min à 380°C. La stabilité thermique a été étudiée par DSC en réalisant un grand nombre de cycles thermiques entre 80°C et 400°C sur les différents polymères PEKK. Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage à 20°C/min jusqu'à 400°C suivi d'un maintien de 3 min à cette température et d'un refroidissement à 20°C/min jusqu'à 80°C. L'évolution des thermogrammes de cristallisation et de fusion anisothermes renseigne sur les effets du cyclage thermique sur l'état du réseau macromoléculaire et notamment sur l'existence de coupures de chaînes ou de réticulation.

La Figure 2.39, présente les différents thermogrammes de fusion de la poudre de PEKK pour le 1er et le 25ème cycle. On peut constater un décalage vers les basses températures des deux pics de fusions qui apparaissent (l'interprétation physique de ce phénomène sera détaillée dans la suite).

La différence en terme de température du 1er pic de fusion et du taux de cristallinité est décrite dans le tableau 2.1. Le taux de cristallinité et la température du pic de fusion ne varient pas beaucoup.

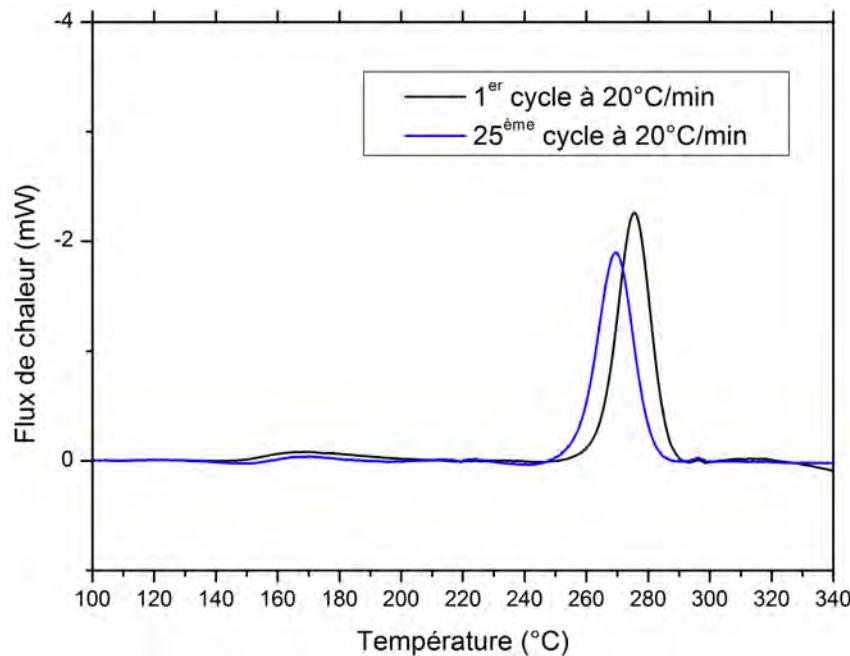


FIGURE 2.39 – Influence des cycles thermiques sur le pic de fusion de la poudre de PEKK

	Pic de fusion	Taux de cristallinité
1er cycle	333,3 °C	23,7%
25ème cycle	331,7 °C	20,1%

TABLEAU 2.1 – Comparaison des températures de fusion et taux de cristallinité de la poudre de PEKK entre le 1er et le 25ème cycle

Les flakes constituent le produit brut de synthèse avec une granulométrie assez variable. La poudre de PEKK est issue des flakes après micronisation. La première fusion des flakes révèle que ceux-ci sont très cristallins comparés à la poudre. Ceci est notamment dû à l'étape de broyage qui induit des déformations plastiques rendant la poudre plus amorphe. La Figure 2.40 présente les thermogrammes de fusion des Flakes de PEKK après 25 cycles de fusion-cristallisation à 20 °C /min. Les effets de la dégradation résultent en une diminution de la température de fusion de 5 °C après 25 cycles.

	Pic de fusion	Taux de cristallinité
1er cycle	332,1 °C	19,6%
25ème cycle	327,8 °C	18%

TABLEAU 2.2 – Comparaison des températures de fusion et taux de cristallinité des Flakes de PEKK entre le 1er et le 25ème cycle

En revanche, les essais sur flakes ne sont pas très reproductibles d'un échantillon à l'autre en raison de la granulométrie et de l'état de synthèse. Le PEKK sous forme de flakes a donc été retiré des campagnes de caractérisation de la cristallisation.

Le film de PEKK présente quant à lui un comportement en cristallisation différent des flakes de PEKK. En effet, lors du 1er cycle, on n'observe pas de cristallisation froide.

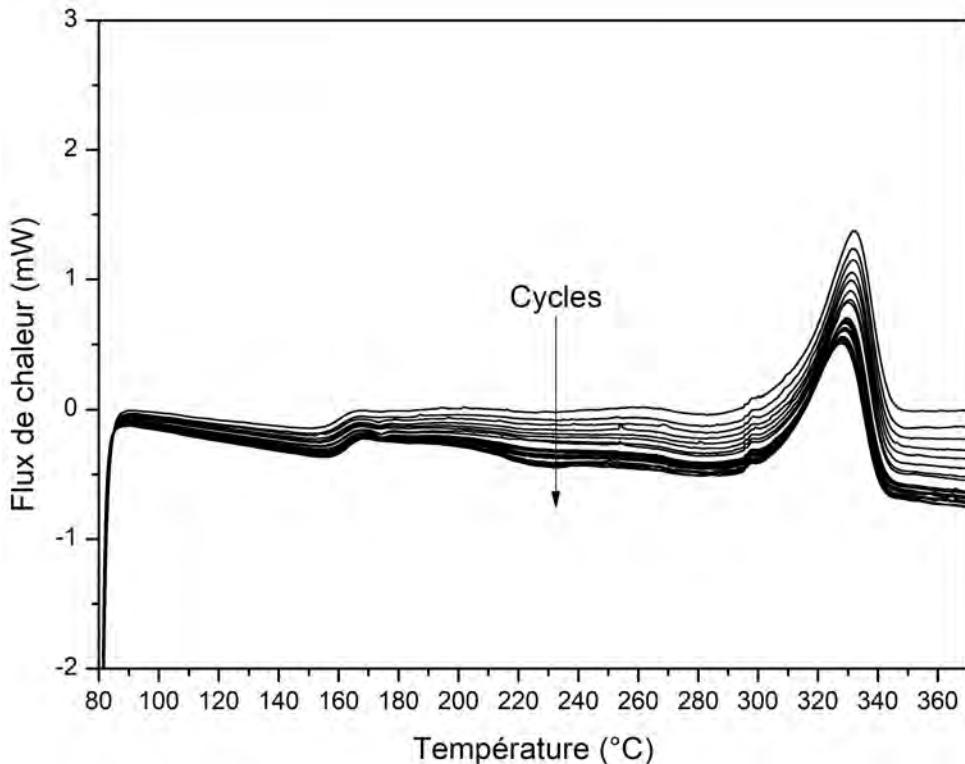


FIGURE 2.40 – Influence des cycles thermiques sur le pic de fusion des flakes de PEKK

Puis, en fonction des cycles, la proportion de cristallisation froide ne cesse d'augmenter (Figure 2.41). Ceci peut s'expliquer par le fait que le film a déjà été mis en œuvre sous presse dans des conditions particulières (température + pression). Cela impliquerait donc une dégradation des films de PEKK avec un ralentissement de la cinétique de cristallisation et une probabilité de formation de la cristallisation froide plus grande. La température du pic de cristallisation du 1er cycle sur film est inférieure à celle du 1er cycle sur flakes. On a donc un comportement différent entre film et poudre/flakes.

	Pic de fusion	Taux de cristallinité
1er cycle	329,3 ° C	20%
25ème cycle	324 ° C	17,3%

TABLEAU 2.3 – Comparaison des températures de fusion et taux de cristallinité du film de PEKK entre le 1er et le 25ème cycle

### 2.2.2.2 Définition du protocole de préparation des échantillons de microscopie dans la platine chauffante

Plusieurs méthodes de préparation peuvent être utilisées en fonction du type d'échantillon à analyser. Dans cette étude, l'échantillon est déposé sur une lamelle en verre de 16 mm de diamètre (Figure 2.31). Sous platine chauffante, la qualité de l'observation dépend de la planéité de la surface de l'échantillon et de son épaisseur. En effet, l'observation se faisant en transmission, il est indispensable d'avoir une faible épaisseur pour laisser une quantité maximale de lumière traverser l'échantillon. De plus, une épaisseur supérieure à

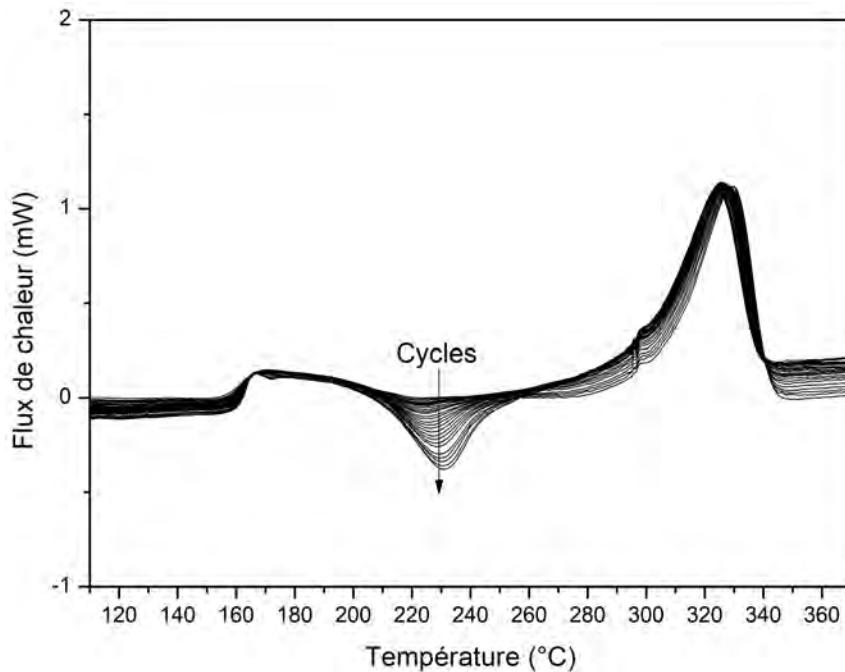


FIGURE 2.41 – Influence des cycles thermiques sur le pic de fusion du film PEKK

la taille caractéristique des sphérolites (diamètre maximum pour des paliers isothermes : 50 à 60 microns) peut conduire à la superposition de plusieurs sphérolites dans l'épaisseur, ce qui rend délicate l'identification de ses contours et par conséquent la mesure de sa vitesse de croissance.

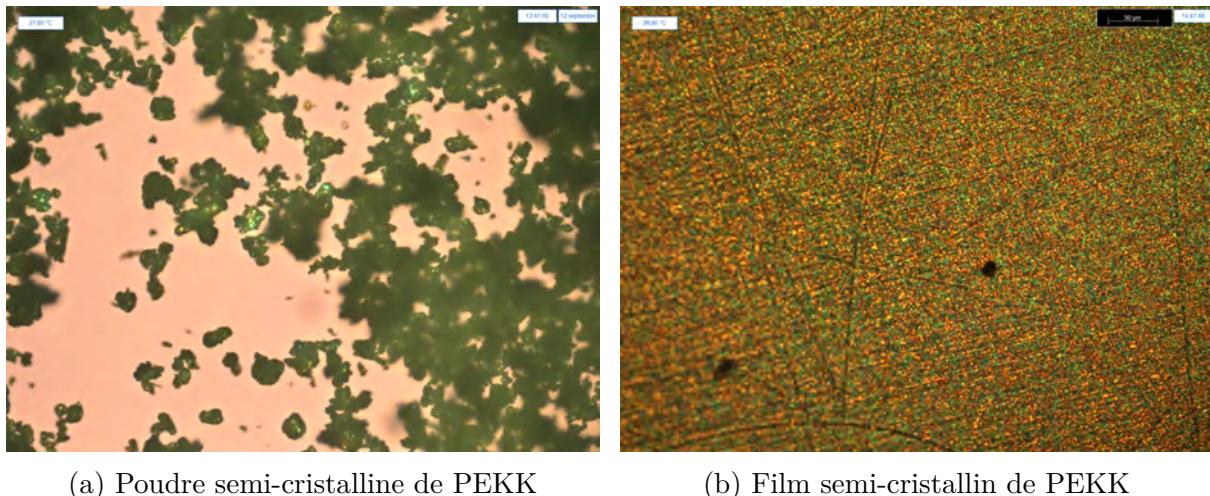
Le protocole de préparation des échantillons de PEKK a été défini au cours d'essais préliminaires en utilisant de la poudre de PEKK 7003 (ayant une granulométrie homogène) et des films de PEKK 7003 thermocompressés. Plusieurs types d'échantillons ont été testés (Figure 2.42) : poudre et film de PEKK, poudre et film de PEKK en présence de fibres de carbone AS4 ensimées ou non ensimées, oligomère de PEKK, UD PEKK/fibres de carbone AS4, film chargé en nanofils, flakes en argent et particule céramique.

Afin de répartir uniformément l'échantillon sous forme de poudre et afin de garantir une surface plane et une faible épaisseur, les échantillons à analyser ont été placés entre deux lamelles en verre.

Dans le cas de la poudre, on constate sur les images Figure 2.44a que l'épaisseur n'est pas homogène et qu'il existe des zones séparées les unes des autres où l'on ne cristallise pas de la même manière (Figure 2.44b).

En effet, le polymère à l'état fondu a tendance à adhérer aux parois des lamelles. Une partie du polymère se retrouve alors sur la lamelle supérieure et une autre sur la lamelle inférieure. L'ajout de pression à l'état fondu diminue légèrement l'épaisseur mais ne résout pas le problème d'adhérence aux parois. Contrairement à la poudre, l'utilisation de film d'épaisseur comprise entre 30 et 60 microns mis en œuvre sous presse à partir de poudre de PEKK 7003 permet d'obtenir une morphologie nette (Figure 2.45). La forme de film permet en effet d'améliorer la qualité d'observation et permettre l'acquisition de données quantitatives.

Le choix du film pour les essais DSC est conditionné par le fait que les essais sur platine chauffante seront réalisés sur film. Afin de comparer les résultats en termes de



(a) Poudre semi-cristalline de PEKK

(b) Film semi-cristallin de PEKK

FIGURE 2.42 – Visualisation de la morphologie cristalline du PEKK sous microscope optique en fonction de la forme initiale des échantillons de PEKK : (a) poudre ; (b) film

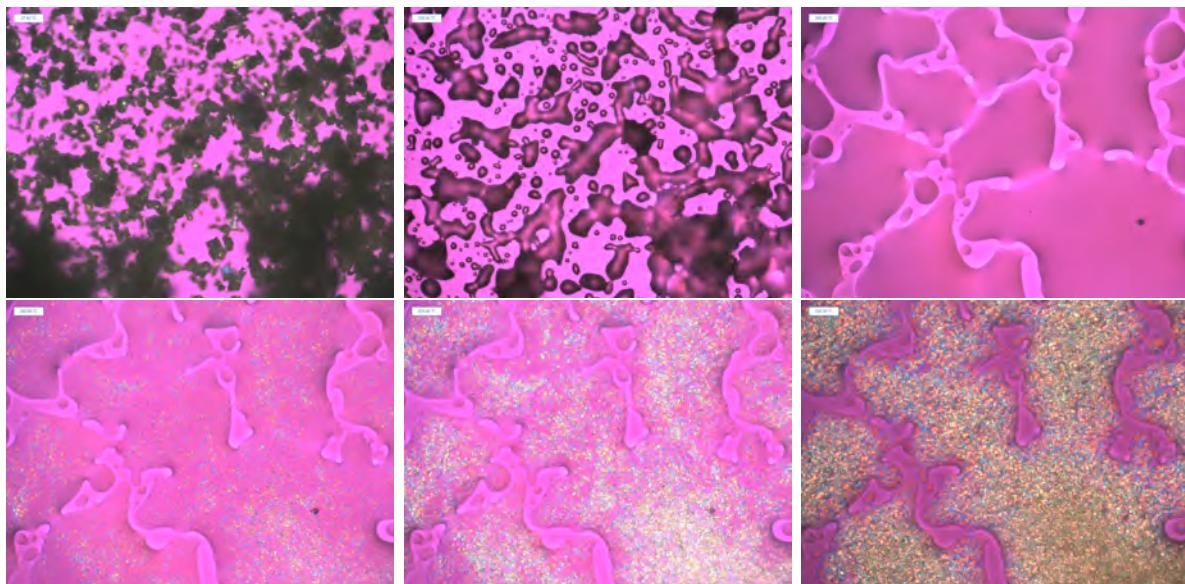
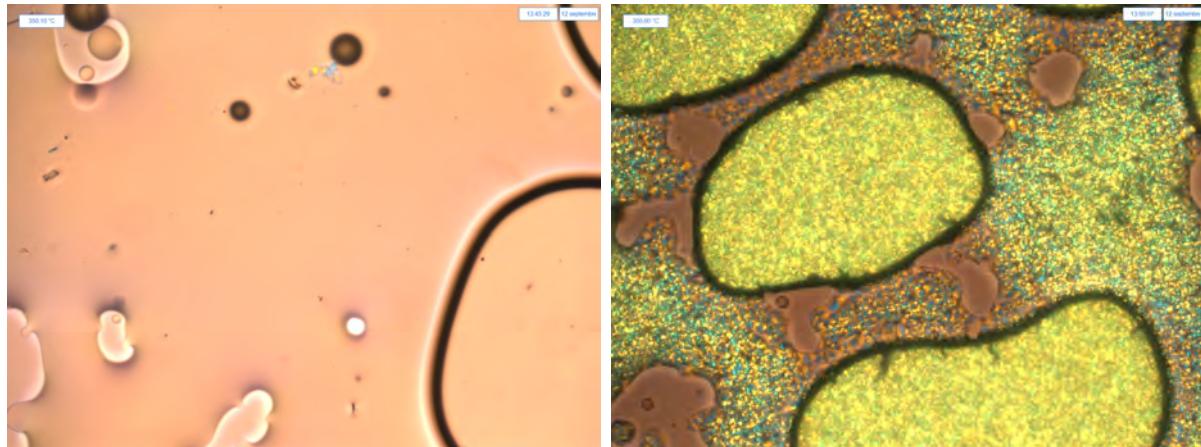


FIGURE 2.43 – Cristallisation de la poudre de PEKK pour un refroidissement à  $20^{\circ}/\text{min}$

cinétique de cristallisation, il est nécessaire d'utiliser la même matière brute. De plus, les essais DSC sur flakes et poudre ne sont pas très reproductibles et enfin le film a déjà subi un cycle et est donc plus représentatif de la matrice d'un composite.

### 2.2.3 Caractérisation de la cinétique de cristallisation du PEKK

Lorsque la cristallisation est terminée, les sphérolites ont un contour d'aspect polyédrique (3D). Les sphérolites présentent une extinction en forme de croix de Malte (Figure 2.46a).



(a) Poudre de PEKK entre deux lamelles à 350°C (b) Influence de l'échantillonnage sur l'observation de la cristallisation

FIGURE 2.44 – Poudre de PEKK placée entre deux lamelles en verre

### a. Germination

Le taux de germination caractérisé par platine est instantané pour des paliers isothermes et sporadique lors de paliers anisothermes. On peut voir sur les clichés Figure 2.47 que le nombre de germes à tendance à augmenter lorsque la température du palier diminue. Ce résultat est conforté par les mesures effectuées (Figure 2.48) permettant de quantifier cette augmentation lorsque la température diminue.

En plus de donner des informations sur les mécanismes de cristallisation, l'étude du taux de germination est intéressante car ce dernier peut avoir un impact direct sur la taille de la microstructure finale. La Figure 2.49 présente une simulation suivant un diagramme de Voronoï en considérant un vitesse de croissance radiale constante et une germination instantanée. La microstructure obtenue diffère en fonction du nombre de germes présents et a tendance à diminuer lorsque ce dernier augmente.

### b. Croissance sphérolitique

En plus de la cinétique de nucléation, le suivi du diamètre des sphérolites permet d'identifier la vitesse de croissance sphérolitique. Celle-ci a été caractérisée en conditions isothermes et anisothermes respectivement pour différentes températures comprises entre 270 et 320°C, et pour différentes vitesses de refroidissement comprises entre 1°C/min et 50°C/min. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 2.50. Comme déjà mentionné dans la section 2.2.1.2, la vitesse de croissance est constante pour un palier isotherme. Elle a tendance, tout comme le taux de germination, à augmenter lorsque la température du palier diminue (Figure 2.50). Elle passe de 1 à 10µm/min entre 315 et 270°C.

Contrairement au cas isotherme, la vitesse de croissance n'est pas constante pour des paliers anisothermes. La vitesse de croissance varie avec la température selon une courbe s'approchant d'une gaussienne. Ces résultats sont en accord avec la théorie de Lauritzen et Hoffmann [Hoffman et Weeks, 1962]. En effet, la forme de cette courbe résulte de 2 phénomènes : la viscosité, qui ralentit la croissance des cristallites près de la température de transition vitreuse, et le coût énergétique de la nucléation, qui devient infini à partir

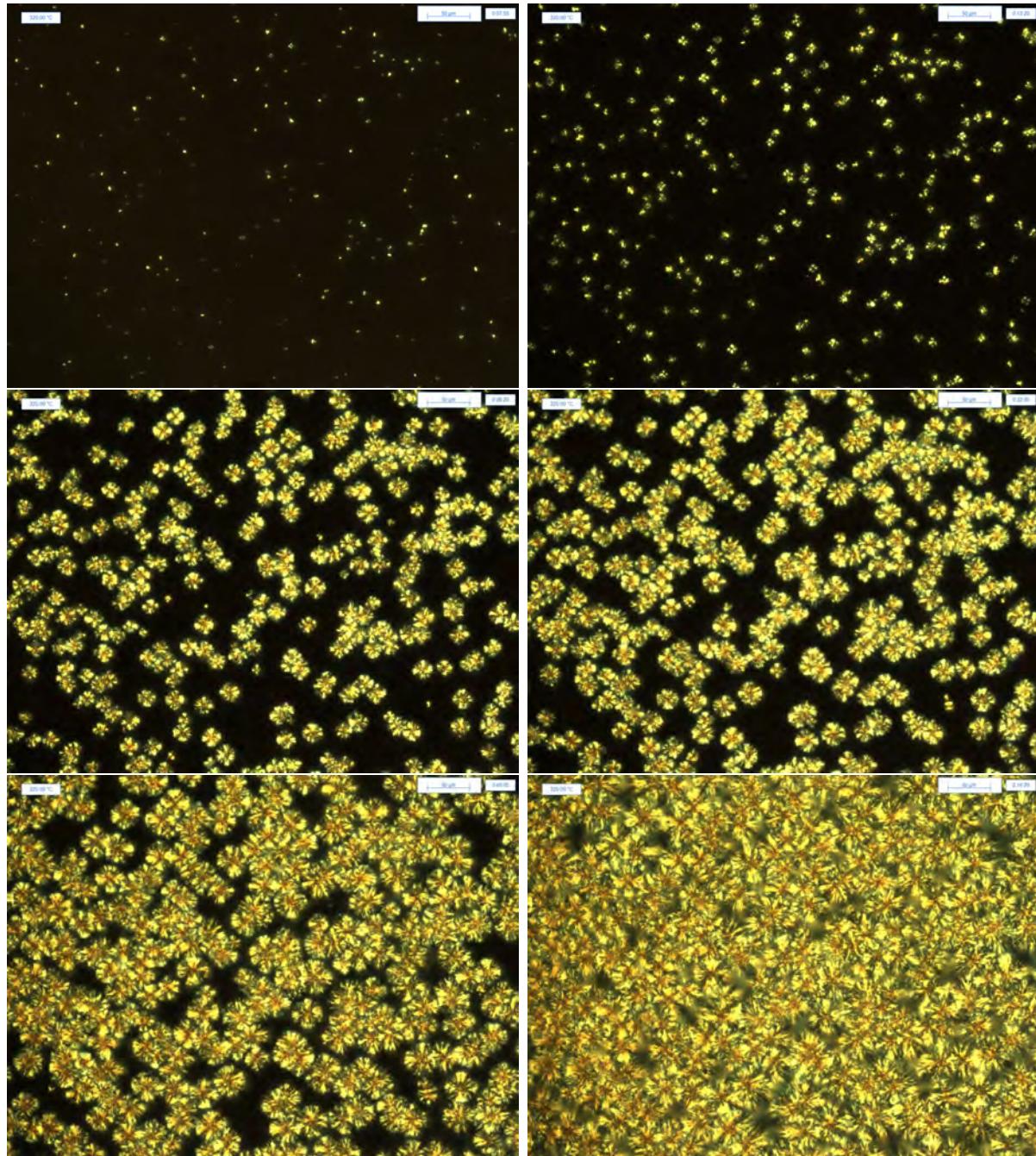


FIGURE 2.45 – Croissance sphérolitique du PEKK. Mesures réalisées sous platine chauffante sur des films de faible épaisseur

de la température de fusion. A faibles et fortes surfusions, la croissance des lamelles est lente soit parce que le dépôt des germes est thermodynamiquement défavorisé (hautes températures) soit parce que la diffusion des chaînes dans le fondu est ralentie (basses températures).

Il existe une assez bonne corrélation entre la vitesse de croissance obtenue pour des paliers isothermes et anisothermes. Cela indiquerait donc que la vitesse de croissance est indépendante de la vitesse de refroidissement et dépendrait uniquement de la température

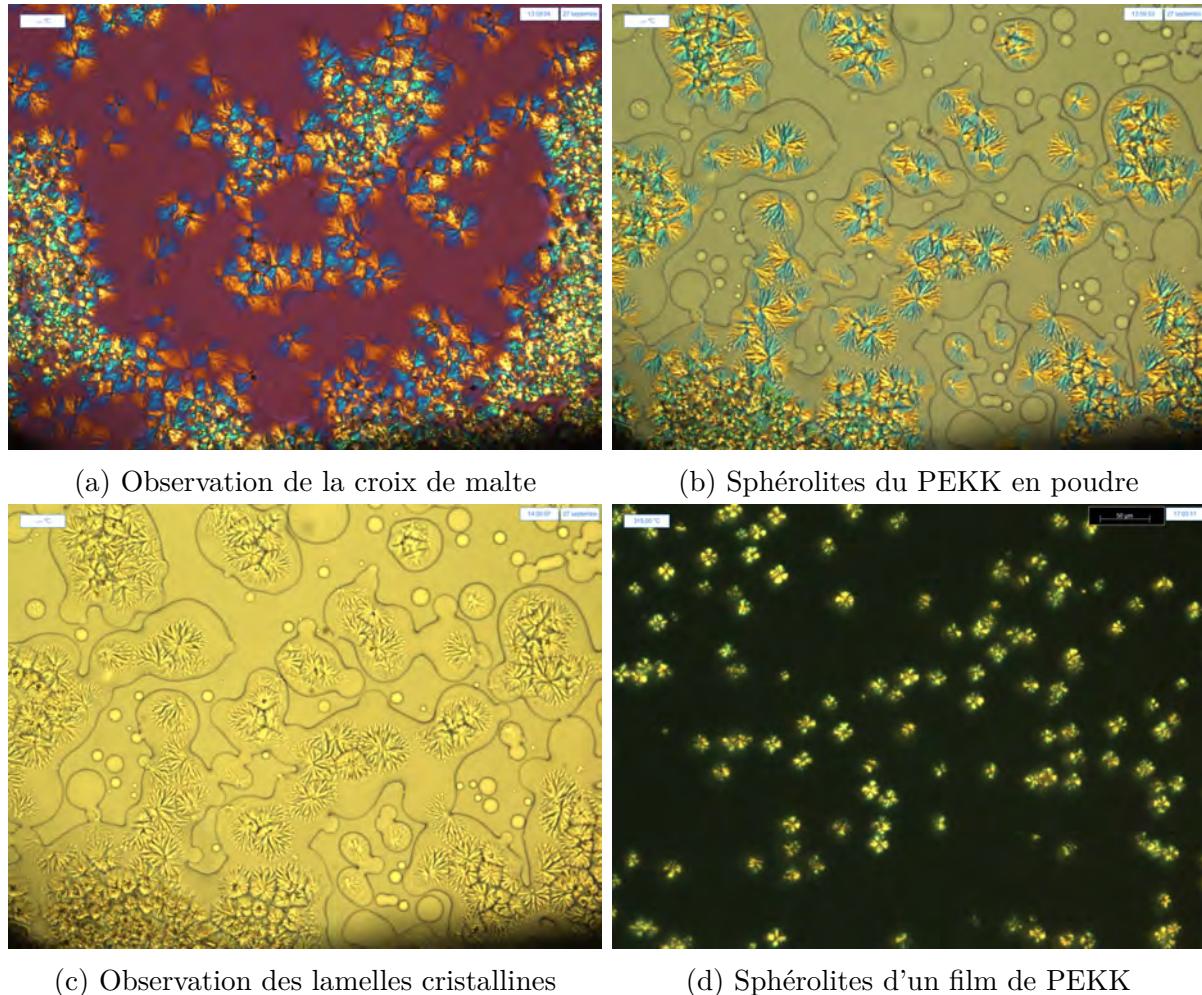


FIGURE 2.46 – Observation de la morphologie cristalline du PEKK

vue par les cristallites. Cette conclusion importante suggère que le développement d'un modèle de cinétique de cristallisation unifié modélisant la vitesse de croissance pour des paliers isothermes et différentes vitesses de refroidissement est possible.

### 2.2.3.1 DSC

#### a. Double pic de fusion

La Figure 2.51 présente les thermogrammes de fusion du PEKK à une vitesse de montée de 20 °C/min après un maintien à différentes températures jusqu'à la cristallisation complète. Le polymère présente un double pic de fusion. La température du premier pic de fusion augmente en fonction de la température du palier isotherme tandis que la température du second pic ne change pas. Ce phénomène a déjà été mis en évidence sur le PEEK par de nombreux auteurs, on peut citer notamment, Wei et al. [Wei et al., 2003], Bassett et al. [Bassett et al., 1988], Cheng et al. [Z. D. Cheng et al., 1987] et Tan et al. [Tan et al., 1999b]. On constate un écart de 15 °C entre la température du palier isotherme et le pic de fusion secondaire. Deux processus différents peuvent expliquer ce comportement :

- La croissance de deux populations cristallines différentes lors de la cristallisation

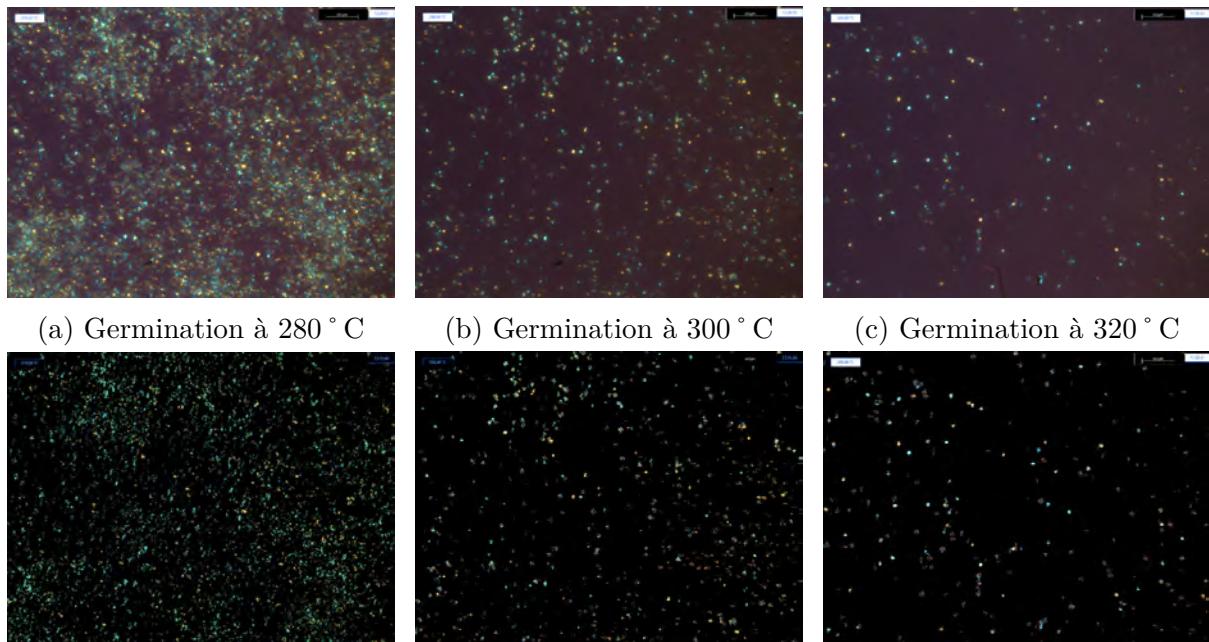


FIGURE 2.47 – Influence de la température sur le taux de germination en conditions isothermes. Image brute en haut et image après traitement par imageJ

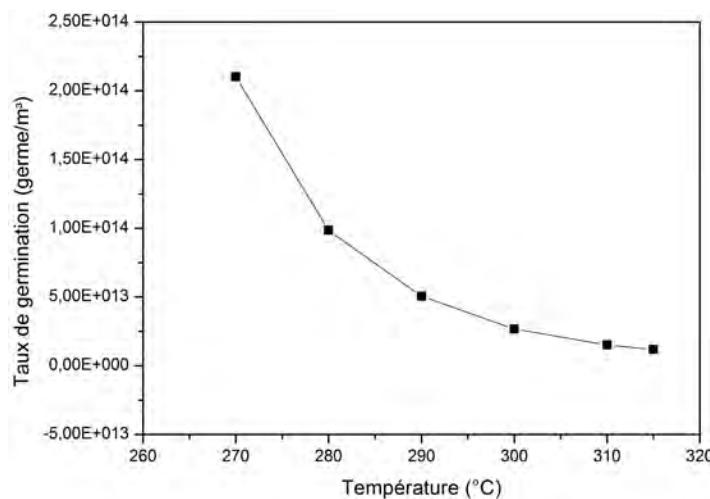


FIGURE 2.48 – Évolution du taux de germination en fonction de la température du palier isotherme

isotherme. Le second pic (apparaissant à la température la plus faible) serait dû à la fusion de la phase cristalline formée lors de la cristallisation secondaire et le premier pic à la fusion de la phase primaire.

— Un phénomène de réorganisation au cours de l'étape de chauffage

Les cycles thermiques influent sur la température d'apparition du second pic de fusion, mais en appliquant un palier isotherme supplémentaire, on constate l'apparition d'un troisième pic de fusion. La Figure 2.52 résulte de deux paliers isothermes, le premier à 250 °C, suivi d'un palier isotherme à 220 °C. Ce thermogramme présente trois 3 pics de

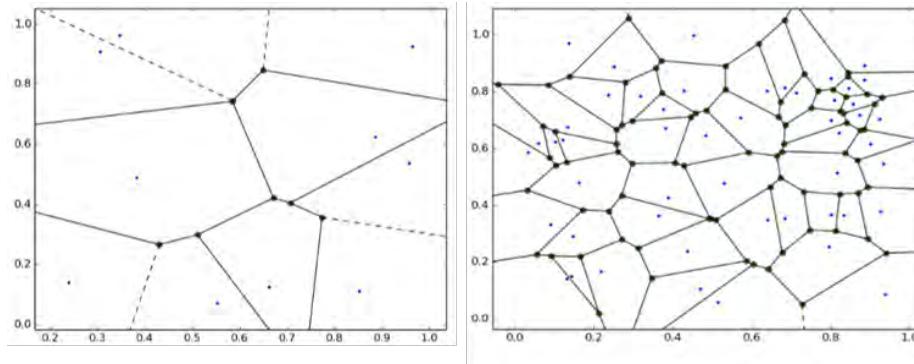


FIGURE 2.49 – Diagramme de Voronoï 2D pour 10 (à gauche) et 50 germes (à droite)

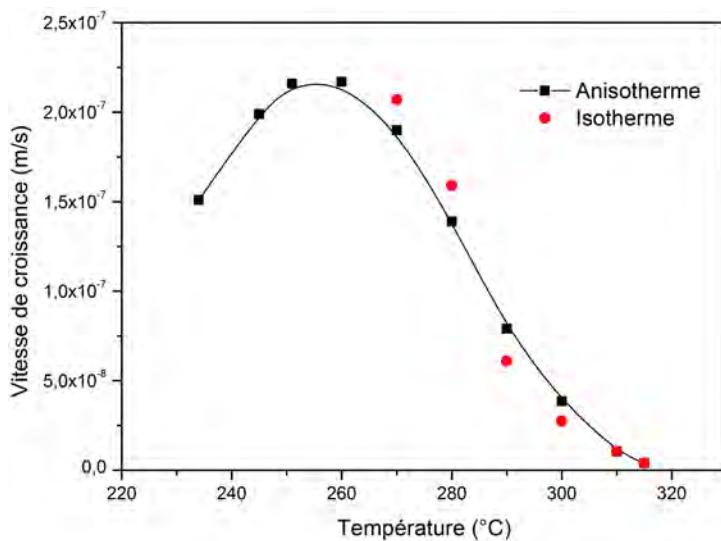


FIGURE 2.50 – Évolution de la vitesse de croissance cristalline en fonction de la température

fusion. Le troisième pic se situe à 335 °C, soit 15 °C au-dessus de la température du palier isotherme comme observé pour le second pic. Il est donc caractéristique du dernier palier isotherme à 220 °.

Tardif et al. [Tardif et al., 2014] ont permis de clarifier l'origine physique de ce phénomène en étudiant l'influence de la vitesse de chauffage sur la formation des pics de fusion consécutifs de paliers isothermes. Ils ont montré que pour une vitesse de chauffage très élevée (10000 °/s) réalisés à l'aide d'une flash DSC, un seul pic de fusion apparaissait, donc associé à une seule population de cristaux. Ils ont ainsi démontré que l'apparition d'un double pic de fusion est due au processus de fusion-recristallisation lors du chauffage, qui est possible lorsque la vitesse de chauffage est suffisamment lente. Pour une vitesse de chauffe donnée, dès que certains cristaux sont fondus, le polymère recristallise pour former des lamelles plus épaisses. Ce processus perdure jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de recristallisation possible et que les cristaux finaux fondent totalement (cela dépend de la vitesse de montée). Ces résultats mettent fin au débat et prouvent que le double pic de fusion est dû au processus de fusion-recristallisation lors du chauffage.

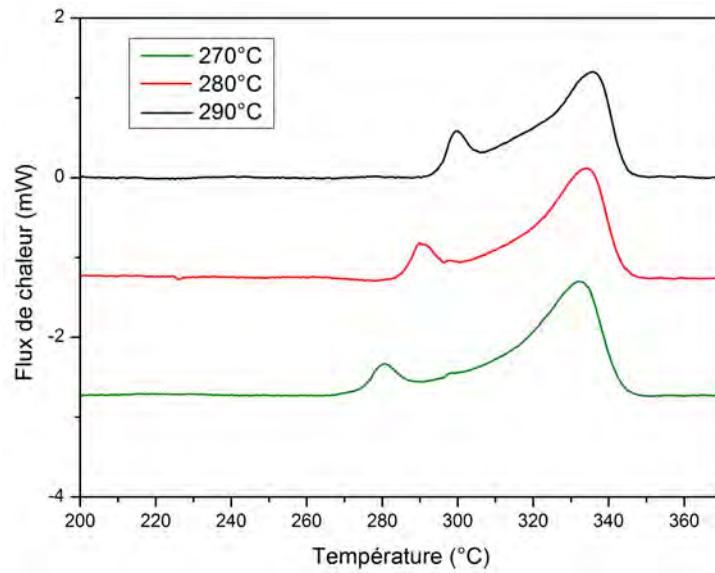


FIGURE 2.51 – Enthalpie de fusion du PEKK pour différents paliers isothermes

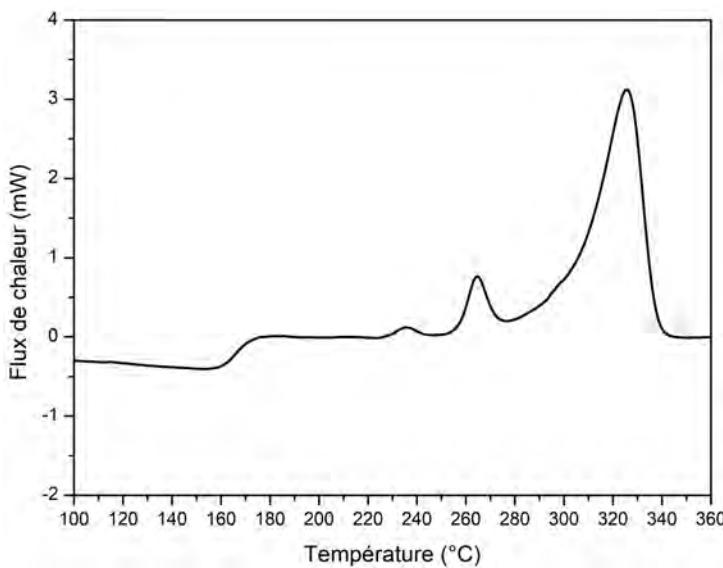


FIGURE 2.52 – Enthalpie de fusion du PEKK pour différents paliers isothermes

### b. Cristallisation isotherme

Des essais préliminaires sont nécessaires afin de déterminer précisément les différents cycles isothermes et anisothermes exploitables. Les gammes de température de cristallisation exploitables à l'aide de la platine chauffante sont différentes de celle obtenues par DSC. En effet, en DSC la gamme de cristallisation détectable pour le PEKK est limitée par le fait que :

- Pour des paliers isothermes inférieurs à 270 °C la cristallisation est trop rapide et il est difficile de détecter une enthalpie de cristallisation ou de définir correctement de début de la cristallisation.

- Pour les paliers supérieurs à 300 °C la cristallisation est tellement lente qu'il est difficile d'exploiter le signal (pic de cristallisation sur des temps très longs qui rend la mesure de l'aire trop imprécise).

La gamme en température exploitable en DSC est donc située entre 270 et 300 °C pour des paliers isothermes. La reproductibilité a été vérifiée en réalisant trois essais pour chaque température.

La Figure 2.53 présente la cinétique de cristallisation du PEKK en fonction de la température du palier isotherme. Les résultats sur le PEKK 70/30 (Téré/Iso) montrent que le temps de cristallisation dépend plus fortement de la température du palier isotherme que dans le cas du PEEK. En effet, le PEKK cristallise en 22 min à 290 °C et en seulement 2 min à 270 °C, alors que le PEEK cristallise en moins de 6 min pour les paliers isothermes les plus hauts [Bessard *et al.*, 2011].

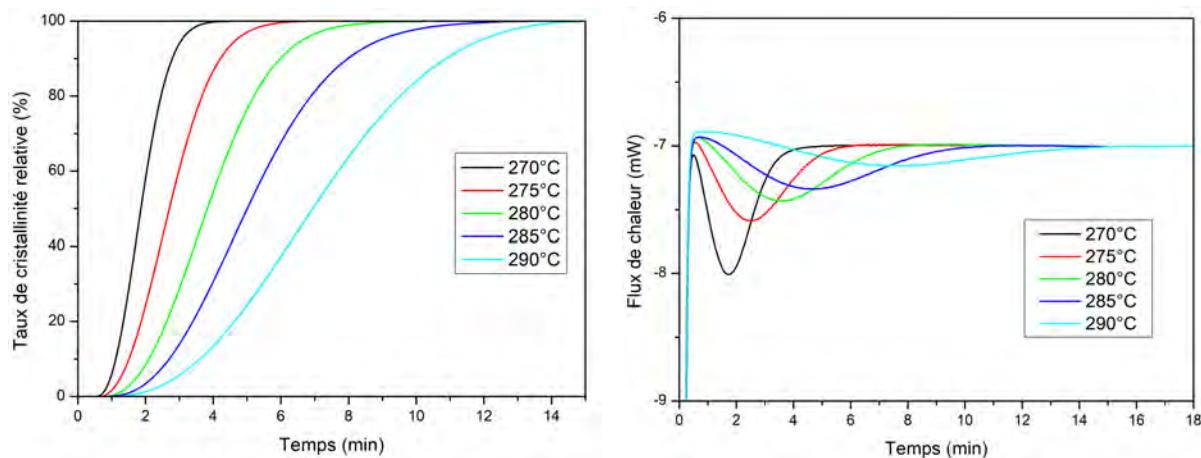


FIGURE 2.53 – Cinétique de cristallisation du PEKK pour différents paliers isothermes

Ainsi l'accélération de la cinétique de cristallisation observée par DSC peut être attribuée à la fois à une augmentation du taux de germination et de la vitesse de croissance cristalline.

### c. Cristallisation anisotherme

La Figure 2.54 présente les cinétiques de cristallisation obtenues dans le cas de cycles de refroidissement. La vitesse de refroidissement joue alors un rôle essentiel. En effet, la température de début de cristallisation diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente. De plus, contrairement au PEEK qui cristallise toujours au minimum à 20% malgré des vitesses de refroidissement élevées (150 °C/min), le PEKK est quasi amorphe lorsqu'il est refroidit au-delà de 50 °C/min. Le taux de cristallinité est beaucoup plus sensible à la vitesse de refroidissement, il peut varier de 12 à 30% entre 1 et 50 °C/min. La différence de comportement observée peut s'expliquer par le fait que le PEEK est un homopolymère tandis que le PEKK est un copolymère.

Le Tab. 2.4 présente une comparaison entre PEEK et PEKK en termes de sensibilité à la vitesse de refroidissement.

La Figure 2.55 présente les thermogrammes de fusion du PEKK pour 4 vitesses de refroidissement, 10, 20, 60 et 80 °C. Le résultat principal concerne l'apparition de la

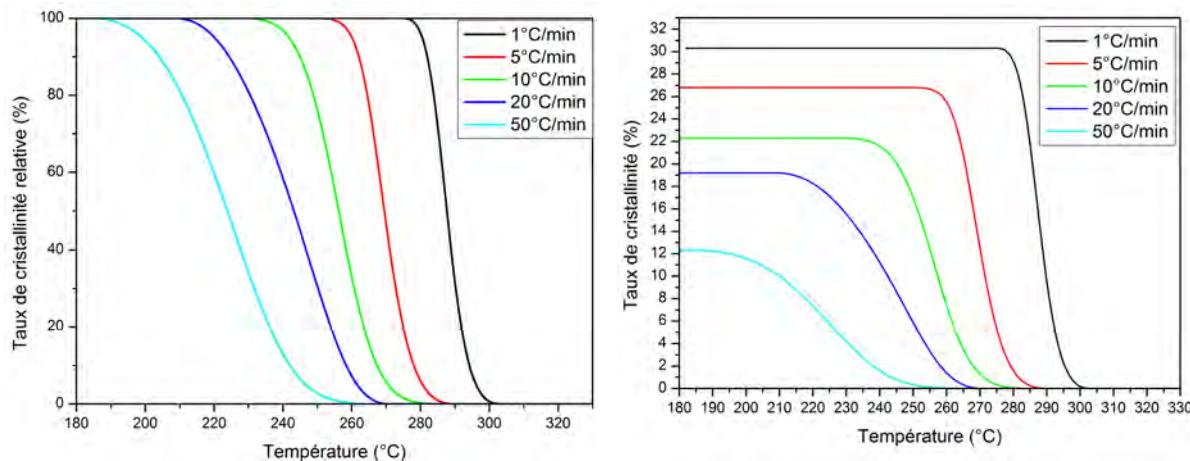


FIGURE 2.54 – Cinétique de cristallisation du PEKK pour différentes vitesses de refroidissement : à gauche cristallinité relative ; à droite cristallinité absolue

Vitesse de refroidissement ( ° C/min)	PEEK 151G	PEKK 70/30
10	37%	22%
20	38%	19%
50	32%	12
100	32%	2%

TABLEAU 2.4 – Comparaison de la sensibilité du taux de cristallinité à la vitesse de refroidissement entre PEEK et PEKK

cristallisation froide à partir de 60 ° /min. Ceci indique que les échantillons ayant subi un refroidissement à une vitesse supérieure à 60 ° C/min n'ont pas complètement cristallisés durant cette étape et que la cristallisation se poursuit durant le cycle de chauffage ultérieur à 20 ° C/min.

Ce résultat est confirmé par les mesures de taux de cristallinité qui diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. La température de transition vitreuse (vers 160 ° C) est également de plus en plus marquée lorsqu'on augmente la vitesse de refroidissement en raison de la plus grande proportion de phase amorphe en fin de refroidissement.

### 2.2.3.2 Temps de cristallisation

La Figure 2.56 présente les temps de cristallisation du PEKK déterminés par microscopie optique et mesurés par DSC dans le cas de cristallisations isothermes. La valeur obtenue par microscopie correspond au temps au bout duquel les mécanismes de germination-croissance conduisent à un remplissage du volume total de l'échantillon. Le temps identifié par DSC correspond à la fin du changement de phase défini par la limite d'intégration du pic de cristallisation. Les résultats obtenus montrent que les temps de cristallisation obtenus par DSC sont plus longs que ceux obtenus par microscopie, ce qui indique que les mécanismes de nucléation-croissance ne représentent qu'une part du processus de cristallisation du PEKK. Il est donc possible de distinguer deux processus de cristallisation du PEKK : un mécanisme primaire associé à la germination-croissance des sphérolites et un mécanisme secondaire de cristallisation.

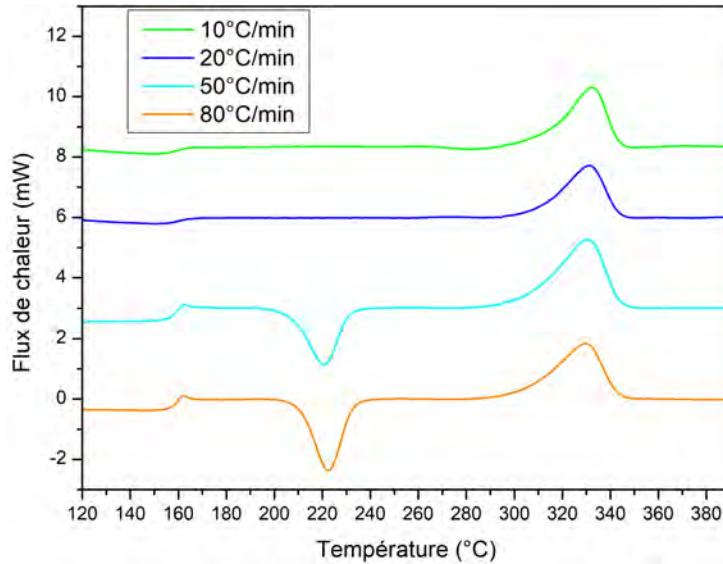


FIGURE 2.55 – Thermogramme DSC du PEKK obtenus à 20 °C/min après un refroidissement à différentes vitesses

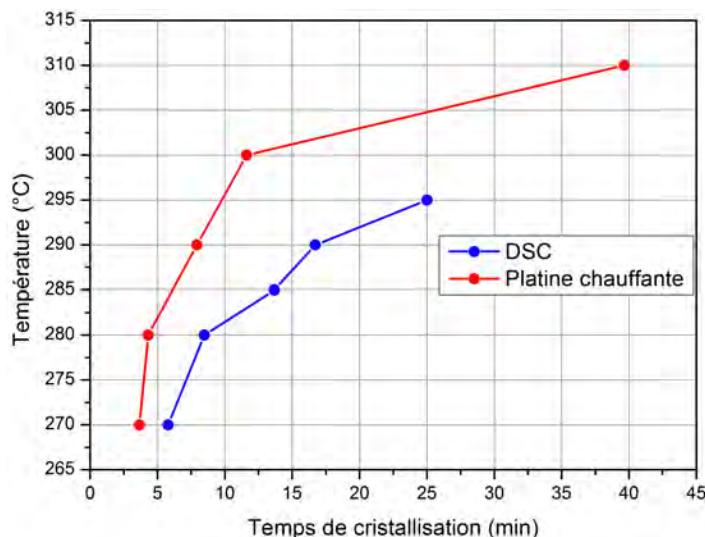


FIGURE 2.56 – Comparaison des temps de cristallisation du PEKK 7003 obtenus en DSC et sous platine en fonction de la température du palier

## 2.3 Cinétique de cristallisation des composites à matrice PEKK

### 2.3.1 Cinétique de cristallisation d'un composite FC/PEKK

Pour rendre compte des conditions de cristallisation réelles dans les procédés de fabrication des composites, l'influence des fibres de carbone sur la morphologie cristalline et sur la cinétique de cristallisation a été étudiée respectivement par microscopie optique et par DSC.

### 2.3.1.1 Platine chauffante

Afin d'évaluer l'influence de la présence de fibres de carbone sur les mécanismes de cristallisation, des observations sous microscope optiques ont été réalisées. L'observation en transmission sur les pré-imprégnés n'est pas possible car le taux de fibres élevé empêche la lumière de traverser l'échantillon. L'observation en réflexion permet de distinguer les fibres en surface mais ne permet pas l'observation des cristallites.

Pour cela, quelques fibres ont été intercalées entre deux films de PEKK préalablement préparés, puis l'ensemble a été porté à une température supérieure à la température de fusion du PEKK de manière à imprégner correctement les fibres. Des échantillons ont été réalisés en plaçant quelques fibres de carbone dans trois configurations différentes :

- Fibre non ensimée déposée sur un film de PEKK
- Fibre non ensimée déposée sous un film de PEKK
- Fibre non ensimée intercalée entre deux films de PEKK

Des fibres ensimées et non ensimées ont été étudiées afin d'évaluer l'influence du traitement de surface des fibres sur la morphologie cristalline.

Les observations microscopiques du processus de cristallisation présentées sur la Figure 2.57 confirment le fait que les fibres de carbone non ensimées favorisent la germination et conduisent à la formation d'une zone transcrystalline en périphérie des fibres. Cette transcrystallinité est la conséquence d'une forte densité de germination à l'interface fibre/matrice et d'une croissance radiale des structures cristallines [Gao et Kim, 2000 ; Quan *et al.*, 2005]. La formation d'une phase transcrystalline a été observée sur le PEKK pour de faibles vitesses de refroidissement ainsi que des paliers isothermes. Quel que soit la condition appliquée, une cinétique de cristallisation plus élevée a été constatée.

Les résultats indiquent par ailleurs que la vitesse de croissance de la phase transcrystalline est identique à celle des sphérolites. L'accélération observée de la cristallisation est donc uniquement dû à l'augmentation du nombre de germes au niveau de l'interface fibre-matrice.

Les résultats sur les fibres ensimées (ensimage IRT) indiquent que le développement d'une phase transcrystalline est beaucoup plus rare. Ceci pourrait être dû à la modification de l'énergie de surface des fibres qui impacte la formation de germe à leurs surfaces.

### 2.3.1.2 DSC

#### a. Cinétique de cristallisation de tapes carbone/PEKK

L'analyse de l'influence des fibres de carbone sur la cinétique de cristallisation du PEKK a tout d'abord été menée sur des échantillons prélevés dans des tapes. Ces échantillons présentent l'avantage d'être pré-consolidés (Figure 2.58), et sont donc représentatifs d'un stratifié composite. En effet, dans le pré-imprégné la répartition des fibres est homogène avec une bonne qualité d'imprégnation et peu de porosité.

Des échantillons circulaires de la taille de la capsule DSC ont ainsi été prélevés dans deux pré-imprégnés différents à l'aide d'un emporte-pièce. Les deux pré-imprégnés diffèrent par leur taux de fibre : l'un comporte 49%vol de fibres, l'autre 60%vol. Les cinétiques de cristallisation ont été caractérisées en conditions isothermes à une température de 290°C.

Les résultats obtenus sur les deux tapes montrent que la présence de fibres accélère significativement la cinétique de cristallisation (Figure 2.59). Le temps de cristallisation

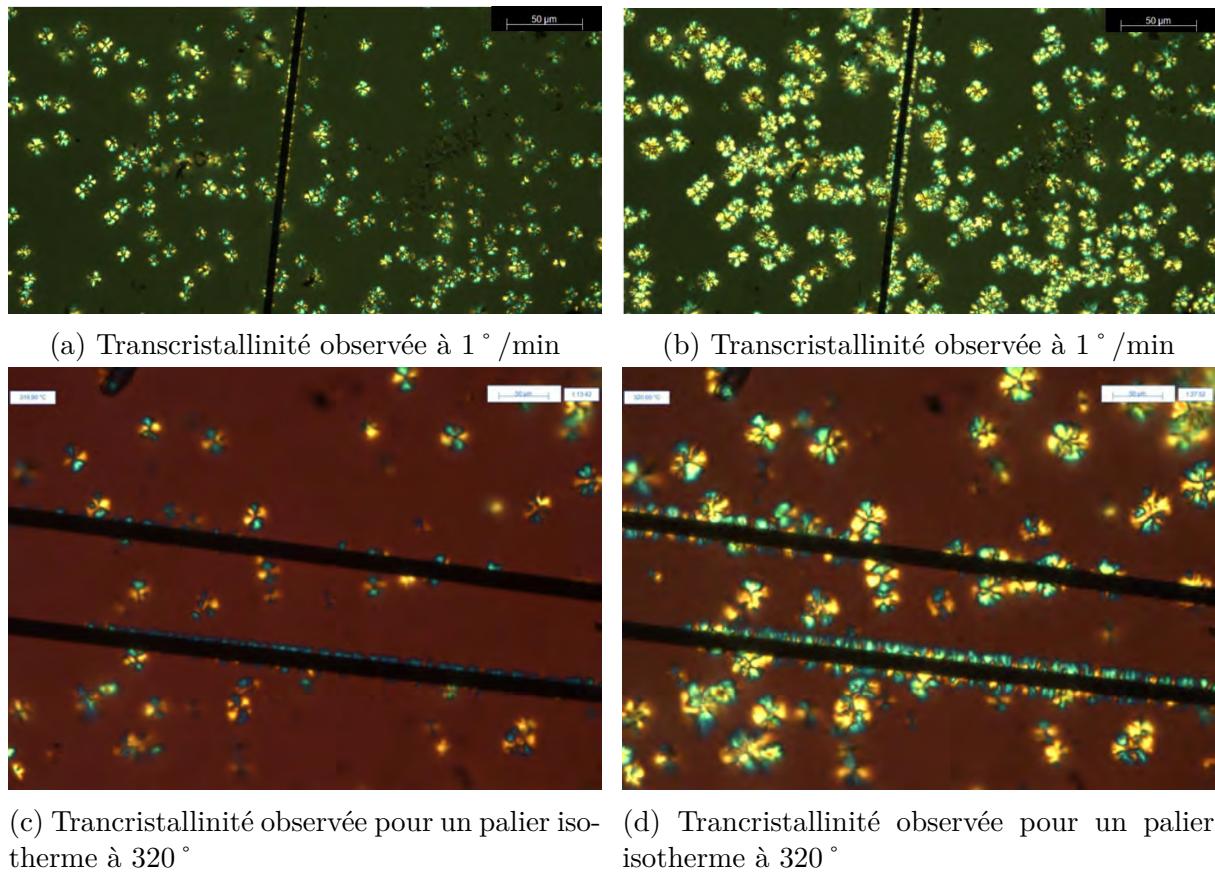


FIGURE 2.57 – Observation de la phase transcristalline dans des échantillons PEKK/FC pour des paliers isothermes et anisothermes

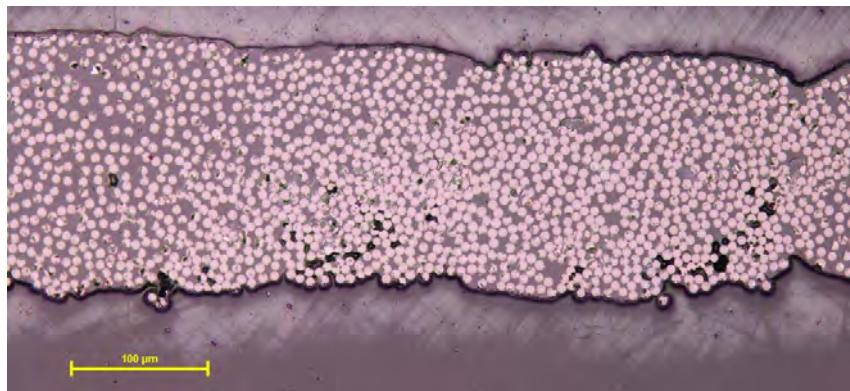


FIGURE 2.58 – Coupe transverse d'un pré-imprégné unidirectionnel (55% vol)

passe en effet de 14min dans le cas de la matrice pure à seulement 5min en présence de fibres. Ceci est la conséquence du taux élevé de nucléation à la surface des fibres de carbone.

Bien que l'échantillon comportant 60%vol de fibres cristallise sensiblement plus vite que le second échantillon avec 49%vol de fibres, les échantillons de tape présentent globalement des cinétiques comparables. L'influence du taux de fibres est donc difficile à évaluer

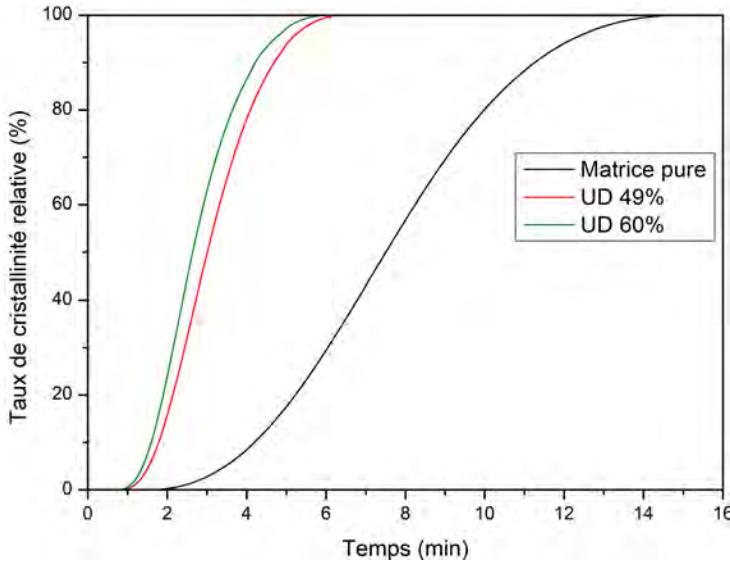


FIGURE 2.59 – Cinétique de cristallisation de deux échantillons d'UD FC/PEKK

à partir de tapes dans lesquels le taux de fibre est élevé. Des essais complémentaires ont donc été menés afin d'évaluer l'influence de la présence de fibres pour des taux inférieurs.

### b. Échantillonnage

L'influence du taux de fibres sur la cinétique de cristallisation du PEKK nécessite l'analyse d'échantillons comportant des taux de fibres différents. Une des voies possible pour obtenir de tels échantillons est de prélevés les échantillons directement sur des stratifiés composites consolidés et de déterminer a posteriori le taux de fibres par ATG. Cette méthode a néanmoins été rapidement écartée car d'une part, il est impossible d'estimer le taux de fibres avant l'analyse DSC, et d'autre part, il est extrêmement difficile de dissoier la courbe de dégradation du PEKK de celle des fibres et donc de caractériser le taux massique de fibre avec précision.

Pour mener cette étude, il a ainsi été nécessaire de préparer des échantillons modèles représentatifs des composites carbone-PEKK. Plusieurs méthodes d'échantillonnage ont été testées afin d'évaluer la méthode de préparation la plus répétable et représentative :

- Méthode 1 : L'échantillonnage effectué en disposant les deux constituants directement dans une capsule DSC. Dans ce cas le taux volumique de fibres est contrôlé via la mesure de la masse des deux constituants. Le protocole utilisé consiste dans un premier temps à découper des fibres de carbone sèches d'environ 5 mm, puis à les disposer au fond de la capsule. Une première pesée de la capsule permet de déterminer la masse exacte de fibres placée dans la capsule. Dans un second temps, le PEKK sous forme de poudre est ajouté dans la capsule, qui est ensuite sertie. Le taux de fibres est alors déterminé avec précision en pesant une nouvelle fois la capsule.
- Méthode 2 : Le principe de cette seconde méthode (Figure 2.60) consiste à préparer des échantillons de composites comportant des mèches de carbone de 12k plus ou moins étaillées entre deux films de PEKK. L'imprégnation des fibres est assurée en consolidant l'empilement de mèches et de films sous presse. Le taux massique de

fibres peut alors être estimé de façon satisfaisante à partir de la masse linéique d'une mèche et de la masse d'un échantillon composite comportant une mèche de 12k.

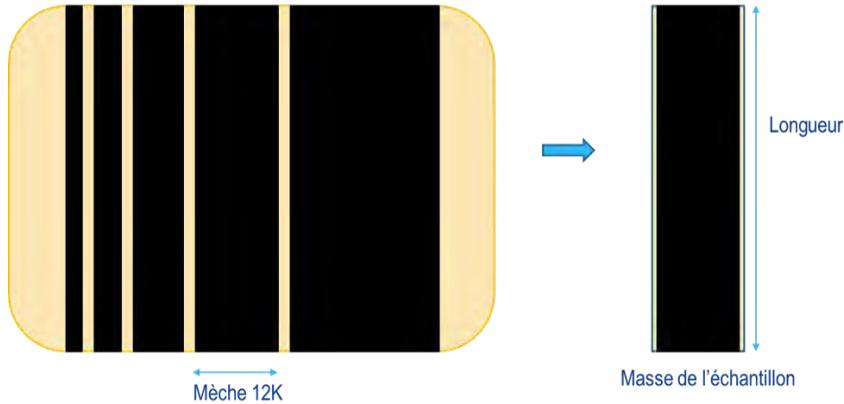


FIGURE 2.60 – Échantillon fibres de carbone/PEKK mis en œuvre sous presse avec un taux de fibre contrôlé

La Figure 2.61 présente la comparaison des cinétiques de cristallisation à 290°C entre les deux méthodes d'échantillonnage, la matrice pure et les échantillons UD de référence, pour un taux de fibre de 50%vol.. On constate que la méthode d'échantillonnage la plus représentative d'un UD est la deuxième méthode qui consiste à mettre en œuvre sous presse des échantillons composite.

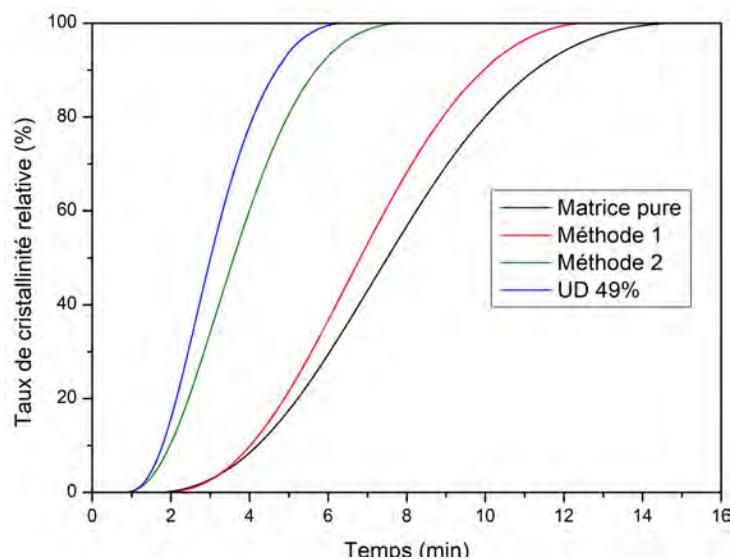


FIGURE 2.61 – Comparaison des cinétiques de cristallisation des différentes méthodes en fonction du taux massique de fibres pour un palier isotherme à 290°C

Si l'échantillonnage effectué directement dans une capsule DSC (méthode 1) présente l'avantage de pouvoir faire varier le taux de fibres en connaissant avec précision la proportion de fibres dans l'échantillon étudié, cette méthode s'avère peut représentative d'un

composite. Cela vient du fait que les fibres ne sont pas correctement réparties et imprégnées. Comme le montre la Figure 2.62, cette méthode conduit à une cinétique sous-estimée avec une incohérence des cinétiques au regard du taux de fibres dans les capsules.

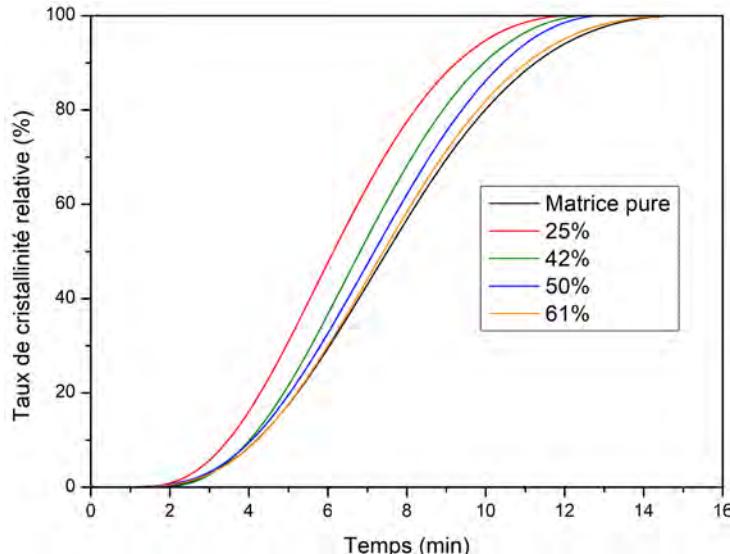


FIGURE 2.62 – Cinétique de cristallisation en fonction du taux massique de fibres

### c. Influence du taux de fibres

La méthode 2 correspondant aux échantillons mis en œuvre sous presse a été testée pour plusieurs taux de fibre. La figure 2.63 présente les cinétiques de cristallisation de la matrice pure et des composites avec différents taux de fibres. Une accélération de la cinétique de cristallisation est observée lorsque le taux de fibres augmente. Le temps de cristallisation diminue de moitié par rapport à la matrice pure pour un taux massique de fibres de 65%.

En ce qui concerne le taux de cristallinité, il n'existe pas de corrélation particulière entre ce dernier et le taux de fibres comme présenté dans la figure 2.64. Il est à noter que le calcul du taux de cristallinité s'avère relativement difficile à cause notamment de l'incertitude liée aux taux de fibre, ce dernier induit en effet une erreur sur la masse de polymère présente dans la capsule DSC et donc sur le taux de cristallinité.

Au final, on retiendra que les fibres de carbone agissent en tant qu'agents nucléants en diminuant les temps de cristallisation dans un composite. La formation d'une phase trancristalline a été observée dans le cas de fibres non ensimées. Il est tout de même à noter que l'apparition de cette phase n'est pas systématique. En fonction du cycle appliqué et de l'endroit observé, cette phase n'est pas toujours présente. Cet aspect sera discuté au Chapitre 4, au travers de la simulation de la cinétique de cristallisation d'un composite avec un taux de fibre élevé. Cette étude révèle également que la méthode d'échantillonnage utilisée a une grande influence sur les résultats.

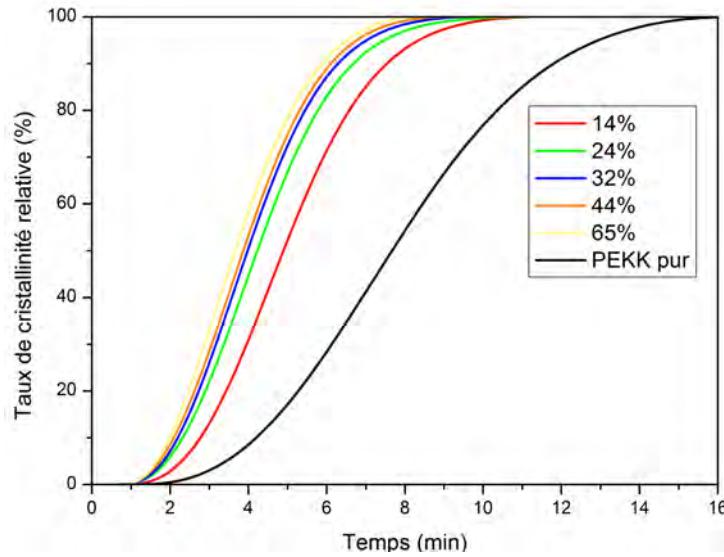


FIGURE 2.63 – Cinétique de cristallisation en fonction du taux massique de fibres

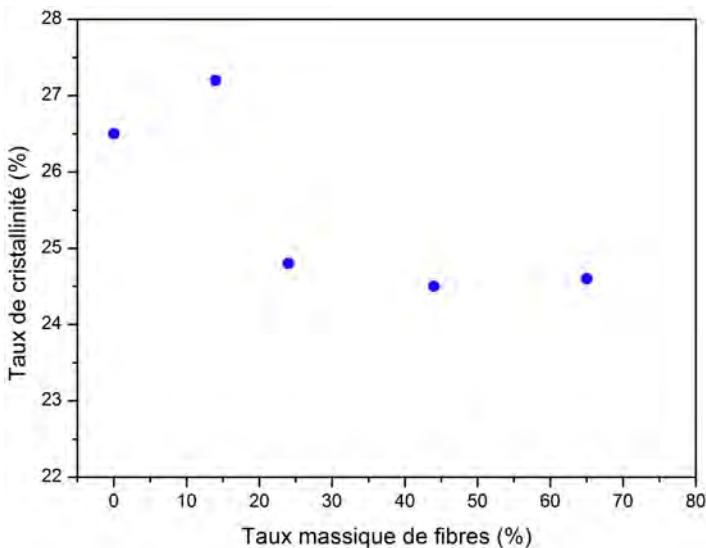


FIGURE 2.64 – Évolution du taux de cristallinité en fonction du taux massique de fibres

### 2.3.2 Cinétique de cristallisation du PEKK en présence de charges conductrices

Comme indiqué au Chapitre 1, l'utilisation de charges conductrices à haut facteur de forme est privilégiée. Néanmoins, pour rendre transférable le concept validé à l'échelle laboratoire, des charges industrielles seront exploitées. De plus, pour évaluer l'apport du facteur de forme sur la cinétique de cristallisation, des particules de même nature mais avec un facteur de forme beaucoup plus bas (entre 1 et 3) seront utilisées.

### 2.3.2.1 Échantillonnage

Plusieurs méthodes ont été testées pour la mise en œuvre de films chargés de particules conductrices. Le critère principal pour choisir la méthode de préparation a été la qualité de la dispersion des charges. La méthode privilégiée a consisté à mettre en œuvre un composite PEKK + nanofils d'argent en mélangeant la poudre de PEKK avec les particules dispersés dans une solution d'éthanol. Le mélange est dispersé au moyen d'une sonde à ultrasons, puis cette solution est pulvérisée (Figure 2.65) à l'aide d'un spray sur un support afin d'évaporer l'éthanol. Le produit obtenu a ensuite été consolidé sous presse.

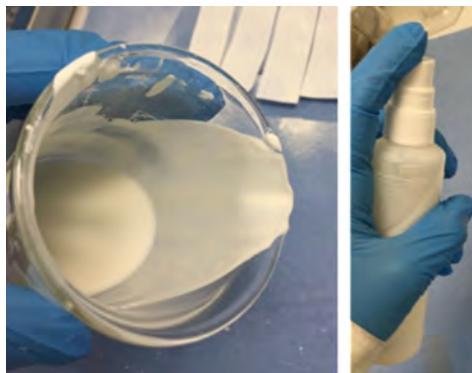


FIGURE 2.65 – Solution de PEKK chargée de particule et pulvérisateur utilisé

Le protocole développé pour la fabrication des films de PEKK chargés de particules conductrices est le suivant :

- Découper deux films d'Upylex 15x15cm préalablement nettoyés à l'éthanol.
- Préparer une solution PEKK + éthanol + particules avec les bonnes concentrations.
- Passer la solution au bain à ultrasons, laisser décanter la solution 30 secondes et récupérer le surnageant dans un pulvérisateur.
- Préchauffer une plaque à l'étuve à 50°C pour diminuer le temps d'évaporation de l'éthanol.
- Découper des bandes Upylex pour délimiter la plaque chauffée et disposer d'une surface de 10\* 10 cm.
- Pulvériser la solution sur l'Upylex à l'aide du vaporisateur (Figure 2.66).
- Laisser sécher durant 5 minutes.
- Vérifier que l'on a déposé la masse préalablement calculée pour obtenir un film de 30-40 microns.
- Mettre sous presse

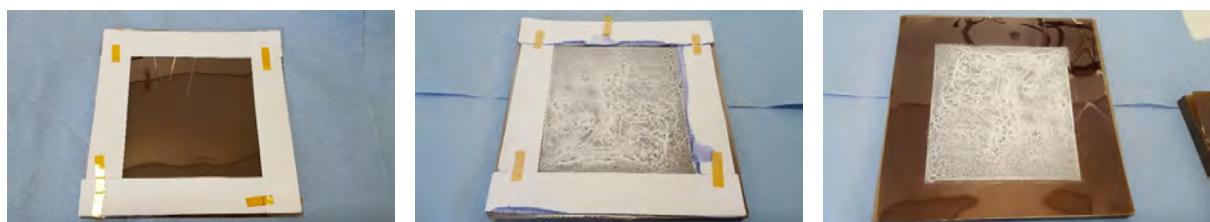


FIGURE 2.66 – Etapes de préparation d'un film de PEKK chargé de fils submicroniques

### 2.3.2.2 Cinétique de cristallisation des nanocomposites AgNws/PEKK

Les fils submicroniques d'argent (AgNws) fournies par Marion Technologies (Figure 2.67) ont été utilisés dans cette étude. Ces particules possèdent des facteurs de forme compris entre 50 et 150. Ce facteur de forme est un atout incontestable pour l'augmentation de la conductivité électrique tout en diminuant la quantité de matière nécessaire, c'est pour cela qu'il est important que le procédé conserve cette propriété. En revanche, la formation d'agglomérats tout comme dans le cas des NTC, a été constatée malgré le fait que ces charges ne soient théoriquement pas soumises à des interactions de Van Der Waals entre elles.

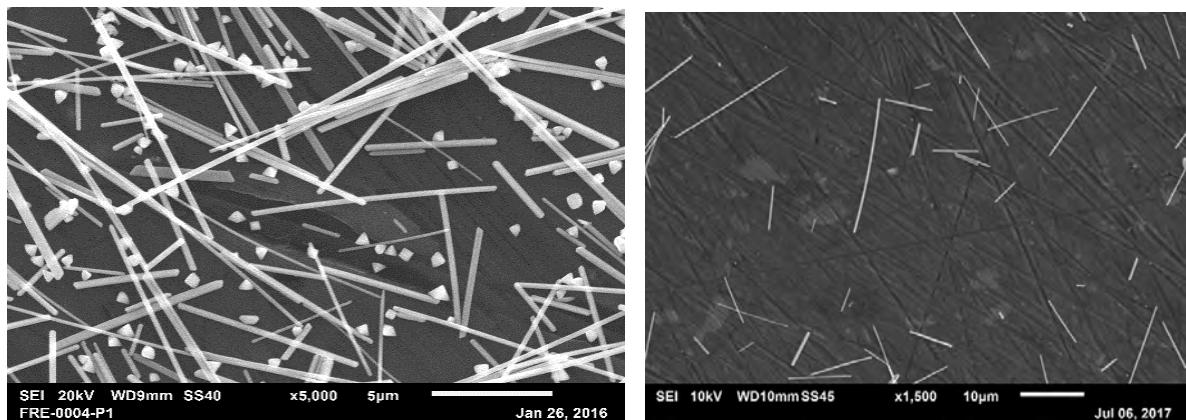


FIGURE 2.67 – AgNws observés au MEB

#### a. Platine chauffante

Les films chargés d'AgNws mis en œuvre selon le protocole décrit précédemment ont été observés sous platine chauffante (Figure 2.68) pour différents cycles thermiques. La formation d'une phase transcrystalline n'a pas été observée contrairement aux fibres de carbone à cause des échelles différentes ne permettant pas de caractériser finement l'interface fil sumicronique / PEKK. Les taux de germinations mesurés sont néanmoins supérieurs à ceux constatés pour la matrice pure laissant penser un comportement similaire à celui des fibres. De même, tout comme les fibres, la vitesse de croissance n'est pas impactée en présence d'AgNws.

Les germes apparaissent sur les AgNws et il semblerait préférentiellement sur les agglomérats d'AgNws. Ces agglomérats constituent très souvent des départs de germes, augmentant ainsi le taux de germination comme le montre le cliché de la Figure 2.69.

#### b. DSC

Des essais DSC ont été réalisés sur des films ayant différents taux de charges (Figure 2.70).

Les cinétiques de cristallisation pour des paliers isothermes à 290 °C sont tracées dans la Figure 2.71. On constate la même tendance que pour les fibres de carbone, à savoir, une accélération de la cinétique de cristallisation en fonction du taux d'AgNws. Ce résultat a déjà été rapporté dans la littérature pour d'autres types de particules (cf. Chapitre 1).

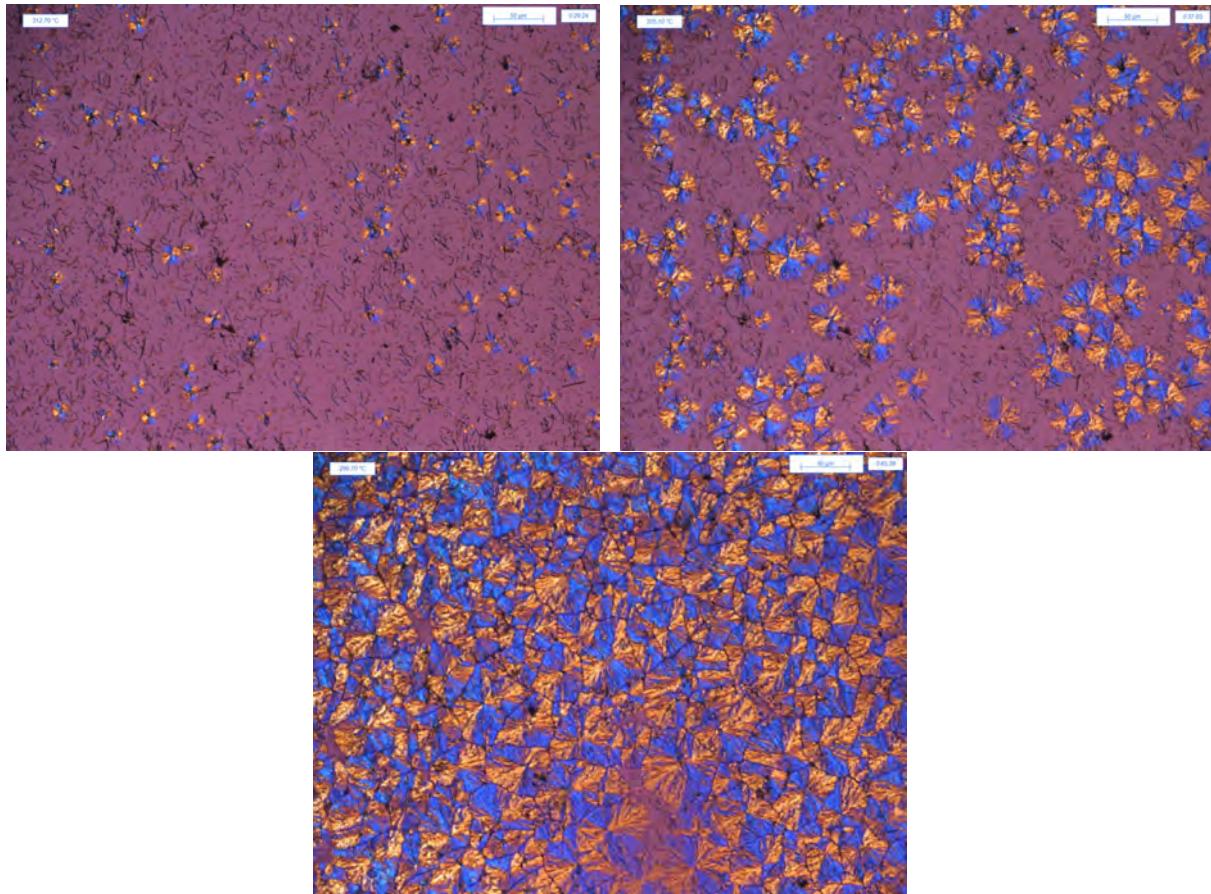


FIGURE 2.68 – Morphologie de la croissance cristalline d'une matrice PEKK en présence d'AgNws observée en microscopie optique lors d'une cristallisation à 1°C/min

Dans le cas d'une matrice PEKK renforcée de 4,8% volumique d'AgNws, le temps de cristallisation est diminué de 13 min pour la matrice pure à seulement 6 min.

Cette accélération de la cinétique de cristallisation pourrait permettre d'optimiser le procédé puisqu'elle permettrait un taux de germination accru et une mise en œuvre plus rapide pour ce type de matériau. Il reste à prouver que le taux de cristallinité n'est pas impacté. Des montées à 20 °/min ont été effectuées après cristallisation afin d'analyser le taux de cristallinité de ces échantillons. La Figure 2.72 montre que le taux de cristallinité diminue en fonction du taux volumique d'AgNws. En effet, pour un même cycle de cristallisation à 290°C, la matrice pure cristallise à 26% tandis que l'échantillon chargé à 4,8% ne cristallise qu'à 20%. Ce phénomène pourrait être dû à la rigidité des particules qui inhibe la mobilité moléculaire des segments de chaînes de polymère. Cet effet influence les mécanismes de cristallisation tel que le repliement des chaînes contribuant à la diminution du taux de cristallinité [Díez-Pascual *et al.*, 2012]. La formation d'un réseau entre particules (notamment dans le cas des NTC) peut aussi empêcher la croissance des cristallites mais ce phénomène n'a pas été observé expérimentalement dans les cas des AgNws.

Le facteur de forme et la taille des particules jouent aussi un rôle important sur les mécanismes de cristallisation comme ont pu le montrer Lonjon *et al.* [Lonjon, 2010]. Ils ont notamment mis en évidence que ces deux paramètres affectent le taux de cristallinité et la taille des cristallites. Ces conclusions sont toutefois basées uniquement sur des données

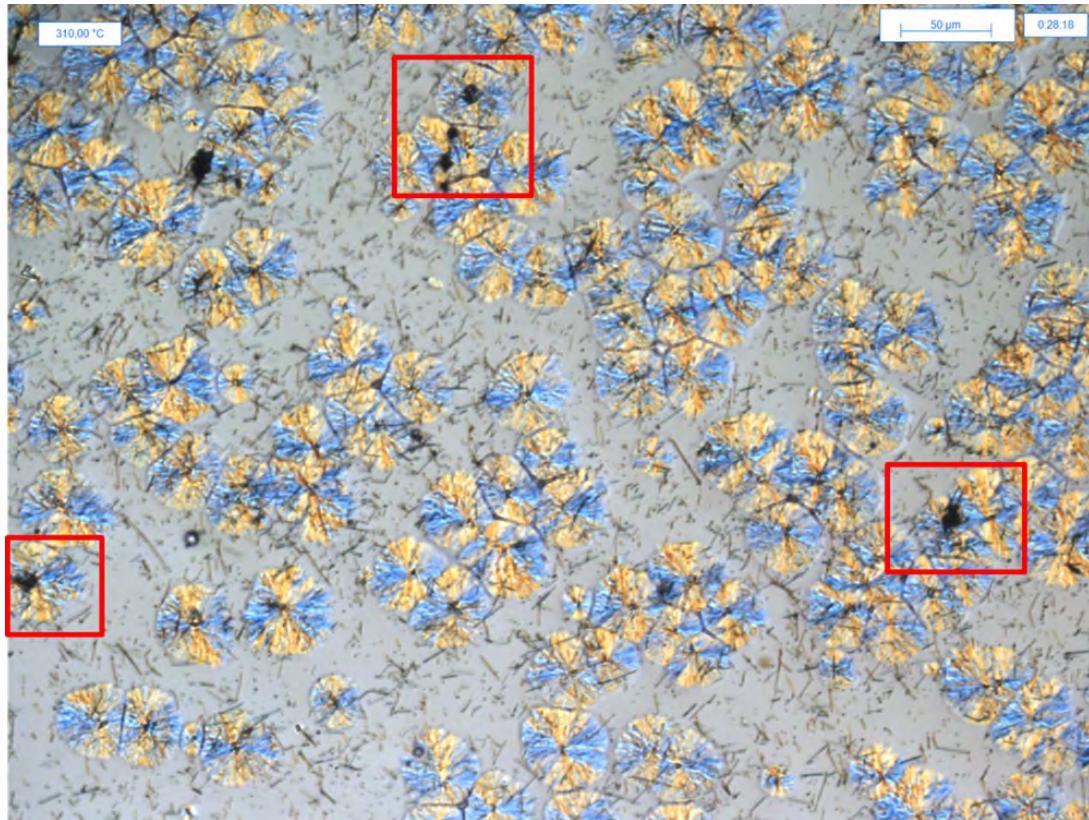


FIGURE 2.69 – Germination à partir des agglomérats d'AgNws



(a) Matrice PEKK chargée à 0,4% d'AgNws (b) Matrice PEKK chargée à 0,8% d'AgNws (c) Matrice PEKK chargée à 4,8% d'AgNws

FIGURE 2.70 – Échantillons PEKK/AgNws avec différents taux volumiques

enthalpiques et pas sur des observations microscopiques.

Ainsi, un compromis est à trouver entre cinétique de cristallisation assez rapide et un taux de cristallinité assez élevé (pour garantir un certain nombre de propriétés mécaniques).

### 2.3.2.3 Influence du facteur de forme

Le facteur de forme des particules a un impact sur les propriétés électriques. On peut se poser la question de son influence sur la cinétique de cristallisation puisque la surface extérieure des particules en contact avec la matrice génère des germes supplémentaires.

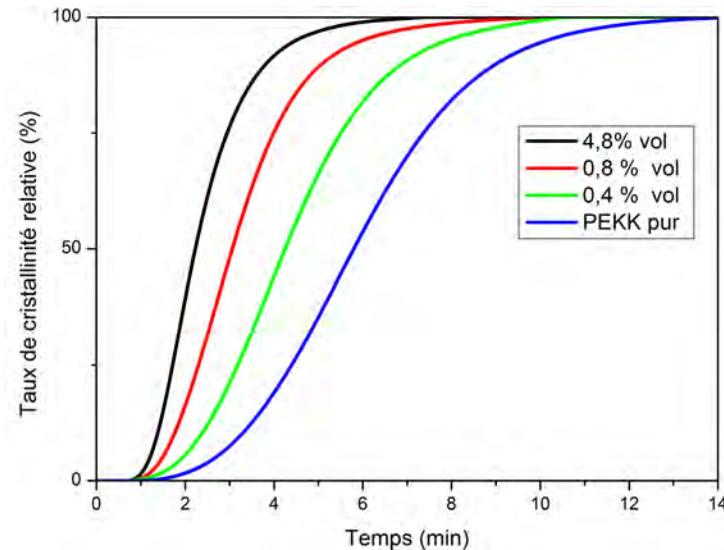


FIGURE 2.71 – Cinétique de cristallisation du PEKK/AgNws pour différents taux de charges

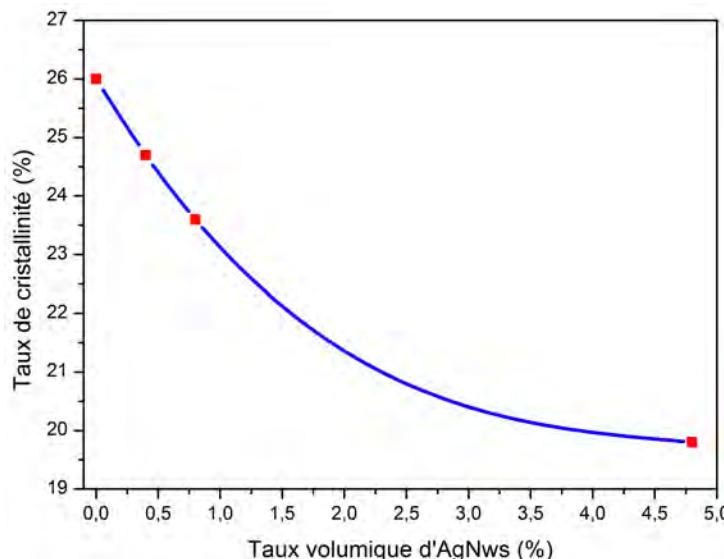


FIGURE 2.72 – Évolution du taux de cristallinité en fonction du taux volumique d'AgNws

Pour cela des particules en verre recouvertes d'une couche métallique dites "flakes" ont été analysées (Figure 2.73). Elles possèdent un facteur de forme compris entre 1 et 3. Afin de pouvoir comparer les résultats avec les AgNws, des flakes de même nature (recouvertes d'argent) ont été sélectionnés. L'avantage de ce type de particules est d'avoir une densité assez faible tout en possédant des propriétés électriques équivalentes à celle de particules métalliques.

Des essais sur platine chauffante ont été effectués. Il a été constaté que ce type de particule favorise l'apparition d'une phase transcritalline (Figure 2.74). Ceci peut être expliqué par la taille des flakes qui est plus grande (notamment l'épaisseur) comparée aux AgNws.

Le même phénomène que pour les AgNws a été observé, à savoir l'apparition de germes

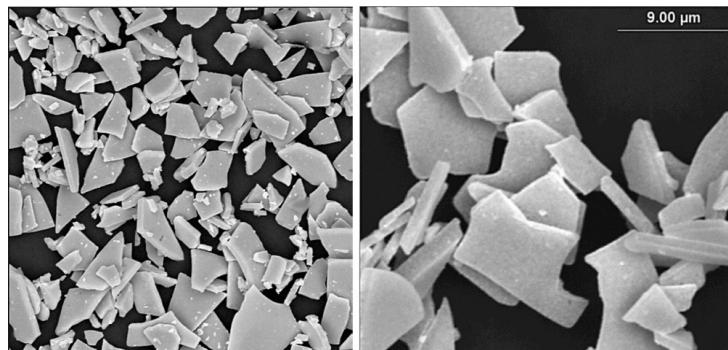


FIGURE 2.73 – Flakes en verre recouverts d'argent

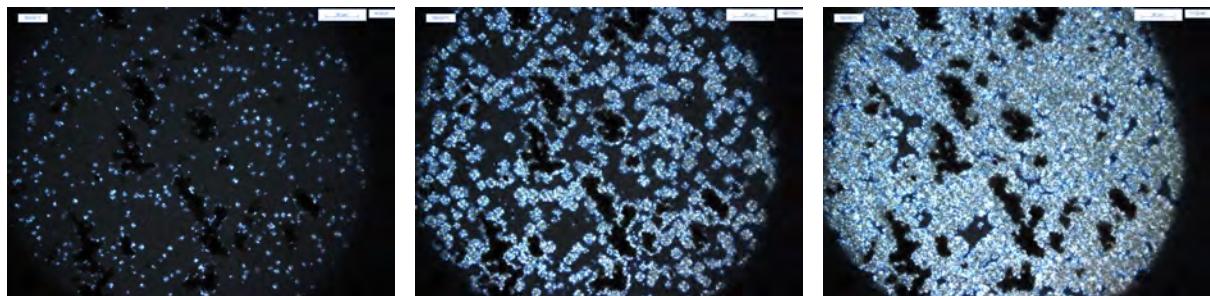


FIGURE 2.74 – Observation de la phase transcrystalline à l'interface fibre/flakes d'argent

à partir de la surface des flakes d'argent comme nous pouvons le voir sur la Figure 2.75. Cela n'a pas été observé que pour des agglomérats contrairement aux AgNws.

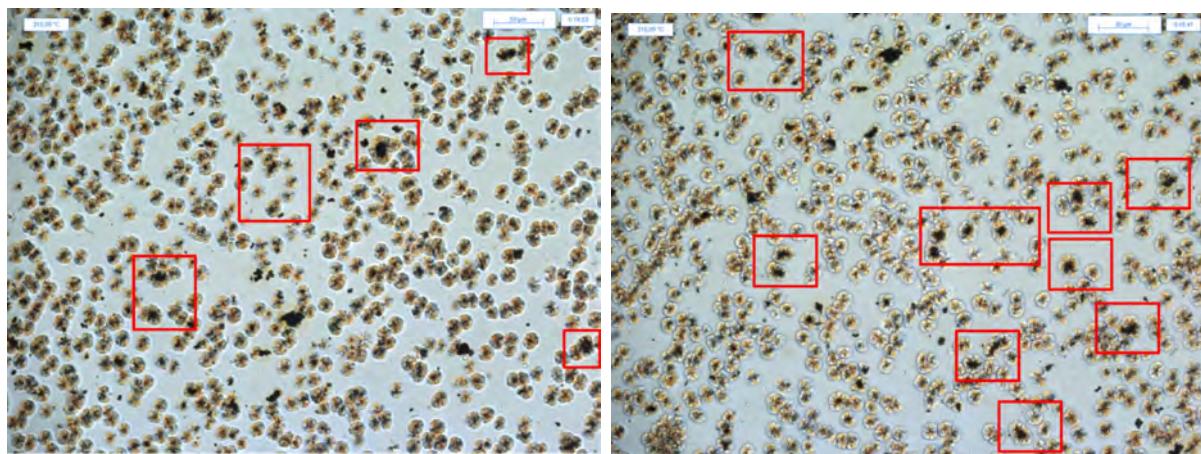


FIGURE 2.75 – Germination à partir des flakes d'argent

Pour évaluer l'impact du facteur de forme, des échantillons avec différents taux de charge, entre 0,5 et 4% (Figure 2.76) ont été préparés avec le même protocole que les AgNws.

Les résultats obtenus sont présentés Figure 2.78a. On constate que le taux de charge a une influence très faible sur la cinétique de cristallisation. Ceci pourrait être dû à la faible surface spécifique des flakes qui n'augmentent pas significativement le taux de germination. Pour un échantillon chargé de flakes et un autre chargé d'AgNws (Figure 2.78b), il

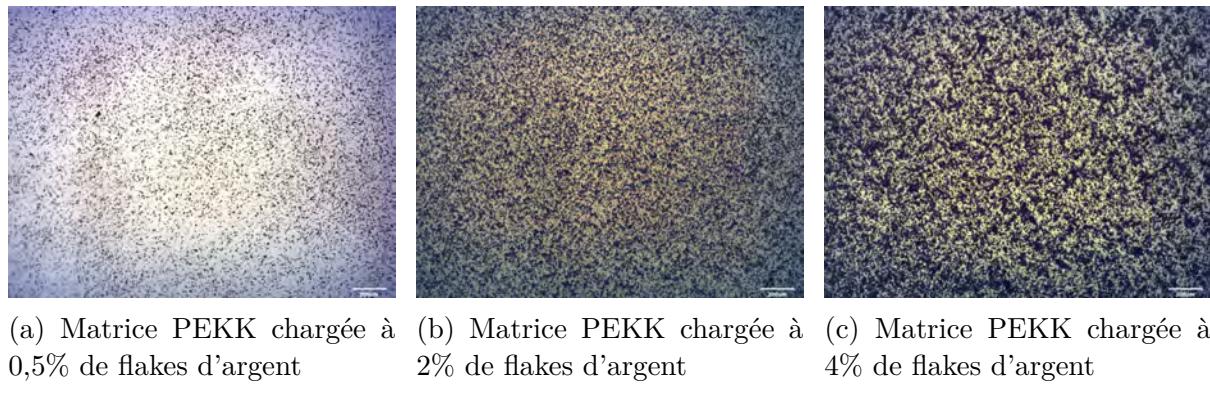


FIGURE 2.76 – Échantillons PEKK/flakes d'argent avec différents taux volumique

faut deux fois moins de d'AgNws pour obtenir la même cinétique de cristallisation.

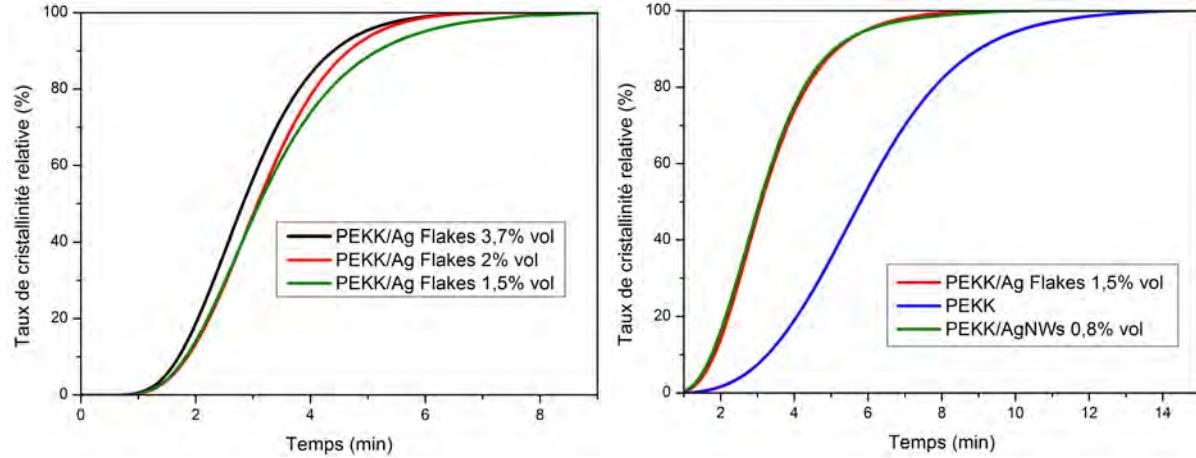


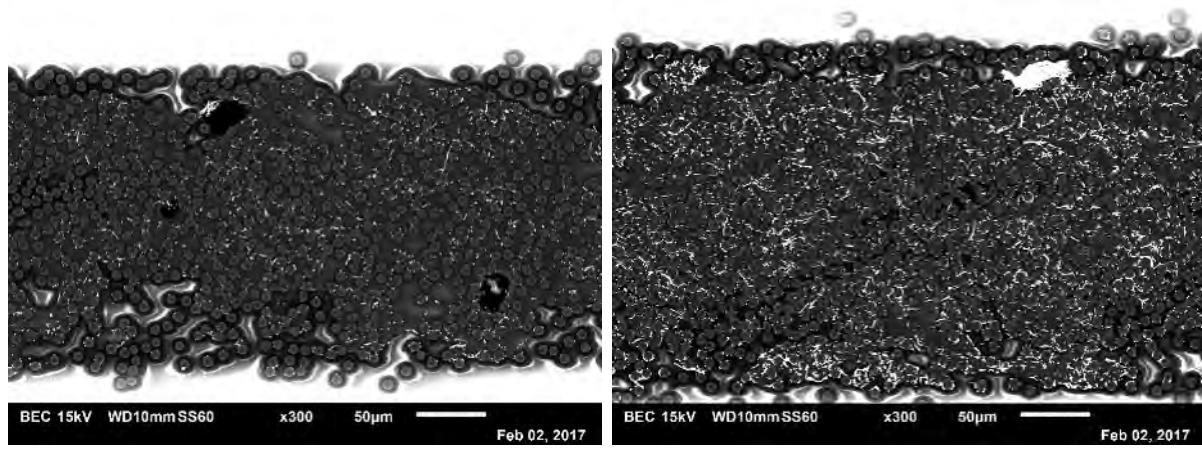
FIGURE 2.77 – Influence du facteur de forme sur la cinétique de cristallisation

Ainsi, le facteur de forme des particules joue un rôle sur les temps de cristallisation. L'utilisation de hauts facteurs de forme pour garantir des propriétés électriques élevées permet aussi de diminuer les temps de cristallisation. Il est tout de même à noter qu'il est difficile de quantifier cet effet à travers la surface des particules à cause de la présence d'agglomérats.

### 2.3.3 Cinétique de cristallisation d'un composite C/AgNws/PEKK

Les précédentes sections ont été dédiées à l'étude de la cinétique de cristallisation de la matrice pure, de la matrice renforcée de fibres de carbone et de la matrice chargée de particules conductrices. La dernière étape consiste à étudier le cas d'un pré-imprégné unidirectionnel chargé de particules. Pour cela, des matériaux ont été mis en œuvre sur la ligne d'imprégnation mise en place à l'IRT (cf. Chapitre 1) pour deux taux de charge

(1 et 5%) et un taux de fibre (50%). Les images présentées en Figure 2.78 montrent les coupes transversales des pré-imprégnés correspondantes.



(a) UD C/PEKK chargé à 1%vol

(b) UD C/PEKK chargé à 5%vol

FIGURE 2.78 – Coupe tranverse d'un UD fonctionnalisé C/AgNws/PEKK

Les deux matériaux ont été analysés par DSC afin de comparer leurs cinétiques de cristallisation à celle des matériaux testés précédemment. La Figure 2.79 montre la comparaison entre les cinétiques de cristallisation des UD fonctionnalisés et les résultats obtenus précédemment (matrice chargé d'AgNws). On constate tout d'abord que la cinétique de cristallisation des UD est plus rapide que celle de la matrice chargée à 4,8% ou celle d'un UD non chargé avec 50% de fibre de carbone. Les particules AgNws et des fibres de carbone ont donc un effet cumulatif sur la cinétique de cristallisation du PEKK. Il faut seulement 3min à l'UD chargé de 5%vol d'AgNws pour cristalliser alors que la matrice pure met 13min pour cristalliser complètement. On observe tout de même une diminution de près de 5% du taux de cristallisation comparé à la matrice pure, mais cela reste comparable aux résultats obtenus sur la matrice chargée. On notera tout de même une très faible différence de temps de cristallisation entre l'UD chargé à 1 et 5%.

Au final, l'intégration de particules conductrice accélère la cinétique de cristallisation. Le temps de cristallisation d'un UD fonctionnalisé est ainsi inférieur à celui d'un UD non fonctionnalisé ou d'une matrice fonctionnalisée. L'intégration de particules dans un composite diminue donc les temps de cristallisation à travers l'augmentation du taux de germination sur la surface des fibres et des particules conductrices. Néanmoins la présence d'agglomérats liée au procédé d'imprégnation de ces matériaux ne permet pas de quantifier précisément l'apport des particules conductrices sur la diminution des temps de cristallisation.

### 2.3.4 Influence de la cristallisation sur les propriétés électriques d'un matériau chargé de particules

Dans le cas de composites (ou matrice) chargés de particules conductrices, l'influence de la cristallinité de la matrice sur le seuil de percolation et sur les propriétés électriques fait l'objet de discussions nombreuses et controversées. L'évolution du seuil de percolation pour plusieurs polyoléfines possédant des taux de cristallinité différents, chargées de noir

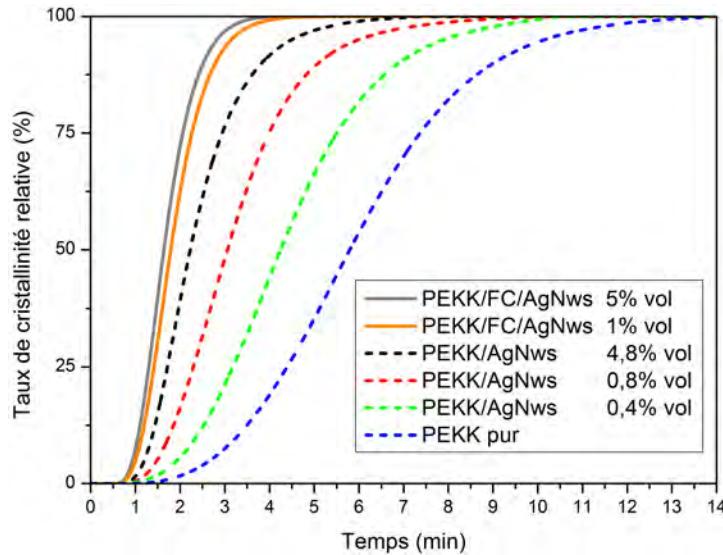


FIGURE 2.79 – Comparaison des cinétiques de cristallisation de composites chargés avec la matrice chargée

de carbone [Yu *et al.*, 2005], ne montre pas de corrélation particulière entre le seuil de percolation et le taux de cristallinité. Tandis que certains auteurs [Kaur *et al.*, 2011] [Sengupta *et al.*, 2007] décrivent la formation de couches cristallines autour des particules qui entravent la percolation électrique (ou bien des agglomérats séparés par une phase cristalline), d'autres auteurs [Jeon *et al.*, ] [Gubbels *et al.*, 1995] rapportent un seuil de percolation plus faible dans les polymères semi-cristallins dû à la localisation préférentielle des charges à l'intérieur de la phase amorphe formant ainsi un réseau conducteur. Cependant, une étude concluante sur ce sujet est difficile, car de nombreux autres facteurs, hormis la cristallinité de la matrice, influencent le seuil de percolation électrique (dispersion, taux de charges, géométrie des charges etc...), qui doivent être fixes pour mettre en évidence l'effet de la cristallisation. De plus, les particules peuvent influencer la germination dans une matrice semi-cristalline et par conséquent, modifier la morphologie cristalline et le taux de cristallinité.

Une question qui semble importante à ce stade concerne le rôle joué par la cristallisation sur le comportement électrique. La proportion entre phase cristalline et amorphe modifie-t-elle la conductivité électrique de la matrice ? La cristallisation a-t-elle un effet sur la répartition ou sur la distance entre particules qui pourrait modifier les propriétés électriques ? Des éléments pour tenter de répondre à ces questions sont apportés dans l'Annexe B.3.

## 2.4 Conclusion

Le PEKK exhibe des mécanismes de cristallisation particuliers :

- Une cristallisation primaire que nous avons caractérisée à l'aide d'une platine chauffante montée sur un microscope optique. Le taux de germination et la vitesse de croissance augmentent lorsque la température du palier isotherme diminue. Ceci a été confirmé avec l'accélération de la cinétique de cristallisation caractérisée par DSC.

- Une cristallisation secondaire correspondant à une cristallisation intra-sphérolitique difficile à caractériser. Néanmoins nous avons pu mettre en évidence une différence entre les temps de cristallisation caractérisés par microscopie et par DSC. Puisque la microscopie nous permet de caractériser la cristallisation primaire, la différence est attribuée à la cristallisation secondaire.

La morphologie engendrée ainsi que la proportion entre phase cristalline et phase amorphe a un impact certain sur certaines propriétés du composite, notamment le comportement mécanique. En effet, l'augmentation du taux de cristallinité se traduit par un accroissement du module d'Young et un changement de comportement qui passe de ductile à semi-fragile. Les comportements à la rupture et au fluage sont également modifiés notamment du fait de la taille des entités cristallines. Afin d'optimiser les propriétés mécaniques des composites thermoplastiques il est donc important de contrôler la cristallisation. Cette cristallisation peut être pilotée via les conditions de mise en œuvre mais aussi les constituants du composite.

En effet, nous avons pu mettre en évidence l'influence des cycles thermiques sur la cinétique de cristallisation et le taux de cristallinité du PEKK. Dans le cas de palier isotherme, les temps de cristallisation sont d'autant plus faibles que la température est basse. Dans le cas anisotherme, plus la vitesse est élevée, plus la température de cristallisation est faible, et plus le taux de cristallinité est bas. Ces résultats peuvent être expliqués par les mécanismes de cristallisation observés par microscopie optique, à travers la caractérisation du taux de germination et de la vitesse de croissance cristalline.

En connaissant les cinétiques de cristallisation du PEKK pur, il est possible d'en déduire l'influence des fibres et particules conductrice sur la cinétique de cristallisation. La formation d'une phase trancristalline a été observée lorsque la taille des renforts ou charges dépasse une taille critique. Ce changement de morphologie cristalline implique une modification de la cinétique de cristallisation qui a pu être caractérisée par DSC. En effet, les fibres et particules agissent comme des agents nucléants et augmentent ainsi le nombre de germes. En revanche, la vitesse de croissance n'est pas modifiée. Dans le cas des particules conductrices, nous avons pu mettre en évidence le rôle du facteur de forme sur les temps de cristallisation ainsi qu'une diminution du taux de cristallinité lorsque le taux de particules augmente. Il faut donc trouver un compromis entre temps de cristallisation assez faible et taux de charges assez élevé pour assurer la fonctionnalité électrique. Dans le cas d'un composite fonctionnalisé, on retrouve l'effet à la fois des fibres et particules conductrices sur la cinétique de cristallisation permettant des temps de cristallisation très faibles comparés à la matrice pure. Néanmoins, ces composites étant mis en œuvre sur la ligne d'imprégnation, la qualité de dispersion des particules n'est pas la même que celle des échantillons PEKK/AgNws.

Aussi, afin de pouvoir prédire les temps de cristallisation en fonction du cycle thermique et des constituants du composite, il est nécessaire de développer un modèle de cinétique. Le chapitre suivant présentera les différents modèles développés.



**Résumé**

*Le Chapitre précédent a mis en évidence la cristallisation particulière du PEKK suivant deux processus. Une cristallisation primaire caractérisée par la germination-croissance de sphérolites et une cristallisation secondaire se déroulant à l'intérieur même des sphérolites. Les fibres de carbone et les particules conductrices affectent la cristallisation en modifiant la morphologie et/ou la cinétique de cristallisation. Cette étude expérimentale a permis de recueillir suffisamment de données afin de développer un modèle de cinétique de cristallisation pour des transformations isothermes qui prend en compte ces différents aspects. Un état de l'art des modèles analytiques existants est proposé au début de ce chapitre afin de justifier le choix du modèle. Dans une seconde partie les résultats de la modélisation sont présentés en fonction de la température et des constituants du composite. Pour cela, la stratégie d'identification des paramètres du modèle ainsi que leurs variations sont discutées. Le modèle analytique permet de prédire les cinétiques de cristallisation, néanmoins il n'est pas possible avec ce genre d'approche d'avoir une idée de la microstructure engendrée, or cette dernière a une influence non-négligeable sur les propriétés mécaniques. Pour cela un modèle de simulation de la cristallisation primaire a été développé en se basant sur les modèles analytiques ainsi que sur les données microscopiques. Une étude paramétrique est effectuée afin d'évaluer l'influence de la taille du domaine de cristallisation et la présence de fibres de carbone.*

---

## Sommaire

---

<b>3.1 Modèles cinétiques globaux basés sur la théorie de la cristallisation</b> . . . . .	<b>103</b>
3.1.1 Transformation isotherme . . . . .	104
3.1.2 Transformation anisotherme . . . . .	105
3.1.3 Cycles complexes . . . . .	106
3.1.4 Modèles adaptés à la cristallisation des PAEK . . . . .	108
3.1.5 Discussion et choix du modèle . . . . .	110
<b>3.2 Modélisation de la cinétique de cristallisation</b> . . . . .	<b>111</b>
3.2.1 Stratégie de modélisation . . . . .	112
3.2.2 Résultats et simulation . . . . .	116
3.2.3 Conclusion . . . . .	118
<b>3.3 Simulation de l'évolution de la microstructure lors de la cristallisation</b> . . . . .	<b>119</b>
3.3.1 Importance de la morphologie cristalline sur les propriétés . . . . .	119
3.3.2 Approches numériques discrètes de la cristallisation . . . . .	120
3.3.3 Simulation de la cristallisation par la méthode du pixel coloring	123
3.3.4 Simulation de la cristallisation du PEKK . . . . .	123
<b>3.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>133</b>

---

## Introduction

Plusieurs modèles ont été spécifiquement développés pour décrire les cinétiques de cristallisation particulières des PAEK. Dans la majorité des cas, ces modèles sont basés sur des approches enthalpiques et se limitent généralement au cas des matrices pures. Ces modèles ne rendent donc compte que partiellement des conditions de cristallisation dans les procédés de fabrication des composites thermoplastiques.

### 3.1 Modèles cinétiques globaux basés sur la théorie de la cristallisation

Les modèles cinétiques de cristallisation permettent de prévoir l'évolution de la cristallinité en fonction du temps et de la température. Les modèles cinétiques globaux découlent des théories générales de cristallisation et sont basés sur les hypothèses générales définies par Kolmogoroff [Kolmogorov, 1937] plus tard modifiées par Koscher [Koscher et Fulchiron, 2002] :

- Les germes potentiels sont répartis uniformément et aléatoirement dans le volume du polymère.
- Il n'y a pas de changement de volume durant la transformation (hypothèse de transformation isochore).
- La géométrie de croissance des entités semi-cristallines est imposée : sphère (3D), disque (2D) ou bâtonnet (1D).
- La cristallisation est uniquement liée au processus de germination-croissance et néglige tout mécanisme secondaire.
- Un germe non activé disparaît s'il est absorbé par la croissance d'un autre germe..

Dans le cas d'une croissance sphérique d'entités cristallines (sphérolites), le taux de transformation  $\alpha(t)$  est donné par l'équation(3.1) de Kolmogoroff [Kolmogorov, 1937].

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left( -\frac{4\pi}{3} \int_0^t \dot{N}(t') \left[ \int_{t'}^t G(u) du \right]^3 dt' \right) \quad (3.1)$$

Où  $\dot{N}(t)$  est la fréquence volumique de germination, pouvant être quelconque (homogène ou hétérogène), et  $G(u)$  est la vitesse de croissance cristalline à l'instant  $u$ .

L'équation générale de Kolmogoroff, avec son caractère intégrable, s'avère difficile à coupler avec d'autres phénomènes physiques. Elle est donc peu adaptée à une implémentation numérique. A partir de cette expression générale il est possible de déterminer des expressions de  $\alpha(t)$ , en fonction du type de transformation, sous des formes plus adaptées à une résolution numérique. On distingue trois types de transformation :

- La transformation isotherme qui correspond à une cristallisation sous température constante (température de cristallisation inférieure à la température de fusion).
- La transformation anisotherme pendant laquelle la température diminue avec une vitesse de refroidissement constante selon l'équation(3.2) :

$$T = T_0 - Vt \quad (3.2)$$

Où  $T_0$  est la température d'initiation de la cristallisation (relative à la stabilité des germes pour un certain niveau de surfusion),  $V$  est la vitesse de refroidissement et  $t$  est le temps.

- Les cycles complexes qui sont une combinaison des deux transformations précédentes.

### 3.1.1 Transformation isotherme

Dans le cas d'une transformation isotherme, le modèle de Kolmogorov conduit à l'expression d'Avrami [Avrami, 1941] sous les hypothèses suivantes :

- Tous les germes apparaissent simultanément et à l'instant  $t = 0$  :  

$$\dot{N}(t) = N_c \delta_0$$
 Où  $\dot{N}(t)$  est la fréquence volumique de germination,  $N_c$  est la densité de germes et  $\delta_0$  est la fonction Dirac centrée en  $t = 0$ .
  - La vitesse de croissance cristalline ne dépend que de la température :  

$$G(u) = G_T = \text{constante}$$
  - La croissance n'est pas entravée par la croissance des entités périphériques.
  - La vitesse de croissance ne dépend pas du taux d'avancement de la transformation.
- L'équation d'Avrami [Avrami, 1941] s'écrit :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_c G_T^3 t^n\right) \quad (3.3)$$

L'équation 3.3 est plus couramment présentée sous la forme générale suivante :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{Avrami} t^n) \quad (3.4)$$

Avec  $K_{Avrami}$  la constante d'Avrami (Tableau 3.1) qui est fonction de la température ( $T$ ). Cette forme généralisée permet de rendre compte d'une plus grande variété de conditions de cristallisations. L'expression de  $K_{Avrami}$  et la valeur de  $n$  dépendent en effet du mode de germination et de la géométrie des entités cristallines formées (Tableau 3.2).

Géométrie de croissance	Germination	
	Hétérogène	Homogène
Sphérolite	$\pi N_0 G^3 / 3$	$4\pi \dot{N} N_0 G^3 / 3$
Disques	$4\pi \dot{N} N_0 G^2 / 3$	$\pi N_0 G^2$

TABLEAU 3.1 – Constantes d'Avrami pour différents modes de germination-croissance [Mandelkern, 2004]

Géométrie de croissance	Germination	
	Hétérogène	Homogène
Sphérolite	$n = 3$	$n = 4$
Disques	$n = 2$	$n = 3$
Bâtonnets	$n = 1$	$n = 2$

TABLEAU 3.2 – Exposants d'Avrami pour différents modes de germination-croissance [Mandelkern, 2004]

Pour le calcul des paramètres  $K_{Avrami}$  et  $n$ , on peut faire apparaître la cristallinité relative définie comme suit :

$$\frac{\chi_c(t)}{\chi_c(\infty)} = 1 - \exp(-K_{Avrami} t^n) \quad (3.5)$$

et en linéarisant deux fois cette expression on obtient l'équation(3.6).

$$\ln \left[ \ln \left( 1 - \frac{\chi_c(t)}{\chi_c(\infty)} \right) \right] = n \ln(t) + \ln(K_{Avrami}) \quad (3.6)$$

La commodité de cette équation est qu'il est possible d'identifier simplement les paramètres  $K_{Avrami}$  et  $n$  en en traçant  $\ln(\ln(1 - \chi_c(t)/\chi_c(\infty)))$  en fonction de  $\ln(t)$  on peut évaluer l'exposant et le coefficient d'Avrami. En effet,  $n$  correspond à la pente de la droite et  $K_{Avrami}$  à l'ordonnée à l'origine comme montré dans la Figure 3.1 .

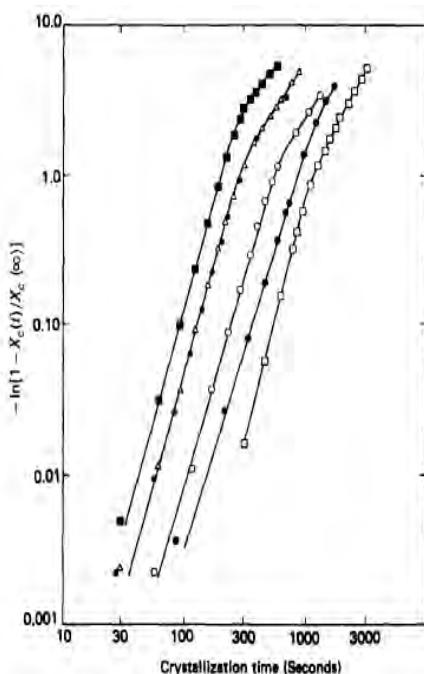


FIGURE 3.1 – Détermination des paramètres d'Avrami pour une transformation isotherme du PEEK [Cebe et Hong, 1986] ■ : 164°C, ○ : 312°C, □ : 315°C

Dans le cas de la cristallisation du PEEK, les courbes obtenues (Figure 3.1) ne forment toutefois pas des droites. On remarque en effet que la pente de ces droites varie en fonction du temps. Cette particularité du PEEK est attribuée à un processus plus lent et minoritaire qualifié de cristallisation secondaire. Le modèle d'Avrami n'est donc pas adapté à la modélisation de la cristallisation des polymères de la famille des PAEK, du moins durant la seconde phase de la cristallisation impliquant ce phénomène secondaire.

### 3.1.2 Transformation anisotherme

Dans le cas d'une transformation anisotherme, le taux de cristallinité dépend également de la vitesse de refroidissement. Pour une vitesse de refroidissement constante, une version modifiée du modèle d'Avrami a ainsi été proposée par Ozawa [Ozawa, 1971] :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{K_{Ozawa}(T)}{\dot{T}^n}\right) \quad (3.7)$$

équation dans laquelle  $T$  est la vitesse de refroidissement (constante),  $n$  est l'exposant d'Avrami et  $K_{Ozawa}$  est la constante d'Ozawa, telle que définie par l'équation(3.8).

$$K_{Ozawa} = \left(\int_T^{T_i} K_{Avrami}^{1/n}(T')dT'\right)^n \quad (3.8)$$

Ce modèle considère que la variation de température influe directement sur la vitesse de croissance  $G$  et sur le taux de germination  $N_g$ . Il effectue une simplification iso-cinétique, c'est-à-dire qu'il considère le rapport  $G/N$  comme étant constant.

Par ailleurs, dans la pratique, l'exposant d'Avrami obtenu expérimentalement est rarement entier avec le modèle d'Ozawa.

### 3.1.3 Cycles complexes

Comme expliqué précédemment les cycles complexes sont une combinaison de transformations isotherme et anisotherme. Deux modèles sont généralement appliqués, le modèle de Nakamura et celui de Schneider.

#### 3.1.3.1 Modèle de Nakamura

Dans le cas d'une vitesse de refroidissement quelconque, le modèle de Nakamura [Nakamura *et al.*, 1972] est privilégié.

Ce modèle reprend le formalisme d'Avrami. Il émet, tout comme le modèle d'Ozawa, l'hypothèse iso-cinétique. Il suppose une succession d'étapes quasi-isothermes pour décrire le processus de cristallisation anisotherme (équation(3.9)).

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\left(\int_0^t K_{Nakamura}(T)dt\right)^n\right) \quad (3.9)$$

On peut retrouver la fonction cinétique de Nakamura à partir de la constante d'Avrami par la relation suivante :

$$K_{Nakamura} = K_{Avrami}^{\frac{1}{n}} \quad (3.10)$$

En différenciant l'équation(3.9) on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = n(1 - \alpha) (-\ln(1 - \alpha))^{\frac{n-1}{n}} K_{Nakamura} \quad (3.11)$$

Cette forme permet de définir un modèle valable quel que soit la vitesse de refroidissement. Les paramètres de ce modèle sont déterminés par le suivi de cristallisation à vitesse constante.

En ce qui concerne les limites du modèle, on observe les mêmes contradictions que pour le modèle d'Ozawa.

### 3.1.3.2 Modèle de Schneider

Le modèle de Schneider [Brahmia, 2007] [Zinet, 2010] décrit la cristallisation à travers un système d'équations différentielles, à partir des mêmes hypothèses que celles proposées par Kolmogoroff. Schneider et al. [Schneider, 1988] ont proposé une approche dans laquelle ils dérivent pas à pas l'expression de la fraction volumique étendue obtenue par Kolmogoroff par rapport au temps, en faisant apparaître à chaque dérivation une fonction auxiliaire  $\phi_{i-1}$ . Ils arrivent ainsi à un système différentiel du 1er ordre dans lequel chaque équation est de la forme :

$$\dot{\phi}_{i-1} = G(t)\phi_i(t) \quad (3.12)$$

Avec  $i$  compris entre 1 et 3 et  $\phi_i(0) = 0$

$\phi_0$  représente la somme des volumes des sphérolites,  $\phi_1$  correspond à la surface totale des sphérolites,  $\phi_2$  est proportionnel à la somme des rayons (facteur  $4\pi$ ),  $\phi_3$  est proportionnel au nombre de germes créés (facteur  $8\pi$ ). Chaque paramètre est défini respectivement par les équations (3.14)(3.15)(3.16)(3.17).

Schneider définit le volume occupé par les sphérolites comme suit :

$$V_{tot}(t) = \phi_0(t) = \sum_i \left( \frac{4\pi}{3} R_i^3(t) \right) \quad (3.13)$$

Où  $R_i$  est le rayon du sphérolite.

La dérivée de l'équation (3.13) par rapport au temps donne :

$$\begin{cases} \frac{d\phi_0(t)}{dt} = (4\pi \sum_i R_i^2) \frac{dR}{dt} = S_{tot}(t)G(t) \\ \dot{\phi}_0 = G(t)\phi_1 \end{cases} \quad (3.14)$$

Avec  $G(t)$  la vitesse de croissance des sphérolites et  $S_{tot}(t)$  la surface totale des sphérolites.

$$\begin{cases} \phi_1(t) = S_{tot}(t) = 4\pi \sum_i R_i^2(t) \\ \frac{d\phi_1}{dt} = 4\pi \sum_i \left( \frac{d}{dt} R_i^2(t) \right) = 8\pi R_{tot}G(t) \\ \dot{\phi}_1 = G(t)\phi_2(t) \end{cases} \quad (3.15)$$

$$\begin{cases} \phi_2(t) = 8\pi R_{tot}(t) = 8\pi \sum_i R_i(t) \\ \frac{d\phi_2}{dt} = 8\pi \frac{d}{dt} (\sum_i R_i(t)) = 8\pi N(t)G(t) \\ \dot{\phi}_2 = G(t)\phi_3(t) \end{cases} \quad (3.16)$$

$$\begin{cases} \phi_3 = 8\pi N(t) \\ \dot{\phi}_3 = 8\pi \dot{N}(t) \end{cases} \quad (3.17)$$

Le système d'équations différentielles final de Schneider s'écrit :

$$\begin{aligned}
\dot{\phi}_3(t) &= 8\pi\dot{N}(t) \\
\phi_3(t) &= 8\pi N(t) \\
\dot{\phi}_2(t) &= G(t)\phi_3(t) \\
\phi_2(t) &= 4\pi R_{tot} \\
\dot{\phi}_1(t) &= G(t)\phi_2(t) \\
\phi_1(t) &= S_{tot} \\
\dot{\phi}_0(t) &= G(t)\phi_0(t) \\
\phi_0(t) &= V_{tot}
\end{aligned}$$

Avec les conditions initiales suivantes :

$$\begin{aligned}
\phi_0(0) &= V_{tot}(0) = 0 \\
\phi_1(0) &= S_{tot}(0) = 0 \\
\phi_2(0) &= 8\pi R_{tot}(0) = 0 \\
\phi_3(0) &= 8\pi N(0) = 0
\end{aligned}$$

On couple ensuite le modèle de Schneider à celui d'Avrami :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-\phi_0(t)) \quad (3.18)$$

Le modèle de Schneider est facilement applicable à des thermoplastiques comme le Polypropylène (PP) [Zinet, 2010] mais il ne permet pas de rendre compte de la cinétique de cristallisation complexe du PEEK qui comprend une phase de cristallisation secondaire.

### 3.1.4 Modèles adaptés à la cristallisation des PAEK

De nombreux auteurs [Cebe, 1988a] [Gao et Kim, 2000] ont montré que le PEEK présente un régime de croissance sphérolitique. Pour autant, l'utilisation d'un modèle d'Avrami classique ne permet pas de rendre compte de la cinétique observée expérimentalement par DSC en raison du mécanisme de cristallisation secondaire. Pour cela, plusieurs modèles adaptés aux polymères de la famille des PAEK ont été proposés :

Velisaris et Seferis [Velisaris et Seferis, 1986] ont proposé un modèle défini par l'équation (3.19) qui prend en compte la cristallisation secondaire à travers deux expressions d'Avrami. Chacune de ces expressions représente un des mécanismes de cristallisation.

$$\alpha(t) = w_1 (1 - \exp(-K_1(T)t^{n_1})) + w_2 (1 - \exp(-K_2(T)t^{n_2})) \quad (3.19)$$

Où  $n_1$  et  $n_2$  sont les coefficients d'Avrami associés respectivement aux mécanismes 1 ( primaire) et 2 (secondaire).  $K_1(T)$  et  $K_2(T)$  sont les constantes de cristallisation ( $s^{-n}$ ). Enfin, les coefficients  $w_1$  et  $w_2$  représentent la participation de chaque mécanisme lors de la cristallisation, avec  $w_1 + w_2 = 1$ .

Ce modèle, repris par Cebe [Cebe, 1988a] sous le nom de modèle d'Avrami parallèle, est représenté graphiquement sur la Figure 3.2 par trois sigmoïdes.

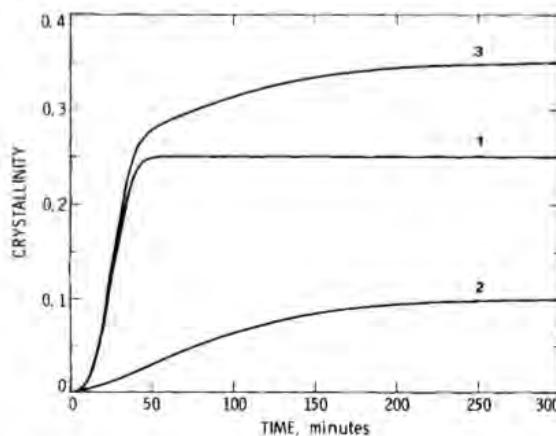


FIGURE 3.2 – Cristallisation isotherme d'après Velisaris et al. [Velisaris et Seferis, 1986]

La courbe 1 représente le mécanisme de cristallisation primaire, majoritaire et avec un temps de réponse plus rapide que la courbe 2, qui elle correspond à la cristallisation secondaire. La courbe 3 est la somme des deux. Cette modélisation concorde avec l'hypothèse d'une croissance secondaire interlamellaire qui intervient après la cristallisation principale et qui nécessite du temps.

La modélisation de la constante de cristallisation constitue le point de divergence entre le modèle de Velisaris et al. et celui de Cebe. L'expression de la constante de cristallisation ( $K(T)$ ) de départ est commune aux deux modèles :

$$K(T) = \frac{4\pi N(T)G(T)^3}{3} \quad (3.20)$$

Où  $N$  est le nombre de germes et  $G$  la vitesse de croissance des sphérolites.

Velisaris et Seferis considèrent que  $G$  est indépendant de la température, la dépendance de  $K$  à la température est entièrement déterminée par l'expression du taux de nucléation selon l'équation(3.21).

$$K(T) = C_1 T \exp \left( - \left( \frac{C_2}{(T - T_g + 51.6)} + \frac{C_3}{T(T_m - T)^2} \right) \right) \quad (3.21)$$

$C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ , sont des constantes qui sont déterminées à l'aide d'essais par DSC.

Cette expression, qui équivaut à une germination homogène, n'est pas forcement vérifiée selon Cebe, qui considère une germination hétérogène pour le PEEK. L'hypothèse d'une germination hétérogène est justifiée dans le cas d'une cristallisation du PEEK renforcé de fibres, puisque ces dernières vont jouer le rôle de sites de nucléation hétérogène. C'est ainsi que Cebe propose une thermodépendance à travers  $G$ , la vitesse de croissance cristalline, selon l'équation(3.22).

$$K(T) = C_1 \exp \left( - \frac{C_2}{(T - T_g + 51.6)} - \frac{2C_3}{(T_m - T)(T_m + T)} \right) \quad (3.22)$$

Dans la même veine, Bessard [Bessard, 2012] se base également sur une expression généralisée d'Avrami, qu'elle exprime indépendamment du temps. Ceci pour obtenir une expression unique du taux de cristallinité dans les cas isotherme et anisotherme. Elle

couple ensuite cette expression à celle de Velisaris et al. Bessard fait le choix d'exprimer  $K$  de façon simplifiée à travers une loi d'Arrhenius définie par l'équation(3.23).

$$K_i(T) = A_i \exp\left(\frac{E_i}{R(T_m - T)}\right) \quad (3.23)$$

La constante des vitesses est caractérisée par une énergie d'activation  $E_i$  et d'une constante  $A_i$ . Dans le cas d'une transformation isotherme, 5 paramètres sont à identifier :  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  et  $w_1$ .

Pour une cristallisation anisotherme, une possibilité est d'approximer la courbe de refroidissement par plusieurs paliers isothermes et ainsi obtenir le taux de cristallinité en sommant les quantités calculées à chaque palier. Néanmoins, Bessard obtient une vitesse de cristallisation supérieure à la vitesse réelle. Ceci s'explique par le fait que le mécanisme de cristallisation secondaire est beaucoup plus important en isotherme qu'en anisotherme. L'utilisation des données isothermes ne permet pas de modéliser correctement le rôle des deux mécanismes en anisotherme.

Enfin, Hillier [Hiller, 1965] propose également une modélisation de la cinétique de cristallisation globale comme une somme de deux fonctions. La première est une simple fonction Avrami tandis que la seconde est un produit de convolution de la même fonction d'Avrami avec une fonction exponentielle décroissante. A la base, Hillier utilise principalement son modèle pour s'adapter aux valeurs fractionnaires de  $n$ , l'exposant d'Avrami trouvé lorsque les données sont analysées avec l'équation d'Avrami classique. Il interprète ensuite la deuxième expression comme correspondant au mécanisme de cristallisation secondaire en se basant sur les données expérimentales disponibles. Ce modèle a déjà été appliqué au PEEK [Tardif et al., 2014] et PEKK. Pour le PEKK, on peut citer notamment les travaux de Hsiao [Hsiao et al., 1991] et récemment de Choupin [Choupin et al., 2017].

Hsiao [Hsiao et al., 1991] compare le modèle d'Hillier et Velisaris. Malgré le fait que le modèle de Velisaris présente une bonne corrélation avec les données expérimentales, sa précision est inférieure à celle du modèle d'Hillier (écart type inférieur à 0,5% pour le modèle d'Hillier et 3% pour celui de Velisaris).

Choupin [Choupin et al., 2017] propose la modélisation de la cinétique de cristallisation isotherme du PEKK 60/40 en se basant sur les données DSC. Il exprime le temps d'induction (laps de temps entre le début du palier isotherme et l'apparition des premiers germes) et les deux constantes de vitesse  $K_1$  et  $K_2$  selon des expressions de Lauritzen et Hoffmann dépendantes de la température. Il impose ensuite des exposants d'Avrami, respectivement pour le mécanisme primaire et secondaire, égaux à 2 et 1 en se basant sur des observations microscopique. Le modèle proposé présente une bonne corrélation avec les données expérimentales, en revanche les valeurs des exposants d'Avrami peuvent être sujettes à discussion.

### 3.1.5 Discussion et choix du modèle

Il existe de nombreux modèles pour prévoir la cinétique de cristallisation d'un matériau. La liste des modèles présentés précédemment n'est pas exhaustive mais donne un aperçu des différentes approches possibles.

Le modèle de Schneider permet de coupler l'avancement de la transformation avec la géométrie cristalline. Il permet, entre autre, d'avoir accès à des informations concernant la microstructure, notamment la taille des sphérolites et leur nombre. Ce modèle s'avère

particulièrement adapté à une modélisation numérique pour certains polymères (Polypropylène [Zinet, 2010]). Il permet aussi la prise en compte de la germination induite par l'écoulement et on peut facilement y implémenter des changements concernant, par exemple, la morphologie cristalline. De plus, il suffit d'effectuer une seule identification, en isotherme par exemple, pour pouvoir prévoir la cinétique pour une large gamme de température. Néanmoins, il s'avère peu adapté à la modélisation dans le cas précis du PEKK, en effet ce dernier se distingue par une cristallisation particulière qui fait intervenir deux mécanismes.

La même conclusion s'impose pour les modèles d'Avrami, Nakamura et Ozawa. En plus d'émettre des hypothèses simplificatrices qui restreignent la modélisation à certaines conditions, ils ne prennent pas en compte la cristallisation secondaire. Or, les cinétiques de cristallisation peuvent diverger de l'expérience surtout dans les derniers instants.

Comme cité auparavant, on trouve dans la littérature de nombreux modèles prenant en compte la cristallisation secondaire. Les modèles de Velisaris et al. et de Cebe sont soumis à des critiques. En effet, certains paramètres sont intégrés dans des fonctions exponentielles et peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de  $10^{10}$ . Ces valeurs sont 100 à 1000 fois plus grandes que celles obtenues en utilisant les données théoriques. De plus, Velisaris et al. considèrent une germination homogène qui n'est pas justifiée expérimentalement (notamment dans le cas d'un polymère renforcé de fibres de carbone), tandis que les paramètres de Cebe varient de façon irrégulière.

Bessard, quant à elle, se base sur le modèle de Velisaris et al. qui implique deux mécanismes de nucléation et de croissance en compétition. Elle utilise une équation indépendante du temps, proche de celle proposée par Patel [Patel et Spruiell, 1991]. Dans le modèle de Bessard, l'influence des fibres de carbone sur la cinétique de cristallisation peut être prise en compte sans modifier le modèle. En effet, on peut modéliser la présence de fibres par l'évolution de certains paramètres ( $w_1, w_2$ ). Par contre, le modèle de Bessard considère une thermodépendance de  $K$  simplifiée à travers une loi d'Arrhenius. Cela peut avoir pour effet de masquer certains paramètres tels que les températures de fusion ou de transition vitreuse.

Le principal inconvénient de ces modèles réside dans l'interprétation physique associée à chacun des mécanismes. Que la cristallisation secondaire corresponde à un épaississement ou à un perfectionnement de lamelles ou bien à la formation de nouvelles structures cristallines inter-lamellaires à l'intérieur des sphérolites, la cristallisation secondaire est dans tous les cas conditionnée par l'avancement de la cristallisation primaire. Or, cette interdépendance des deux mécanismes de cristallisation n'est pas retranscrite dans les modèles parallèles proposés par Cebe, Velisaris ou Bessard. Le modèle d'Hillier est ainsi celui qui propose une description mathématique la plus cohérente avec les mécanismes physiques de cristallisation des PAEK. Il a donc été choisi pour représenter la cinétique de cristallisation PEKK de cette étude, comme cela a été réalisé par Choupin [Choupin et al., 2017]. .

## 3.2 Modélisation de la cinétique de cristallisation

L'étude expérimentale a permis de recueillir des informations sur les mécanismes et la cinétique de cristallisation du PEKK. L'originalité de l'approche proposée ici pour le développement d'un modèle cinétique de cristallisation est de coupler à la fois les

observations effectuées par microscopie et des caractérisations plus classiques basées sur une approche enthalpique. Dans la Figure 3.3 le modèle d'Avrami, avec un exposant égal à 3, est représenté en trait plein tandis que les données expérimentales sont tracés en pointillé. Un comportement linéaire est observé au début de la cristallisation jusqu'à  $\alpha = 0.7$  pour des cristallisations entre 270 et 290 °C. La pente des droites varie avec le temps. Choupin et al. [Choupin et al., 2017] ont déjà observé ce phénomène pour le PEKK 60/40. Selon la théorie d'Avrami, une valeur de 3 pour l'exposant d'Avrami serait associée à une croissance de cristallisation tridimensionnelle avec une germination instantanée tandis qu'une valeur de 4 serait liée à une germination sporadique. Dans le cas de paliers isothermes pour le PEKK, une germination instantanée ainsi qu'une croissance 3D des sphérolites sont vérifiées expérimentalement.

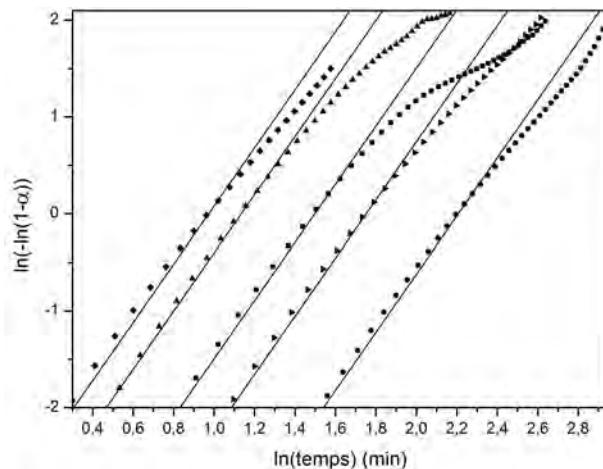


FIGURE 3.3 – Double logarithme en fonction de  $\log(t)$  pour  $\blacktriangle 270^\circ\text{C}$ ,  $\blacklozenge 275^\circ\text{C}$ ,  $\blacksquare 280^\circ\text{C}$ ,  $\blacktriangleright 285^\circ\text{C}$ ,  $\bullet 290^\circ\text{C}$  et en trait plein le modèle d'Avrami pour  $n = 3$

### 3.2.1 Stratégie de modélisation

Notre approche se base sur le modèle d'Hillier [Hillier, 1965] en utilisant les données obtenues via la platine chauffante. La vitesse de croissance et le taux de germination sont utilisés pour identifier la cinétique du mécanisme de cristallisation primaire tandis que les données enthalpique sont utilisées afin de déterminer la cinétique du mécanisme secondaire. L'identification des paramètres du modèle par optimisation a ses limites, pour cela le choix est fait de faire une identification du mécanisme primaire à partir des données mesurées via les observations microscopiques (platine chauffante). Dans le formalisme adopté ici, l'expression d'Avrami décrit le mécanisme de cristallisation primaire à travers les valeurs des taux de germination et vitesse de croissance caractérisées tandis que l'identification par optimisation est effectuée pour identifier la cinétique du mécanisme secondaire. Cette stratégie permet d'envisager aussi la prédiction de la microstructure engendrée.

#### 3.2.1.1 Formalisme d'Hillier

La cristallisation à un temps  $t$  est exprimée par l'équation suivante avec  $\alpha_1(t)$  et  $\alpha_2(t)$  les deux processus de cristallisation et  $w_1$ ,  $w_2$  la proportion de chaque mécanisme.

$$\alpha(t) = w_1\alpha_1(t) + w_2\alpha_2(t) \quad (3.24)$$

La cristallisation primaire est modélisée par une expression d'Avrami :

$$\alpha_1(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}NG^3t^3\right) \quad (3.25)$$

Où  $\alpha_1(t)$  est le taux d'avancement du premier processus au temps  $t$ ,  $N$  le taux de germination,  $G$  la vitesse de croissance et  $t$  le temps. La cristallisation secondaire qui s'amorce à un temps  $\theta$  est modélisée par une expression d'Avrami modifiée :

$$\alpha_2(t) = \int_0^t 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}NG^3\theta^3\right) \frac{d\theta}{dt} \left(1 - \exp(-K_2(t-\theta)^{n2})\right) d\theta \quad (3.26)$$

Où  $\alpha_2(t-\theta)$  est l'avancement de la cristallisation secondaire au temps  $t$  initiée au temps  $\theta$ , et  $K_2$  et  $n2$  sont respectivement la constante de vitesse et l'exposant d'Avrami du second processus.

### 3.2.1.2 Cristallisation primaire

#### a. Germination

Plusieurs auteurs, dont Angeloz et al. [Angelloz et al., 2000] et Koscher et al. [Koscher et Fulchiron, 2002], ont mis en évidence une évolution logarithmique de la densité de germes lorsque ceux-ci sont activés thermiquement avec le degré de surfusion  $\Delta T$  :

$$\ln(N) = a\Delta T + b \quad (3.27)$$

Avec  $a$  et  $b$  des paramètres dépendants du matériau devant être déterminés expérimentalement par DSC et  $N$  le taux de germination. La Figure 3.4 permet ainsi de déterminer le taux de germination en fonction de la température selon l'équation(3.28).

$$N = \exp[a(\Delta T_m - \Delta T) + b] \quad (3.28)$$

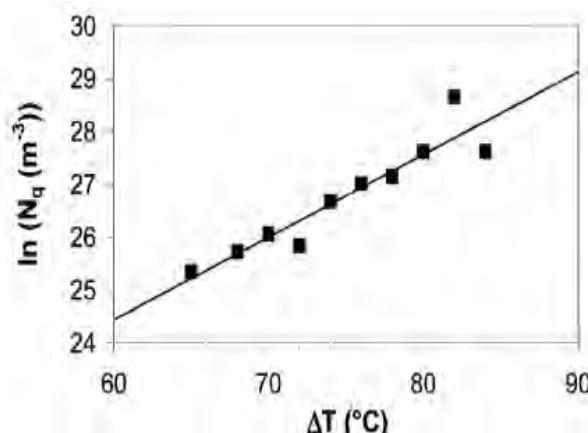


FIGURE 3.4 – Densité de germes en fonction du degré de surfusion d'un Polypropylène isotactique (iPP) [Koscher et Fulchiron, 2002]

Une autre modélisation du taux de germination ( $N_g$ ) a été proposée par Lauritzen et Hoffman [Hoffman et Weeks, 1962] (équation(3.29)). Dans ce cas-ci, ils considèrent le taux de germination comme étant proportionnel à l'enthalpie libre et à l'énergie de cristallisation.

$$N = \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G}{K_b T} f(\theta)\right) \quad (3.29)$$

Dans cette équation  $\Delta G$  est la variation de l'enthalpie libre d'un germe critique,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $K_b$  est la constante de Boltzmann et  $T_\infty$  est la température à laquelle tout mouvement est rendu impossible (généralement prise égale à  $T_g - 30^\circ\text{C}$ ).  $U^*$  est l'énergie d'activation de cristallisation et la fonction  $f(\theta)$  caractérise le type de nucléation (homogène ou hétérogène).

Dans cette étude, le modèle de Koscher et al. [Koscher et Fulchiron, 2002] s'avère suffisant car nous n'avons pas pu caractériser le taux de germination sur une large gamme de température. Nous pouvons voir sur la Figure 3.5 que le modèle décrit assez bien l'évolution du taux de germination en fonction de la température du palier isotherme sur la plage de température étudiée. Ici  $b = 0.0638$  et  $d = 25,2$ .

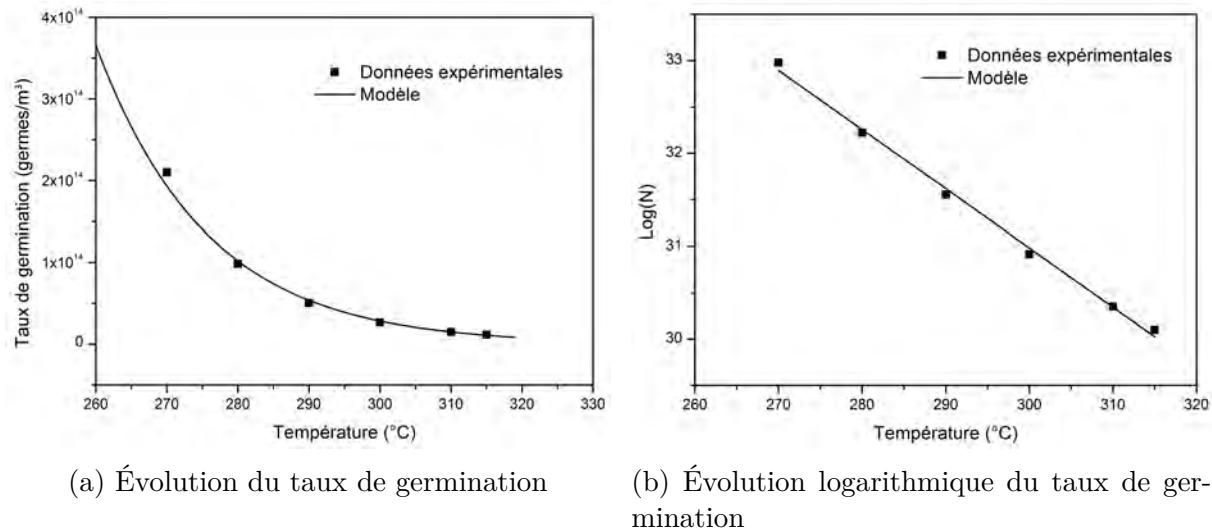


FIGURE 3.5 – Modélisation de l'évolution de taux de germination en fonction de la température du palier isotherme

## b. Croissance

Comme évoqué plus tôt, la vitesse de croissance des cristallites dans la théorie de Lauritzen-Hoffman [Hoffman et Weeks, 1962] est définie par le produit de deux termes exponentiels tels que définis par l'équation(3.30).

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T\Delta T}\right) \quad (3.30)$$

Où  $G_0$  est une constante pré-exponentielle indépendante de la température,  $K_g$  est une constante à identifier ( $K^2$ ),  $U^*$  est l'énergie d'activation ( $J/mol$ ),  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits ( $J/Kg.K$ ),  $T$  est la température à un instant donné ( $^\circ\text{C}$ ),  $\Delta T$  est le degré de surfusion ( $^\circ\text{C}$ ) et  $T_\infty$  est la température définie plus haut.

Le modèle de Lauritzen-Hoffman a été utilisé pour modéliser la vitesse de croissance cristalline du PEKK. La Figure 3.6 présente la comparaison entre données expérimentales et le modèle. Une bonne corrélation entre le modèle et les données expérimentales est constatée. Cette identification est effectuée à partir de la vitesse de croissance lors des cristallisations isotherme et anisotherme. En effet, pour ces deux types de transformation, la vitesse de croissance semble dépendre uniquement de la température. Les données anisothermes ont été identifiées en considérant une succession de paliers isotherme. Ainsi, pour une vitesse de croissance à 250 °C par exemple, on considère que la vitesse de croissance ne varie pas entre 249 et 251 °C. Ici,  $T_\infty = 405.15$ ,  $G_0 = 5.01$  et  $K_g = 680 * 10^3$ .

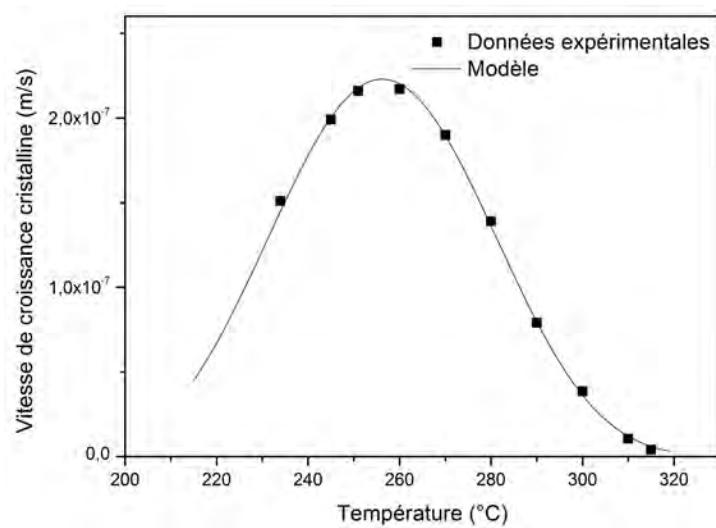


FIGURE 3.6 – Comparaison modèle/données expérimentales pour la vitesse de croissance cristalline

Dès lors que le taux de germination et la vitesse de croissance sont identifiés expérimentalement à travers les observations microscopiques (voir la section 2.2.1.2), la constante de vitesse  $K_1$  de l'expression d'Avrami équation 3.25) n'a pas besoin d'être identifié numériquement et peut s'écrire de la manière suivante :

$$K_1 = \frac{\pi}{3} NG^3 \quad (3.31)$$

En effet, nous considérons ici une croissance cristalline en 3D avec une germination instantanée. La valeur de l'exposant d'Avrami  $n_1$  est par conséquent fixée à 3. Au final, la cinétique du mécanisme de cristallisation primaire est décrite par l'équation :

$$\alpha_1(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} NG^3 t^3\right) \quad (3.32)$$

La Figure 3.7 montre l'évolution de  $K_1$  en fonction de la température.

### 3.2.1.3 Cristallisation secondaire

Afin de rendre compte de la cristallisation totale, il est important de définir une stratégie pour identifier la proportion de chaque mécanisme de cristallisation en fonction de la température. Les cinétiques de cristallisation obtenues en DSC correspondent à la cristallisation totale tandis que celles identifiées à partir des données microscopiques

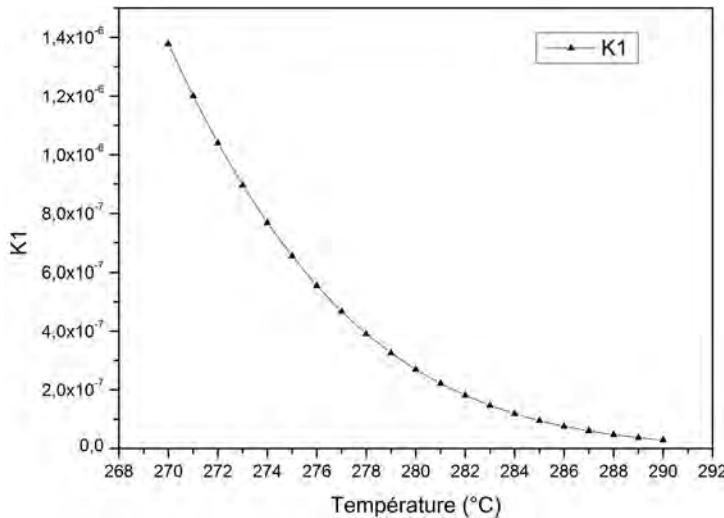


FIGURE 3.7 – Evolution du paramètre  $K_1$  en fonction de la température

correspondent au mécanisme de cristallisation primaire. Une fois le mécanisme 1 identifié, une identification des paramètres  $w_1$ ,  $K_2$ ,  $n_2$  a été effectuée à partir des données expérimentales. Pour cela, la cinétique du mécanisme 1 a tout d'abord été imposée, puis comparée à la cinétique obtenue par calorimétrie. La cinétique du mécanisme secondaire a alors été identifiée par optimisation sur l'écart entre les deux courbes. L'identification des paramètres a été effectuée grâce à un algorithme d'optimisation écrit sur Python de type Levenberg-Marquardt. Aucun point de départ n'a été imposé à l'algorithme, seules des bornes de variation des paramètres ont été fixées :  $w_1$  entre 0 et 1,  $K_2$  entre  $-\infty$  et  $+\infty$  et  $n_2$  entre 1 et 5.

### 3.2.2 Résultats et simulation

Le modèle isotherme proposé, basé sur une formulation d'Hillier, intègre au final les caractéristiques identifiées expérimentalement par microscopie optique en considérant une vitesse de croissance des sphérolites constante et une germination instantanée et une cristallisation secondaire dont la cinétique est conditionnée par l'avancement de la croissance spéhrolitique.

La Figure 3.8 propose une comparaison de la cinétique obtenue par le modèle aux données expérimentales obtenues par DSC pour 270 °C, 275 °C, 280 °C, 285 °C, 290 °C. La bonne corrélation avec les données expérimentales confirme que le modèle proposé permet de représenter la cinétique de cristallisation isotherme du PEKK de façon précise.

L'évolution de la cristallinité relative ainsi modélisée est tracée sur la Figure 3.9 pour un palier isotherme à 270 °C en fonction du temps. Le processus de cristallisation global ainsi que les cristallisations primaires et secondaires séparées, y sont représentés et confrontés à la cinétique obtenue par DSC.

Au début de la cristallisation, les courbes de la cristallisation globale et de la cristallisation primaire sont confondues. La cristallisation secondaire est alors négligeable, ce qui concorde avec la linéarité des tracés d'Avrami  $\ln(\ln(1 - \alpha)) = f(\ln(t))$ . Ceci peut s'expliquer par le fait que la taille des sphérolites et/ou leur nombre ne sont pas suffisants pour que la cristallisation secondaire puisse débuter. La cristallisation secondaire se développe

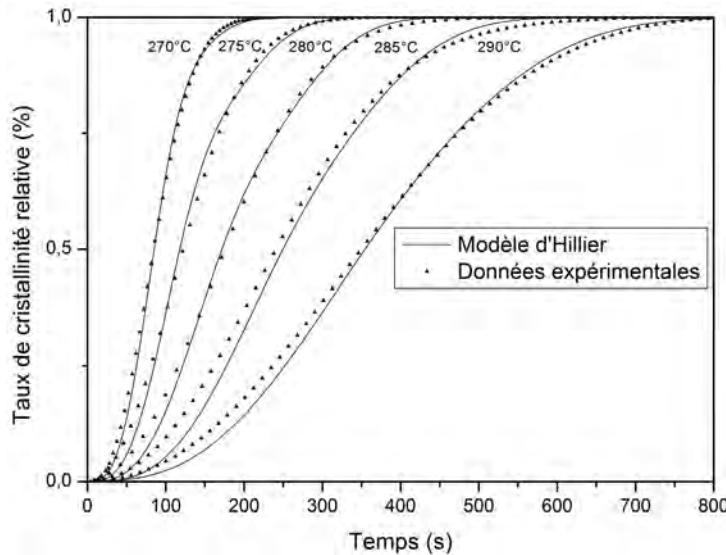


FIGURE 3.8 – Comparaison modèle/données expérimentales pour la vitesse de croissance cristalline

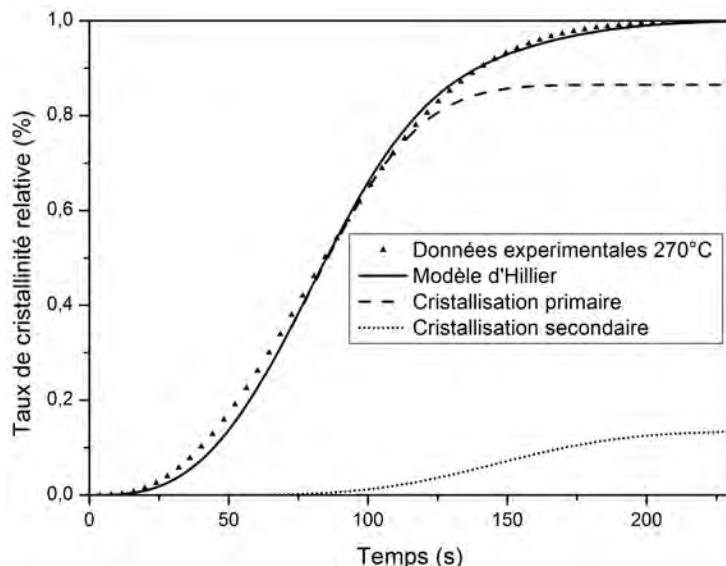


FIGURE 3.9 – Comparaison des cinétiques de cristallisation expérimentales et modélisées pour un palier isotherme à 270 °C

seulement dans un second temps avec une cinétique de cristallisation relativement faible.

La Figure 3.10 présente l'évolution de la cristallisation primaire et secondaire pour chaque température de palier isotherme étudiée. La proportion de cristallisation primaire diminue à mesure que la température du palier isotherme augmente. Ceci peut être dû au fait que le nombre de germe diminue avec la température. Un taux de germination plus faible implique en effet le développement de sphérolites de grande taille et donc un volume plus important pour la cristallisation secondaire . Choupin et al. [Choupin et al., 2017] obtiennent le même résultat pour leur modélisation, et attribuent l'augmentation de la proportion de cristallisation secondaire avec la température à des mécanismes de diffusion élevés.

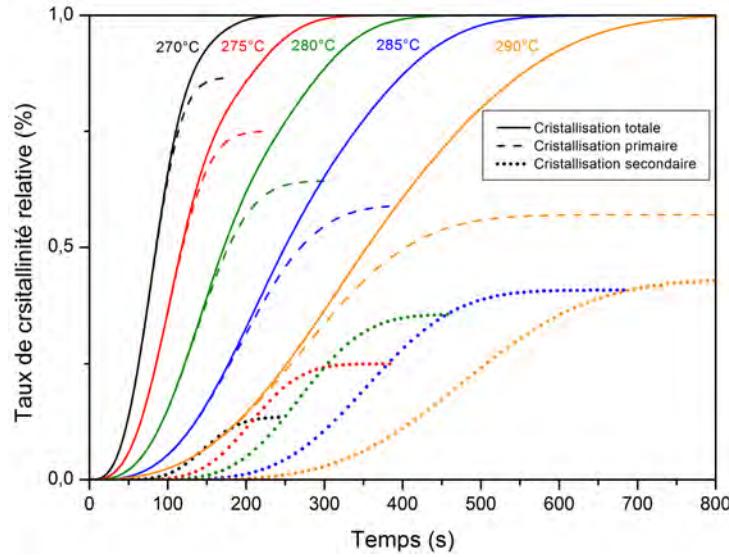


FIGURE 3.10 – Comparaison modèle/données expérimentales pour la vitesse de croissance cristalline

Les paramètres identifiés à savoir,  $w_1$  et  $K_2$  sont tracés sur la Figure 3.11 en fonction de la température. Le paramètre  $K_2$  diminue aussi lorsque la température augmente ce qui indique que bien qu'en proportion finale plus importante, la cinétique de cristallisation secondaire reste lente. Ceci est lié au fait que la cristallisation secondaire est conditionnée par la cinétique du mécanisme primaire de germination-croissance, qui est lui-même plus lent à haute température..

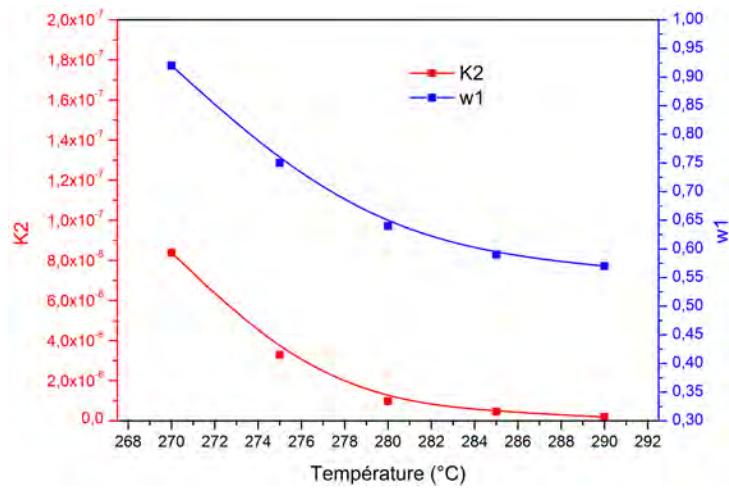


FIGURE 3.11 – Evolution de  $w_1$  et  $K_2$  en fonction de la température

### 3.2.3 Conclusion

Ce modèle permet de prédire les cinétiques de cristallisation globales en proposant une approche originale pour l'identification des deux mécanismes de cristallisation. Les données caractérisées par microscopie ont servi à identifier le mécanisme de cristallisation

primaire en considérant un exposant d'Avrami égal à 3. La cinétique du mécanisme primaire a été injectée dans le modèle d' Hillier afin d'identifier la cinétique du mécanisme secondaire ainsi que la proportion de chaque mécanisme en prenant comme référence la cinétique obtenue par DSC.

Néanmoins certains facteurs n'ont pas été pris en compte dans cette modélisation. En effet, un temps d'induction a été constaté lors des observations microscopiques ainsi que lors des caractérisations DSC. Dans cette étude, les temps de début de cristallisation ( $t=0$ ) ont été pris à l'apparition des premiers germes de manière à s'affranchir du temps d'induction. Certains auteurs ont proposé d'introduire ce temps d'induction dans leur modèle ( [Choupin *et al.*, 2017]). De plus, cette étude se focalise uniquement sur la cristallisation du PEKK en condition isotherme. Or, dans la plupart des procédés d'élaboration, la cristallisation a lieu durant le refroidissement. Dans le chapitre 2, il a été proposé une caractérisation de la vitesse de croissance dans le cas anisotherme. En revanche, la caractérisation expérimentale du taux de germination s'avère plus compliquée et demande un effort plus important pour le post-traitement des images de microscopie. Il est toutefois envisageable d'étendre la méthodologie proposée dans le cas de la cristallisation sous conditions dynamiques.

Le modèle décrit ici tente de rendre compte des valeurs anormales de l'exposant Avrami trouvées lorsque les données de cristallisation sont analysées en se basant sur l'équation d'Avrami en considérant uniquement les caractéristiques observées en microscopie à savoir un exposant d'Avrami égale à 3. On peut se demander dans quelle proportion le taux de germination est augmenté en présence de fibres puisque la transcrystallinité n'a pas été observée sur toutes les fibres et sur l'intégralité de leur surface. Pour répondre à cette question, des données expérimentales obtenues en microscopie ont été recueillies mais uniquement dans un cas idéalisé d'un film de polymère dans lequel quelques fibres de carbone ont été déposées. Prévoir le comportement dans un composite s'avère donc plus compliqué et le modèle analytique développé n'est peut-être pas suffisant. Pour cela, une seconde approche de la modélisation de la cristallisation a été développée afin de prédire la morphologie cristalline formée durant la cristallisation.

### 3.3 Simulation de l'évolution de la microstructure lors de la cristallisation

Les propriétés de la matrice thermoplastique dépendent fortement de la morphologie cristalline formée durant le refroidissement. Afin de prévoir la taille des entités cristallines, d'évaluer l'impact de la formation d'une phase transcrystalline autour des fibres, et de faire le lien entre cinétique de cristallisation et la morphologie, un modèle de simulation de la cristallisation a été développé.

#### 3.3.1 Importance de la morphologie cristalline sur les propriétés

Comme évoqué au Chapitre 2, le module élastique, la tenue au fluage, la tenue à la fissuration sous contrainte et la tenue au choc d'un polymère dépendent de la microstructure cristalline et en particulier de la taille des sphérolites. Lorsque la phase cristalline est composée de nombreux sphérolites de petite taille, la déformation plastique est en effet plutôt intrasphérolitique, le matériau absorbe beaucoup d'énergie et est ductile. A

contrario, si le diamètre des sphérolites est important, la déformation intersphérolitique provoque une concentration de contraintes à l'interface entre les sphérolites et donc une propagation de fissure intersphérolitique et un comportement plutôt fragile.

Ce comportement est lié aux propriétés de l'interface séparant les sphérolites qui se compose de matière faiblement cristallisée ou non cristalline. Ceci est dû au fait que la matière qui ne cristallise pas est repoussée à l'extérieur du front de cristallisation [Schultz, 1983] lors de la croissance des sphérolites, et se retrouve donc dans les zones intersphérolitiques. Ainsi, pour deux systèmes ayant la même vitesse de croissance mais un taux de germination différent (Figure 3.12), la couche faiblement cristalline séparant les sphérolites est plus épaisse dans le cas d'une germination faible. Or, cette couche limite peut avoir des effets néfaste sur les propriétés finales du matériau [Schultz, 1983].

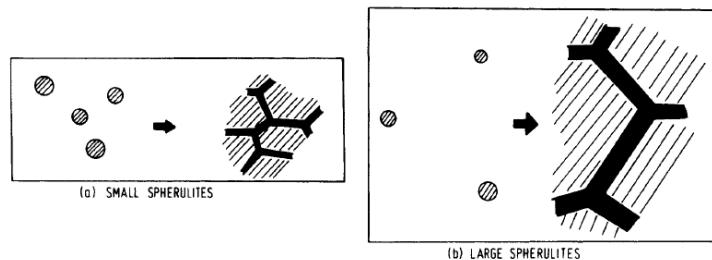


FIGURE 3.12 – Rôle de la taille des sphérolites dans le développement de phases intersphérolitiques [Schultz, 1983]

La taille des sphérolites est contrôlée principalement par le taux de germination. Différents moyens sont employés pour contrôler la taille des sphérolites :

- Augmenter la température de cristallisation induit une vitesse de germination plus faible. Ceci est probablement le moyen le plus largement utilisé pour contrôler la taille des sphérolites, mais présente l'inconvénient de faire varier d'autres paramètres de la microstructure. Cette méthode n'est pas toujours valable car elle conduit, pour les polymères vitreux à température ambiante (polyester, polyamide), à une diminution du taux de cristallinité final [Avenas, 1978b].
- Un autre moyen de contrôler la microstructure à travers le taux de germination est l'ajout d'agents nucléants. En effet, le taux de germination est affecté par la présence de corps étrangers dans le polymère. Sous la présence de fines particules, la probabilité de germination augmente ce qui induit des sphérolites de petites tailles. Cela a été constaté par Schultz et al. [Schultz, 1983] qui ont étudié la diminution de la taille des sphérolites du polypropylène isotactique (iPP) induite par l'augmentation de la concentration de benzoate de sodium (figure 3.13). En plus de la germination induite par des particules, des corps de plus grandes tailles (tel que les fibres ou surfaces de moule) peuvent également augmenter localement le taux de germination comme cela a été présenté précédemment. Dans ce cas, les sphérolites apparaissent si densément sur la surface, que la croissance s'effectue perpendiculairement à cette surface.

#### 3.3.2 Approches numériques discrètes de la cristallisation

La plupart des modèles cinétiques de cristallisation sont utilisés pour prédire la cinétique de cristallisation. Mais si ces approches analytiques prédisent correctement la

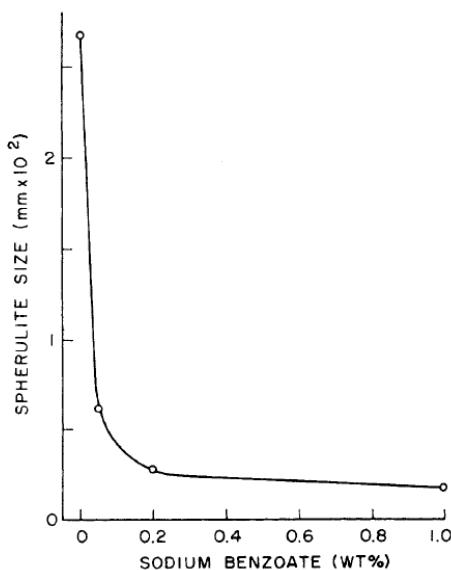


FIGURE 3.13 – Diminution du nombre de germination en fonction de la concentration de de benzoate de sodium pour un iPP [Schultz, 1983]

cinétique, elles ne permettent pas de prédire la microstructure, à savoir, la taille, la distribution des sphérolites, les frontières entre sphérolites etc... Afin d'améliorer la compréhension de la relation microstructure/propriétés, des modèles alternatifs ont ainsi été développés récemment dans l'objectif de simuler simultanément la cinétique de cristallisation et la morphologie sphérolitique par des approches discrètes [Mehl et Rebenfeld, ; Krause *et al.*, 1994 ; Piorkowska, 2001].

Les méthodes peuvent être regroupées en trois catégories : le "front tracking" [Swaminarayan et Charbon, 1998], le "pixel coloring" [Ruan *et al.*, 2012 ; Ruan *et al.*, 2011], et la méthode "cellular automaton" [Godara, 2007 ; Spina *et al.*, 2017]. Chaque méthode possède des avantages et des inconvénients, liés à la difficulté de mise en œuvre, au temps de calcul et à la mémoire nécessaire, et à l'utilisation ou non d'un réseau (maillage).

Dans le but de prédire la cinétique de cristallisation et la morphologie des sphérolites lors de la cristallisation de l'iPP, un modèle cellulaire en 3D, avec une règle de commutation de Monte Carlo, a notamment été développé par Godara [Godara, 2007]. Par ce modèle, la croissance des sphérolites dans le polypropylène a pu être simulée en appliquant différentes conditions aux limites. Le modèle est formulé selon la théorie cinétique de Lauritzen et Hoffman et la comparaison avec les résultats obtenus expérimentalement a permis de procéder à une validation quantitative du modèle. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et simulés a montré que le modèle est capable de reproduire correctement une cristallisation en 3D pour une germination homogène instantanée dans le cas isotherme (Figure 3.14) et en conditions statiques (pas de cisaillement).

Guan et Pitchumani [Guan et Pitchumani, 2004b ; Guan et Pitchumani, 2004a] ont quant à eux proposé une approche originale pour modéliser l'évolution de la microstructure des sphérolites dans le procédé de consolidation en continu de composites thermoplastiques. Pour simuler la morphologie cristalline dans l'APC-2 et son évolution au cours du temps, ils ont en effet couplé un taux de germination hétérogène induit par les fibres avec un taux de germination homogène dans la matrice décrit par la loi de Lauritzen-Hoffman.

Cette étude est toutefois purement numérique et aucune corrélation avec les résultats

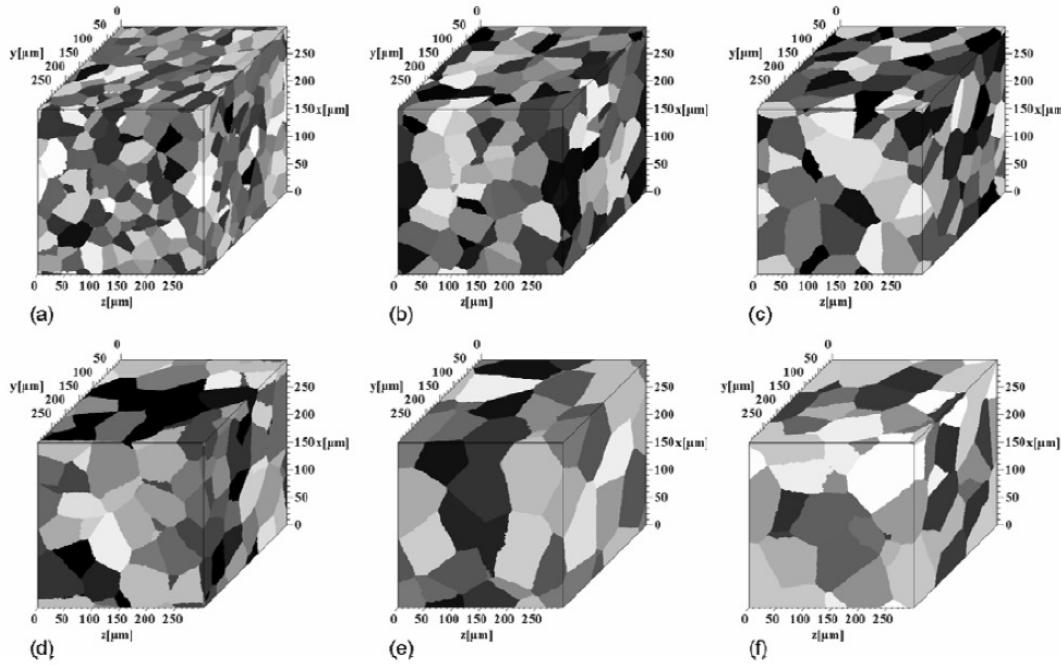


FIGURE 3.14 – Simulation de la croissance des sphérolites pour différentes températures de cristallisation ( $T_c$ ) isotherme, en utilisant différentes valeurs expérimentales du taux de germination. Les différents niveaux de gris représentent différents sphérolites. a)  $T_c = 401K$ , b)  $T_c = 403K$ , c)  $T_c = 405K$ , d)  $T_c = 407K$ , e)  $T_c = 411K$ , f)  $T_c = 413K$  [Godara, 2007]

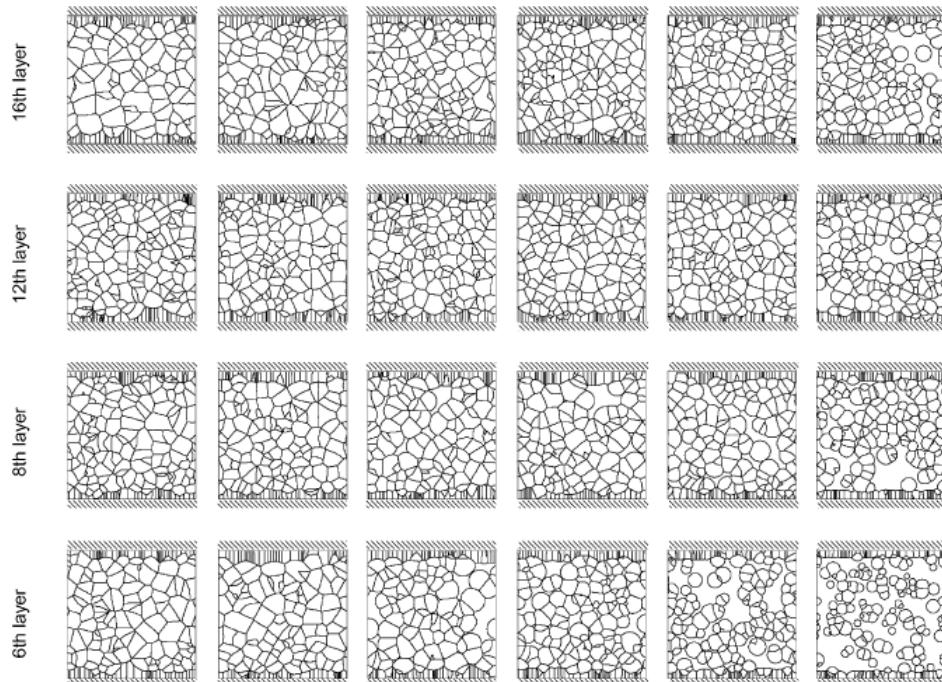


FIGURE 3.15 – Évolution de la microstructure des sphérolites en fonction de l'épaisseur pour différentes vitesses de dépôse de tapes AS4/APC2 [Guan et Pitchumani, 2004a]

expérimentaux n'a été réalisée. Les résultats sont malgré tout en accord avec les mécanismes de cristallisation, à savoir, que pour une vitesse de dépose lente, les sphérolites sont moins nombreux et plus grands qu'avec une vitesse de dépose rapide.

Enfin, Spina [Spina *et al.*, 2017] a développé un modèle numérique pour simuler la cristallisation induite par le cisaillement rencontré dans les procédés de mise en œuvre des thermoplastiques tels que l'extrusion ou l'injection. Ce modèle basé sur le principe d'Automate Cellulaire a été implémenté dans un code élément fini et comparé aux données expérimentales dans diverses conditions (écoulement, température).

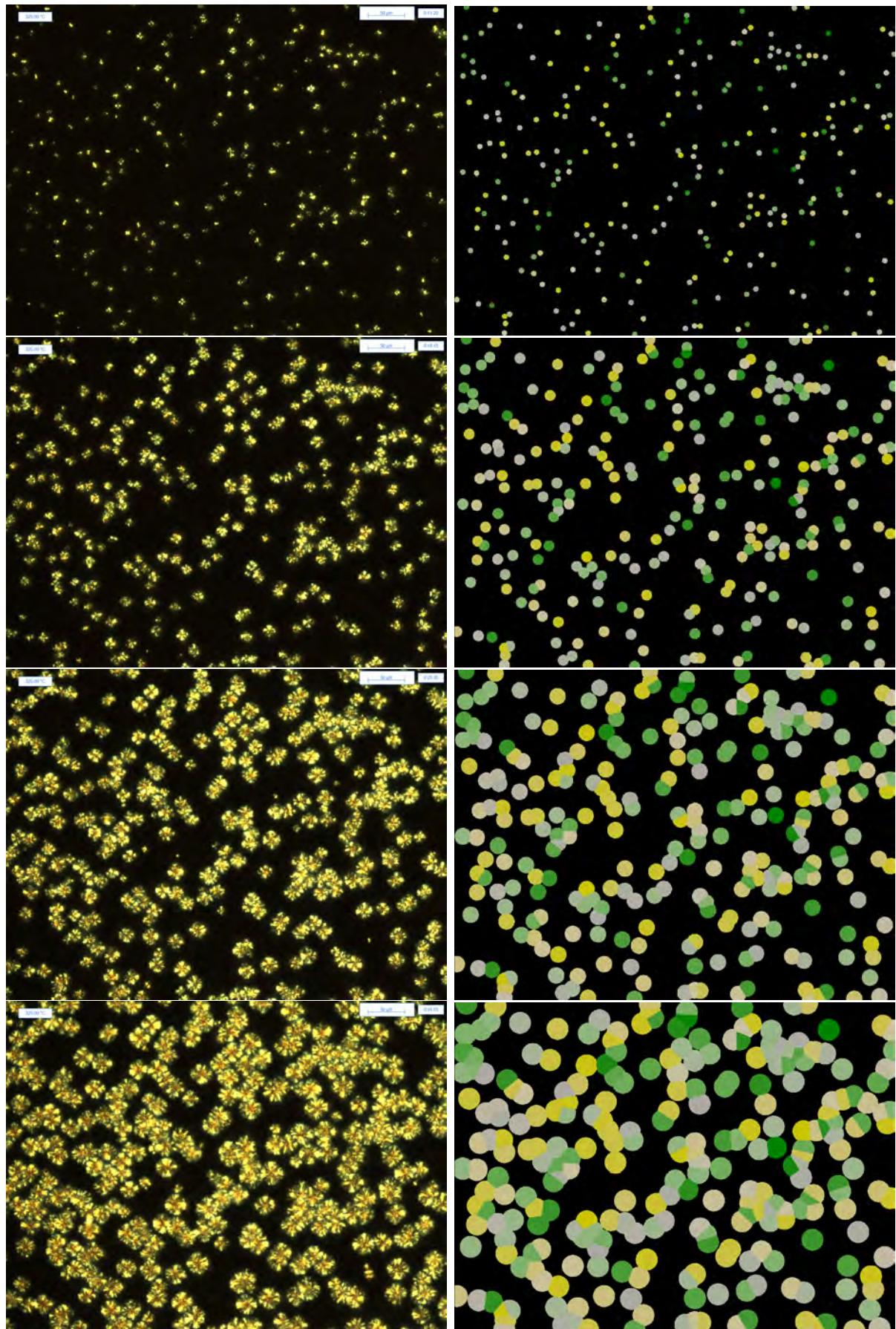
### 3.3.3 Simulation de la cristallisation par la méthode du pixel coloring

Dans ce travail, la méthode du pixel coloring a été choisie pour simuler la cristallisation 2D et 3D du PEKK. Cette méthode dont le principe est assez simple, a été appliquée avec succès par de nombreux auteurs [Boyard *et al.*, 2017 ; Ruan *et al.*, 2012 ; Ruan *et al.*, 2011] et présente l'avantage de pouvoir être mise en œuvre assez facilement. Le modèle a été développé à travers un algorithme sur Python. Le principe consiste à faire croître des germes cristallins dispersés aléatoirement chacun caractérisé par une couleur. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte les collisions entre sphérolite. Tant qu'une partie de la limite d'une sphérolite est en contact avec la phase non cristallisée, elle continue de croître avec la même vitesse radiale (imposée par la température). Dès qu'une section de l'interface entre en contact avec, soit un autre sphérolite, soit les limites du domaine de cristallisation, cette section cesse de croître. Par conséquent, la forme finale d'un sphérolite dépend non seulement de la température (nombres de germes) mais aussi de la position des germes voisins et de la géométrie globale de la pièce. Le taux de germination et la vitesse de croissance imposés sont ceux caractérisés par microscopie et introduit dans le modèle analytique. La cinétique de cristallisation est ensuite obtenue en calculant à chaque pas de temps le rapport entre le nombre de pixels colorés (correspondant à des régions cristallisées) et le nombre total de pixels. La méthode du pixel coloring a été développée en intégrant les paramètres de nucléation et de croissance. Les résultats obtenus représentent ainsi la morphologie induite par le mécanisme de cristallisation primaire du PEKK. Les simulations obtenues ont ensuite été comparées à la cinétique de cristallisation primaire mesurée expérimentalement.

### 3.3.4 Simulation de la cristallisation du PEKK

#### 3.3.4.1 Simulation d'un cas réel

Afin d'être le plus proche possible des conditions de cristallisation et afin de vérifier la robustesse de la méthode pixel, des simulations sont effectuées en se basant sur la position réelle des germes. Pour cela, une procédure d'identification du centre des germes a été définie sur ImageJ afin de récupérer les coordonnées des germes. L'étape de croissance simulée par pixel coloring est présentée Figure 3.16 et confrontée aux images de microscopie optique.



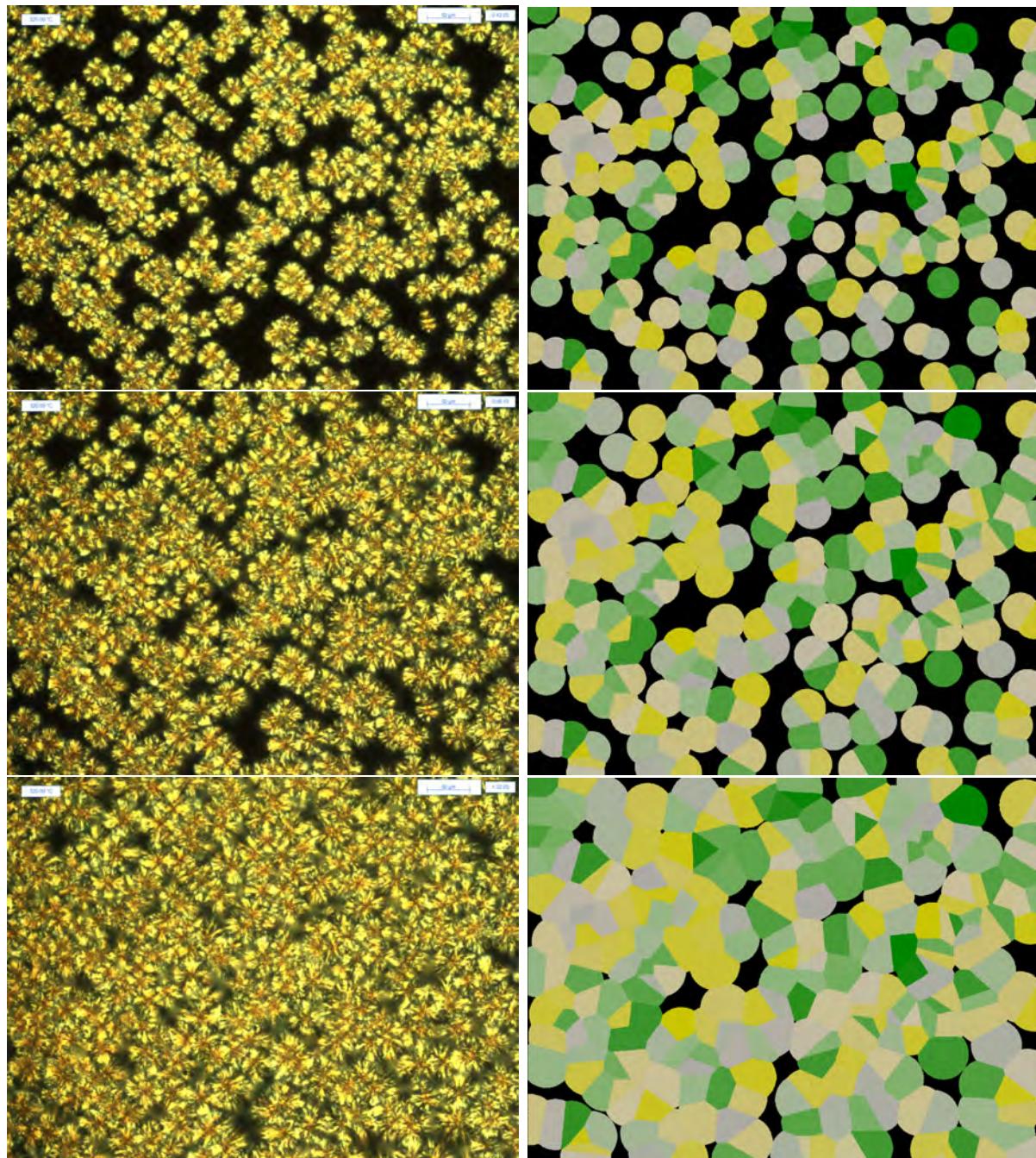


FIGURE 3.16 – Comparaison entre simulation pixel coloring et observation microscopique

La cinétique obtenue à travers l'algorithme de traitement d'image des différentes micrographies lors de la cristallisation est comparée à la cinétique calculée via la simulation pixel coloring sur la Figure 3.17. On peut constater la bonne corrélation entre les deux cinétiques, ce qui permet de valider la méthode de modélisation tant d'un point de vue de la morphologie que de la cinétique de cristallisation primaire.

### 3.3.4.2 Influence de la température sur la morphologie

Les Figures 3.18 3.19 3.20 montrent les résultats de simulation pour trois cristallisation à 290, 280 et 270 °C. La taille du domaine de cristallisation correspond à celle observée

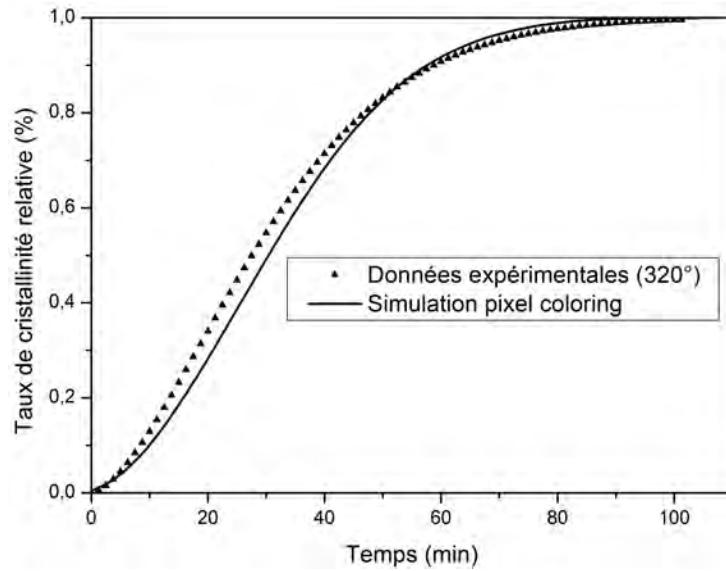


FIGURE 3.17 – Comparaison entre les données expérimentales issues de la microscopie et la simulation pixel coloring

en microscopie (1600x1200 pixels soit 600x450 microns). Les simulations ont cette fois-ci été réalisées en distribuant aléatoirement les germes sur la surface d'étude. Les résultats confirment l'influence de la température sur la microstructure finale, à savoir une diminution de la taille des sphérolites lorsque la température de cristallisation diminue.

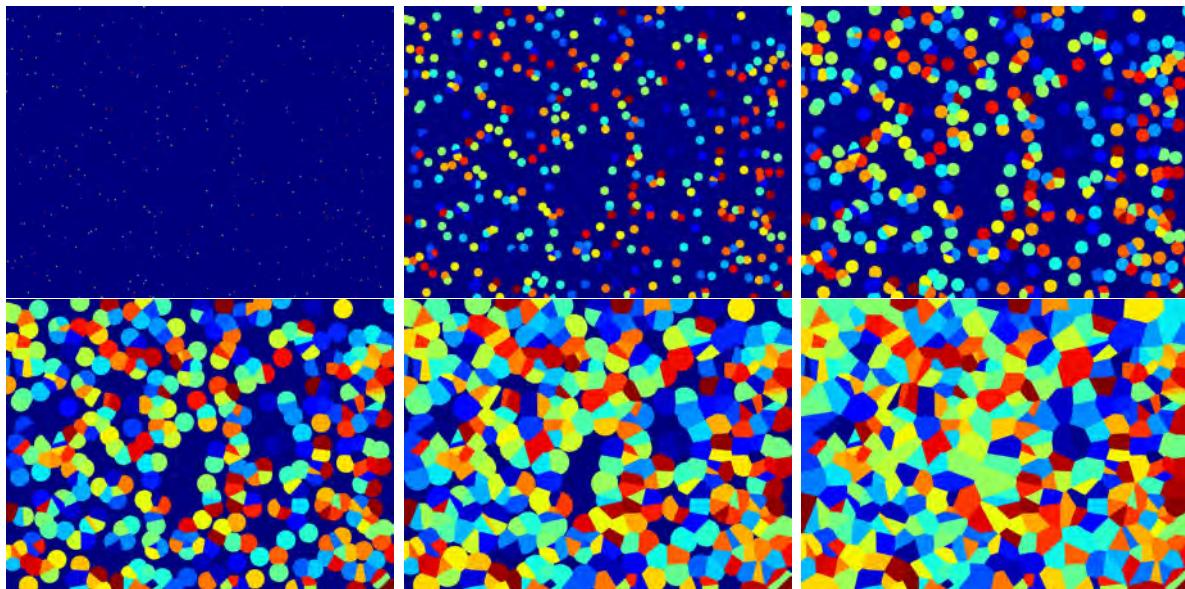


FIGURE 3.18 – Simulation pixel coloring pour un palier isotherme à 290 °C

Les cinétiques de cristallisation obtenues à partir de la simulation sont comparées sur Figure 3.21 à la cinétique caractérisée par traitement d'image à partir des données microscopiques et à la cinétique du mécanisme primaire du modèle analytique développé. Pour cela, chaque courbe a été pondérée par le coefficient  $w_1$  correspondant à la proportion

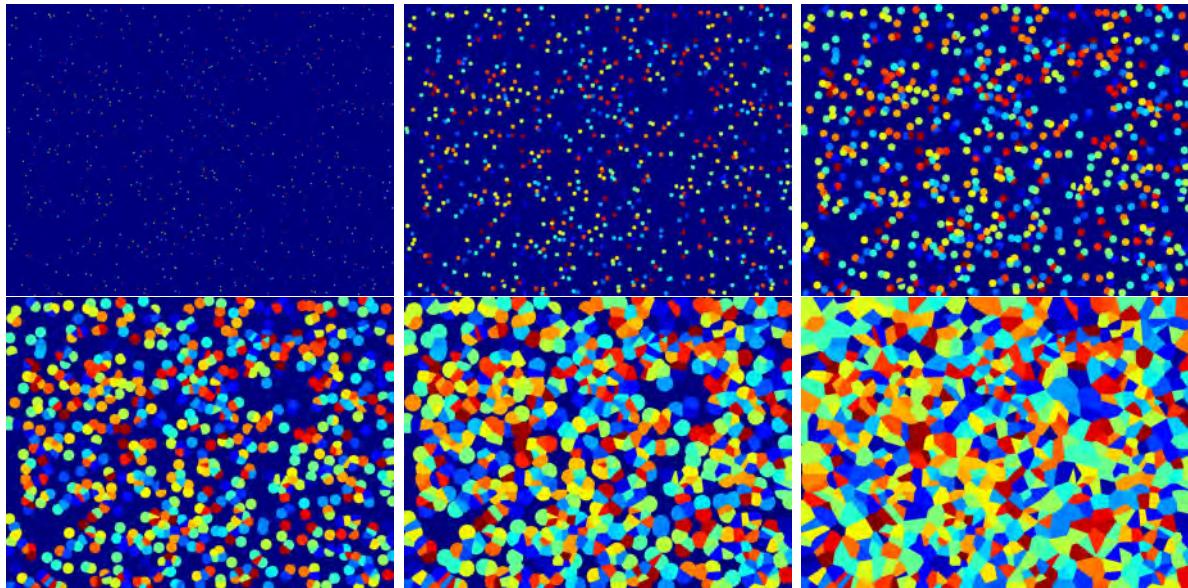


FIGURE 3.19 – Simulation pixel coloring pour un palier isotherme à 280 °C

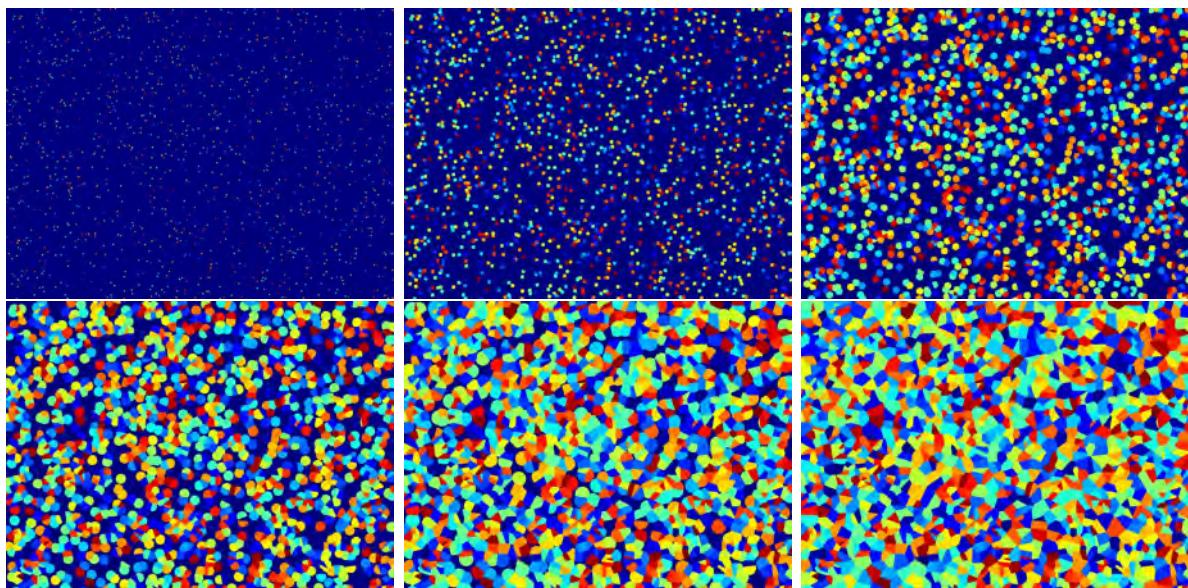


FIGURE 3.20 – Simulation pixel coloring pour un palier isotherme à 270 °C

de cristallisation primaire identifié pour chaque température. Là encore, on constate une assez bonne corrélation entre les différents modèles développés et les données expérimentales. Le pixel coloring semble toutefois prédire une cinétique sensiblement plus élevée, probablement en raison de la distribution aléatoire des germes sur une surface d'étude relativement restreinte.

Un code a été développé afin de générer des fichiers VTK (Visualization ToolKit) à travers la bibliothèque numpy de Python. Il est ainsi possible de visualiser des données volumétriques 3D sur paraview (logiciel libre source) l'algorithme a été vectorisé afin de diminuer les temps de calcul pour des simulation 3D. L'algorithme détermine directement

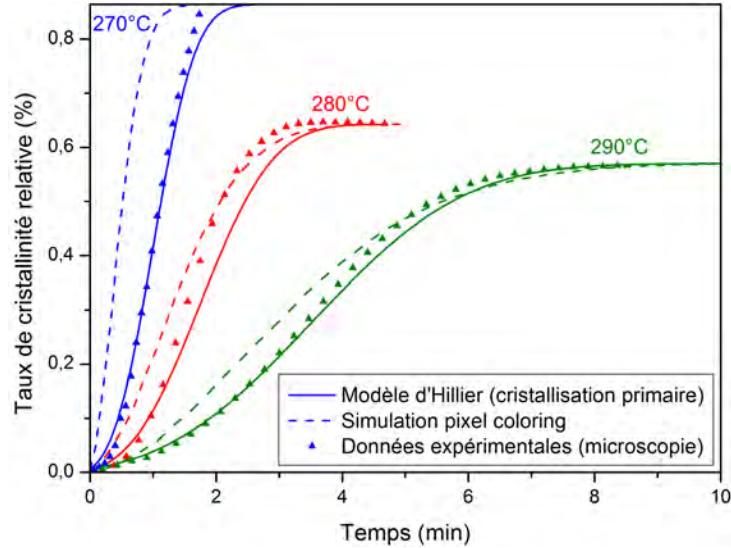


FIGURE 3.21 – Comparaison entre le modèle d’Hillier, le pixel coloring et les données expérimentales caractérisé par microscope

la microstructure finale en fonction de la position des germes. Les cinétiques de cristallisation sont ensuite déterminées en calculant le domaine cristallisé à chaque augmentation du rayon des sphérolites.

Dans la Figure 3.30 les dimensions du domaine de cristallisation correspondent à l'épaisseur moyenne des films utilisés en microscopie optique afin d'être le plus proche possible des conditions expérimentales.

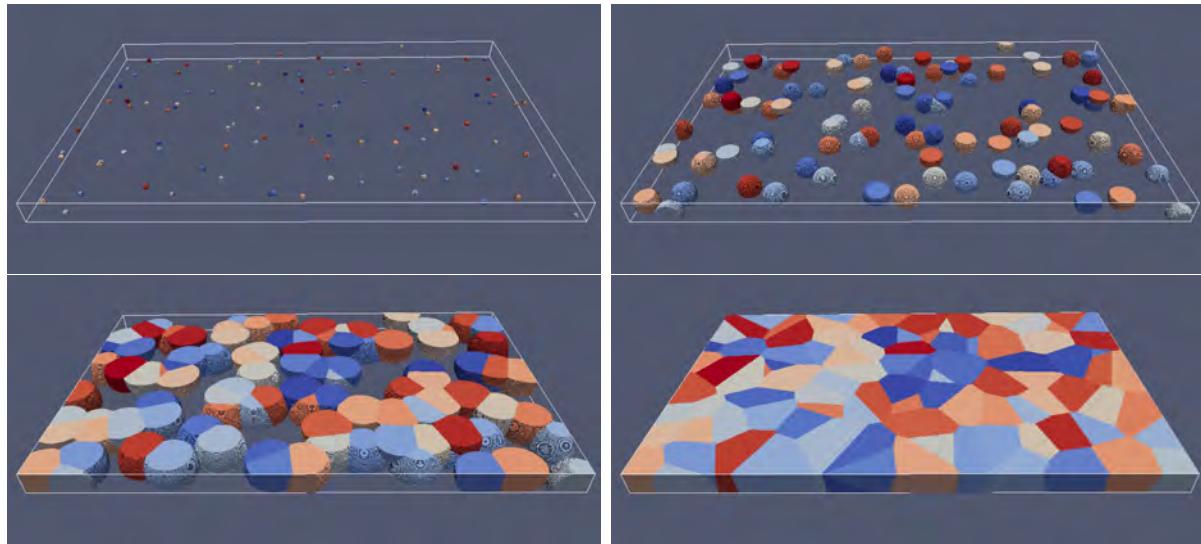


FIGURE 3.22 – Simulation pixel coloring 3D dans un film de polymère

L'épaisseur des films a été choisie afin d'obtenir un unique sphérolite suivant l'épaisseur des échantillons. On peut se demander si cette dimension a une influence sur la cinétique de cristallisation. Pour cela, des simulations sont effectuées avec les mêmes paramètres de taux de germination et de vitesse de croissance cristalline mais en modifiant les dimen-

sions du domaine de cristallisation . Des résultats équivalents aux simulations 2D ont été constatés.

#### 3.3.4.3 Prise en compte de la présence de fibres

Afin de rendre compte de la microstructure engendrée par la présence de fibres, des fibres de carbone ont été intégrées au sein du milieu en tenant compte de leur rôle de surface de germination préférentielle.

Pour cela, tous les pixels correspondants aux fibres ont été inhibés afin de les exclure du domaine cristallisant. Les pixels adjacents à la surface de la fibre ont ensuite été identifiés et convertis en phase cristalline afin de leur conférer un rôle de germe. Enfin lors du calcul de la cinétique de cristallisation, le volume des fibres a été exclu afin de prendre en compte uniquement le volume correspondant à la matrice. Hormis ces modifications, l'algorithme de germination-croissance n'a pas été modifié par rapport au cas de la matrice pure.

Une première simulation en 2D a été effectuée dans le cas d'un VER "idéalisé" afin d'évaluer l'influence des fibres sur la cinétique de cristallisation (Figure 3.23). La prise en compte de la surface des fibres comme surface de germination induit la formation d'une zone transcrystalline, ce qui est en accord avec les observations microstructurales. Afin d'évaluer l'importance de la formation d'une zone transcritalline sur la cinétique de cristallisation, la même simulation a été réalisée mais en retirant la couche cristalline en surface des fibres. La microstructure obtenue est alors similaire à celle d'une matrice pure composée de sphérolites polyédriques (Figure 3.24)

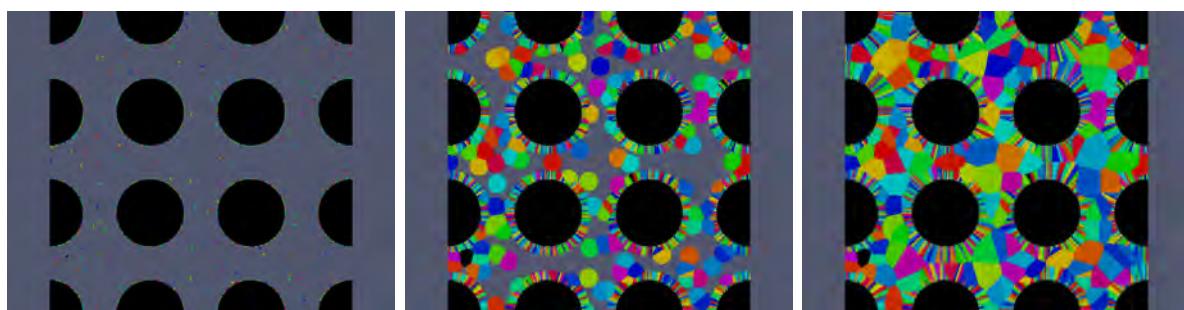


FIGURE 3.23 – Simulation de la cristallisation en présence de fibres avec prise en compte de leur rôle de surface de germination

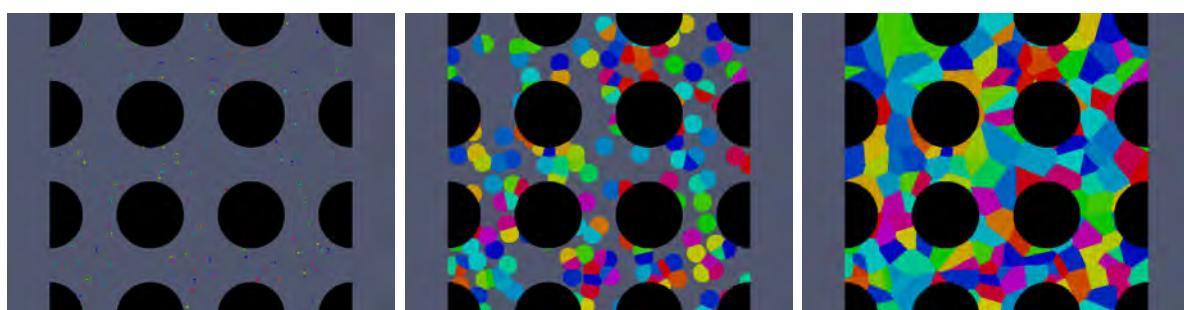


FIGURE 3.24 – Simulation de la cristallisation en présence de fibres sans prise en compte de la germination à la surface des fibres

Comme le montre la Figure 3.26, la cinétique de cristallisation obtenue en tenant compte du rôle de surface de germination est nettement supérieure à celle obtenue dans le second cas en raison de la structure transcrystalline formée à la surface des fibres. Ceci concorde avec la cinétique rapide observée dans les composites par rapport à la matrice seule. Cette accélération étant induite par la présence des fibres, elle dépend nécessairement du taux de fibres, comme cela a été constaté expérimentalement par DSC, mais également du taux de germination à la surface des fibres comme le montre le second cas. En effet, plus le taux de germination est faible, plus la diminution du temps de cristallisation est prononcée.

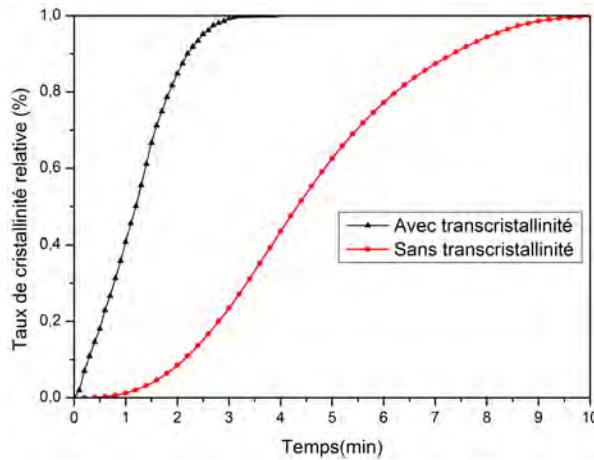


FIGURE 3.25 – Comparaison de la cinétique de cristallisation avec et sans formation de phase transcrystalline

Le modèle en 3D en présence de fibres a été réalisé en étendant le domaine d'étude suivant la longueur des fibres. La Figure 3.26 présente ainsi les cinétique de cristallisation obtenues dans le cas 2D et 3D et à chaque fois avec ou sans prise en compte de la germination à la surface des fibres de manière à évaluer l'influence de la zone transcrystalline sur la cinétique 3D. La cinétique de cristallisation obtenue en 3D se produit globalement dans la même période de temps, mais avec une vitesse maximale plus importante. Il semble donc nécessaire de prendre en compte la triaxialité de la croissance cristalline pour la modélisation de la cinétique de germination-croissance en présence de fibres.

Une autre façon d'illustrer l'accélération de la cinétique de cristallisation induite par la présence de fibres de carbone et leur rôle sur la germination consiste à placer des fibres sur le côté d'un volume de polymère. La figure 3.27 montre ainsi la cristallisation d'un domaine comprenant deux fibres à droite du volume et rempli uniquement de matrice sur sa partie gauche. Il apparaît clairement sur l'image que la partie droite a quasiment cristallisé tandis que la partie riche en matrice est cristallisée à 50%.

Enfin, il est possible de reproduire la condition expérimentale de cristallisation en présence de fibres, présentées précédemment sur la Figure 2.57. Pour cela, la position des fibres a été relevée sur la séquence d'images obtenues en microscopie optique. Trois simulations 3D ont été effectuées avec cette configuration. La première simulation a été réalisée en considérant toute la surface des fibres comme surface de germination, une seconde en considérant une surface inerte pour la cristallisation et une troisième en affectant une propriété de germination uniquement dans les mêmes zones que celles relevées sur les micrographies.

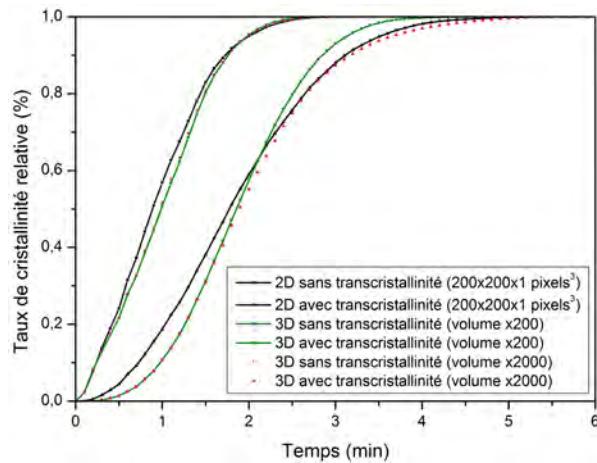


FIGURE 3.26 – Comparaison de la cinétique de cristallisation avec et sans formation de phase transcrystalline en fonction du volume du domaine de cristallisation

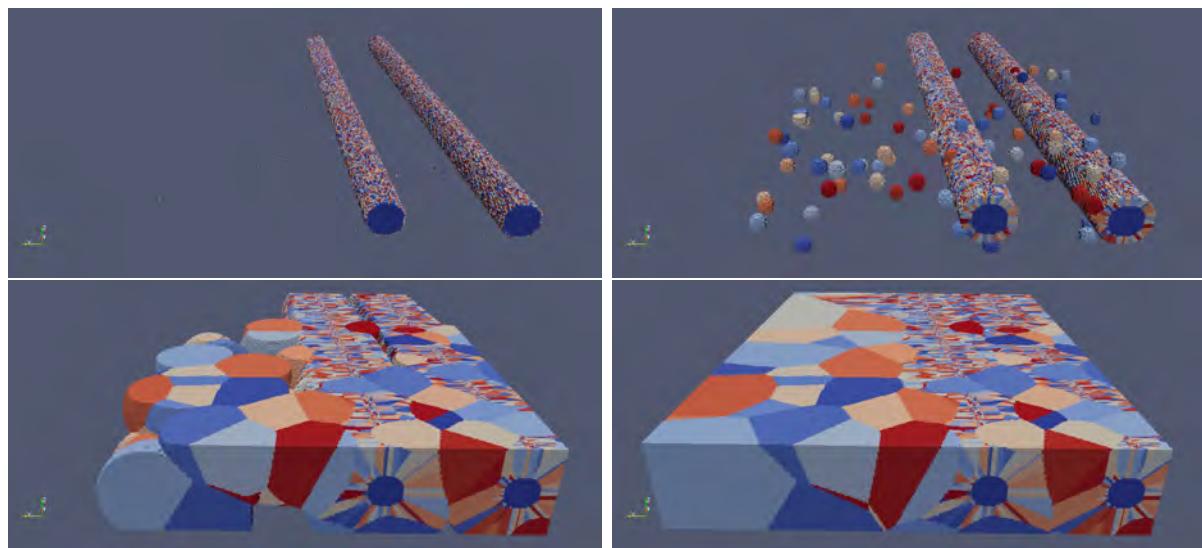


FIGURE 3.27 – Cristallisation d'un volume contenant : à gauche de la matrice, à droite deux fibres de carbone

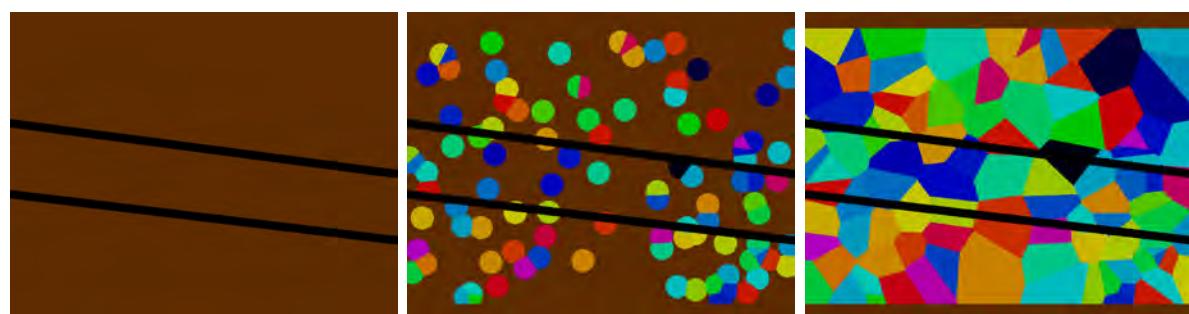


FIGURE 3.28 – Simulation pixel coloring 3D de la cristallisation d'un film de polymère en présence de deux fibres de carbone sans prise en compte de la germination à la surface des fibres

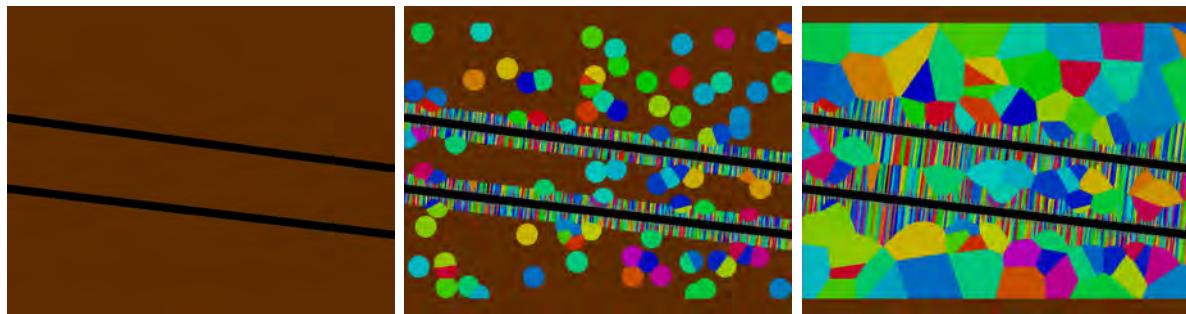


FIGURE 3.29 – Simulation pixel coloring 3D de la cristallisation d'un film de polymère en présence de deux fibres de carbones avec prise en compte de la germination sur toute la surface des fibres

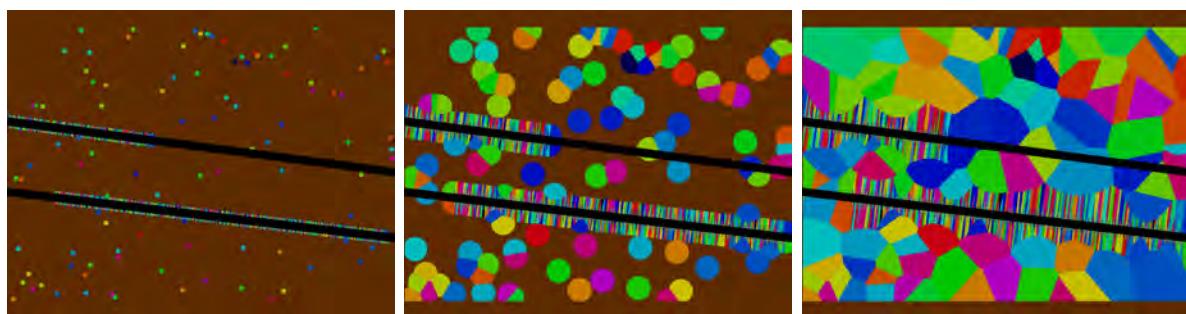


FIGURE 3.30 – Simulation pixel coloring 3D de la cristallisation d'un film de polymère en présence de deux fibres de carbones avec prise en compte de la germination sur les mêmes zones identifiées expérimentalement par micrographie

Les cinétiques obtenues pour les trois simulations sont tracées sur la Figure 3.30. Les cinétiques obtenues numériquement sur les trois configurations confirment que la formation d'une zone transcritalline à la surface des fibres accélère la cinétique de cristallisation et ce, de façon d'autant plus importante que la surface de germination est vaste. Les temps de cristallisation diminuent donc avec l'augmentation de la proportion de surface de germination. De plus, la cinétique obtenue en considérant la même surface active qu'expérimentalement se superpose parfaitement à la cinétique aux données expérimentales recueillies sur la platine chauffante, ce qui confirme la véracité de la méthode de modélisation employée.

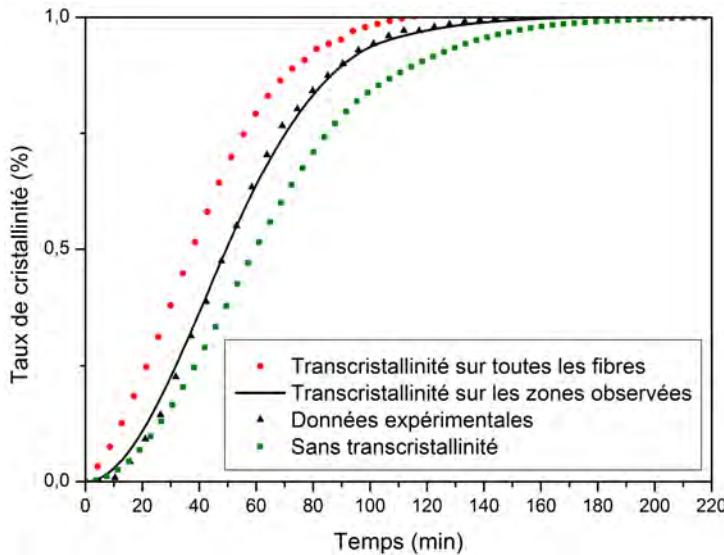


FIGURE 3.30 – Comparaison des cinétiques de cristallisations simulées et les données expérimentales

### 3.4 Conclusion

La modélisation de la cinétique de cristallisation proposée permet de prendre en compte la cristallisation secondaire. Le modèle d’Hillier, ici retenu décrit la cristallisation totale comme la somme de deux processus. Pour cela, une stratégie d’identification des paramètres du modèle originale est proposée en définissant la cinétique du mécanisme de cristallisation primaire à partir des données microscopiques. Ensuite, les données DSC sont utilisées pour identifier la proportion entre cristallisation primaire et secondaire ainsi que la cinétique de la cristallisation secondaire. Le modèle développé présente une bonne corrélation avec les données expérimentales et la variation de ses paramètres est cohérente avec les mécanismes physiques. Afin d’être capable de prédire la microstructure générée lors de la cristallisation et de comparer les résultats obtenus avec le modèle analytique, une simulation de type "pixel coloring" est développée. Les simulations effectuées en se basant sur les positions réelles des germes et sur les vitesses de croissance identifiées permettent de rendre compte des cinétiques de cristallisation caractérisée par traitement d’image. Les simulations en 2D et 3D en présence des fibres de carbone mettent en évidence leur effet sur la cinétique de cristallisation.

Le modèle isotherme proposé considère une cristallisation liée à deux mécanismes. La formulation d’Hillier a été modifiée afin de rendre compte du fait que la cinétique du second mécanisme est conditionnée par la cinétique du premier. Dans ce modèle analytique, la cristallisation primaire suit une loi d’Avrami et l’originalité du travail vient du fait que les paramètres ont été identifiés expérimentalement (germination et croissance). Les paramètres cinétiques du mécanisme secondaire ont été identifiés par analyse inverse. Le modèle analytique permet de reproduire correctement la cinétique de cristallisation mesurée par DSC. Afin de prédire la morphologie sphérolitique, la méthode de pixel coloring a été utilisée pour modéliser la germination et la croissance des sphérolites en conditions isothermes (mécanisme de cristallisation primaire). La méthode a été développée en 3D et s’est avérée une méthode robuste pour simuler la cinétique de cristallisation primaire du

PEKK, même en présence de fibres. La modélisation confirme que les fibres, par leur effet de surface préférentielle de germination, accélèrent le processus globale de cristallisation et engendre la formation d'une zone transcrystalline.

Ce modèle permet d'évaluer le modèle analytique mis en place et d'avoir une estimation de la microstructure finale après cristallisation. Des éléments restent néanmoins à intégrer afin de prendre en compte les conditions réelles de cristallisation. En effet, l'hypothèse d'une température homogène n'est pas forcément vérifiée, de même que la contribution thermique liée à la cristallisation elle-même n'a pas été prise en compte. Une perspective qui semble intéressante serait d'effectuer un couplage thermo-cinétique de ce modèle. De même, la modélisation sous conditions dynamiques permettrait de prédire les cinétiques de cristallisation pour la plupart des procédés de mise en œuvre des composites.

**Résumé**

Des plaques stratifiées C/PEKK ont été produites sous autoclave à base de préim-prégnés issus de la ligne d'imprégnation IRT. Différentes séquences d'empilement et différents taux de charges ont été réalisés. Les taux de charges ont été choisis suite à des simulations menées à l'aide de l'outil Lamkit. Ces nouveaux matériaux sont dans un premier temps caractérisés à la fois électriquement et mécaniquement afin d'évaluer leur potentiel d'implémentation dans des structures primaires aérospatiales. Des différences notables sont observées entre les propriétés électriques mesurées et celles prévues. Par ailleurs, les essais effectués sur les stratifiés [ $\pm 45$ ] mettent en évidence une forte variabilité du comportement mécanique anélastique. Diverses techniques de caractérisation sont alors utilisées afin d'en expliquer l'origine. En particulier, des moyens de CND traditionnels et des observations en microscopie optique permettent de révéler divers défauts architecturaux du stratifié, et ce jusqu'à la l'échelle microscopique. La tomographie à rayon X permet par exemple de caractériser la répartition des fibres à l'intérieur du pli, la position des charges dans le stratifié et l'architecture globale du composite. Pour mieux appréhender le comportement de ces matériaux, et se tourner vers plus de virtual testing, une procédure de génération de modèles à partir des images tomographiques (Digital Image Based models, ou DIBM) est proposée. Des modèles d'UD sont par exemple développés à partir de micro tomographies afin de simuler la cristallisation et mettre en exergue l'influence de la microstructure sur des propriétés élastiques. Par ailleurs, l'influence de la cristallisation sur les propriétés micromécaniques est mise en évidence à travers des essais de nano-indentation. Les résultats obtenus indiquent que des modèles d'homogénéisation usuels ne suffisent pas à retranscrire le comportement de ces polymères semi-cristallins. Les premières réflexions sur une potentielle extension de l'approche DIBM à l'ensemble du stratifié et les défis associés sont enfin livrées.

**Sommaire**

---

<b>4.1 Caractérisation des propriétés d'un composite fonctionnalisé</b>	<b>138</b>
4.1.1 Matériaux et procédés . . . . .	138
4.1.2 Propriétés électriques . . . . .	139

---

4.1.3	Propriétés mécaniques	144
<b>4.2</b>	<b>Apport de la tomographie X pour la construction de modèles numériques représentatifs</b>	<b>154</b>
4.2.1	Résultats expérimentaux	156
4.2.2	Présentation de la méthode de construction 3D	159
4.2.3	Limites et améliorations	175
<b>4.3</b>	<b>Exploitation de la microstructure réelle d'un composite</b>	<b>176</b>
4.3.1	Simulation des propriétés mécaniques élastiques	181
4.3.2	Simulation de la cristallisation dans un composite	182
<b>4.4</b>	<b>Approche micro-mécanique d'un composite</b>	<b>186</b>
4.4.1	Caractérisation de la microstructure par nano-indentation	186
4.4.2	Méthode d'homogénéisation	189
<b>4.5</b>	<b>Vers le stratifié</b>	<b>193</b>
<b>4.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>198</b>

---

## Introduction

Les chapitres précédents se sont focalisés essentiellement sur l'étude du composite à l'échelle du pli, ou d'une mèche. Dans cette dernière partie, des plaques stratifiées - fonctionnalisées et non fonctionnalisées - consolidées sous autoclaves sont caractérisées au moyen de diverses techniques. L'idée première est d'étudier les propriétés du composite à une échelle plus représentative et de statuer sur son potentiel d'implémentation dans des structures primaires aérospatiales. Par ailleurs, un autre objectif est d'acquérir une base de données sur l'architecture interne du matériau consécutive à sa fabrication. Ces éléments seront en effet nécessaires et décisifs pour s'orienter ensuite vers plus de virtual testing à l'échelle du matériau (virtual material design).

Le premier volet de ce chapitre est consacré à la caractérisation. Dans un premier temps, des essais mécaniques et des caractérisations électriques classiques sont menés. Différentes séquences d'empilement ont été produites (UD, [0,90], [ $\pm 45$ ]) afin de mener des essais classiques sur éprouvettes normalisées (échelle coupon de la pyramide des essais). Ils ont pour but premier d'évaluer l'impact de la fonctionnalisation à l'échelle du stratifié. Par exemple, nous souhaiterions mesurer l'effet du cycle de fabrication et/ou de la présence des charges sur le module de cisaillement du composite. Aussi, les résultats d'une campagne expérimentale menée sur des plaques chargées et non chargées seront présentés. Par ailleurs, des essais multi instrumentés (corrélation d'images et jauge) seront conduits sur des stratifiés [ $\pm 45$ ] afin de comprendre l'origine des dispersions observés sur les valeurs à rupture. En parallèle des micrographies optiques, de la tomographie RX et des analyses CND (ultrasons) sont réalisées. Ils permettent de mettre en évidence divers détails architecturaux au sein des composites produits (répartition des fibres, morphologie du composite, présence de défauts, localisation des charges...).

Le second volet s'intéresse à une modélisation basée sur l'image (Digital Image Based model). L'idée, à terme, est de produire des modèles qui intègrent la majeure partie des traits morphologiques observés afin de discerner dans les comportements observés ce qui découlerait de la morphologie cristalline ou de l'architecture matériau. Si une bonne corrélation entre les observations effectuées et les propriétés mécaniques et électriques est obtenue, la voie prometteuse du virtual material design s'ouvrirait. Pour l'heure, cette modélisation est effectuée à l'échelle des constituants élémentaires. Des micro-tomographies RX sont ainsi exploitées afin de modéliser la microstructure 3D à cette échelle. Une procédure de reconstruction de l'architecture fibreuse est ici détaillée. Cette géométrie permet de simuler la cristallisation dans cette microstructure. En outre, avec des hypothèses simplistes sur le comportement de la matrice, elle permet d'évaluer l'influence de l'architecture sur des propriétés classiques. Ici, nous présenterons des résultats qui concernent le calcul d'un module de cisaillement. Pour espérer simuler le comportement mécanique (y compris anélastique) de composites thermoplastiques, comme indiqué précédemment, la simple donnée de l'architecture fibreuse ne suffira pas. Il convient en effet de prendre en compte la microstructure cristalline. A ce stade, le modèle de pixel coloring développé précédemment pourrait être appliqué sur le modèle géométrique afin de construire à partir de tirages aléatoires des microstructures réalistes. Du côté expérimental, l'influence du taux de cristallinité et de la microstructure engendrée sur les propriétés mécaniques peut être mise en évidence par des essais de nano-indentation. Les premiers résultats obtenus en pixel coloring et en nano indentation seront présentés.

Dans un dernier volet, nous nous interrogeons sur les défis à relever pour étendre

l'approche proposée à l'échelle du stratifié. Pour envisager une modélisation du comportement d'un composite à partir d'un DIBM en prenant en compte la structure cristalline, différentes difficultés sont à prévoir : reconstruction de la CAO, taille des modèles EF, stratégie de tirage aléatoire (positions des germes), modélisation et identification du comportement des cristallites, etc. Concernant le premier point, i.e., la reconstruction de la géométrie du stratifié, des premières pistes de modification des algorithmes sont exposées.

## 4.1 Caractérisation des propriétés d'un composite fonctionnalisé

Les chapitres précédents se sont consacrés essentiellement à l'étude du composite à l'échelle du pli, ou d'une mèche. Dans cette dernière partie, des composites stratifiés chargés et non chargés sont mis-en-œuvre afin de caractériser et modéliser les propriétés à une échelle plus représentative.

### 4.1.1 Matériaux et procédés

Trois plaques composites ont été mises-en-œuvre à partir de pré-imprégnés fabriqués sur la ligne d'imprégnation : un composite non chargé constituant la référence, un composite chargé à 1,3%vol et un composite chargé à 3,7%vol d'AgNWs. Les stratifiés de 405x405x2 mm<sup>3</sup> avec 8 plis, ont été mis en œuvre avec un empilement de  $\pm 45^\circ$  et 0/90°. La matrice est constituée de PEKK 7003 et les renforts sont des fibres AS4D 12K. Le drapage est effectué manuellement à partir de bandes de pré-imprégné de 30 à 40 mm de large. La consolidation est effectuée sous autoclave avec les paramètres de température et pression suivants :

- Rampe de montée et descente de 4 °C/min
- Palier à 300°C  $\pm 5^\circ\text{C}$  de 30 min.
- Palier à 375°C °C de 20 min.
- Mise en pression pendant tout le cycle à 10 bars.
- Mise sous vide durant tout le cycle à -850 mbar.

La Figure 4.1 présente un exemple de cycles température/pression pour la consolidation d'une plaque.

Afin de vérifier la santé matière des plaques, des observations microscopiques ainsi que des caractérisations C-SCAN ont été effectuées. Les microscopies optiques et électroniques des échantillons issues des trois plaques sont présentées Figure 4.2, 4.3, 4.4

Des essais C-scan sont réalisés en double transmission à 10 MHz avec 3 dB par couleur via COMPUSCAN. Les résultats pour les trois plaques sont présentés sur les Figures 4.5, 4.6, 4.7.

Les résultats des analyses de la santé matière des trois plaques seront commentés ultérieurement afin de faire le lien entre les propriétés caractérisées et la microstructure.

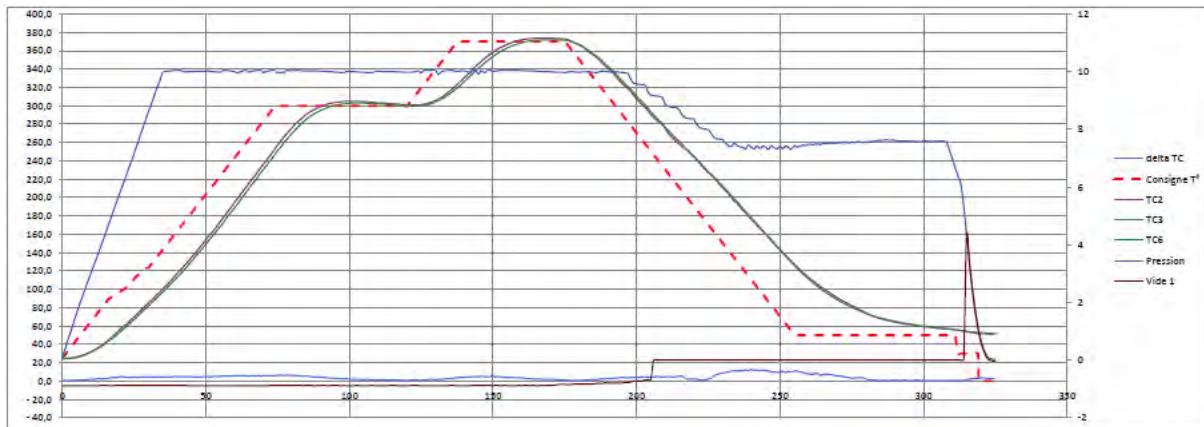


FIGURE 4.1 – Exemple d'un cycle de consolidation des plaques étudiées

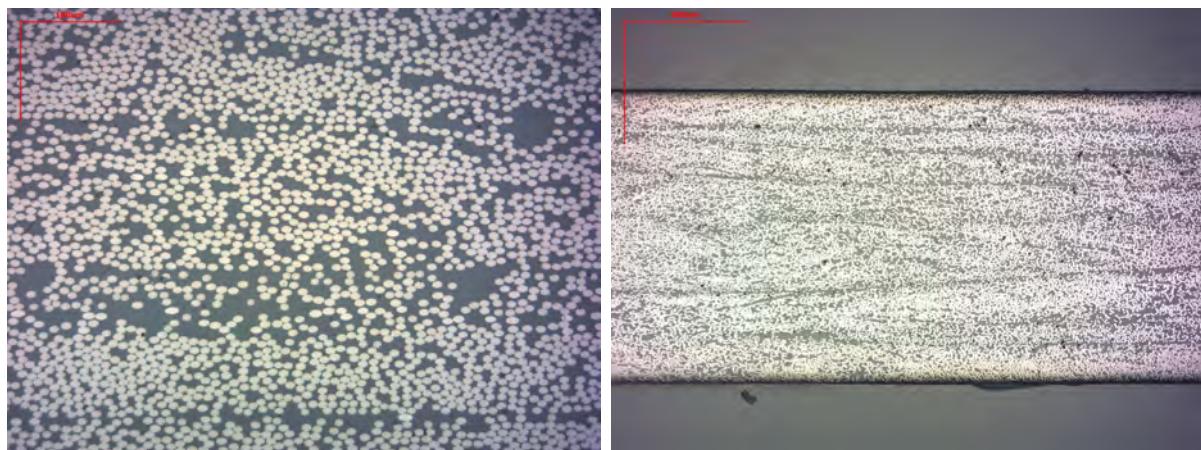


FIGURE 4.2 – Micrographies optiques d'une plaque non chargée avec un empilement de  $\pm 45^\circ$

## 4.1.2 Propriétés électriques

### 4.1.2.1 Prévision et simulation des propriétés

Les progrès réalisés dans les domaines de l'analyse de structures et de l'optimisation accroissent en permanence la complexité de la conception qui, s'attache à résoudre des problématiques plus complètes (conception en présence d'incertitudes, sélection de matériaux et dimensionnement simultanés...). L'introduction de particules telles que les CNT, le graphène, les AgNws ...etc est un moyen d'atteindre la multifonctionnalité et d'espérer des gains de masse significatifs. Mais il existe une infinité de solutions. Pour cela, Airbus a développé une méthodologie pour la prédition des propriétés et pour l'optimisation multi-physique dédiée aux matériaux composites renforcés de particules conductrices. Lamkit © initialement développé par Airbus Group innovation a pour objectif de résoudre des problèmes multi-objectifs liés aux propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Les solutions permettent de mettre en évidence les tendances sur l'influence de plusieurs paramètres mais aussi de trouver les solutions optimales. L'approche originale dans cet outil est la possibilité de développer des solutions de matériaux optimisés liés à l'application

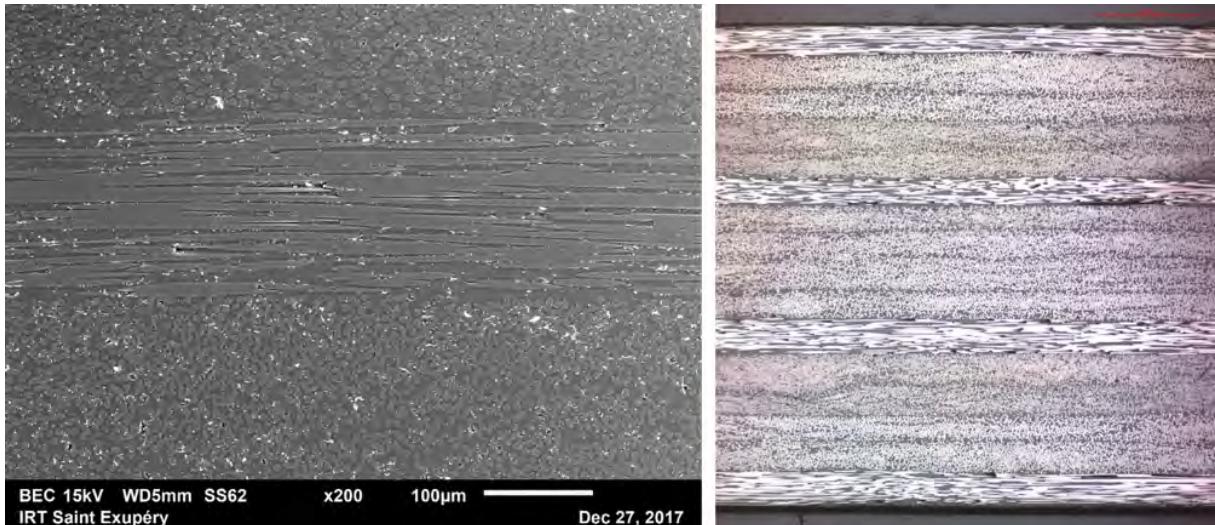


FIGURE 4.3 – Micrographies : à gauche issu du MEB, à droite issu d'un microscope optique pour un composite chargé à 1,3%vol d'AgNWs

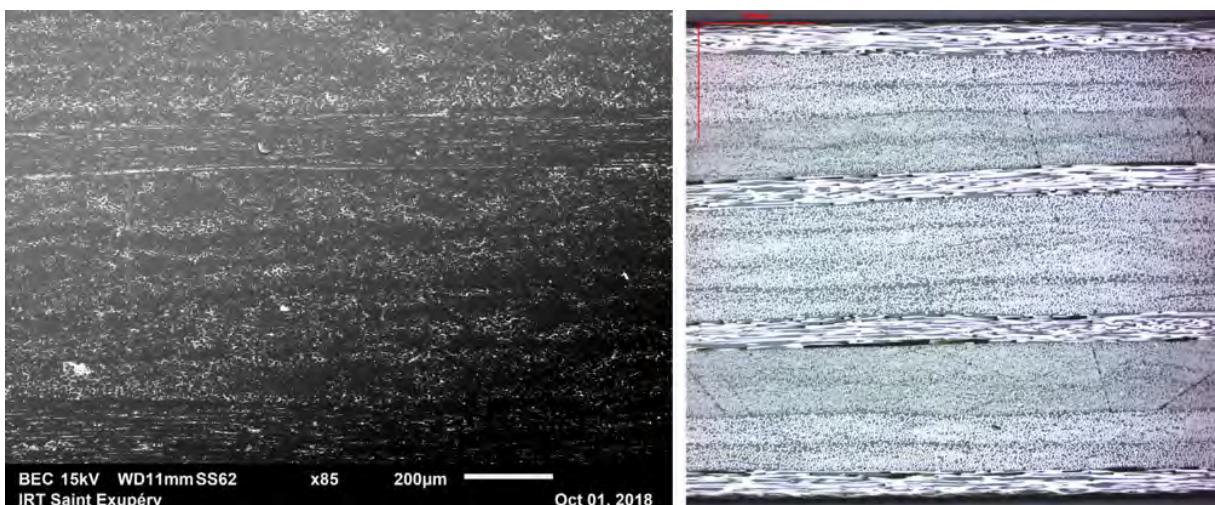


FIGURE 4.4 – Micrographies : à gauche issu du MEB, à droite issu d'un microscope optique pour un composite chargé à 3,7%vol d'AgNWs

structure, avec deux optimisations, une à l'échelle de la structure et une autre à l'échelle du matériau.

#### a. Outils d'optimisation et de simulation Lamkit<sup>©</sup>

L'optimisation est utile pour donner des ordres de grandeurs de fraction massique, de rapport de forme et de propriétés souhaitées de la particule conductrice afin d'établir des objectifs des propriétés du composite. Dans ce cas, cet outil est une aide à la formulation du matériau lorsque beaucoup de paramètres varient. Plus d'informations sur l'outil Lamkit sont données en Annexe C.1.

Lamkit<sup>©</sup> introduit des lois normales sur chaque propriété des constituants. Les pro-

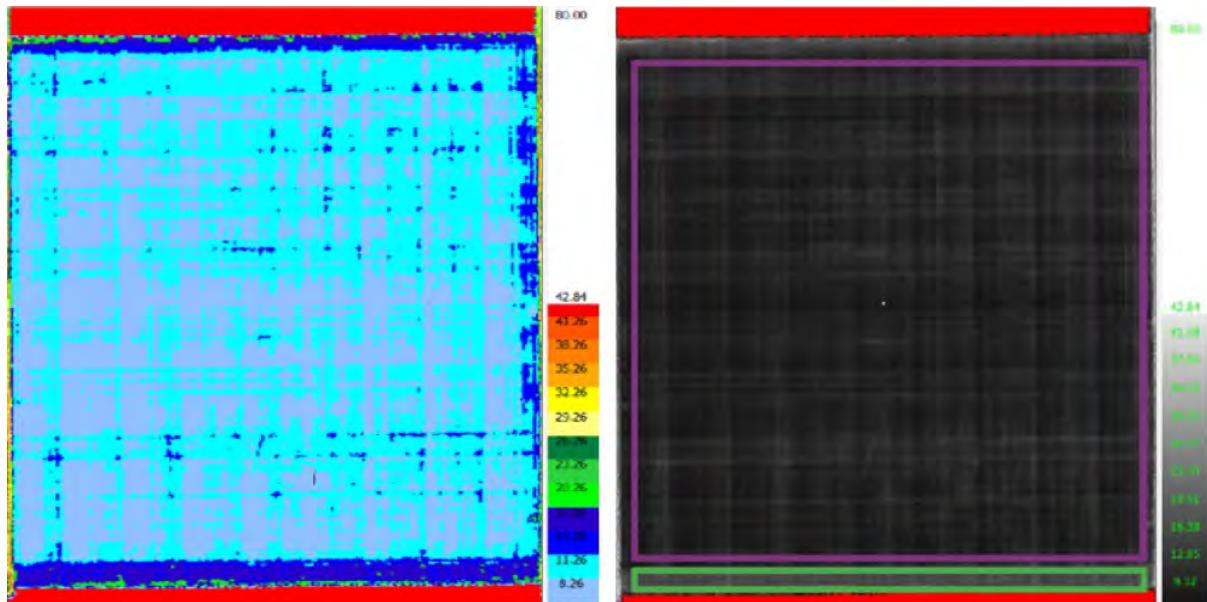


FIGURE 4.5 – Cartographie C-Scan d'une plaque de composite non-chargé

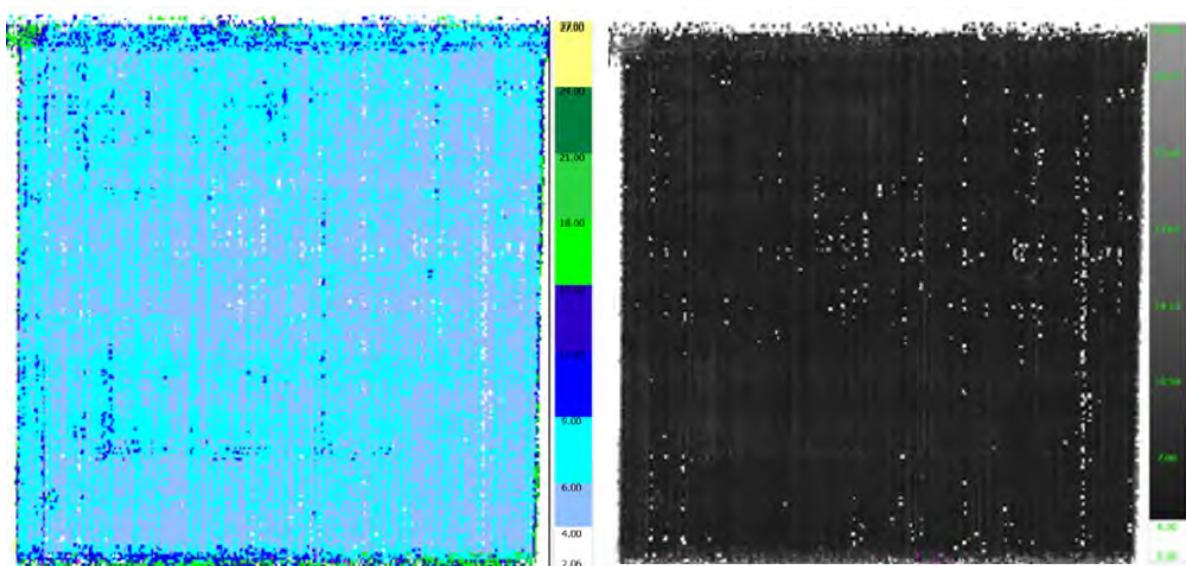


FIGURE 4.6 – Cartographie C-Scan d'une plaque de composite chargé de 1,3% vol d'AgNWs

propriétés sont introduites par une valeur moyenne ainsi qu'une variation en pourcentage de cette valeur. La Figure 4.8 présente, par exemple, l'évolution de la conductivité électrique en fonction du facteur de forme et du taux massique d'AgNWs. On constate que la conductivité électrique transverse augmente en fonction de ces deux paramètres.

Un aspect intéressant à étudier concerne l'influence des propriétés des AgNWs sur la conductivité du composite. Des simulations sont effectuées en considérant un comportement isotrope pour les AgNWs (conductivité transverse et longitudinale identiques). Les résultats Figure 4.9 montre une corrélation entre la conductivité longitudinale des

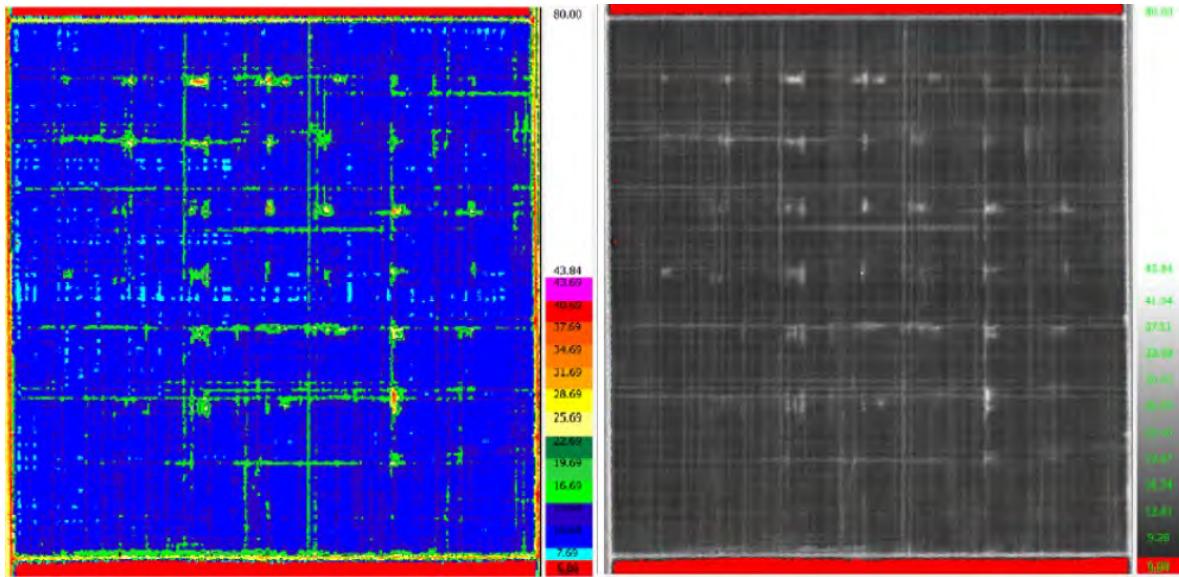


FIGURE 4.7 – Cartographie C-Scan d'une plaque de composite chargé de 3,7% vol d'AgNWs

particules et la conductivité du pli, contrairement à la conductivité transverse.

Cet outil a été utilisé afin de définir les taux de charges d'AgNWs en fonction des objectifs de conductivité à atteindre. Des simulations sont effectuées en considérant un comportement isotrope pour les trois constituants. Les conductivités de la matrice, des fibres et des AgNWs sont respectivement égaux à  $10^{-14}$ ,  $7,7 \times 10^4$  et  $6,3 \times 10^7$ . Les résultats obtenus indiquent qu'il faudrait un facteur de forme de 150 et un taux de charges de 5% vol pour atteindre 25 S/m de conductivité électrique dans l'épaisseur. Des plaques ont donc été réalisées dans l'objectif d'avoir 2,5 et 5% vol d'AgNWs. Néanmoins les difficultés liées au contrôle des concentrations dans les solutions de la ligne d'imprégnation ne permettent pas de contrôler précisément les taux de charges. Les analyses ATG indiquent des taux de charges respectivement de 1,3 et 3,7% vol.

#### 4.1.2.2 Caractérisation électrique

Des essais de caractérisation de la conductivité transverse ont été effectués pour le composite non chargé et les composites chargés. Pour cela un banc de mesure dit 4 fils a été utilisé. Le principe de la méthode en 4 fils pour la mesure de conductivité consiste à injecter un courant à l'aide de 2 fils et dans un second temps de mesurer la différence de potentiel avec 2 fils séparés. Grâce à cette différence de potentiel il est possible de remonter à la résistance de l'échantillon en connaissant ses dimensions. Cette méthode de mesure permet de s'affranchir des résistances de contact ainsi que de la résistance des fils, par conséquent le résultat de la mesure sera plus fiable. L'appareil de mesure utilisé (Resistomat 2316-V0001) et le banc conçu pour les mesures de conductivités transverses sont présentés Figure 4.10.

Les éprouvettes de  $40 * 40 * 2,3 \text{ mm}^3$  de dimensions sont découpées à partir des différentes plaques composite. Il est nécessaire de mettre les fibres à nu afin d'avoir un contact électrique entre les électrodes et le matériau. Pour cela, un ponçage est effectué jusqu'à la

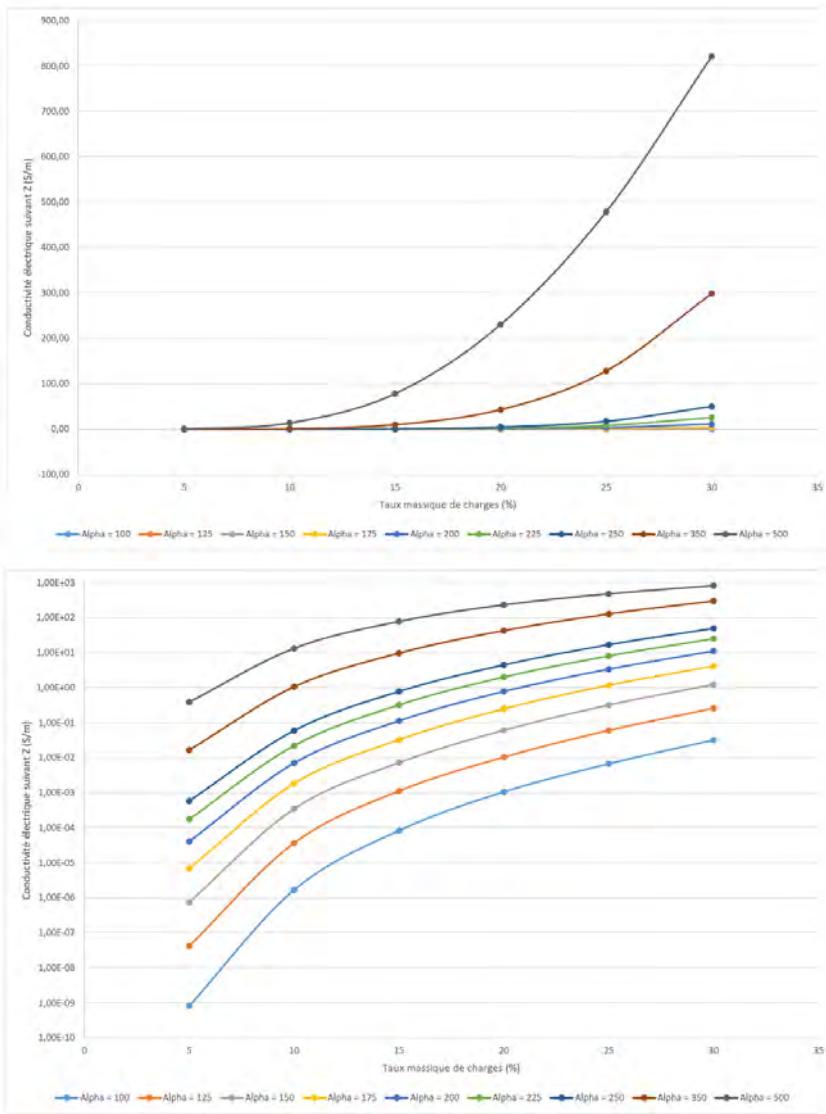


FIGURE 4.8 – Influence du facteur de forme sur la conductivité électrique

disparition totale de l'aspect brillant de surface à l'aide d'un papier P280. Les éprouvettes sont ensuite microbillées afin d'améliorer l'accroche du revêtement de surface. Ce revêtement appelé "Shoopage" (dépôt de métal fondu) est ensuite appliqué sur les deux faces avec une épaisseur de cuivre de 0.2mm comme présenté Figure 4.11. Enfin, les échantillons métallisés sont ébavurés.

Les résistances de contact des deux électrodes sont mesurées avant chaque essai (celles-ci doivent être de l'ordre du  $\text{m}\Omega$ ). L'éprouvette est ensuite placée entre les électrodes. Cinq essais sont réalisés pour chaque échantillon. Les résultats sont présentés Figure 4.12.

On constate une augmentation de la conductivité électrique en fonction du taux volumique de charges, en revanche, les valeurs obtenues ne correspondent pas à celles attendues si l'on compare ces résultats à ceux de la littérature [Cortes *et al.*, 2014]. De même, l'outil Lamkit a été validé dans le cadre de travaux de recherche à l'échelle laboratoire sur le concept de composite haute performance chargé d'AgNWs. Dans le cadre de cette étude, les résultats expérimentaux divergent des simulations effectuées. Ceci peut notamment

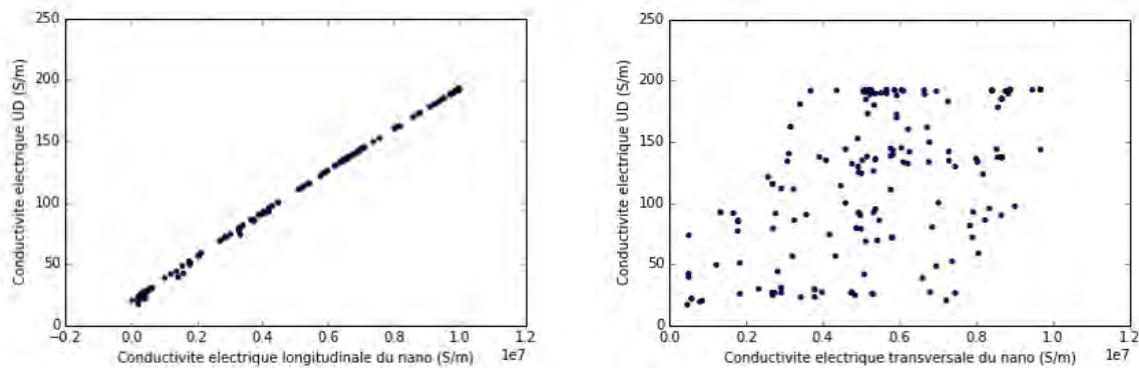


FIGURE 4.9 – Influence des propriétés des charges sur le comportement électrique du composite obtenu via Lamkit

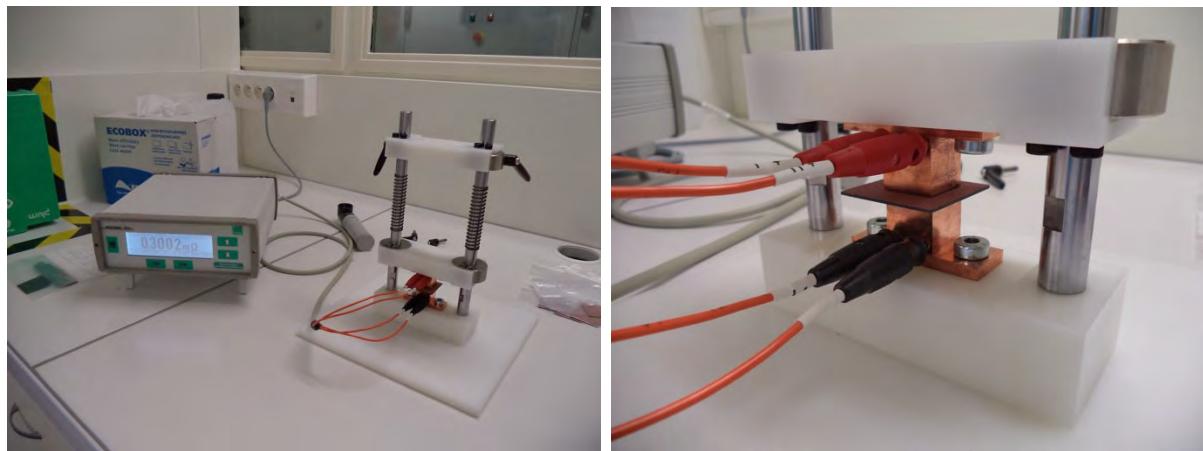


FIGURE 4.10 – Résistomètre à gauche et banc de mesure à droite pour la caractérisation de la conductivité électrique transverse

s'expliquer par les procédés utilisés qui diffèrent (échelle laboratoire et semi-industrielle) ainsi que les problématiques liées à une mauvaise répartition des charges lors de l'imprégnation du matériau. De même, les particules utilisées présentent des facteurs de forme plus faible comparés à la littérature [Cortes *et al.*, 2014 ; Lonjon *et al.*, 2012]. Ceci signifierait qu'il est nécessaire de travailler à l'échelle du VÉR et de reproduire la microstructure du composite si l'on souhaite pouvoir simuler les propriétés électriques. La caractérisation de la répartition des charges sera traitée par la suite.

### 4.1.3 Propriétés mécaniques

Des essais mécaniques ont été réalisés chez un prestataire afin d'évaluer les performances des composites fabriqués à partir de pré-imprégné produit sur la ligne d'imprégnation ainsi que d'étudier l'influence des AgNWs sur le comportement mécanique. Les modules de cisaillement obtenus sur les matériaux chargés et non chargés sont données Figure 4.13.

L'influence des AgNWs sur le module n'est pas vraiment visible. En effet, les diffé-

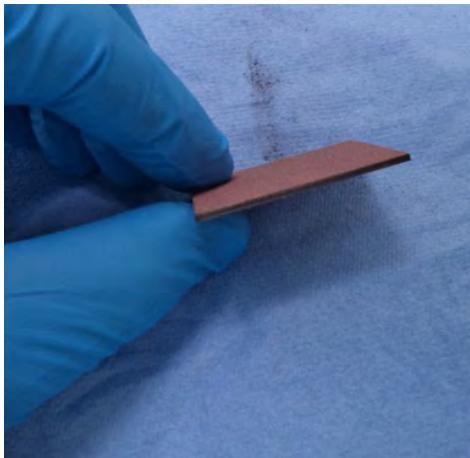


FIGURE 4.11 – Échantillon ayant subi un traitement de surface pour la mesure de la conductivité électrique

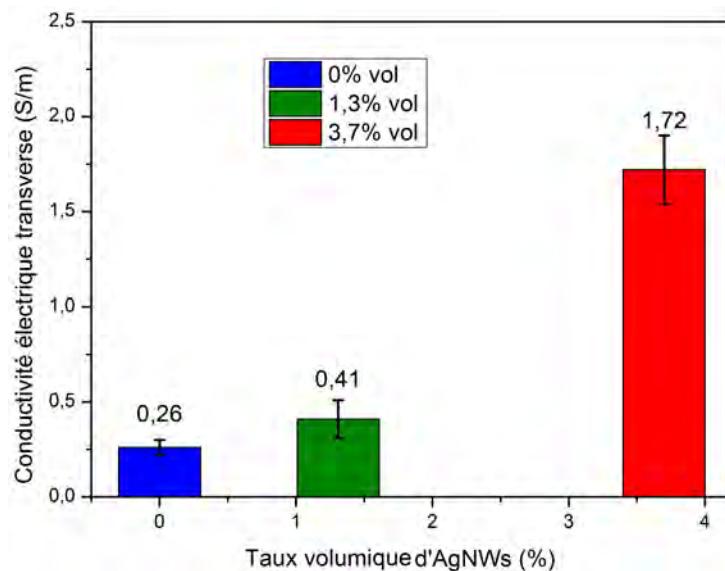


FIGURE 4.12 – Évolution de la conductivité électrique en fonction du taux de charges pour trois échantillons composites chargés et non chargés d'AgNWs

rences en termes de taux de fibres des différents échantillons peuvent expliquer les légères différences obtenues. Des essais de traction complémentaires ont été réalisés en laboratoire afin de confirmer les résultats précédents. Un banc de caméras (Figure 4.14) permet de mesurer la forme de l'éprouvette et le champ de déplacement pendant l'essai par stéréo corrélarion d'images numériques (Stéréo CIN). Les caméras utilisées sont des AVT Pike 5Mp équipés d'objectifs 25 mm. La résolution optique est estimée à 25 pixels/mm. Les images acquises (calibration et images de l'essai) sont traitées à l'aide de Vic3D. La taille du subset est de 41 pixels (soit environ 1,6 mm), tandis que le pas des mesures est de 30 pixels (soit environ 1,2 mm)

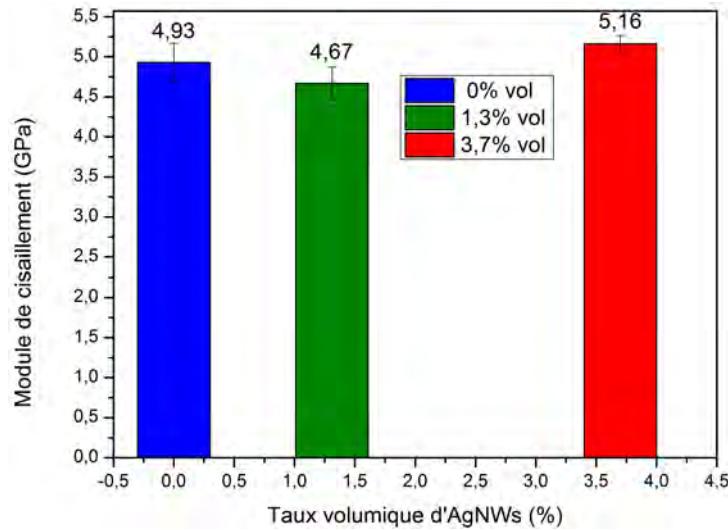


FIGURE 4.13 – Module de cisaillement en fonction du taux d'AgNWs caractérisé par des essais de traction sur  $\pm 45^\circ$

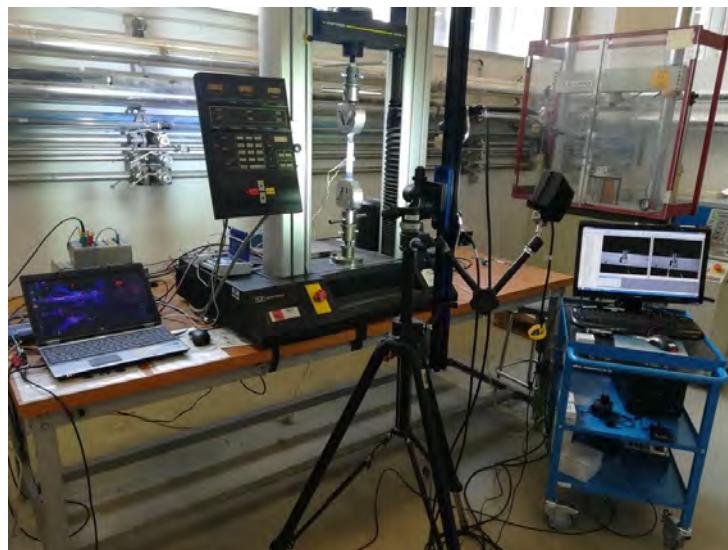


FIGURE 4.14 – Banc de traction et de stéréo corrélation

Des cycles de charge-décharge ont été appliqués afin de caractériser la dégradation du matériau. L'évolution de la force appliquée en fonction du temps est donnée en Figure 4.15.

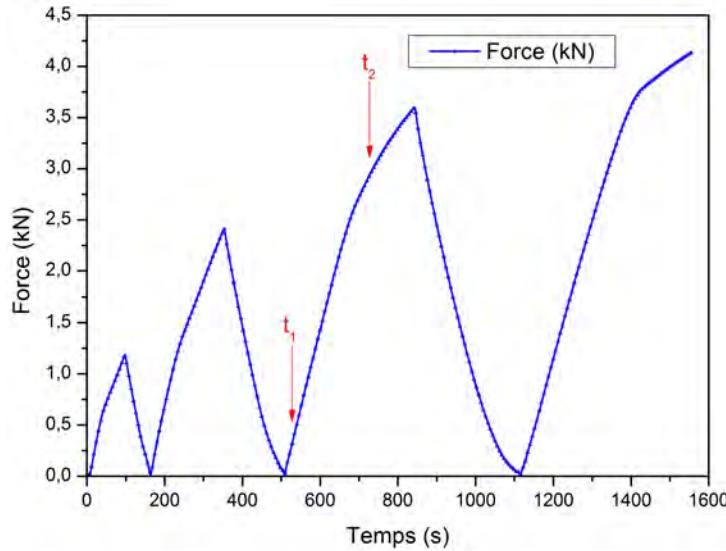
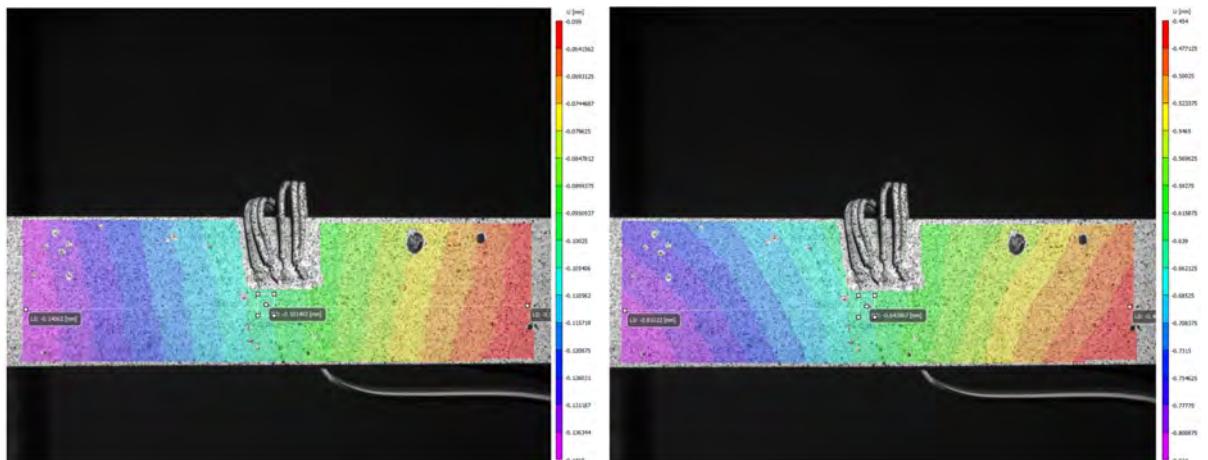


FIGURE 4.15 – Force appliquée durant les cycles de charges-décharges en fonction du temps

Les iso-déplacements obtenus en début d'essai sont tout à fait en accord avec une hypothèse d'essai de traction homogène dans la zone utile. Par contre, rapidement, les iso déplacements ne sont plus perpendiculaires à la direction de sollicitations et présente une asymétrie (Figure 4.16).



(a) Champ de déplacement pour le chargement appliqué à  $t_1$  (b) Champ de déplacement pour le chargement appliqué à  $t_2$

FIGURE 4.16 – Champ de déplacement pour deux chargements différents

Cette observation se traduit par l'apparition de fortes hétérogénéités du champ de déformation. Un champ de déformation typique obtenu en cours d'essai est proposé en Figure 4.17. Les déformations suivent un motif particulier rappelant les orientations des plis à  $\pm 45^\circ$ . Ce comportement a été observé sur les différents échantillons testés.

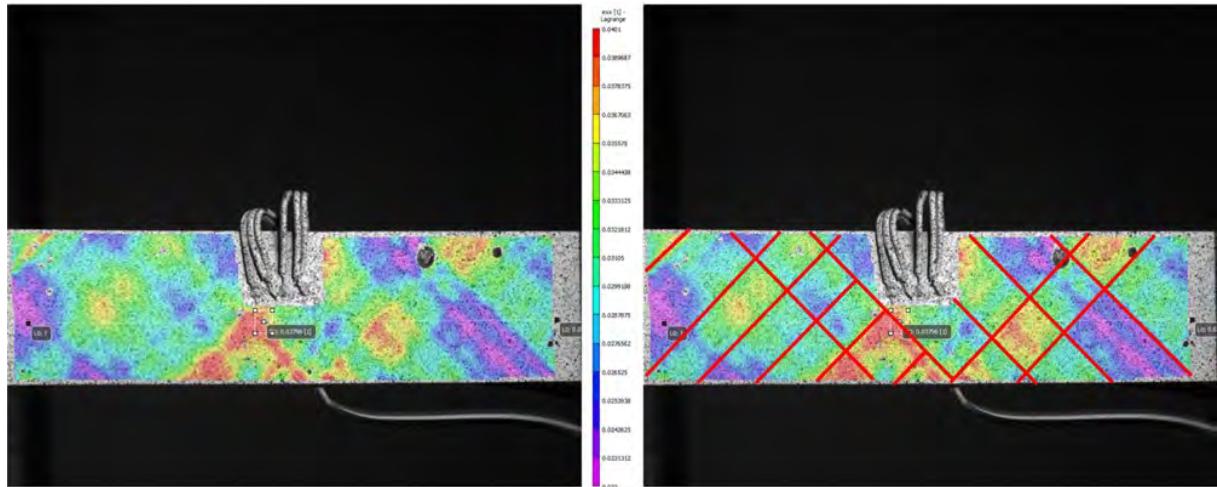


FIGURE 4.17 – Champ de déformation longitudinale mesuré par stéréo CIN

L'étude de la santé matière montre l'existence de défauts, en particulier, à l'échelle de la microstructure. Les motifs obtenus semblent se conformer remarquablement aux défauts observés sur les mesure US et les micrographies. En effet, lorsqu'on repositionne les éprouvettes dans leur position initiale sur la plaque, on constate que des défauts sont présents comme indiqué Figure 4.18. Ce type d'observation remet en cause l'exploitation de l'essai comme un simple essai de traction au-delà d'un certain stade de chargement.

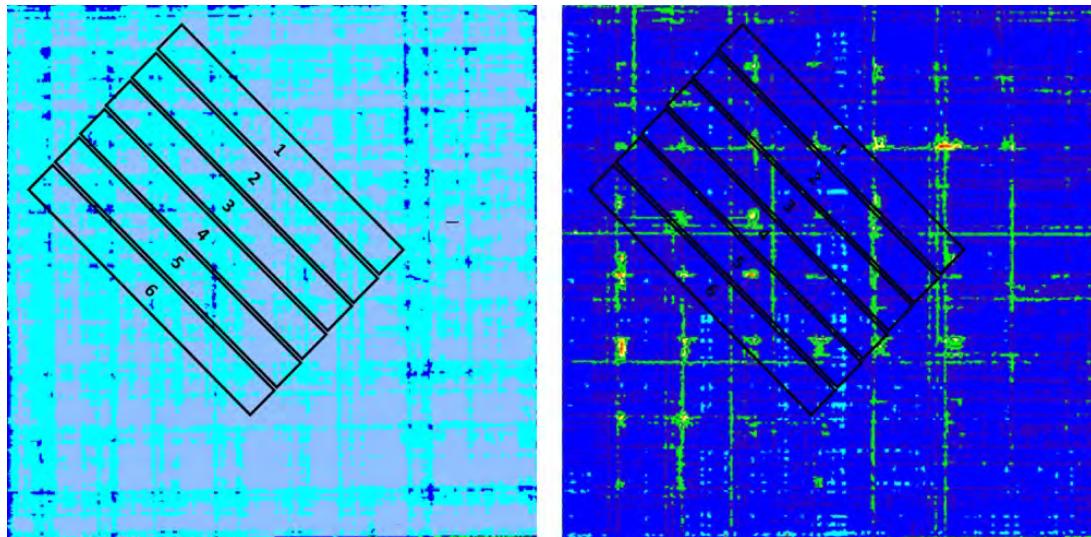


FIGURE 4.18 – Position des éprouvettes sur la plaque d'origine observée en C-SCAN

Un calcul de déformation est réalisé en post-traitement des champs de déplacement en exploitant 5x5 points de mesures (filter size de 5 dans Vic3D). Pour comparer les mesures optiques aux mesures extensométriques classique, une jauge optique (rectangle de 2,7 mm x 4 mm) et un extensomètre (segment de droite de 80 mm de long) sont placés comme indiqué sur la Figure 4.19.

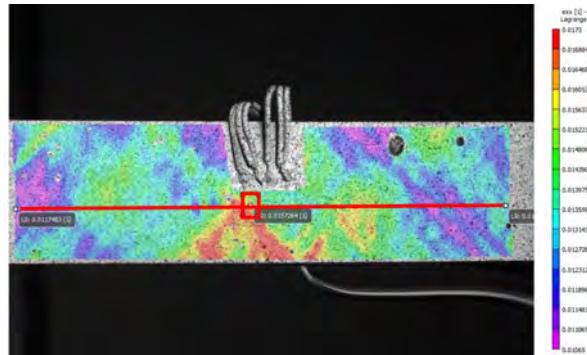


FIGURE 4.19 – Position de la jauge et de l'extensomètre virtuels sur l'éprouvette

La Figure 4.20 présente une comparaison des déformations obtenues en fonction de l'effort appliqué à l'éprouvette. Les jauge se décollent à partir d'une déformation supérieure à 2%. Jusqu'à l'apparition d'une anélasticité significative, dans la partie élastique (typiquement pour un effort inférieur à 25 kN), toutes les mesures de déformation (jauge et extensomètre optiques, jauge classique) coïncident parfaitement. On peut donc a priori considérer que les déformations et les contraintes "macroscopiques" sont encore homogènes. Aussi, un tel essai permet d'atteindre le module de cisaillement moyen initial du pli G12 à partir d'une mesure extensométrique classique. Pour cet essai, G12 vaut environ 5,1 GPa. Par ailleurs, cela suggère que tous les essais menés sur des éprouvettes munies de jauge donnent une estimation correcte du module initial. La faible dispersion des modules obtenus confortent cette hypothèse. Il devrait donc être possible de "détecter" l'effet de la cristallinité sur le comportement élastique de telles éprouvettes. En effet, l'objectif initial de ces essais était de mettre en évidence l'influence de la cristallinité sur la rigidité de stratifiés. Les problèmes liés au contrôle du refroidissement lors de la consolidation n'ont pas permis de mettre en œuvre des échantillons avec différents taux de cristallinité.

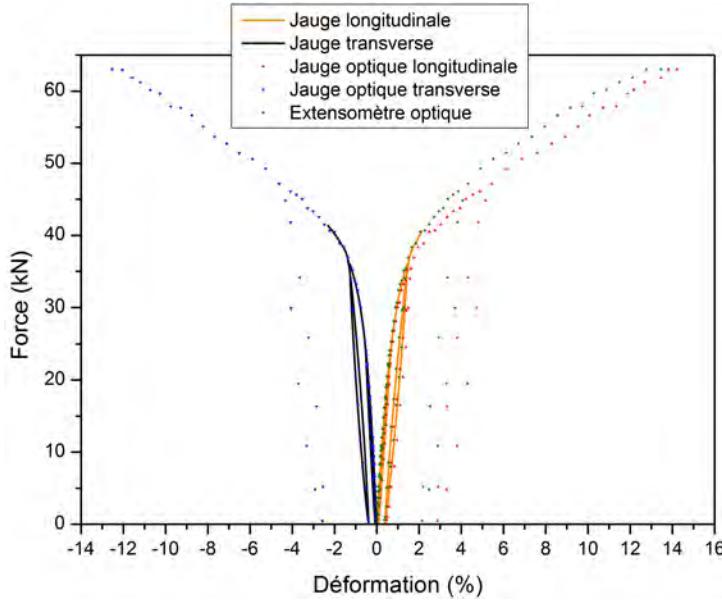


FIGURE 4.20 – Comparaison des déformations obtenues en fonction de l'effort pour les jauge et extensomètre optique obtenues par stéréo CIN et les jauge classiques

A contrario, les variabilités matériaux semblent conduire à une localisation rapide et importante des déformations (comme montré Figure 4.21) qui rendent une identification du comportement non linéaire impossible. Cette localisation laisse penser que des mécanismes d'endommagement surviennent assez tôt dans des zones susceptibles de contenir des défauts. Par suite, il est impossible d'imaginer cerner l'effet de la cristallinité sur la cinétique d'endommagement d'un tel composite à partir d'essais conventionnels.

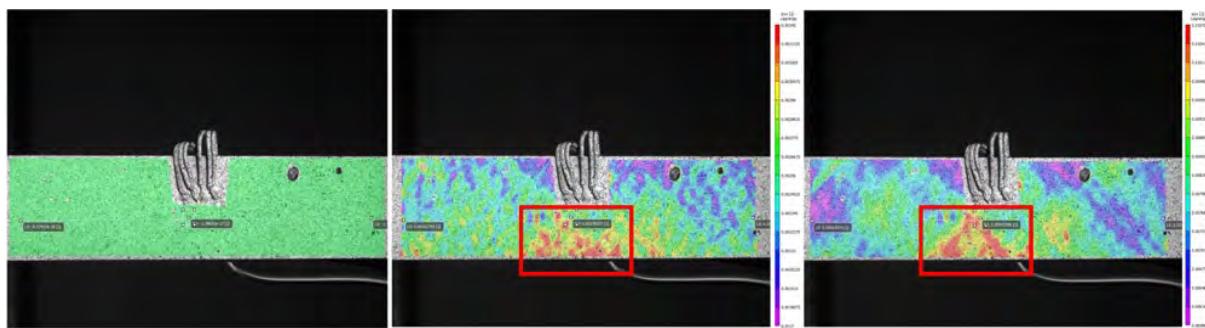


FIGURE 4.21 – Évolution du champ de déformation lors de l'essai

Comme évoqué, l'étude de la santé matière montre l'existence de défauts, en particulier, à l'échelle de la microstructure. Des caractérisations par tomographie X ont été réalisées sur les éprouvettes après essais de traction. La Figure 4.22 montre la zone analysée sur l'éprouvette. La résolution utilisée est de  $20 \mu\text{}/\text{voxel}$ .

Les images correspondantes sur la Figure 4.23 et Figure 4.24 mettent en évidence la fissuration transverse et des délaminages qui apparaissent très tôt, probablement dus aux défauts consécutifs au procédé manuel de drapage. Les motifs observés sur le champ de



FIGURE 4.22 – Zone de l'éprouvette de traction  $\pm 45$  caractérisée par tomographie X

déformation seraient donc dus aux défauts d'assemblage entre les prés-imprégnés au sein même des plis.

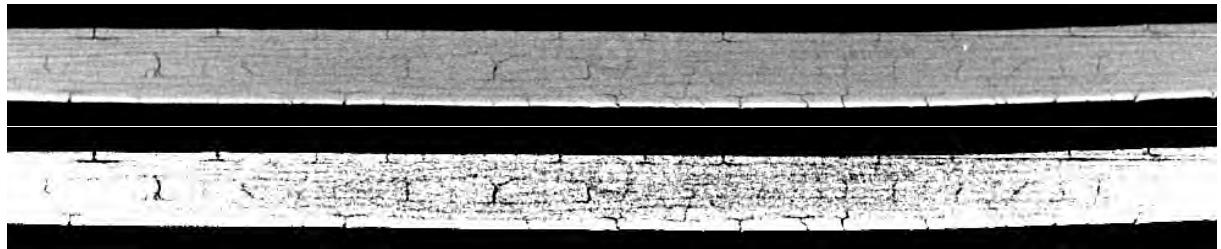
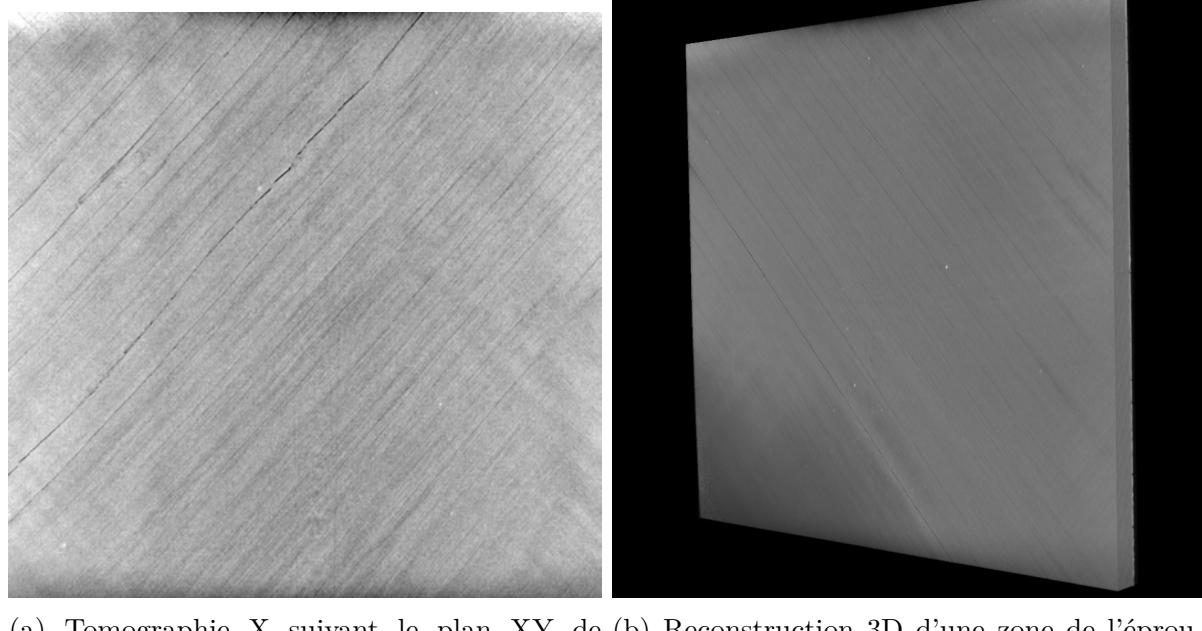


FIGURE 4.23 – Micro-tomographie suivant le plan YZ de l'éprouvette de traction  $\pm 45$  analysée

Cette étude met en évidence l'existence de défauts à différentes échelles qui ont un impact sur le comportement mécanique. Ces défauts sont présents à différentes échelles comme illustré sur la micrographie Figure 4.25. On retrouve des défauts à l'échelle du pré-imprégné (porosité, régions riche en fibre [1] ou en polymère [2]), à l'échelle du pli (joints entre pré-imprégné [3]) ainsi qu'à l'échelle du stratifié (inter-plis [4]). Il est important de prendre en compte ces particularités si l'on souhaite retranscrire le comportement de ces matériaux.

De plus, l'identification de ces défauts et la caractérisation de la microstructure du composite permettent d'avoir un retour sur les procédés utilisés (fabrication de pré-imprégné, drapage, consolidation) afin d'obtenir les propriétés optimales. De même, comme évoqué précédemment, le procédé et la microstructure engendrée sont aussi importants pour prédire les propriétés électriques d'un composite fonctionnalisé. Ces propriétés dépendent essentiellement (pour un matériau fixé) de la répartition des fibres de carbone et de la localisation des particules conductrices. La partie suivante sera consacrée à la caractérisation et la reconstruction de la microstructure. Une méthodologie d'identification sera développée et appliquée à l'échelle d'un pli.



(a) Tomographie X suivant le plan XY de l'éprouvette (b) Reconstruction 3D d'une zone de l'éprouvette de traction caractérisée par tomographie X

FIGURE 4.24 – Caractérisation par tomographie à rayon X de la zone de l'éprouvette de traction  $\pm 45$

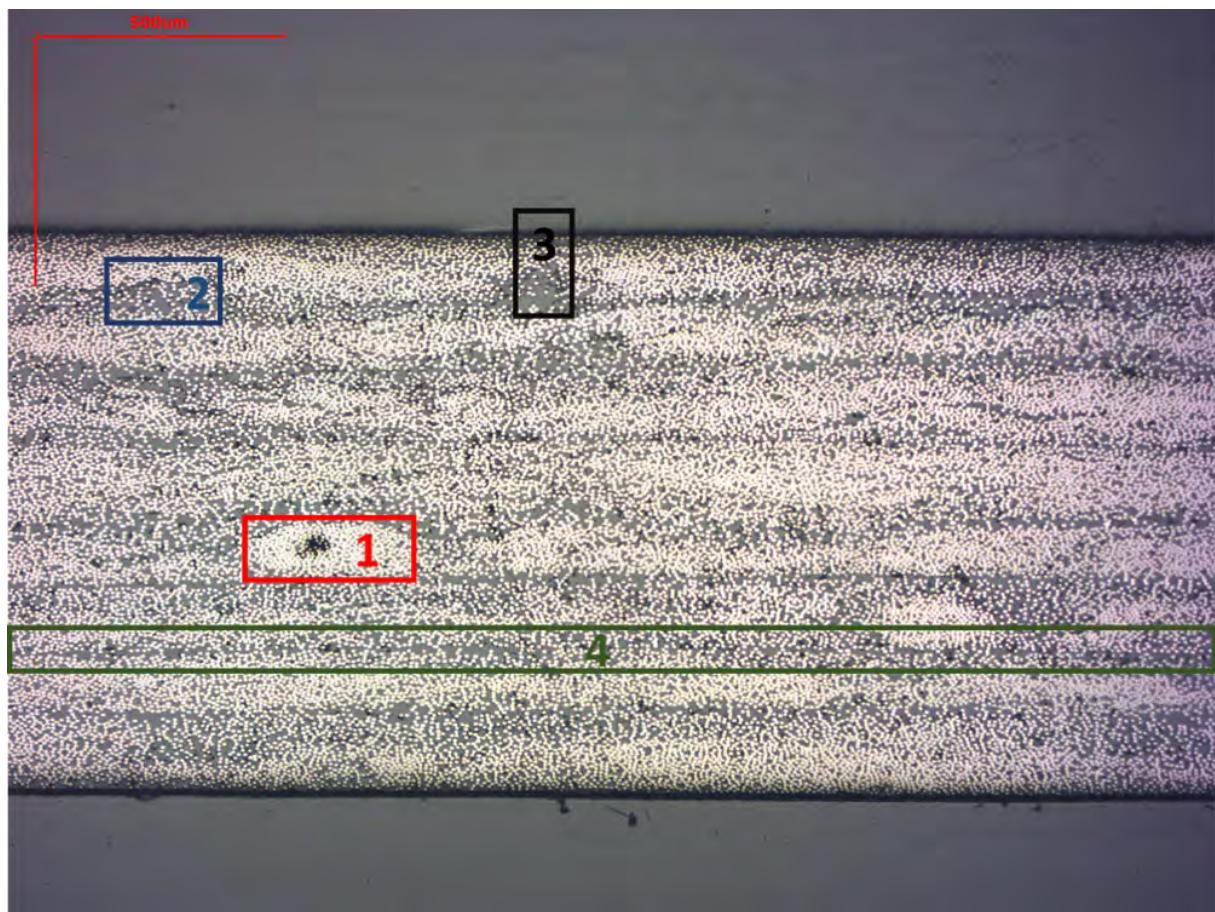


FIGURE 4.25 – Micrographie optique d'un stratifié composite

## 4.2 Apport de la tomographie X pour la construction de modèles numériques représentatifs

La microtomographie à rayons X, technique développée à la base pour l'imagerie médicale, permet une imagerie non destructive de la microstructure interne de matériaux, avec une résolution spatiale pouvant se rapprocher de celle de la microscopie optique. Cette technique prend de plus en plus d'importance parmi les techniques de contrôle non destructif pour les applications dans lesquelles la nature tridimensionnelle (3D) du phénomène est importante, ou lorsque l'évolution des caractéristiques critiques présente un intérêt, que ce soit en cours de fabrication ou sous conditions de service. Dans le domaine des composites, l'hétérogénéité et l'architecture sont des attributs importants [Desplentere *et al.*, 2005]. Ils nécessitent souvent une évaluation 3D pour la compréhension de la formation et l'évolution des défauts ce qui est essentiel à l'intégrité structurelle du composite [Schilling *et al.*, 2005]. Il est possible d'obtenir des informations détaillées sur toutes les échelles d'un composite, de l'ensemble du stratifié, du pli jusqu'au niveau de la fibre [Requena *et al.*, 2009]. La tomographie à rayons X repose sur la reconstruction informatique d'un volume à partir de radiographies (projections) acquises sous différents angles d'illumination, tandis que le contraste d'image repose sur des différences d'atténuation des trajectoires de rayons X à travers l'objet étudié. Récemment, les derniers progrès en instrumentation ont permis à cette technique de se démocratiser. La technologie micro-CT voire nano-CT a connu un progrès considérable au cours de la dernière décennie. Le récent développement de la microscopie à rayons X 3D (XRM) apporte un saut technologique encore plus élevé et rend par exemple possible une imagerie à des résolutions proche de celles obtenues au synchrotron. Bien que l'utilisation de cette technique ait fortement augmenté au cours de la dernière décennie, en particulier en laboratoire, des difficultés subsistent lorsque l'on souhaite l'appliquer à l'étude des composites à base de fibres de carbone. En effet, les images de composites peuvent souffrir d'un contraste de phase médiocre et de longues durées d'acquisition. Le but recherché à travers l'analyse par tomographie à rayon X dans cette étude est de caractériser et générer une microstructure d'un échantillon. Dans ce contexte, le type d'informations recherchées (contraste, résolution spatiale, champ de vue...) requièrent de s'intéresser à des machines « haut de gamme » où tous les développements, physiques et technologiques sont au meilleur niveau.

### 4.2.0.1 Dispositifs

Un micro-tomographe à rayons-X peut être décomposé en trois ensembles :

1. Un dispositif de génération de rayons-X qui peut être de deux types :
  - (a) Un tube microfoyer à rayons-X (pour certaines sources, la taille du spot est inférieure au micron. On parle alors de sources nanofoyer). Les sources microfoyers produisent un faisceau conique, non cohérent et polychromatique. On parle alors d'imagerie par faisceau conique (cone beam). Ce type de source est au cœur de pratiquement tous les micro-tomographes de laboratoire.
  - (b) Une source de rayonnement synchrotron. Les sources synchrotrons génèrent un faisceau parallèle, cohérent, quasi monochromatique et plus énergétique, ce qui permet d'obtenir des images de meilleure résolution. De plus, la cohérence du

faisceau permet d'utiliser le micro-tomographe dans d'autres modes de fonctionnement que le mode de contraste d'atténuation, tel que les modes de contraste de phase et holotomographique. Les sources synchrotrons sont peu répandues et leur accès plus délicat.

2. Une chambre de test
3. Un dispositif de détection

Dans le cadre de ce travail, nous avons eu recours à des tomographes de laboratoire. Comme indiqué, en principe, les matériaux composites à base de fibres de carbone et de matrice organique sont difficiles à caractériser en tomographie X. L'un des paramètres les plus importants pour la détection des caractéristiques est le contraste entre les différents constituants de la région d'intérêt, dans ce cas particulier entre matrice et fibres (et défauts). Les matériaux à faible numéro atomique présentent une atténuation faible des rayons X. Cela constitue un avantage, car les rayons X peuvent être transmis dans des échantillons composites volumineux, mais conduisent également à un faible contraste entre fibres et matrice (car le numéro atomique Z est très proche entre les fibres et la matrice organique). Cela limite également la détectabilité des fissures étroites, même à haute résolution spatiale. Plus de détails sont donnés dans l'article suivant [Garcea *et al.*, 2018]

Les paramètres suivant peuvent aussi impacter le contraste :

1. L'utilisation d'une tension (kV) trop grande.
2. Une grande épaisseur à analyser.
3. Un champ radiographique de grande taille.

Différentes technologies peuvent être envisagées pour l'analyse visée, que ce soit la micro-tomographie (l'UltraTom RX Solutions de MATEIS) ou la microscopie à rayons X (Le Zeiss Versa de PLACAMAT). Pour résumer, dans un micro-CT, le grossissement et donc la résolution finale de l'image dépendent de la distance entre l'axe de rotation de l'objet et la source. Plus l'objet est grand, moins la résolution sera bonne. La microscopie à Rayons X (XRM) relaxe cette contrainte en transformant les rayons X en photons visibles (scintillateur) qui sont ensuite « manipulés » par un système optique. Cette solution permet d'insérer une chambre pour l'analyse in-situ, sans perte de résolution.

#### 4.2.0.2 Paramètres impactant la qualité des résultats

##### a. La source

Certains microscopes à rayon X sont capables de travailler à plusieurs énergies. L'utilisation de tomographe possédant deux ou plusieurs tubes à rayons X (produisant des rayons X à différentes longueurs d'onde), permet de changer de tube en fonction de l'application visée ou de les utiliser simultanément (dans ce cas, nécessite un traitement numérique). L'utilisation d'une source monochromatique à faible énergie s'avère indispensable pour l'étude visée. Toutefois, une source polychromatique peut être utilisée dans le cas où l'appareil est muni d'un monochromateur. C'est un instrument permettant, à partir d'un faisceau incident polychromatique, de sélectionner une radiation de longueur d'onde particulière. Pour cela, le faisceau incident est d'abord diffracté et un miroir permet de focaliser la radiation désirée sur une fente à travers laquelle la lumière est émise. La monochromatique permet d'éviter des artefacts dans la reconstruction tomographique, mais également de faire un travail plus fin. La valeur de l'énergie doit être adaptée à notre

matériau pour optimiser le rapport signal sur bruit. Il est possible de révéler un élément atomique spécifique en sélectionnant une énergie proche d'un seuil d'absorption lié à une excitation des atomes de cet élément. De faibles énergies sont nécessaires pour améliorer le contraste entre matrice et fibres. Typiquement, une énergie de 40 kV pour une puissance de 3W s'avèrent concluants. Enfin, la technique de contraste de phase s'avère indispensable pour obtenir un bon contraste.

### **b. Le détecteur**

Le détecteur est un des composants principaux qui conditionnent la résolution finale de l'image 3D. Après leur passage dans l'échantillon, les rayons X sont détectés par le système de détection. Dans le cas d'un faisceau de rayons X parallèles, l'image n'est pas agrandie. Autrement dit, la résolution spatiale est directement déterminée par la résolution du détecteur. Le principe des détecteurs bidimensionnels haute résolution consiste à convertir des rayons X en lumière visible par un matériau luminescent. L'image ainsi formée est agrandie et projetée par une optique sur une caméra CCD. En général, la caméra CCD doit procurer simultanément une bonne dynamique, un bruit faible et un temps de lecture le plus court possible. Si l'on considère que nos fibres font 7 microns de diamètre, 10 pixels par fibres semblent suffisants pour effectuer une étude quantitative, soit une résolution de  $0.7\mu\text{m}/\text{voxel}$ . Ceci correspond à la configuration minimal requise, on peut descendre jusqu'à  $0.3\mu\text{m}/\text{voxel}$  sur certains appareils. Le temps d'acquisition (scan time) est un paramètre important. Plus il est important, plus le contraste et la résolution sont améliorés (16h de temps de scan pour certaines caractérisations).

### **c. Correction du bruit et des artefacts**

La microtomographie à rayons-X n'est pas une technologie parfaite. La qualité des images peut-être affectée par du bruit et des artefacts qui, sans correction, rendent le résultat final inexploitable ou de mauvaise qualité. Il est nécessaire de disposer de techniques de correction des artefacts adéquates (bruits d'acquisition, artefacts de reconstruction, artefacts dus à un désalignement géométrique, durcissement du faisceau etc...). Chez RX Solutions, par exemple, le détecteur est très légèrement shifté entre deux radios afin de limiter le ring artifact.

#### **4.2.1 Résultats expérimentaux**

Plusieurs essais ont été réalisés avec différents appareils. Les paramètres discriminants pour choisir l'appareil le plus adéquat sont la résolution spatiale et le contraste obtenu. Seuls les résultats répondant au mieux à ces deux critères sont présentés. Les données brutes se présentent sous la forme de séquences images. La Figure 4.26 montre le premier slice de deux acquisitions à deux résolutions différentes ( $0.343$  et  $1.2\mu\text{m}/\text{voxel}$ ) effectuées à l'aide d'un appareil ZEISS Versa 520. Pour l'essai à  $0.343\mu\text{m}/\text{voxel}$ , l'énergie et la puissance utilisées sont respectivement de 40 kV et 3W pour un temps de scan de 16,2 heures. L'essai à  $1.2\mu\text{m}/\text{voxel}$  a quant à lui été réalisé avec les mêmes paramètres et un temps de scan de 3.4 heures. Le matériau analysé est issu d'un pré-imprégné à matrice PEKK.

Les Figures 4.27 et 4.28 montrent des tranches 2D reconstruites après traitement d'image. Chacun des quadrants représente une tranche virtuelle orthogonale différente. Les lignes

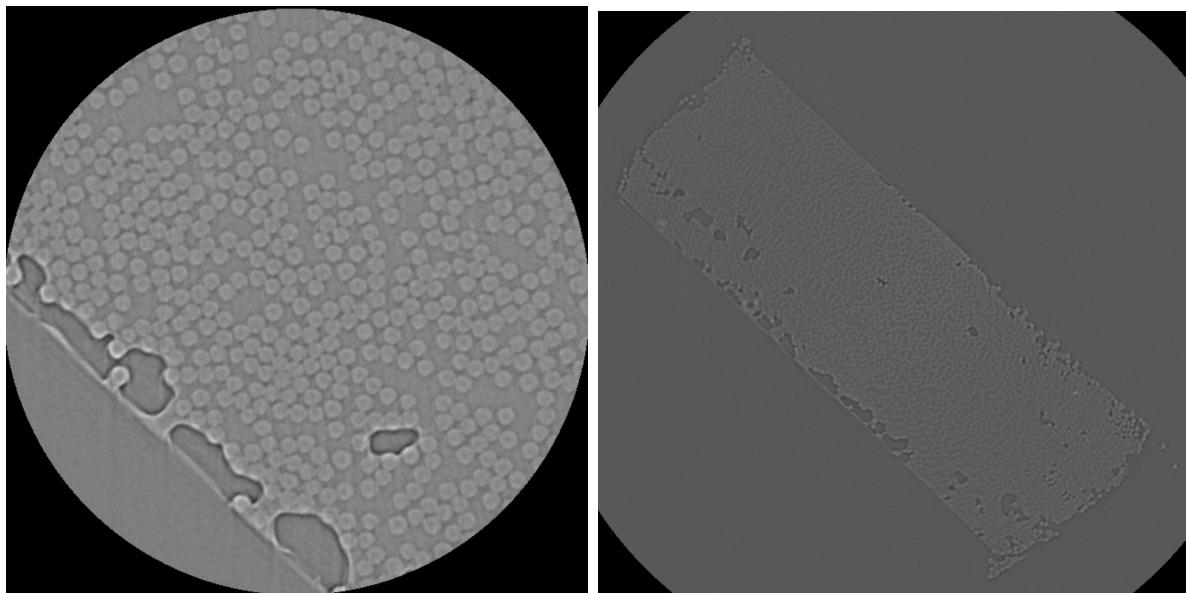


FIGURE 4.26 – Tomographie à rayon X d'un échantillon composite à matrice PEKK

colorées correspondent à des tranches de même bordure. On distingue assez bien les fibres de carbone de la matrice ainsi que les porosités.

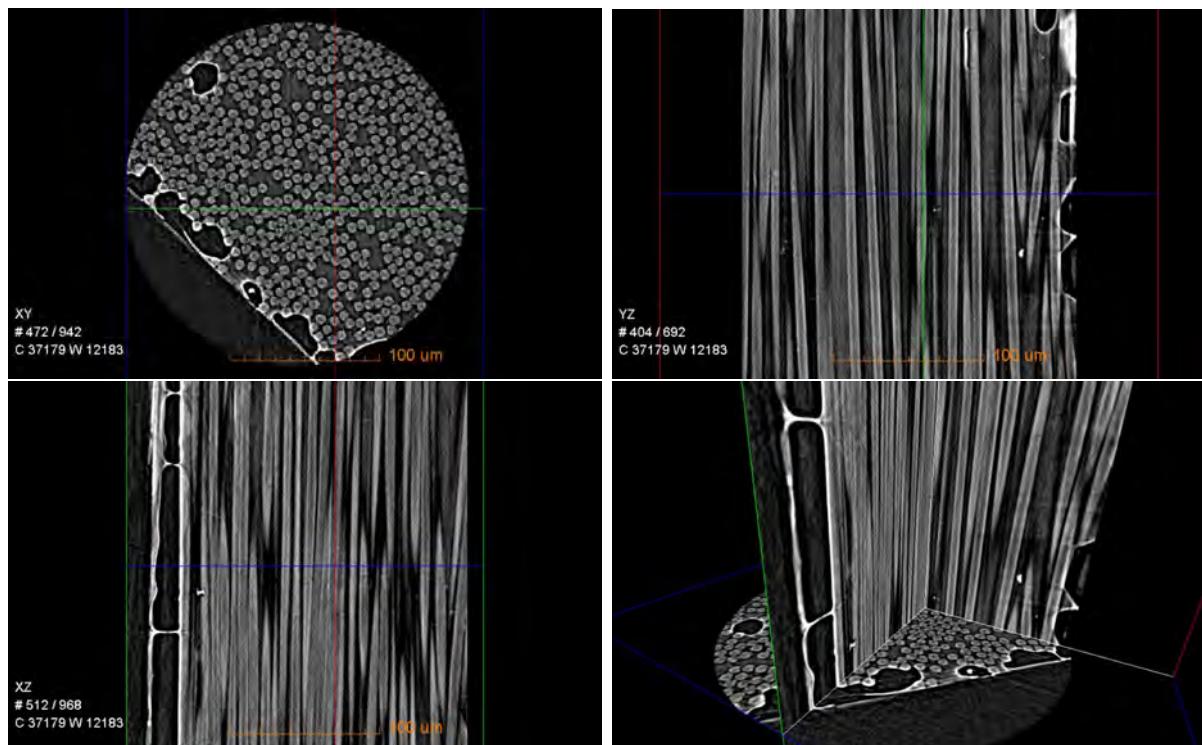


FIGURE 4.27 – Tranche 2D reconstruite, suivant plusieurs plans, d'un composite à matrice PEKK pour une résolution de  $0.343 \mu/\text{voxel}$

La Figure 4.29 montre la reconstruction 3D des deux échantillons précédents.

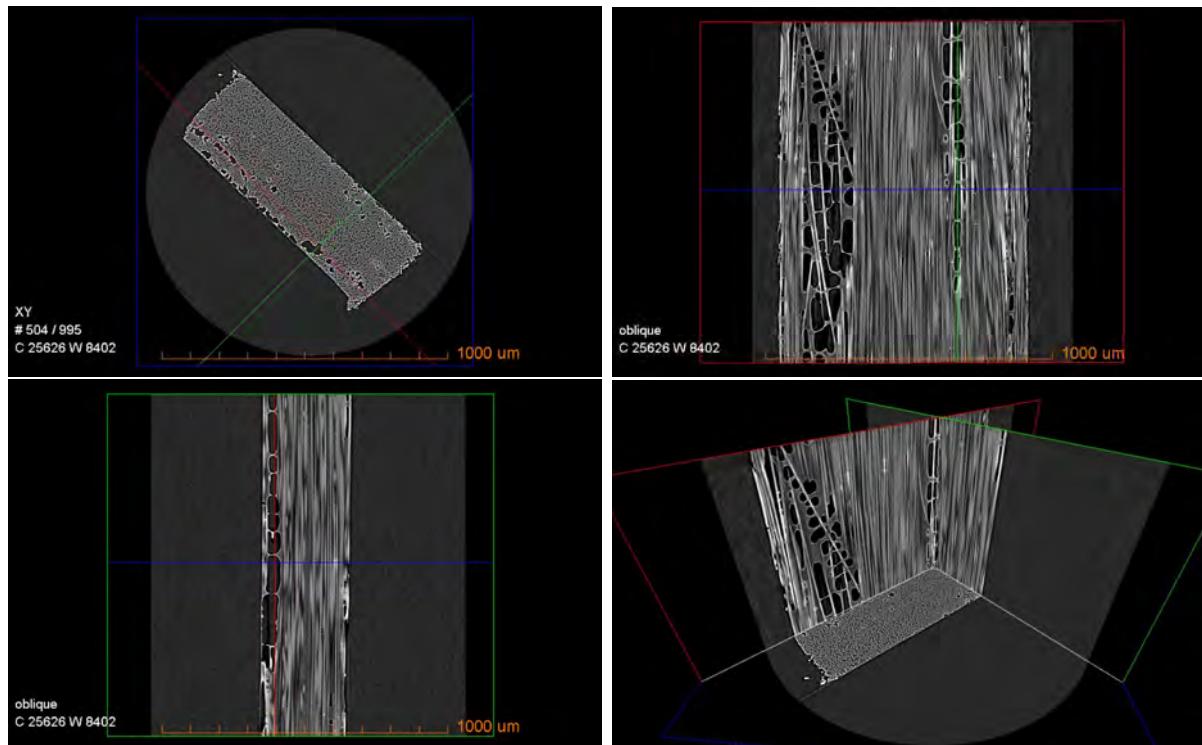


FIGURE 4.28 – Tranche 2D reconstruite d'un composite à matrice PEKK pour une résolution de  $1.2 \mu\text{}/\text{voxel}$

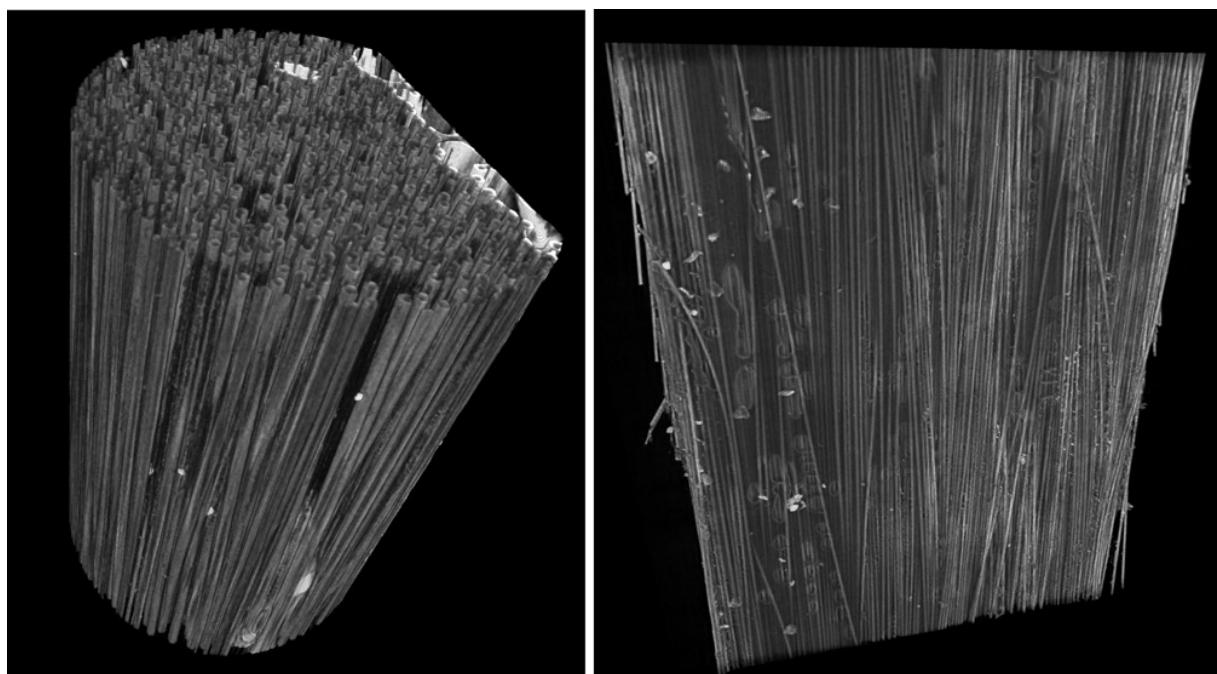


FIGURE 4.29 – Reconstruction 3D d'un échantillon F/PEKK : à gauche pour une résolution de  $0.343 \mu\text{}/\text{voxel}$  et à droite une résolution de  $1.2 \mu\text{}/\text{voxel}$

## 4.2.2 Présentation de la méthode de construction 3D

Les premiers travaux utilisant l'analyse d'image dans le domaine des matériaux avaient pour but de quantifier le taux volumique d'un constituant par rapport au reste de l'échantillon. Ce procédé est, de nos jours, souvent utilisé pour caractériser morphologiquement et quantitativement les constituants d'un matériau hétérogène. Cette étude présente la procédure d'identification et de reconstruction de la microstructure d'un composite. Cette méthodologie est appliquée à l'échelle d'un pli afin de démontrer sa faisabilité mais pourra être étendue à l'échelle du pli, voir du stratifié. Pour cela, la première étape consiste à caractériser expérimentalement la microstructure. Comme évoqué précédemment, la tomographie (ou microscopie) à rayon X permet de caractériser finement l'architecture du composite. De même, il est possible de se baser sur des micrographies (optiques ou électroniques) de coupes transverses. Dans ce dernier cas, l'échantillonnage doit faire l'objet d'une attention particulière (en particulier le polissage). Dans cette partie on présentera la procédure pour générer une géométrie réelle du composite à partir de coupes transverses obtenues en microscopie ou tomographie X. L'algorithme est divisé en trois étapes :

- Traitement d'images sur *Python* à l'aide de la Toolbox *Opencv* pour récupérer les coordonnées du centre des fibres et leurs rayons.
- Reconstruction 3D des fibres à partir des coordonnées identifiées sur tout le volume.
- Création de la géométrie.

### 4.2.2.1 Algorithme de segmentation des fibres

#### a. Images Analysées

Les différentes micrographies utilisées pour cette étude sont représentées Figure 4.30. On associe à chaque image un numéro comme indiqué.

On présentera dans ce rapport les améliorations apportées à la procédure pour générer un VER à partir de coupes transverses obtenues au microscope optique. La Figure 4.31 présente les différences entre les deux versions.

L'algorithme d'extraction des contours a été développé en Python à l'aide de la librairie pyopencv2 dédiée au traitement d'image. Le principe de l'algorithme est présenté Figure 4.31. La première étape consiste à convertir l'image en niveaux de gris afin de la binariser. Ensuite les algorithmes de Canny et Hough sont utilisés afin de détecter respectivement les contours et les positions des fibres. Enfin, des algorithmes de correction sont appliqués afin d'éviter les intersections entre fibres.

#### b. Calcul du seuil d'intensité pour binariser l'image

La première étape consiste à convertir l'image brute en couleur en niveau de gris 8 bits (Figure 4.32). Cette étape permet de coder l'intensité d'un pixel qui va varier, ici, entre [0-255] (0 pour le noir et 255 pour le blanc).

L'objectif est de déterminer l'intensité en niveau de gris à partir de laquelle on pourra seuiller afin de binariser l'image. En pratique, on cherche le seuil d'intensité optimal pour convertir l'image en deux couleurs : noir et blanc. Pour cela on s'appuiera tout d'abord sur l'histogramme représentant la distribution fréquentielle de l'intensité des pixels. En effet, on constate sur la Figure 4.33c qu'on obtient deux pics :

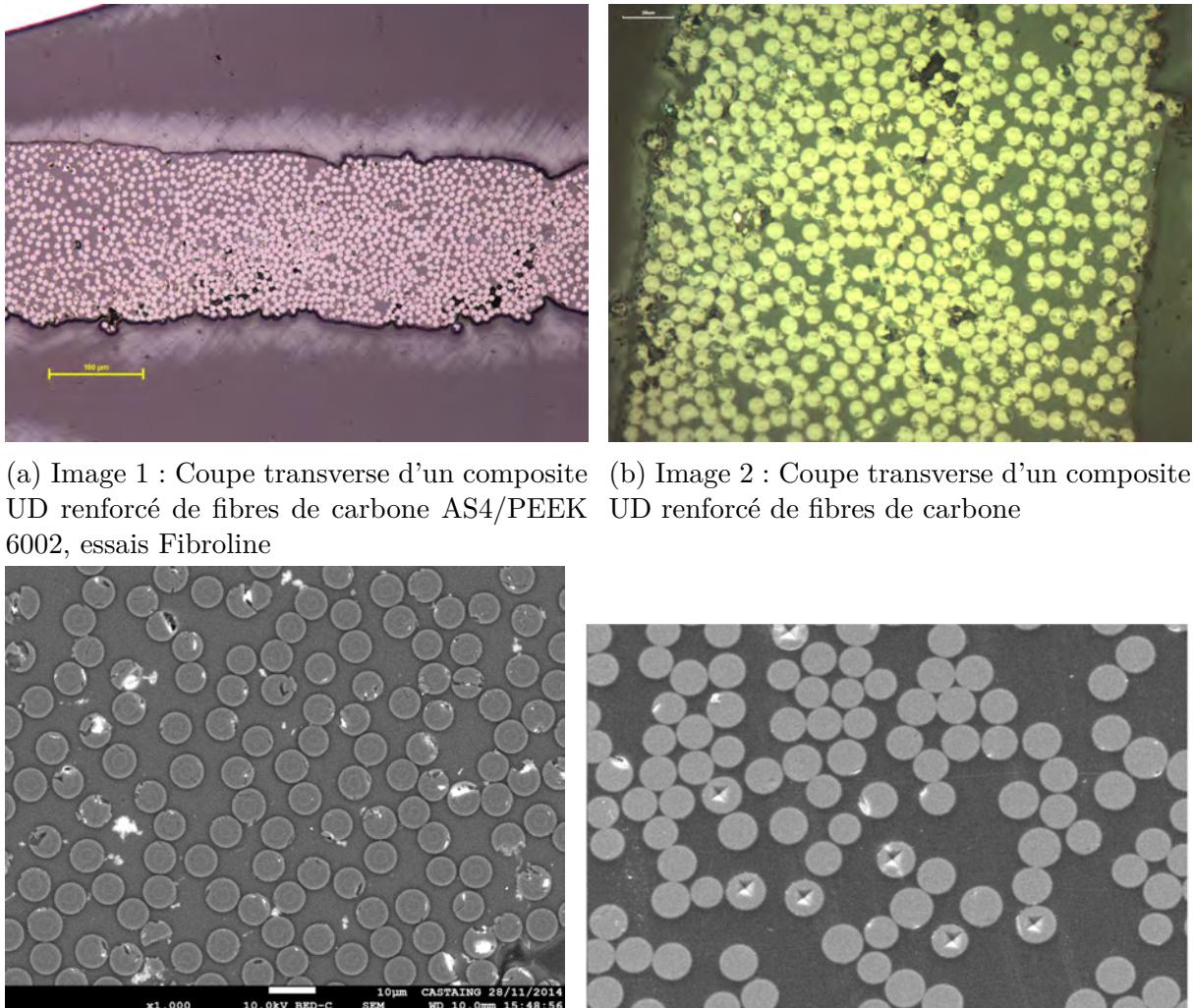


FIGURE 4.30 – Images analysées

- Le premier se situe à des intensités faibles et correspond à la partie sombre de l'image, c'est-à-dire la matrice.
- Le second pic correspond aux parties plus claires c'est-à-dire les fibres.

Ainsi le seuil d'intensité que l'on cherche à déterminer doit se situer entre les deux pics pour définir la matrice en noir et les fibres en blanc. A noter que le deuxième histogramme (Figure 4.33d), contrairement au premier, présente des pics moins réguliers et la transition entre la matrice et les fibres est moins visible. On peut donc déjà définir un critère quant au choix de l'image à analyser : l'histogramme doit présenter deux pics bien distincts et réguliers. On verra par la suite qu'on peut raffiner l'histogramme en appliquant des filtres ou en manipulant l'image.

On peut définir le seuil d'intensité en utilisant le logiciel *ImageJ*. Cette opération se fait en plaçant le seuil entre les deux pics. Mais dans le but d'automatiser la procédure et de limiter les erreurs liées au manque de précision de cette méthode, on utilisera l'algorithme

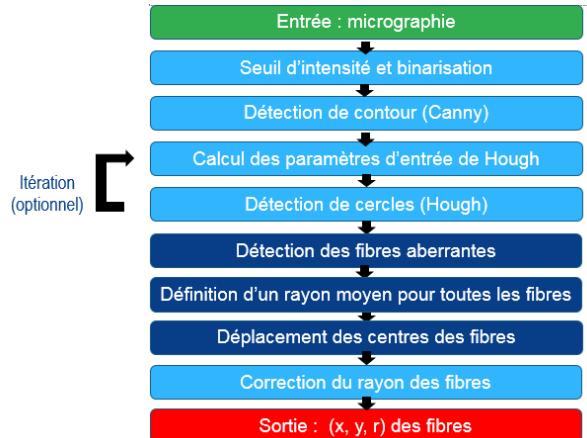
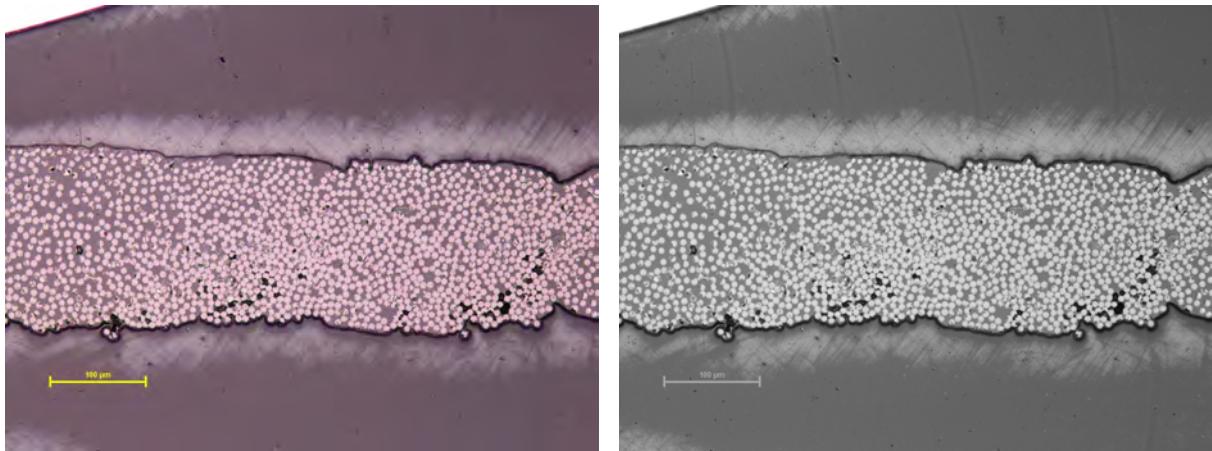


FIGURE 4.31 – Principe de la procédure d'extraction de contours



(a) Image 1 en RGB

(b) Image 1 en 8 bits

FIGURE 4.32 – Conversion de l'image 1 RGB en niveau de gris

itératif *k-means* [Ridler, 1978] dont le principe est exposé ici :

1. Sélectionner un seuil initial  $T_0$  correspondant à l'intensité moyenne de l'image.
2. Couper l'histogramme en deux parties ( $R_1$  et  $R_2$ ) en utilisant  $T_0$ .
3. Calculer l'intensité moyenne  $M_1$  et  $M_2$  des deux parties  $R_1$  et  $R_2$
4. Définir un nouveau seuil  $T_k$  :

$$T_k = \frac{M_1 + M_2}{2} \quad (4.1)$$

5. Répéter les étapes 2-4 jusqu'à ce que :

$$T_k = T_{k-1} \quad (4.2)$$

Pour que cet algorithme soit efficace, il faut délimiter la zone de l'image étudiée, comme montré sur la Figure 4.34, pour ne sélectionner que la région où l'on retrouve des fibres. En effet, la présence de régions sans fibres risque d'augmenter la proportion de pixels en dessous de  $T_k$ , ce qui peut diminuer la valeur du seuil d'intensité.

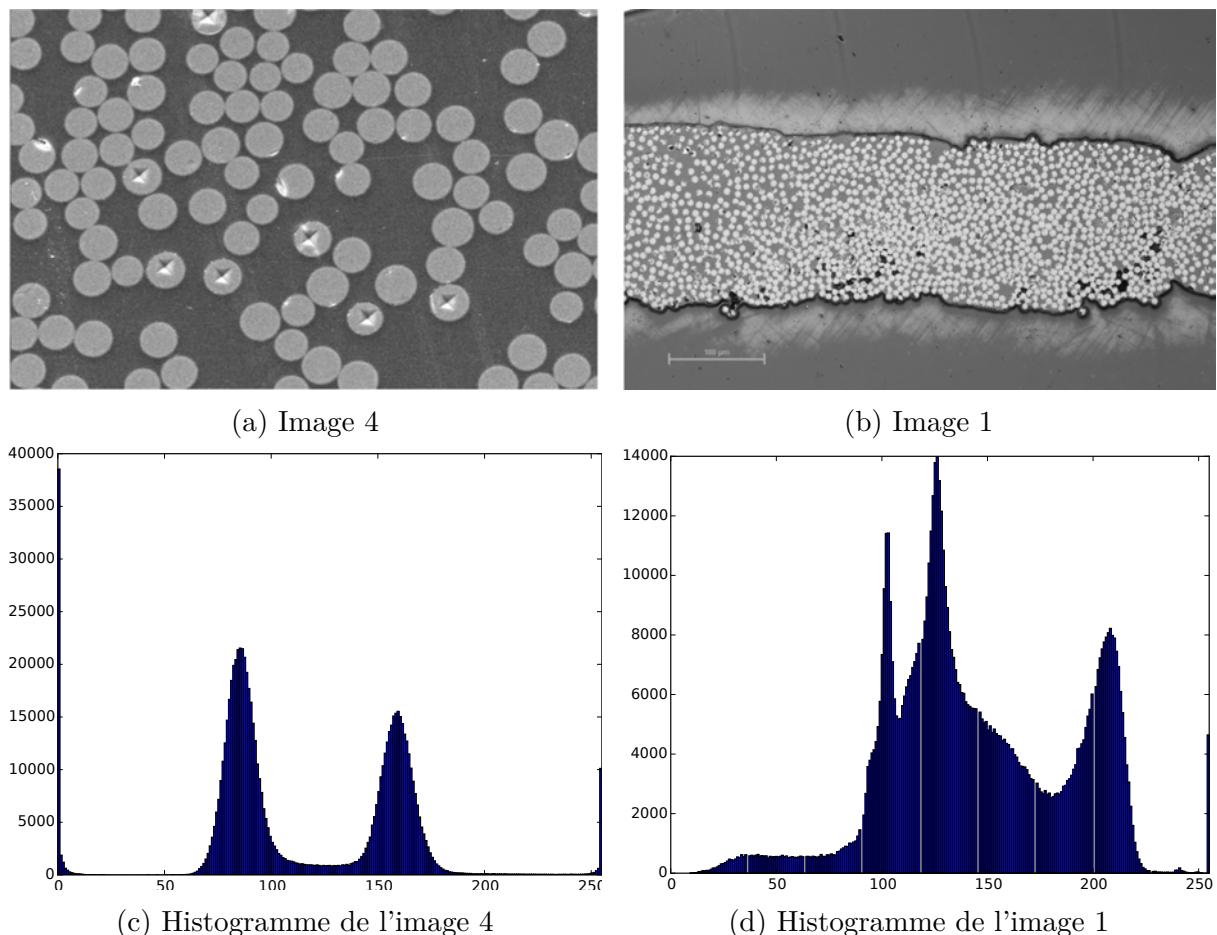


FIGURE 4.33 – Distribution fréquentielle de l'intensité des pixels de deux micrographies différentes.

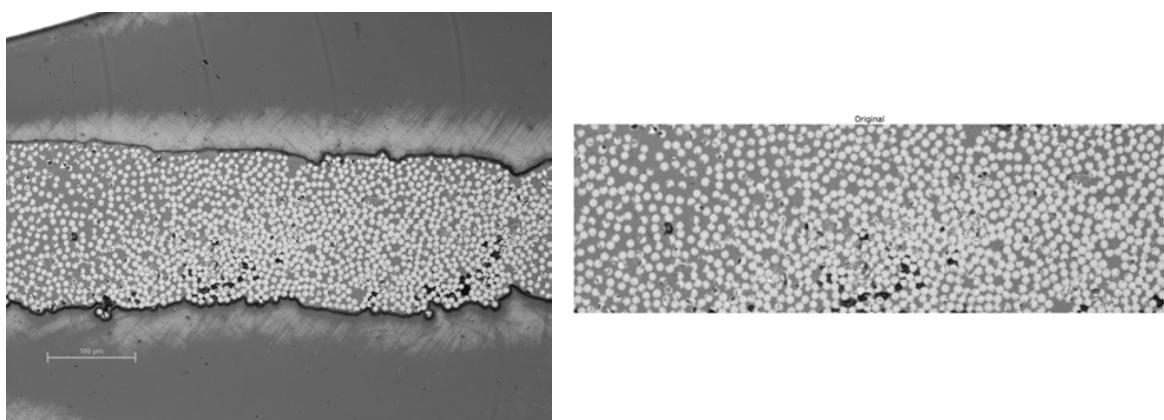
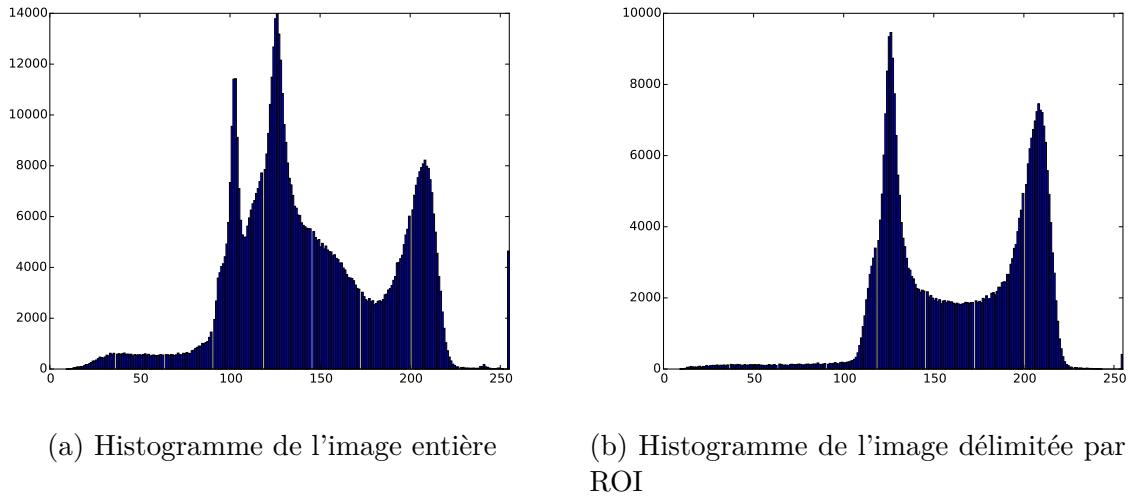


FIGURE 4.34 – Définition d'une ROI

Comme le montre la Figure 4.35, la distribution fréquentielle de l'intensité des pixels est également impactée. Avec l'algorithme *k-means*, l'image d'origine a un seuil d'intensité

de 143. En délimitant l'image on obtient un seuil d'intensité  $T_k$  de 166. La définition d'une "Region of interest" (ROI) améliore donc la qualité et la finesse de l'histogramme.



(a) Histogramme de l'image entière (b) Histogramme de l'image délimitée par une ROI

FIGURE 4.35 – Comparaison des histogrammes de l'image 1 avec et sans ROI

La dernière étape correspond à la binarisation. En effet, on a vu que le seuil d'intensité est utilisé comme critère pour déterminer si un pixel est noir ou blanc. L'application de ce seuil nous donne une image binarisée. L'influence de ce seuil sur la binarisation est mis en évidence sur la Figure 4.36.

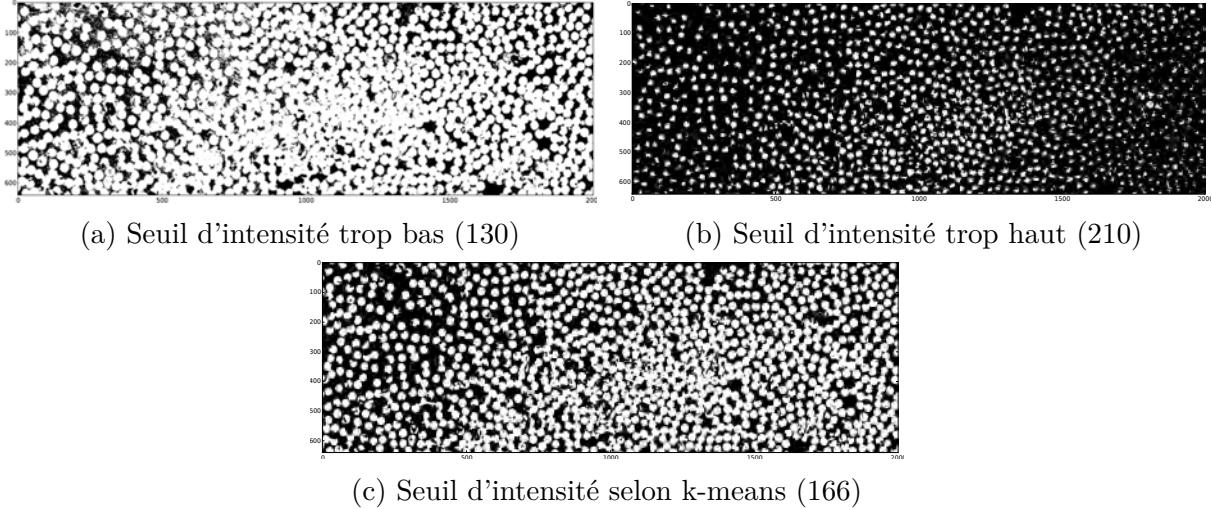
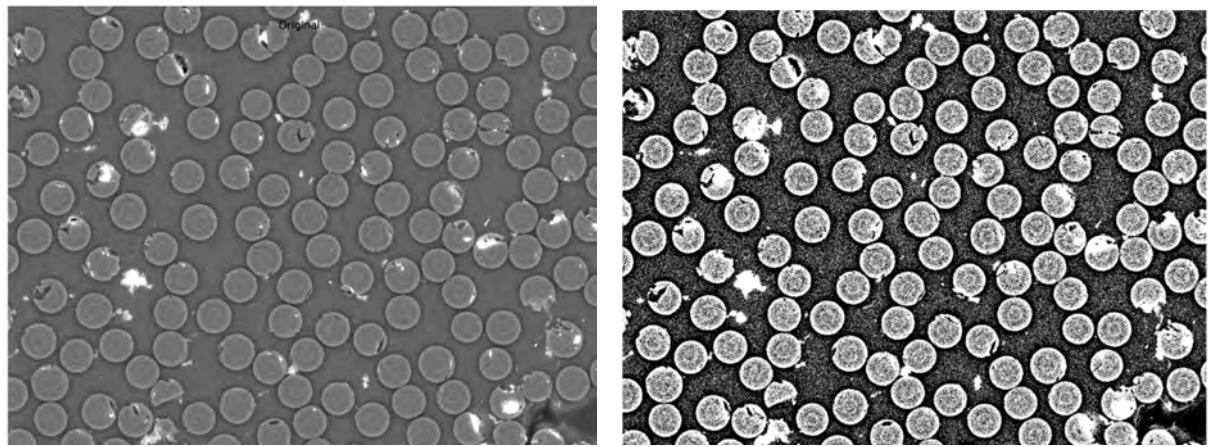


FIGURE 4.36 – Influence du seuil d'intensité sur la binarisation de l'image 1

Un autre paramètre qui peut influer sur la binarisation de l'image est le contraste. En effet, si la différence d'intensité en niveau de gris entre la matrice et la fibre est trop faible, la définition du seuil par la méthode *k-means* ne donne pas de bons résultats. Comme on peut le voir sur la Figure 4.37, la matrice contient des pixels blancs et les fibres des pixels noirs. Ces défauts sur l'image complexifient, voire peuvent rendre impossible, la détection

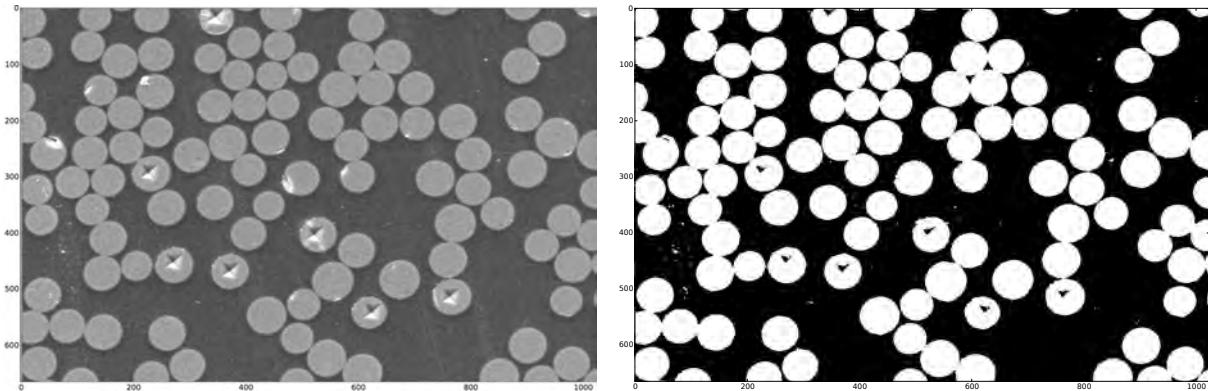
des contours que nous allons voir par la suite. Un exemple de binarisation réussie est donné Figure 4.38<sup>1</sup>.



(a) Image avec un contraste d'intensité trop faible entre les fibres et la matrice

(b) Binarisation de l'image

FIGURE 4.37 – Influence du contraste sur la binarisation de l'image 3



(a) Image avec un bon contraste d'intensité entre les fibres et la matrice

(b) Binarisation de l'image

FIGURE 4.38 – Influence du contraste sur la binarisation de l'image 4

### c. Détection de contour

L'objectif de la détection de contour est de réduire de manière significative la quantité de données à traiter. Ainsi on élimine les informations qu'on peut juger moins pertinentes, tout en préservant les propriétés structurelles importantes de l'image, notamment les fibres de carbone. Un contour peut être défini comme étant une zone correspondant à un changement brutal de l'intensité lumineuse d'un pixel à un autre. Ainsi, la dérivée

1. <http://www.espci.fr/usr/chateau/COURS/Composites/microstructure/microstructure.html>

première au niveau d'un pixel est définie par la différence entre les valeurs des deux pixels voisins.

La détection de contour a été effectuée en utilisant l'algorithme de Canny [Canny, 1986]. Les principales étapes sont les suivantes :

- La première étape consiste à réduire le bruit de l'image en effectuant un lissage d'image. Ceci permet d'éliminer les pixels isolés qui pourraient induire de fortes réponses lors du calcul du gradient, conduisant ainsi à de faux contours.
- L'étape suivante est de calculer le gradient de l'image donnant l'intensité des contours.
- Le gradient obtenu précédemment fournit une intensité en chaque point de l'image. Une forte intensité laisse présager la présence d'un contour mais elle n'est pas suffisante pour décider si un point correspond à un contour ou non. En effet, seuls les extrema locaux (là où la dérivée s'annule) sont considérés comme des contours. On supprime donc tous les pixels qui ne se situent pas dans un maximum local.
- Suite à la suppression des valeurs non-maximales, nous obtenons nos contours potentiels. Cependant une partie de ces contours peut être issue du bruit restant. Une manière d'éliminer ces bruits est d'utiliser un double seuillage (seuil bas  $T_1$  et haut  $T_2$ ) à hystérésis. Les critères pour décider si un pixel est un contour sont les suivants :
  - Tous les pixels supérieurs au seuil haut sont des contours.
  - Tous les pixels inférieurs au seuil bas défini sont supprimés.
  - Les pixels situés entre ces deux valeurs sont considérés comme des contours s'ils sont connectés à un contour.

Il semble a priori difficile d'estimer les valeurs des deux seuils d'hystérésis. En effet, ces deux paramètres dépendent du contraste de l'image et il n'existe pas actuellement de méthode générique pour déterminer des seuils produisant des résultats satisfaisants sur tous les types d'image. Ainsi, il est nécessaire d'identifier les deux seuils pour chaque image. Cela peut être fait en modifiant les valeurs des seuils de façon itérative jusqu'à obtenir un résultat satisfaisant.

Les tests effectués ont montré que plus  $T_2$  est grand, plus le bruit a tendance à diminuer (Figure 4.39a, Figure 4.39b, Figure 4.39c). Comme expliqué précédemment, ces valeurs ne sont valables que pour cette image, d'autres tests effectués sur des images au contraste et à la luminosité différents ont montré que le bruit diminuait effectivement lorsque  $T_2$  augmente mais jusqu'à une certaine valeur à partir de laquelle on constate une perte d'informations importante.

On obtient d'assez bon résultats pour  $200 < T_2 < 250$ . En effet, pour une valeur de  $T_2 = 200$  on constate que les contours des cercles ne sont pas continus (Figure 4.39d). Un bon compromis est trouvé pour  $T_1 = 100$  et  $T_2 = 250$  (Figure 4.39e). On considère qu'une détection de contour est satisfaisante si l'on obtient une faible amplitude de bruit avec une détection de tous les périmètres des cercles.

#### d. Détection de cercle de Hough

L'objectif de la détection de cercles est d'identifier les coordonnées des différents cercles à partir d'images traitées par un filtre de détection de contour comme celui de Canny. La transformée de Hough [Hough, 1962] est à la base une technique de reconnaissance de formes. Elle a été généralisée à la détection de cercles par Kimme [Kimme *et al.*, 1975].

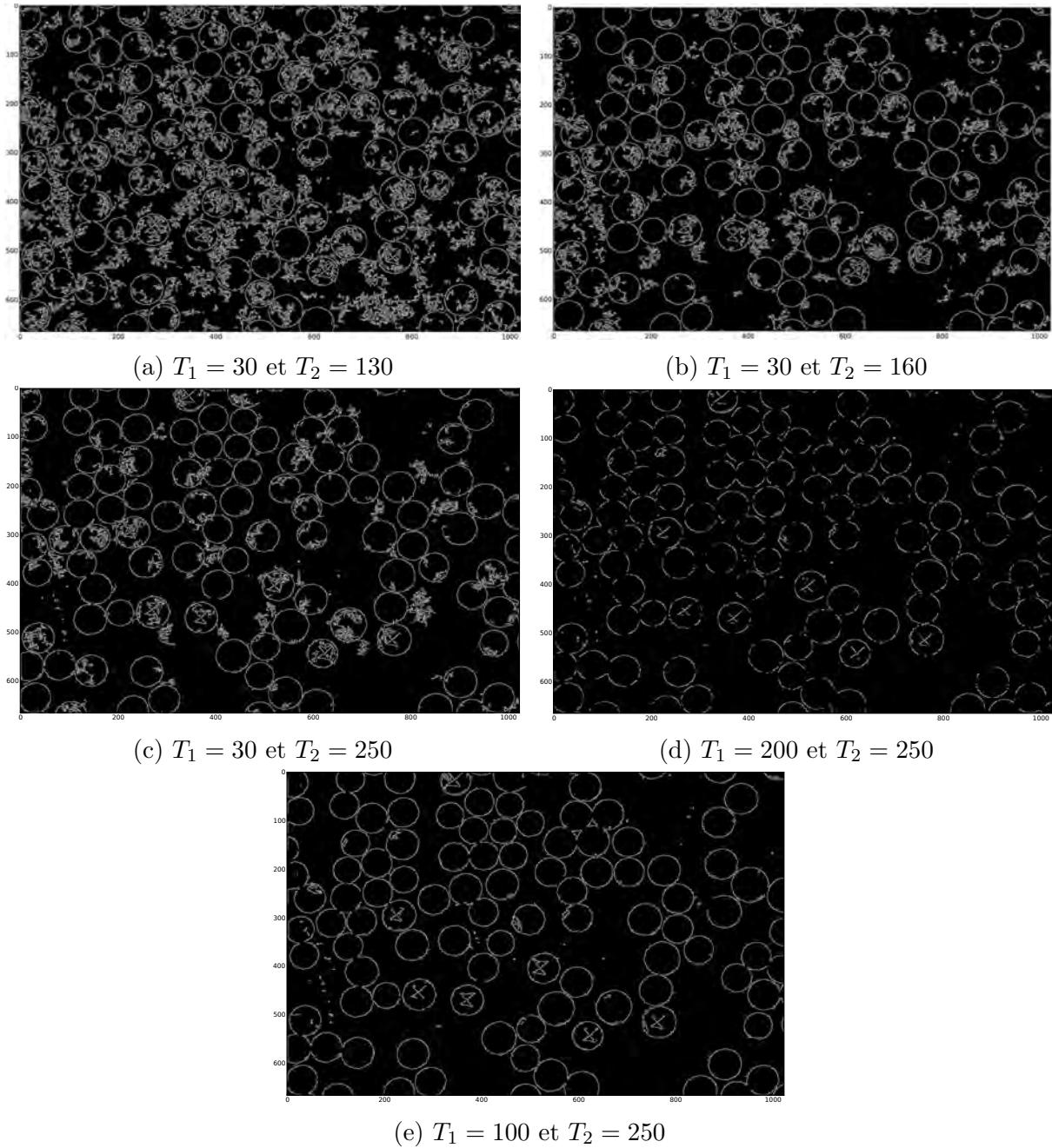


FIGURE 4.39 – Influence des paramètres de Canny sur la détection de contour de l'image 4

La paramétrisation d'un cercle de centre  $(a, b)$  et de rayon  $R$  peut être donnée par l'équation(4.3).

$$\begin{cases} x = a + R \cos(\theta) \\ y = b + R \cos(\theta) \end{cases} \quad (4.3)$$

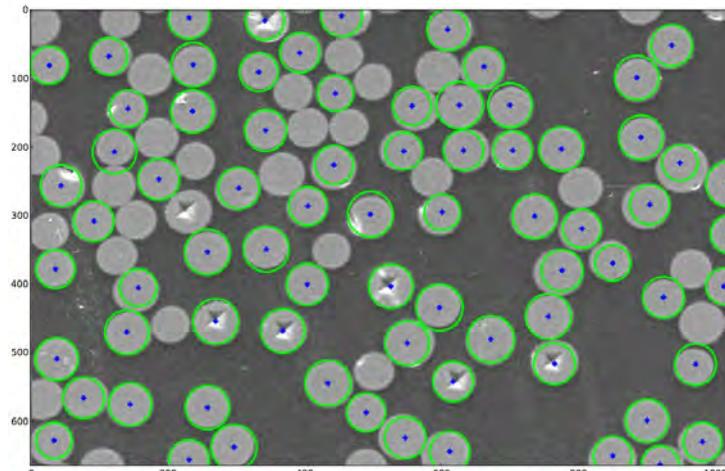
Où  $\theta$  prend les valeurs comprises entre 0 et 360 ° et  $(x, y)$  sont les coordonnées du périmètre du cercle. Les paramètres d'entrée de l'algorithme sont présentés dans le Tableau 4.1.

Paramètres	Description	Valeurs
$dp$	Ratio de résolution	1
$MinDist$	Distance minimum entre les centres des fibres détectés, avec $Radius$ le rayon moyen des fibres	$1.7 * Radius$
$P_1$	Seuil supérieur pour l'algorithme de Canny	1
$P_2$	Seuil pour la détection des centres	10
$MinRadius$	Rayon minimum des fibres	$0.8 * Radius$
$MaxRadius$	Rayon maximum des fibres	$1.3 * Radius$

TABLEAU 4.1 – Paramètres de l'algorithme de détection de cercles de Hough

Les cercles s'intersectent car le paramètre  $MinDist$  est unique pour tous les cercles. En effet, lorsqu'une fibre est entourée d'autres fibres (de rayons différents), elle aura tendance à intersecter la fibre ayant le plus grand rayon. La distance entre chaque cercle étant variable, la définition d'une distance minimale unique (pour tous les cercles) engendre des intersections.

Si on augmente trop la valeur de  $MinDist$  (à travers le coefficient 1.7) beaucoup de fibres ne seront pas détectées du fait que la distance entre deux fibres de rayon  $MinRadius$  est inférieure au critère de détection (Figure 4.40)


 FIGURE 4.40 – Détection de cercle avec  $MinDist = 2 * Radius$  pour l'image 4

Les résultats de la détection de cercles sont présentés sur la Figure 4.41. On constate, notamment sur la Figure 4.41b la présence de fibre inexistante dans l'image de base. On pourra développer un algorithme pour calculer l'intensité moyenne de chaque cercle détecté pour le comparer au seuil  $k$ -means et ainsi supprimer les fibres aberrantes.

#### e. Détection du rayon moyen des fibres

Les paramètres de Hough sont déterminés de manière empirique. De plus, l'algorithme exige de connaître le rayon moyen des cercles, ce qui constitue une de ses principales limites. Il faut donc le combiner à un autre algorithme de calcul du rayon moyen.

La méthode utilisée consiste à balayer l'image ligne par ligne, colonne par colonne dans le but de compter le nombre de pixels blancs (sur l'image binaire) et donc la longueur des

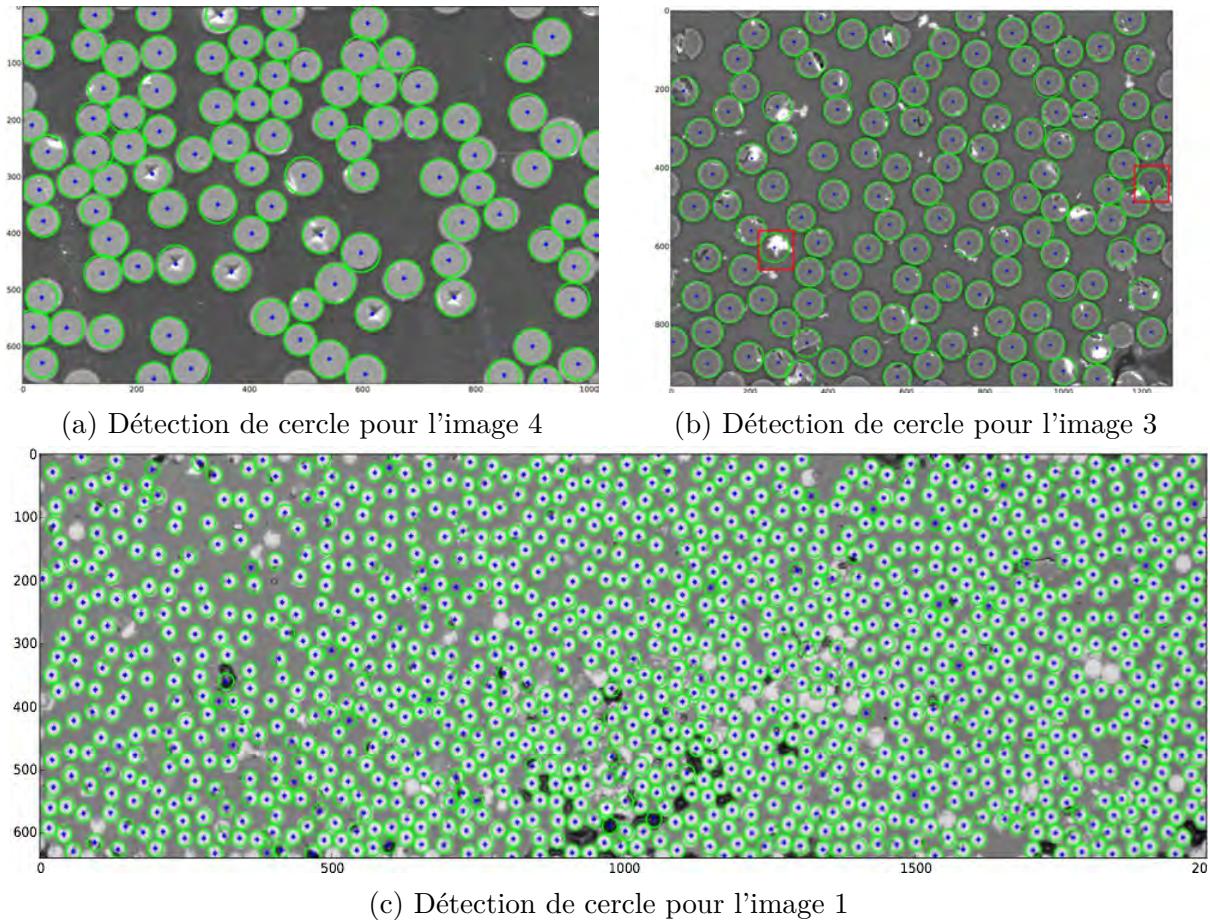


FIGURE 4.41 – Résultats de la détection de cercles avec l'algorithme de Hough

chaînes formées.

1. Teste les pixels suivant une ligne ou une colonne pour connaître leur couleur
2. Crée une chaîne de pixels
  - (a) Si blanc, la longueur de la chaîne augmente de 1
  - (b) Si noir, on repart à l'étape 2.

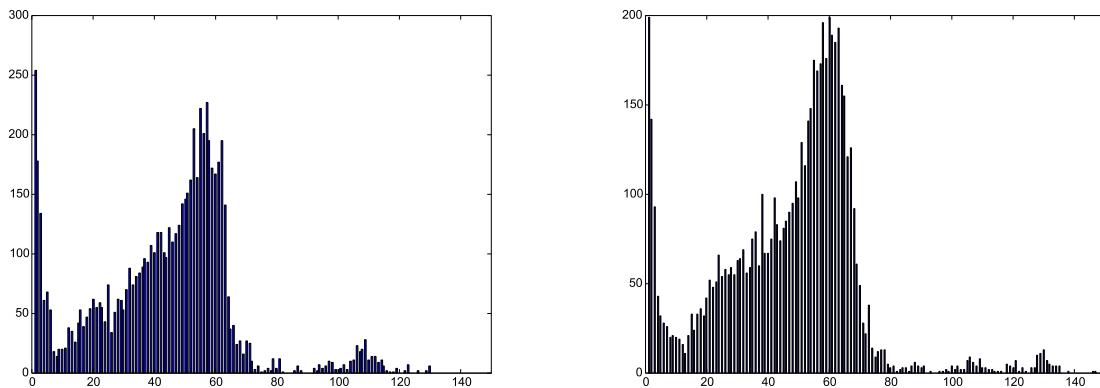
On obtient ainsi les longueurs des chaînes de pixels blancs en fonction du nombre de chaînes (Figure 4.42).

L'histogramme obtenu présente trois pics. Le premier correspond aux chaînes de pixels de petites tailles provenant du bruit restant. Le second correspond au diamètre moyen des fibres. Enfin le dernier correspond aux chaînes appartenant à deux fibres en contact (diamètre de deux fibres).

#### f. Taux volumique de fibre

Le taux volumique de fibre peut être déterminé par deux méthodes.

La première utilise l'intensité des pixels. On calcule le rapport du nombre de pixels blancs sur le nombre total de pixels (équation(4.4)).



(a) Détection de rayon moyen ligne par ligne (b) Détection de rayon moyen colonne par colonne  $R = 30$

FIGURE 4.42 – Résultats de la détection de cercles avec l'algorithme de Hough

$$V_f = \frac{\text{Nombre de pixels blancs}}{\text{Nombre total de pixels}} \quad (4.4)$$

La seconde utilise les cercles détectés grâce à l'algorithme de Hough. Elle consiste à calculer le rapport entre les aires des cercles et l'aire totale (équation(4.5)).

$$V_f = \frac{\sum \pi r_i^2}{A_{totale}} \quad (4.5)$$

Le taux volumique obtenu en utilisant la première méthode est souvent surestimé. En effet, malgré les lissages effectués, il reste toujours du bruit sur l'image binarisée, ce qui a pour conséquence d'augmenter le nombre de pixels blancs dans l'image. La seconde méthode peut s'avérer plus précise dans le cas où toutes les fibres ont été détectées. Si l'on applique les deux méthodes à l'image représentée Figure 4.41-a, on constate tout de même une assez bonne corrélation entre les deux méthodes (Tableau 4.2).

La méthode à privilégier dans un premier temps est la méthode par calcul d'aire. Il faudra cependant corrélérer ces deux méthodes par une mesure expérimentale par dissolution à l'acide.

	Taux volumique de fibre
Méthode par intensité	44.1%
Méthode par Aire	42.3%

TABLEAU 4.2 – Comparaison du taux volumique de fibres calculé par deux méthodes

#### 4.2.2.2 Algorithmes de correction et résultats

Différents algorithmes de correction ont été implémentés afin d'augmenter la robustesse de la procédure et la précision des résultats obtenus. Leurs principes de fonctionnement et validation sont présentés dans l'Annexe C.2. Les résultats des détections sont présentés

Figure 4.43. Le protocole développé permet de détecter la position de la quasi-totalité des fibres tout en supprimant les fibres aberrantes. Les algorithmes de corrections permettent d'automatiser la génération de la géométrie du VER tout en limitant l'impact sur le taux volumique et le rayon moyen des fibres. De plus, ce protocole a été testé sur des micrographies ayant des propriétés différentes (résolution, contraste, défauts, etc...) ce qui confirme la robustesse de l'algorithme.

#### **4.2.2.3 Reconstruction 3D**

La méthodologie présentée précédemment peut facilement être mise-en-œuvre sur une multitude de slices dans le cas de données obtenues par tomographie X. Les positions des fibres sont identifiées sur toute l'épaisseur de l'échantillon caractérisé. La Figure 4.44 présente l'algorithme de segmentation appliqué sur une slice de tomographie.

Ensuite, afin de pouvoir identifier l'évolution d'une fibre, on impose la condition suivante : On identifie une fibre sur la totalité de l'épaisseur en cherchant le cercle le plus proche entre l'image  $n$  et  $n+1$ . On obtient ainsi un nuage de points décrivant la position de la fibre suivant l'épaisseur (en connaissant la distance séparant deux slices) comme présenté en Figure 4.45.

Afin d'obtenir un trajectoire réaliste sans changement brutal de direction pouvant être due aux erreurs de l'algorithme de segmentation, on identifie la spline passant par le nuage de points décrivant une fibre (Figure 4.46) et cela pour toutes les fibres.

Après la segmentation des fibres, un algorithme comportant plusieurs étapes a été utilisé pour convertir les données de fibre virtuelle résultantes, à savoir les coordonnées et les diamètres, en un maillage EF 3D du composite. Premièrement, les splines 3D de chaque fibre virtuelle ont été importées dans SolidWorks (Figure 4.47). Ensuite, à la base de chaque spline, un cercle de diamètre correspondant à la fibre respective a été esquissé (Figure 4.47a) et extrudé le long de la spline pour créer un modèle solide 3D (Figure 4.48).

La génération du modèle solide a été répétée pour toutes les fibres segmentées à l'aide d'une routine automatisée programmée sur Visual Basic. L'ensemble résultant de fibres solides 3D individuelles a été converti en un assemblage de modèle solide puis importé dans Abaqus/CAE en utilisant un format de fichier step. Dans Abaqus/CAE, un cadre de sélection solide a été créé autour des fibres importées, et une routine de soustraction/fusion préservant les limites a été utilisée pour créer une région solide correspondant à la matrice polymère. Le volume continu obtenu, qui comprend des fibres et de la matrice, a été maillé en utilisant des éléments 3D tétraédriques quadratiques (C3D10). Les fibres et la matrice sont supposées être élastiques et isotropes.

#### **4.2.2.4 Vers un matériau numérique**

Dans le but de s'affranchir des étapes de caractérisation et de traitement des données (segmentation, génération d'une géométrie), une des perspectives à ce travail serait d'identifier les paramètres importants décrivant la microstructure d'un composite (en fonction par exemple des matériaux utilisés, du procédé etc...) afin d'être capable de générer numériquement une microstructure représentative du matériau. Une première étape vers cet objectif ambitieux est le développement d'un algorithme de génération d'un VER avec une répartition aléatoire des fibres.

Différentes approches peuvent être envisagées. Dans un premier temps, on considérera

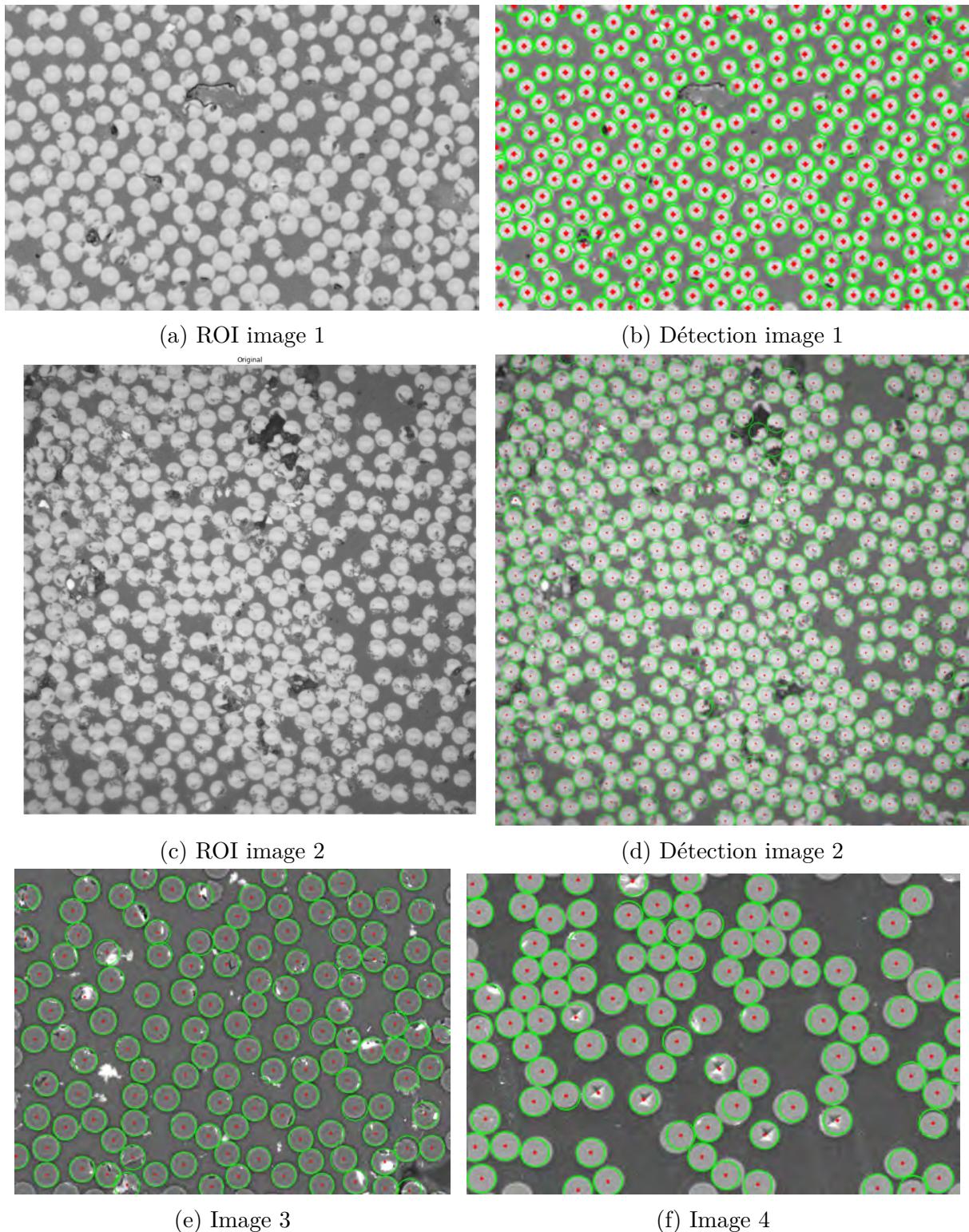


FIGURE 4.43 – Détection des fibres en utilisant l'algorithme DIBM

en entrée les rayons obtenus par la procédure d'extraction de contours. Le principe de fonctionnement de l'algorithme est décrit ci-dessous :

- Importer les rayons des fibres ( $r_i$ ) obtenu par traitement d'image ainsi que la taille

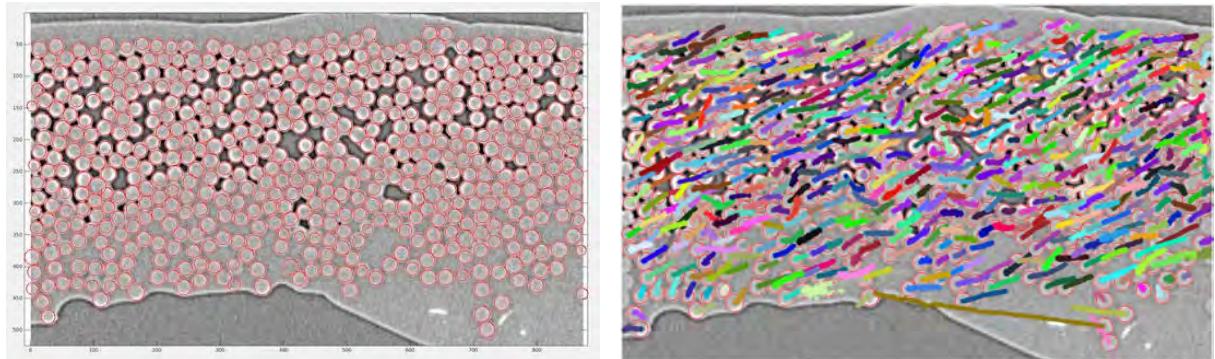


FIGURE 4.44 – DIBM : à gauche algorithme de détection appliqué à une tomographie ; à droite projection en Z de la trajectoire des fibres.

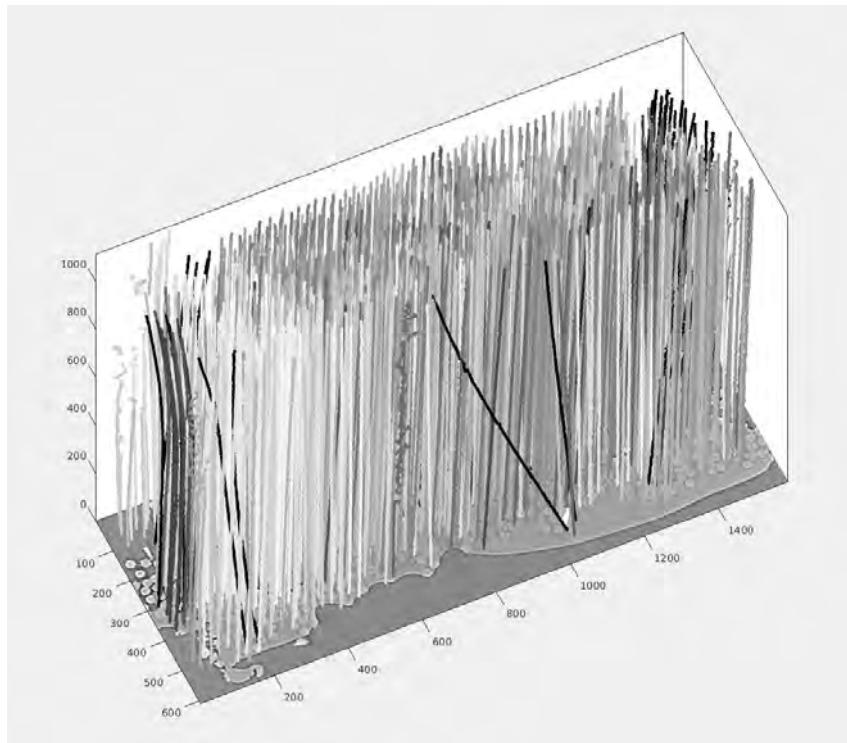


FIGURE 4.45 – Coordonnées brutes des fibres identifiées via l'algorithme de segmentation

du VER  $(0, X_{VER}; 0, Y_{VER})$ .

- Créer un Tableau pour stocker les coordonnées des centres.
- Tirage d'un couple de coordonnées  $(x_i, y_i)$  avec  $x_i$  encadré par  $(r_i, X_{VER} - r_i)$  et  $y_i$  encadré par  $(r_i, Y_{VER} - r_i)$ .
- Boucle *while* où l'on génère des coordonnées tant que la distance entre centres est inférieure à la somme des rayons.
- Sortie : tableau avec position des centres aléatoire.

Cette approche permet de générer des VER avec répartition aléatoire (Figure 4.49) à partir du nombre de fibres, de leur rayon et de la taille du VER, ce qui garantit la

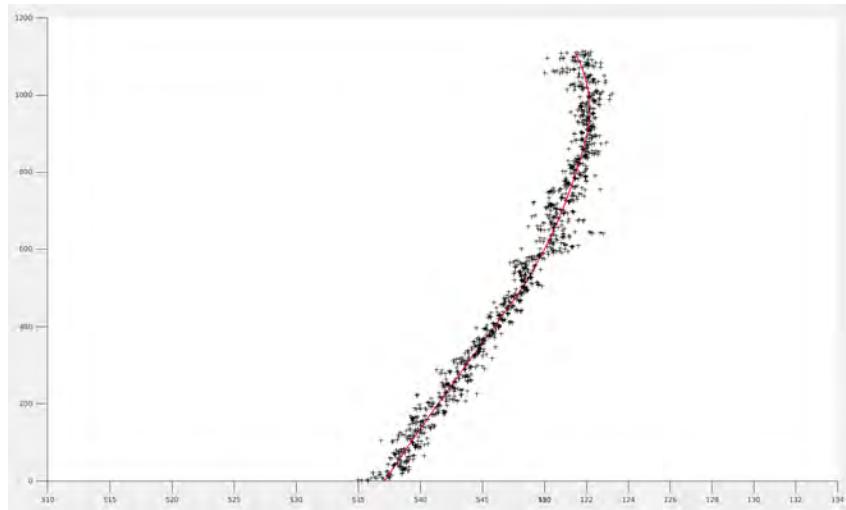
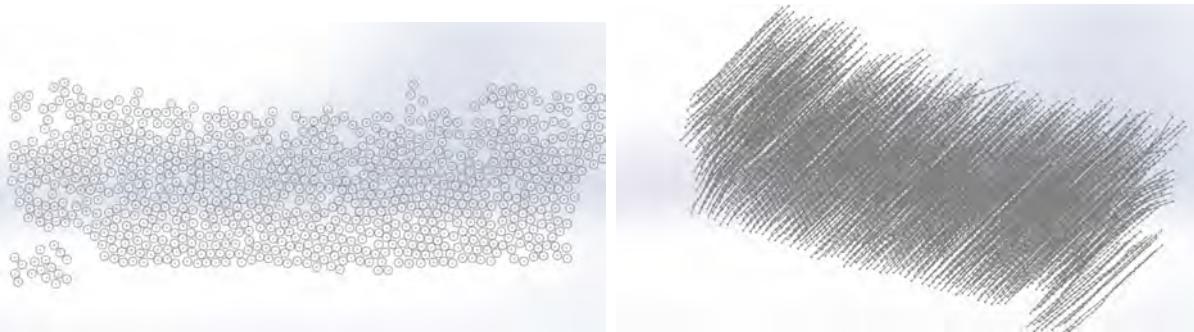


FIGURE 4.46 – Identification de la trajectoire d'une fibre à partir du nuage de points issu de la segmentation



(a) Position des fibres sur la première tomographie      (b) Spline décrivant la trajectoire des fibres

FIGURE 4.47 – Étapes de la génération d'un modèle CAO sur SolidWoks

conservation du taux volumique et du rayon moyen.

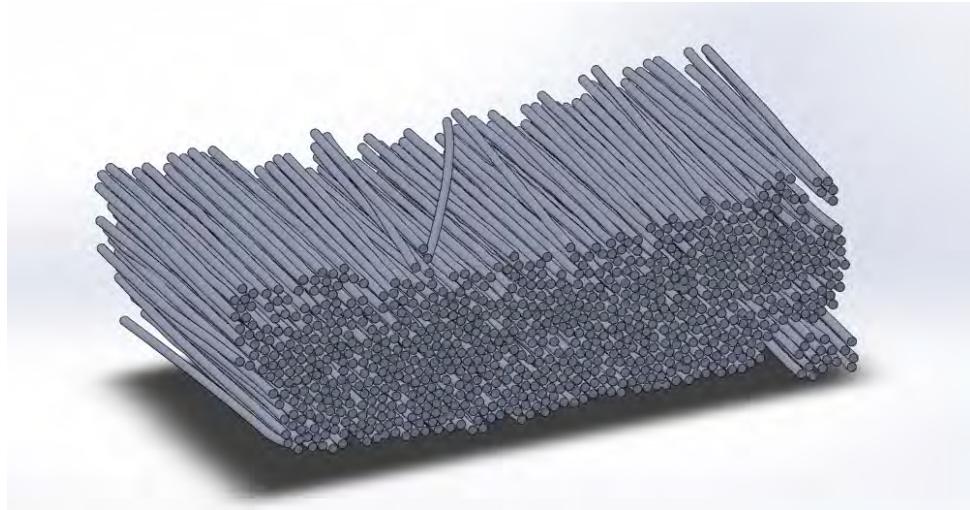


FIGURE 4.48 – CAO obtenue sur SolidWorks issu de la procédure de reconstruction 3D

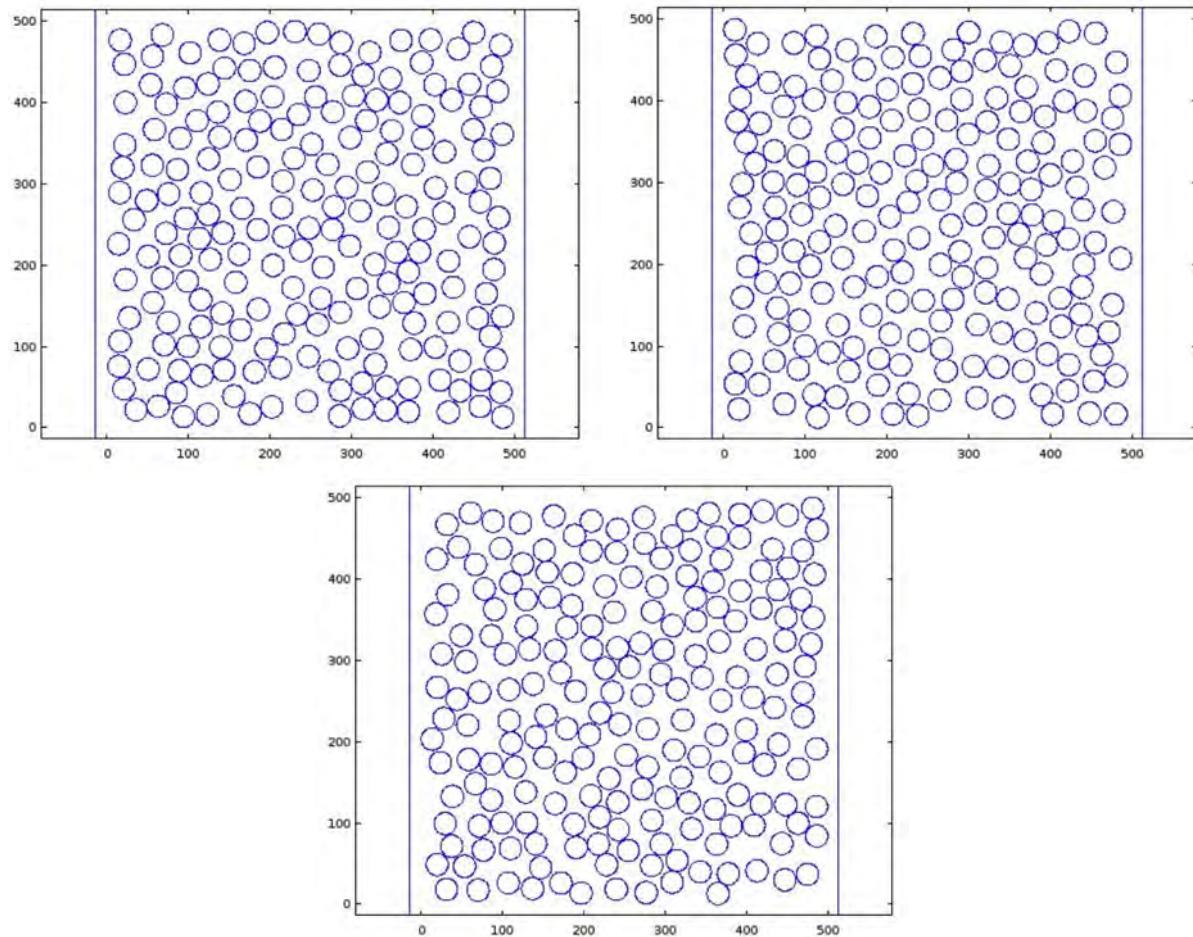


FIGURE 4.49 – Génération de trois VER aléatoires

Lorsque le nombre de fibres et/ou le taux volumique augmente, les temps de calcul peuvent être assez longs et la solution n'existe pas toujours. En effet, la répartition étant

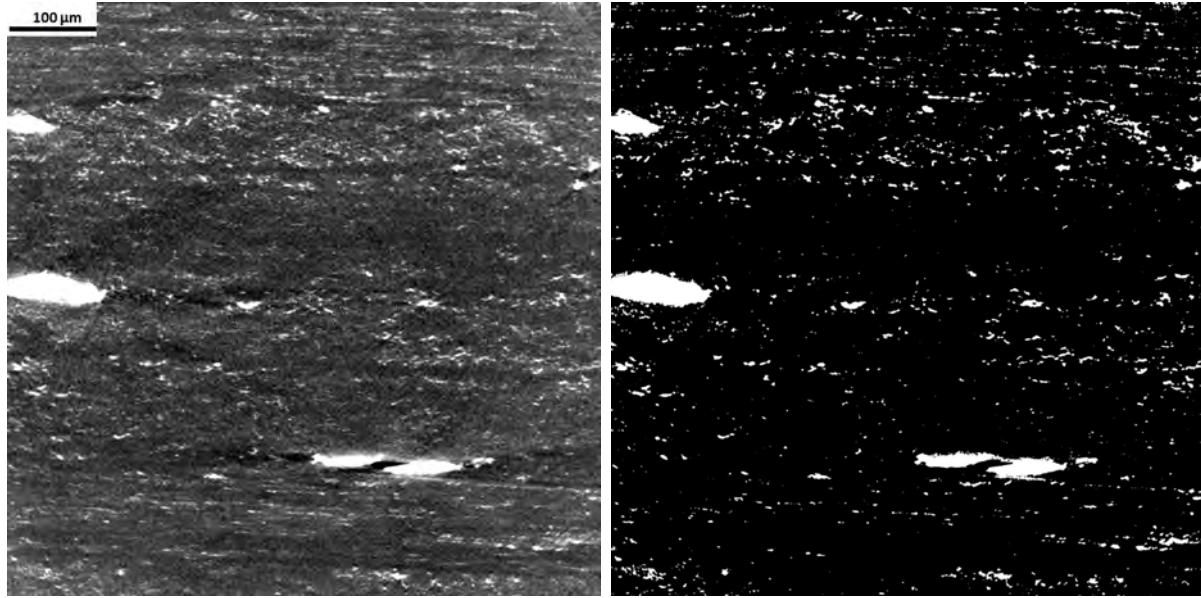
aléatoire, l'arrangement des cercles n'est pas assez compact pour permettre de tous les placer dans le VER. Plusieurs solutions peuvent être envisagées, notamment l'utilisation d'une triangulation de Delaunay afin de mieux répartir les fibres dans le VER ou bien encore le circle packing qui consiste à empiler les cercles en suivant un motif géométrique régulier. On pourra également s'affranchir des rayons des fibres en entrée. Dans ce cas, le VER peut être défini par sa taille et son taux volumique et les rayons seront générés aléatoirement suivant une gaussienne et encadrés par deux extreumums.

### 4.2.3 Limites et améliorations

Ce travail a pour but d'améliorer la compréhension du matériau et du procédé de fabrication utilisé et à terme de développer un outil numérique permettant de caractériser et développer de nouveaux matériaux. La grande majorité des études morphologiques des matériaux souligne les problèmes engendrés par la qualité de la préparation de l'échantillon ainsi que le traitement de l'image. La méthode développée permet de générer des VER de la microstructure étudiée. La quantification par analyse d'image des taux volumiques de fibres soulève le problème de la précision et de l'exactitude des résultats obtenus par cette méthode. Une validation expérimentale sera nécessaire afin d'identifier la méthode de calcul la plus précise. La conservation du rayon des fibres induit d'autres problématiques pour l'étape du calcul éléments finis. En effet, le maillage de telles géométries (espace entre fibres très réduit) s'avère compliqué. De plus, l'identification des rayons des fibres sur chaque slice peut induire de faibles erreurs sur leurs positions qui se répercutent lors de l'interpolation des splines. Néanmoins cette méthodologie est assez robuste pour pouvoir représenter la microstructure d'un composite. L'intégration des particules conductrices de taille micrométrique dans cette géométrie pourrait compléter cette méthode. Des caractérisations par tomographie ont été réalisées sur des composites chargés d'AgNWs. Les résolutions maximale sur les appareils utilisés étant de  $0,343 \mu$  /voxel, il est difficile d'observer les AgNWs qui font quelques centaines de nanomètres en largeur. On peut tout de même identifier les amas d'AgNWs ainsi que leur répartition. La figure donne un exemple d'image ainsi que son seuillage.

La Figure 4.51 montre la reconstruction 3D et le seuillage afin d'identifier uniquement la localisation des amas.

Cependant, en raison des échelles très différentes entre les particules conductrices et le pli, il est difficile de les modéliser dans un VER.



(a) Tomographie suivant le plan XY

(b) Binarisation de l'image afin de détecter les AgNWs

FIGURE 4.50 – Tomographie d'un échantillon chargé à 3,7% vol d'AgNWs

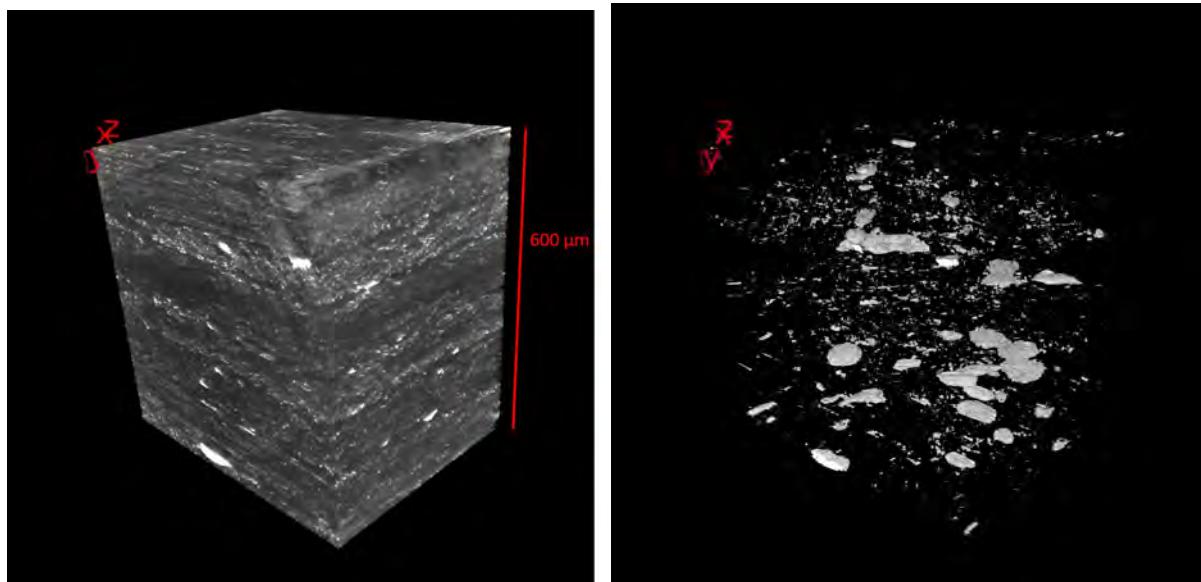


FIGURE 4.51 – Reconstruction 3D d'un stratifié chargé de 5% vol d'AgNWs : à gauche à partir d'images brutes et à droite à partir d'images binarisées

### 4.3 Exploitation de la microstructure réelle d'un composite

Une manière de résoudre les problèmes d'homogénéisation est de faire appel à un Volume Élémentaire Représentatif (VER). Il s'agit d'un élément de matière qui peut

s'appliquer dans toute la pièce et qui est par définition hétérogène. Un VER peut être considéré comme un volume qui représente la répartition de toutes les hétérogénéités microstructurales (fibres, charges, grains, cristaux, porosités, etc.) que l'on retrouve dans un composite. Le VER sera constitué de deux phases : une matrice PEKK et des fibres de carbone unidirectionnelles. La géométrie identifiée par tomographie à rayon X peut être exploitée de différentes manières :

- La simulation des propriétés mécaniques, afin d'évaluer l'influence de la répartition des fibres, leurs variabilités (ondulation ou inclinaison) dans la direction longitudinale, le taux de fibre et l'existence de régions riches en polymère par exemple.
- La simulation de la cristallisation dans une géométrie réelle. Le modèle pixel coloring développé au Chapitre 3 peut être étendu en générant la position des fibres basées sur la géométrie identifiée.
- La simulation des propriétés électriques. En effet, en connaissant la position des fibres ainsi que des informations telles que la localisation des charges, il serait envisageable de prédire les propriétés électriques.

La taille du VER est essentielle pour valider et généraliser les résultats obtenus à l'intégralité de la pièce analysée. Le VER doit satisfaire deux conditions :

- Être plus grand que la taille caractéristique des constituants afin que leur nombre soit suffisant pour permettre une représentation statistique correcte du matériau étudié.
- Être plus petit que la taille caractéristique de la structure pour pouvoir éventuellement être remplacé par un matériau homogène équivalent lors d'un calcul de structure.

La littérature donne les valeurs présentées dans le Tableau 4.3 pour que le VER soit représentatif d'un pli .

Z. Shan [Shan et Gokhale, 2002]	D. Trias [Trias <i>et al.</i> , 2006]	F. Pons [Airbus]
20 fois le diamètre moyen des fibres	25 fois le diamètre moyen des fibres	18 fois le diamètre moyen des fibres

TABLEAU 4.3 – Tailles du V.E.R. proposées dans la littérature

Une étude statistique est effectuée sur la géométrie réelle dans le but d'identifier une taille de VER à partir de laquelle on considère qu'une propriété (par exemple taux de fibres, distance inter-fibres etc...) ne varie plus. Plusieurs tests ont été effectués à partir d'une micrographie (Figure 4.52). Le principe consiste à faire varier la position de la ROI sur un même pli et étudier l'évolution de certains paramètres, notamment le nombre de fibres, le taux volumique et le rayon moyen. Pour cela, plusieurs méthodes ont été utilisées : des tirages aléatoires, des dichotomies suivant X, Y et Z ainsi qu'une dichotomie circulaire.

Les tableaux 4.4 et 4.5 présentent les résultats obtenus.

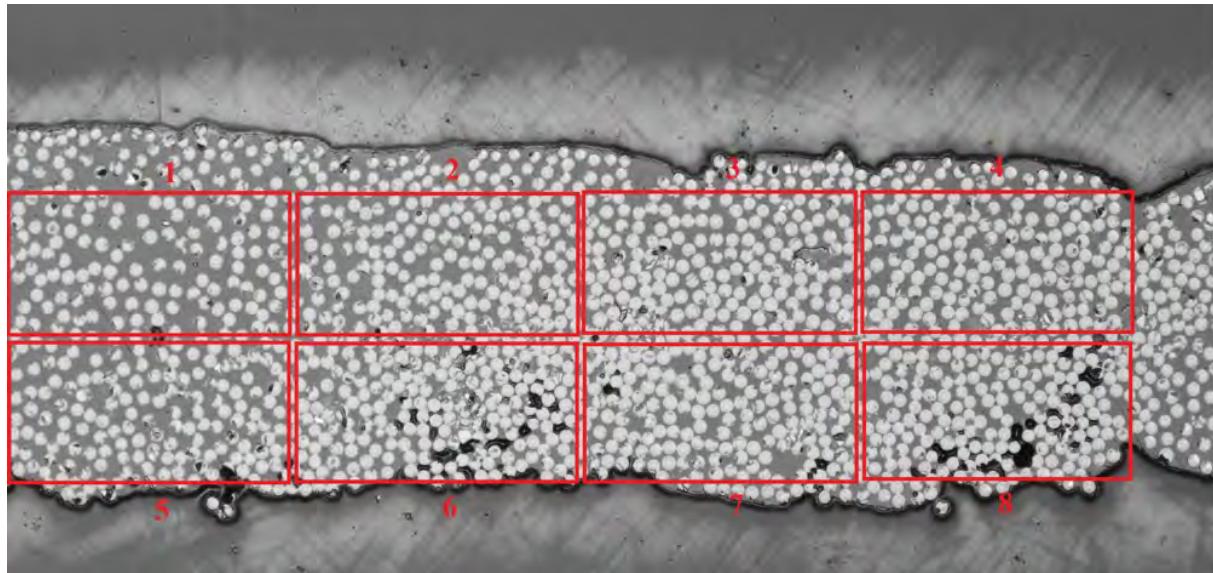


FIGURE 4.52 – Différentes ROI sélectionnées

Paramètres	ROI 1 (%)	ROI 2 (%)	ROI 3 (%)	ROI 4 (%)
Nombre de fibres	123	161	165	162
Taux volumique A avant correction (%)	39,80	49,65	53,50	52,54
Taux volumique A après correction rayon (%)	38,5	48,47	51,66	51,16
Taux volumique A après déplacement + correction (%)	39,53	49,36	52,82	52,03
taux volumique B (%)	32,79	47,5	55,31	50,96

TABLEAU 4.4 – Influence des algorithmes de correction sur le taux volumique pour les ROI de 1 à 4

Paramètres	VER 5 (%)	ROI 6 (%)	ROI 7 (%)	ROI 8 (%)
Nombre de fibres	144	185	175	178
Taux volumique A avant correction (%)	47,39	60,03	56,72	57,70
Taux volumique A après correction rayon (%)	45,53	55,62	53,32	54,16
Taux volumique A après déplacement + correction (%)	46,74	57,99	55,26	56,76
taux volumique B (%)	41,78	61,69	56,73	56,16

TABLEAU 4.5 – Influence des algorithmes de correction sur le taux volumique pour les ROI de 5 à 8

On constate que les fibres ne sont pas réparties uniformément dans le pli. En effet, la

différence de taux volumique entre les différentes ROI est visible : la ROI 1 possède un taux volumique plus faible que la ROI 3 par exemple. Ceci se traduit par des différences de l'ordre de 20% entre certaines régions. Ceci permet de conclure quant à l'homogénéité de la répartition des fibres dans ce pli. Ainsi, une méthode pour définir la taille d'un VER consisterait à faire varier sa taille jusqu'à ce que les paramètres décrits plus haut n'évoluent plus. Une étude plus approfondie de l'influence de la taille et la position du VER est effectuée sur des VER 3D identifiés à partir de tomographie X (slice d'une tomographie Figure 4.53). Le paramètre étudié ici est le taux volumique de fibres. Il est difficile de définir un critère afin de décrire la répartition globale des fibres, l'existence de zones plus ou moins riches en matrice, etc... Néanmoins, le même type d'analyse pourrait être mené sur d'autres paramètres tels que la distance inter-fibres, le nombre de contacts entre fibres ou encore les longueurs entre contacts.

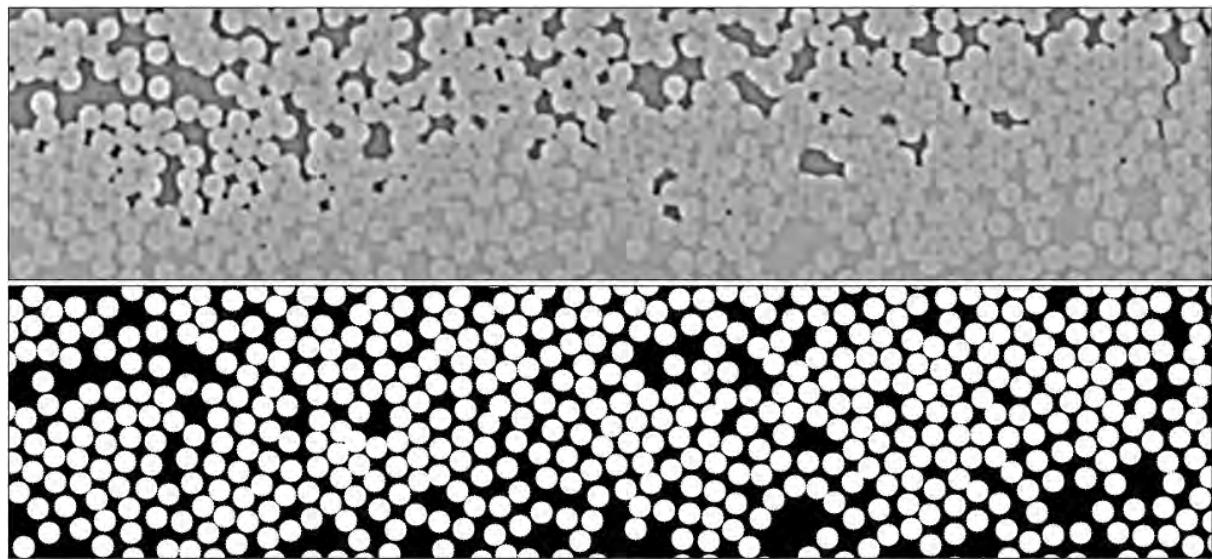


FIGURE 4.53 – Exemple d'une image analysée et la binarisation associée

La variation du taux volumique de fibres en fonction du volume de la ROI sélectionnée par tirage aléatoire est représentée Figure 4.54. Les résultats indiquent que plus la taille de la ROI est grande et plus l'écart type diminue. Le taux volumique moyen est de 57%.

Dans le but d'étudier l'influence du facteur de forme de la ROI, des analyses sont effectuées en divisant à chaque étape le volume du VER initial (Figure 4.53) en deux suivant une direction (Figure 4.55). La dichotomie suivant X semble avoir une dispersion plus importante du taux volumique pour de faibles volumes comparée à celle en Y, mais ceci s'explique par les dimensions du VER total (1600 pixels en X \* 800 pixels en Y). La dichotomie en Z met en évidence une très faible variation car le taux de fibres n'évolue presque pas suivant la direction des fibres. Ces résultats sont obtenus lorsqu'on effectue une dichotomie circulaire, à savoir, en divisant en deux le volume suivant les directions Z, Y puis X.

Des analyses sont effectuées en comparant la géométrie réelle à une géométrie "idéale" (Figure 4.56) ayant le même taux de fibre avec une répartition des fibres régulière (afin de valider la méthode de calcul du taux de fibres). Cette géométrie sert dans un premier temps à valider la méthodologie développée, mais aussi à évaluer l'influence de la répartition des

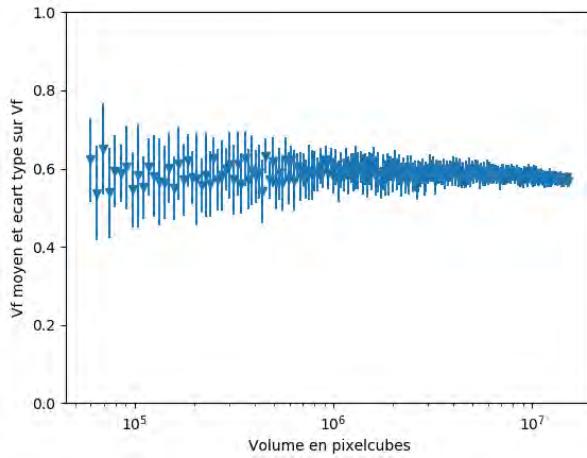


FIGURE 4.54 – Evolution du taux volumique de fibres en fonction du volume de la ROI par tirage aléatoire

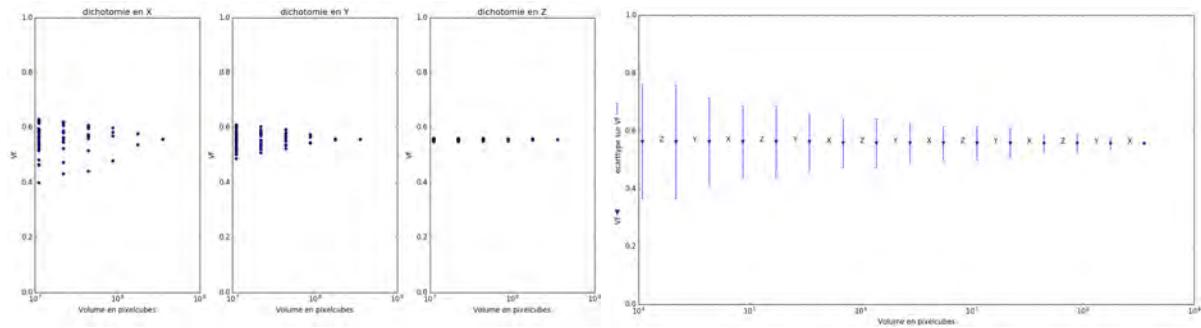


FIGURE 4.55 – Evolution du taux de fibres en fonction du volume en pixel pour les méthodes des dichotomies suivant X, Y, Z et dichotomie circulaire

fibres en comparant les résultats obtenus sur les deux géométries.

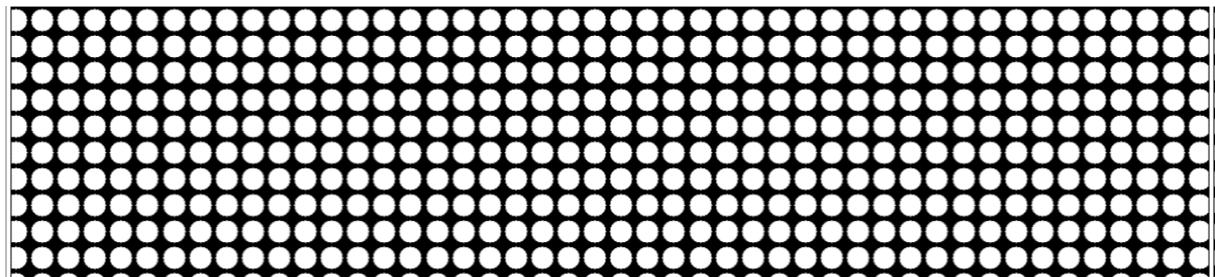


FIGURE 4.56 – Image synthétique générée avec une répartition régulière avec un taux volumique de 57%

La Figure 4.57 résume les résultats obtenus. Les différentes méthodes utilisées précédemment ont été appliquées aux cas d'un VER idéal. Les oscillations constatées lorsque le volume du VER augmente sont dues à la répartition régulière des fibres. Cette figure permet de déterminer une taille de VER à partir de laquelle on peut considérer mal-

gré les tirages aléatoires que le taux volumique n'est pas impacté. Pour les prochaines simulations, une cube de 220 pixels (soit  $140\mu\text{m}$ ) de côté sera utilisé.

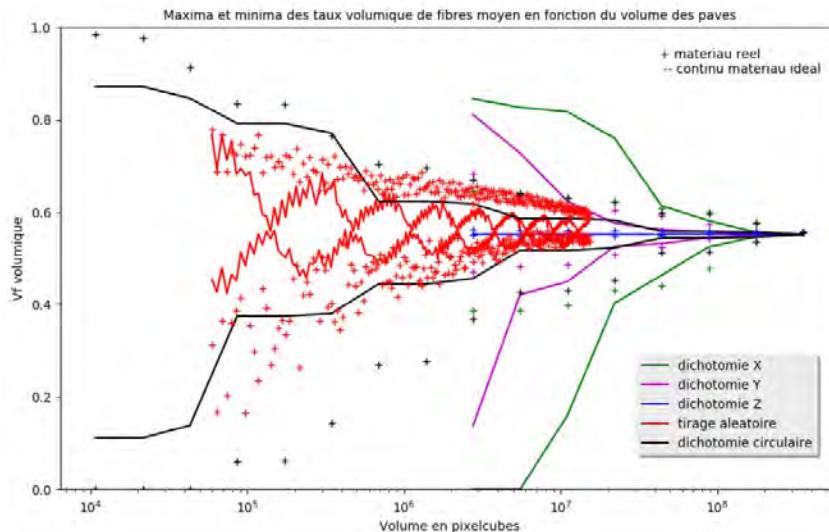


FIGURE 4.57 – Différents échantillons analysés

### 4.3.1 Simulation des propriétés mécaniques élastiques

L'homogénéisation se fait en trois étapes :

- Représentation : Cela correspond à l'identification des différents constituants du VER. Mécaniquement, le VER est décrit à travers des lois de comportement et géométriquement il est défini par sa taille et la répartition et la forme de ses composants.
- Localisation : Cette étape permet de faire le lien entre le comportement micro et macro-mécanique.
- Homogénéisation : On utilise dans cette étape les deux étapes précédentes pour construire la loi de comportement macro-mécanique

Des essais de cisaillement sont réalisés sur un cas test afin de s'assurer de la pertinence de la méthode. La Figure 4.58 présente le VER et la déformée associée.

Différents VER avec un même taux de fibres sont sélectionnés (Figure 4.59) au sein de la géométrie. L'homogénéisation est effectuée à l'aide de la Toolbox Homtools. Les simulations sont effectuées en appliquant une déformation homogène. Une contrainte de type "Tie" est imposée entre les fibres et la matrice.

La contrainte de von Mises pour le VER 1 est représentée Figure 4.60.

Les modules de cisaillement obtenus pour les VER 1 et 2 sont respectivement de 4,2 et 3,9 GPa. Ces résultats indiquent que la répartition des fibres impacte directement le module de cisaillement  $G_{23}$ . On notera qu'il est très délicat de caractériser autrement ce module (les essais ILSS menés sur ces composites sont peu concluants). L'effet de ces variabilités notables à l'échelle méso ne sont toutefois pas perceptibles dans les mesures de modules macro obtenues lors des essais de cisaillement (IPST sur  $[\pm 45^\circ]$ ). Néanmoins, la présence de zones plus ou moins riches en matrice a une influence directe sur la répartition

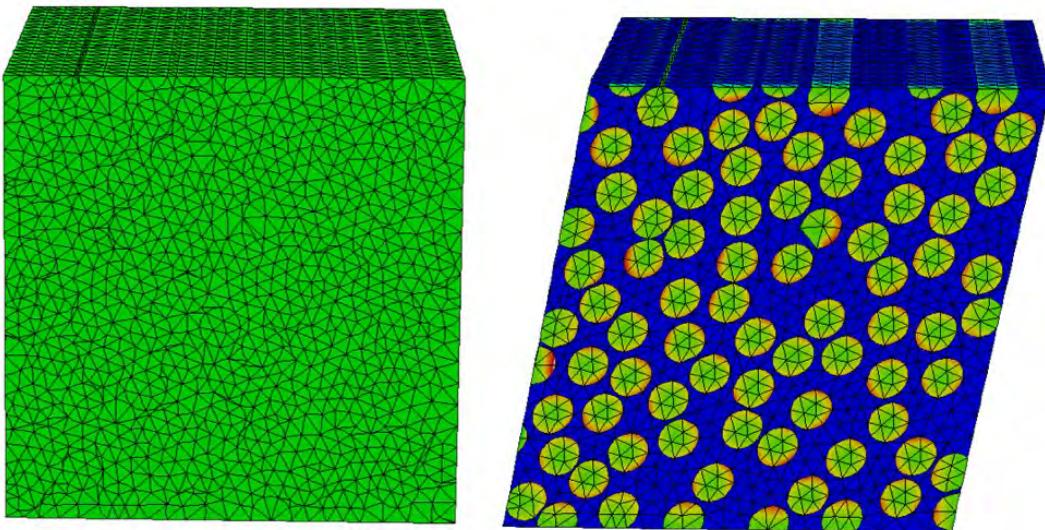


FIGURE 4.58 – Déformation homogène en cisaillement pour un VER sélectionné



FIGURE 4.59 – VER sélectionnées avec des morphologies différentes : VER 1 à gauche et 2 à droite

des propriétés micro-mécaniques au sein du pli et doit notamment affecter l'endommagement et le comportement à la rupture des composites. Il est donc nécessaire de se baser sur une microstructure réelle si l'on souhaite prédire ces propriétés.

#### 4.3.2 Simulation de la cristallisation dans un composite

Le modèle de simulation de la cristallisation développé dans le Chapitre 3 peut être intégrer dans la géométrie réelle. La formation d'une phase transcritalline a été implé-

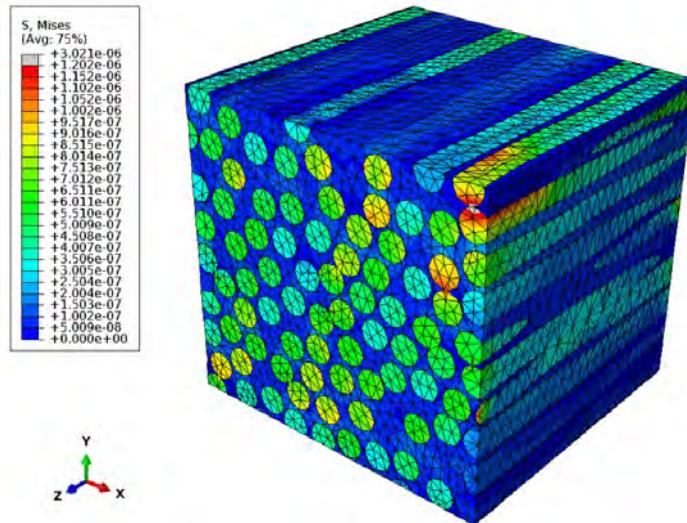


FIGURE 4.60 – Contrainte de von Mises dans le VER 1

mentée afin d'évaluer l'influence des fibres de carbone sur la cinétique de cristallisation. Néanmoins cela a été testé que dans des cas où la répartition des fibres est régulière. La Figure 4.61 présente l'évolution de la cristallisation avec la formation de la transcrystallinité autour des fibres.

La diminution des temps de cristallisation est constatée de la même manière que dans le cas de VER avec une répartition des fibres régulière (Chapitre 3).

Afin d'évaluer l'influence de la répartition des fibres sur la cinétique de cristallisation, des simulations ont été effectuées pour un taux de fibres données (56%) dans les deux configurations pour une température de cristallisation de 290 °C.

Les résultats présentés ont été réalisés sur un volume de 1000\*500\*700  $\mu\text{m}$  avec 30% de la surface des fibres recouvertes par une phase transcrystalline. Ils ont nécessité 5 jours de calcul sur une station de 64 Go de RAM et un CPU de 7 cœurs. Néanmoins une parallélisation de l'algorithme est tout à fait envisageable, qui laisse entrevoir la possibilité de réduire considérablement les temps de calcul. Dans ce paragraphe on a montré qu'il est possible de simuler la cristallisation à l'échelle du pli c'est à dire à une échelle représentative des pré-imprégnés. Par ailleurs, si les coûts de calcul étaient réduits, on pourrait effectuer des tirages aléatoires afin de caractériser l'influence sur la cinétique de cristallisation. Ces résultats laissent aussi entrevoir le passage à l'échelle du stratifié avec la prise en compte de toutes les particularités liées à ces matériaux (inter-plis, etc...).

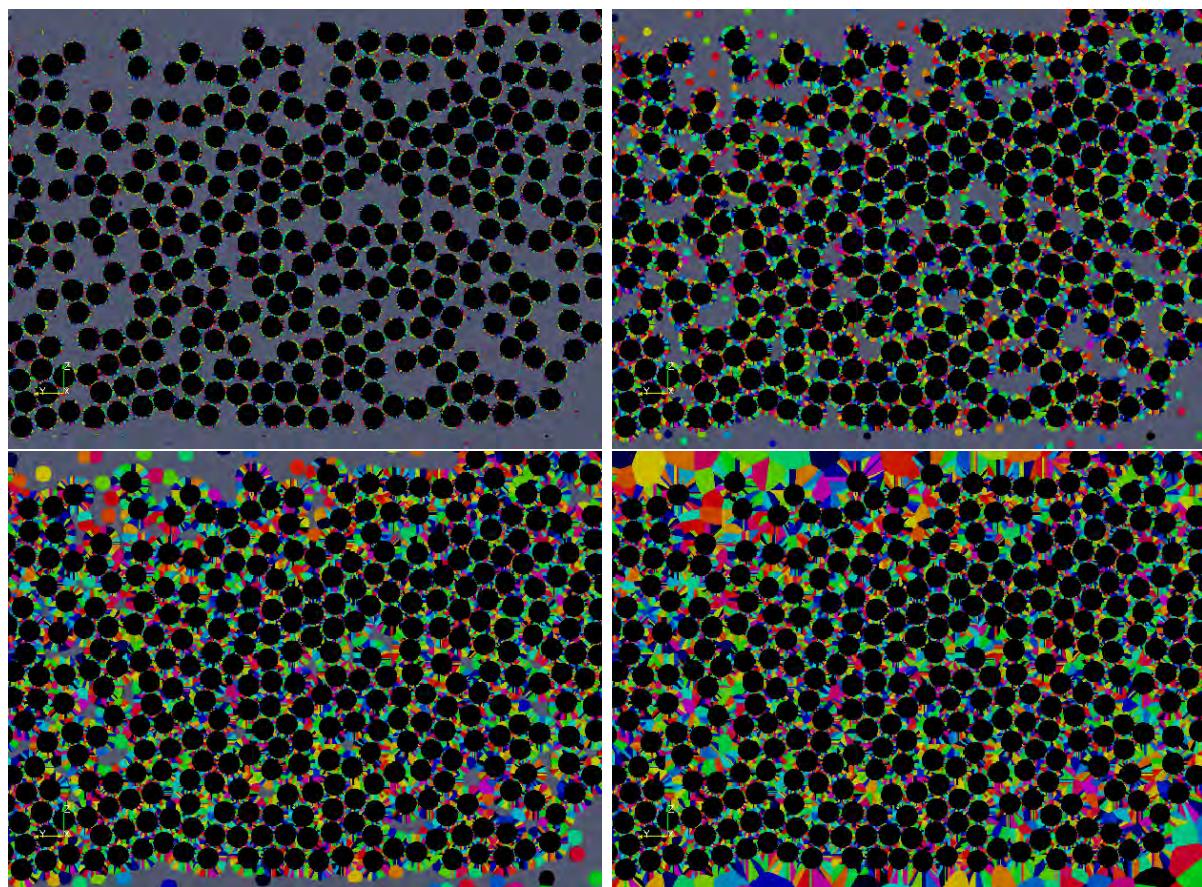


FIGURE 4.61 – Simulation pixel coloring 2D de la cristallisation dans un VER identifié par tomographie X

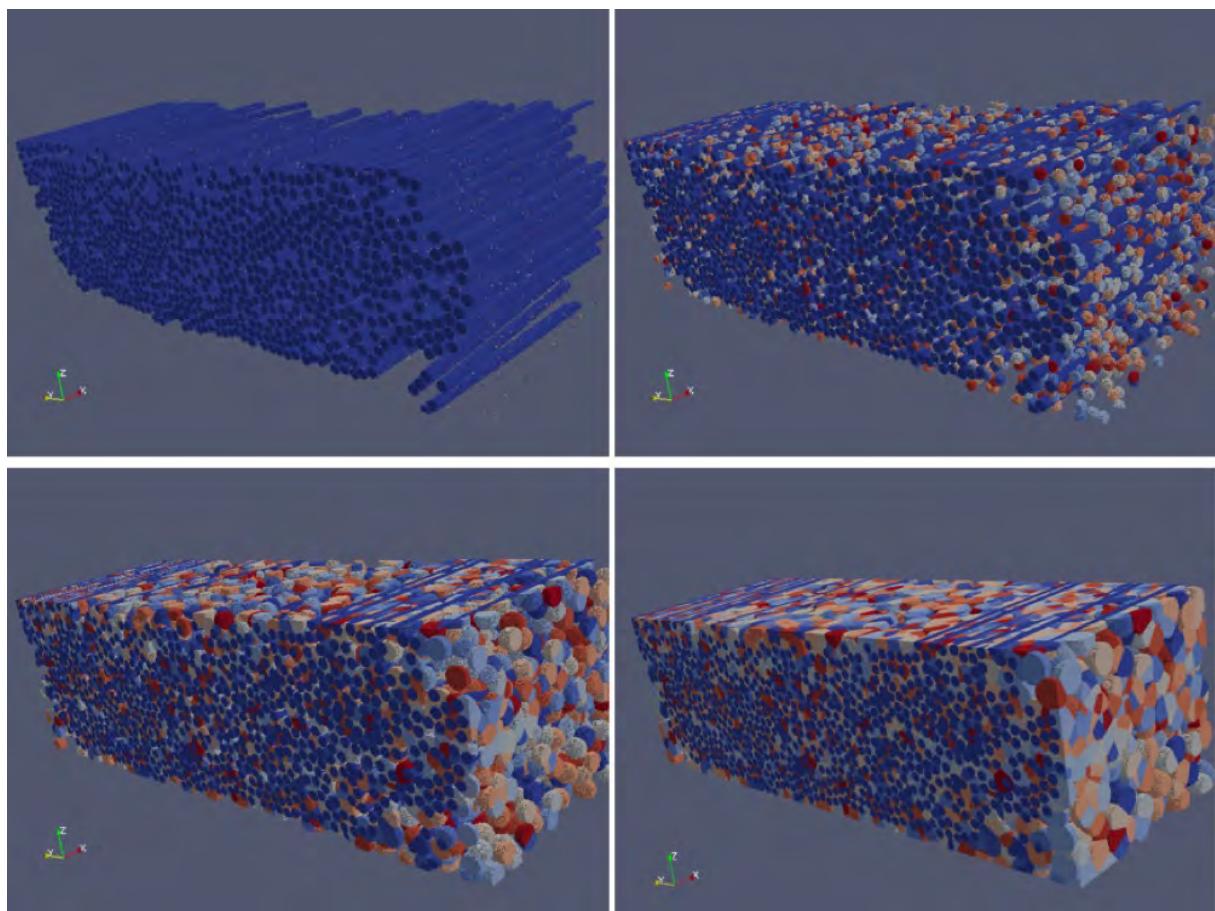


FIGURE 4.62 – Simulation pixel coloring 3D dans une géométrie réelle pour un isotherme à 290 ° C

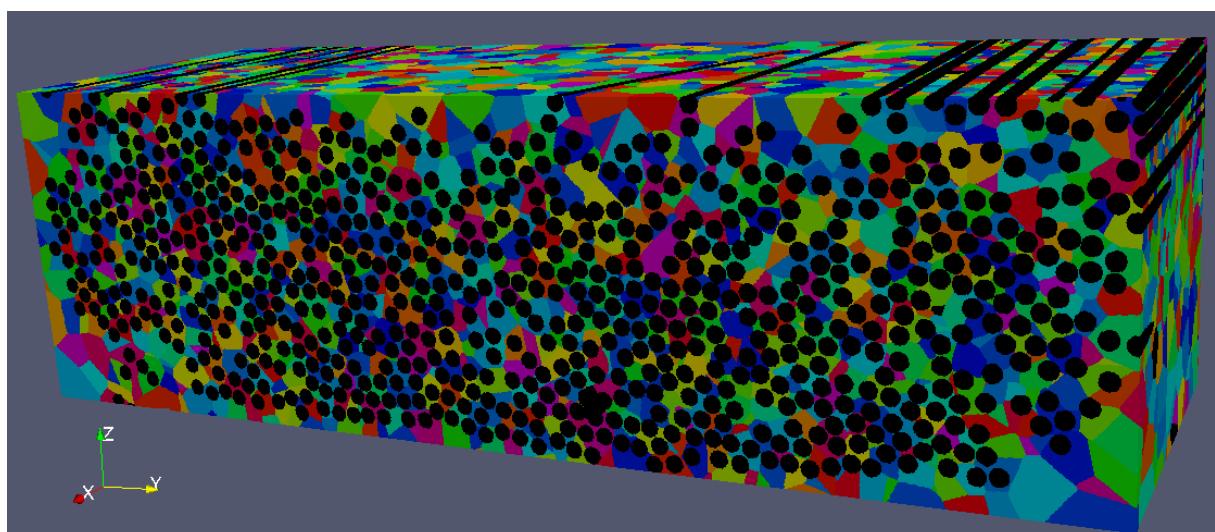


FIGURE 4.63 – Microstructure finale obtenue pour un cycle à 290 ° C

## 4.4 Approche micro-mécanique d'un composite

Prédire les propriétés mécaniques et les mécanismes de rupture dans les composites est devenu l'un des domaines les plus actifs dans les activités de recherche liées à la science des matériaux. L'influence de la microstructure, les mécanismes de déformation et de fracture des différents constituants du composite sur les propriétés mécaniques de composite final ont été mise en évidence par de nombreux auteurs au cours des dernières années. De nos jours, l'approche numérique via le "virtual testing" s'est imposée comme un outil puissant pour prédire ces mécanismes physiques ainsi que les propriétés mécaniques, en accord avec les données expérimentales. En effet, les simulations numériques de Volumes Élémentaires Représentatifs 3D de la microstructure d'un composite sont capable de calculer les propriétés d'un pli puis d'être étendues à l'analyse du stratifié. Cette modélisation multi-échelle pourrait réduire le nombre, le temps et le coût des campagnes de caractérisation expérimentale qui s'étalent de l'échelle du coupon jusqu'à la structure. Ainsi, déterminer les propriétés de la structure finale uniquement à partir de quelques caractérisations et simulations numériques à l'échelle de la microstructure est un enjeu scientifique et industriel stratégique. Dans cette partie, sera présenté ce qui pourrait constituer les premières briques vers cette approche.

### 4.4.1 Caractérisation de la microstructure par nano-indentation

La caractérisation mécanique des polymères à l'échelle micrométrique pourrait être un outil utile en science des polymères pour plusieurs raisons. En effet, il est possible de faire une cartographie des propriétés mécaniques locales sur des échantillons présentant des hétérogénéités (par exemple la cristallisation). La nanoindentation est un outil puissant à cette fin, mais la technique présente quelques particularités à prendre en compte comme Trachida et al. ont pu l'évoquer [Trachida et al., 2007]. Pour cette étude, la nanoindentation caractérise les propriétés du matériau à une échelle intéressante pour notre démarche, l'objectif étant d'évaluer l'impact de la cristallisation sur les propriétés du polymère.

#### 4.4.1.1 Dispositif expérimental

Le nanoindenteur utilisé lors de cette étude est un Nano Hardness Tester de la société CSM Instruments. Ce nanoindenteur dispose d'une gamme de force allant de 0,1 à 500  $mN$  avec une résolution de 0,04  $\mu N$ . La profondeur de pénétration maximale est de 200  $\mu m$  avec une résolution de 0,04  $\mu m$ . La Figure 4.64 présente le dispositif couplé à un AFM ainsi qu'un exemple d'indent obtenu sur une éprouvette de PEKK. Une pointe pyramidale à base triangulaire de type Berkovich est apposée à la verticale de la surface en appliquant une charge croissante jusqu'à une charge prédéfinie. La charge appliquée est alors réduite jusqu'à observer une relaxation partielle ou totale du matériau. La courbe de charge en fonction de la profondeur de pénétration permet alors de calculer la dureté et le module élastique. Les indents ont été effectués à force ou déplacement contrôlé. Des images de la zone d'indent ont été collectées afin de vérifier le bon déroulement de l'essai. Pour les deux modes de chargement, le déplacement ou la force est initialement montée à vitesse constante jusqu'à la valeur sélectionnée, maintenu constant pendant 10 secondes et ramené à zéro jusqu'à l'obtention d'une relaxation partielle ou totale du matériau.

L'état de surface est un élément essentiel à prendre en compte dans les expériences

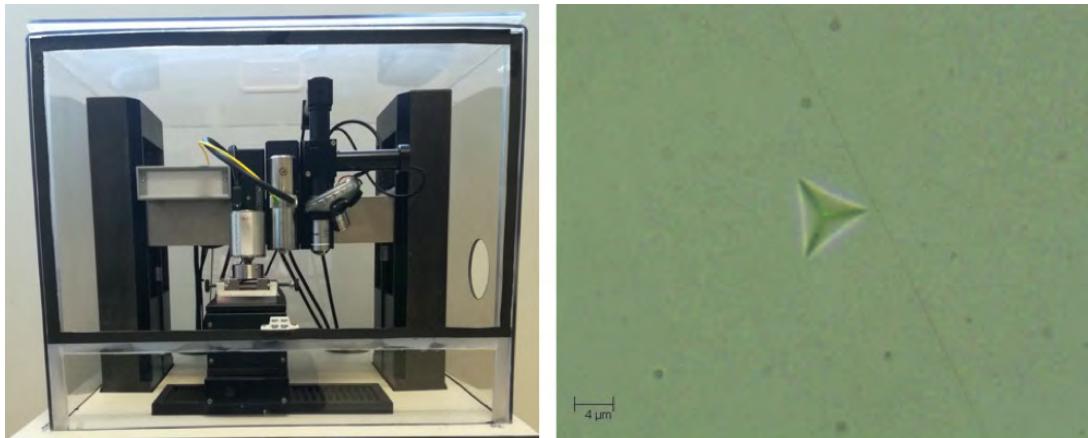


FIGURE 4.64 – A gauche, le nanoindenteur CSM ; à droite un exemple d'indent sur un film de PEKK

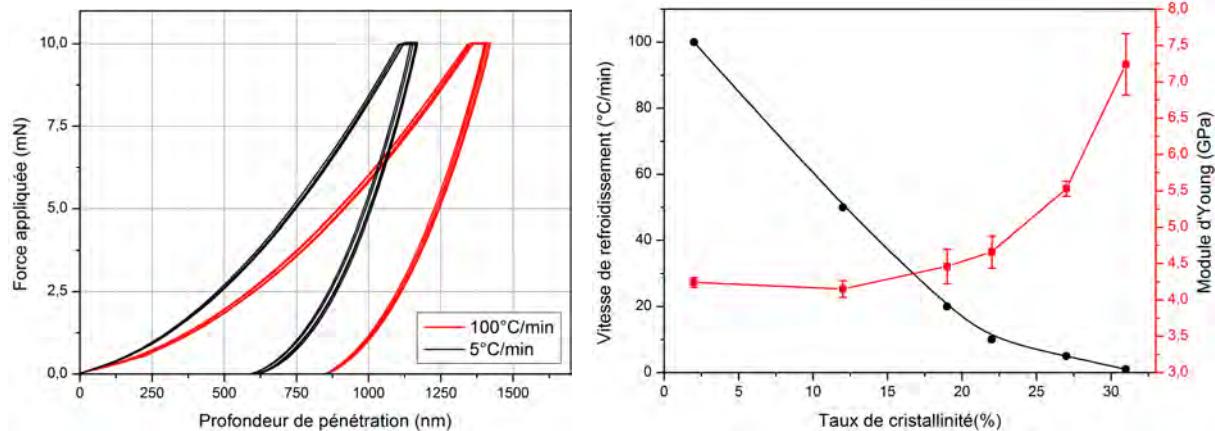
de nanoindentation. Ainsi, plus l'on dispose d'un bon état de surface, meilleures seront les mesures. En effet, les propriétés mécaniques des matériaux testés sont calculées à partir d'un modèle qui suppose que la surface de l'échantillon est parfaitement plane. Si l'on vient donc indenter dans une zone où il y a un " creux ", le vrai contact surfacique est sous-estimé et par conséquent la dureté calculée est surestimée. Au contraire, si l'on vient indenter dans une zone où on a un " pic ", le contact non uniforme de la surface fait augmenter la contrainte locale. Cette contrainte peut ainsi déformer le matériau, et engendrer une plus grande profondeur de pénétration pour un chargement plus faible avec donc une dureté calculée plus faible.

Les échantillons utilisés sont les films de PEKK mis en œuvre selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Plusieurs cycles thermiques sont appliqués sur la platine chauffante. Les éprouvettes (lamelle en verre + film de polymère) sont ensuite enrobées dans une résine et découpées perpendiculairement à la lamelle en verre afin d'avoir une coupe transverse. Enfin un polissage miroir est réalisé sur la face à analyser.

#### 4.4.1.2 Résultats

Six indents sont effectués sur chaque échantillon avec une distance suffisante entre chaque indent ( $15 \mu\text{m}$ ) afin d'éviter les contraintes locales induites par l'indent précédent. Les courbes de charges-décharges pour des échantillons ayant subis deux vitesses de refroidissement différentes ( $100$  et  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sont présentés Figure 4.65a. Une bonne répétabilité des résultats est observée pour une même vitesse de refroidissement. L'évolution du module d'élasticité (pour des échantillons ayant subis plusieurs vitesses de refroidissement) en fonction du taux de cristallinité est tracé Figure 4.65b. On constate une augmentation du module lorsque le taux de cristallinité augmente. Il passe de  $4,3 \text{ GPa}$  pour un échantillon amorphe à près de  $7,3 \text{ GPa}$  pour un échantillon cristallisé à  $30\%$ . Il est tout de même à noter que le module caractérisé ici décrit la rigidité de la phase cristalline et non pas le module homogénéisé de l'échantillon.

Le taux de cristallinité n'est pas le seul paramètre influençant les propriétés mécaniques, puisque la morphologie cristalline (taille des sphérolites) va jouer un rôle important comme évoqué au Chapitre 2 et 3. Afin de mettre en évidence le rôle de cette morphologie,



(a) Courbes de charge-décharge pour plusieurs échantillons cristallisés à 100 et 5 °/min  
 (b) Évolution du module d'Young du PEKK en fonction de la vitesse de cristallisation

FIGURE 4.65 – Influence de la vitesse de refroidissement sur le comportement mécanique du PEKK en nano-indentation

des paliers isothermes à différentes températures sont réalisés. L'avantage des cristallisations sous conditions isothermes est de pouvoir faire varier le taux de germination, et donc la microstructure finale en gardant quasiment le même taux de cristallinité (23%). Les résultats pour des indents effectués sur des échantillons cristallisés à 260 ° et 320 ° sont présentés Figure 4.66. La différence de comportement est observable à travers la décharge. Ce comportement se traduit par un module plus élevé pour l'échantillon avec des tailles de sphérolites plus élevées (75 µm)

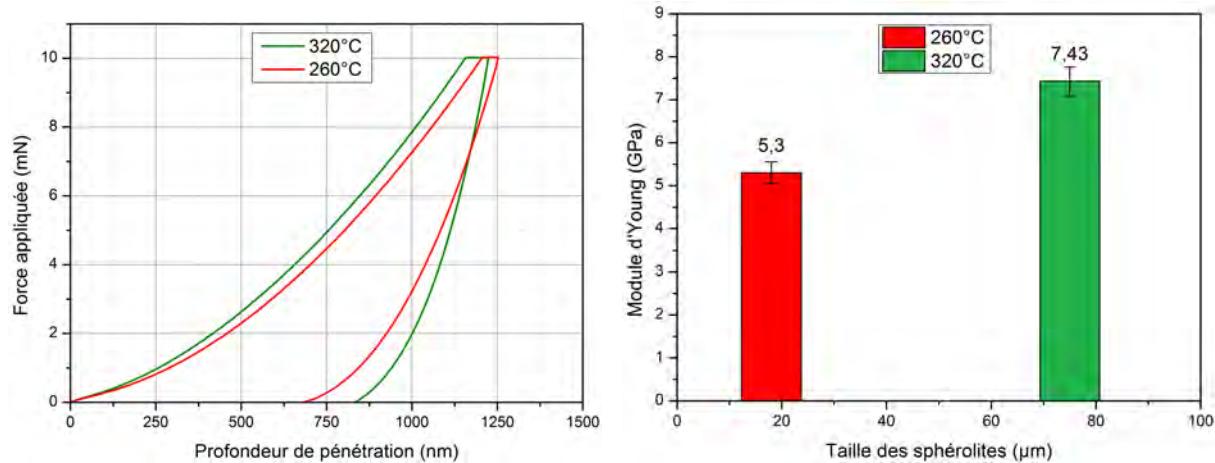
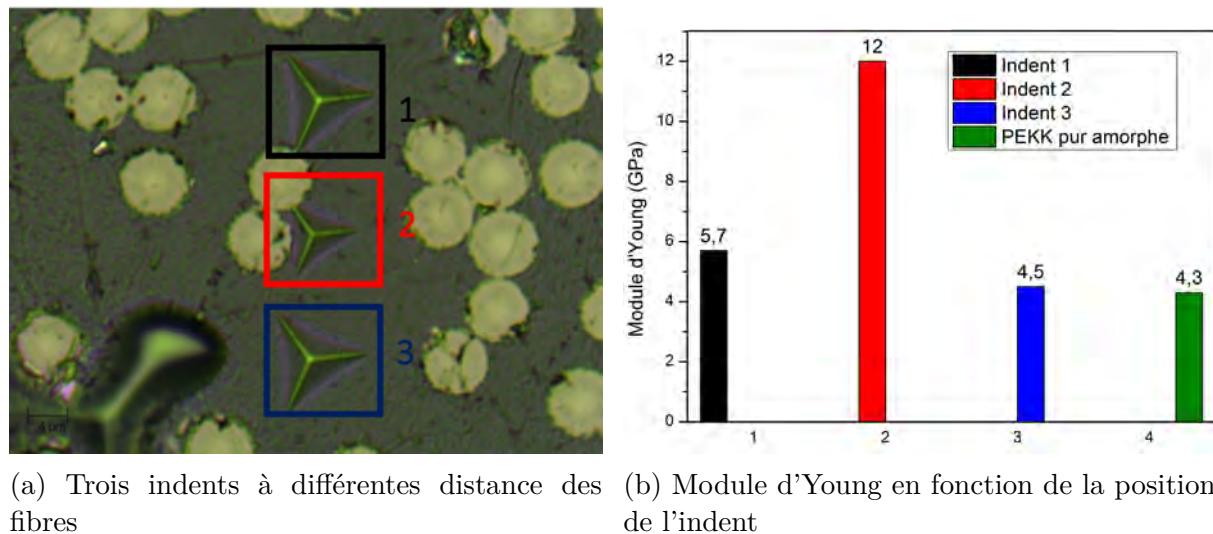


FIGURE 4.66 – Influence de la taille des sphérolites sur le module d'Young

Pour étudier l'influence de la présence de fibres, des essais ont été effectués sur des échantillons prélevés sur un pré-imprégné produit à l'IRT. Le pré-imprégné sorti du four de la ligne d'imprégnation subit un refroidissement brutal conduisant à des taux de cristal-

linité très faibles (de l'ordre de 3%). Des indents sont réalisés sur ce matériau à différents endroits en s'approchant plus ou moins de la fibre de carbone afin d'évaluer l'influence de cette dernière sur la réponse mécanique. Les résultats indiquent que le module mesuré dépend fortement de la distance entre l'indent et la fibre. Un exemple est donné en Figure 4.67. Plus la fibre est proche de l'indent, plus elle a tendance à augmenter localement la rigidité ce qui se traduit par une augmentation du module (indent 1 et 2). En revanche, lorsqu'on est assez loin des fibres, les modules retrouvent le comportement de la matrice pure (indent 3). En effet, on retrouve un module assez proche de celui de la matrice pure identifiée précédemment.



(a) Trois indents à différentes distance des fibres (b) Module d'Young en fonction de la position de l'indent

FIGURE 4.67 – Nanoindetation sur un pré-imprégné fibre de carbone/PEKK quasi-amorphe

Enfin, des essais ont été réalisés sur le pré-imprégné cristallisé à 3% avec un nano-indenteur permettant des profondeurs de pénétrations beaucoup plus faibles. Il est donc possible d'effectuer beaucoup plus d'indents afin de cartographier les propriétés d'une région comme montré Figure 4.68

Les modules identifiés à partir des différents indents peuvent être extrapolés afin de générer une cartographie du module et de la dureté sur la région analysée (Figure 4.69).

Les résultats permettent de dissocier le comportement des fibres de celui de la matrice. Il serait d'autant plus intéressant d'effectuer ce type de caractérisation sur un échantillon ayant un taux de cristallinité plus élevé afin de voir s'il existe au sein même de la matrice un gradient de propriété dû aux différentes structures cristallines.

#### 4.4.2 Méthode d'homogénéisation

La géométrie réelle caractérisée par tomographie à rayon X, le modèle de simulation de la cristallisation ainsi que les données recueillies sur l'influence de la cristallisation sur les propriétés micro-mécaniques permettent d'envisager de modéliser le comportement d'un composite réel. En effet, en considérant un VER cristallisé, il est possible d'attribuer les propriétés élastiques des sphérolites en fonction de leur taille et du taux de cristallinité. Dans ce but, les données récoltées sur l'évolution du module d'élasticité en fonction

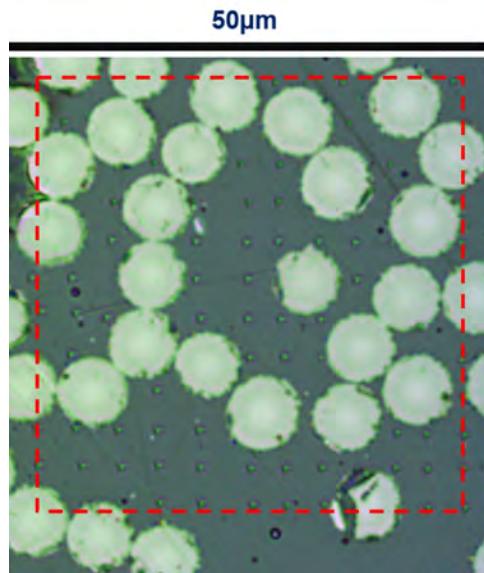


FIGURE 4.68 – Indents sur une zone d'un pré-imprégné fibre de carbone/PEKK quasi-amorphe

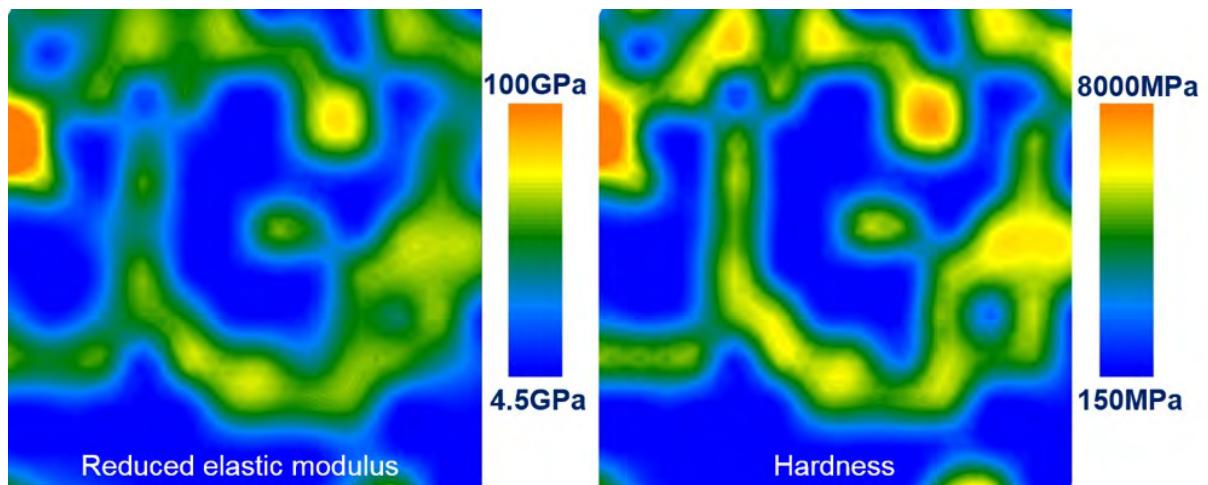


FIGURE 4.69 – Cartographie : du module à gauche ; de la dureté à droite issu des essais de nano-indentations

du taux de cristallinité ont été utilisées dans un modèle d'homogénéisation d'Eshelby afin d'évaluer la pertinence de cette approche. Pour cela, on attribue un module à la phase amorphe fixe (4,3 GPa) et différents modules à la phase cristalline (15, 20 et 30 GPa). L'évolution du module homogénéisé en fonction du taux de cristallinité est tracé Figure 4.70.

Ce résultat indique qu'un simple modèle d'homogénéisation ne suffit pas à décrire les propriétés mécaniques d'une matrice semi-cristalline. En effet, considérer un module fixe pour la partie amorphe semble assez intuitif, en revanche, le module des sphérolites, doit varier en fonction de leur taille mais pas seulement. En effet, certains auteurs ont mis en évidence un gradient de rigidité au sein même des sphérolites. Ces résultats sont confirmés

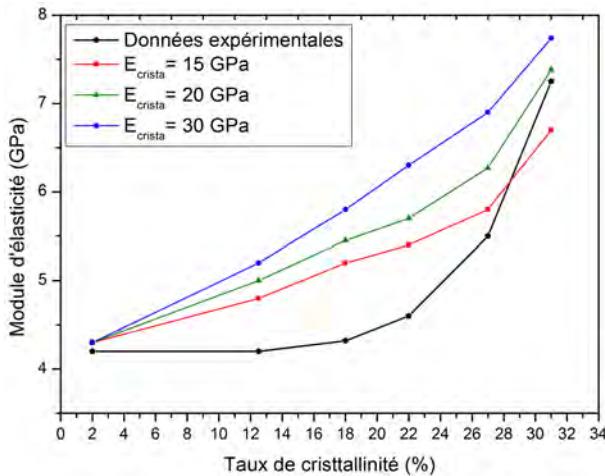


FIGURE 4.70 – Comparaison de l'évolution du module d'indentation en fonction du taux de cristallinité pour des modèles d'homogénéisation et les données expérimentales

par les mesures de nano-indentation effectuées sur échantillon refroidit à 320 ° C. En effet, les frontières des sphérolites étant visibles, des indents ont été réalisés à différents endroits (milieu et périphéries de sphérolites) comme présenté sur la Figure 4.71.

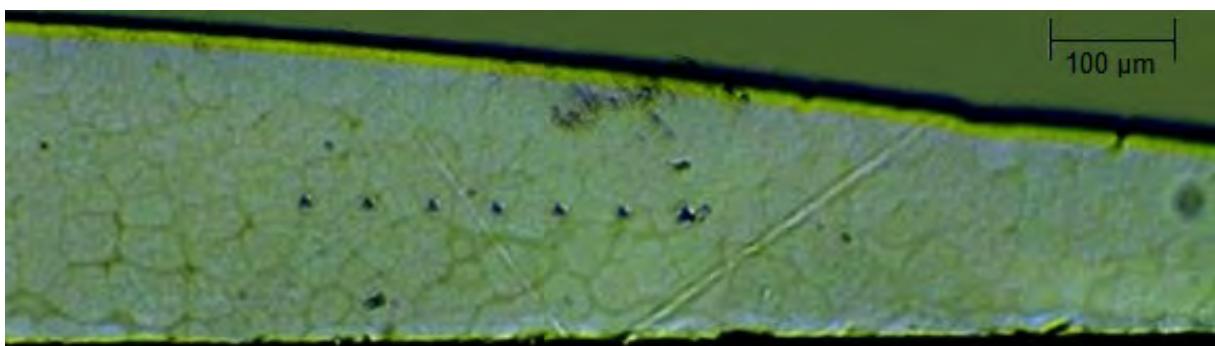


FIGURE 4.71 – Indents sur des sphérolites pour un échantillon cristallisé à 320 °

Dans la Figure 4.66) présentée précédemment, les valeurs des modules d'élasticité correspondent aux indents effectués uniquement au centre des sphérolites. Sur la Figure 4.72, on constate que l'écart type est assez élevé pour le module d'échantillons cristallisés à 320°C. Si l'on représente uniquement la valeur du module pour les indents au milieu et en périphérie des sphérolites, on constate une différence de près de 1,2 GPa. Le module est plus élevé au centre des sphérolites qu'en périphéries.

Certains auteurs ont proposé de prendre en compte les hétérogénéités au sein même des sphérolites. Uchida et al. [Uchida et al., 2010] étudient le comportement d'un polymère semi-cristallin à structure sphérolitique à l'aide d'une méthode d'homogénéisation par éléments finis. La microstructure a été modélisée à l'aide d'un VER généré par un algorithme de Voronoi avec différentes distributions de sphérolites (Figure 4.73).

Ils observent une distribution très hétérogène de la déformation et de la contrainte locale à l'intérieur des sphérolites (Figure 4.74) due aux distributions et orientations lamellaires.

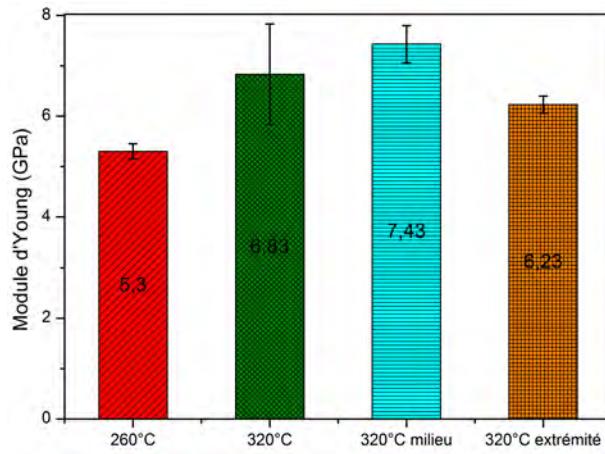


FIGURE 4.72 – Module d'Young en fonction de la position de l'indent deux échantillons cristallisés à 260 et 320 °C

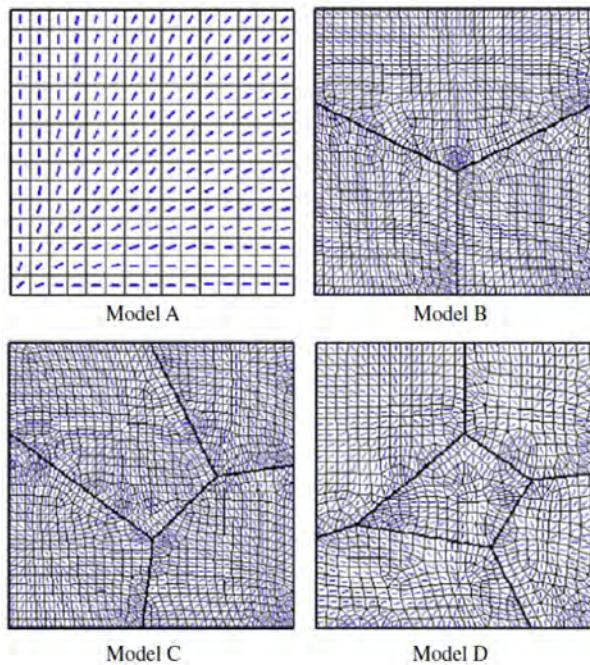


FIGURE 4.73 – Différents VER utilisés avec différentes distributions de sphérolites [Uchida et al., 2010]

L'influence du taux de cristallinité et de la taille des entités cristallines a été mise en évidence à travers des essais de nano-indentation sur la matrice pure, ainsi que les composites associés. Le module d'indentation augmente de façon non-linéaire en fonction du taux de cristallinité. L'homogénéisation en considérant des propriétés fixes pour la phase amorphe et la phase cristalline montre les limites de ce type de modélisation. Une description à une échelle plus petite est nécessaire pour retranscrire le comportement mécanique de ces matériaux.

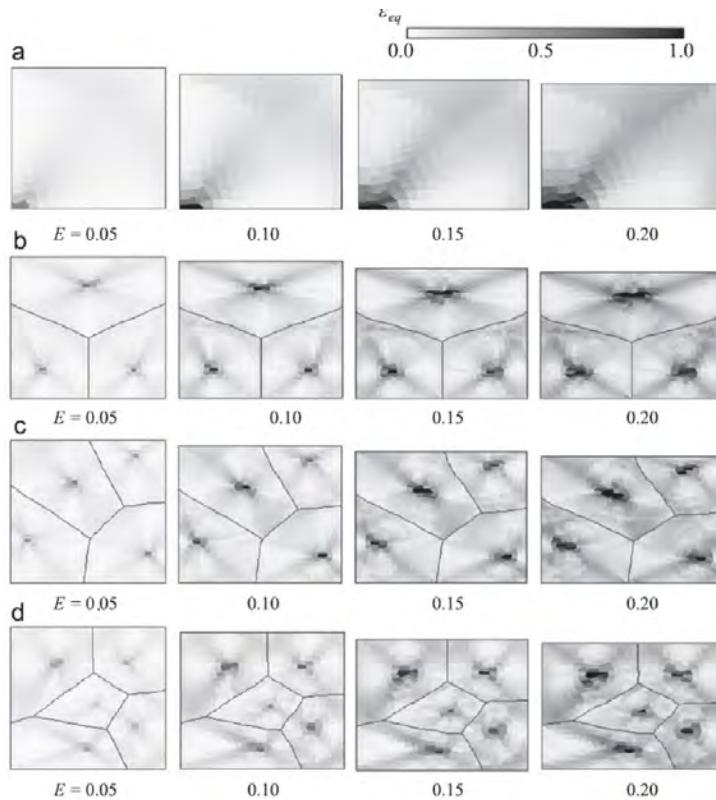


FIGURE 4.74 – Contrainte équivalente en traction pour les différentes distributions de sphérolites [Uchida *et al.*, 2010]

## 4.5 Vers le stratifié

Les différentes études menées se sont focalisées essentiellement sur le pré-imprégné et le pli composite. Des essais de caractérisations ont été effectués sur des stratifiés mis en œuvre à partir des pré-imprégnés fabriqués sur la ligne d'imprégnation. Les caractérisations de ces composites ont prouvé l'importance de l'architecture et de la microstructure du composite. Ainsi, les informations recueillies permettent d'évaluer à la fois les pré-imprégnés produits (taux de fibres, taux de porosité, morphologie) ainsi que les procédés utilisés (drapage, consolidation). Afin de modéliser le matériau réel, une procédure de reconstruction de la microstructure de matériaux a été proposée. Cette méthodologie a été appliquée avec succès sur des prés-imprégnés. Le passage au stratifié nécessite un effort de segmentation supplémentaire. Dans le cas d'un stratifié 0/90°, il est possible de visualiser les plis suivant la direction perpendiculaire aux fibres et ainsi reconstruire la géométrie. La Figure 4.75 montre un reconstruction 3D de deux plis orientés à 0 et 90°.

En revanche, pour les plis orientés à  $\pm 45^\circ$ , les fibres apparaissent sur les coupes transverse sous forme d'ellipsoïde. Dans le but d'avoir une procédure automatisée, d'autres types d'algorithme peuvent être envisagés. Czabaj *et al.* [Czabaj *et al.*, 2014] proposent l'utilisation d'algorithmes de type "template matching" pour détecter les coordonnées de centres des fibres. Le principe de cet algorithme consiste à sélectionner une image ou template de l'objet recherché, en l'occurrence ici, les fibres et de comparer cette image à l'image globale correspondant à une micrographie ou tomographie (Figure 4.76) afin d'identifier les endroits où l'objet est présent.

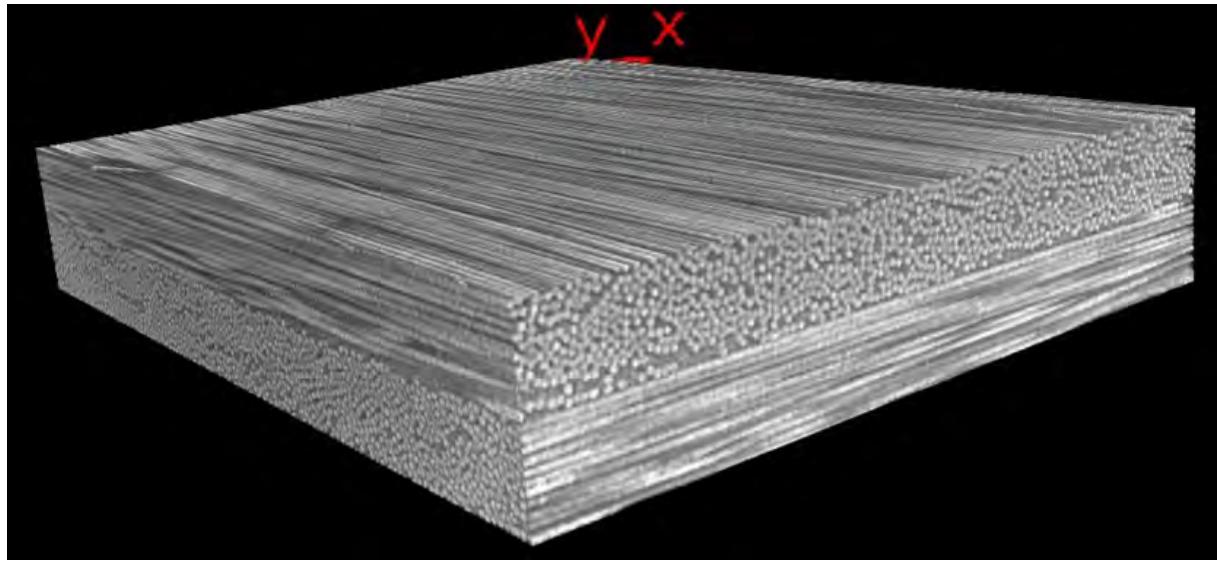


FIGURE 4.75 – Reconstruction 3D de deux plis à 0/90° d'un composite fibre de carbone/PEKK

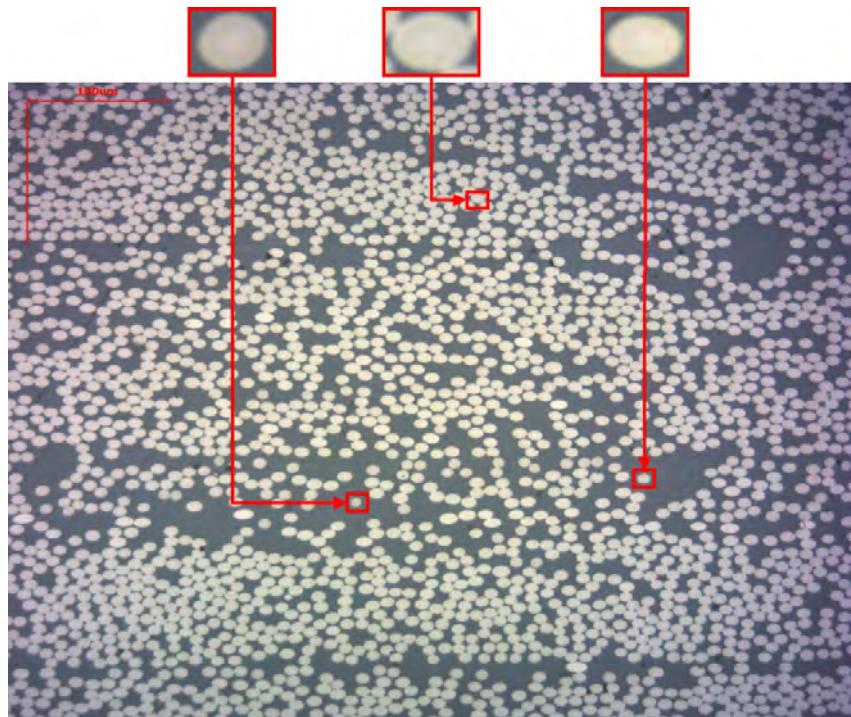


FIGURE 4.76 – Micrographie d'un stratifié  $\pm 45^\circ$  et les template de fibres sélectionnés

L'image de sortie de la corrélation croisée sera plus élevée aux endroits où la structure d'image correspond à la structure du template. On considère l'image  $I(x, y)$ , où  $(x, y)$  représente les coordonnées de chaque pixel de l'image et le template  $T(x_t, y_t)$ , où  $(x_t, y_t)$  représente les coordonnées de chaque pixel du template. Un balayage est ensuite effectué en déplaçant simplement le centre du template  $T(x_t, y_t)$  sur chaque point  $(x, y)$  de l'image de recherche en comparant les intensités des pixels en utilisant la somme des différences

absolues (SAD). Un pixel de l'image de recherche avec des coordonnées  $(x_s, y_s)$  a une intensité  $I_s(x_s, y_s)$  et un pixel du template avec des coordonnées  $(x_t, y_t)$  a une intensité  $I_t(x_t, y_t)$ . Ainsi, la différence absolue d'intensités de pixels est définie par l'équation 4.6 :

$$Diff(x_s, y_s, x_t, y_t) = |I_s(x_s, y_s) - I_t(x_t, y_t)| \quad (4.6)$$

La SAD est ensuite calculée selon l'équation 4.7 :

$$SAD(x, y) = \sum_{i=0}^{T_{colonne}} \sum_{j=0}^{T_{ligne}} Diff(x + i, y + j, i, j) \quad (4.7)$$

Où  $T_{colonne}$  et  $T_{ligne}$  sont respectivement les colonnes et les lignes de l'image template. La représentation mathématique du balayage en boucle des pixels de l'image de recherche lorsque le template est déplacé et le calcul de la SAD sont donnés par l'équation 4.8 :

$$\sum_{x=0}^{S_{colonne}} \sum_{y=0}^{S_{ligne}} SAD(x, y) \quad (4.8)$$

Où  $S_{colonne}$  et  $S_{ligne}$  sont respectivement les colonnes et les lignes de l'image de recherche. Dans cette méthode, le score SAD le plus bas donne l'estimation de la meilleure position du modèle dans l'image de recherche comme présenté Figure 4.77.

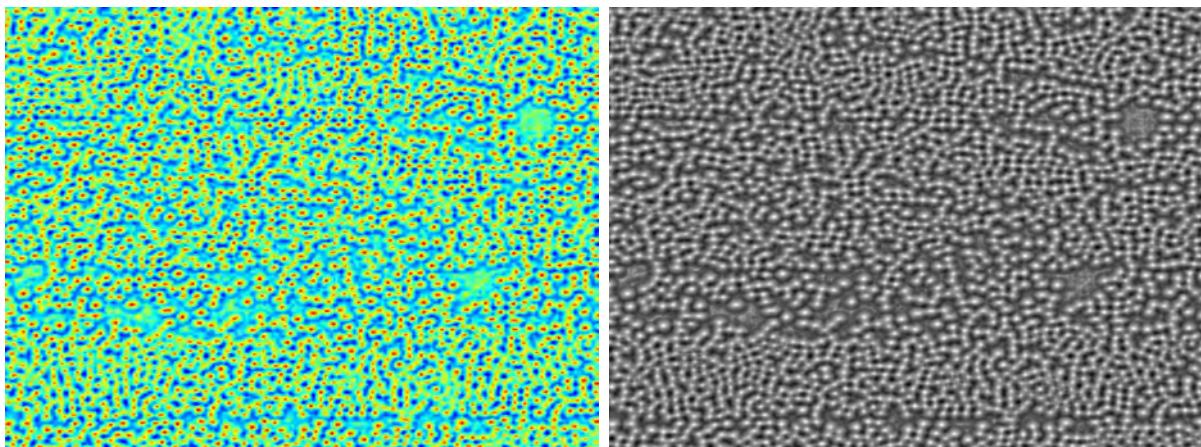


FIGURE 4.77 – A gauche, résultat de l'algorithme "template matching" et à droite, l'image en niveau de gris

La procédure peut être effectuée avec plusieurs templates afin d'augmenter la probabilité de détection des fibres. La Figure 4.78 montre les résultats obtenus pour les 3 templates présentés Figure 4.76.

Les images issues de cette méthode sont binarisées puis additionnées les unes aux autres comme présenté Figure 4.79. Le centre des fibres est identifié à l'aide de l'algorithme k-means pour identifier le centre des "cluster".

Ainsi, dans les perspectives de ce travail, on peut envisager la reconstruction d'un stratifié composite afin de générer une géométrie représentative des structures aéronautiques. Des caractérisations par tomographie X ont été effectuées sur des composites avec la séquence d'empilement suivante : [90/ $\pm 45/0^2/90/\pm 45$ ]s. Les résultats des reconstructions sont présentés Figure 4.80.

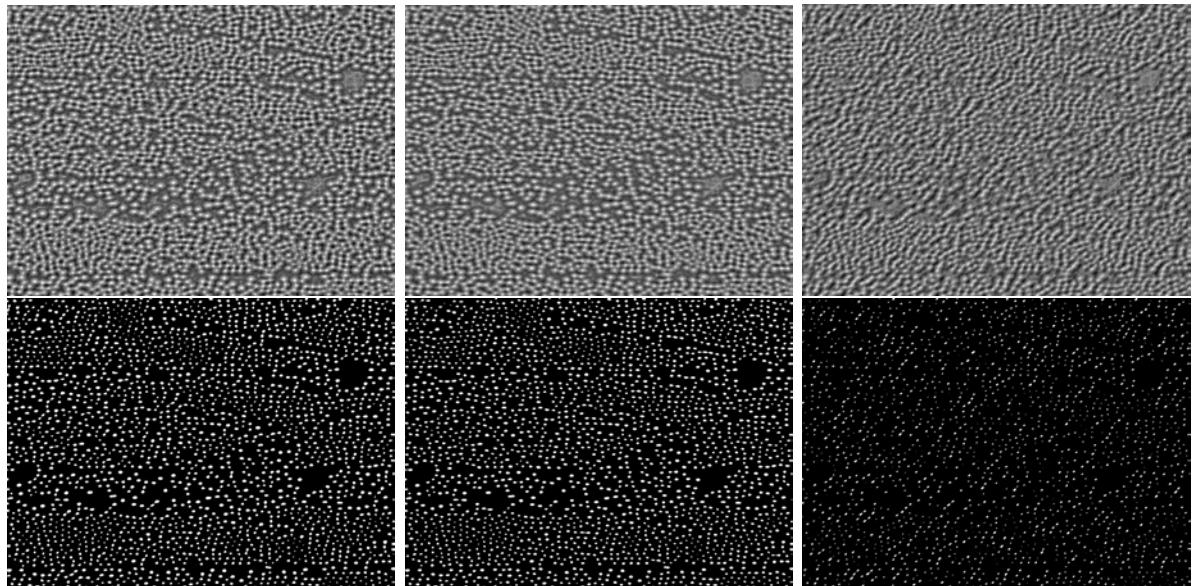


FIGURE 4.78 – Résultats du template matching en niveau de gris et binarisation des images pour les trois templates sélectionnés

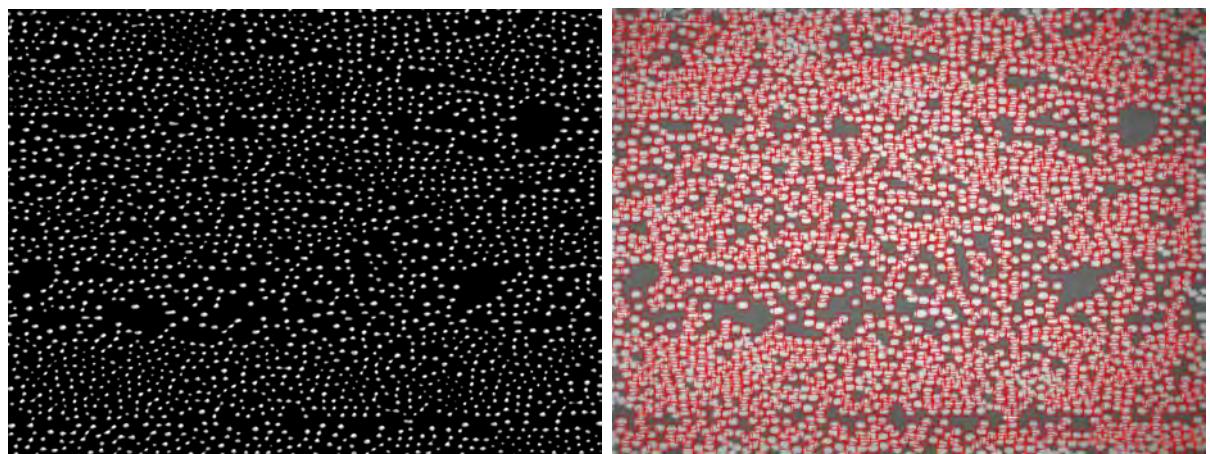


FIGURE 4.79 – A gauche, résultat de la combinaison des 3 images binarisées et à droite, l'identification des fibres sur l'image

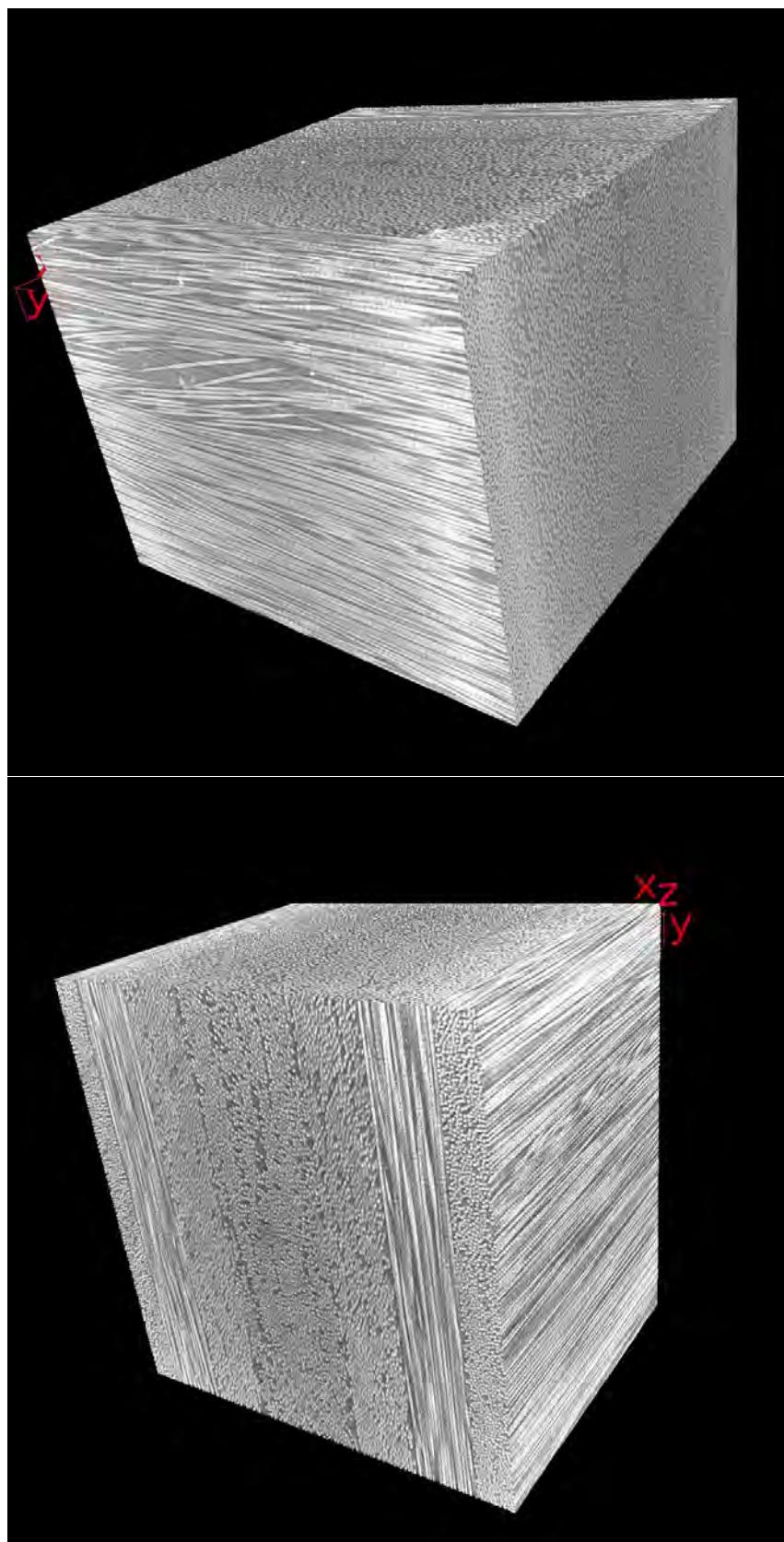


FIGURE 4.80 – Reconstruction 3D de tomographies d'échantillons stratifiés

## 4.6 Conclusion

Des stratifiés composites fonctionnalisés et non fonctionnalisés ont été mis en œuvre afin de caractériser leur performances électriques et mécaniques. L'utilisation d'un outil de modélisation et d'optimisation multi-objectif a permis de donner les tendances d'évolution de la conductivité électrique en fonction des paramètres matériaux (taux de charges, facteur de forme, etc...). Les caractérisations électriques menées à l'aide d'un banc de mesure 4 fils ont montré une faible augmentation de la conductivité électrique pour des taux d'AgNWs de 1,3 et 3,7% vol comparés au stratifié non chargé. L'objectif de 100 S/m en conductivité transverse n'est pas atteint. Afin d'expliquer ces résultats, des caractérisations de la localisation des particules ont été effectuées par microscopie et tomographie à rayon X. Les images confirment la mauvaise dispersion des particules et la présence d'agglomérats expliquant les faibles niveaux de conductivité électrique atteints. De même, les propriétés mécaniques ont été investiguées. En effet, la résistance mécanique de ces nouveaux matériaux est une propriété importante afin de bien comprendre leurs potentiels d'implémentation dans des structures primaires. Sur les matériaux étudiés, la réponse mécanique n'est pas homogène comme l'indiquent les essais de traction suivis en stéréo-corrélation. Le champ de déplacement obtenu présente une asymétrie pour des chargements élevés tandis que le champ de déformation suit des motifs rappelant l'orientation des plis. La comparaison des résultats obtenus via les jauge optiques et les jauge réelles prouvent que les déformations et contraintes macroscopiques sont homogènes sur la partie élastique. En revanche, sur la partie anélastique, il est difficile de se baser uniquement sur un simple essai de traction. L'étude de la santé matière montre l'existence de défauts, en particulier, à l'échelle de la microstructure. Ces défauts ne sont pas visibles (par effet statistiques) à l'échelle macroscopique sur la partie élastique. Cela se traduit par une faible dispersion des valeurs de module de cisaillement. En revanche, la localisation des défauts et leurs types ont une influence sur l'apparition des premiers signes d'endommagement.

Afin de prendre en compte ces particularités, il est ainsi nécessaire de décrire plus finement la microstructure. Dans ce but, la tomographie à rayons X a été utilisée afin de caractériser le composite. Les récents développements de cette technique permettent, en combinaison avec des outils de segmentation et de traitement d'images, de caractériser finement la microstructure et la répartition des fibres. La procédure de reconstruction 3D permet de générer des géométries numériques d'un composite renforcé de fibres de carbone de manière précise. Deux algorithmes supplémentaires ont été implémentés afin d'augmenter la précision et la robustesse des résultats. Un algorithme permet de détecter et supprimer les fibres "aberrantes" tandis que le second permet de garantir qu'aucune des fibres virtuelles issues de la reconstruction 3D ne se chevauchent. La procédure de reconstruction a été appliquée avec succès à des images issues de tomographie X pour la reconstruction 3D de géométrie. Ces géométries ont été exploitées dans un premier temps pour simuler les propriétés mécaniques à travers des méthodes d'homogénéisations. Les résultats obtenus indiquent qu'à cette échelle, le module dépend fortement de l'architecture du VER et de la répartition des fibres. Dans un second temps, la géométrie a été exploitée pour simuler la cristallisation à travers le modèle pixel coloring. Cette méthode permet de prédire les cinétiques de cristallisation par identification inverse du taux de germination. Ainsi, la reconstruction 3D d'une géométrie réelle et la simulation de la cristallisation constituent une première étape pour modéliser l'influence de la cristallisation sur les pro-

priétés micromécaniques. Afin de remplir cet objectif, des essais de nano-indentation sont effectués sur des échantillons ayant subi différents cycles. Le module d'élasticité augmente lorsque le taux de cristallinité et la taille de sphérolites augmentent. Les cartographies effectuées avec des profondeurs de pénétrations plus faibles prouvent qu'il est possible d'obtenir une cartographie des propriétés d'un composite en fonction de la microstructure. Néanmoins, les méthodes d'homogénéisation ne sont pas suffisantes pour modéliser le comportement mécanique. Une prise en compte à une échelle plus petite de la microstructure et un effort supplémentaire de modélisation est nécessaire pour retranscrire le comportement des polymères semi-cristallins.



---

# Conclusion et Perspectives

---

Les matériaux composites à matrice organique renforcés de fibres longues suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés mécaniques spécifiques et leur excellente résistance chimiques. L'adoption de matrices thermoplastiques semble aujourd'hui répondre aux besoins industriels et sociaux. Les stratifiés C/thermoplastique sont ainsi actuellement considérés comme de sérieuses alternatives aux C/époxy. De plus, la grande diversité des procédés de mise en œuvre associée à de nombreuses possibilités en termes de géométrie et d'intégration de fonction permettent d'envisager différentes applications. Les matériaux C/thermoplastiques s'imposent ainsi peu à peu dans de nombreux secteurs industriels dont l'aéronautique et le spatial. L'augmentation de la part des composites au cours des dernières années a, néanmoins, montré les difficultés induites par ce type de matériaux. En premier lieu, la maîtrise de la cristallinité est un point essentiel de par son influence sur le comportement mécanique, la durabilité, le comportement à la rupture etc... Par ailleurs, ces matériaux possèdent de très faibles conductivités électriques dans l'épaisseur. Le développement de nanocomposites à fonctionnalité électrique s'avère donc un axe de recherche stratégique dans l'industrie aéronautique. En effet, en plus des propriétés mécaniques nécessaires à la tenue des matériaux structuraux, l'écoulement de charges électriques (générées par le frottement de l'air ou par la foudre) est indispensable afin d'éviter la dégradation des structures par claquage ou par élévation excessive de la température. Parmi les différentes méthodes existantes, l'introduction de charges conductrices dans une matrice polymère est une voie prometteuse. Par contre des efforts doivent être fournis pour passer de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle. La littérature regorge d'études sur les nanocomposites, preuve en est, l'engouement généré par les NTC, quelques années auparavant, et le graphène actuellement. C'est précisément l'objectif du projet dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse. Pour supporter ces activités de recherche, une plateforme technologique dédiée à l'élaboration de semi-produits thermoplastiques a été mise en place. L'objectif est de comprendre et d'optimiser les méthodes d'imprégnation dédiées au composite unidirectionnel à fibres longues dans la gamme des semi-produits ainsi que de développer des pré-imprégnés multifonctionnels.

Les travaux effectués jusqu'à ce jour prouvent qu'il n'est pas si facile d'obtenir les performances attendues, dont la réalisation dépend de la qualité de la dispersion des particules. Des études plus poussées des mécanismes de dispersion et la compréhension des phénomènes à l'interface charges/polymère s'avèrent indispensable. Les particules utilisées sont des fils submicroniques d'argent. Ces particules présentent une conductivité électrique élevée et préviennent l'apparition d'une couche d'oxyde à la surface. Elles possèdent aussi des facteurs de formes élevés compris entre 75 et 150. Des travaux en laboratoire ont déjà démontré la possibilité de synthétiser des particules avec des facteurs de forme plus élevés,

mais leur synthèse à plus grande échelle n'est pas encore maîtrisée.

La fonctionnalisation des matériaux composites à travers l'intégration de particules est fort complexe. En effet, en plus de la propriété visée (électrique, thermique, amortissement), il faut s'assurer que les autres propriétés (physiques ou mécaniques) ne sont pas impactées, notamment pour des applications structures telles que le fuselage ou les voilures. Une attention particulière est alors portée dans cette étude à la cristallisation. En effet, pour les composites thermoplastiques, le taux de cristallinité et la morphologie cristalline ont un impact avéré sur les propriétés physiques et mécaniques finales du composite. L'augmentation du taux de cristallinité se traduit par un accroissement du module d'Young et un changement de comportement qui passe de ductile à semi-fragile. Les comportements à la rupture et au fluage sont également modifiés notamment du fait de la taille des entités cristallines. Afin d'optimiser les propriétés mécaniques des composites thermoplastiques il est donc important de contrôler la cristallisation. De plus, entre la matière première et la pièce finale, la matrice thermoplastique subit plusieurs cycles de traitement à haute température au cours desquels sa cristallisation évolue sans cesse. Il est d'autant plus important d'étudier ce paramètre vu que le polymère étudié, à savoir le PEKK, n'a pas suscité un fort intérêt scientifique. Ce polymère synthétisé pour la première fois par Dupont dans les années 80, connaît un véritable regain d'intérêt grâce aux nouvelles méthodes de synthèse permettant de diminuer les coûts de fabrication. En outre, ce polymère possède des températures de mise en œuvre plus faibles comparées au PEEK qui est actuellement le polymère de référence.

Le PEKK se caractérise par une cristallisation particulière mettant en œuvre deux mécanismes. D'abord, l'analyse révèle une cristallisation primaire caractérisée par une étape de germination (apparition des germes) puis une étape de croissance (augmentation de la taille des cristallites). Suit une cristallisation secondaire correspondant à une cristallisation intra-sphérolitique. Lors de la cristallisation primaire, les résultats obtenus à l'aide de la platine chauffante, ont montré que le taux de germination et la vitesse de croissance augmentaient avec l'augmentation de la température du palier isotherme. Ceci a également été confirmé par l'accélération de la cinétique de cristallisation caractérisée par DSC. En ce qui concerne la cristallisation secondaire, sa caractérisation expérimentale est menée de manière indirecte. En effet, les différences observées entre les temps de cristallisation caractérisés par microscopie et ceux caractérisés par DSC, permettent de remonter à ce phénomène. L'étude de la cinétique de cristallisation du PEKK met en évidence l'influence des cycles thermiques. Dans le cas de palier isotherme, les temps de cristallisation sont d'autant plus faibles que la température est basse. Dans le cas anisotherme, plus la vitesse est élevée, plus la température de cristallisation est faible, et plus le taux de cristallinité est bas. Ces résultats peuvent être expliqués par les mécanismes de cristallisation observés par microscopie optique, à travers la caractérisation du taux de germination et de la vitesse de croissance cristalline.

Afin de rendre compte des conditions de cristallisation des composites, l'influence des fibres et des particules conductrices a été étudiée. Des observations en microscopie à l'aide d'une platine chauffante ont été effectuées. La formation d'une phase transcrystalline perpendiculairement aux fibres a été observée pour des paliers isothermes à haute température et de faibles vitesses de refroidissement. Afin d'évaluer ce changement de morphologie sur les temps de cristallisation, des essais DSC ont été réalisés sur des échantillons représentatifs des composites UD. Les résultats mettent en évidence une accélération de la cinétique de cristallisation à travers l'augmentation du taux de germination autour des

fibres tandis que la vitesse de croissance reste constante. Dans le cas de nanocomposites AgNWs/PEKK, une accélération de la cinétique de cristallisation a aussi été observée mais sans formation des phases trancristallines. De plus, une diminution du taux de cristallinité est observée lorsque le taux de particules augmente. Ceci pourrait être dû à la diminution de la mobilité moléculaire en présence d'AgNWs. Afin d'évaluer l'influence du facteur de forme des particules ainsi que leurs surfaces spécifiques, des échantillons Flakes d'argent/PEKK ont été mis en œuvre. Ces particules possèdent un facteur de forme proche de 1. Les résultats indiquent qu'à taux de charges identique, la cinétique de cristallisation est plus rapide dans le cas d'un échantillon AgNWs/PEKK. Enfin des pré-imprégnés fonctionnalisés mis en œuvre sur la ligne d'imprégnation ont été caractérisés. On constate tout d'abord que la cinétique de cristallisation des UD est plus rapide que celle de la matrice chargé à 4,8%vol ou celle d'un UD non chargé avec 50%vol de fibres de carbone. Les particules AgNWs et des fibres de carbone ont donc un effet cumulatif sur la cinétique de cristallisation du PEKK. Il faut seulement 3 min à l'UD chargé de 5%vol d'AgNWs pour cristalliser alors que la matrice pure met 13 min pour cristalliser complètement. On observe tout de même une diminution de près de 5% du taux de cristallisation comparé à la matrice pure, mais cela reste comparable aux résultats obtenus sur la matrice chargée. On notera tout de même une très faible différence de temps de cristallisation entre l'UD chargé à 1 et 5%vol. Néanmoins la présence d'agglomérats liée au procédé d'imprégnation de ces matériaux ne permet pas de quantifier précisément l'apport des particules conductrices sur la diminution des temps de cristallisation.

Aussi, afin de pouvoir prédire les temps de cristallisation en fonction du cycle thermique, il est nécessaire de développer un modèle de cinétique. Cette étude expérimentale a permis de recueillir suffisamment de données afin de développer un modèle. Pour cela le formalisme d'Hillier a été choisi car il offre une description mathématique la plus cohérente avec les mécanismes de cristallisation du PEKK. L'approche adoptée consiste à utiliser les données obtenues via la platine chauffante. La vitesse de croissance et le taux de germination sont utilisés pour identifier la cinétique du mécanisme de cristallisation primaire tandis que les données enthalpiques sont utilisées afin de déterminer la cinétique du mécanisme secondaire. L'identification des paramètres du modèle par optimisation a ses limites. Aussi, pour cela le choix est fait de faire une identification du mécanisme primaire à partir des données mesurées via les observations microscopiques (platine chauffante). Dans le formalisme adopté ici, l'expression d'Avrami décrit le mécanisme de cristallisation primaire à travers les valeurs des taux de germination et vitesse de croissance caractérisées tandis que l'identification par optimisation est effectuée pour identifier la cinétique du mécanisme secondaire. Une bonne corrélation est observée entre les différents modèles utilisés (germination, croissance, Hillier modifié) et les données expérimentales.

Des éléments restent néanmoins à intégrer afin de prendre en compte les conditions réelles de cristallisation. En effet, l'hypothèse d'une température homogène n'est pas forcément vérifiée, de même que la contribution thermique liée à la cristallisation elle-même n'a pas été prise en compte. Une perspective qui semble intéressante serait d'effectuer un couplage thermo-cinétique de ce modèle (via un code élément finis ou la méthode pixel coloring par exemple). De plus, ce modèle est valable pour des cycles isothermes, or, dans la plupart des procédés de mise en œuvre, la cristallisation a lieu pendant la phase de refroidissement. Il serait intéressant d'étendre l'approche menée en identifiant expérimentalement le taux de germination en fonction de la vitesse de refroidissement. Cela nécessitera un effort de post-traitement des micrographies. Enfin, la pression est un

paramètre omniprésent dans les procédés de fabrication des composites. Il convient d'en tenir compte si l'on souhaite prédire la cinétique de cristallisation en condition réelle. Une caractérisation expérimentale de l'influence de la pression sur le taux de germination et la vitesse de croissance est envisageable à l'aide de la platine chauffante permettant d'appliquer des pressions jusqu'à 12 bars.

Afin d'être capable de prédire la microstructure générée lors de la cristallisation et de comparer les résultats obtenus avec le modèle analytique, une simulation de type "pixel coloring" est développée. Les simulations effectuées en se basant sur les positions réelles des germes et sur les vitesses de croissance identifiées permettent de rendre compte des cinétiques de cristallisation caractérisées par traitement d'image. Les simulations en 2D et 3D en présence des fibres de carbone mettent en évidence leur effet sur la cinétique de cristallisation. Néanmoins, malgré l'optimisation du modèle 3D, les temps de calcul augmentent exponentiellement en fonction de la dimension du domaine de cristallisation et du nombre de germes. Si l'on souhaite étendre cette approche à des volumes plus importants (stratifié par exemple), il convient de modifier l'algorithme.

Des plaques stratifiées C/PEKK ont été produites sous autoclave à base de pré-imprégnés issus de la ligne d'imprégnation IRT. Différentes séquences d'empilement et différents taux de charges ont été réalisés. Les taux de charges ont été choisis suite à des simulations menées à l'aide de l'outil Lamkit. Cet outil a permis de mettre en évidence un facteur de forme idéal de 150 et un taux de charges idéal de 5%vol pour atteindre un coefficient de conductivité électrique de 25 S/m. En ce sens, des plaques ont été réalisées avec des taux de charges de 2.5% et 5% vol théoriques (1.3% et 3.7%vol réels). Les caractérisations électriques menées à l'aide d'un banc de mesure 4 fils ont montré une faible augmentation de la conductivité électrique pour des taux d'AgNWs de 1,3 et 3,7%vol comparés au stratifié non chargé. Afin d'expliquer ces résultats, des caractérisations de la localisation des particules ont été effectuées par microscopie et tomographie à rayon X. Les images confirment la mauvaise dispersion des particules et la présence d'agglomérats expliquant les faibles niveaux de conductivité électrique atteints. Par ailleurs, les essais effectués sur les stratifiés [ $\pm 45$ ] mettent en évidence une forte variabilité du comportement mécanique anélastique. Diverses techniques de caractérisation sont alors utilisées afin d'en expliquer l'origine. En particulier, des moyens de CND traditionnels et des observations en microscopie optique permettent de révéler divers défauts architecturaux du stratifié, et ce jusqu'à l'échelle microscopique.

Afin de prendre en compte ces particularités, il est ainsi nécessaire de décrire plus finement la microstructure. Dans ce but, la tomographie à rayons X a été utilisée afin de caractériser le composite. Les récents développements de cette technique permettent, en combinaison avec des outils de segmentation et de traitement d'images, de caractériser finement la microstructure et la répartition des fibres. La procédure de reconstruction 3D permet de générer des géométries numériques d'un composite renforcé de fibres de carbone de manière précise. Deux algorithmes supplémentaires ont été implémentés afin d'augmenter la précision et la robustesse des résultats. Ces modèles ont été utilisés pour simuler la cristallisation et mettre en exergue l'influence de la microstructure sur des propriétés élastiques. A cette fin, des essais de nano-indentation ont été menés afin de cartographier les propriétés mécaniques locales. Il a ainsi été mis en évidence l'influence, dans le cas d'une matrice pure et de composites, du taux de cristallinité ainsi que de la taille des sphérolites sur le module élastique. Ainsi, ce module d'élasticité augmente lorsque le taux de cristallinité et la taille de sphérolites augmentent. Les essais effectués

avec des profondeurs de pénétrations plus faibles prouvent qu'il est possible d'obtenir une cartographie des propriétés d'un composite en fonction de la microstructure. En revanche, les modèles d'homogénéisation usuels ne suffisent pas à retranscrire le comportement de ces polymères semi-cristallins. En effet, les sphérolites sont des entités composées d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. On a ainsi mis en avant, qu'en fonction de la position d'indentation (milieu et périphérie de sphérolite) le module élastique varie. Il existe donc un comportement mécanique hétérogène au sein même des sphérolites.

Comme évoqué au chapitre 4, il faudra alors s'intéresser à la modélisation de l'influence de la cristallisation sur les propriétés mécaniques. L'intégration d'un modèle prenant en compte la microstructure à l'échelle des sphérolites (en prenant en compte les orientations des lamelles par exemple) pourrait être une perspective ambitieuse. En complément de cette étude, des essais à l'échelle macroscopique afin de caractériser l'évolution de la rigidité en fonction du taux de cristallinité pourrait donner plus d'éléments pour faire le lien entre les deux échelles. Une autre perspective à ce travail serait ainsi d'effectuer différents essais (traction, compression, G1c) sur des échantillons (avec différents empilements) ayant subis différents cycles thermiques.

Les travaux réalisés ont permis d'avoir une vision et une compréhension du comportement aux échelles macroscopiques (essai de traction  $\pm 45$ ), mésoscopiques (VER) et microscopiques (cristallisation). L'utilisation de la méthode Digital Image based Models pourrait permettre de vérifier si les modèles micro, généralisés à l'échelle macro, retracent le comportement des composites fonctionnalisés. Dans ce but, une perspective à la méthode DIBM, menée sur un micro composite, a été proposée. L'idée serait d'étendre l'approche au cas des stratifiés. La génération d'un tel modèle ouvre la porte à de nombreuses possibilités avec par exemple la simulation des propriétés mécaniques afin de prendre en compte les défauts présents aux différentes échelles du stratifié. Dans cette thèse, seules les propriétés mécaniques élastiques ont été abordées. Néanmoins, avec un tel outil, il est possible de s'intéresser aux mécanismes d'endommagement et de rupture des composites. De même, avec les développements des essais in-situ [Salvo et al., 2003], le DIBM pourrait faire le lien direct entre essais et calcul. Un autre exemple est l'intégration de la méthode pixel coloring dans un stratifié. Ceci permettrait, entre autres, de prendre en compte l'architecture réelle du matériau (notamment les inter-plis). La méthodologie présentée doit être couplée à une modélisation du procédé où l'ensemble des conditions thermomécaniques sont considérées. Enfin, la méthode DIBM pourrait servir à la prévision des propriétés électriques. Celles-ci sont dépendantes de la position des particules conductrices et des fibres de carbone. La tomographie à rayon X ne permet pas d'observer les fils submicroniques (et de caractériser leurs localisations). La solution viendra peut-être d'approches combinées, par exemple en se basant sur des données expérimentales (tomographie pour les agglomérats) et la modélisation (génération aléatoire de position de particules par exemple).

Enfin, dans le contexte de fonctionnalisation électrique de matériaux composite pour application structure, il convient de s'intéresser à l'évolution de la réponse électrique sous sollicitation mécanique. Dans ce contexte, un banc de mesure électrique/mécanique est en cours de développement à l'Institut Clément Ader afin d'évaluer les performances de ces matériaux dans les conditions d'utilisation.



---

# Bibliographie

---

- [Agoudjil *et al.*, 2007] AGOUDJIL, B., BOUDENNE, A., KRUPA, I., IBOS, L. et MAJESTE, J.-c. (2007). Propriétés thermophysiques de composites polymère / charges isolantes métallisées . *In Congrès Français de Thermique, SFT*, volume 3, pages 1–6, Les Embiez. *4 citations pages xv, 18, 19, et 20*
- [Allaoui *et al.*, 2002] ALLAOUI, A., BAI, S., CHENG, H.-M. et BAI, J. (2002). Mechanical and electrical properties of a mwnt/epoxy composite. *Composites science and technology*, 62(15):1993–1998. *Cité page 2*
- [Andrews *et al.*, 2002] ANDREWS, R., JACQUES, D., MINOT, M. et RANELL, T. (2002). Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube / Polymer Composites by Shear Mixing NA. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287(6):395–403. *Cité page 21*
- [Angelloz *et al.*, 2000] ANGELLOZ, C., FULCHIRON, R., DOUILARD, A., CHABERT, B., FILLIT, R., VAUTRIN, A. et DAVID, L. (2000). Crystallization of isotactic polypropylene under high pressure (Gamma phase). *Macromolecules*, 33(11):4138–4145. *Cité page 113*
- [Armagan, 1999] ARMAGAN, A. (1999). Effects of Crystallization on Mechanical Properties of Carbon Fibre Reinforced Poly ( Ether Ether Ketone ) Composites. *In International Conference on Composite Materials 12*, Paris. *Cité page 57*
- [Arzak, 1993] ARZAK, A. (1993). The effects of solvent sorption on the properties of poly(ether ether ketone). *Journal of Materials Science*, 28:3272–3276. *Cité page 230*
- [Avenas, 1978a] AVENAS, P. (1978a). Le rôle de la cristallinité dans la mise en forme des polymères. *Journal de Physique colloques*. *Cité page 232*
- [Avenas, 1978b] AVENAS, P. (1978b). Le rôle de la cristallinité dans la mise en forme des polymères. *In International Polymer Processing*, pages Tome 39, page C2–37. *Cité page 120*
- [Avrami, 1941] AVRAMI, M. (1941). Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *The Journal of Chemical Physics*, 9(2):177. *2 citations pages 41 et 104*
- [Ayatollahi *et al.*, 2011] AYATOLLAHI, M. R., SHADLOU, S., SHOKRIEH, M. M. et CHITSAZZADEH, M. (2011). Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites. *Polymer Testing*, 30(5):548–556. *Cité page 25*
- [Badaire, 2005] BADAIRE, S. (2005). *Étude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I. *Cité page 224*
- [Balberg *et al.*, 1984] BALBERG, I., ANDERSON, C. H., ALEXANDER, S. et WAGNER, N. (1984). Excluded volume and its realtion to the onset of percolation. *Phsical Review B*, 30(7):3933–3943. *Cité page 25*

- [Bassett *et al.*, 1988] BASSETT, D., OLLEY, R. et RAHEIL, I. A. (1988). On crystallization phenomena in peek. *Polymer*, 29(10):1745 – 1754. *Cité page 77*
- [Bauhofer et Kovacs, 2009] BAUHOFER, W. et KOVACS, J. Z. (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, 69(10):1486–1498. *Cité page 2*
- [Berreur et De Maillard, 2002] BERREUR, L. et DE MAILLARD, B. (2002). L'industrie française des matériaux composites. *Ministère de l'économie des finances et de l'industrie*, page 129. *Cité page 1*
- [Bessard, 2012] BESSARD, E. (2012). *Matériaux composites structuraux à base PEEK élaborés par thermo-compression dynamique : relation procédé-propriétés*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse. *3 citations pages xvi, 52, et 109*
- [Bessard *et al.*, 2011] BESSARD, E., ALMEIDA, O. D. et BERNHART, G. (2011). Etude et modélisation de la cinétique de cristallisation du PEEK lors de refroidissements isothermes et anisothermes. *In Comptes Rendus des JNC17*, pages 1–10. *4 citations pages xvi, 41, 49, et 81*
- [Blundell et Osborn, 1983] BLUNDELL, D. et OSBORN, B. (1983). The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone). *Polymer*, 24(8):953 – 958. *Cité page 48*
- [Boiteux *et al.*, 2006] BOITEUX, G., BOULLANGER, C., CASSAGNAU, P., FULCHIRON, R. et SEYTRÉ, G. (2006). Influence of morphology on PTC in conducting polypropylene-silver composites. *Macromolecular Symposia*, 233:246–253. *Cité page 31*
- [Boudenne *et al.*, 2005] BOUDENNE, a., IBOS, L., FOIS, M., MAJESTÉ, J. C. et GÉHIN, E. (2005). Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 36(11):1545–1554. *Cité page 25*
- [BOUTAOUS, 2013] BOUTAOUS, M'Hamed ; REFAA, Z. R. F. Z. M. X. S. B. P. (2013). Analyse de la cristallisation du PLA ( Acide PolyLactique ) sous écoulement : quantification des effets thermique et mécanique Abstract : 21ème CONGRÉS FRANÇAIS DE MÉCANIQUE. *Cité page 229*
- [Boutros *et al.*, ] BOUTROS, A., GARNIER, B. et DANES, F. *Conductivité thermique effective de composites chargés de sphères conductrices creuses en contact imparfait avec la matrice isolante*. Thèse de doctorat. *2 citations pages 18 et 19*
- [Boyard *et al.*, 2017] BOYARD, N., DURIN, A., BILLON, N., BAILLEUL, J.-L. et HAUDIN, J.-M. (2017). Modélisation de la cinétique de cristallisation dans les composites fibreux à matrice thermoplastique. *In Journées Nationales sur les Composites 2017*, 77455 Champs-sur-Marne, France. Ecole des Ponts ParisTech (ENPC). *Cité page 123*
- [Boyer, 2013a] BOYER, F. (2013a). *Développement de nanocomposites et composites de fibres de carbone/PEEK/nanotubes de carbone : caractérisations mécanique et électrique*. Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier. *2 citations pages xv et 17*
- [Boyer, 2013b] BOYER, F. (2013b). *Développement de nanocomposites et composites de fibres de carbone/PEEK/nanotubes de carbone : caractérisations mécanique et électrique*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier. *Cité page 2*

- [Brahmia, 2007] BRAHMIA, N. (2007). *Contribution à la modélisation de la cristallisation des polymères sous cisaillement : application à l'injection des polymères semi-cristallins*. Thèse de doctorat, INSA Lyon. *6 citations pages xvi, 42, 48, 50, 51, et 107*
- [Brosse, 2009] BROSSE, A.-c. (2009). *Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide de copolymères triblocs dans des matrices en polyamide : Relation morphologie-propriétés électriques*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. *2 citations pages 223 et 224*
- [Brugel, 1986] BRUGEL, E. G. (1986). Ep0225144 a2. *Cité page 11*
- [Canny, 1986] CANNY, J. (1986). A computational approach to edge detection. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 8(6):679–698. *Cité page 165*
- [Carponcin *et al.*, 2012] CARPONCIN, D., DANTRAS, E., ARIDON, G., LEVALLOIS, F., CADIERGUES, L. et LACABANNE, C. (2012). Evolution of dispersion of carbon nanotubes in Polyamide 11 matrix composites as determined by DC conductivity. *Composites Science and Technology*, 72(4):515–520. *3 citations pages xvi, 32, et 222*
- [Cebe, 1988a] CEBE, P. (1988a). Application of the Parallel Avrami Model to Crystallization of Poly( Etheretherketone). *Polymer Engineering and Science*, 28(18):1192–1197. *2 citations pages 41 et 108*
- [Cebe, 1988b] CEBE, P. (1988b). Non-isothermal crystallization of poly(etheretherketone) aromatic polymer composite. *Polymer Composites*, 9(4). *Cité page 41*
- [Cebe et Hong, 1986] CEBE, P. et HONG, S.-D. (1986). Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone). *Polymer*, 27(8):1183–1192. *2 citations pages xix et 105*
- [Chang, 1991] CHANG, I. Y. ; Hsiao, B. S. (1991). 36th International SAMPE symposium, 1587. *In International Conference on Composite Materials 12*. *Cité page 42*
- [Chang et Lees, 1988] CHANG, I. et LEES, J. (1988). Recent development in thermoplastic composites : a review of matrix systems and processing methods. *Journal of thermoplastic composite materials*, 1(3):277–296. *Cité page 1*
- [Chang *et al.*, 2009] CHANG, L., FRIEDRICH, K., YE, L. et TORO, P. (2009). Evaluation and visualization of the percolating networks in multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 44:4003–4012. *Cité page 226*
- [Choupin *et al.*, 2017] CHOUPIN, T., FAYOLLE, B., REGNIER, G., PARIS, C., CINQUIN, J. et BRULÉ, B. (2017). Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer. *Polymer*, 111:73–82. *5 citations pages 110, 111, 112, 117, et 119*
- [Cortes, 2016] CORTES, L. E. Q. (2016). *Composites thermoplastiques conducteurs à finalité aéronautique PEKK/fibres de carbone/fils submicroniques d'argent : De L'élaboration aux comportements électrique et mécanique*. Thèse de doctorat, Université Toulouse - Paul Sabatier. *2 citations pages 22 et 222*
- [Cortes *et al.*, 2014] CORTES, L. Q., LONJON, A., DANTRAS, E. et LACABANNE, C. (2014). High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires : Morphological, mechanical and electrical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 391:106–111. *15 citations pages xv, xvi, xxiii, 15, 22, 23, 25, 31, 32, 34, 143, 144, 222, 223, et 224*
- [Cowie, 1991] COWIE, J. (1991). *Polymers : Chemistry and Physics of Modern Materials, 2nd Edition*. Taylor & Francis. *2 citations pages xvi et 53*

- [Czabaj *et al.*, 2014] CZABAJ, M. W., RICCIO, M. L. et WHITACRE, W. W. (2014). Numerical reconstruction of graphite/epoxy composite microstructure based on sub-micron resolution x-ray computed tomography. *Composites Science and Technology*, 105:174 – 182. *Cité page 193*
- [Dai, 2002] DAI, H. (2002). Carbon nanotubes : synthesis, integration, and properties. *Accounts of Chemical Research*, 35(12):1035–1044. PMID : 12484791. *Cité page 21*
- [De Santis *et al.*, 2005] DE SANTIS, F., LAMBERTI, G., PETERS, G. W. M. et BRUCATO, V. (2005). Improved experimental characterization of crystallization kinetics. *European Polymer Journal*, 41(10):2297–2302. *Cité page 42*
- [Deng *et al.*, 2004] DENG, S., LI, X., LIN, H. et WEITSMAN, Y. J. (2004). The non-linear response of quasi-isotropic composite laminates. *Composites Science and Technology*, 64(10-11):1577–1585. *Cité page 59*
- [Desplentere *et al.*, 2005] DESPLENTERE, F., LOMOV, S., WOERDEMAN, D., VERPOEST, I., WEVERS, M. et BOGDANOVICH, A. (2005). Micro-ct characterization of variability in 3d textile architecture. *Composites Science and Technology*, 65(13):1920 – 1930. *Cité page 154*
- [Díez-Pascual *et al.*, 2010] DÍEZ-PASCUAL, A. M., NAFFAKH, M., GONZÁLEZ- DOMÍNGUEZ, J. M., ANSÓN, A., MARTÍNEZ-RUBI, Y., MARTÍNEZ, M. T., SIMARD, B. et GÓMEZ, M. a. (2010). High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-II. Mechanical and electrical properties. *Carbon*, 48(12):3500–3511. *Cité page 35*
- [Díez-Pascual *et al.*, 2012] DÍEZ-PASCUAL, A. M., NAFFAKH, M., MARCO, C., ELLIS, G. et GÓMEZ-FATOU, M. a. (2012). High-performance nanocomposites based on polyetherketones. *Progress in Materials Science*, 57(7):1106–1190. *3 citations pages 34, 35, et 92*
- [Du *et al.*, 2004] DU, F., SCOGNA, R. C., ZHOU, W., BRAND, S., FISCHER, J. E. et WINEY, K. I. (2004). Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites : Rheology and Electrical Conductivity. *Materials Science*, pages 9048–9055. *Cité page 226*
- [El Sawi, 2010] EL SAWI, I. (2010). *Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier. *Cité page 2*
- [El Sawi, 2010] EL SAWI, I. (2010). *Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux*. Thèse de doctorat. *2 citations pages 15 et 21*
- [Feng et Jiang, 2013] FENG, C. et JIANG, L. (2013). Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube (CNT)-polymer nanocomposites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 47(1):143–149. *Cité page 226*
- [Gagné et Therriault, 2014] GAGNÉ, M. et THERRIAU, D. (2014). Lightning strike protection of composites. *Progress in Aerospace Sciences*, 64:1–16. *Cité page 2*
- [Gao et Kim, 2000] GAO, S.-L. et KIM, J.-K. (2000). Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 31:517–530. *5 citations pages xvi, 51, 52, 84, et 108*
- [Gao et Kim, 2002] GAO, S. L. et KIM, J. K. (2002). Correlation among crystalline morphology of PEEK, interface bond strength, and in-plane mechanical properties

- of carbon/PEEK composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(6):1155–1167. *2 citations pages xvii et 61*
- [Garcea *et al.*, 2018] GARCEA, S., WANG, Y. et WITHERS, P. (2018). X-ray computed tomography of polymer composites. *Composites Science and Technology*, 156:305 – 319. *Cité page 155*
- [Geng *et al.*, 2008] GENG, Y., LIU, M. Y., LI, J., SHI, X. M. et KIM, J. K. (2008). Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nano-composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 39(12):1876–1883. *Cité page 25*
- [Godara, 2007] GODARA, A. (2007). *Polymer crystallization and micromechanical behavior of fiber-reinforced polymer composites - A microstructural view on advanced polymer composites From the Faculty of Georesources and Materials Engineering of the RWTH Aachen University Submitted by Ajay*. Thèse de doctorat, Faculty of Georesources and Materials Engineering of the RWTH Aachen University. *6 citations pages xvii, xix, 59, 60, 121, et 122*
- [Guan et Pitchumani, 2004a] GUAN, X. et PITCHUMANI, R. (2004a). Modeling of spherulitic crystallization in thermoplastic tow-placement process : Heat transfer analysis. *Composites Science and Technology*, 64(9):1123–1134. *3 citations pages xix, 121, et 122*
- [Guan et Pitchumani, 2004b] GUAN, X. et PITCHUMANI, R. (2004b). Modeling of spherulitic crystallization in thermoplastic tow-placement process : Heat transfer analysis. *Composites Science and Technology*, 64(9):1123–1134. *Cité page 121*
- [Gubbels *et al.*, 1995] GUBBELS, F., BLACHER, S., VANLATHEM, E., JEROME, R., DELTOUR, R., BROUERS, F. et TEYSSIE, P. (1995). Design of Electrical Composites : Determining the Role of the Morphology on the Electrical Properties of Carbon Black Filled Polymer Blends. *Macromolecules*, 28:1559–1566. *3 citations pages 26, 98, et 234*
- [Guedes et Vaz, 2001] GUEDES, R. M. et VAZ, M. a. (2001). Comparison of creep behavior of UD and woven CFRP in bending. *Mechanics of Composite Materials and Structures*, 8(2):119–134. *Cité page 59*
- [Guo *et al.*, 2014] GUO, M., YI, X., LIU, G. et LIU, L. (2014). Simultaneously increasing the electrical conductivity and fracture toughness of carbonâ€“fiber composites by using silver nanowires-loaded interleaves. *Composites Science and Technology*, 97:27 – 33. *3 citations pages xv, 23, et 24*
- [Hakoume et Rousseau, 2015] HAKOUME, D. et ROUSSEAU, B. (2015). Influence des conditions de mise en forme sur les propriétés radiatives de polymères semi-cristallins. *In Société Française de Thermique*. *3 citations pages xxiii, 230, et 231*
- [Hassar, 2013] HASSAR, M. (2013). *Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique*. Thèse de doctorat, Université de technologie de Compiègne. *4 citations pages xv, 17, 18, et 21*
- [He et Tjong, 2012] HE, L. et TJONG, S.-c. (2012). Carbon nanotube/epoxy resin composite : Correlation between state of nanotube dispersion and Zener tunneling parameters. *Synthetic Metals*, 162(24):2277–2281. *2 citations pages 15 et 26*
- [Hiller, 1965] HILLER, I. H. (1965). Modified Avrami Equation for the Bulk Crystallization Kinetics of Spherulitic Polymers. *J. Polym. Sci. (A)*, 3:3067–3078. *2 citations pages 110 et 112*

- [Hoffman et Weeks, 1962] HOFFMAN, J. D. et WEEKS, J. J. (1962). Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A : Physics and Chemistry*, 66A(1):13. *8 citations pages xvi, 41, 43, 45, 46, 47, 75, et 114*
- [Hough, 1962] HOUGH, P. (1962). Method and means for recognizing complex patterns. *US Patent 3,069,654*, 21:225–231. *Cité page 165*
- [Hsiao et al., 1991] HSIAO, B. S., CHANG, I. Y. et SAUERT, B. B. (1991). Isothermal crystallization kinetics of poly ( ether ketone ketone ) and its carbon-fibre-reinforced composites. 32(15). *Cité page 110*
- [Ivanov et Rosenthal, 2017] IVANOV, D. A. et ROSENTHAL, M. (2017). *Microstructure of Banded Polymer Spherulites : New Insights from Synchrotron Nano-focus X-Ray Scattering*, pages 95–126. Springer International Publishing, Cham. *2 citations pages xvi et 45*
- [Jar et al., 1992] JAR, P., CANTWEIL, W. J. et KAUSCH, H. H. (1992). Study of the crystal morphology and the deformation behaviour of carbon fibre reinforced PEEK ( APC-2 ). *Composites Science and Technology*, 43:299–306. *2 citations pages 51 et 52*
- [Jeon et al., ] JEON, K., WARNOCK, S., RUIZ-ORTA, C., KISMARAHARDJA, A., BROOKS, J. et ALAMO, R. G. Role of matrix crystallinity in carbon nanotube dispersion and electrical conductivity of ipp-based nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 48(19):2084–2096. *3 citations pages 98, 234, et 235*
- [Katouzian, 1995] KATOUZIAN, M. (1995). On the effect of temperature on the creep behavior of neat and carbon fiber reinforced PEEK and epoxy resin. *Journal of Composite Materials*, 19(3). *Cité page 59*
- [Katunin et al., 2016] KATUNIN, A., KRUKIEWICZ, K., HEREGA, A. et CATALANOTTI, G. (2016). Concept of a conducting composite material for lightning strike protection. *Advances in Materials Science*, 16(2):32–46. *Cité page 2*
- [Kaur et al., 2011] KAUR, J., LEE, J. H. et SHOFNER, M. L. (2011). Influence of polymer matrix crystallinity on nanocomposite morphology and properties. *Polymer (United Kingdom)*, 52(19):4337–4344. *2 citations pages 98 et 233*
- [Kimme et al., 1975] KIMME, C., BALLARD, D. et SKLANSKY, J. (1975). Finding circles by an array of accumulators. *Communications of the ACM*, 18(2):120–122. *Cité page 165*
- [Kirkpatrick, 1973] KIRKPATRICK, S. (1973). Percolation and Conduction. *Reviews of modern physics*, 45(4):475–588. *2 citations pages 16 et 19*
- [Kolmogorov, 1937] KOLMOGOROV, A. (1937). On the Statistical Theory of Metal Crystallization. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Math*, 1:335–360. Computes density of fairly general Johnson-Mehl crystals and the probability that a point is not in a crystal yet. *Cité page 103*
- [Koscher et Fulchiron, 2002] KOSCHER, E. et FULCHIRON, R. (2002). Influence of shear on polypropylene crystallization : Morphology development and kinetics. *Polymer*, 43(25):6931–6942. *6 citations pages xix, xxiii, 103, 113, 114, et 229*
- [Krause et al., 1994] KRAUSE, T., KALINKA, G., AUER, C. et HINRICHSEN, G. (1994). Computer simulation of crystallization kinetics in fibre reinforced composites. 51:399 – 406. *Cité page 121*

- [L. Shi *et al.*, 2004] L. SHI, D., FENG, X.-Q., G. Y. HUANG, Y., C. HWANG, K. et GAO, H. (2004). The effect of nanotube waviness and agglomeration on the elastic property of carbon nanotube-reinforced composites. *126:250–257.* *Cité page 21*
- [Leboeuf, 2008] LEBOEUF, M. (2008). *Infuence des paramètres du procédée sur les propriétés électriques et rhéologiques des polyamides chargés de noir de carbone.* Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris. *Cité page 26*
- [Lee et Porter, 1986] LEE, Y. et PORTER, R. S. (1986). Crystallization of poly (etheretherketone)(PEEK) in carbon fiber composites. *Polymer Engineering & Science*, 26(9):633–639. *2 citations pages 51 et 52*
- [Li et Chung, 1991] LI, L. et CHUNG, D. (1991). Electrically conducting powder filled polyimidesiloxane. *Composites*, 22(3):211–218. *2 citations pages xv et 26*
- [Long *et al.*, 1995] LONG, Y., SHANKS, R. A. et STACHURSKI, Z. H. (1995). Kinetics of polymer crystallisation. *Progress in Polymer Science*, 20(4):651 – 701. *Cité page 43*
- [Lonjon, 2010] LONJON, A. (2010). *Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques.* Thèse de doctorat, Université Toulouse - Paul Sabatier. *13 citations pages xv, xvi, xxii, 21, 22, 30, 31, 33, 34, 35, 92, 222, et 223*
- [Lonjon *et al.*, 2013] LONJON, A., CAFFREY, I., CARPONCIN, D., DANTRAS, E. et LACABANNE, C. (2013). High electrically conductive composites of Polyamide 11 filled with silver nanowires : Nanocomposites processing, mechanical and electrical analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 376:199–204. *2 citations pages 22 et 34*
- [Lonjon *et al.*, 2012] LONJON, A., DEMONT, P., DANTRAS, E. et LACABANNE, C. (2012). Low filled conductive P(VDF-TrFE) composites : Influence of silver particles aspect ratio on percolation threshold from spheres to nanowires. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(23):3074–3078. *Cité page 144*
- [Lonjon *et al.*, 2009] LONJON, A., LAFFONT, L., DEMONT, P., DANTRAS, E. et LACABANNE, C. (2009). New Highly Conductive Nickel Nanowire-Filled P(VDF-TrFE) Copolymer Nanocomposites : Elaboration and Structural Study. *J. Phys. Chem. C*, 113:12002–12006. *Cité page 22*
- [Lopes *et al.*, 2014] LOPES, N., DELAGE, M. et NA, P. (2014). Etude de la filière des matériaux composites thermoplastiques. *Cité page 1*
- [Lovinger et Gryte, 1976] LOVINGER, A. J. et GRYTE, C. C. (1976). Model for the shape of polymer spherulites formed in a temperature gradient. *Journal of Applied Physics*, 47(5):1999–2004. *3 citations pages xvi, 50, et 51*
- [Lux, 1993] LUX, F. (1993). Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. *Journal of Materials Science*, 28(2):285–301. *Cité page 29*
- [Ma et Gao, 2008] MA, H. et GAO, X.-L. (2008). A three-dimensional Monte Carlo model for electrically conductive polymer matrix composites filled with curved fibers. *Polymer*, 49(19):4230–4238. *Cité page 29*
- [Mahieux et Scheurer, 2002] MAHIEUX, C. a. et SCHEURER, C. (2002). Elevated temperature bending stress rupture behavior AS4 / APC-2 and comparison with AS4 / PPS literature data. *Applied Composite Materials*, 33:935–938. *Cité page 59*

- [Mamunya *et al.*, 1996] MAMUNYA, E., DAVIDENKO, V. et LEBEDEV, E. (1996). Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black. *Composite Interfaces*, 4(4):169–176. *Cité page 19*
- [Mandelkern, 2004] MANDELKERN, L. (2004). *Crystallization of Polymers*, volume 2. Cambridge University Press, 2 édition. *Cité page 104*
- [Marand et Huang, 2004a] MARAND, H. et HUANG, Z. (2004a). Isothermal lamellar thickening in linear polyethylene : correlation between the evolution of the degree of crystallinity and the melting temperature. *Macromolecules*, 37(17):6492–6497. *Cité page 48*
- [Marand et Huang, 2004b] MARAND, H. et HUANG, Z. (2004b). Isothermal lamellar thickening in linear polyethylene : Correlation between the evolution of the degree of crystallinity and the melting temperature. *Macromolecules*, 37(17):6492–6497. *Cité page 48*
- [Martin *et al.*, 2004] MARTIN, C. a., SANDLER, J. K. W., SHAFFER, M. S. P., SCHWARZ, M. K., BAUHOFER, W., SCHULTE, K. et WINDLE, a. H. (2004). Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 64(15 SPEC. ISS.):2309–2316. *Cité page 234*
- [Mehl et Rebenfeld, ] MEHL, N. A. et REBENFELD, L. Computer simulation of crystallization kinetics and morphology in fiber-reinforced thermoplastic composites. ii. three-dimensional case. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 31(12):1687–1693. *Cité page 121*
- [Mott et Davis, 1979] MOTT, N. F. N. F. S. et DAVIS, E. A. (Edward Arthur), . (1979). *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford : Clarendon Press ; New York : Oxford University Press, 2nd ed édition. Includes index. *2 citations pages 29 et 224*
- [Mutiso et Winey, 2015] MUTISO, R. M. et WINEY, K. I. (2015). Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers. *Progress in Polymer Science*, 40:63 – 84. Progress in Polymer Hybrid Materials. *Cité page 15*
- [Nakamura *et al.*, 1972] NAKAMURA, K., WATANABE, T. et KATAYAMA, K. (1972). Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(5):1077–1091. *2 citations pages 41 et 106*
- [Nguyen, 2014] NGUYEN, T. H. L. (2014). *Elaboration de composites polymère ferroélectrique/fils submicroniques ferromagnétiques : Analyse des propriétés magnétoélectriques*. Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier). *7 citations pages xv, xxii, 22, 30, 221, 222, et 223*
- [Nicodeau, 2005] NICODEAU, C. (2005). *Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique*. Thèse de doctorat, Paris, ENSAM. *Cité page 1*
- [Ounaises, 2003] OUNAIES, Z. (2003). Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites. *Composites Science and Technology*, 63(11):1637–1646. *Cité page 226*
- [Ozawa, 1971] OZAWA, T. (1971). Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, 12(3):150–158. *2 citations pages 41 et 105*
- [Padden et Keith, 1959] PADDEN, F. J. et KEITH, H. D. (1959). Spherulitic crystallization in polypropylene. *Journal of Applied Physics*, 30(10):1479–1484. *Cité page 56*

- [Patel et Spruiell, 1991] PATEL, R. M. et SPRUIELL, J. E. (1991). Crystallization Kinetics During Polymer Processing -Analysis of Available Approaches for Process Modeling. *Polymer Engineering and Science*, 31(10):730–738. *Cité page 111*
- [Pegel *et al.*, 2008] PEGEL, S., PÄTSCHKE, P., PETZOLD, G., ALIG, I., DUDKIN, S. M. et LELLINGER, D. (2008). Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer*, 49(4):974 – 984. *Cité page 21*
- [Piorkowska, 2001] PIORKOWSKA, E. (2001). Modeling of crystallization kinetics in fiber reinforced composites. 169:143–148. *Cité page 121*
- [Quan *et al.*, 2005] QUAN, H., LI, Z. M., YANG, M. B. et HUANG, R. (2005). On trans-crystallinity in semi-crystalline polymer composites. *Composites Science and Technology*, 65(7-8):999–1021. *3 citations pages 52, 59, et 84*
- [R. Mendoza et Lebrun, 2003] R. MENDOZA, G. Régnier, W. S. et LEBRUN, J. L. (2003). Spatial distribution of molecular orientation in injection molded iPP : influence of processing conditions. *Polymer*, 44(5):3363–3373. *Cité page 230*
- [Reding, 1962] REDING, F. (1962). Effect of spherulites on physical properties of Fluorothene. *Industrial and enginnering chemistry*, 46(9):1962–1967. *Cité page 56*
- [Requena *et al.*, 2009] REQUENA, G., FIEDLER, G., SEISER, B., DEGISCHER, P., DI MICHIEL, M. et BUSLAPS, T. (2009). 3d-quantification of the distribution of continuous fibres in unidirectionally reinforced composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(2):152–163. *Cité page 154*
- [Ridler, 1978] RIDLER, T. (1978). Picture thresholding using iterative selection method. *IEEE, transactions on systems, man and cybernetics*, (8):630–632. *Cité page 161*
- [Risson, 1998] RISSON, T. (1998). Spécialité : Matériaux Macromoléculaires et Composites. *Recherche*. *Cité page 59*
- [Ruan *et al.*, 2012] RUAN, C., GUO, L., LIANG, K. et LI, W. (2012). Computer modeling and simulation for 3d crystallization of polymers. ii. non-isothermal case. 51:816–822. *2 citations pages 121 et 123*
- [Ruan *et al.*, 2011] RUAN, C., OUYANG, J., LIU, S. et ZHANG, L. (2011). Computer modeling of isothermal crystallization in short fiber reinforced composites. 35:2306–2317. *2 citations pages 121 et 123*
- [Rupke, 2002] RUPKE, E. (2002). Lightning direct effects handbook. *Lightning Technologies Inc., Pittsfield*. *Cité page 2*
- [Russell *et al.*, 1998] RUSSELL, B. E., MAHIEUX, C. a. et REIFSNIDER, K. L. (1998). Stress Rupture of PMC's in End Loaded Bending. *Applied Composite Materials*, 5:151–159. *Cité page 59*
- [Sahri, 2012] SAHRI, S. (2012). *Etude du comportement mécanique d'un materiau composite thermoplastique (pp)/ Verre : Effet de différents milieux*. Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. *Cité page 232*
- [Salvo *et al.*, 2003] SALVO, L., CLOETENS, P., MAIRE, E., ZABLER, S., BLANDIN, J., BUFFIÈRE, J., LUDWIG, W., BOLLER, E., BELLET, D. et JOSSEROND, C. (2003). X-ray micro-tomography an attractive characterisation technique in materials science. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 200:273 – 286. Proceedings of the E-MRS 2002 Symposium I on Synchrotron Radiation and Materials Science. *Cité page 205*

- [Sánchez-González *et al.*, 2005] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, J., MACÍAS-GARCÍA, a., ALEXANDRE-FRANCO, M. et GÓMEZ-SERRANO, V. (2005). Electrical conductivity of carbon blacks under compression. *Carbon*, 43(4):741–747. *Cité page 18*
- [Schilling *et al.*, 2005] SCHILLING, P. J., KAREDLA, B. R., TATIPARTHI, A. K., VERGES, M. A. et HERRINGTON, P. D. (2005). X-ray computed microtomography of internal damage in fiber reinforced polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, 65(14):2071 – 2078. *Cité page 154*
- [Schinner *et al.*, 1996] SCHINNER, G., BRANDT, J. et RICHTER, H. (1996). Recycling carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 9(3):239–245. *Cité page 1*
- [Schledjewski, 2009] SCHLEDJEWSKI, R. (2009). Thermoplastic tape placement process – in situ consolidation is reachable. *Plastics, Rubber and Composites*, 38(9-10):379–386. *Cité page 1*
- [Schmidtke *et al.*, 1997] SCHMIDTKE, J., STROBL, G. et THURNALBRECHT, T. (1997). A Four-State Scheme for Treating Polymer Crystallization and Melting Suggested by Calorimetric and Small Angle X-ray Scattering Experiments on Syndiotactic Polypropylene. *Macromolecules*, 30(19):5804–5821. *Cité page 42*
- [Schneider, 1988] SCHNEIDER, W., K. A. B. J. (1988). Non-isothermal crystallization crystallization of polymers. In *International Polymer Processing*, pages 1–10. *Cité page 107*
- [Schultz, 1983] SCHULTZ, J. M. (1983). Microstructural Aspects of Failure in Semicrystalline Polymers. *Polymer Engineering and Science*, 24(10):770–785. *5 citations pages xvii, xix, 56, 120, et 121*
- [Schultz *et al.*, 1980] SCHULTZ, J. M., FISCHER, E. W., SCHAUMBURG, O. et ZACHMANN, H. A. (1980). Small-Angle X-Ray Scattering Studies of Melting. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 18:239–245. *Cité page 48*
- [Seferis, 1986] SEFERIS, J. C. (1986). Polyetheretherketone (PEEK) : Processing-structure and properties studies for a matrix in high performance composites. *Polymer Composites*, 7(3):158–169. *2 citations pages xvi et 54*
- [Sengupta *et al.*, 2007] SENGUPTA, R., CHAKRABORTY, S., BANDYOPADHYAY, S., DASGUPTA, S., MUKHOPADHYAY, R., AUDDY, K. et DEURI, a. S. (2007). A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties. *Engineering*, 47:21–25. *4 citations pages xxiii, 98, 233, et 234*
- [Serp *et al.*, 2003] SERP, P., CORRIAS, M. et KALCK, P. (2003). Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A : General*, 253(2):337 – 358. *Cité page 20*
- [Shan et Gokhale, 2002] SHAN, Z. et GOKHALE, A. M. (2002). Representative volume element for non-uniform micro-structure. *Computational Materials Science*, 24(3):361–379. *Cité page 177*
- [Sheng, 1980] SHENG, P. (1980). Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials. *Physical Review B*, 21(6):2180–2195. *Cité page 225*
- [Sheng, 1981] SHENG, P. (1981). Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites. *Physical Review letters*, 40(18):2–5. *Cité page 226*

- [Spina *et al.*, 2017] SPINA, R., SPEKOWIUS, M. et HOPMANN, C. (2017). Crystallization of isotactic polypropylene in different shear regimes. *In AIP Conference Proceedings*, volume 1896, page 060010. *2 citations pages 121 et 123*
- [Spruiell et Janke, 2004] SPRUIELL, J. et JANKE, C. (2004). *A review of the measurement and development of crystallinity and its relation to properties in neat poly ( phenylene sulfide ) and its fiber reinforced composites*. Numéro August. *Cité page 59*
- [Starkweather *et al.*, 1956] STARKWEATHER, H. W., MOORE, G. E., HANSEN, E., RODER, T. M. et BROOKS, R. E. (1956). Effect of Crystallinity on the Properties of Nylons. *Journal of Polymer Science*, XXI:189–204. *Cité page 57*
- [Stauffer et Aharony, 1991] STAUFFER, D. et AHARONY, A. (1991). *Introduction to percolation theory*. Taylor and Francis. *2 citations pages xv et 16*
- [Sun *et al.*, 2002] SUN, Y., YIN, Y., MAYERS, B. T., HERRICKS, T. et XIA, Y. (2002). Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO<sub>3</sub> with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). *Chemistry of Materials*, 14(11):4736–4745. *Cité page 22*
- [Swaminarayan et Charbon, 1998] SWAMINARAYAN, S. et CHARBON, C. (1998). A multiscale model for polymer crystallization. i : Growth of individual spherulites. 38:634 – 643. *Cité page 121*
- [Tadini *et al.*, 2017] TADINI, P., GRANGE, N., CHETEHOUNA, K., GASCOIN, N., SENAVE, S. et REYNAUD, I. (2017). Thermal degradation analysis of innovative pekk-based carbon composites for high-temperature aeronautical components. *Aerospace Science and Technology*, 65:106 – 116. *Cité page 70*
- [Talbott *et al.*, 1987] TALBOTT, M. F., SPRINGER, G. S. et BERGLUND, L. a. (1987). The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK. *Journal of Composite Materials*, 21(11):1056–1081. *4 citations pages xvii, 41, 54, et 55*
- [Tan *et al.*, 1999a] TAN, S., SU, A., LUO, J. et ZHOU, E. (1999a). Crystallization kinetics of poly(ether ether ketone) (peek) from its metastable melt. 40:1223–1231. *Cité page 41*
- [Tan *et al.*, 1999b] TAN, S., SU, A., LUO, J. et ZHOU, E. (1999b). Crystallization kinetics of poly(ether ether ketone) (peek) from its metastable melt. 40:1223–1231. *Cité page 77*
- [Tardif *et al.*, 2014] TARDIF, X., PIGNON, B., BOYARD, N., SCHMELZER, J. W. P., SOBOTKA, V., DELAUNAY, D. et SCHICK, C. (2014). Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter. *Polymer Testing*, 36:10–19. *5 citations pages xvii, 41, 64, 79, et 110*
- [Tranchida *et al.*, 2007] TRANCHIDA, D., PICCAROLO, S., LOOS, J. et ALEXEEV, A. (2007). Mechanical characterization of polymers on a nanometer scale through nanoin-dentation. a study on pile-up and viscoelasticity. *Macromolecules*, 40(4):1259–1267. *Cité page 186*
- [Trias *et al.*, 2006] TRIAS, D., COSTA, J., TURON, A. et HURTADO, J. E. (2006). Determination of the critical size of a statistical representative volume element (SRVE) for carbon reinforced polymers. *Acta Materialia*, 54(13):3471–3484. *Cité page 177*
- [Uchida *et al.*, 2010] UCHIDA, M., TOKUDA, T. et TADA, N. (2010). Finite element si-mulation of deformation behavior of semi-crystalline polymers with multi-spherulitic

- mesostructure. *International Journal of Mechanical Sciences*, 52(2):158 – 167. SPECIAL ISSUE : Advances in Modeling and Evaluation of Materials in Honor of Professor Tomita. *4 citations pages xxii, 191, 192, et 193*
- [Van Durmen, 2014] VAN DURMEN, P. (2014). Etude de l'influence de la dispersion de nanotubes de carbone sur les propriétés électriques de composites à matrice PEEK. *3 citations pages xv, 27, et 29*
- [Velisaris et Seferis, 1986] VELISARIS, C. N. et SEFERIS, J. C. (1986). Crystallization kinetics of polyetheretherketone (peek) matrices. *Polymer Engineering and Science*, 26(22):1574–1581. *4 citations pages xix, 41, 108, et 109*
- [Verma *et al.*, 1996a] VERMA, R., MARAND, H. et HSIAO, B. (1996a). Morphological changes during secondary crystallization and subsequent melting in poly(ether ether ketone) as studied by real time small angle x-ray scattering. *Macromolecules*, 29(24): 7767–7775. *Cité page 48*
- [Verma *et al.*, 1996b] VERMA, R., MARAND, H. et HSIAO, B. (1996b). Morphological Changes during Secondary Crystallization and Subsequent Melting in Poly(ether ether ketone) as Studied by Real Time Small Angle X-ray Scattering. *Macromolecules*, 29(24): 7767–7775. *Cité page 48*
- [Vitoux, 2011] VITOUX, P. (2011). *Elaboration de nanocomposites 'nanoparticules métalliques/polymère' en milieux fluides supercritiques*. Thèse de doctorat, L'université Bordeaux I. *3 citations pages xxii, 223, et 224*
- [Wang *et al.*, 2007] WANG, M., SHI, J.-h., PRAMODA, K. P. et GOH, S. H. (2007). Microstructure, crystallization and dynamic mechanical behaviour of poly(vinylidene fluoride) composites containing poly(methyl methacrylate)-grafted multiwalled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 18(23):235701. *Cité page 31*
- [Way *et al.*, 1974] WAY, J. L., ATKINSON, J. R. et NUTTING, J. (1974). The effect of spherulite size on the fracture morphology of polypropylene. *Journal of Materials Science*, 9(2):293–299. *3 citations pages xvii, 57, et 58*
- [Wei *et al.*, 2003] WEI, C.-L., CHEN, M. et YU, F.-E. (2003). Temperature modulated dsc and dsc studies on the origin of double melting peaks in poly(ether ether ketone). *Polymer*, 44(26):8185 – 8193. *Cité page 77*
- [Yan *et al.*, 2007] YAN, K. Y., XUE, Q. Z., ZHENG, Q. B. et HAO, L. Z. (2007). The interface effect of the effective electrical conductivity of carbon nanotube composites. *Nanotechnology*, 18(25):255705. *Cité page 226*
- [Yousefpour *et al.*, 2004] YOUSEFPOUR, A., HOJJATI, M. et IMMARIGEON, J.-P. (2004). Fusion bonding/welding of thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic composite materials*, 17(4):303–341. *Cité page 1*
- [Yu *et al.*, 2005] YU, J., ZHANG, L. Q., ROGUNOVA, M., SUMMERS, J., HILTNER, a. et BAER, E. (2005). Conductivity of polyolefins filled with high-structure carbon black. *Journal of Applied Polymer Science*, 98:1799–1805. *2 citations pages 26 et 98*
- [Yu *et al.*, 2012] YU, T., WU, C. M., CHANG, C. Y., WANG, C. Y. et RWEI, S. P. (2012). Effects of crystalline morphologies on the mechanical properties of carbon fiber reinforcing polymerized cyclic butylene terephthalate composites. *Express Polymer Letters*, 6(4):318–328. *2 citations pages xvii et 60*

- [Yu et Ullman, 1962] YU, Y.-f. et ULLMAN, R. (1962). Microscope Investigations of Extension and Fracture in Crystalline Polymers. *Journal of Polymer Science*, 60:55–64. *Cité page 56*
- [Z. D. Cheng *et al.*, 1987] Z. D. CHENG, S., QUAN WU, Z. et WUNDERLICH, B. (1987). Glass transition and melting behavior of poly(thio-1,4-phenylene). 20. *Cité page 77*
- [Zhang et Yi, 2008] ZHANG, T. et YI, Y. B. (2008). Monte Carlo simulations of effective electrical conductivity in short-fiber composites. *Journal of Applied Physics*, 103(2008): 1–8. *2 citations pages 29 et 226*
- [Zhang *et al.*, 2011] ZHANG, X. X., WANG, L. et LIAO, Q. H. (2011). Experimental Study on the Crystallinity and Mechanical Properties of the Injection Molded Polypropylene. *Advanced Materials Research*, 239-242:2809–2812. *3 citations pages xvii, 54, et 55*
- [Zinet, 2010] ZINET, M. (2010). *Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques*. Thèse de doctorat, INSA Lyon. *10 citations pages xvi, 42, 43, 45, 46, 47, 51, 107, 108, et 111*
- [Zuidema *et al.*, 2001] ZUIDEMA, H., PETERS, G. W. M. et MEIJER, H. E. H. (2001). Development and validation of a recoverable strain-based model for flow-induced crystallization of polymers. *Macromolecular Theory and Simulations*, 10(5):447–460. *Cité page 42*



### A.1 Procédés d'élaboration des fils submicroniques et des composites chargés

#### A.1.1 Élaboration de fils submicronique

Dans l'objectif d'obtenir des nanofils métalliques de forme anisotrope, de nombreuses stratégies peuvent être envisagées. On distingue principalement deux approches :

- L'approche "top down" consiste à réduire les dimensions d'un matériau jusqu'à l'échelle nanométrique
- La seconde, "bottom-up", consiste à former les nanofils par assemblage d'atomes.

Ainsi, plusieurs voies d'élaboration sont possibles. Les principales méthodes utilisées sont la synthèse solvothermale, la croissance des nanofils dans une membrane poreuse par électrodéposition et la synthèse en milieu polyol.

Une stratégie développée au CIRIMAT pour obtenir un facteur de forme élevé est de synthétiser les nanofils directement dans un moule (membrane nanoporeuse d'alumine) par dépôse électrochimique. Le principe de cette méthode est présenté en Figure A.1.

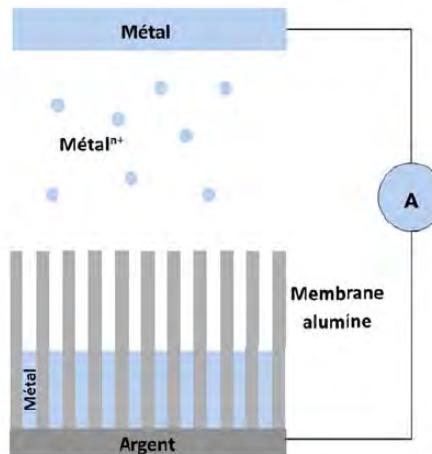


FIGURE A.1 – Électrodéposition d'un métal dans une membrane en alumine [Nguyen, 2014]

La membrane d'alumine est préalablement recouverte d'une couche conductrice en argent (jouant le rôle de cathode). Elle est ensuite plongée dans un bain électrolytique contenant des ions métalliques ainsi qu'une électrode métallique (jouant le rôle d'anode). Un courant électrique est appliqué entre la couche en argent et l'électrode. Le métal se dépose ainsi à l'intérieur des pores de la membrane en alumine. L'électrodéposition permet de contrôler la géométrie, l'orientation et le facteur de forme des nanofils à travers les nanopores de la membrane (Figure A.2). Cette méthode d'élaboration a été exploitée avec

succès pour réaliser des nanostructures avec une grande variété de métaux pour un facteur de forme moyen compris entre 200 et 250 [Lonjon, 2010 ; Cortes *et al.*, 2014 ; Nguyen, 2014]. En revanche, la quantité de fils submicroniques produits par cette technique est limitée par la taille des membranes et ne dépasse pas les 200 mg.

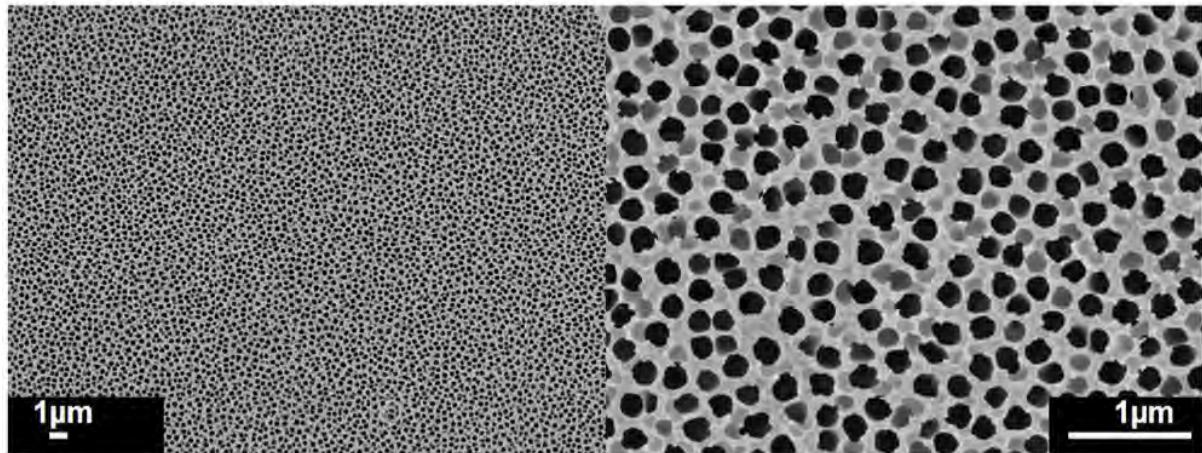


FIGURE A.2 – Observations réalisées par MEB de la porosité et du diamètre des pores de membranes [Lonjon, 2010]

L'autre méthode utilisée au CIRIMAT par Cortes [Cortes, 2016] est la synthèse polyol. L'élaboration de nanofils est obtenue à partir de précurseurs contenant l'élément métallique. Ce procédé comporte trois étapes :

- La dissolution d'un précurseur, le plus souvent du nitrate d'argent.
- La réduction de l'ion métallique  $\text{Ag}^+$
- La nucléation et la croissance en solution des nanofils d'argent.

La synthèse des nanofils s'effectue dans un ballon tricol plongé dans un bain d'huile chauffé à l'aide d'une plaque chauffante. Le mélange réactionnel est agité à l'aide d'une hélice à deux pales. La dissolution du précurseur, la réduction de l'élément métallique ainsi que l'introduction des réactifs est réalisée à 135 °C. La nucléation et la croissance démarrent à 160 °C et durent environ 30 min.

Il est à noté que la spécificité de la méthode utilisée au CIRIMAT [Cortes, 2016] est de privilégier la quantité et la robustesse du protocole. En effet, les différents éléments chimiques utilisés ont une influence conséquente sur la morphologie des particules élaborées et il existe une distribution de taille importante car la croissance n'est pas uniforme.

### A.1.2 Élaboration de composite chargé de particules

Trois méthodes sont en général utilisées pour disperser des nanoparticules dans une matrice polymère (Figure A.3) :

- Par voie fondue : cette méthode consiste à mélanger directement le polymère et les nanoparticules à l'aide d'un mélangeur mécanique. L'extrusion est réalisée au-delà de la température de fusion du polymère afin d'améliorer la dispersion. Cette méthode est efficace et n'utilise pas de solvant. Elle peut être envisagée pour le PEKK [Cortes *et al.*, 2014] qui est soluble dans très peu de solvant. La qualité de la dispersion dépend du couple polymère/charges utilisés. En effet, Carponcin [Carponcin *et al.*, 2012] obtient une meilleure dispersion des NTC dans le polyamide 11

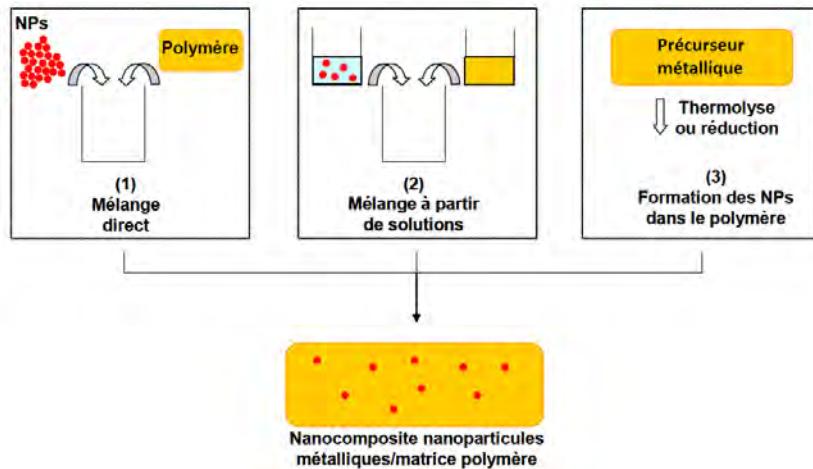


FIGURE A.3 – Principales voies d'obtention de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques [Vitoux, 2011]

par voie fondue, tandis que Nguyen [Nguyen, 2014] obtient une meilleure dispersion par voie solvant pour une matrice P(VDF-TrFE). En revanche, le cisaillement mécanique lors de la mise en œuvre par voie fondue peut dégrader les nanofils (facteur de forme). De plus, cette méthode peut nécessiter la manipulation de particules pulvérulentes de taille nanométrique. Une autre solution envisageable est l'utilisation de doseur liquide.

- Par voie solvant : cette méthode est relativement simple à mettre en œuvre. Elle consiste à dissoudre le polymère dans un solvant afin d'être mélangé avec les charges déjà en suspension. La Figure A.4 présente le protocole utilisé par le CIRIMAT [Lonjon, 2010 ; Nguyen, 2014 ; Cortes *et al.*, 2014] : le mélange est dispersé au moyen d'une sonde à ultrasons. Le solvant est ensuite évaporé sous agitation magnétique. Le composite obtenu (Figure A.5) est mis sous forme de film à 200°C sous une pression de 0,3 MPa.

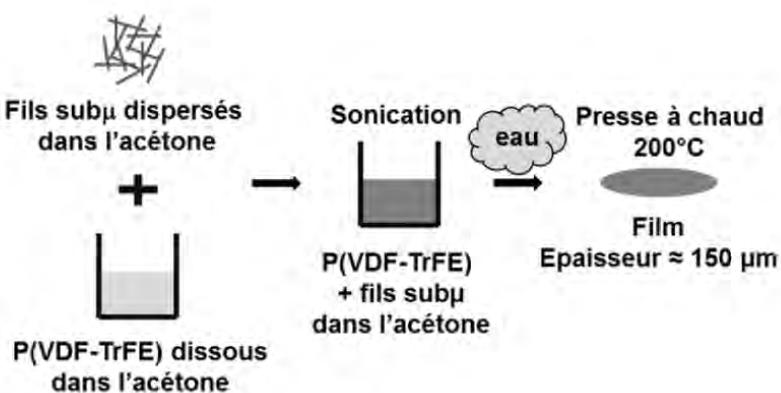


FIGURE A.4 – Elaboration de composite P(VDF-TrFE)/nanofils par voie solvant [Nguyen, 2014]

Il a été mis en évidence pour les NTC que les ultrasons tout comme le cisaillement mécanique induisent des défauts de différents types (dislocations, courbures, boucles, fractures) conduisant à la formation de fragments de carbone [Brosse,

2009]. La diminution de longueur des NTC a été mesurée au cours du temps par Badaire [Badaire, 2005] par diffusion dynamique de la lumière (DDL) pour des dispersions aux ultrasons. Il serait intéressant d'étudier l'influence du procédé de dispersion sur le facteur de forme des fils submicroniques. Un autre inconvénient est que le choix du solvant est le plus souvent imposé par la nature du polymère constituant la matrice finale, indépendamment de ses qualités à disperser les charges. Cette voie d'élaboration est limité uniquement aux polymères que l'on peut dissoudre dans un solvant. Un surfactant est souvent utilisé pour faciliter la dispersion, celui-ci reste dans le composite final et peut entraîner une diminution ou une modification des propriétés [Brosse, 2009].

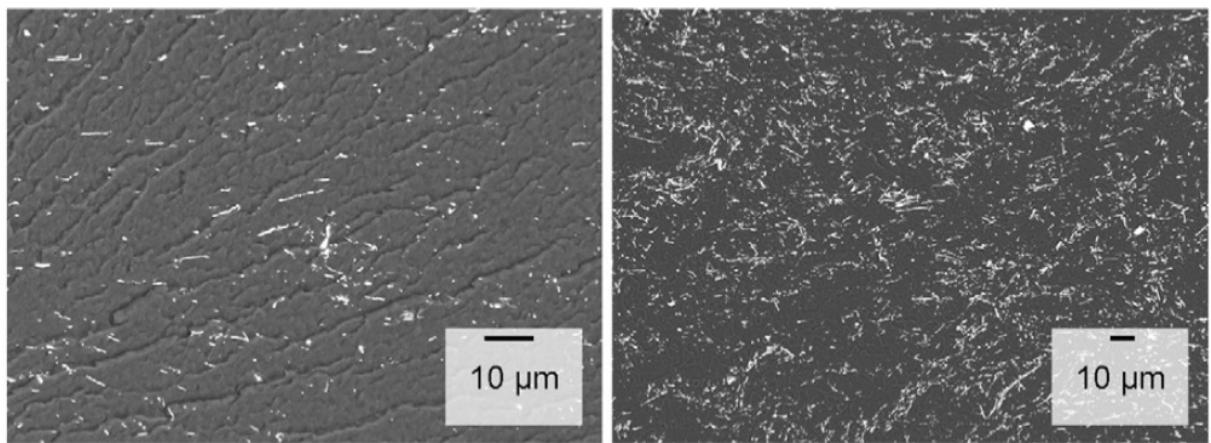


FIGURE A.5 – Image MEB d'un composite à matrice PEEK chargé de nanofils d'argent à 0.8 et 3 %vol [Cortes *et al.*, 2014]

- Par élaboration des nanoparticules directement au sein du polymère. Les deux méthodes les plus couramment utilisées sont [Vitoux, 2011] :
  - la décomposition thermique qui consiste à décomposer par thermolyse un précurseur métallique au sein d'une matrice polymère.
  - la formation de vapeurs métalliques qui consiste à déposer sur un substrat (à basse température) des vapeurs métalliques en présence d'un monomère ou d'une solution de polymère afin de contrôler la croissance des particules.

## A.2 Modèles analytiques de prévision des propriétés électriques

### A.2.1 Modèle de Mott : VRH

Développé par Mott [Mott et Davis, 1979], ce modèle décrit le saut d'un porteur de charges d'un état localisé à un autre état localisé, le plus énergétiquement favorisé (pas forcément le voisin le plus proche). En effet, la probabilité d'un saut entre deux sites éloignés mais de niveaux d'énergie proche peut être supérieure à la probabilité d'un saut entre deux sites proches mais d'énergies différentes (Figure 1.23). Dans son modèle, Mott ne prend pas en compte les interactions entre porteurs de charges, supposées négligeables et la dépendance de la conductivité vis-à-vis de la température est donnée par la relation

suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right) \quad (\text{A.1})$$

Où  $\sigma_0$  est une constante,  $\gamma = \frac{1}{1+d}$  est un exposant qui dépend de la dimensionnalité  $d$  du système ( $d = 1, 2$  ou  $3$ ).  $T_0$  est la température caractéristique de Mott pour un système à trois dimensions défini par l'équation(A.2).

$$T_0 = \frac{18}{k_B \xi^3 n(E_F)} \quad (\text{A.2})$$

Où  $\xi$  est la longueur de délocalisation,  $n(E_F)$  est la densité des états électroniques localisés au niveau de Fermi<sup>1</sup> et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Les paramètres  $\sigma_0$  et  $T_0$  sont déterminés expérimentalement (en mesurant la conductivité électrique en fonction de la température).

### A.2.2 Modèle d'Efros et Shklovskii : HNN

Ce modèle est une modification du modèle de Mott qui tient compte des interactions entre électrons lors d'une augmentation de la température avec les densités de porteurs de charges élevées. Les électrons ne peuvent plus avoir une énergie égale au niveau de Fermi. La conduction est activée thermiquement, le porteur de charges ne se déplace que d'un site vers son proche voisin. La conductivité électrique s'écrit :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (\text{A.3})$$

Avec cette fois :

$$T_0 = \frac{2.8e^2}{k_B \xi \epsilon_0 \epsilon} \quad (\text{A.4})$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide et  $\epsilon$  la permittivité diélectrique effective du milieu<sup>2</sup>.

### A.2.3 Modèle de Sheng

Défini par Sheng et al. [Sheng, 1980], le modèle CELT (effet tunnel de charge limité) a été originellement développé pour décrire les phénomènes de transport dans les métaux granulaires dans lesquels la conduction se produit entre îlots très conducteurs de petites tailles dispersés dans une matrice isolante. Dans ces matériaux le transport dépend de l'énergie électrostatique nécessaire au transport d'un électron entre deux grains métalliques qui dans ce cas peut être supérieure à l'énergie thermique. L'évolution de la conductivité en température suit la même loi que celle du modèle d'Efros et Shklovskii (équation(A.3)).

---

1. Niveau de fermi : niveau de plus haute énergie occupé par les électrons du système à la température de 0 °K

2. Permittivité : propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué

Sheng [Sheng, 1981] montre que, dans le cas d'un composite Poly(chlorure de vinyle)/particules de carbone, la distance entre les grains conducteurs est faible. Ainsi lorsque la barrière isolante entre grains est faible, la conduction électrique s'effectue par effet tunnel induit par fluctuations thermiques<sup>3</sup>. La conductivité électrique s'écrit alors sous la forme :

$$\sigma = \sigma_t \exp \left( -\frac{T_t}{T + T_s} \right) \quad (\text{A.5})$$

où  $\sigma_t$  est une constante qui décrit la conductivité à très basse température,  $T_t$  est la température à laquelle les fluctuations thermiques deviennent suffisamment grandes pour permettre aux porteurs de charges de franchir la barrière de potentiel et  $T_s$  est la température en dessous de laquelle l'effet tunnel est indépendant des fluctuations thermiques. A haute température, la conduction est thermiquement activée alors qu'à basse température, les électrons transitent par effet tunnel et la conductivité devient quasiment indépendante de la température.

La modélisation de grains conducteurs et de barrières isolantes est représentative des hétérogénéités que l'on peut observer dans les nanocomposites. Lorsque le taux volumique de charges est faible, les nanofils sont isolés et les électrons peuvent passer à travers la matrice isolante par effet tunnel entre nanofils. Dans ce modèle, les paramètres comme la taille des particules et la distance moyenne inter-particulaire interviennent en tant qu'échelle de longueur s'ajoutant à la longueur de localisation.

#### A.2.4 Modèle de Feng

Un modèle micro-mécanique mixte a été développé par Feng [Feng et Jiang, 2013] pour prédire la conductivité électrique de composites à matrice polymère chargés de nanotubes de carbone. Deux mécanismes de conductivité électrique ont été incorporés au modèle en prenant en compte l'interphase et le facteur de forme des NTC. Les résultats des simulations obtenus suggèrent que les sauts d'électrons et les réseaux conducteurs sont les deux mécanismes de conduction électrique des nanocomposites [Ounaies, 2003 ; Du *et al.*, 2004 ; Zhang et Yi, 2008 ; Chang *et al.*, 2009]. Lorsque le taux volumique en NTC dans le composite est extrêmement faible (plus grande distance de séparation entre les NTC), c'est le mécanisme de sauts d'électrons qui régit la conductivité électrique du composite. Toutefois, lorsque cette distance de séparation diminue avec l'augmentation du taux volumique, les NTC adjacents peuvent être connectés électriquement à travers des réseaux conducteurs. La particularité de ce modèle micromécanique est qu'il intègre les deux comportements de conduction électrique au-dessus et en-dessous du seuil de percolation sans discontinuité. Il a été observé que la longueur et le diamètre des NTC affectent considérablement le seuil de percolation, tout en ayant des effets modérés sur la conductivité électrique globale au dessus du seuil [Yan *et al.*, 2007].

Le modèle micro-mécanique mixte de Feng [Feng et Jiang, 2013] a été développé sur la base d'une distribution uniforme et aléatoire de NTC (modélisé par des cylindres droits). Cependant, en raison du facteur de forme élevé et des forces de van der Waals (entre NTC), on retrouve habituellement les NTC sous forme de cylindres incurvés et d'aggrégats dispersés dans la matrice. Un modèle plus précis prenant en compte les effets

3. Fluctuation thermique : phénomène de déplacement aléatoire d'un objet autour de sa position d'équilibre

des courbures et l'apparition d'agglomérats doit donc être développé pour analyser les propriétés électriques des nanocomposites.



## B.1 Propriétés et cristallisation

Il existe d'autres paramètres qui vont influencer la cinétique de cristallisation. On peut notamment citer la présence d'agents nucléants qui vont nettement augmenter le taux de cristallinité même pour des vitesses de refroidissement élevées [BOUTAOUS, 2013].

De même, la tacticité, définie par la position des groupements portés par les carbones asymétriques par rapport au plan du squelette carboné (Figure B.1) va aussi influencer la cristallisation. En effet, certaines formes vont plus facilement cristalliser que d'autres. En général, seules les formes régulières isotactiques et syndiotactiques peuvent former des cristaux. La forme isotactique conduira à des taux de cristallinité plus élevés que la forme syndiotactique.

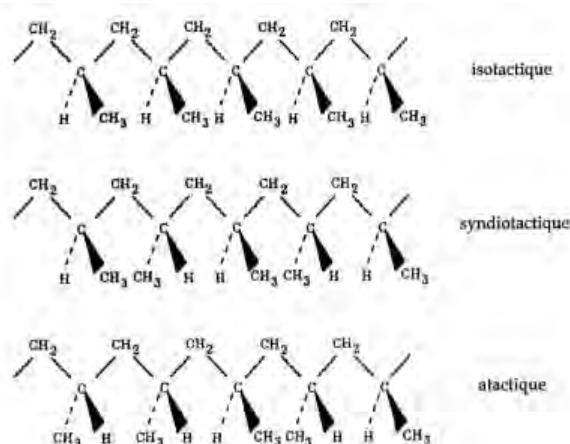


FIGURE B.1 – Stéréoisomères du polypropylène [Koscher et Fulchiron, 2002]

L'influence de la tacticité sur la cristallisation du PEEK ne sera pas au programme de cette étude (car le PEEK ne possède pas de stéréo-isomères), en revanche, la présence d'agents nucléants (fibres de carbone) sera traitée par la suite.

### a. Résistance chimique

La résistance chimique implique plusieurs aspects de l'interaction des produits chimiques avec les polymères et les composites. Les produits chimiques peuvent :

- Dissoudre le polymère.
- Être absorbés et provoquer gonflement, plastification, craquelures
- Provoquer dans certains cas une cristallisation du polymère induite par solvant.

Dans tous les cas, l'exposition à des produits chimiques conduit souvent à une dégradation des propriétés du polymère. Alors que la résistance chimique des matériaux composites dépend de manière significative de la nature de la matrice, l'interface fibre/matrice

est également sensible à l'attaque. Ainsi, il est important de tenir compte de ces facteurs lorsque l'on considère la résistance chimique des polymères.

La phase cristalline étant plus rigide et dense que la phase amorphe, il est plus difficile de la dissoudre. Dans ce sens, les polymères semi-cristallin sont bien plus résistants aux solvants que les polymères amorphes. En effet, une étude [Arzak, 1993] a été réalisée sur la sorption de certains solvants chimique notamment l'ortho-dichlorobenzène (o-DCB), le N,Ndiméthylformamide (DMFA) et l'eau par le PEEK Victrex 450G. Deux types d'échantillons PEEK ont été analysés. Le premier à l'état amorphe et le second avec un niveau de cristallinité élevé. Les courbes de sorption et de désorption ont été réalisées et l'effet de la présence du solvant sur les propriétés mécaniques a été analysé au moyen d'essais de traction. Le PEEK est affecté différemment par les solvants étudiés en fonction de son taux de cristallinité. La sorption a lieu uniquement pour le PEEK amorphe. Son effet sur les propriétés mécaniques du PEEK est expliquée par deux processus qui sont les conséquences de l'absorption, à savoir : la plastification et la cristallisation induite. En effet, les solvants chlorés utilisés dans certaines peintures, ainsi que le tétrahydrofurane sont absorbés par le polymère à différents niveaux. Les courbes de sorption et de désorption indiquent qu'une grande interaction existe entre le solvant et le polymère. Les mesures de densité et l'analyse par diffraction aux rayons X à grand angle (WAXS) ont montré l'existence d'une cristallisation induite dans le cas du PEEK amorphe tandis que ce processus est négligeable dans le cas du PEEK semi-cristallin.

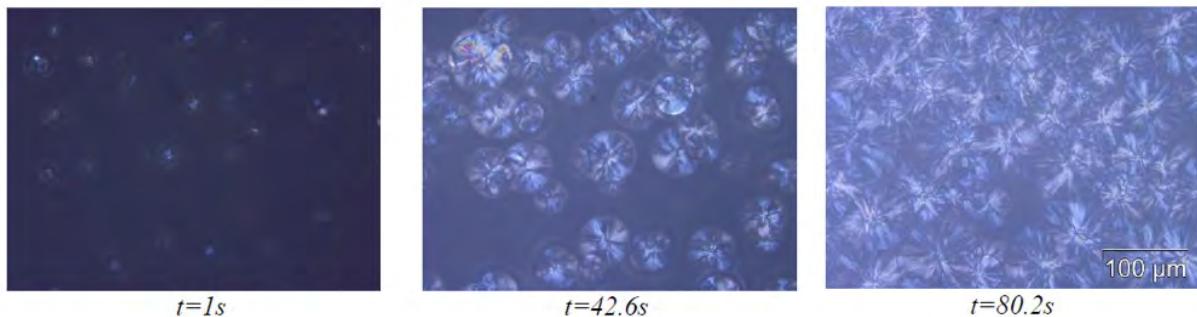
Cependant, le PEEK semi-cristallin a une remarquable résistance à l'action des solvants. Il est donc difficile d'observer et de caractériser des différences pour cette propriété.

## b. Propriétés radiatives

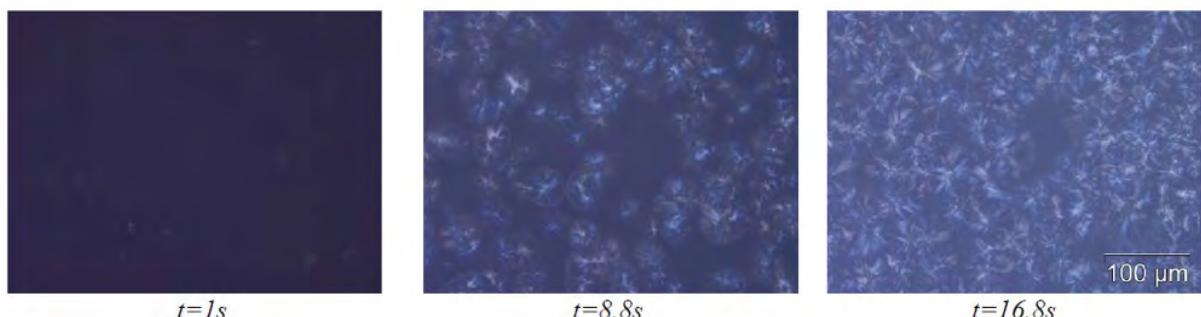
Le recours de plus en plus croissant aux matériaux composites à matrice thermoplastique au cours des dernières années s'est marqué par leurs utilisations dans un nombre croissant de procédés d'élaboration. L'optimisation énergétique de ces procédés passe par une analyse fine des transferts thermiques aux différentes échelles caractéristiques. Cela s'applique, tant pour le dispositif d'élaboration pris dans sa globalité qu'au niveau de la matière transformée. Pour ces matériaux, les transferts de chaleur impliquant la conduction et la convection ont fait l'objet de nombreuses études pour des gammes de température allant de 150 à 200 ° C, qu'il s'agisse d'études sur les conditions de mise en forme [R. Mendoza et Lebrun, 2003] ou dans le cadre d'utilisation des thermoplastiques dans des systèmes industriels.

En raison de conditions d'utilisation allant de plus en plus vers les hautes températures (PEEK et PEKK notamment) et de l'utilisation de plus en plus importante de sources infrarouges dans les procédés de transformation, la compréhension des transferts radiatifs pour ces matériaux est indispensable pour toutes études de prédiction des propriétés radiatives de composites à matrices thermoplastique ou pour tous calculs d'optimisation des échanges thermiques dans les procédés de mise en œuvre.

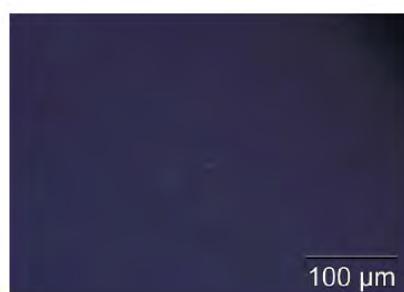
Dans ses travaux, Hakoume [Hakoume et Rousseau, 2015] étudie l'influence de la température de cristallisation sur la concentration volumique, la taille des sphérolites et les propriétés radiatives. Pour cela il met en œuvre des échantillons sous différentes conditions via une platine chauffante régulée (Figure B.2). Le processus de cristallisation est filmé via un logiciel afin de déterminer la vitesse de croissance des sphérolites qui permet de remonter au nombre de germes dans l'échantillon.



(a) Croissance cristalline du polypropylène isotactique (iPP) pour un palier isotherme à  $T=140$  °C



(b) Croissance cristalline de l'iPP pour un palier isotherme à  $T=135$  °C



(c) Phase amorphe de l'iPP obtenue après une trempe à  $T=20$  °C

FIGURE B.2 – Observation sous microscope optique en lumière polarisée de la cristallisation de l'iPP [Hakoume et Rousseau, 2015]

### c. Propriétés optiques

La capacité d'un polymère à transmettre la lumière dépend notamment de sa microstructure. Trois types de comportement optique sont observés :

- Certains polymères sont transparents, présentant des propriétés optiques similaires à celles du verre.
- D'autres sont opaques et ne laissent pas passer la lumière
- Enfin certains polymères sont translucides, c'est à dire qu'ils laissent passer une partie de la lumière.

Un polymère semi-cristallin pourra diffuser la lumière si les cristallites possèdent au moins une dimension du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière

diffusée. Le polymère sera opaque ou translucide. Avenas [Avenas, 1978a] montre que l'intensité diffusée décroît avec la taille des sphérolites, et donc que la transparence est fonction décroissante de la taille des sphérolites. En revanche, un polymère amorphe, isotrope à la lumière visible est transparent. L'ajout de renforts ou d'additifs conduit bien souvent à une réduction des propriétés optiques [Sahri, 2012].

## B.2 Mise en œuvre de film de PEKK sous presse pour l'observation sous platine chauffante

La presse Carver 4386CE (Figure B.3) a été utilisée afin transformer des semi-produits thermoplastiques (poudre, flakes, granulés...) en produits finis (films de polymère essentiellement) à l'aide d'un cycle pression température préalablement défini.

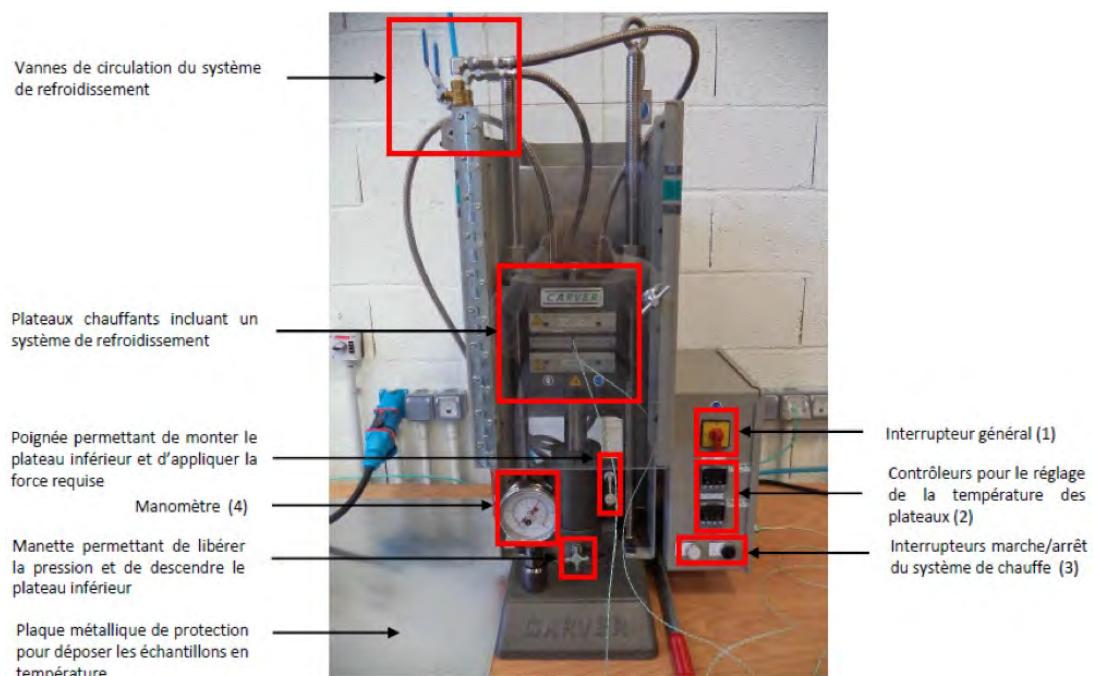


FIGURE B.3 – Vue d'ensemble de la presse

Le manomètre et les deux contrôleurs de la température de la presse ne permettent pas d'acquérir les données expérimentales lors des essais. De ce fait, un système d'acquisition de la température est utilisé. Ce système permet de mesurer et d'acquérir les températures des deux thermocouples positionnés dans deux contre-plaques de 10 mm d'épaisseur

Les caractéristiques des films produits et la procédure de fabrication sont résumés ci-après :

- Taille de l'échantillon de 120\*120 mm<sup>2</sup>.
- Masse de poudre : 0.74 g.
- Épaisseur théorique de 40  $\mu\text{m}$ .
- Cadre + plaques pour appliquer la pression.
- Mise en place de la poudre après le préchauffage de la presse à 426°C.
- Maintien à 380°C pendant 5 min (Figure B.4).

- Pression 5 bars.
- Cycle de refroidissement activé par de l'air comprimé (Figure B.4)

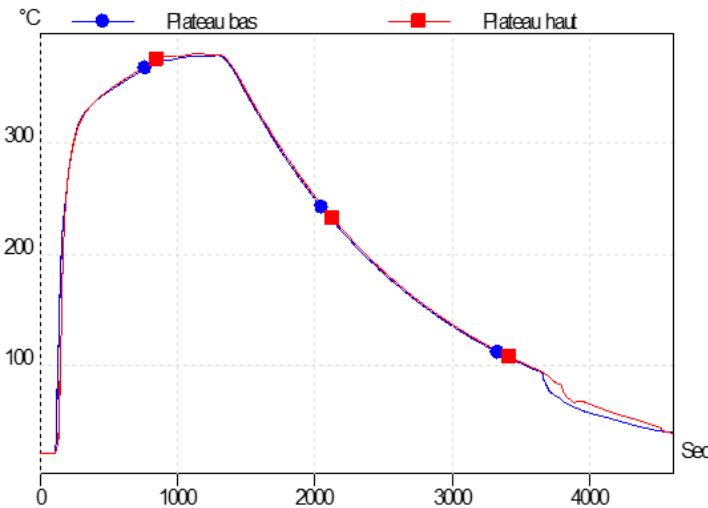


FIGURE B.4 – Évolution de la température des plateaux en fonction du temps

Les films obtenus présentent une bonne épaisseur pour l'observation sous microscopie optique. La Figure B.5 montre une coupe transverse d'un échantillon déposé sur une lamelle en verre.

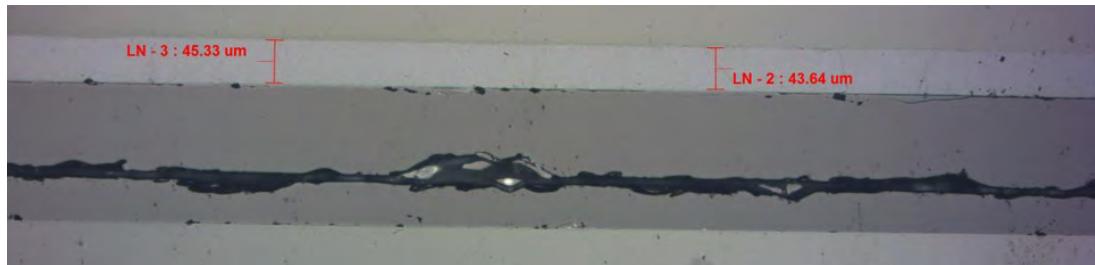


FIGURE B.5 – Coupe transverse d'un échantillon utilisé sous platine chauffante composé d'un film de PEKK (au dessus) déposé sur une lamelle en verre (en dessous)

### B.3 Influence de la cristallisation sur les propriétés électriques d'un matériau chargé de particules

Afin de mieux comprendre comment les propriétés de la matrice influencent les propriétés du nanocomposite, Kaur [Kaur *et al.*, 2011] a comparé deux nanocomposites similaires avec des taux de cristallinité différents. Les résultats expérimentaux indiquent qu'un degré élevé de cristallinité empêche la dispersion de nanoparticules lorsque le taux de charges dépasse une valeur limite. Tjong [Sengupta *et al.*, 2007] compare des nanocomposites chargés de faibles fractions volumique de nanofibres de carbone ayant des

comportements cristallins différents (polyéthylène basse densité (LDPE) faiblement cristallisé, polyéthylène haute densité (HDPE) fortement cristallisé et polystyrène amorphe (PS)). Des observations au microscope optique et électronique ont révélé que la dispersion des nanofibres dans les matrices de nanocomposites est fortement dépendante du comportement des matrices lors de la cristallisation. La dispersion des nanofibres de carbone est plus homogène dans le cas du LDPE faiblement cristallisé et le PS amorphe. Dans le cas du HDPE fortement cristallisé, la dispersion n'est pas homogène et on constate la formation d'agglomérats. Cet effet affecte directement les propriétés électriques des nanocomposites. Le nanocomposite à matrice PS présente le seuil de percolation le plus bas, tandis que le HDPE possède le seuil le plus élevé en raison de l'agglomération des charges dans la phase amorphe du HDPE (Figure B.6).

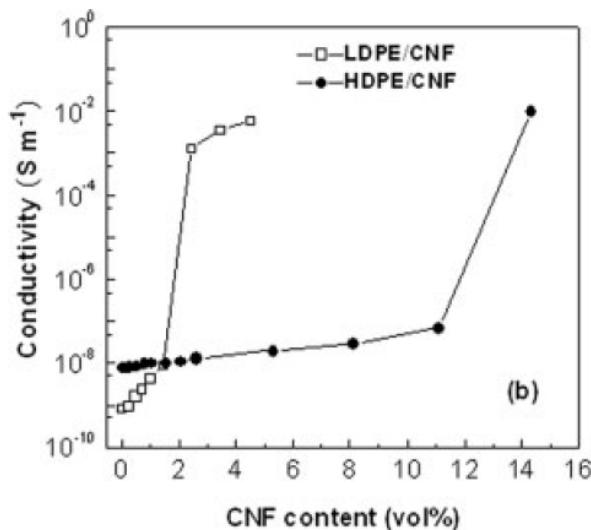


FIGURE B.6 – Conductivité électrique en fonction du taux volumique de CNF [Sengupta *et al.*, 2007]

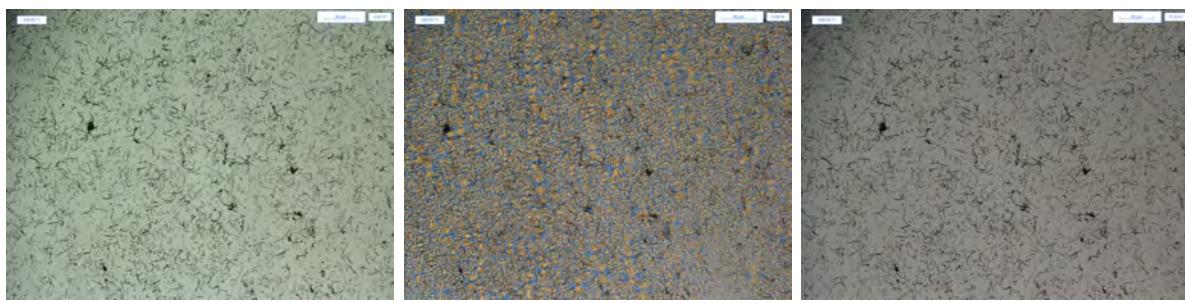
Dans une étude, Jeon et al. [Jeon *et al.*, ] ont utilisé du PP isotactique pour évaluer l'influence de la cristallinité sur la dispersion de CNT SWCNT et sur la conductivité électrique des composites, les échantillons étant mélangés en solution puis moulés par compression. Le taux de charge de NTC varie entre 0,15% et 1,0% massique. Pour le taux de charge le plus faible, la matrice ayant le taux de cristallinité le plus élevé (PP, 70%) présentent les valeurs de résistivité les plus basses. D'autres auteurs [Gubbels *et al.*, 1995] ont constatés que les particules de noir de carbone étaient repoussées des zones cristallines vers les zones amorphes et inter-cristallines. Cette ségrégation favorise la formation de réseaux conducteurs plus développés, ce qui diminue le seuil de percolation du composite. Pour les polymères amorphes, la dispersion des particules de noir de carbone est beaucoup plus uniforme et aléatoire, ce qui nécessite une plus grande concentration pour atteindre le seuil de percolation.

Enfin, Martin [Martin *et al.*, 2004] a rapporté que l'agglomération des NTC favorise la formation de réseaux conducteur dans une résine époxy entraînant une réduction du seuil de percolation. Les NTC se sont ensuite liés les uns avec les autres à travers un réseau conducteur. Dans le cas du composite HDPE/CNF, c'est l'effet opposé qui est observé. En effet, la ségrégation des NTC dans la phase amorphe crée des agglomérats

qui se retrouvent isolés par la phase cristalline et contribue donc à l'augmentation du seuil de percolation.

Ce comportement est donc dépendant de la nature de la matrice et des charges, de leur facteur de forme et du procédé de fabrication utilisé. De plus, deux paramètres jouent un rôle important : l'énergie de surface de la matrice (et donc des tensions interfaciales avec charges) ainsi que sa viscosité peuvent impacter la dispersion des charges [Jeon *et al.*, ] (et donc les propriétés électriques).

Il est donc utile d'étudier l'influence de la cristallisation sur la dispersion, et l'évolution du facteur de forme des AgNWs et le seuil de percolation de composites chargés d'AgNWs. La station de thermomicroscopie a été utilisée afin de visualiser l'évolution de la dispersion des charges avec l'avancée du front de cristallisation. Pour cela, des échantillons PEKK/AgNws chargés à 0,4% vol ont été observés sous microscopie optique durant plusieurs cycles, et la positions des charges a été comparée entre les différents cycles. Aucune modification de la position des charges n'a été constatée entre les différents cycles. Ceci indiquerait donc que la cristallisation n'a aucune influence sur la dispersion des charges dans le cas d'un échantillon PEKK/ AgNws Figure B.7.



(a) Position des charges au 1er cycle      (b) Cristallisation      (c) Position des charges au 5ème cycle

FIGURE B.7 – Vérification de la position des charges suite à plusieurs cycles de cristallisation sur un échantillon AgNWs/PEKK chargé à 0,4% vol

Afin de vérifier l'influence de la cristallisation sur la dispersion de charges, les mêmes essais ont été réalisés sur un polymère possédant une longueur de chaîne et une viscosité plus faible que le PEKK. Nous avons pu observer dans ce cas une réorganisation des AgNws durant la cristallisation avec une ségrégation dans les zones amorphes (Figure B.8) comme cela a été rapporté dans la littérature. Des mesures électriques auraient permis d'évaluer l'influence de ce phénomène sur le seuil de percolation.

Ainsi, dans le cas d'un polymère tel que le PEKK qui possède une assez grande viscosité, la cristallisation n'a aucune influence perceptible sur la répartition des charges. On peut s'attendre à un résultat similaire dans le cas d'un pré-imprégné puisque les fibres vont diminuer la mobilité lors de l'étape de fusion/cristallisation. Ceci est d'autant plus rassurant que les matériaux sur lesquels nous travaillons sont des pré-imprégnés multifonctionnels qui subiront d'autres cycles thermiques (consolidation, procédés d'assemblage etc...) qui ne modifieront pas leurs propriétés électriques.

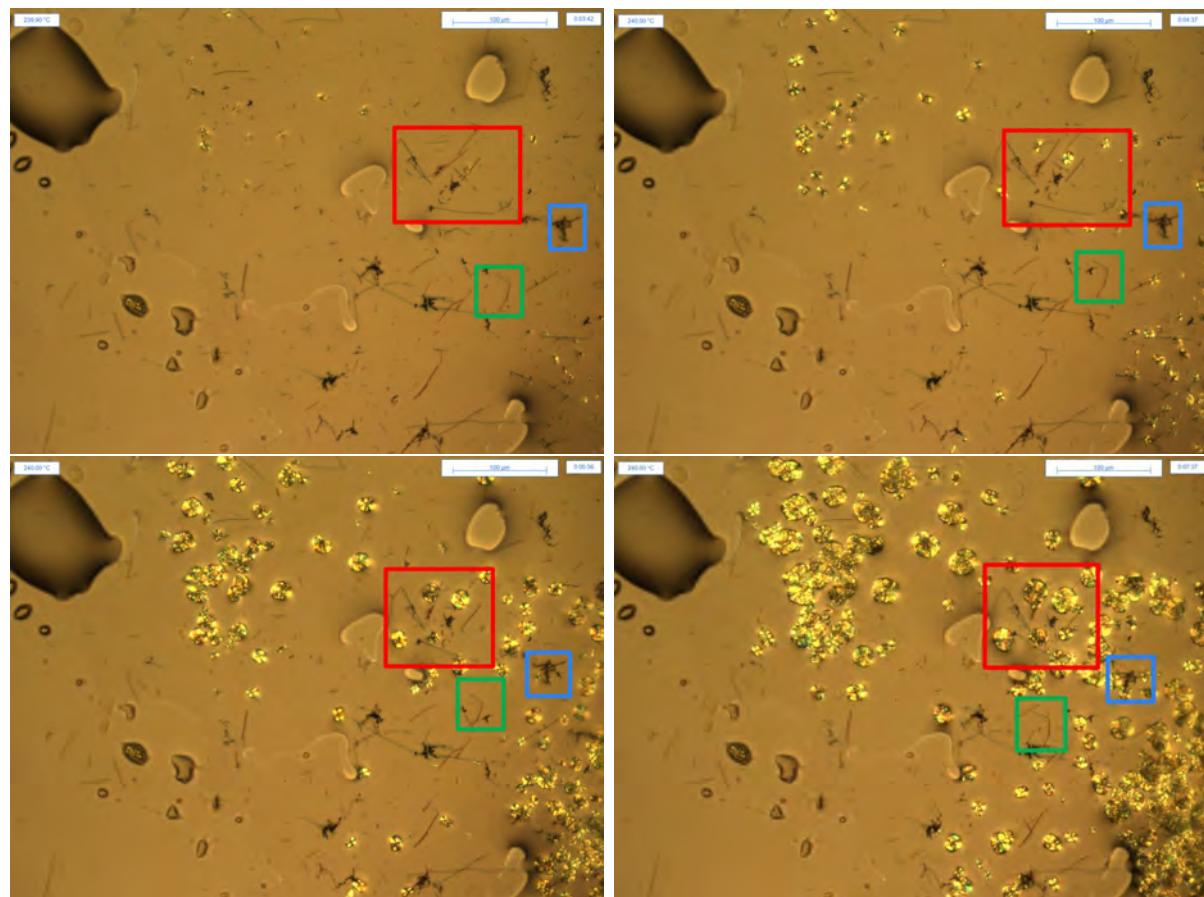


FIGURE B.8 – Influence de la cristallisation d'un polymère chargé à 0.2% vol sur la dispersion d'AgNws

## C.1 Outil d'optimisation Lamkit

L'environnement Lamkit © est un optimiseur permettant de répondre (par la définition d'objectifs et de variables) aux questions telles que, quelles sont les propriétés des particules (facteurs de forme, conductivité électrique) ainsi que les conditions process (taux massique) désirées afin de remplir les objectifs en terme de fonctionnalité électrique. Le problème d'optimisation se présente comme un problème multi-objectifs. Les premiers travaux dans Lamkit © ont consisté à définir des critères d'objectif en minimisation ou maximisation par rapport à une borne puis ensuite par l'ajout de critères avec une cible et une tolérance. Dans cette section, deux typologies de problème d'optimisation dans Lamkit sont présentées :

- En optimisation mono objective, on définit une fonction coût à minimiser mais la priorité est donnée aux contraintes/variables. De plus, à chaque variable est associé un coefficient de Lagrange indiquant le poids des contraintes les unes par rapport aux autres permettant ainsi de favoriser une contrainte par rapport à une autre. Par exemple, si l'on souhaite optimiser la conductivité électrique d'un composite renforcé de particules à l'échelle du pli avec des critères sur le module transverse et le taux de charge. Pour l'optimisation mono objective on ne peut faire varier qu'une variable à la fois et on ne met pas de critère sur la variable.
- Dans le cas d'une optimisation multi objectives, la notion d'optimum unique n'existe pas. En effet, en règle générale, il n'y a pas de solution optimale mais plusieurs solutions alternatives qui ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients. On cherche une liste de compromis entre différentes propriétés (ou objectifs) appelé le front de Pareto. Cela a l'avantage de ne pas demander une mesure de préférence sur les objectifs.

Lamkit est une plate-forme numérique unique pour l'optimisation rapide des structures et des matériaux multifonctionnels. Cet outil permet d'identifier les paramètres importants et avoir des tendances d'évolution de propriétés physiques. Ainsi il pourrait permettre à terme de mieux définir les besoins pour les fournisseurs matériaux et d'optimiser les structures et les matériaux en imposant des contraintes. Néanmoins, cet outil ne répond pas au problème de couplage multi-physique. De plus, certaines données d'entrée sont difficiles à caractériser telles que les propriétés électrique des AgNWs ainsi que les propriétés de l'interphase.

## C.2 Algorithme de corrections pour le Digital Based Model

### C.2.1 Détection des fibres aberrantes

L'algorithme de Hough possède certaines limites quant à la détection de cercle. En effet, en plus des paramètres qui doivent, en général, être déterminés pour chaque image, on constate la présence de fibres aberrantes, c'est-à-dire des fibres qui ne sont pas présentes sur la micrographie mais qui sont détectées par l'algorithme.

Trois explications peuvent être avancées pour justifier l'apparition des fibres aberrantes :

- Une mauvaise détection des contours en utilisant l'algorithme de Canny. En effet, une mauvaise optimisation des paramètres de Canny crée des contours "aberrants" qui mènent à des fibres aberrantes.
- Le paramètre  $P_2$  de l'algorithme de Hough correspondant au seuil de détection des centres des cercles. Plus ce paramètre est faible plus le nombre de fibres aberrantes détectées sera élevé. Le Tableau C.1 montre l'évolution du nombre de fibres aberrantes en fonction du paramètre  $P_2$ .

P2	Image 3		Image 4	
	Fibres aberrantes détectées	Fibres réelles non détectées	Fibres aberrantes détectées	Fibres réelles non détectées
1	81	0	92	1
2	80	1	83	3
3	74	2	64	5
4	67	3	21	6
5	54	4	7	7
6	36	8	1	9
7	16	8	0	13
8	3	12	0	24
9	1	18	0	38
10	0	27	0	60

TABLEAU C.1 – Évolution du nombre de fibres aberrantes en fonction du paramètre  $P_2$  de l'algorithme de Hough

La Figure C.1 montre l'influence du paramètre  $P_2$  sur la détection des fibres réelles. Les résultats obtenus montrent que l'utilisation d'une valeur trop élevée de  $P_2$  compromet la détection des fibres réelles. La stratégie adoptée consiste à définir une valeur assez faible pour détecter le maximum de fibres et ensuite corriger les fibres aberrantes.

- Enfin, on observe souvent des fibres aberrantes dans des régions "vides" entourées de fibres. L'algorithme de Hough détectera un cercle en considérant que le contour des différentes fibres forme un cercle comme montré en Figure C.2.

Pour s'affranchir de cette problématique qui impacte la répartition des fibres, leurs rayons moyens et le taux volumique, un algorithme de détection des fibres aberrantes a été développé. Son principe se base sur l'hypothèse que l'intensité des fibres aberrantes

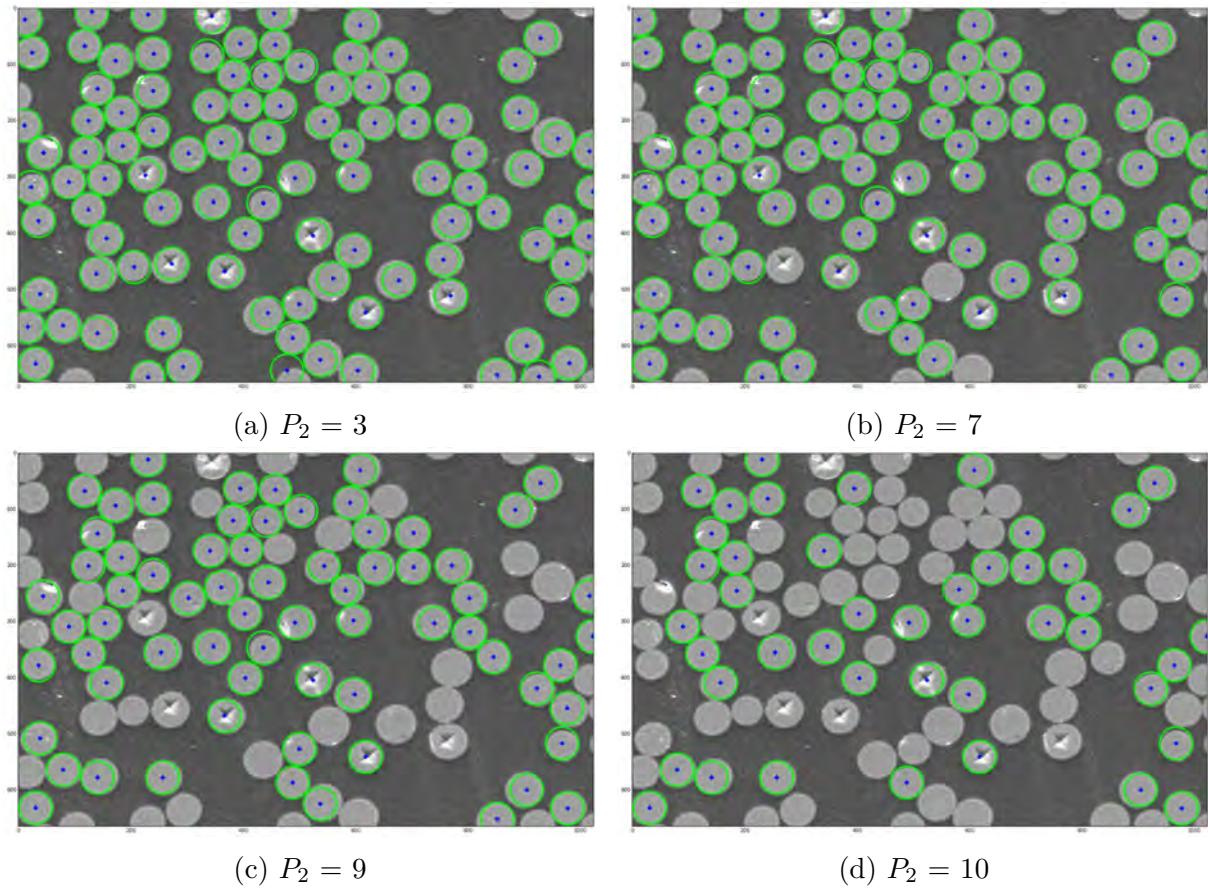


FIGURE C.1 – Détection de fibres en fonction du paramètres  $P_2$  en supprimant les fibres aberrantes pour l'image 4

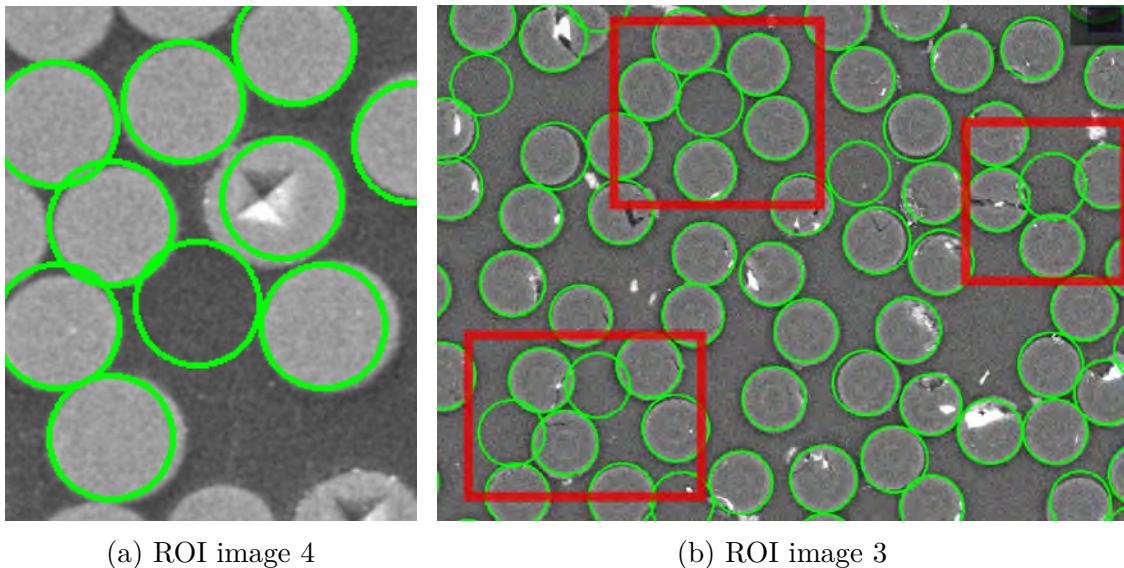


FIGURE C.2 – Détection de fibres aberrantes entre des fibres réelles

peut être considérée égale à celle de la matrice. Ainsi, pour chaque cercle détecté on calcule l'intensité moyenne à l'intérieur. On compare cette valeur à celle du seuil d'intensité

calculé par la méthode  $k_{means}$ . Néanmoins, certaines fibres détectées se situent aux limites du VER. Il n'est donc pas possible d'avoir accès à l'intensité de ces fibres partiellement détectées. Pour cela, le choix a été fait de définir une ROI (Region Of interest) à l'intérieur de chaque cercle où l'on peut calculer l'intensité moyenne même si le cercle n'est pas entièrement détecté (Figure C.3).

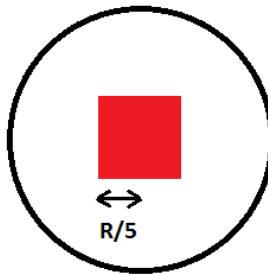


FIGURE C.3 – ROI à l'intérieur de chaque fibre

L'utilisation de l'image binarisée n'aboutit pas à de bons résultats. En effet, on dispose uniquement de deux valeurs pour évaluer l'intensité moyenne (perte d'informations car il n'y a pas de gradient d'intensité). De plus, si la binarisation est de mauvaise qualité (à cause du bruit restant ou du contraste de l'image), on ne pourra pas différencier un défaut d'image d'une fibre. Le principe de l'algorithme de détection de fibres aberrantes est décrit ci-dessous :

1. Définir une ROI pour chaque cercles détectés, dont les coordonnées sont  $X_{max}$ ,  $X_{min}$ ,  $Y_{max}$ ,  $Y_{min}$  avec :
$$X_{max} = X_{centre} + 0.2 * Ray$$

$$X_{min} = X_{centre} - 0.2 * Ray$$

$$Y_{max} = Y_{centre} + 0.2 * Ray$$

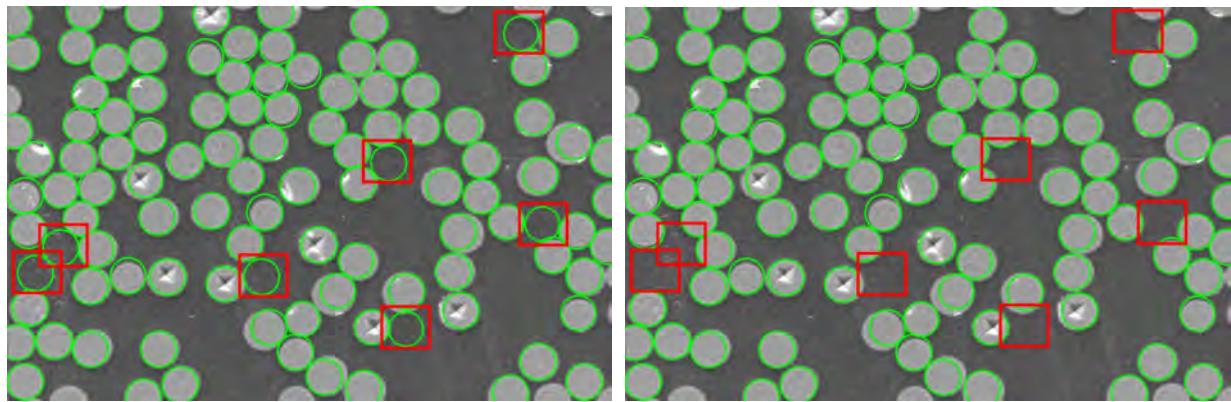
$$Y_{min} = Y_{centre} - 0.2 * Ray$$
2. Calculer l'intensité moyenne de chaque ROI.
3. Comparer l'intensité moyenne  $I_{moy}$  avec la valeur du seuil d'intensité  $T_k$  selon  $k-means$  :

Si  $I_{moy} > T_k$  alors fibres réelles  
Si  $I_{moy} < T_k$  alors fibres aberrantes
4. Suppression des fibres aberrantes

L'algorithme permet de détecter toutes les fibres aberrantes comme montré en Figure C.4 sauf dans certaines situations.

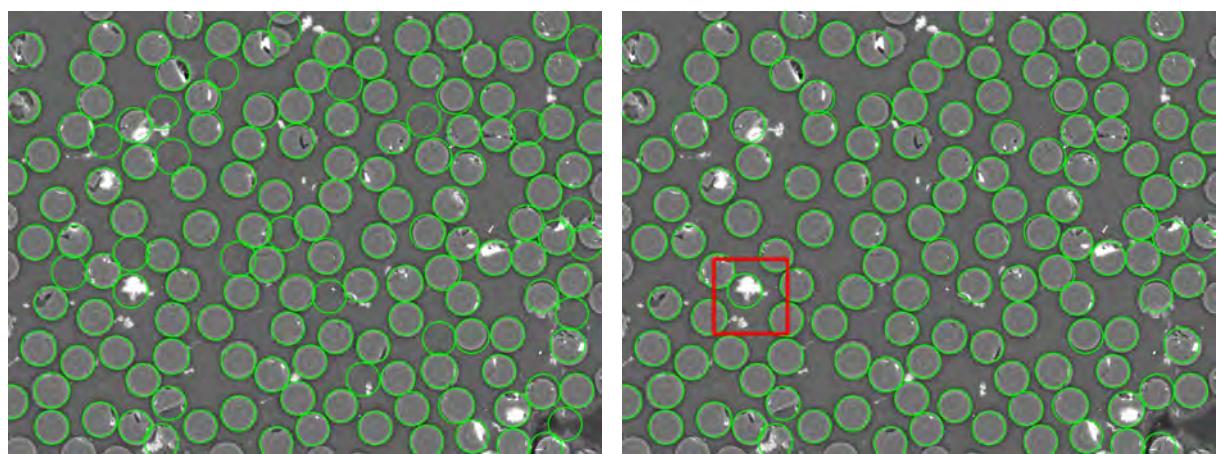
En effet, les défauts d'image peuvent compromettre la détection de fibres aberrantes. C'est le cas lorsque l'intensité moyenne d'une fibre aberrante est supérieure au seuil de binarisation. Dans la Figure C.5, la fibre aberrante encadrée n'est pas supprimée par l'algorithme car son intensité moyenne vaut 232 tandis que le seuil est à 110.

Une solution possible est de définir un seuil haut de détection. En effet, on pourra définir une gamme d'intensité dans laquelle les fibres sont détectées et supprimer toutes les fibres en dehors de cette gamme. Le choix de ce seuil est à définir en fonction du contraste de l'image et de la présence de défauts. Sur la Figure C.6, le seuil est défini à



(a) Image avant détection des fibres aberrantes (b) Image après détection des fibres aberrantes

FIGURE C.4 – Correction des fibres aberrantes sur l'image 4



(a) Image avant application de l'algorithme de détection de fibres aberrantes (b) Image après application de l'algorithme de détection de fibres aberrantes

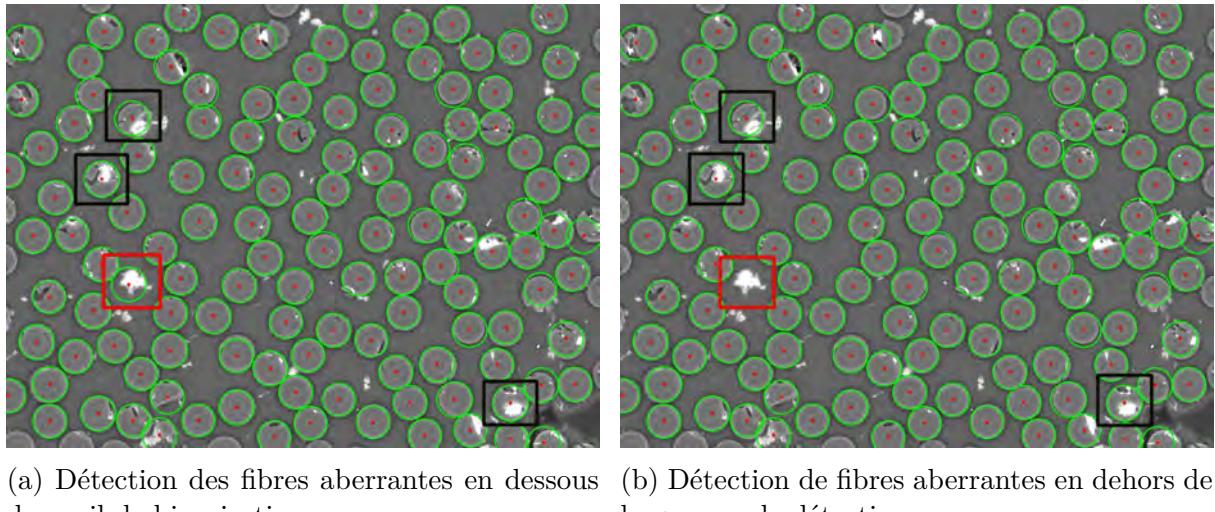
FIGURE C.5 – Fibres aberrantes non-détectées à cause des défauts de l'image 3

230. Cette valeur permet de conserver les fibres réelles présentant des défauts (encadrées en noir) tout en supprimant les fibres aberrantes (encadrées en rouge).

Cette méthode est valable pour des images présentant des défauts dont l'intensité en niveau de gris est élevée. En revanche, la présence de défauts à faible intensité en niveau de gris est un peu plus problématique. En effet, la présence de porosités ou de rayures sur une micrographie aura tendance non seulement à diminuer le seuil de binarisation mais aussi à faire passer les fibres présentant un défaut pour des fibres aberrantes car leur moyenne en intensité est inférieure au seuil de détection comme montré en Figure C.7.

La meilleure solution consiste à limiter la présence de bruit et de défauts sur l'image et de sélectionner la ROI en fonction des propriétés de la micrographie. Dans le cas de la présence de porosités, une solution envisageable est d'identifier la présence d'un gradient d'intensité important au niveau des fibres détectées ce qui indiquerait la présence de porosité sur une fibre réelle. En revanche, la distinction entre ce cas et la présence de défauts à haute intensité évoqués plus tôt reste difficile.

La suppression des fibres aberrantes permet aussi de gagner en précision pour la dé-



(a) Détection des fibres aberrantes en dessous du seuil de binarisation (b) Détection de fibres aberrantes en dehors de la gamme de détection

FIGURE C.6 – Détection de fibres aberrantes en fonction du critère de détection (image 3)

termination du taux volumique. En effet, la prise en compte de ces fibres lors du calcul du taux volumique par la méthode aire aura tendance à surestimer le taux volumique.

### C.2.2 Correction des intersections entre cercles

Afin de créer la géométrie du VER, nous devons nous affranchir du problème d'intersection (Figure C.8a) entre fibres qui peut compromettre l'étape de maillage. Pour cela, deux algorithmes de correction sont proposés (Figure C.8).

L'algorithme suivant corrige la position des fibres. La correction des positions des cercles ne prend pas en compte les nouvelles positions attribuées aux cercles. Ainsi un cercle dont la position a été modifiée peut à nouveau intersecter un autre cercle si l'espace est insuffisant pour éviter toute intersection (Figure C.9).

On pourrait répercuter les corrections aux cercles éloignés de sorte à éviter toutes intersections, mais cette solution impliquerait de modifier la taille du VER ainsi que la répartition des fibres. De même, la direction du vecteur de translation peut être discutée. En effet, on a choisi la distance de translation minimum pour diminuer l'impact sur la répartition des fibres mais on aurait pu définir la direction en fonction de l'espace disponible autour des deux fibres ce qui impliquerait une direction de translation différente pour chacune.

La Figure C.10 présente les résultats de détections pour les deux algorithmes de correction développés. On constate une distribution des rayons des fibres accentuée après l'utilisation de l'algorithme de correction du rayon, tandis que le rayon reste inchangé après l'utilisation de l'algorithme de déplacement. Afin de résoudre la problématique d'intersection, nous avons couplé l'algorithme de déplacement et l'algorithme de correction des rayons.

Une des limites de l'algorithme de Hough est la nécessité de définir une gamme de rayon (rayon max et min) afin de détecter les fibres. Or, si la gamme est petite, l'algorithme ne détectera pas toutes les fibres et si la gamme est trop large on obtiendra une distribution

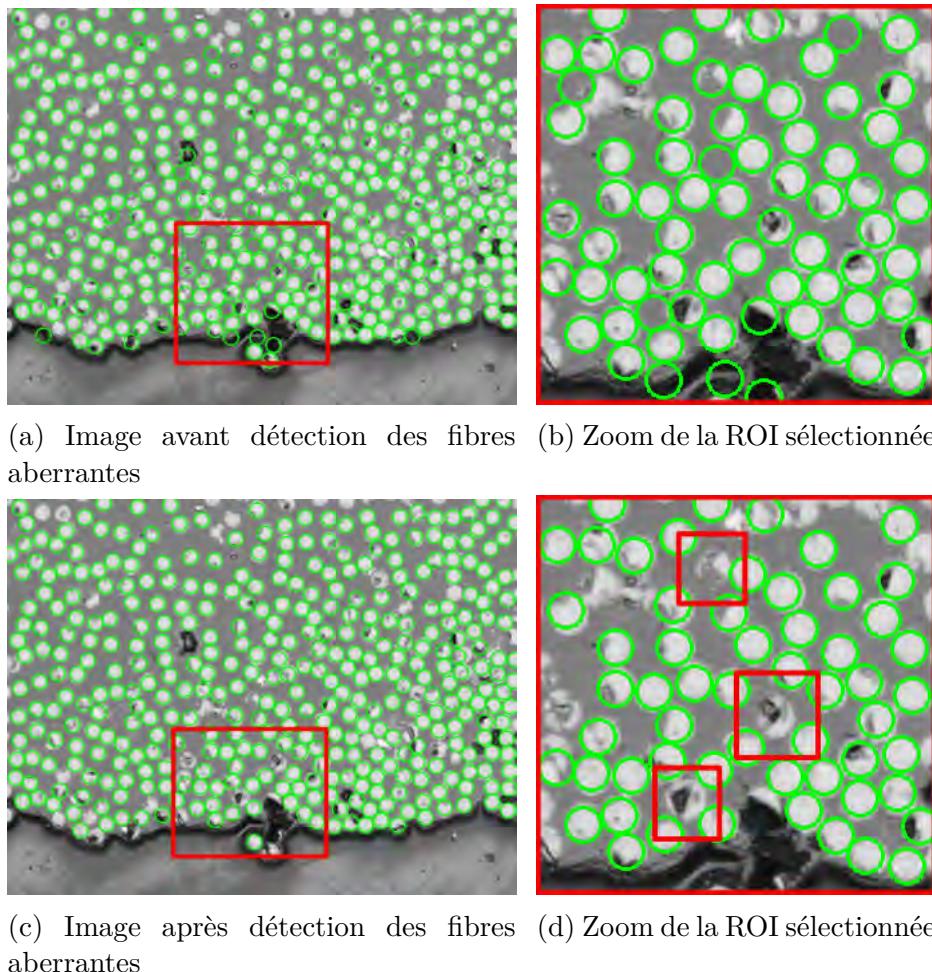


FIGURE C.7 – Détection des fibres aberrantes sur l'image 1

importante des rayons des fibres. De plus, l'échantillonnage peut avoir un impact comme évoqué plus haut. Un manque de planéité de la surface de l'échantillon aura tendance à modifier le rayon visible des fibres.

Ainsi, afin d'avoir le même rayon pour toutes les fibres, nous avons calculé le rayon moyen des fibres détectées par l'algorithme de Hough pour l'appliquer à toutes les fibres. Afin de ne pas engendrer d'autres intersections pendant cette étape, le choix a été fait d'appliquer le rayon moyen après la détection de Hough et avant la correction des intersections.

Le tableau C.2 présente l'influence des différentes méthodes de correction sur le taux volumique de fibres. L'utilisation des deux algorithmes couplés permet de réduire significativement la correction apportée au rayon des fibres. Si l'on compare notre référence, c'est-à-dire la méthode de calcul par aire avant correction, avec le calcul par aire après déplacement et correction des rayons, on constate une diminution comprise entre 0,25 et 0,55% tandis que la correction des rayons diminue le taux volumique de 0,6 et 2%.

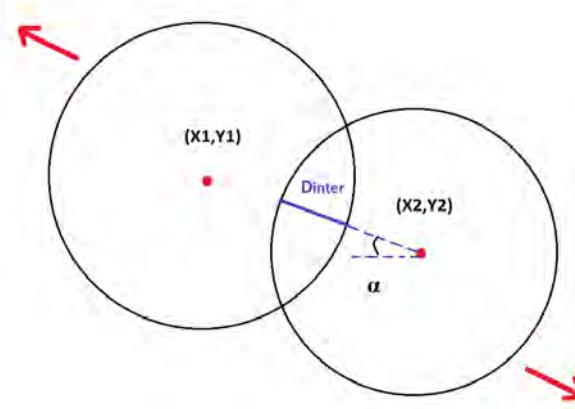
De plus, la proportion de cercles dont le rayon est corrigé reste assez faible et le rayon moyen ne varie que très peu. Le tableau C.3 montre l'influence des corrections sur le rayon moyen de fibres et sur la distribution des rayons après correction.

Méthode de calcul du taux volumique	Taux volumique de fibres image 1 (%)	Taux volumique de fibres image 2 (%)	Taux volumique de fibres image 3 (%)	Taux volumique de fibres image 4 (%)
Pixel	55,53	60,52	42,94	44,08
Aire avant correction	53,92	58,30	43,53	40,36
Aire après correction rayon	52,89	56,09	42,94	38,82
Aire après déplacement fibres	53,92	58,35	43,53	40,36
Aire après déplacement fibre + correction rayon	53,67	57,47	43,36	39,81

TABLEAU C.2 – Influence des algorithmes de correction sur le taux volumique

	Image 1	Image 2
Nombre de fibres détectées	291	467
Rayon moyen avant correction (pixels)	13,63	38,86
Rayon moyen après correction (pixels)	13,60	38,79
Proportion de cercles corrigés (%)	19	12
Amplitude entre rayon min et max (pixels)	0,69	2,1

TABLEAU C.3 – Influence de l'algorithme de correction sur le rayon des fibres



(a) Cas d'une intersection entre deux cercles

La première méthode consiste à corriger localement les rayons des fibres s'intersectant (Figure C.8c) ce qui a pour conséquence de diminuer le rayon moyen ainsi que le taux volumique de fibres. Le principe de l'algorithme est le suivant :

1. Chaque fibre  $i$  est comparée à une fibre  $j$
2. On calcule la distance séparant le centre de la fibre  $i$  à celui de la fibre  $j$  en utilisant l'équation(C.4) :

$$Dist = \sqrt{(X_j - X_i)^2 + (Y_j - Y_i)^2} \quad (C.1)$$

Avec  $Dist$  la distance entre les deux centres, et  $(X, Y)$  les coordonnées des centres.

3. On cherche les fibres s'intersectant. C'est le cas lorsque la somme des rayons des deux fibres est supérieure à la distance séparant le centre des fibres.
4. Si les fibres s'intersectent, on calcule la distance d'intersection en utilisant l'équation(C.5) :

$$DistInter = (R_i + R_j) - Dist \quad (C.2)$$

5. On modifie enfin le rayon des fibres suivant l'équation(C.3) :

$$R_i = R_i - \frac{DistInter}{2} \quad (C.3)$$

La deuxième méthode consiste à déplacer le centre des fibres afin d'éviter de modifier leur rayon. Son principe de fonctionnement est décrit ci-dessous :

1. Chaque fibre  $i$  est comparée à une fibre  $j$
2. Calcul de la distance séparant le centre de la fibre  $i$  du centre de la fibre  $j$  selon l'équation(C.4) :

$$Dist = \sqrt{(X_j - X_i)^2 + (Y_j - Y_i)^2} \quad (C.4)$$

Avec  $Dist$  la distance entre les deux centres, et  $(X, Y)$  les coordonnées des centres.

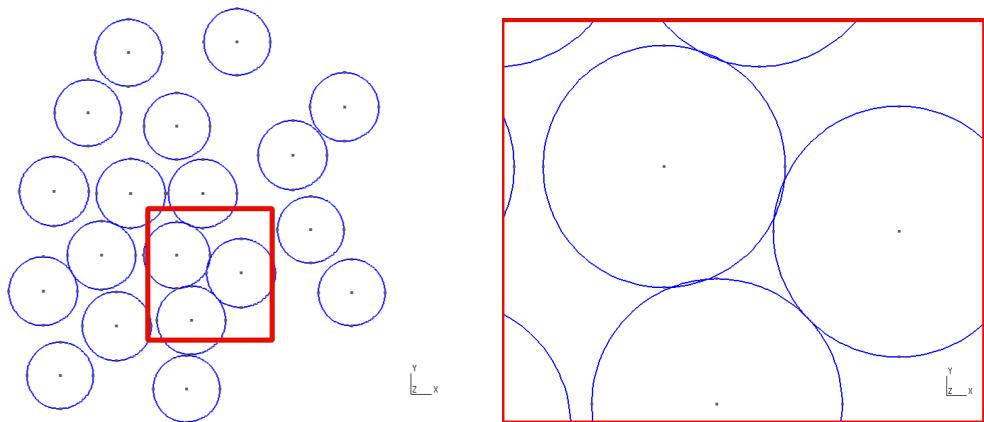
3. Détection des fibres s'intersectant. C'est le cas lorsque la somme des rayons des deux fibres est supérieure à la distance séparant le centre des fibres.
4. Si les fibres s'intersectent, Calcul de la distance d'intersection en utilisant l'équation(C.5).

$$Dinter = (R_i + R_j) - Dist \quad (C.5)$$

5. Calcul de l'angle  $\alpha$  formé par le vecteur passant par le centre des deux cercles selon l'équation(C.6).

$$Thèse de doctorat - Saber Ayoub Chelaghma \quad \alpha \equiv \arctan \left( \frac{Y_j - Y_i}{X_j - X_i} \right) \frac{180}{\pi} \quad - (C.6)$$

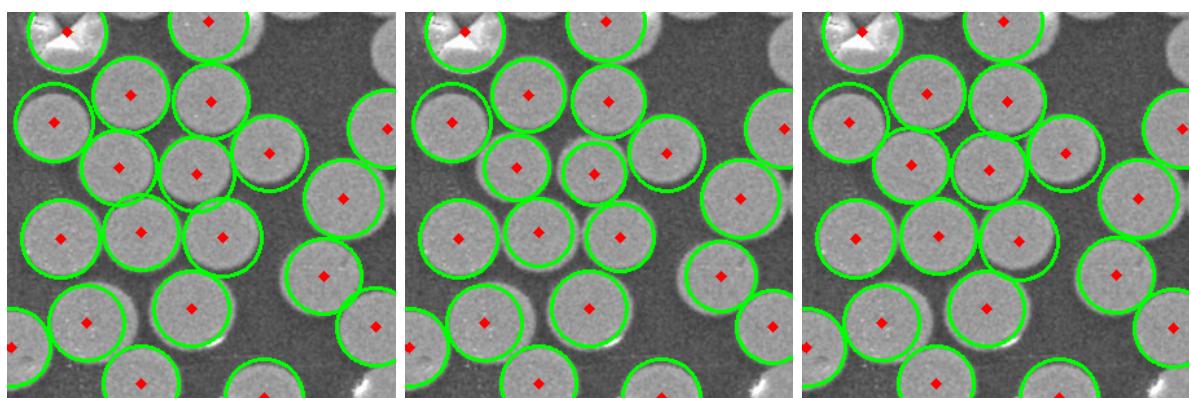
6. Calcul des composantes du vecteur de translation selon l'équation(C.7)



(a) Intersection après déplacement des fibres

(b) Zoom sur l'intersection

FIGURE C.9 – Géométrie obtenue après déplacement des fibres



(a) Détection de cercles avec l'algorithme de Hough

(b) Correction du rayon des cercles

(c) Déplacement des centres des cercles

FIGURE C.10 – Correction des intersections entre cercles (ROI image 4)

### C.3 Procédure VER

Dans la section suivante, on présentera les étapes à suivre pour effectuer une détection de cercles à partir d'une image obtenue en microscopie optique.

- Importer une image : l'image doit répondre à un certain nombre de critères. Sa résolution moyenne doit être de l'ordre de  $3.2Mpx$  ( $2080*1544$ ). Néanmoins, des calculs ont pu être effectués avec des résolutions plus petites :  $1.3Mpx$  ( $1280*1024$ ). Le contraste peut être visualisé à l'aide de l'histogramme fréquentiel. Un bon contraste entre les fibres et la matrice se caractérise par deux pics distincts et réguliers sur l'histogramme.
- Convertir en 8 bits : l'image de base en couleur est convertie en niveau de gris 8 bits.
- Définir une ROI : une fois l'image importée, on doit définir la région que l'on souhaite étudier. Pour cela, on entre l'intervalle en pixels de la ROI  $x$  et  $y$ .

*Exemple* :  $\text{image} = \text{image} [0 : 956, 0 : 1280]$

En général, la ROI définit la taille du V.E.R., c'est pour cela qu'on élimine les zones peu représentatives du matériau.

- Définir un seuil d'intensité avec l'algorithme  $k-means$  : le seul paramètre d'entrée de l'algorithme  $k-means$  est la valeur du seuil de départ. Pour diminuer le nombre d'itérations, la valeur de départ  $T_0$  correspond à la moyenne d'intensité de l'image.
- Binariser l'image : en utilisant le seuil d'intensité calculé par  $k-means$
- Déetecter les contours des fibres : on utilise l'algorithme de Canny. On a vu précédemment que les paramètres de Canny dépendent de l'image. Pour les obtenir, le protocole suivant a été appliqué :
  1. Bloquer  $T_1$  à une valeur quelconque, et faire varier  $T_2$  entre  $[T_1, 250]$  et extraire la valeur de  $T_2^0$  qui donne le meilleur résultat.
  2. Faire varier  $T_1$  entre  $[0, T_2^0]$  et extraire  $T_1^0$
  3. Répéter l'étape a) avec  $T_1^0$  et comparer les deux valeurs de  $T_2^0$  et  $T_2^1$ .
  4. Choisir le  $T_2$  donnant le meilleur résultat.
- Calculer le rayon moyen des fibres : On utilise l'algorithme de balayage ligne par ligne et colonne par colonne. Les paramètres de l'algorithme sont automatiquement mis à jours. Le nombre de pixels suivant une ligne (ou une colonne) est calculé en fonction de la ROI définie. Les histogrammes obtenus permettent d'extraire la valeur du rayon moyen des fibres *Radius*.
- Déetecter les cercles en utilisant l'algorithme de Hough : l'algorithme possède 6 paramètres d'entrée mais grâce à l'utilisation d'un rayon moyen ce nombre se réduit à 3. Les seuils  $P_1$  et  $P_2$  sont déterminés de la même façon que les paramètres  $T_1$  et  $T_2$  dans l'algorithme de Canny. Le rayon moyen est celui obtenu à l'étape précédente *Radius*.
- Corriger le rayon des fibres qui s'intersectent : cette procédure est automatisée, les fibres s'intersectant sont en contact après la correction. Les logiciel de maillage interdisant le contact entre deux *part* on a choisi de définir un écart minimum entre deux cercles  $MinCir = 0.01$ .
- Déterminer le taux volumique de fibre : les deux méthodes sont automatisées, le taux volumique est calculé après correction du rayon.

- Générer une géométrie sur *Abaqus* à partir d'un script python : On importe les données du fichier *.dat* contenant les coordonnées des cercles et la taille de la ROI pour définir la taille du VER.

