

Table des matières

<i>Remerciements</i>	v
<hr/>	
Table des matières	1
Introduction	5
1 État de l'art de la mise en forme de composites à matrice PEEK	9
1.1 Introduction	10
1.2 Généralités sur la constitution d'un composite à matrice thermoplastique et à fibres continues	10
1.2.1 Les matrices thermoplastiques	10
1.2.1.1 Les matrices thermoplastiques amorphes	10
1.2.1.2 Les matrices thermoplastiques semi-cristallines	11
1.2.2 Les renforts et les semi-produits	13
1.2.2.1 Les renforts et leurs architectures	13
1.2.2.2 Les semi-produits existants	14
1.2.3 Le matériau de l'étude : un pré-imprégné unidirectionnel carbone/PEEK	16
1.3 Le PEEK : une matrice thermoplastique pour des applications structurales	17
1.3.1 Présentation de sa microstructure	17
1.3.1.1 Synthèse	17
1.3.1.2 Structure cristalline	17
1.3.2 La cristallisation du PEEK	18
1.3.2.1 Mécanismes de cristallisation	18
1.3.2.2 Conditions de cristallisation	19
1.3.2.3 Fusion particulière du PEEK	20
1.3.3 Comportement thermomécanique du PEEK	23
1.3.3.1 Propriétés générales	23
1.3.3.2 Influence de la cristallinité	24
1.3.3.3 Influence de la masse molaire	26
1.4 Procédés de thermoformage pour composite carbone/PEEK	27
1.4.1 Les différents procédés de thermoformage	27
1.4.2 Présentation de deux étapes clés : la pré-consolidation et la mise en forme	29
1.4.2.1 L'étape de pré-consolidation	29
1.4.2.2 L'étape de mise en forme	30
1.4.3 Mise en place d'alternatives aux procédés conventionnels	32
1.5 Conclusion	33
2 Étude de la matrice PEEK pour une mise en forme sous la température de fusion	35
2.1 Introduction	35
2.2 Fenêtre de processabilité du PEEK sous la température de fusion	36
2.2.1 Définition du comportement mécanique approprié	36

2.2.1.1	Influence de la microstructure	36
2.2.1.2	Influence de la température	39
2.2.2	Détermination de la fenêtre de processabilité	41
2.2.2.1	Comportement mécanique du PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique	41
2.2.2.2	Étude de la cristallisation froide	42
2.3	Propriété d'auto-adhésion du PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique	46
2.3.1	Caractérisation de l'adhésion	47
2.3.1.1	Méthodologie	47
2.3.1.2	Influence de la pression	47
2.3.1.3	Influence de la température	48
2.3.2	Influence du réseau cristallin sur l'adhésion	50
2.3.2.1	Analyse de la zone de contact	50
2.3.2.2	Effet du recuit sur la cristallisation	52
2.4	Conclusion	56
3	Procédé innovant de mise en œuvre de composites thermoplastiques dans le domaine caoutchoutique	57
3.1	Introduction	57
3.2	Une mise en forme dans l'état caoutchoutique de la matrice	58
3.2.1	Thermoformage de prepgs et de laminés thermoplastiques	58
3.2.2	Présentation du procédé de mise en forme proposé : le thermo-pliage	61
3.2.3	Description des mécanismes de déformation	63
3.3	Validation du procédé par réalisation d'éprouvettes technologiques	65
3.3.1	Description des deux méthodes de mise en œuvre	65
3.3.1.1	Géométrie et empilement des éprouvettes composites	65
3.3.1.2	Mise en oeuvre par thermo-estampage	66
3.3.1.3	Mise en oeuvre par thermo-pliage	67
3.3.2	Caractérisation des éprouvettes technologiques	69
3.3.2.1	Contrôle dimensionnel	69
3.3.2.2	Analyse du désalignement de fibres	72
3.3.2.3	Essai de flexion quatre points sur cornière	77
3.4	Conclusion	81
4	Modélisation et simulation du comportement du laminé lors du thermo-pliage	83
4.1	Introduction	83
4.2	Stratégie de la modélisation	84
4.2.1	Présentation de l'essai expérimental de référence	84
4.2.2	Description de la modélisation éléments finis	84
4.3	Modélisation du comportement mécanique du PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique	86
4.3.1	Protocole des essais expérimentaux	86
4.3.2	Choix d'une loi de comportement	88
4.3.3	Identification des coefficients du modèle	90
4.3.3.1	Coefficients de la partie élastique	90
4.3.3.2	Coefficients de la partie plastique	91
4.3.4	Validation de la loi de comportement	92
4.4	Modélisation du mécanisme de micro-flambement	93
4.4.1	Présentation de la loi de comportement associée	93
4.4.2	Identification des coefficients du modèle	95
4.4.3	Validation de la loi de comportement	96
4.5	Simulation de la mise en forme par le procédé de thermo-pliage	98
4.6	Conclusion	101
Conclusions et Perspectives	103	

Annexes	107
A Méthodes de caractérisation des propriétés microstructurales	109
A.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	109
A.2 Diffraction des rayons X	110
A.3 Analyse mécanique dynamique	111
B Cartographies du désalignement dans les rayons	113
B.1 Cornières thermo-pliées	113
B.2 Cornières thermo-estampées	115
<i>Table des figures</i>	117
<i>Liste des tableaux</i>	121
<i>Bibliographie</i>	123

Introduction

Les matériaux composites à matrice organique à hautes performances occupent une place croissante dans les domaines de l'aéronautique et du spatial. Ces matériaux contribuent à l'allégement des structures, avec de réels impacts environnementaux et sociaux. Dans la direction de leurs orientations, les renforts, notamment à fibres de carbone, assurent au composite à matrice organique une résistance et une rigidité équivalentes à celles de certains alliages métalliques. Ces performances, associées à une densité bien plus faible du matériau, ont largement contribué au développement des composites dans de nombreux domaines. Les propriétés mécaniques apportées par le renfort ne peuvent être garanties sans le maintien des fibres par la matrice polymère. De plus, reprenant les efforts transversaux à la direction des fibres, la matrice doit démontrer une rigidité suffisante pour que le composite ait une fonction structurale. Jusqu'à présent les résines thermodurcissables ont été privilégiées, leur faible viscosité facilitant leur mise en œuvre. Cependant, les industries sont à la recherche d'alternatives, principalement pour des raisons d'impact environnemental et de gain de productivité. L'engouement pour la matrice thermoplastique PEEK (polyetherethercétone) en est l'illustration. Ses propriétés thermomécaniques et sa résistance aux attaques chimiques lui permettent de se substituer aux matrices thermodurcissables classiquement utilisées dans l'aéronautique telles que les résines époxydes. L'intérêt d'utiliser les thermoplastiques réside aussi dans leurs conditions de stockage moins contraignantes et leurs propriétés de résilience. Néanmoins, la forte viscosité, même à haute température, des matrices thermoplastiques, notamment du PEEK, nécessite le développement de procédés spécifiques pour leur mise en forme.

Pour des applications structurales, le composite à base de PEEK se présente sous une forme unidirectionnelle renforcée de fibres de carbone continues. Les excellentes propriétés mécaniques de ce matériau vont de pair avec une mise en forme difficile, classiquement réalisée par thermoformage. Ce procédé est opéré sur un empilement de monoplis préalablement consolidés et qui forment une plaque. Après échauffement au-dessus de la température de fusion de la matrice, la plaque pré-consolidée est déformée. Bien qu'initié au milieu des années 80, le thermoformage de stratifiés élaborés à partir d'unidirectionnels en PEEK, notamment par thermo-estampage, est encore mal maîtrisé.

La forte interaction entre les plis du stratifié consolidé, notamment induite par la viscosité élevée du polymère fondu, entrave le glissement relatif des plis les uns par rapport aux autres et peut conduire à l'apparition de plissements dans les rayons, qui sont préjudiciables à la santé matière

de la pièce et aux performances mécaniques. L'apparition de ce défaut est d'autant plus difficile à contrôler que la pièce est épaisse. De ce fait, la mise en forme de composites carbone/PEEK épais ne semble pas pouvoir être réalisée par les procédés de formage conventionnels. Aussi, le cœur de ces travaux de thèse est de chercher à limiter l'interaction aux interfaces en réalisant la déformation d'un laminé non-consolidé sous la température de fusion. Au même titre que pour une mise en forme à l'état fondu de la matrice, les paramètres procédés doivent pouvoir garantir la conformation du laminé à la géométrie souhaitée et le caractère permanent de la déformation. Si de telles conditions existent dans l'état caoutchoutique, la pièce fabriquée, une fois la préforme consolidée, doit répondre aux exigences requises pour une application structurale.

L'objectif de cette thèse est de proposer et de valider un procédé innovant capable de réaliser des pièces composites épaisses de type cornières structurales en L ou en U. Ce procédé en deux étapes devra consister en une mise en forme dans l'état caoutchoutique suivie d'une consolidation en étuve au-dessus de la température de fusion de la matrice. La pièce mise en œuvre par le procédé proposé devra présenter des performances mécaniques comparables à celle d'une pièce mise en œuvre par thermoformage.

Ce travail a été mené dans le cadre d'un projet de recherche entre l'entreprise Nimitech Innovation située à Bagnères de Bigorre, l'Institut Clément Ader (UMR CNRS 5312) sur le site de l'École des Mines d'Albi et le Laboratoire Génie de Production (EA 1905) de l'École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes.

La première partie de ces travaux s'est focalisée sur la définition d'une fenêtre de processabilité, basée sur les propriétés physiques de la matrice PEEK, en vue de la réalisation d'une préforme dans l'état caoutchoutique. L'ensemble des paramètres définis rendent compte d'un état de matière hautement déformable propice aux réarrangements structuraux au sein des plis lors de la mise en forme. Les réarrangements peuvent s'avérer insuffisants pour conserver la géométrie. Une alternative a donc été recherchée dans les propriétés d'auto-adhésion du PEEK pour permettre la création d'une liaison entre les plis.

La deuxième partie du travail s'est axée sur le développement de l'étape de mise en forme dans le domaine caoutchoutique. La fenêtre de processabilité définie dans la partie précédente a été explorée sur la base d'un procédé classique de thermoformage. Les problématiques associées à ce type de procédés ont été identifiées et ont conduit à la conception d'un outillage adapté, notamment pour permettre de prendre en compte les importants retours élastiques après formage.

La maîtrise de la mise en forme passe par la bonne compréhension des mécanismes de déformation mis en jeu durant le procédé. Une approche de modélisation et de simulation a donc été conduite afin d'une part d'aider à la compréhension des mécanismes et d'autre part de permettre une prédiction des déformations résiduelles.

Afin de valider le procédé proposé, **la troisième partie** des travaux a été consacrée à la réalisation et à la caractérisation d'éprouvettes technologiques de type cornière. Pour chaque configuration de géométrie réalisée, une éprouvette homologue a été thermo-estampée afin de disposer d'une référence pour la campagne de caractérisation.

Ce document est organisé en quatre chapitres :

Le chapitre 1 est une revue bibliographique qui introduit dans un premier temps le matériau de l'étude. L'accent est mis sur les propriétés de la matrice PEEK, la connaissance fine de ses propriétés est essentielle pour proposer puis maîtriser un procédé alternatif aux procédés conventionnels de thermoformage. Ces derniers sont présentés dans un second temps ainsi que les variantes de ces procédés développées jusqu'à présent.

Le chapitre 2 définit la fenêtre de processabilité du PEEK sous la température de fusion. La microstructure et la température, les deux paramètres qui affectent le plus le comportement mécanique, y sont étudiées et optimisées. Dans une seconde partie, les propriétés d'auto-adhésion du PEEK dans l'état caoutchoutique sont investiguées. Ce travail met en évidence le rôle ambivalent de la cristallisation sur le phénomène d'auto-adhésion.

Le chapitre 3 expose dans un premier temps les problématiques d'une mise en forme dans le domaine caoutchoutique et d'une consolidation sous vide. Il décrit par la suite les solutions technologiques apportées. Pour valider le procédé complet composé de deux étapes, préformage et consolidation, la santé matière et les performances mécaniques des cornières réalisées par notre procédé sont comparées à celles obtenues après mise en œuvre par thermo-estampage. Pour ce faire, une méthode permettant d'obtenir une cartographie du désalignement des fibres dans les plis est développée.

Le chapitre 4 présente le modèle numérique mis en place pour simuler le formage du stratifié. À la suite de la description du modèle, les comportements des deux types d'éléments finis utilisés, rendant compte respectivement de la matrice et des fibres, sont identifiés. En conclusion de ce chapitre, le caractère prédictif du modèle est analysé, les critères d'évaluation étant la reproduction du mécanisme de micro-flambement et l'angle du retour élastique de la préforme.

Pour conclure, un bilan de ce travail est posé et des perspectives sont proposées en soulignant les voies à explorer.

Chapitre 1

État de l'art de la mise en forme de composites à matrice PEEK

1.1	Introduction	10
1.2	Généralités sur la constitution d'un composite à matrice thermoplastique et à fibres continues	10
1.2.1	Les matrices thermoplastiques	10
1.2.1.1	Les matrices thermoplastiques amorphes	10
1.2.1.2	Les matrices thermoplastiques semi-cristallines	11
1.2.2	Les renforts et les semi-produits	13
1.2.2.1	Les renforts et leurs architectures	13
1.2.2.2	Les semi-produits existants	14
1.2.3	Le matériau de l'étude : un pré-imprégné unidirectionnel carbone/PEEK	16
1.3	Le PEEK : une matrice thermoplastique pour des applications structurales	17
1.3.1	Présentation de sa microstructure	17
1.3.1.1	Synthèse	17
1.3.1.2	Structure cristalline	17
1.3.2	La cristallisation du PEEK	18
1.3.2.1	Mécanismes de cristallisation	18
1.3.2.2	Conditions de cristallisation	19
1.3.2.3	Fusion particulière du PEEK	20
1.3.3	Comportement thermomécanique du PEEK	23
1.3.3.1	Propriétés générales	23
1.3.3.2	Influence de la cristallinité	24
1.3.3.3	Influence de la masse molaire	26
1.4	Procédés de thermoformage pour composite carbone/PEEK	27
1.4.1	Les différents procédés de thermoformage	27
1.4.2	Présentation de deux étapes clés : la pré-consolidation et la mise en forme	29
1.4.2.1	L'étape de pré-consolidation	29
1.4.2.2	L'étape de mise en forme	30
1.4.3	Mise en place d'alternatives aux procédés conventionnels	32
1.5	Conclusion	33

1.1 Introduction

Actuellement, les procédés de thermoformage sont les procédés les plus utilisés pour la mise en forme de composites thermoplastiques aéronautiques à matrice PPS (polysulfure de phénylène) et PEEK (polyétheréthercétone). Cependant, ces méthodes sont peu adaptées à la réalisation de pièces épaisses, d'où la nécessité de proposer une autre démarche de mise en œuvre. Les procédés de thermoformages seront la base support du développement de nouvelles idées de mise en œuvre. Une bonne compréhension de ceux-ci est donc nécessaire. Ce chapitre ira de la présentation des constituants d'un composite à matrice thermoplastique jusqu'à l'exposé des variantes des procédés de thermoformages développées jusqu'à présent.

1.2 Généralités sur la constitution d'un composite à matrice thermoplastique et à fibres continues

1.2.1 Les matrices thermoplastiques

Les matrices thermoplastiques sont constituées de longues chaînes macromoléculaires linéaires ou ramifiées. Les chaînes, enchevêtrées à l'état fondu, peuvent lors d'un refroidissement s'organiser ou rester en l'état. La capacité des chaînes macromoléculaires à s'organiser dépend de plusieurs facteurs structuraux. L'organisation des macromolécules est nommée cristallisation. Ces deux comportements distincts, organisation ou absence d'organisation, sont caractéristiques, respectivement, d'un thermoplastique semi-cristallin et d'un thermoplastique amorphe.

1.2.1.1 Les matrices thermoplastiques amorphes

Les matériaux thermoplastiques amorphes ont la propriété d'être dépourvus d'ordre macromoléculaire. Cette caractéristique est expliquée par l'absence de stéréorégularité empêchant une organisation locale des macromolécules.

Étant dans l'incapacité de cristalliser, les thermoplastiques amorphes ne présentent qu'une seule transition thermique : la température de transition vitreuse, notée T_g . Au passage de cette température, les propriétés des polymères amorphes sont fortement impactées. La variation du volume spécifique au passage de la T_g est par exemple, représentée sur la figure 1.1. En-dessous de celle-ci, le matériau amorphe est hors état d'équilibre empêchant les groupements chimiques les plus volumineux de bouger. Au-dessus de T_g , il est dans un état d'équilibre métastable apparentant son comportement à celui d'un liquide surfondu. Cette transition fait intervenir le phénomène de relaxation.

Son caractère amorphe lui confère une bonne tenue au choc mais lui attribue une faible résistance au solvant, qui s'explique par la facilité de diffusion des petites molécules à travers les chaînes enchevêtrées. Différentes matrices thermoplastiques amorphes sont utilisées dans les composites telles que : les polycarbonates (PC), le polyétherimide (PEI), le polyamide-imide (PAI), le polyimide (TPI) et le polyéthersulfone (PES).

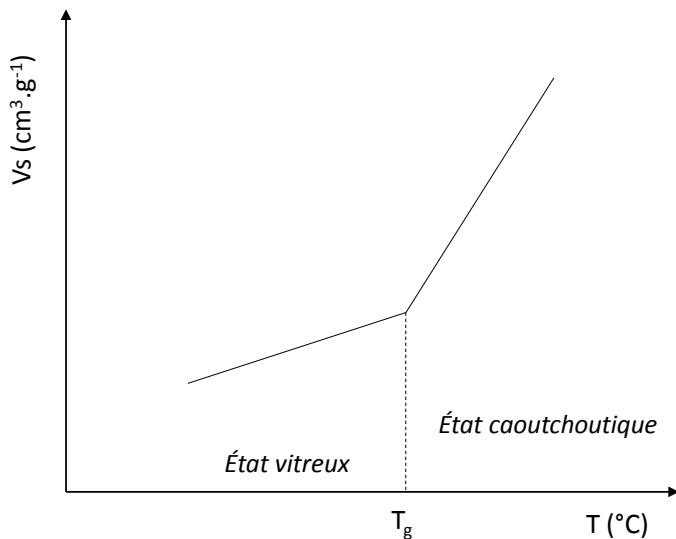


Figure 1.1 – Évolution du volume spécifique d'un thermoplastique amorphe en fonction de la température

1.2.1.2 Les matrices thermoplastiques semi-cristallines

Les matériaux thermoplastiques semi-cristallins présentent une phase amorphe et une phase cristalline. Le taux de chaque phase dépend de facteurs structuraux (principalement la longueur des chaînes, la présence de ramifications, la présence de groupements volumineux comme les groupements aromatiques) et de l'histoire thermique du matériau dans le cas statique, c'est à dire sans déformation. La cristallisation est généralement obtenue à partir de l'état fondu. Cependant pour un semi-cristallin trempé, la cristallisation peut être aussi envisagée à partir de l'état caoutchoutique, ce cas est nommé « cristallisation à froid ». En effet, le procédé de trempe permet de rendre le matériau amorphe, lui conférant ainsi, après la transition vitreuse, une mobilité suffisante pour pouvoir cristalliser dans l'état métastable.

MICROSTRUCTURE DE LA PHASE CRISTALLINE

Dans les deux conditions de cristallisation, à partir du fondu ou à froid, les chaînes macromoléculaires vont pouvoir s'arranger parallèlement les unes aux autres, formant ainsi les lamelles cristallines. Une chaîne peut appartenir à plusieurs lamelles adjacentes, celles-ci sont alors séparées par des zones interlamellaires amorphes. Les longueurs caractéristiques de ces lamelles sont de l'ordre de 10 à 20 nanomètres. L'agglomération importante des lamelles forme un amas sphérique tronqué appelé sphérolite. Le sphérolite est la plus grosse entité de la microstructure, il est représenté sur la figure 1.2.

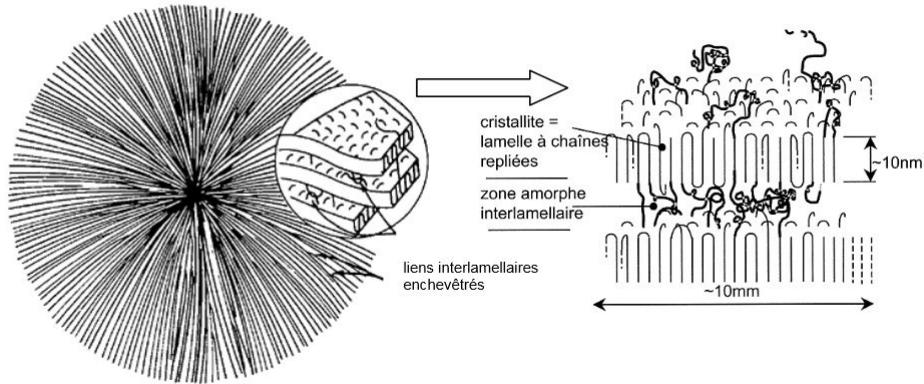


Figure 1.2 – Représentation d'un sphérolite, formé de lamelles à chaînes repliées
[Zinet2010]

TRANSITION ET RELAXATION

Un polymère semi-cristallin présente plusieurs températures de transition thermiques. La Figure 1.3 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température. Ce thermogramme est obtenu par DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur du PEEK quasi-amorphe. Cet état du matériau permet la visualisation de toutes les températures de transition d'un thermoplastique semi-cristallin : la température de la transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f).

Le saut athermal (1) défini la transition vitreuse, cette transition est commune avec les thermoplastiques amorphes. Elle est interprétée mécaniquement par une relaxation désignée α , qui correspond à des mouvements généralisés et à longue distance de la chaîne de polymère. Pour un semi-cristallin cela se traduit par la relaxation des parties de la phase amorphe « libre », contrairement aux fractions de la phase amorphe dite « rigide » présente à l'interface cristaux/zone amorphe [Chen+2009 ; Ma+2011]. La relaxation de ces fractions rigides restera difficile même à haute température. La cristallisation réduit la mobilité de la phase amorphe et entraîne une augmentation de T_g [Atkinson+2001 ; Cheng+1986 ; Mano+2005].

La température de cristallisation est prise au maximum du pic exothermique (2). Cette température est très variable suivant les conditions de cristallisation [Cebe+1986]. Le phénomène de cristallisation sera étudié plus en détail dans la partie 1.3.2.

Le maximum du pic endothermique (3) définit quant à lui la température de fusion. L'aire de ce pic représente l'énergie à apporter pour fondre la totalité des cristaux. Cette aire est fonction de la taille et du perfectionnement des cristaux. L'épaisseur des lamelles a une influence sur la température de fusion [Ko+1996].

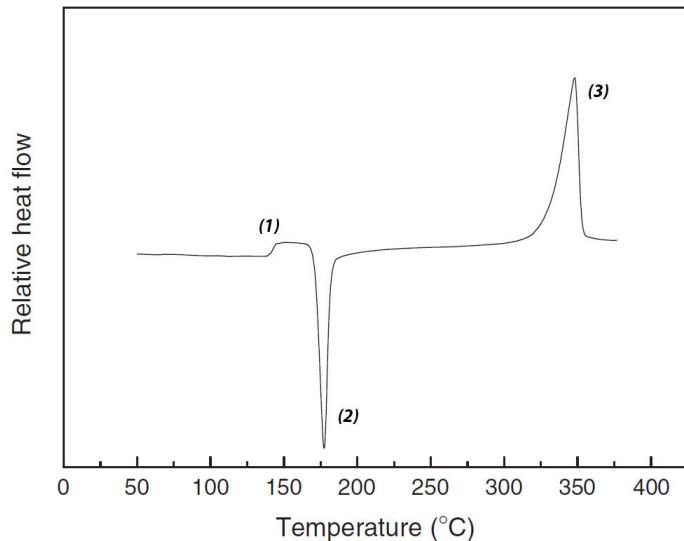


Figure 1.3 – Thermogramme du PEEK cristallis茅 脳 partir de l'茅t茅 amorph茅
[Zhang+2006]

Les matrices semi-cristallines les plus couramment rencontr茅es dans les composites sont les polyamides 6, 6-6 et 12 (PA), les polyt茅r茅phthalates茅thyl茅nique (PET) et butyl茅nique (PBT), le polypropyl茅ne (PP), le polysulfure de ph茅nyle (PPS) et les polyaryl茅therc茅tones (PAEK).

1.2.2 Les renforts et les semi-produits

1.2.2.1 Les renforts et leurs architectures

Les principaux renforts sont constitu茅s de fibres de verre, de carbone ou de polym猫res. Pour des applications structurales, ce sont les renforts 脳 base de fibres de carbone qui le plus souvent sont utilis茅es. Vis-脿-vis de l'acier, ces fibres pr茅sentent des performances m茅caniques comparables ou sup茅rieures pour une densit茅 bien plus faible.

Les fibres de carbone sont obtenues 脳 partir de pr茅curseurs organiques (PolyAcryloNitrile : PAN, bai, Rayonne). C'est le PAN qui est utilis茅 pour la fabrication de fibres de carbone 脳 vocation de renfort. Le pr茅curseur est oxyd茅 sous air puis subit une carbonisation sous azote, les fibres ainsi obtenues sont dites « HR », 脳 haute r茅sistance. Une 脢tape peut suivre la carbonisation, appell茅e graphitisation, permettant l'obtention d'une fibre dite de haut module « HM ». Les fibres obtenues sont g茅n猫ralement des filaments microscopiques d'un diam猫tre de 5 脳 10 μm .

Plusieurs dispositions des fibres sont possibles pour composer le renfort, elles d茅finissent l'architecture de ce dernier. Deux grandes familles d'architectures existent pour les composites 脳 renfort continu :

- Les fibres peuvent 脢tre juxtapos茅es parall猫lement pour constituer un monopli unidirectionnel ou une nappe.
- Les fibres peuvent 脢tre aussi regroup茅es sous forme de m猫ches pour 脢tre tiss茅es g茅n茅rant ainsi une surface d茅finie par deux orientations : chaîne et trame. Les renforts ainsi form茅s sont dis « tiss茅s ».

1.2.2.2 Les semi-produits existants

Les matrices thermoplastiques sont caractérisées par une viscosité élevée à l'état fondu, jusqu'à 1000 fois supérieure à celle des résines pour thermodurcissables.

La technologie historiquement développée pour mettre en œuvre les composites thermoplastiques est le « film stacking » ou empilement de films. Le laminé qui en découle est la succession d'une couche de fibres et d'un film de polymère. Le contrôle du taux matrice/fibres se fait par modification des séquences d'empilement. Pour ce semi-produit, le mouillage des fibres est difficile, notamment parce que l'obtention d'une imprégnation acceptable nécessite une importante distance de parcours de la résine. L'application d'une pression élevée est à même de favoriser l'imprégnation. Cependant une pression trop importante a pour conséquence d'écraser les fibres et d'entraver l'imprégnation.

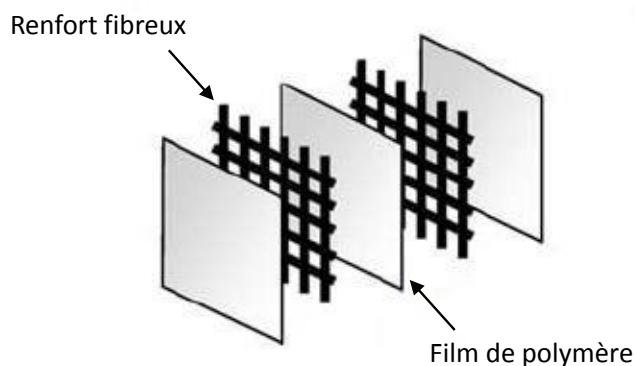


Figure 1.4 – Schématisation de l'empilement pour du film stacking
(adapté de [Fujihara+2004])

Afin de minimiser l'impact de la viscosité sur l'imprégnation, des systèmes de semi-produit ont été développés. L'intérêt de ces semi-produits est de réduire la distance de parcours de la matrice dans le réseau de fibres, et idéalement de garantir une bonne drapabilité, traduisant sa capacité à être mis en forme. Les principaux semi-produits sont présentés ci-dessous.

LE POUDRÉ

Le semi-produit poudré est obtenu après dépôt de fines particules de polymère sur les deux surfaces d'un renfort. Pour réaliser ce dépôt, la poudre de polymère est projetée à la surface du renfort après avoir été chargée électriquement. La couche de poudre ainsi formée est ensuite fondue dans un four infrarouge. Le semi-produit obtenu présente une bonne flexibilité favorisant ainsi sa drapabilité.

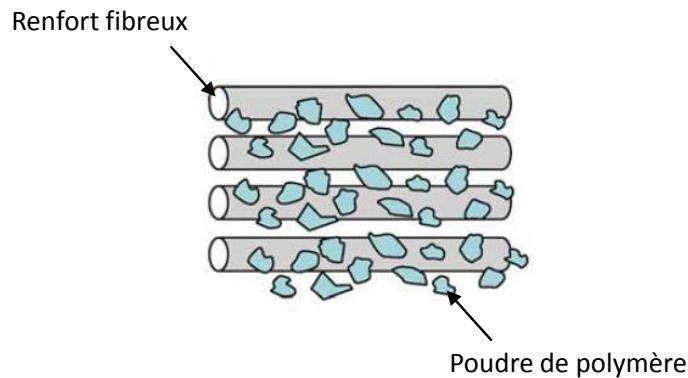


Figure 1.5 – Schématisation d'un semi-produit poudré (adapté de [Fujihara+2004])

LE COMÉLÉ

Ce semi-produit permet, comme le poudré, de réduire la distance de parcours de la matrice lors de l'imprégnation tout en gardant une bonne drapabilité. Pour ce faire, le semi-produit est constitué de mèches particulières, dites « comélées », formées par l'association de filaments de thermoplastique et de carbone. Le tissage de ces mèches aboutit au semi-produit tissé comélé.

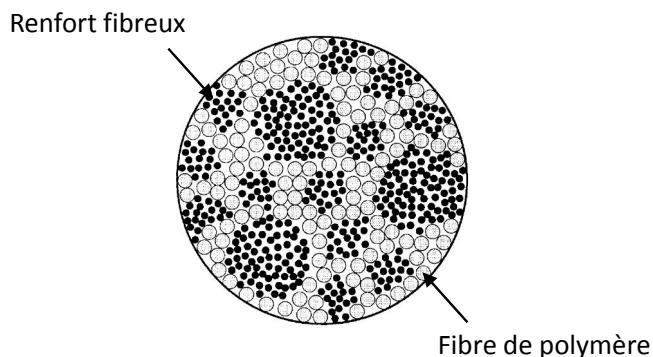


Figure 1.6 – Mèche d'un semi-produit comélé (adapté de [Bernet+2001])

LE PRÉ-IMPRÉGNÉ

Une couche de ce semi-produit est constituée d'une matrice thermoplastique imprégnée dans un renfort fibreux, ainsi le pré-imprégné est dit pré-consolidé. Trois procédés principaux sont utilisés pour élaborer les pré-imprégnés thermoplastiques :

- le procédé de colaminage qui consiste à laminer à chaud un film thermoplastique sur un renfort unidirectionnel (procédé utilisé pour élaborer le prepreg APC2 étudié dans cette thèse).
- le procédé hotmelt qui consiste à venir extruder de la matrice thermoplastique dans une filière dans laquelle passe le renfort unidirectionnel.
- le procédé d'imprégnation du renfort fibreux par des poudres en suspension aqueuse, suivi d'une évaporation de l'eau et fusion/imprégnation en four infrarouge.

La consolidation du composite en est grandement facilitée, mais au détriment cependant de la drapabilité du semi-produit. De ce fait, les géométries réalisables et les moyens de mise en œuvre sont limités.

1.2.3 Le matériau de l'étude : un pré-imprégné unidirectionnel carbone/PEEK

L'ondulation des mèches de chaîne, caractérisée par l'embuvage, induit des propriétés mécaniques moindres pour les composites à renfort tissés. Les unidirectionnels sont donc plus indiqués pour les pièces à application structurale. Cette architecture est généralement disponible uniquement sous forme de pré-imprégné.

Comme le montre le tableau 1.1, les propriétés mécaniques amenées par la matrice PEEK font de ce composite l'un des plus performants, néanmoins la mise en œuvre d'un tel composite est l'une des plus contraignantes car elle nécessite de très hautes températures.

	<i>G₃₀₋₅₀₀ / PA6-6</i>	<i>AS₄ / PPS</i>	<i>AS₄ / PEEK</i>	<i>AS₄ / TPI</i>
Module de traction transverse (GPa)	7,2	7,6	8,9	9
Résistance à la traction transverse (MPa)	72	72	80	41
Module de compression (GPa)	110	130	120	110
Résistance à la compression (MPa)	700	940	1100	1000
Température de transition vitreuse de sa matrice (°C)	55	90	143	250
Température de mise en œuvre (°C)	270-320	300-340	380-400	340-360

Tableau 1.1 – Propriétés de composites unidirectionnels à renfort fibres de carbone pour différentes matrices thermoplastiques [Berglund1998]

Le pré-imprégné unidirectionnel carbone/PEEK choisi pour notre étude est l'APC-2 (Aromatic Polymer Composite) fourni par Cytec®. Les fibres de renfort de ce matériau composite sont des fibres à haute résistance AS4 d'un diamètre moyen de $7 \mu\text{m}$ qui représentent une fraction volumique de 60 % dans le matériau final consolidé. Quant à sa matrice PEEK, elle est synthétisée par la société Victrex®. La masse molaire du polymère est tenue confidentielle par le fournisseur, cependant Daoust et coll. ont pu estimer sa valeur [Daoust+1992]. Après extraction du PEEK par dissolution du composite dans l'acide sulfurique, ils ont effectué une chromatographie à perméation de gel pour définir les caractéristiques moléculaires, la masse molaire en poids (M_w) a été évaluée à $25\,500 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.3 Le PEEK : une matrice thermoplastique pour des applications structurales

Le PEEK présente des hautes propriétés mécaniques qui, par son caractère thermostable, sont conservées pour une large gamme de température. Cela fait du PEEK une matrice idéale pour un composite à application structurale. De plus, le PEEK peut être obtenu sous forme semi-cristalline ou sous forme amorphe suivant son histoire thermique, offrant un potentiel digne d'intérêt pour sa mise en œuvre.

1.3.1 Présentation de sa microstructure

Le polyarylétheréthercétone (PEEK) est un matériau thermoplastique possédant une structure aromatique linéaire dont la formule chimique est représentée sur la Figure 1.7. Il s'agit d'un copolymère, l'ordre d'apparition des monomères dans la chaîne macromoléculaire peut différer mais le rapport en nombre de motifs éther/cétone restera toujours égale à 2.

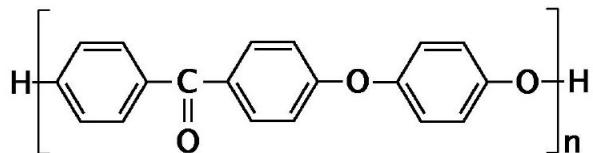


Figure 1.7 – Formule chimique du polyarylétheréthercétone

1.3.1.1 Synthèse

La nomenclature du PEEK selon l'IUPAC est le poly(oxy-1,4-phényléne-oxy-1,4-phénylène-carbonyl-1,4-phénylène). Il est obtenu par polycondensation. La synthèse généralement utilisée est la substitution nucléophile dans un solvant aprotique polaire, elle est explicitée sur la figure 1.8. Les réactifs utilisés sont l'hydroquinone, le 4,4'-difluorodiphénylcétone et le carbonate de potassium anhydre. Le solvant utilisé est le diphenylsulfone, il permet l'obtention d'une masse molaire suffisamment élevée pour garantir une structure rigide [Attwood+1981]. La rigidité revient au fait que la molécule est suffisamment longue pour pouvoir s'enchevêtrer.

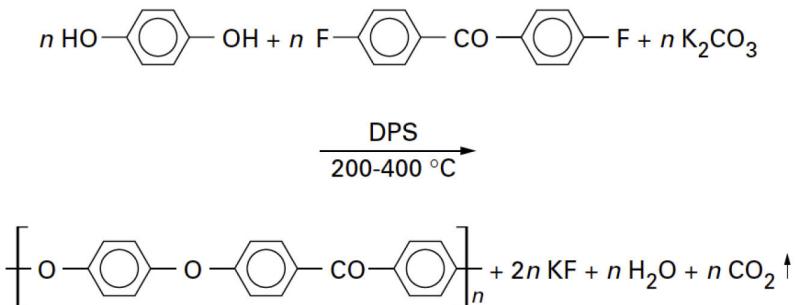


Figure 1.8 – Synthèse du PEEK

1.3.1.2 Structure cristalline

La conformation des chaînes du PEEK induit une structure cristalline orthorhombique. Les paramètres cristallographiques varient en fonction des conditions de cristallisation [Hay+1989] ;

Kumar+1986 ; Wakelyn1987]. Les valeurs reportées par Bas sont = 7,73 - 7,88 Å, b = 5,84 - 5,94 Å et c = 9,86 - 10,06 Å [Bas1994].

La variation des paramètres de mailles entraîne une modification de la densité de la phase cristalline comprise alors entre 1,36 et 1,41 g.cm⁻³. La densité de la phase amorphe est quant à elle bien définie : 1,26 g.cm⁻³ [Blundell+1983 ; Hay+1984].

1.3.2 La cristallisation du PEEK

1.3.2.1 Mécanismes de cristallisation

Le mécanisme de cristallisation des polymères semi-cristallins est constitué par deux processus successifs : la germination primaire suivie de la croissance des cristaux.

GERMINATION

Lors de la germination primaire, des germes cristallins apparaissent au sein du polymère. Cette germination peut être homogène et sera alors considérée comme sporadique. Ceci implique une activation de germes tout au long de la cristallisation au gré des fluctuations thermiques. Néanmoins, la germination la plus couramment observée pour les polymères est la germination hétérogène, elle est la conséquence d'hétérogénéités au sein du matériau (interfaces, inclusions, cristaux du même corps ...). Elle peut être sporadique ou de type instantané impliquant alors l'activation des germes au début de la cristallisation.

Un germe peut être visualisé comme un assemblage de chaînes carbonées susceptible de donner une cristallite par croissance à condition de devenir stable. Cette stabilité est traduite par la notion de germe critique. En effet, la probabilité de croissance d'un germe est supérieure à celle de sa décroissance pour un germe de taille supérieure au germe critique.

CROISSANCE

La croissance des cristaux de polymère se fait par addition de segments de chaînes sur les faces latérales des lamelles. Ce mécanisme comprend deux situations :

- Germination secondaire (figure 1.9 (a)) : un nouveau segment de chaînes se dépose sur une face latérale de lamelle pour débuter une nouvelle couche.
- Germination tertiaire (figure 1.9 (b)) : dépôt d'un segment de chaînes sur une couche déjà existante.

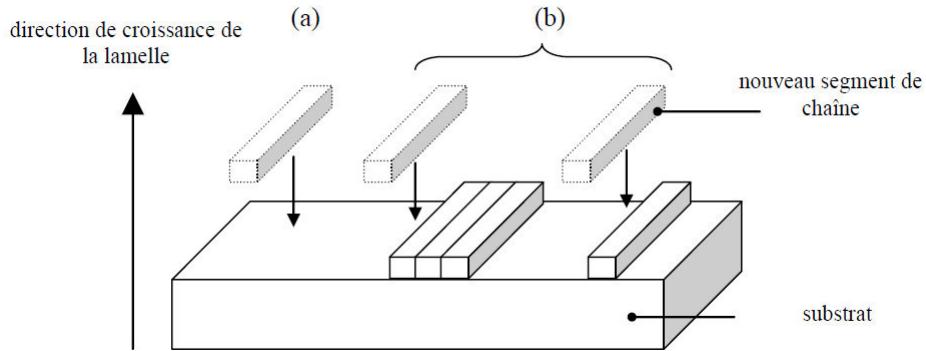


Figure 1.9 – Mécanisme de croissance des cristaux [Zinet2010]

Différents régimes peuvent intervenir lors de la croissance des cristaux. Ils sont fonction de l'importance relative de la vitesse de dépôt des germes secondaires et de la vitesse de dépôt des germes tertiaires :

- Régime I : Une couche moléculaire est complétée avant le dépôt d'un nouveau germe secondaire. Cette configuration est donnée pour une faible surfusion, c'est-à-dire quand la température est proche de T_f .
- Régime III : Le dépôt de germes secondaires devient majoritaire et le mécanisme de remplissage des couches devient minoritaire. Ce régime est présent pour une forte surfusion.
- Régime II : La croissance des lamelles se fait simultanément avec des dépôts de germes secondaires et de germes tertiaires. Ce régime apparaît entre les deux régimes précédents.

L'agglomération des lamelles ainsi créées conduit à un amas sphérique, le sphérolite. La morphologie d'un sphérolite du PEEK est représentée sur la figure 1.10a. Le développement de ce type de sphérolite se fait essentiellement par la superposition de lamelles unidirectionnelles. Cela les différencie des sphérolites de la majorité des polymères. En effet, les lamelles des sphérolites présentes pour la majorité des polymères croissent radialement dans toutes les directions, ce type de sphérolites est schématisé sur la figure 1.10b.

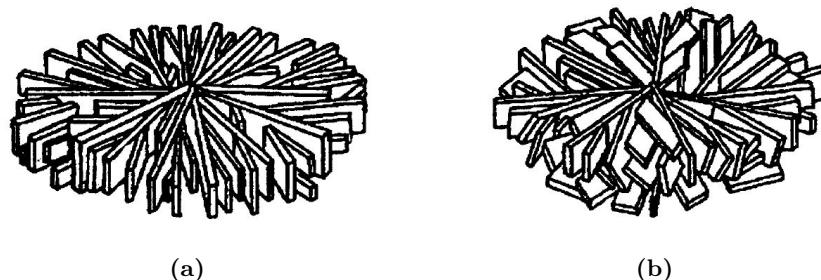


Figure 1.10 – Morphologie d'un sphérolite (a) du PEEK et (b) d'un polymère typique [Seo+2001]

1.3.2.2 Conditions de cristallisation

La cristallisation peut s'opérer à partir de l'état fondu, mais aussi à partir de l'état caoutchoutique, alors nommée cristallisation froide.

Les températures de cristallisation basse impliquent une faible taille critique du germe, selon la théorie de la germination [Lauritzen+1960]. De plus, la viscosité élevée entrave le phénomène de croissance en ralentissant la diffusion des chaînes de polymère. De ce fait, la cristallisation à partir de l'amorphe est régie par le phénomène de germination et la formation des cristaux se fait dans le régime III. En contraste, la cristallisation à partir de l'état fondu implique une grande taille critique du germe. Cette cristallisation est régie par le phénomène de croissance et la formation de ses cristaux se fait dans le régime I ou II.

Pour une cristallisation à basse température, l'impact sur la microstructure se manifeste par des sphérolites plus petits et des lamelles plus fines (Figure 1.11). De par la taille des sphérolites plus petits, la phase amorphe est plus contrainte. L'énergie nécessaire à la relaxation de cette phase est donc plus importante ce qui se traduit par une augmentation de la température de transition vitreuse [Cheng+1986 ; Krishnaswamy+1993].

Les conditions de cristallisation ont aussi un impact sur le taux de cristallinité obtenu. Il est aux alentours de 20% à partir de l'état amorphe contre 35% à partir de l'état fondu [Cebe+1986]. Cependant, des recuits peuvent être envisagés pour améliorer le taux de cristallinité obtenu par cristallisation froide [Kenny+1989]. Les mécanismes qui se produisent lors d'un recuit sont complexes. En effet, l'analyse en DSC d'un PEEK ayant subit un recuit et/ou une cristallisation isotherme présente un double pic de fusion, ce phénomène sera développé dans la partie 1.3.2.3.

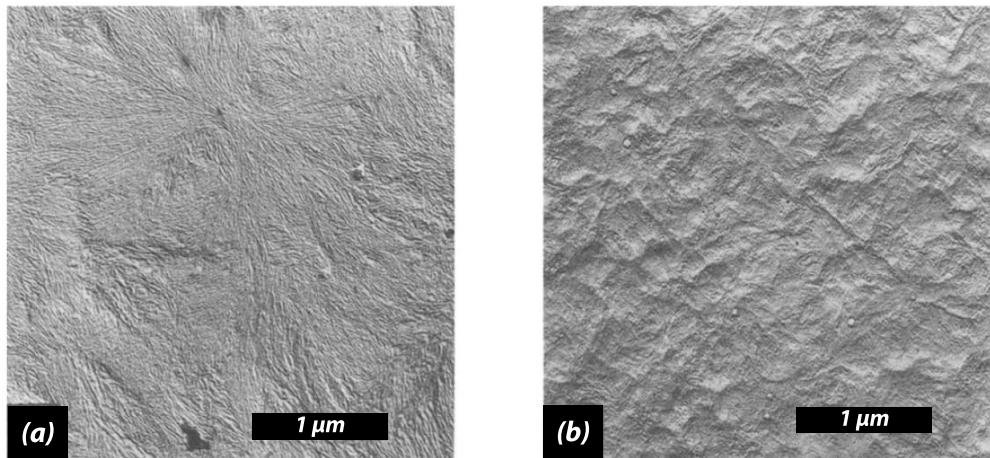


Figure 1.11 – Micrographie du PEEK cristallisé (a) à partir de l'état fondu et (b) à partir de l'état amorphe [Olley+1986]

1.3.2.3 Fusion particulière du PEEK

Lorsque le PEEK a cristallisé sur un temps suffisamment long, son analyse thermique présente un second pic de fusion à plus basse température et de plus faible amplitude. Deux hypothèses ont été mises en avant pour pouvoir expliquer le double pic de fusion observé.

La première suggère qu'une réorganisation des lamelles primaires surviendrait pendant l'analyse. Durant l'échauffement, la fusion des cristallites initialement formées serait suivie par une recristallisation qui permettrait un perfectionnement et/ou épaissement des lamelles, la fusion de ces derniers cristaux se ferait à plus hautes températures [Blundell1987 ; Lee+1987].

Le pic endothermique, aux basses températures, représenterait la fusion des lamelles initiales et le pic endothermique, aux hautes températures, représenterait la fusion des lamelles recristallisés. Le pic exothermique qui devrait représenter la recristallisation des lamelles serait compensé par les deux pics endothermiques comme le montre la figure 1.12.

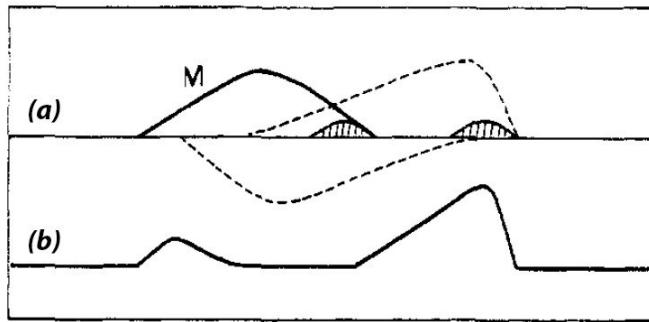


Figure 1.12 – Mécanisme de fusion du PEEK

- (a) décomposition des différents phénomènes : (- - -) pic de cristallisation et pic de fusion du PEEK recristallisé, (—) pic de fusion des lamelles initiales
- (b) Thermogramme résultant [Lee+1987]

La deuxième hypothèse met en évidence la présence d'une double population de lamelles [Bassett+1988 ; Chen+1995]. Après la cristallisation primaire, une seconde population de lamelles, plus fines, se formerait entre les premières. Plusieurs études étayent la théorie d'une coexistence de deux populations de lamelles au sein du réseau cristallin par des observations micrographiques [Lattimer+1992 ; Tan+1999]. Le pic endothermique, aux basses températures, représenterait la fusion de la seconde population et le pic endothermique, aux hautes températures, représenterait la fusion de la première population.

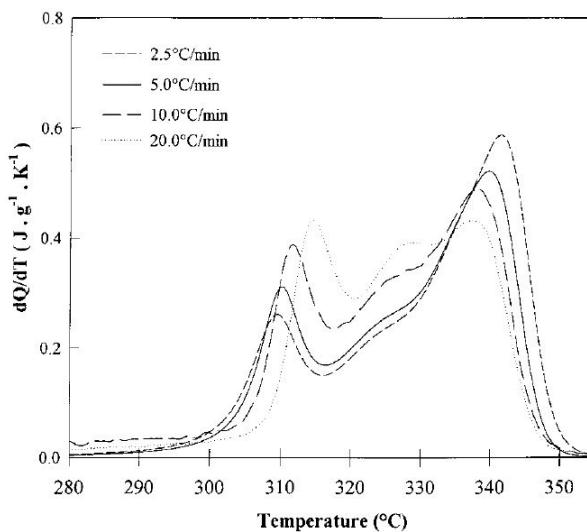


Figure 1.13 – Thermogrammes d'un PEEK cristallisés à partir de l'amorphe suivant différentes montées en température [Marand+2000]

Le double pic de fusion est dépendant de la vitesse d'analyse, notamment de nombreux auteurs observe le rapprochement du second pic de fusion vers le pic principal par l'augmentation de celle-ci (figure 1.13) [Lee+1987 ; Marand+2000]. Grâce à une nouvelle technique d'analyse thermique, basé sur un chauffage extrêmement rapide, Tardif tente de s'affranchir des éventuels phénomènes de réorganisation se produisant lors de la rampe en température [Tardif+2014].

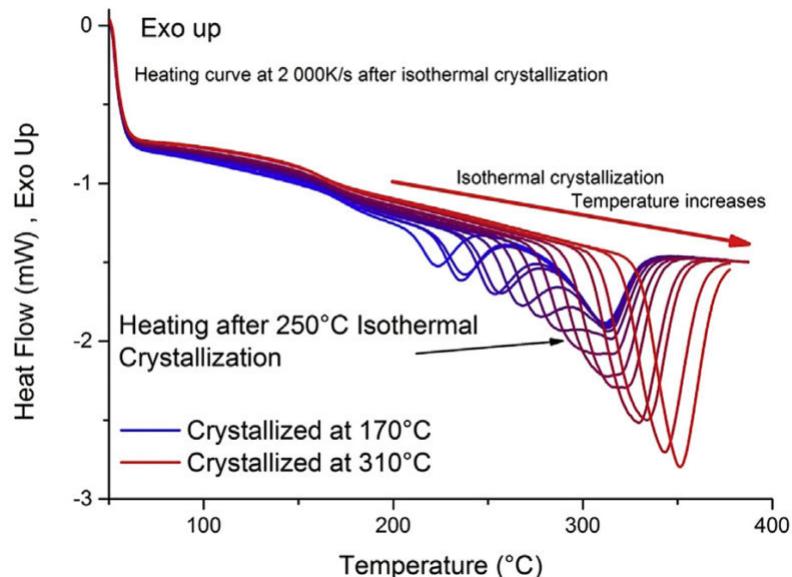


Figure 1.14 – Thermogrammes pour une vitesse de rampe de 2000 K.s^{-1} après la cristallisation du PEEK à des isothermes compris entre 170°C et 300°C [Tardif+2014]

Dans cette étude, deux vitesses d’analyse très rapides, 2000 K.s^{-1} et 10000 K.s^{-1} , ont été utilisées pour étudier la fusion du PEEK cristallisé à des isothermes compris entre 170°C et 300°C . Pour la vitesse de 2000 K.s^{-1} (figure 1.14), un double pic de fusion est observé sur les thermogrammes excepté sur les échantillons cristallisés aux températures les plus élevées. Pour une rampe en température de 10000 K.s^{-1} , un seul pic de fusion est observé sur l’ensemble des thermogrammes. De ces résultats, Tardif conclut qu’une réorganisation des lamelles se produit durant le chauffage, traduite par le phénomène de fusion-recristallisation.

Wei en arrive à la même conclusion à partir d’une analyse en DSC modulée [Wei+2003] (figure 1.15). En plus d’un signal réversible typique d’une fusion, il observe un signal irréversible exothermique qui impliquerait une recristallisation durant la fusion.

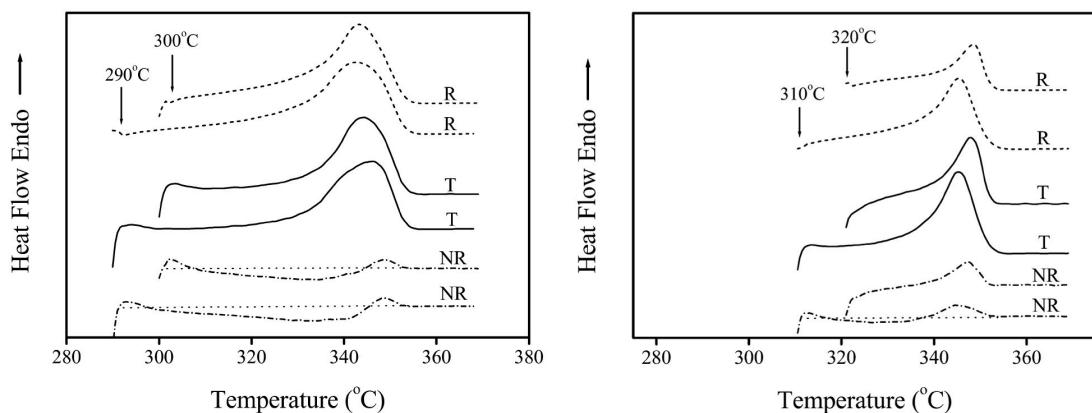


Figure 1.15 – Thermogrammes obtenus en DSC modulée du PEEK cristallisé à différents isothermes avec R : signal réversible, T : signal total et NR : signal non-réversible [Wei+2003]

La comparaison entre les différents isothermes indique que le phénomène de réorganisation serait prépondérant pour une cristallisation en forte surfusion. L'exploitation de ces résultats doit cependant être fait avec prudence car la rampe non linéaire appliquée pour ce type d'analyse serait à même de générer la recristallisation observée.

La présence de plusieurs populations de lamelles au sein du matériau est une hypothèse qui n'est pas à exclure, notamment lors de recuit. Après avoir appliqué au matériau des isothermes successifs, Ko et Woo [Ko+1996] observent plus de quatre pics de fusion (figure 1.16). Le phénomène de fusion-recristallisation pourrait expliquer la courbe (a) mais ne semble pas pouvoir expliquer la multitude de pics présents sur les autres courbes. D'après l'auteur, chaque pic endothermique représenterait la fusion d'une population de lamelles d'épaisseur spécifique.

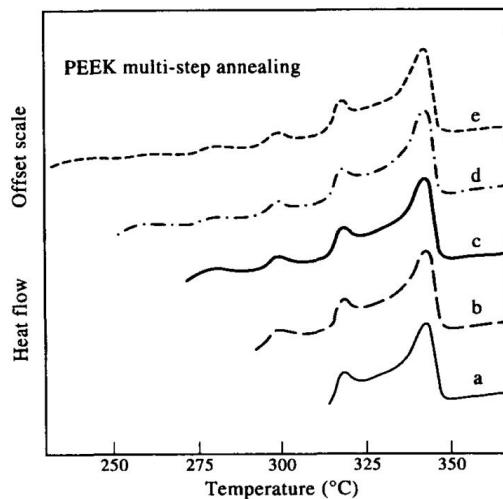


Figure 1.16 – Thermogrammes de PEEK cristallisé à des isothermes successifs de 30 minutes chacun : (a) 310°C ; (b) 310 et 290°C ; (c) 310, 290 et 270°C ; (d) 310, 290, 270 et 250°C ; (e) 310, 290, 270, 250 et 230°C [Ko+1996]

1.3.3 Comportement thermomécanique du PEEK

1.3.3.1 Propriétés générales

Les propriétés mécaniques du PEEK ont l'intérêt d'être similaires à celles rencontrées sur des polymères thermodurcissables, tels que les époxydes, tout en gardant un caractère résilient et ductile typique des polymères thermoplastiques. Par sa température de transition vitreuse à 143°C, ses propriétés mécaniques sont conservées sur une large gamme de températures (figure 1.17). Même après le dépassement de la T_g ses propriétés demeurent élevées jusqu'à 250°C.

Résistance à la traction	100 MPa
Allongement à la rupture en traction	45%
Module d'Young en traction	3,7 GPa
Module en cisaillement simple	1,3 GPa
Coefficient de Poisson	0,4
Choc Charpy	7 kJ/m ²

Tableau 1.2 – Propriétés mécaniques du PEEK Victrex de grade 450G à 23°C

Température de transition vitreuse	143 °C
Température de fusion	343 °C
Température de service maximum	240 °C

Tableau 1.3 – Températures caractéristiques du PEEK

Bien que la température de fusion soit de 343°C, il semble nécessaire de chauffer au-delà de 385°C pour faire disparaître toutes les entités cristallines et effacer ainsi l'histoire thermique [Jonas+1992]. Même pour une température de 400°C la viscosité du PEEK est de l'ordre de 10^2 Pa.s, en comparaison la viscosité d'une résine epoxyde ne dépasse pas 10 Pa.s.

Le comportement thermomécanique du PEEK est fonction de ses propriétés physiques, ces paramètres seront explicités dans la suite.

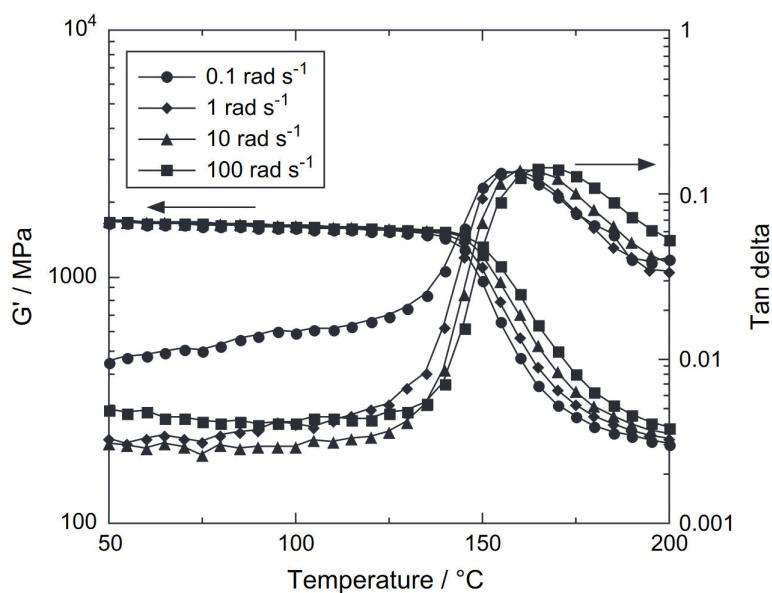


Figure 1.17 – Analyse mécanique dynamique du PEEK Victrex de grade 450G pour un balayage en température [Rae+2007]

1.3.3.2 Influence de la cristallinité

De nombreux travaux ont montré une influence de la cristallisation sur le comportement mécanique du PEEK [Bas1994 ; Cebe+1987 ; Kemmish+1985 ; Ogale+1987]. Ogale et McCullough ont notamment relié le module d'Young au taux de cristallinité, leurs résultats sont montrés sur la figure 1.18 [Ogale+1987].

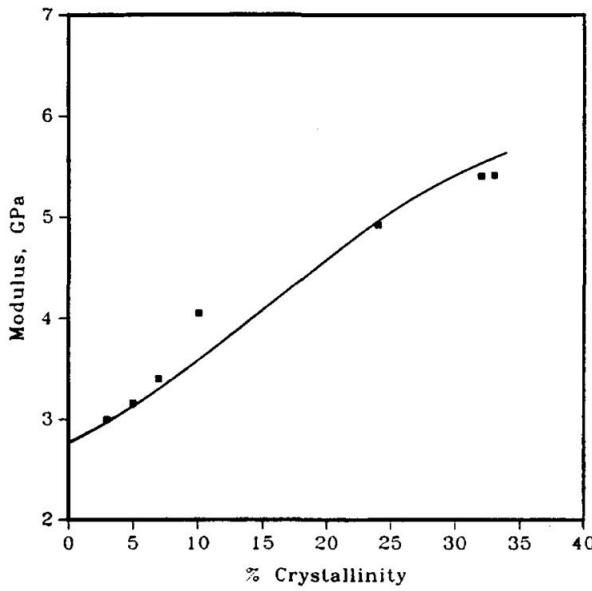


Figure 1.18 – Comportement mécanique du PEEK en fonction de son taux de cristallinité [Ogale+1987]

Dans la structure d'un semi-cristallin, le réseau cristallin fait office de renfort, et la phase amorphe celui de matrice, ainsi plus la fraction de cristaux est élevée plus le matériau se rigidifie. La cristallinité a donc un impact prépondérant sur le module élastique du matériau.

Le type de microstructure résultant de la cristallisation influe également sur le comportement mécanique du PEEK. Chu et Schultz ont mis en avant une dépendance du comportement à rupture et de la résistance au choc par rapport à la taille des sphérolites [Chu+1989]. Une augmentation de la taille de ses sphérolites réduirait la résistance au choc et introduirait un mécanisme de rupture préférentiel de type intrasphérolitique.

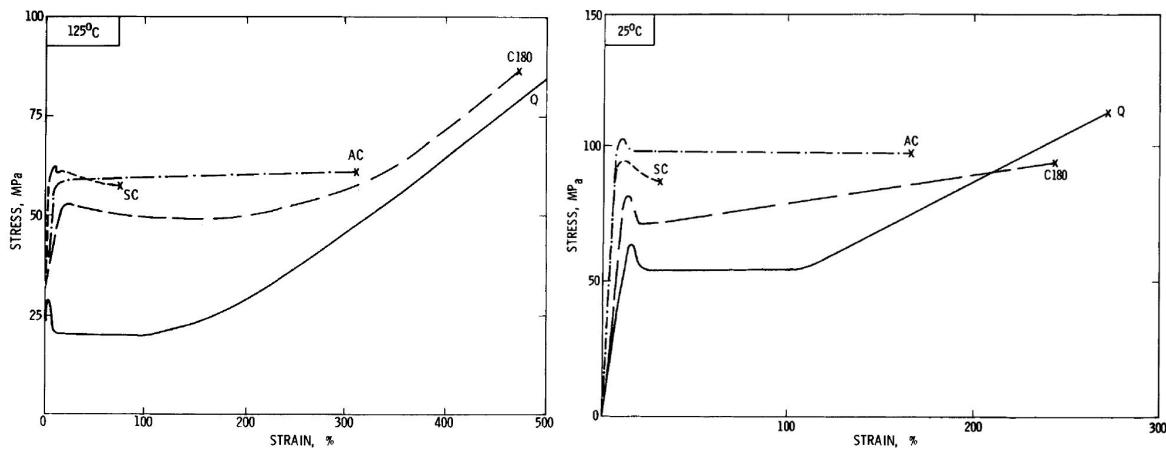


Figure 1.19 – Essai de traction sur du PEEK (Q) amorphe, (SC) (AC) cristallisé à partir du fondu et (C180) cristallisé à partir de l'amorphe [Cebe+1987]

La réponse mécanique des polymères, semi-cristallins et amorphes, à une sollicitation uniaxiale présente généralement trois grandes étapes. Un comportement viscoélastique subsiste jusqu'à l'apparition de striction qui engage la seconde étape. La déformation devient alors irréversible

et la force relevée se stabilise malgré l'allongement de l'éprouvette. La dernière étape rend compte d'un durcissement structural induit par une orientation des chaînes macromoléculaires. Dans le cas du PEEK, ces trois étapes ne sont pas présentes sur l'ensemble des morphologies cristallines comme le montre la figure 1.19. Par la fragilisation qu'induisent certaines conditions de cristallisation, les échantillons peuvent rompre dès le passage du seuil de plasticité. La striction générée au sein de ces échantillons est alors qualifiée d'instable.

1.3.3.3 Influence de la masse molaire

La masse molaire est un facteur influant la mobilité des chaînes, cette propriété apparaît clairement pour des analyses mécaniques à l'état fondu. La figure 1.20 met en avant la limitation de la mobilité des chaînes pour des masses molaires élevées [Yuan+2011]. Cela se traduit par une viscosité en cisaillement plus élevée d'un facteur dix quand la masse molaire passe de 27000 à 37000 g.mol⁻¹ pour les taux de cisaillement inférieurs à 1 s⁻¹ et une température de 380°C. Le plateau Newtonien observable habituellement pour les polymères fondus aux taux de cisaillement les plus faibles n'est ici pas visible. Cela s'explique par la dégradation du PEEK dans l'état fondu. Le délai nécessaire à la mesure des taux de cisaillement inférieurs à 1 s⁻¹ provoque des réarrangements moléculaires et une réticulation, qui se traduisent par une augmentation de la viscosité [Day+1998].

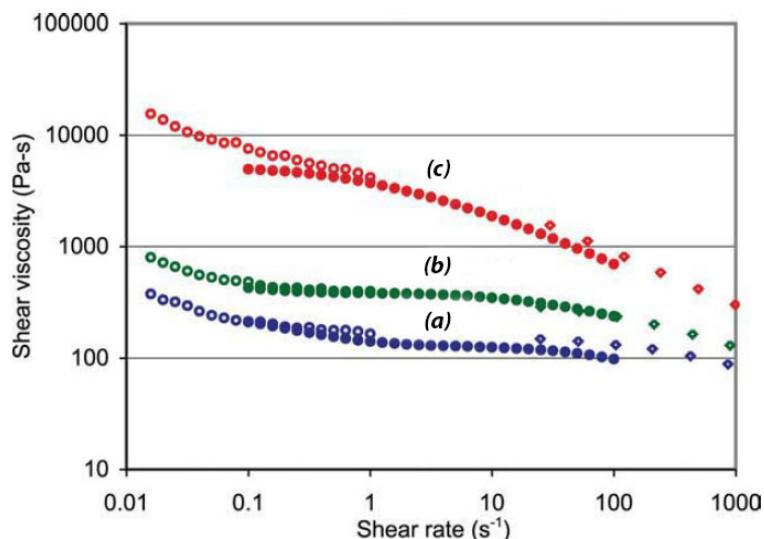


Figure 1.20 – Viscosité du PEEK à 380°C pour différentes masses molaires : (a) 23000 g.mol⁻¹, (b) 27000 g.mol⁻¹, (c) 37000 g.mol⁻¹ [Yuan+2011]

La mobilité des chaînes définit également l'aptitude d'un matériau à cristalliser. En effet, l'arrangement des chaînes durant la cristallisation est favorisé pour des chaînes plus courtes qui ont donc plus de mobilité [Chivers1994 ; Fougnies+1999 ; Yuan+2011]. Fougnies et coll. [Fougnies+1999] illustrent ce point grâce à des analyses de diffraction des rayons X sur deux échantillons de PEEK amorphe de masses molaires différentes. Au-delà du taux de cristallinité obtenu, la variation de masse molaire entraîne une modification de la température de cristallisation [Fougnies+1999 ; Yuan+2011].

Lors de sollicitations mécaniques, la ductilité marquée du PEEK de masse molaire élevée est due à son taux de cristallinité réduit et à la longueur des chaînes. Comme pour tous les polymères thermoplastiques semi-cristallins, les deux facteurs, cristallinité et longueur des chaînes sont difficilement dissociables, car la taille des macromolécules influe elle-même sur la cristallinité. Pour des polymères thermoplastiques purement amorphes, l'impact de la longueur de chaîne est directement observable, comme sur le polyimide [Nicholson+2000]. Wang et coll. [Wang+1993], par l'ajout d'un groupement méthyle dans sa formulation, ont réussi à polymériser un PEEK ayant un caractère amorphe permanent. Les propriétés mécaniques qui ressortent de ce matériau, pour différentes masses molaires, illustrent bien un caractère plus ductile pour de fortes masses molaires.

1.4 Procédés de thermoformage pour composite carbone/PEEK

Les procédés de thermoformage ont l'avantage de pouvoir mettre en forme des composites à géométrie complexe quelle que soit l'architecture du tissu et le type de semi-produit. Ils permettent notamment la mise en forme de pré-imprégnés unidirectionnels carbone/PEEK, l'un des matériaux composites les plus difficiles à mettre en forme. Les composites réalisés par ces techniques de fabrication ne pourront cependant pas excéder une certaine épaisseur, habituellement comprise entre 0,5 et 5 mm [Vaidya+2008].

La mise en œuvre par thermoformage s'effectue à une température telle que la matrice soit à l'état fondu, et s'opère sur une plaque de composite pré-consolidée, l'étape d'imprégnation étant réalisée préalablement. Le cycle de mise en forme se déroule comme suit. La plaque est préchauffée au-dessus de la température de fusion de la matrice. Elle est ensuite transférée dans un outillage, spécifique au procédé de thermoformage retenu, pour être conformé par l'application d'une pression à la géométrie souhaitée. Enfin la plaque est refroidie sous pression puis démoulée à une température inférieure à la transition vitreuse.

1.4.1 Les différents procédés de thermoformage

Les principaux procédés de formage appliqués aux composites à matrice PEEK ont été répertoriés par Cogswell [Cogswell1992]. Malgré les hautes températures que nécessite la mise en œuvre du PEEK, près de 380°C [Jar+1993], ces procédés ne semblent pas différer des procédés de formage classique des composites thermoplastiques que sont le profilage, le moulage au diaphragme, l'hydroformage et le thermo-estampage [Vaidya+2008]. Chacun d'eux est explicité dans la suite. Bien que certains de ces procédés comprennent dans leur dispositif du matériel sensible aux hautes températures, leur usage pour la réalisation de composites à base PEEK est possible et ce, par la combinaison de deux facteurs : une faible quantité de chaleur contenue dans la section fine du composite et une lente diffusion de chaleur dans un moule de capacité calorifique élevée.

PROFILAGE

Le profilage est un procédé de formage en continu. Un laminé préchauffé est passé au travers d'une succession de rouleau pour se conformer suivant une section en Z ou en oméga. Ce

type de procédé de formage a l'avantage de pouvoir produire des pièces à hautes cadences. Cependant l'épaisseur du laminé préconsolidé initiale doit être maîtrisée avec précision.

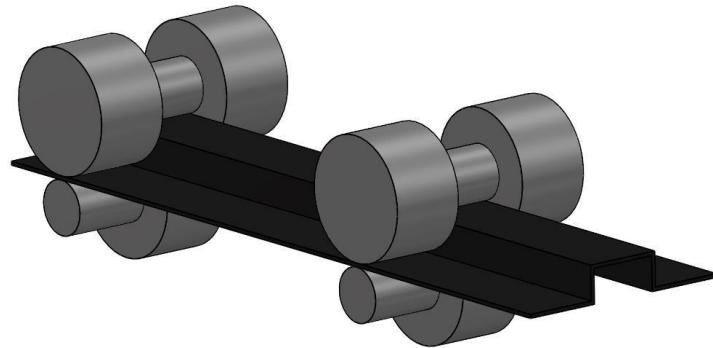


Figure 1.21 – Procédé de profilage

HYDROFORMAGE

L'hydroformage utilise une membrane élastique mise sous pression par un fluide hydraulique. La forme finale de la pièce est obtenue en comprimant le laminé entre la membrane et le poinçon. L'un des intérêts de ce procédé est de préserver la pièce des endommagements localisés par l'application d'une pression uniformément répartie sur le matériau. Il présente également une mise en œuvre rapide lui permettant de viser la grande série. Cependant ce procédé est limité dans la complexité des géométries et dans la taille des pièces réalisables.

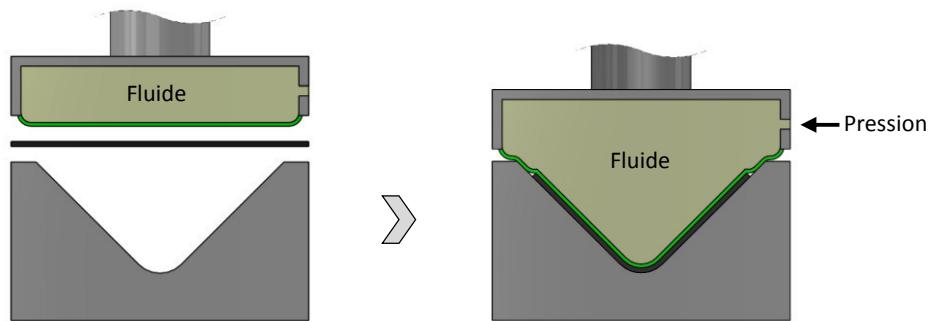


Figure 1.22 – Procédé d'hydroformage

MOULAGE AU DIAPHRAGME

Pour le moulage au diaphragme, le laminé est inséré entre deux diaphragmes de manière à former une enveloppe hermétique, cette dernière sera par la suite mise sous vide. Sous l'action d'une différence de pression entre les deux surfaces de l'enveloppe, le laminé vient se conformer sur le moule. Tout au long de la mise forme, le laminé est maintenu en tension par les deux diaphragmes contribuant ainsi à éviter la formation de plis et le flambage des fibres. Le moulage au diaphragme a pour vocation la fabrication en moyenne série de pièces de formes complexes.

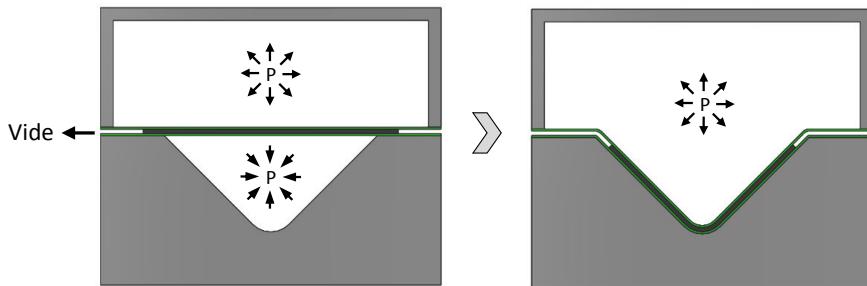


Figure 1.23 – Formage au diaphragme

THERMO-ESTAMPAGE

Le thermo-estampage s'apparente à l'estampage de tôle métallique, le laminé est déformé à chaud par la fermeture à grande vitesse d'un moule rigide. Pour ce procédé, le moule peut être chauffé, l'intérêt étant d'avoir un meilleur contrôle sur la cristallinité de la matrice ainsi que sur les contraintes résiduelles générées [Parlevliet+2006]. L'utilisation d'un moule rigide ne tolère cependant pas d'éventuelles variations d'épaisseur au sein du laminé sous peine de présenter des défauts de consolidation.

L'investissement pour la mise en place du procédé est relativement important mais la forte cadence de production rend le procédé rapidement rentable. En associant le fait qu'il puisse réaliser des pièces à géométrie complexe pour une large gamme de tailles, le thermo-estampage est le procédé de formage le plus utilisé.

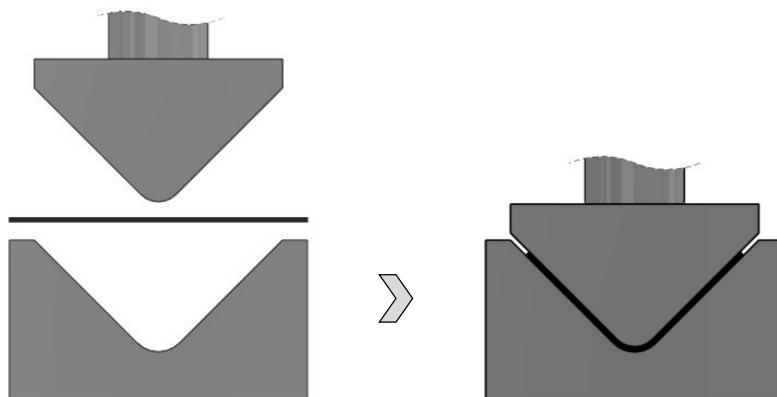


Figure 1.24 – Procédé d'estampage

1.4.2 Présentation de deux étapes clés : la pré-consolidation et la mise en forme

1.4.2.1 L'étape de pré-consolidation

Les procédés classiques de thermoformage opèrent à partir d'un empilement de monoplis préalablement consolidés. Cette étape consiste à chauffer un empilement de stratifiés au-dessus de la

température de fusion de la matrice puis à appliquer une pression suffisante pour permettre la diffusion du polymère aux interfaces et à l'intérieur du réseau fibreux. Afin d'éviter une déconsolidation ou une déformation du laminé, le refroidissement se fait sous pression. Au-delà d'une simplification du procédé, l'importance de l'étape de pré-consolidation a été montré par Slange qui a comparé différents degrés de pré-consolidation sur des empilements de pré-imprégnés unidirectionnels carbone/PEEK [Slange+2016]. Ces résultats montrent qu'une mauvaise qualité de consolidation initiale se répercute sur la pièce thermoformée par la détérioration de sa « santé matière ». L'étape de consolidation apparaît donc cruciale pour obtenir une pièce présentant les propriétés optimales. Deux types de pré-consolidation existent : sous vide et sous presse.

CONSOLIDATION SOUS VIDE

Les plis de semi-produit, disposés suivant les orientations souhaitées, sont installés dans une poche hermétique constituée d'une membrane en polyimide, seul film actuellement disponible sur le marché capable de résister à des températures de 400°C. Lorsque la matrice est à l'état fondu, la mise sous vide évacue l'air présent dans le laminé et permet l'imprégnation des renforts. Ce système de consolidation sous bâche à vide est limité à une pression de 1 bar. D'après Bessard, dans le cas de composite à matrice PEEK, ce niveau de pression semble être seulement suffisant pour un semi-produit pré-imprégné [Bessard2012]. Le placement du système bâche à vide dans une autoclave permet d'obtenir une consolidation convenable quel que soit le type de semi-produit (poudré, comélé, ...) et ce, par l'application d'une pression plus élevée de l'ordre de 4 à 8 bars.

CONSOLIDATION SOUS PRESSE

La consolidation s'effectue entre les deux plateaux d'une presse. L'empilement de stratifiés est disposé dans un cadre pour contrôler l'écoulement de la matière. Une fois la température de mise en œuvre atteinte, la presse est refermée pour une pression et pour un temps dépendant du type de semi-produit utilisé. Sous air et aux températures de mise en œuvre, un processus de dégradation de la matrice PEEK a été observé [Day+1998]. L'apparition de cette dégradation est fonction du couple temps/température : une haute température induira une initiation plus rapide du phénomène. Le choix du cycle de fabrication devra prendre en compte ce phénomène.

1.4.2.2 L'étape de mise en forme

La forme finale du composite est obtenue par la déformation et la réorganisation du renfort et de la matrice. La complexité de la géométrie souhaitée et l'architecture du tissu utilisé vont conditionner les mécanismes de déformation en action durant la mise en forme. McEntee et O Bradaigh ont établi une hiérarchie de ces mécanismes en fonction du type de pièce réalisée [McEntee+1998]. Ces mécanismes, décrits dans la figure 1.25 sont les suivants :

PERCOLATION DE LA RÉSINE

La percolation est définie par une redistribution locale de la résine. Celle-ci permet la formation d'une couche inter-pli riche en résine assurant une bonne cohésion entre les plis. Ce

mécanisme de déformation se fait le long du pli et au travers du renfort. Une percolation trop importante, par la combinaison d'une faible viscosité et d'un temps d'exposition long, entraîne une densité de résine hétérogène au sein du composite, avec des zones plus riches en résine préférentiellement dans les parties courbes. La conséquence de ce défaut est le gradient des propriétés mécaniques suivant les zones du composite.

ÉCOULEMENT TRANSVERSAL

L'application d'une force normale sur un matériau déformable provoque l'écoulement transversal des fibres et de la matrice. Un écoulement transversal excessif peut être la conséquence d'une percolation trop importante.

GLISSEMENT INTERPLI

Du fait de l'inextensibilité des fibres, la déformation requiert le glissement entre les plis. La résine a un rôle paradoxal sur ce mécanisme, elle peut faire office de lubrifiant tout comme d'entrave si la viscosité de celle-ci est trop importante [Friedrich+1998]. Pour ce dernier cas, le flambage des fibres risque d'apparaître, il résulte d'une compression excessive des fibres dans leur direction longitudinale. Les fibres ne peuvent alors plus absorber l'énergie apportée par la compression et vont se déformer hors plan du pli, cela se manifeste par une ondulation du pli.

CISAILLEMENT INTRAPLI

Le cisaillement intrapli diffère suivant l'architecture du renfort. Pour un pli unidirectionnel, il correspond à une réorientation des fibres suivant les directions axiale et transverse, un cisaillement intrapli axial trop important générera le flambage des fibres. Dans le cas d'un tissé, il vient s'ajouter une modification de l'angle formé entre le réseau trame et chaîne. D'après McEntee et O Bradaigh , le cisaillement intrapli n'apparaît pas lors de la mise en forme d'une simple courbure. Pourtant Scherer et Friedrich observent ce mécanisme lors du thermo-estampage d'un laminé unidirectionnel pour une géométrie en L [Scherer+1991].

ROTATION INTERPLI

La rotation interpli est définie par la rotation dans le plan d'une couche par rapport à une autre couche adjacente.

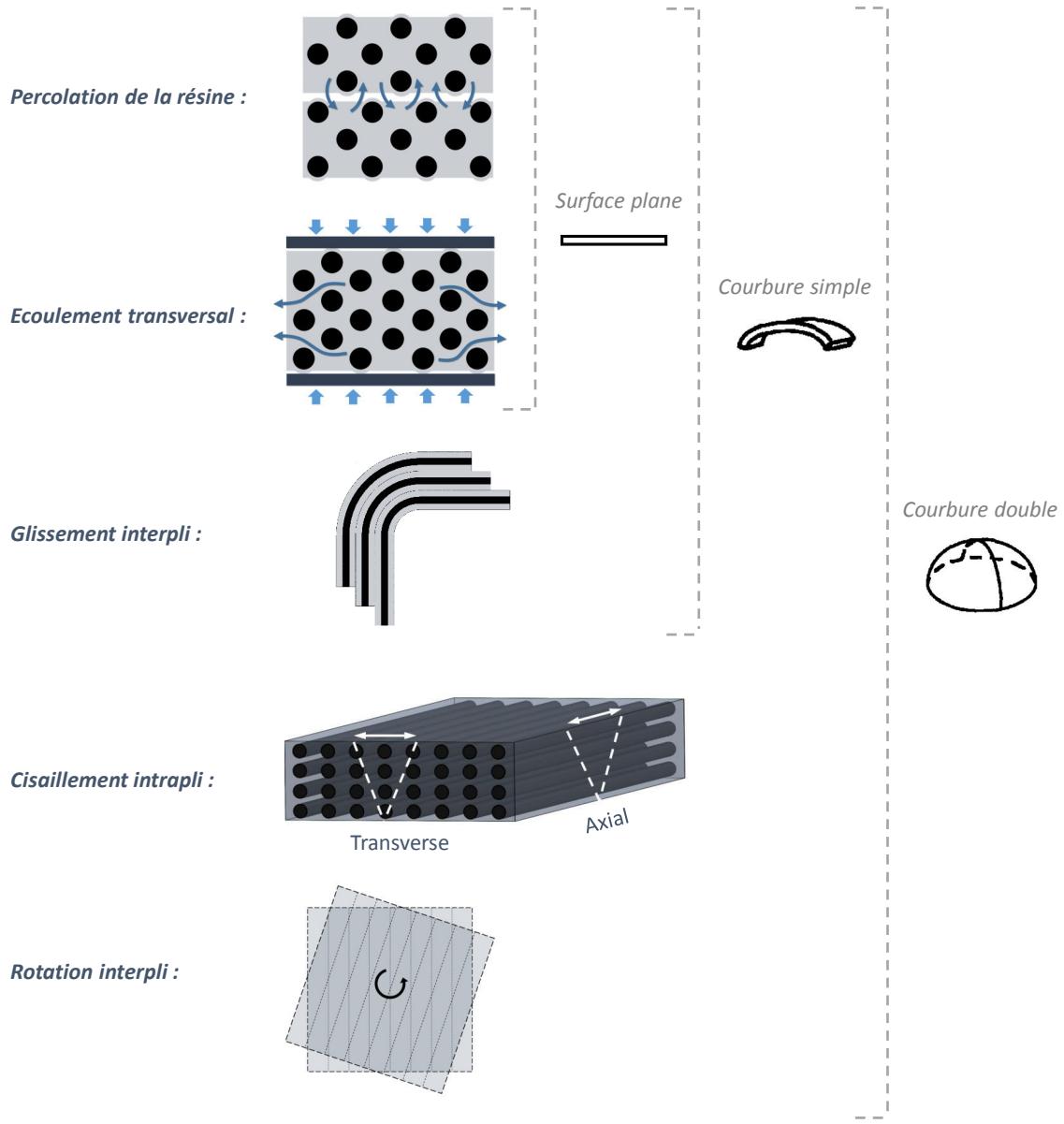


Figure 1.25 – Hierarchie des mécanismes de déformation (adapté de [McEntee+1998])

1.4.3 Mise en place d’alternatives aux procédés conventionnels

L’utilisation de plaques pré-consolidées est coûteuse, c’est pourquoi un certain nombre d’auteurs ont tenté d’éprouver la faisabilité d’un thermoformage sur un stratifié non-consolidé [Ostgatthe+1996 ; Thomann+2004 ; Trudelboucher+2006 ; Wakeman+1998]. Tous ces travaux se basent sur la méthode de la consolidation non-isotherme définie par Wakeman [Wake- man+1998]. Le principe est de chauffer l’empilement de monoplis au-dessus de la fusion de la matrice dans un four externe, puis de rapidement le transférer dans un moule préchauffé en dessous de la température de solidification de la matrice. Ostgatthe a appliqué ce principe au procédé de thermo-estampage et a relevé une baisse significative des propriétés mécaniques vis-à-vis d’une plaque pré-consolidée [Ostgatthe+1996]. Toutefois Trudel-Boucher rend compte

de résultats plus encourageants et ce, par une optimisation des paramètres du procédé tels que la pression d'estampage et la température du moule [Trudelboucher+2006]. Les travaux énoncés précédemment n'ont pas été menés sur des matrices dites à hautes performances telles que la matrice PEEK. L'utilisation d'un tel polymère semble bien moins aisée du fait de leurs viscosités plus importantes. Pourtant, les premières pièces à base PEEK réalisées par Slange suivant ce principe semblent prometteuses [Slange+2016].

Certains auteurs proposent de mettre en œuvre le composite dans l'état caoutchoutique, entre la température de transition vitreuse et la température de fusion de la matrice. Bigg démontre la faisabilité de ce principe en estampant une géométrie trapézoïdale. La température de mise en forme reste toutefois très proche de la fusion et les renforts utilisés sont préférentiellement sous forme de mats ou de fibres longues discontinues [Bigg+1989]. Kenny suggère une zone de processabilité pour le PEEK proche de la température de transition vitreuse, cependant aucune mise en œuvre de composite n'a été éprouvée pour les conditions proposées [Kenny+1989].

1.5 Conclusion

Les procédés de thermoformage peuvent être appliqués pour la mise en forme de composites carbone/PEEK à applications structurales. Toutefois la mise en forme de pièces épaisses constitue encore un challenge. L'épaisseur d'un composite thermoformé ne dépasse généralement pas 5 mm, au-delà, la présence de défauts est accentuée avec notamment une forte probabilité de flambage des plis. L'utilisation d'un stratifié non-consolidé permettrait de minimiser l'interaction des plis entre eux durant la mise en forme, et ainsi réduire l'apparition des défauts qui en résultent. Pour profiter pleinement de cette propriété, la déformation devra être réalisée sous la fusion de la matrice afin de limiter la percolation de la résine. Dans l'état caoutchoutique, le comportement mécanique de la matrice jouera alors un rôle crucial sur la mise en forme.

Chapitre 2

Étude de la matrice PEEK pour une mise en forme sous la température de fusion

2.1	Introduction	35
2.2	Fenêtre de processabilité du PEEK sous la température de fusion	36
2.2.1	Définition du comportement mécanique approprié	36
2.2.1.1	Influence de la microstructure	36
2.2.1.2	Influence de la température	39
2.2.2	Détermination de la fenêtre de processabilité	41
2.2.2.1	Comportement mécanique du PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique	41
2.2.2.2	Étude de la cristallisation froide	42
2.3	Propriété d'auto-adhésion du PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique	46
2.3.1	Caractérisation de l'adhésion	47
2.3.1.1	Méthodologie	47
2.3.1.2	Influence de la pression	47
2.3.1.3	Influence de la température	48
2.3.2	Influence du réseau cristallin sur l'adhésion	50
2.3.2.1	Analyse de la zone de contact	50
2.3.2.2	Effet du recuit sur la cristallisation	52
2.4	Conclusion	56

2.1 Introduction

Qu'elle soit réalisée au-dessus ou en dessous de la fusion, la mise en forme doit permettre de conformer le laminé à la géométrie souhaitée par la déformation et la réorganisation de ses constituants, fibres et matrice. A l'issue de cette étape, les réarrangements structuraux doivent pouvoir être conservés.

Le parti pris de travailler avec un laminé non-consolidé laisse deux voies pour respecter les conditions précédemment citées. L'une de ces voies serait un réarrangement au sein de chaque pli qui puisse être conservé après le retrait de l'outillage. Si ces réarrangements intraplis sont

suffisant pour déformer le pli à la géométrie souhaitée mais insuffisant pour la conserver, alors l'autre voie serait de générer une adhésion entre les plis qui permette de conserver la forme visée.

La capacité du laminé à se déformer et l'aptitude des plis à l'adhésion sont conditionnées par les propriétés de la matrice. Ainsi, dans une première partie, un ensemble de paramètres a été défini pour garantir un comportement mécanique de la matrice en adéquation avec la réalisation d'une préforme déformée sous la température de fusion. Par la suite, la création d'une liaison entre les plis dans l'état caoutchoutique sera étudiée au travers des propriétés d'auto-adhésion du PEEK.

2.2 Fenêtre de processabilité du PEEK sous la température de fusion

2.2.1 Définition du comportement mécanique approprié

Le comportement mécanique d'un polymère est lié principalement à sa microstructure et à la température. Suivant ces deux paramètres, le comportement mécanique répondant au mieux à une mise en forme sous la fusion est recherché.

2.2.1.1 Influence de la microstructure

L'influence de la masse molaire est présentée figure 2.1 par la confrontation de deux grades de PEEK Victrex® : 150G ($M_w = 28000$ g/mol) et 450G ($M_w = 40000$ g/mol) [Daoust+1992]. Pour couvrir les trois états du polymère - vitreux, caoutchoutique et fondu - deux types d'analyses rhéologiques ont été nécessaires : la torsion rectangulaire pour $T < T_f$ et plan/plan pour $T > T_f$.

A l'état fondu, les deux longueurs de chaînes macromoléculaires, par le niveau de mobilité qui leur est associé, génèrent une différence nette sur le module de conservation. Ceci n'est cependant plus vrai à l'état vitreux et caoutchoutique. En dessous de la température de fusion, le comportement mécanique du PEEK ne dépend plus seulement de la longueur des chaînes mais doit aussi compter sur le niveau d'organisation structurale qui va alors piloter la réponse mécanique du matériau.

Dans les états vitreux et caoutchoutique, le comportement mécanique est relativement similaire pour les deux longueurs de chaînes étudiées. On note toutefois un léger décalage des manifestations mécaniques de la transition vitreuse et de la fusion pour le grade 150 vers les températures plus élevées (figure 2.1). Ceci témoigne d'un niveau d'organisation structurale plus important dans le cas des chaînes courtes (partie 1.3.3.3).

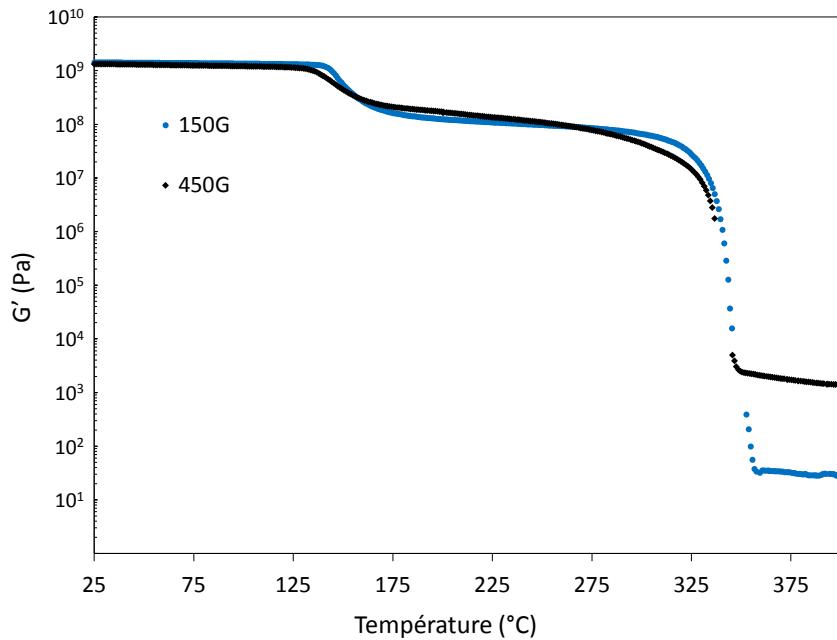


Figure 2.1 – Comportement thermomécanique du grade de PEEK 150G et 450G

Partant d'un semi-produit commercial, la matrice PEEK constitutive est imposée par le fournisseur. Dans ce contexte, la modification des chaînes macromoléculaires peut être seulement le produit d'une dégradation provoquée par une trop longue exposition à de hautes températures ($340^\circ\text{C} < T < 450^\circ\text{C}$). Un processus de réticulation verra alors le jour, l'effet résultant sera entre autre une augmentation de la viscosité à l'état fondu [Bessard2012 ; Day+1990 ; Hay+1987]. Pour notre application, cela doit être au contraire évité. La masse molaire sera donc un paramètre fixe et le choix de la microstructure se focalisera sur l'organisation structurale.

Dans la suite de ce chapitre, le matériau de l'étude est un film de PEEK Victrex[®] d'épaisseur de 250 μm . La gamme de film APTIV[®] 2000, dont est issu ce matériau, est la seule gamme commerciale à proposer du PEEK dans un état structural amorphe. La masse molaire du produit n'est pas divulguée par le fournisseur mais différents éléments peuvent nous permettre d'approximer sa valeur.

D'une part, il est plus aisés d'un point de vue pratique d'amorphiser un polymère semi-cristallin présentant une masse molaire élevée, du fait d'une cinétique de cristallisation plus lente. D'autre part, pour l'ancienne génération de cette gamme de film de PEEK amorphe, nommée alors Stabar K200 et fournie par ICI[®] (Imperial Chemical Industries), la masse molaire moyenne en poids a été estimée par Bas, en collaboration avec Legras, à $38\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Bas1994]. On peut donc supposer que les films APTIV[®] 2000 se rapprochent du grade de PEEK 450G en terme de masse moléculaire, à la différence de la matrice de l'APC-2 qui elle se rapproche du grade 150G.

L'écart de masse molaire pouvant exister entre le film utilisé pour la caractérisation du PEEK et la matrice de l'APC-2 est assumé puisqu'il n'existe pas dans le commerce de produit qui combine une structure amorphe et les caractéristiques moléculaires souhaitées, et qu'il est de plus extrêmement complexe de produire soi-même les films de PEEK amorphes.

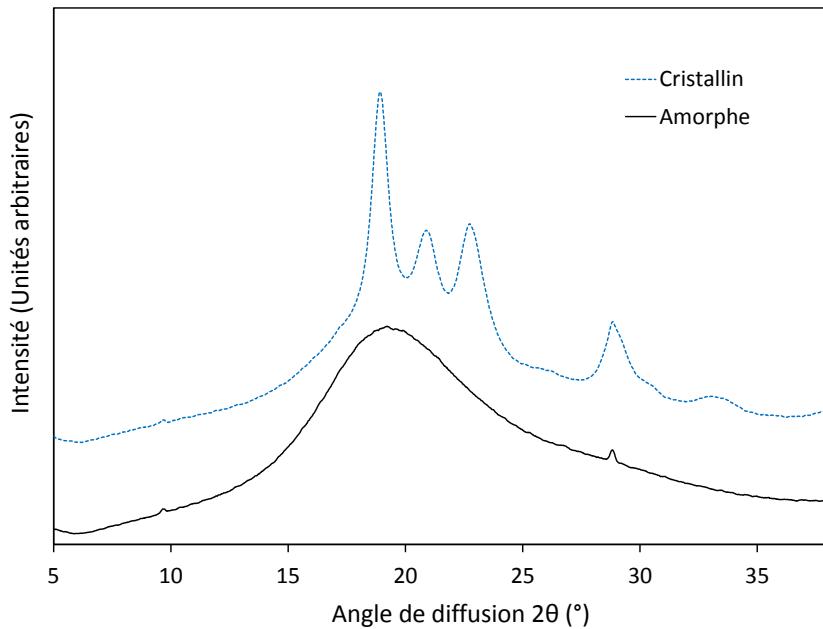


Figure 2.2 – Diffractogramme RX d'un film de PEEK amorphe et d'un film recristallisé à 250°C pendant 2h

Deux échantillons de PEEK avec des niveaux d'organisation structurale différents ont été confrontés. Le premier correspond au film de PEEK amorphe et le second à ce même film mais recristallisé à 250°C pendant 2h. L'ordre généré par le recuit est identifiable par diffraction des rayons X (Figure 2.2), où l'apparition de pics de diffraction témoigne d'une réorganisation structurale. Le diffractogramme de l'échantillon recuit présente en effet 4 raies cristallines traduisant la structure orthorhombique du PEEK cristallin. Le taux de cristallinité pour ce film est estimé à 34% tandis que pour le film brut le taux est considéré comme inférieur à 1 %, la méthode mise en place pour permettre ces estimations est décrite à l'annexe A.2.

Le comportement mécanique a été étudié à température ambiante par des essais de traction uniaxiale pour une vitesse de déformation de $0,01 \text{ s}^{-1}$ (figure 2.3). La structure cristalline augmente de manière nette le module du PEEK. De 2,9 GPa pour le matériau amorphe, le module passe à 3,8 GPa pour le matériau cristallin. Dans le même temps, le matériau perd en ductilité avec une rupture pour 25 % de déformation vraie. L'échantillon amorphe n'a pas été mené jusqu'à rupture. D'après Cebe, elle n'apparaît que pour une déformation nominale de l'ordre de 270% [Cebe+1987].

En faisant abstraction du paramètre température qui sera étudié dans la suite, le choix d'une microstructure amorphe apparaît donc adapté pour minimiser la rigidité de la matrice.

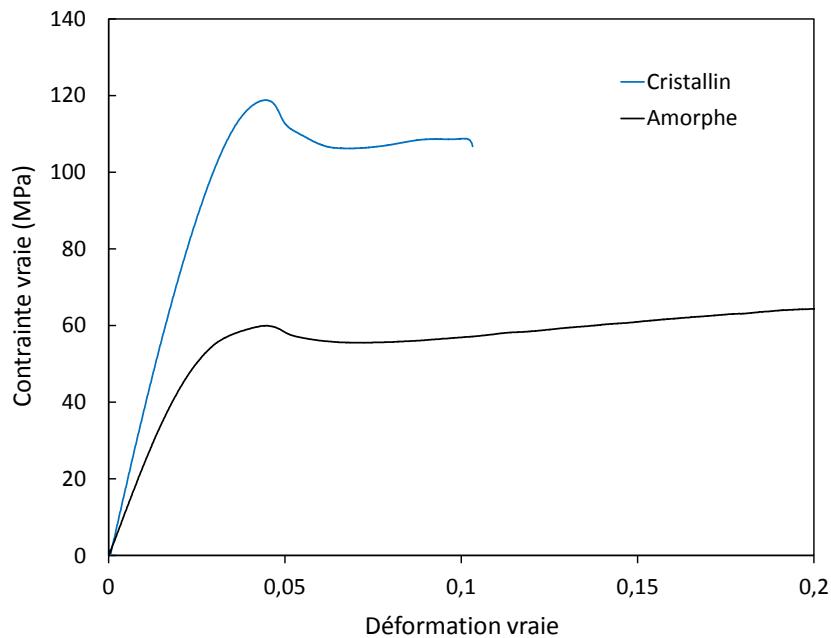


Figure 2.3 – Essais de traction à l'ambiante pour différents états structuraux du PEEK

2.2.1.2 Influence de la température

L'analyse thermomécanique par DMA (Dynamic Mechanical Analysis) se prête bien à la mesure du comportement mécanique sur une plage de températures. Elle a donc été choisie pour connaître le comportement viscoélastique linéaire du PEEK de 70 à 250°C. Le domaine linéaire a été préalablement défini par des essais de balayage en déformation pour une fréquence fixe, les paramètres déduits sont une déformation de 0,02% pour une fréquence de 1 Hz. Le spectre mécanique dynamique du film de PEEK amorphe a été mis en relation avec un film de PEEK semi-cristallin obtenu par le cycle présenté précédemment : 2h à 250°C. Les résultats sont montrés sur les figures 2.4 et 2.5.

A l'état vitreux, l'écart de module entre les deux échantillons est de l'ordre de 1 GPa, ce qui corrobore les résultats de l'essai de traction à température ambiante (figure 2.3).

Cette différence est d'autant plus marquée pour les hautes températures, en particulier quand le PEEK dépasse sa transition vitreuse à 150°C. Au-delà de la Tg, la différence entre le module conservatif du PEEK amorphe et cristallin atteint une à deux décades. L'ordre structural présent dans le matériau cristallin entrave la relaxation des chaînes macromoléculaires. Ainsi, le module conservatif demeure à environ 3 GPa et diminue légèrement avec le dépassement de la transition vitreuse jusqu'à un plateau de 0,1 GPa dans l'état caoutchoutique.

Pour le matériau amorphe, l'effet de la température sur le module est bien plus prononcé : de 2 GPa dans l'état vitreux, son module décroît jusqu'à 6 MPa. La forte mobilité octroyée alors aux chaînes est suffisante pour initier la cristallisation froide. Ce phénomène se traduit par une augmentation du module. A partir de 200°C, le module conservatif du PEEK amorphe atteint un plateau de 70 MPa.

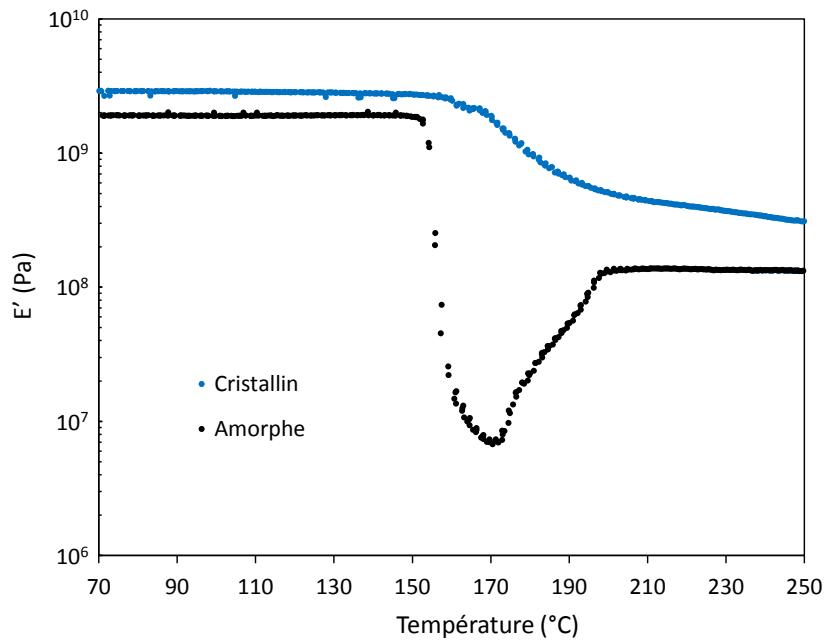


Figure 2.4 – Evolution du module conservatif en fonction de la température à 3°C/min

Lors du passage de la transition vitreuse, le pic tan delta rend compte de la capacité des chaînes à la mobilité. Une ré-organisation structurale entraîne deux conséquences sur le pic : une diminution de son maximum et un décalage de sa position vers les hautes températures, comme observé sur nos résultats (figure 2.5).

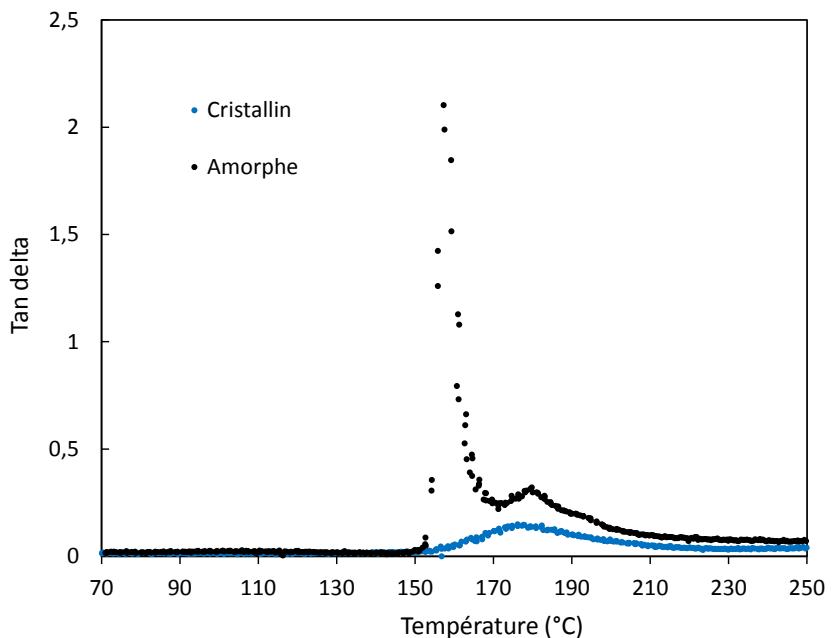


Figure 2.5 – Evolution du facteur de perte mécanique ($\tan \delta$) en fonction de la température à 3°C/min

Cette analyse a permis de conforter le choix d'une microstructure amorphe. De plus, elle a permis de cibler une zone de température digne d'intérêt, se trouvant entre T_g et $T_g + 20$, à la vue des faibles niveaux de module relevés.

2.2.2 Détermination de la fenêtre de processabilité

La fenêtre en température esquissée dans la partie précédente est affinée par des analyses mécaniques et thermiques. En effet, dans l'état caoutchoutique, le caractère amorphe du PEEK ne peut être garanti que pour une certaine durée en raison de l'apparition de la cristallisation froide. Ce phénomène doit donc être précisément caractérisé.

2.2.2.1 Comportement mécanique du PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique

Des essais de traction monotones ont été menés sur le film amorphe à une vitesse de sollicitation de $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour différents isothermes dans la gamme de températures précédemment définie, entre 150°C et 170°C (figure 2.6.a). On note que l'échelle des contraintes a perdu une décade par rapport à la température ambiante (figure 2.3). De plus, les courbes ne présentent pas de zone linéaire, indiquant que le domaine purement élastique n'est plus visible.

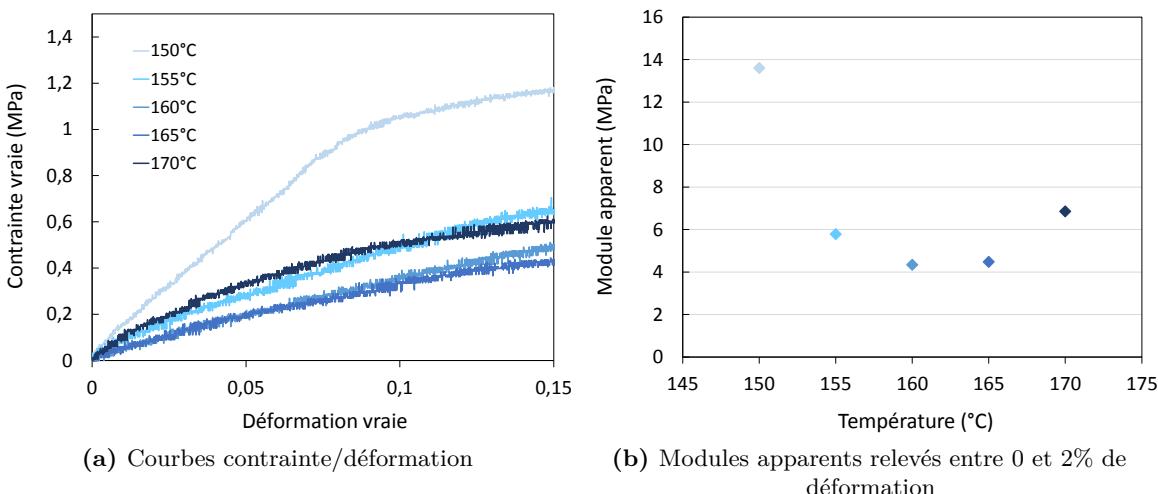


Figure 2.6 – Essais de traction sur du PEEK amorphe pour des températures supérieures à T_g

Dans le but de comparer les courbes contrainte/déformation obtenues pour différentes températures, un module apparent a été relevé dans chaque cas entre 0 et 2 % de déformation (figure 2.3.b), même si ce module apparent ne traduit pas un module d'élasticité qui décrirait une zone purement élastique. Ce module apparent diminue entre 150°C et 160°C , puis il augmente au-delà de 160°C , en raison de l'apparition de la cristallisation froide.

Dans l'état caoutchoutique, l'initiation de la cristallisation dépend d'un couple temps / température [Cebe+1986 ; Kenny+1989]. L'état amorphe ne peut être garanti que pendant une durée précise, qui varie suivant la température. Passé ce temps, une rigidification du matériau inhérent à la cristallisation apparaît. Une étude menée par DMA en condition isotherme indique que la rigidification du PEEK amorphe semble apparaître dans un laps de temps très court pour une température supérieure à 160°C : moins de 1 minute (figure 2.7). Les essais de traction réalisés étant de l'ordre de la minute, l'augmentation de module observée pour les températures 165°C et 170°C (figure 2.3.b) est donc expliquée par une initiation de la cristallisation durant l'analyse.

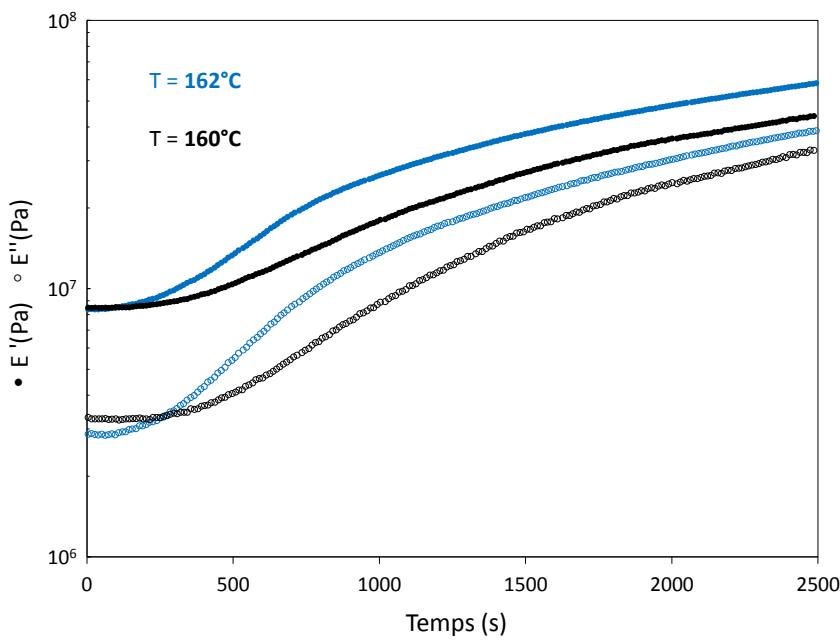


Figure 2.7 – Module conservatif (E') et de perte (E'') en fonction du temps mesuré par DMA aux isothermes 160 et 162°C

A partir des différentes observations, la fenêtre de processabilité est définie entre 155°C et 160°C. Pendant la mise en forme du composite, le laminé se trouvera à la température de déformation pendant une certaine durée. L'initiation de la cristallisation froide ne doit pas survenir durant ce délai. Le choix de la température de préformage se fera à partir de cette dernière exigence : il s'agit de garantir une durée suffisante pour la mise en forme du laminé avant qu'il ne cristallise.

2.2.2.2 Étude de la cristallisation froide

La cristallisation froide est un phénomène qui doit être bien compris pour la mise en place du procédé. Le temps d'initiation de la cristallisation correspond notamment à une limite temporelle qui garantit un état de la matière optimal pour le préformage. A l'aide d'une analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry), six essais isothermes à températures comprises entre 155 et 160 °C ont été réalisés.

La littérature a mis en évidence une accélération de la cinétique par la présence de fibres pour des cristallisations à partir du fondu [Blundell+1989 ; Velisaris+1986]. De plus, si une différence de masse molaire existait entre le film de PEEK et le prepreg, la matrice du prepreg contiendrait probablement les chaînes les plus courtes (cf. partie 2.2.1.1) et donc une cinétique plus rapide. Afin de prendre en compte l'incidence que pourrait avoir la différence de masse molaire et la présence de fibres sur la cinétique de cristallisation, l'étude a été menée sur le film de PEEK amorphe et sur le prepreg AS4/APC-2 amorphisé.

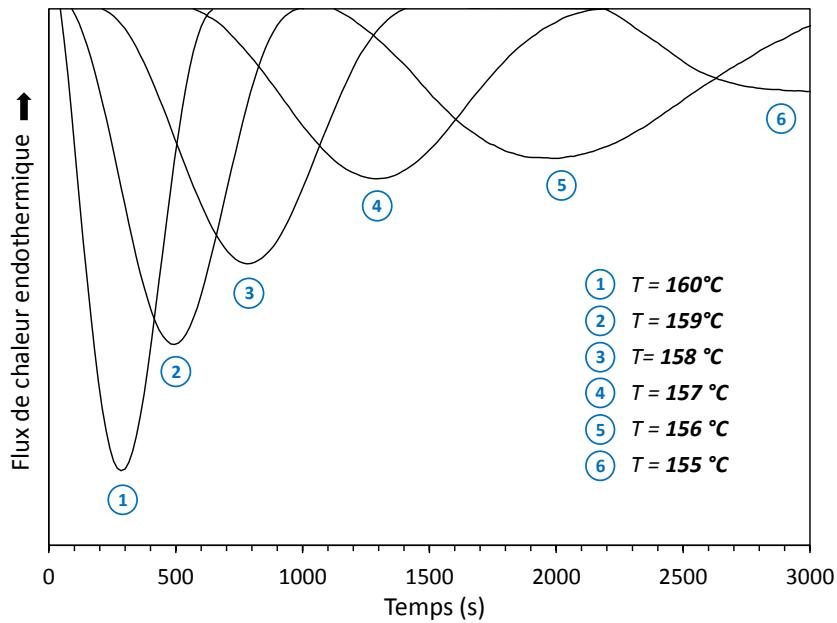


Figure 2.8 – Thermogrammes isothermes pour du PEEK amorphe à différentes températures

Les thermogrammes obtenus présentent un pic exothermique attribué à la cristallisation froide (figure 2.8). A partir de ce pic, les temps caractéristiques de la cristallisation ont pu être déduits, ils sont reportés dans le tableau 2.1. Comme Blundell l'avait observé [Blundell+1983], la cinétique de la cristallisation froide apparaît comme une exponentielle avec l'augmentation de température : une différence de température de 5 degrés abaisse l'initiation de 40 minutes à 1 minute pour le film de PEEK amorphe.

Les temps caractéristiques de la cristallisation sont relativement proches pour l'AS4/APC-2 (tableau 2.1). Pour la gamme de température de l'étude, la présence de fibres semble n'avoir que peu d'incidence sur la cinétique de cristallisation tout comme une masse molaire plus importante.

T (°C)	Film de PEEK amorphe			APC-2/AS4 amorphisé		
	t_i (min)	t_p (min)	t_f (min)	t_i (min)	t_p (min)	t_f (min)
155	41	51	165	44	58	176
156	18	36	76	19	37	75
157	11	24	41	13	25	44
158	6	16	28	7	14	29
159	3	10	20	3.5	10	21
160	1	7	14	2	7	14

Tableau 2.1 – t_i le temps à l'initiation de la cristallisation, t_p le temps au pic exothermique et t_f le temps à la fin de la cristallisation

Les taux de cristallinité obtenus en fin de cristallisation sont aux alentours de 20% pour les 6 essais isothermes menés sur le film de PEEK amorphe. L'application d'un modèle cinétique aux résultats expérimentaux peut apporter une compréhension complémentaire de la cristallisation.

Le modèle d'Avrami est couramment utilisé pour l'analyse de la cristallisation isotherme, son équation simplifiée s'écrit sous la forme suivante :

$$\alpha(t) = \frac{X_c(t)}{X_{c\infty}} = 1 - \exp[-kt^n] \quad (2.2.1)$$

Dans cette équation, le taux de transformation volumique $\alpha(t)$ cristallisé, correspondant au rapport entre $X_c(t)$ la fraction cristallisée à l'instant t sur $X_{c\infty}$ la fraction maximale, dépend de k la constante de vitesse de cristallisation et de n l'exposant d'Avrami tributaire du mode de germination et de croissance. Les analyses DSC fournissent des fractions massiques, l'utilisation de cette équation nécessite donc de convertir ces fractions au préalable grâce à l'équation suivante :

$$X_v(t) = \frac{\rho_a \cdot X_m(t)}{\rho_c - X_m(T) \cdot (\rho_c - \rho_a)} \quad (2.2.2)$$

avec ρ_a et ρ_c les fractions volumiques définies partie 1.3.1.2 et $X_m(T)$ correspond à la fraction massique en fin de cristallisation.

L'utilisation du modèle d'Avrami nécessite que la représentation de $\ln(-\ln(1-X_c(t)/X_{c\infty}))$ en fonction de $\ln(t)$ corresponde à une droite. Ces courbes sont tracées sur la figure 2.9 pour les isothermes compris entre 157°C et 160°C dans le cas du film de PEEK amorphe.

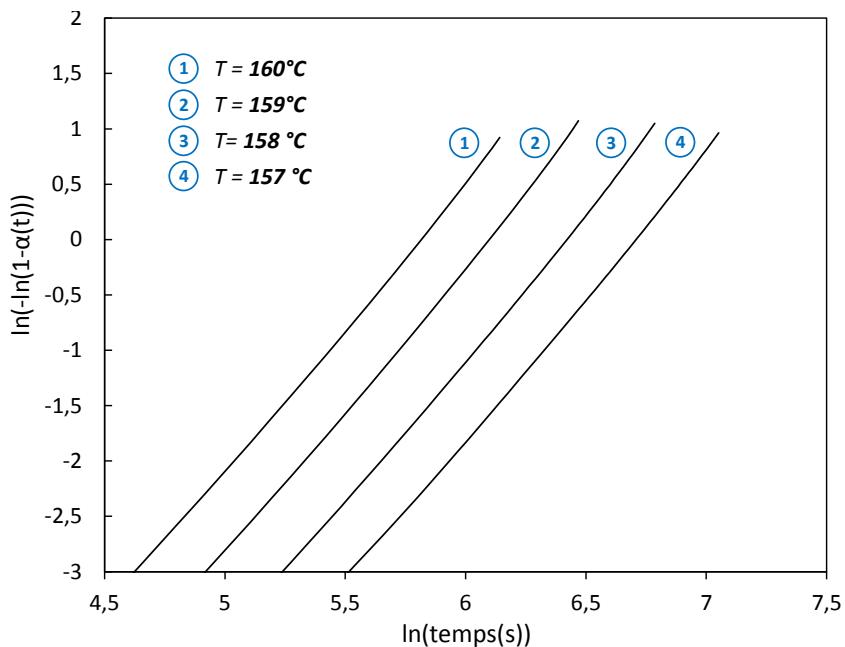


Figure 2.9 – Représentation de $\ln(-\ln(1-X_c(t)/X_{c\infty}))$ en fonction de $\ln(t)$ pour différents isothermes sur du PEEK amorphe

Pour des cristallisations isothermes du PEEK, la littérature considère la présence non pas d'une, mais de deux portions linéaires sur la représentation d'Avrami [Bas1994 ; Cebe+1986 ; Wunderlich1976]. Le changement de pente est attribué à la coexistence de deux mécanismes de cristallisation : primaire et secondaire. Ces études concernent principalement des cristallisations à partir du fondu et peu traitent de cristallisation dans notre gamme de températures. Pour

une cristallisation isotherme à 157°C d'un grade de PEEK amorphe qui semble proche du nôtre, Bas observe une très légère variation de pente en toute fin de transformation [Bas1994]. Nos résultats semblent pourtant ne montrer d'une seule pente sur tous les isothermes analysés (figure 2.9). Malgré cette différence, la conclusion qui peut être tirée pour les deux études reste la même, la cristallisation primaire prédomine pour des températures proches de la transition vitreuse.

Dans ce contexte, l'utilisation du modèle d'Avrami se justifie. Les paramètres identifiés sont reportés dans le tableau 2.2 et la confrontation du modèle aux résultats expérimentaux est présentée sur la figure 2.10. Pour d'autres conditions de température, notamment à partir du fondu, des modèles prenant en compte la cristallisation secondaire devront être utilisés, tels que le modèle proposé par Velisaris et Seferis [Bessard+2014 ; Velisaris+1986].

T (°C)	n	k (s^{-n}) (x 10 ⁻⁸)
157	2,69	1,54
158	2,69	3,12
159	2,69	7,76
160	2,68	16,65

Tableau 2.2 – Paramètres n et k de l'approche d'Avrami pour des isothermes compris entre 157°C et 160°C

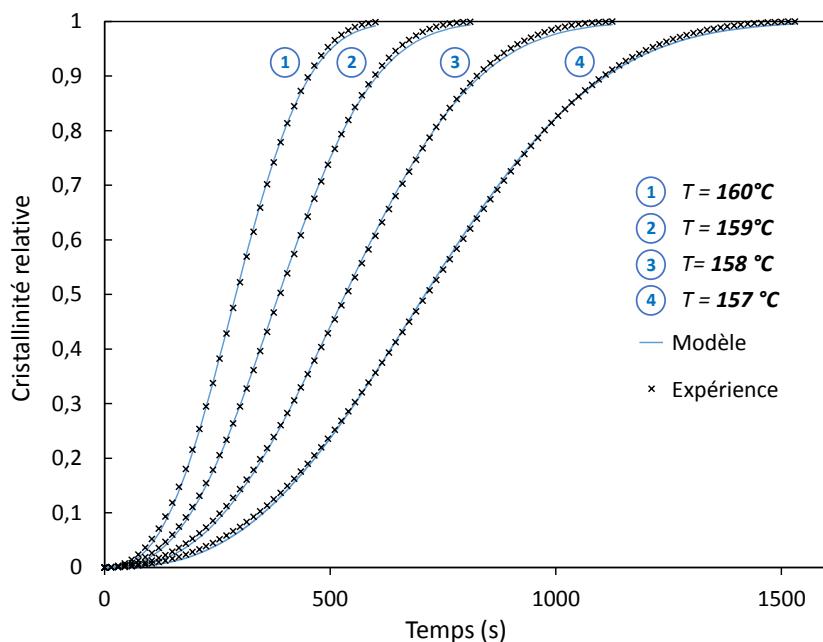


Figure 2.10 – Cinétique de la cristallisation froide isotherme pour du PEEK amorphe

Des valeurs de n proches de 3 indiquent que le processus de germination est spontané et que la croissance du cristal est sphérolitique. La cristallisation primaire prédominante pour des températures proches de la transition vitreuse pourrait s'expliquer par la théorie de la germination [Lauritzen+1960]. Les températures de cristallisation basses impliquent une faible taille critique du germe. De plus, la viscosité importante pour ces températures entrave le phénomène de croissance en ralentissant la diffusion des chaînes macromoléculaires. Dans cet environnement la formation de cristaux secondaires et/ou un perfectionnement des cristaux primaires pourrait être moins à même de se développer.

Pour plusieurs isothermes la cristallisation n'est initiée qu'au-delà de 10 minutes. Le choix de l'isotherme pour le procédé de mise en forme doit également prendre en compte le saut de température (« overshoot ») susceptible d'être généré lors de la mise en température. Le choix se porte donc sur la température de 155°C. Pour cette température, le module est faible (partie 2.2.2.1), le temps d'initiation est suffisamment long et un dépassement de 5°C peut se produire sans qu'aucune réorganisation structurale n'apparaisse.

2.3 Propriété d'auto-adhésion du PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique

Des études ont montré qu'une liaison physique pouvait se créer entre deux surfaces de PEEK amorphe sous la température de fusion [Awaja+2013 ; Awaja+2015 ; Cho+1995 ; Zhang+2011]. Cette liaison est qualifiée d'auto-adhésion ou auto-hésion car elle est obtenue seulement avec un jeu de température et de pression sans l'apport d'une substance extérieure tel qu'un adhésif.

Lorsque deux surfaces d'un même polymère amorphe sont mises en contact et chauffées au-dessus de la transition vitreuse, les chaînes macromoléculaires deviennent mobiles et interdiffusent à travers l'interface. Selon De Gennes, la diffusion est régie par le mécanisme de reptation pour les polymères de haute masse molaire [De Gennes1971]. Son approche, améliorée par Doi et Edwards [Doi+1978], considère que la chaîne est piégée dans un tube (figure 2.11) qui représente les contraintes aux mouvements latéraux de la chaîne imposées par les monomères voisins via les enchevêtrements. Un mouvement de reptation correspond au dégagement de la chaîne le long de l'axe curviligne du tube. A partir de cette théorie, De Gennes a proposé une interprétation de la pénétration des chaînes au niveau de l'interface [De Gennes1980]. Comme le montre la figure 2.12, la chaîne pénètre par une extrémité. Le trajet AA' correspond à une marche aléatoire de longueur l . Le point A doit se trouver dans une tranche d'épaisseur e en-dessous de la surface et le point A' dans une tranche équivalente au-dessus.

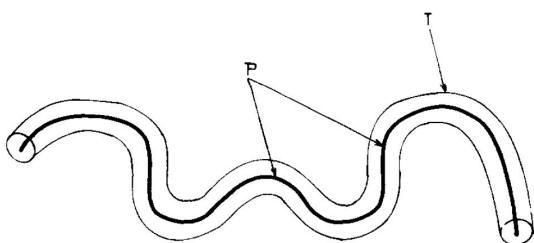


Figure 2.11 – Théorie de la reptation
[De Gennes1971]

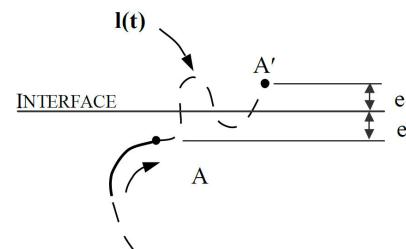


Figure 2.12 – Pénétration de la chaîne à travers l'interface
[De Gennes1980]

De part la réduction de mobilité qu'elle entraîne, la cristallisation est une entrave au phénomène d'auto-adhésion [Awaja+2015 ; Zhang+2011]. En effet, les chaînes qui composent les structures cristallines et les chaînes qui leurs sont liées (phase amorphe rigide) sont bloquées dans leurs mouvements. Toutefois, Cho et Kardos ont établi que la cristallisation développée au travers de l'interface pouvait jouer un rôle de liant entre les deux surfaces [Cho+1995].

La propriété d'auto-adhésion dans l'état caoutchoutique est étudiée dans cette partie suivant différentes conditions. Pour ce faire, la tenue à l'interface a été quantifiée par des essais de cisaillement à simple recouvrement. Par la suite, le rôle de la cristallisation sur cette propriété a été développé.

2.3.1 Caractérisation de l'adhésion

La caractérisation mécanique des assemblages a été réalisée sur des éprouvettes modèles dite «intactes» afin d'évaluer la contrainte à la rupture. Le test mis en place est l'essai de cisaillement simple recouvrement. Largement utilisé pour des assemblages rigides structuraux, il se présente comme l'essai de référence dans les études de la bibliographie sur l'auto-adhésion de PEEK [Awaja+2013 ; Awaja+2015 ; Cho+1995 ; Zhang+2011]. Au-delà d'être facile à mettre en place, il permet d'effectuer des études comparatives à partir d'éprouvettes non standardisées. L'essai consiste à faire glisser parallèlement l'un à l'autre deux substrats collés sur une surface donnée. Une fois l'échantillon décollé, l'effort à rupture est relevé afin d'obtenir la résistance d'adhésion.

2.3.1.1 Méthodologie

Les films de PEEK amorphe, décrit dans la partie 2.2.1.1, ont été préalablement séchés 24 h en étuve à 120°C. L'assemblage des échantillons est réalisé par la superposition de deux films sur une surface de contact de 10x10 mm² (figure 2.13). Les échantillons sont placés dans un four avec une pression définie de 0,1, 0,5 ou 1 MPa, puis montés à la température d'analyse entre T_g et T_f à une vitesse de 2°C.min⁻¹. Les assemblages sont ensuite laissés dans le four pendant 1 heure, 2 heures ou 3 heures. Enfin, ils sont refroidis sous pression jusqu'à température ambiante puis sortis du four pour être stockés dans un dessicateur.

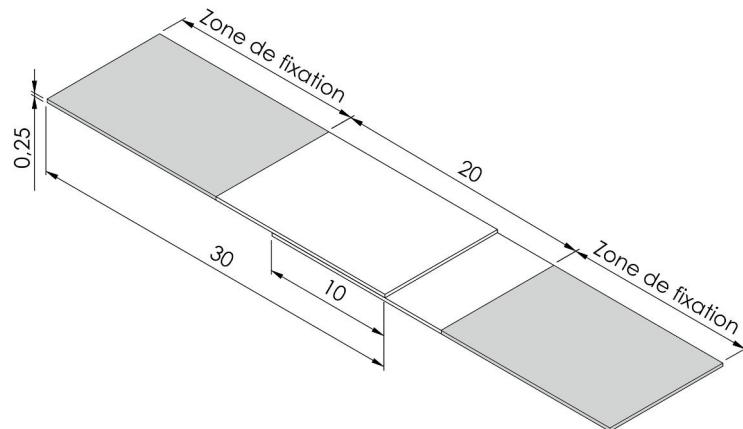


Figure 2.13 – Dimension des assemblages

Pour chaque condition, 5 échantillons ont été préparés pour assurer la reproductibilité des résultats. Les essais de cisaillement à simple recouvrement ont été effectués à température ambiante à l'aide d'une machine de traction à une de vitesse de 1,2.10⁻¹ mm.min⁻¹.

2.3.1.2 Influence de la pression

L'adhésion ne peut exister sans l'application d'une pression permettant la mise en contact des surfaces. Pour l'adhésion de nombre de polymères, une pression inférieure à 1 MPa peut être

appliquée sans interférer sur la contrainte à rupture puisqu'elle n'induit pas de modification sur la géométrie du joint et ne favorise donc pas la diffusion [Boiko+1998 ; Voyutskii1963 ; Wool+1989].

Pour nos résultats dans cette gamme de pression inférieure à 1 MPa, une tendance se dégage pour l'adhésion de deux surfaces de PEEK amorphe au-dessus de la Tg, comme montré sur la figure 2.14. L'augmentation de pression accroît la résistance d'adhésion avec un gain d'environ 0,1 MPa quand la pression appliquée varie de 0,1 MPa à 1 MPa. Dans une étude sur le PIB (polyisobutylène), Stacer et Schreuder-Stacer observent une augmentation de l'énergie à rupture dans cette gamme de pression [Stacer+1989]. Ils supposent que cet effet a pour origine une amélioration de la surface de contact. Pour la gamme de film de PEEK utilisée (APТИV® 2000), une rugosité moyenne arithmétique a été mesurée à 0,56 µm [Dreiser+2013]. Cette rugosité relativement élevée pourrait entraîner une dépendance du contact à la pression corroborant l'hypothèse de Stacer et Schreuder-Stacer.

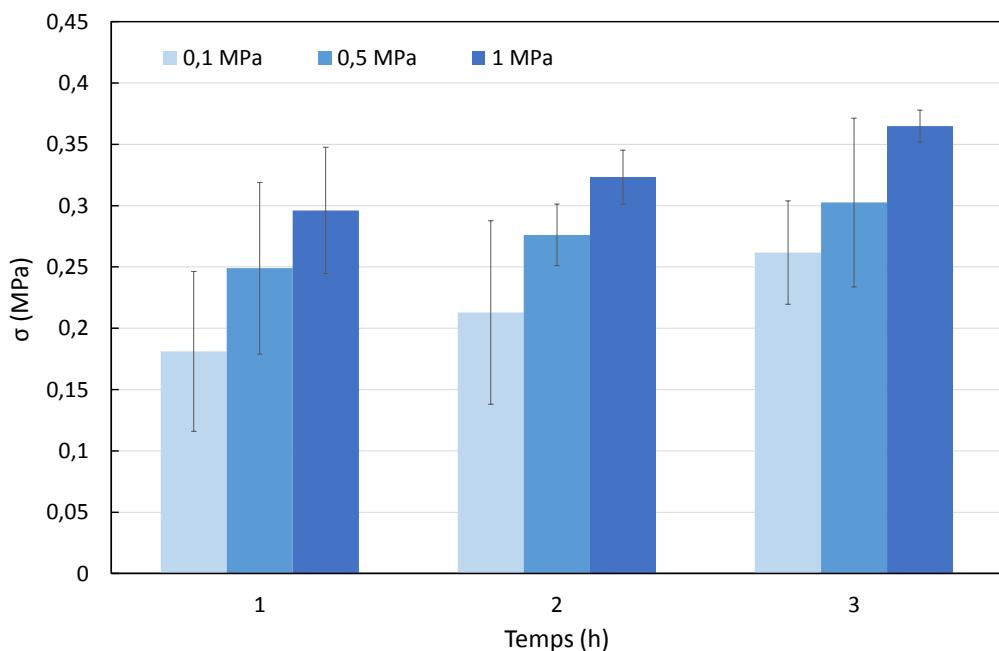


Figure 2.14 – Propriétés d'auto-adhésion du PEEK à 200°C en fonction de la pression

Une dépendance de l'adhésion au temps de contact est observée également sur les assemblages : la contrainte passe de 0,30 à 0,36 MPa pour une augmentation de la durée de contact de 2 h. Ce phénomène a été largement montré dans la littérature [Boiko+1998 ; Cho+1995 ; Wool+1989], notamment pour le PEEK par Cho et Kardos [Cho+1995]. D'après ces études, une puissance de $1/4$, correspondant à la relation de Wool [Wool+1982], relirait la contrainte à rupture au temps. L'influence du temps n'a pas été regardée ici au-delà de 3h afin de rester cohérent avec l'utilisation industrielle du composite thermoplastique. Les procédés développés avec les thermoplastiques ont principalement vocation à réduire les cycles de fabrication des composites thermodurcissables actuellement longs et donc couteux.

2.3.1.3 Influence de la température

La propriété d'adhésion du PEEK, initialement amorphe, a été étudiée pour différentes températures du domaine caoutchoutique, c'est à dire entre T_g et T_f : 155°C, 200°C et 250°C

(figure 2.15). La température sélectionnée pour le préformage se situe également dans le domaine caoutchoutique. A 155°C, correspondant à $T_g+5^\circ\text{C}$, la résistance d'adhésion est de 0,2 MPa, ce qui apparaît relativement faible. Pourtant, il s'agit de la seule température d'étude connaissant une phase durant laquelle les deux surfaces en contact sont purement amorphes. L'auto-adhésion des polymères semi-cristallins résulte de la compétition des mécanismes de diffusion des chaînes à travers l'interface et de la cristallisation. A cette température de 155°C, la diffusion des chaînes serait possible avant que la cristallisation ne bloque leur mobilité.

Pour les autres cas, la cinétique de cristallisation étant déjà de l'ordre de la seconde à T_g+20 , le matériau commencera inévitablement à cristalliser lors de la montée à l'isotherme [Blundell+1983 ; Tardif+2014]. Pourtant, il est observé une forte amélioration de l'adhésion pour une température de 250°C, qui passe de 0,2 MPa à 155°C à 0,9 MPa à 250°C pour un temps d'adhésion de 3h.

L'amélioration de l'adhésion par le temps semble d'autant plus importante que le niveau de contrainte d'adhésion au temps court est élevé, pour une température de 155°C le temps n'influe que très peu tandis que pour une température de 250°C un gain de 40% est relevé entre 1 et 2 heures. Toutefois entre 2 et 3 heures, un faible gain est observé pour l'ensemble des conditions de température.

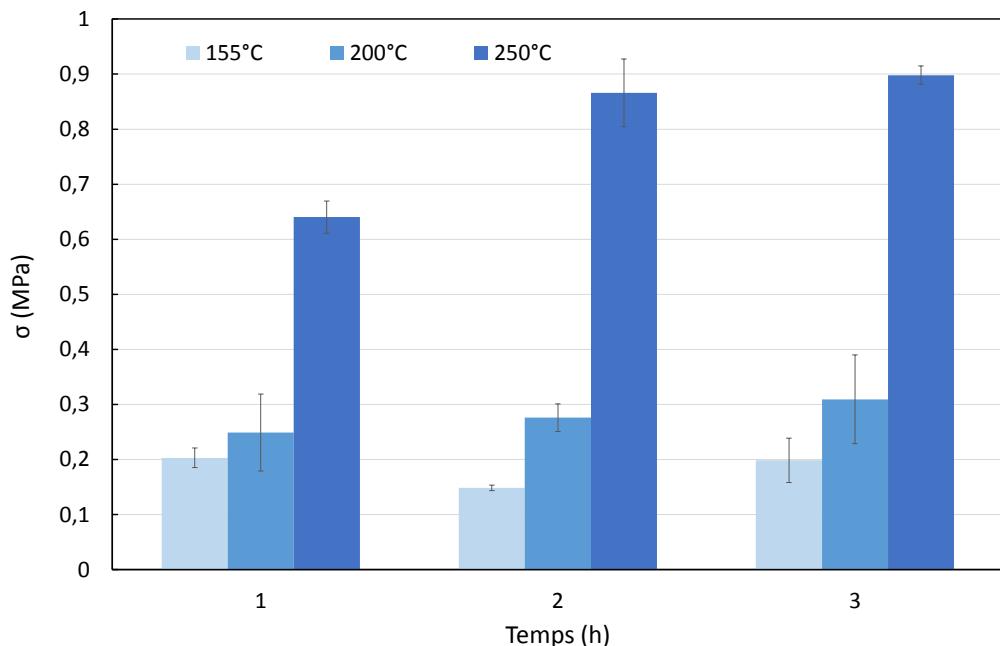


Figure 2.15 – Propriétés d'auto-adhésion entre T_g et T_f pour une pression de 0,5 MPa

La température influe sur la diffusion des chaînes ainsi que, dans le cas de polymères semi-cristallins, sur la cristallisation. La coexistence de ces deux mécanismes aura des conséquences sur la propriété d'adhésion, ce qui a été montré par plusieurs auteurs [Lo+2004 ; Yuan+1990]. Une température basse, dans un environnement homogène, génère une nucléation à l'interface (figure 2.16.a), qui s'apparente à une barrière qui entrave la diffusion des chaînes. A l'inverse pour une température élevée, la diffusion prédomine sur la cristallisation (figure 2.16.b) et la résistance d'adhésion en est améliorée.

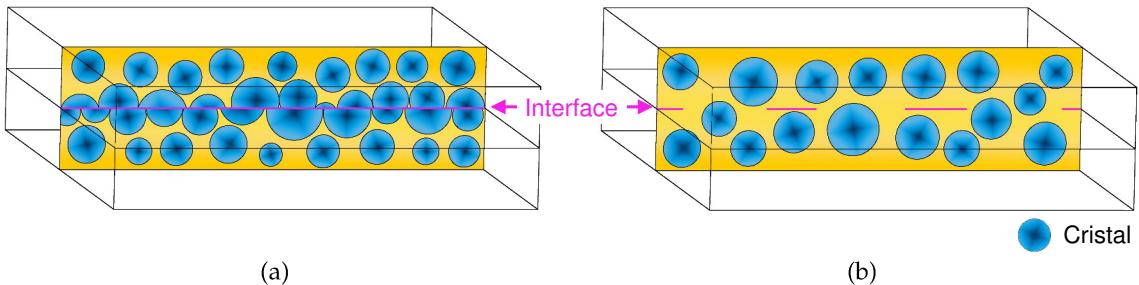


Figure 2.16 – Comportements interfaciaux de polymères semi-cristallins dans l'état caoutchoutique : (a) prédominance de la nucléation et (b) prédominance de la diffusion

Toujours pour ce cas, Lo montre que la diffusion du polyéthylène (PE) dans le polypropylène isotactique (iPP) gêne la nucléation du iPP à l'interface qui préférera nucléer plus loin [Lo+2004]. Pour notre étude, le rôle de la cristallisation sur l'adhésion va être développé dans la partie suivante.

2.3.2 Influence du réseau cristallin sur l'adhésion

2.3.2.1 Analyse de la zone de contact

Suite aux essais de cisaillement, les échantillons décollés ont été récupérés pour être étudiés. Le taux de cristallinité a été mesuré sur la zone de contact et hors zone d'adhésion par diffraction des rayons X. Le matériau n'étant pas suffisamment dense, le faisceau passe au travers de l'échantillon, le taux obtenu est donc une moyenne sur l'épaisseur. Un écart de cristallinité d'au moins 2% est observé entre les deux zones pour toutes les conditions d'adhésion, le taux de cristallinité étant plus élevé dans la zone de contact. Cet écart entre zone de contact et hors contact est probablement minoré du fait de la prise en compte de la totalité de l'épaisseur des films.

La pression appliquée sur la zone d'adhésion ne semble pas être la cause de ce comportement puisque l'augmentation de celle-ci n'entraîne pas l'amélioration de la cristallinité (figure 2.17). De plus, le taux de cristallinité est similaire sur l'ensemble de l'échantillon pour l'application du même cycle à un film seul dont une partie est soumise à la gamme de pression de l'étude. Le niveau d'écart de cristallinité est similaire pour les températures d'adhésion de 200°C et 250°C mais semble légèrement inférieur pour 155°C (figure 2.18).

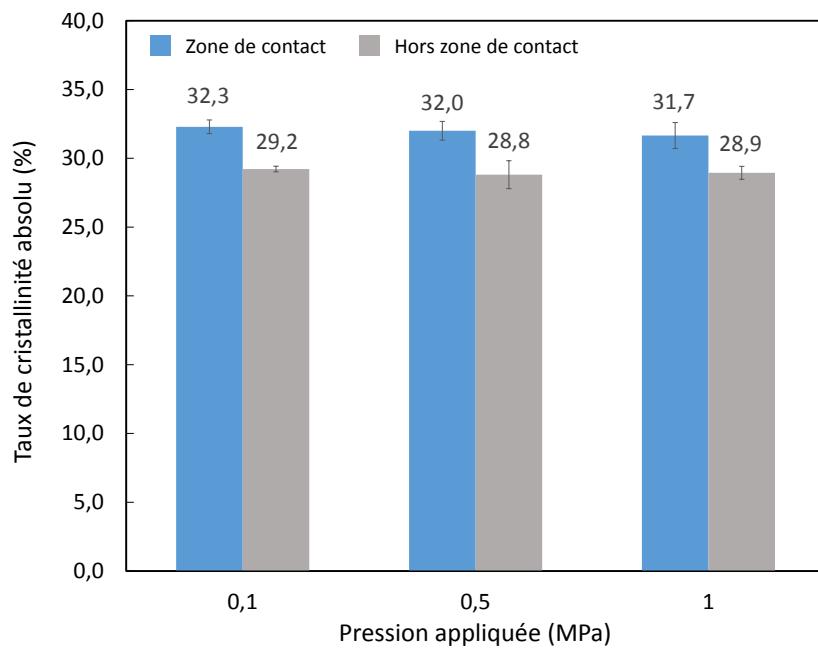


Figure 2.17 – Taux de cristallinité suite à une adhésion de 2h à 200°C pour une pression de contact variable

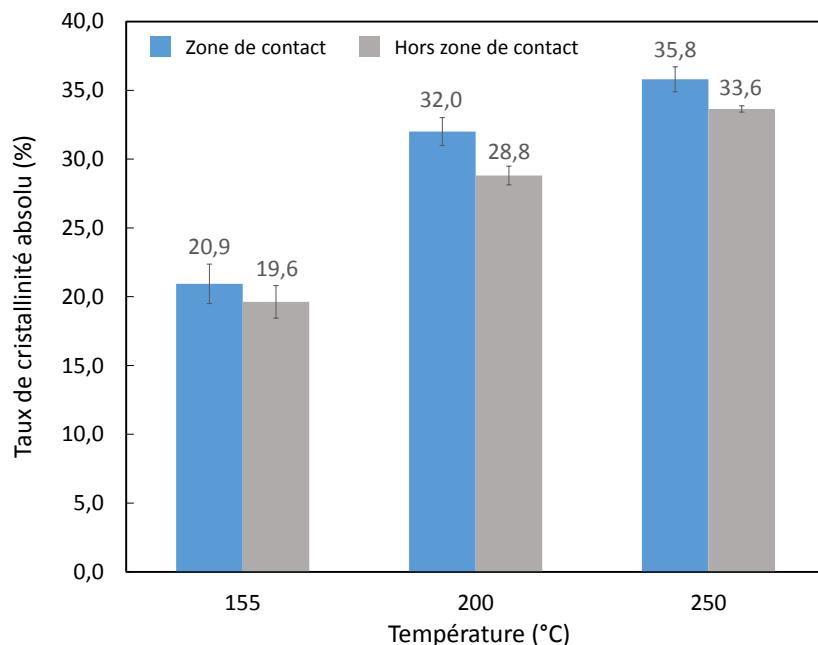


Figure 2.18 – Taux de cristallinité suite à une adhésion de 2h pour une pression de 0,5MPa à différentes températures

Une nucléation privilégiée à l'interface semble être une hypothèse expliquant l'écart observé. Lors de l'adhésion de nombreux polymères semi-cristallins tels que le polyéthylène, le polypropylène ou le polyamide 6,6, Schonhorn met en évidence la formation d'une zone transcristalline au niveau de l'interface [Schonhorn+1968 ; Schonhorn+1969 ; Schonhorn+1970]. L'interface joue le rôle d'un agent nucléant conduisant localement à de la germination hétérogène. De ce fait, la nucléation serait favorisée dans cette région lors de la cristallisation froide. Cette

nucléation à l'interface se fait au détriment de l'adhésion puisqu'elle générera la diffusion des chaînes.

Une autre hypothèse pourrait être la diffusion de chaînes courtes à l'interface. Du fait de leur mobilité plus importante, les chaînes courtes seraient plus à même de se déplacer vers cette région. Sachant que la cristallisation des chaînes courtes se caractérise par une cinétique plus rapide et un taux de cristallinité plus important [Fougnies+1999 ; Yuan+2011], la présence de ces chaînes à l'interface pourrait expliquer le meilleur taux de cristallinité mesuré dans cette région.

Pour les échantillons adhérés à 200°C et 250°C, leurs conditions de cristallisation sont identiques puisqu'ils cristallisent tous deux durant le chauffage, à environ 160°C. De ce fait, leurs zones de nucléation sont similaires, supposées plus nombreuses à l'interface. Un écart important est pourtant relevé entre leurs contraintes à rupture, l'amélioration de l'adhésion survient donc durant le palier de recuit. Un questionnement subsiste alors : la diffusion de la phase amorphe libre est-elle la seule cause du renforcement ou une modification de la phase cristalline y contribue-t-elle aussi ?

A partir d'une température d'adhésion de 250°C, Cho et Kardos ont observé par microscopie électronique à balayage une cristallisation se développant au travers de l'interface [Cho+1995]. L'évolution de la cristallisation lors d'un recuit a donc fait l'objet d'une étude pour préciser le rôle de la cristallisation secondaire sur l'adhésion.

2.3.2.2 Effet du recuit sur la cristallisation

Le réseau cristallin « pauvre » formé aux alentours de la T_g semble être amélioré par l'application d'un recuit au-dessus de 200°C. Une analyse par diffraction des rayons X aux grands angles a été menée pour quantifier cette amélioration (figure 2.19).

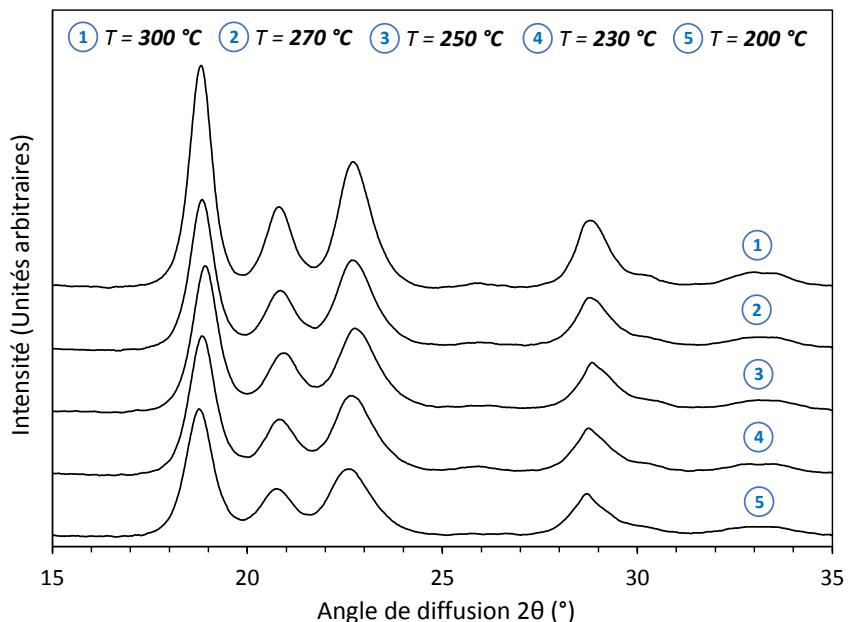


Figure 2.19 – Diffractogrammes de PEEK après un recuit de 2h à différentes températures

Avant le recuit, les échantillons ont été cristallisés 30 minutes à 160°C pour que la modification du taux de cristallinité mesuré soit, dans la mesure du possible, dépendante uniquement du recuit et non de la montée en température.

Initialement de 20%, des taux de cristallisation de l'ordre de 35% sont atteints après recuits, comme le montre le tableau 2.3. Ces taux sont comparables à ceux pouvant être obtenus à partir du fondu [Cebe+1986]. Pour les recuits supérieurs à 250°C, les taux convergent vers une asymptote se trouvant entre 37 et 38%. Pour un PEEK cristallisé exclusivement dans l'état caoutchoutique, le recuit permettrait donc d'approcher le taux de cristallinité maximal atteignable qui est aux alentours de 40 %.

Toutefois, Buggy a relevé des taux bien inférieurs pour des conditions de recuit similaires et pour la même technique d'analyse [Buggy+1994]. La différence des résultats pourrait venir de la présence de fibres de carbone dans son cas. Gao a observé une baisse significative de la cristallinité entre de l'AS4/APC-2 et un PEEK pur cristallisé à partir du fondu [Gao+2000].

Au-delà du taux de cristallinité, la position des raies de diffraction ne varie pas avec le recuit, ce qui indique la conservation de la structure orthorombique. La largeur à mi-hauteur sera discutée dans la suite.

L'effet du temps sur le recuit semble être plus modéré que l'effet de la température, comme l'atteste le tableau 2.4, où le taux de cristallinité n'augmente que légèrement avec le temps : 3% d'augmentation entre 30 min et 3 h.

Température du recuit (°C)	Angle de diffraction (2θ) de la raie (110) (°)	$\partial(2\theta)_{(110)}$ (°)	χ_c (%)
200	18,8	0,82	28,1
230	18,9	0,81	32,1
250	18,9	0,78	34,4
270	18,8	0,73	35,6
300	18,8	0,67	37,0

Tableau 2.3 – Valeurs caractéristiques issues des diffractogrammes présents sur la figure 2.19

Temps du recuit (h)	Angle de diffraction (2θ) de la raie (110) (°)	$\partial(2\theta)_{(110)}$ (°)	χ_c (%)
0,5	18,9	0,78	30,6
1	18,9	0,78	33,1
2	18,9	0,78	34,4
3	18,9	0,77	33,7

Tableau 2.4 – Valeurs caractéristiques issues des diffractogrammes de PEEK après un recuit à 250°C pour différents temps

Le taux de cristallinité en fonction des conditions du recuit et la contrainte à rupture de la figure 2.15 semblent suivre la même évolution. Si un lien existe, il faut établir de quelle manière la cristallisation générée lors du recuit peut intervenir sur la tenue interfaciale. Une des voies pour aider à la compréhension concerne la morphologie cristalline.

La largeur à mi-hauteur $\partial(2\theta)$ de la raie de diffraction la plus intense (110) est inversement proportionnelle à l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines [Alexander1954]. Sur les diffractogrammes présentés sur la figure 2.19, pour les différentes conditions du recuit, l'augmentation du taux de cristallinité entraîne une diminution de la largeur à mi-hauteur (Tableau 2.3 et 2.4). Un perfectionnement des lamelles primaires serait donc à l'œuvre lors du palier isotherme. Grâce à une analyse par diffraction des rayons X aux petits angles, Fougnies a pu quantifier l'épaisseur des lamelles cristallines du PEEK et suivre leur évolution pendant une cristallisation froide anisotherme [Fougnies+1999]. Ses résultats semblent eux aussi montrer un perfectionnement des cristaux après la formation du réseau principal.

Cette morphologie paraît différente de celle rencontrée sur un échantillon ayant été cristallisés à partir du fondu et recuit. Par une analyse thermique, Ko et Woo montrent que l'application de recuit à partir du fondu entraîne alors l'apparition sur les thermogrammes d'un pic de fusion par condition de recuit, chaque pic correspondrait selon eux à une population de lamelles avec une épaisseur propre [Ko+1996]. Afin d'établir la relation entre l'histoire thermique et la morphologie cristalline, deux types de recuits successifs ont été appliqués sur un matériau amorphe. Le premier comprend des paliers descendants (figure 2.20) et le second des paliers ascendants (figure 2.21). Le temps de maintien au palier est constant : 30 minutes.

Dans les deux cas et quel que soit le recuit, le pic de fusion principal ne varie que peu et au moins un pic mineur de fusion est présent sur les thermogrammes. Comme vu dans le chapitre bibliographique (partie 1.3.2.3), la présence de ces pics de fusion mineurs pourrait être de deux natures : la réorganisation des lamelles primaires durant l'analyse ou la présence d'une nouvelle population de lamelles. Suite notamment à l'étude de Tardif [Tardif+2014], il semble que le pic mineur le plus proche du pic principal soit la conséquence d'une réorganisation.

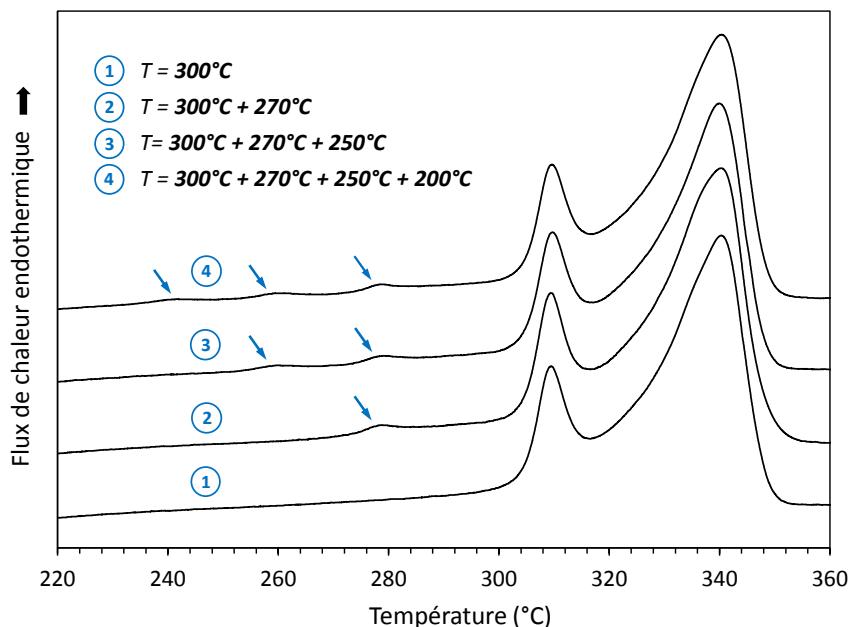


Figure 2.20 – Pic de fusion suite à différentes conditions de recuit par paliers descendants

En comparaison avec les multiples pics observés pour des paliers descendants, l'application d'un recuit pour des paliers ascendants n'entraîne pas l'apparition de nouveau pic mineur,

il vient décaler celui déjà existant vers les hautes températures. En considérant l'hypothèse d'une réorganisation durant le chauffage, ce comportement peut être interprété comme une amélioration du réseau cristallin primaire avec l'augmentation de la température de recuit. En effet, un cristal imparfait sera sujet au phénomène de fusion-recristallisation à plus basse température. Cette interprétation est corroborée par les résultats précédemment obtenus par diffraction des rayons X.

Pour des paliers descendants, l'allure des thermogrammes est similaire à ceux obtenus par Ko et Woo [Ko+1996] avec l'apparition d'un pic par condition de recuit. L'origine du pic de fusion mineur présent après un isotherme à 300°C peut être expliqué par le phénomène de réorganisation. Cependant ce phénomène ne permet pas d'expliquer l'apparition des autres pics suite à l'application de recuits descendants, la présence de morphologies cristallines différentes est alors supposée.

L'amélioration des cristaux primaires demande d'effectuer un recuit supérieur ou équivalent à la température de cristallisation antérieure, correspondant à la température la plus haute vue par le matériau.

A partir de nos résultats et des observations micrographiques faites par Cho et Kardos [Cho+1995], nous pouvons émettre l'hypothèse selon laquelle les cristaux présents au niveau de la zone de contact seraient susceptibles de se perfectionner à travers l'interface et justifieraient l'amélioration de l'adhésion.

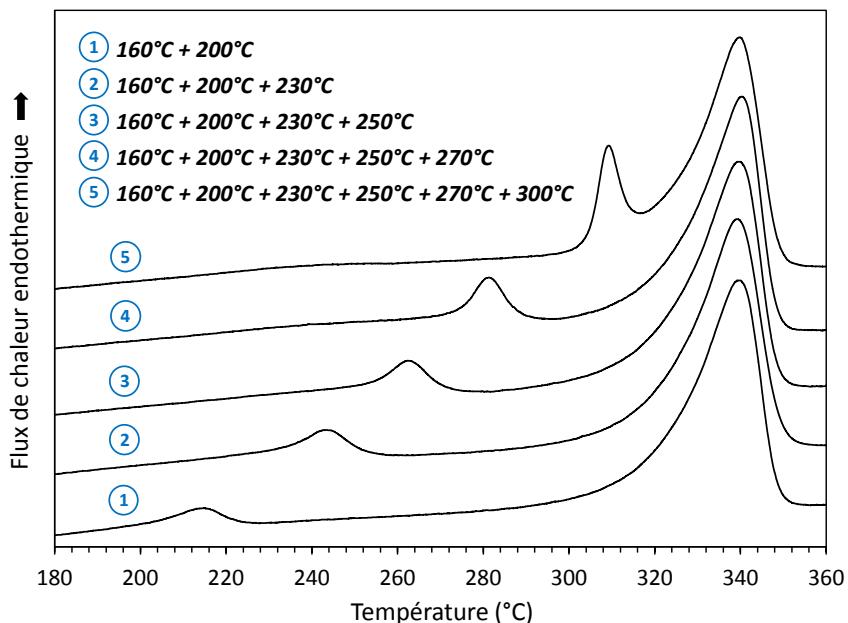


Figure 2.21 – Pic de fusion suite à différentes conditions de recuit par paliers ascendants

Ainsi, le rôle de la cristallisation est ambivalent : d'une part la cristallisation froide est favorisée par l'interface créant ainsi une barrière pour la diffusion des chaînes. Mais d'autre part, le perfectionnement de ce réseau cristallin semble pouvoir renforcer l'adhésion.

2.4 Conclusion

La déformabilité du PEEK sous sa T_f a été optimisée grâce au contrôle précis de deux paramètres : la microstructure et la température. Le PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique semble pouvoir convenir pour la réalisation de la préforme. Cependant, comme cela a été montré, au-dessus de la T_g , un semi-cristallin amorphisé tend inexorablement vers son état d'équilibre, c'est-à-dire vers une structure ordonnée. Le choix de la température prend en compte le temps d'initiation de cette réorganisation pour garantir que la cristallisation n'apparaîtra pas durant la mise en forme.

Dans l'état fondu, l'adhésion entre deux surfaces est le produit d'une interdiffusion de chaînes macromoléculaires. La faculté d'auto-adhésion du PEEK existe toujours dans l'état caoutchoutique, cependant la mobilité des chaînes est fortement impactée par les zones cristallines. La cristallisation semble avoir un effet ambivalent : elle freine la mobilité des chaînes et donc leur interdiffusion à travers l'interface et dans le même temps, il est observé que le perfectionnement de son réseau cristallin renforce la liaison interfaciale. Le perfectionnement de ce réseau n'apparaît que pour une température supérieure ou équivalente à la température de cristallisation antérieure.

Chapitre 3

Procédé innovant de mise en œuvre de composites thermoplastiques dans le domaine caoutchoutique

3.1	Introduction	57
3.2	Une mise en forme dans l'état caoutchoutique de la matrice	58
3.2.1	Thermoformage de prepregs et de laminés thermoplastiques	58
3.2.2	Présentation du procédé de mise en forme proposé : le thermo-pliage . .	61
3.2.3	Description des mécanismes de déformation	63
3.3	Validation du procédé par réalisation d'éprouvettes technologiques	65
3.3.1	Description des deux méthodes de mise en œuvre	65
3.3.1.1	Géométrie et empilement des éprouvettes composites	65
3.3.1.2	Mise en œuvre par thermo-estampage	66
3.3.1.3	Mise en œuvre par thermo-pliage	67
3.3.2	Caractérisation des éprouvettes technologiques	69
3.3.2.1	Contrôle dimensionnel	69
3.3.2.2	Analyse du désalignement de fibres	72
3.3.2.3	Essai de flexion quatre points sur cornière	77
3.4	Conclusion	81

3.1 Introduction

L'objectif à terme du procédé proposé est d'être capable de réaliser des pièces composites épaisses de type cornières structurales en L ou en U. Lors de l'utilisation de procédés classiques type estampage, l'interaction entre les plis est le paramètre limitant pour le formage de pièces épaisses. L'apparition de défauts à l'échelle du laminé, tels que le plissement de plis ou des défauts d'adhésion (délaminage dans les rayons), est attribuée à une trop forte interaction de contact. Ce type de défauts impacte fortement la tenue mécanique du composite et n'est pas acceptable pour des pièces à vocations structurales.

Une mise en forme dans l'état caoutchoutique sur un laminé non-consolidé permettrait de limiter cette interaction et donc limiterait l'apparition des défauts résultants. En se basant

sur un procédé classique de mise en forme, le thermoformage, la déformation est réalisée en appliquant la fenêtre procédé définie au chapitre précédent. Dans ce cadre, les problématiques liées à ces conditions spécifiques de formage ont été mises en évidence et un outillage de mise en forme adapté a été conçu : une thermo-plieuse.

La réalisation d'éprouvettes technologiques de type cornière a été menée pour valider le procédé proposé. Celui-ci se décompose en deux étapes : en premier lieu le laminé est plié dans l'état caoutchoutique puis la préforme obtenue est consolidée en étuve à une température supérieure à la fusion de la matrice. Afin de disposer d'un référentiel lors de la caractérisation des pièces obtenues, les performances sont comparées à des éprouvettes obtenues par thermo-estampage.

3.2 Une mise en forme dans l'état caoutchoutique de la matrice

3.2.1 Thermoformage de prepregs et de laminés thermoplastiques

Suite aux études menées partie 2.2, une température de formage optimale dans le domaine caoutchoutique a été définie à 155°C. Dans ces conditions, un poinçon en silicium peut être utilisé de façon prolongée sans risquer d'être dégradé. L'utilisation d'un tel poinçon assure un champ de pression uniforme sur le laminé, il a donc été préféré à un poinçon métallique. La géométrie du moule utilisé est de type "L" avec un angle de 90° et un rayon de pliage extérieur de 10 mm (figure 3.1.a).

Une mise en forme dans l'état caoutchoutique nécessite un contrôle précis de la température du laminé, en effet une variation de 10°C conduira à une augmentation significative de sa rigidité. Dans les procédés classiques de thermoformage, le laminé est préchauffé au-dessus de la température de fusion grâce à un four, généralement à chauffage radiant, puis transféré dans l'outillage de mise en forme. L'étape de transfert induit une baisse prématurée de la température par contact du laminé avec l'air. Pour maîtriser cette diminution de température, une automatisation de cette étape est requise, le contrôle de la température demeure tout de même approximatif.

L'ensemble matrice/poinçon est monté sur une machine d'essai mécanique de traction/compression munie d'une enceinte thermique (figure 3.1.b), par ce biais, le laminé disposé initialement sur un film de polyimide au-dessus de la matrice du moule, est chauffé et déformé dans un seul et même dispositif. La température est ainsi contrôlée précisément, de plus elle est homogène sur l'ensemble du laminé.

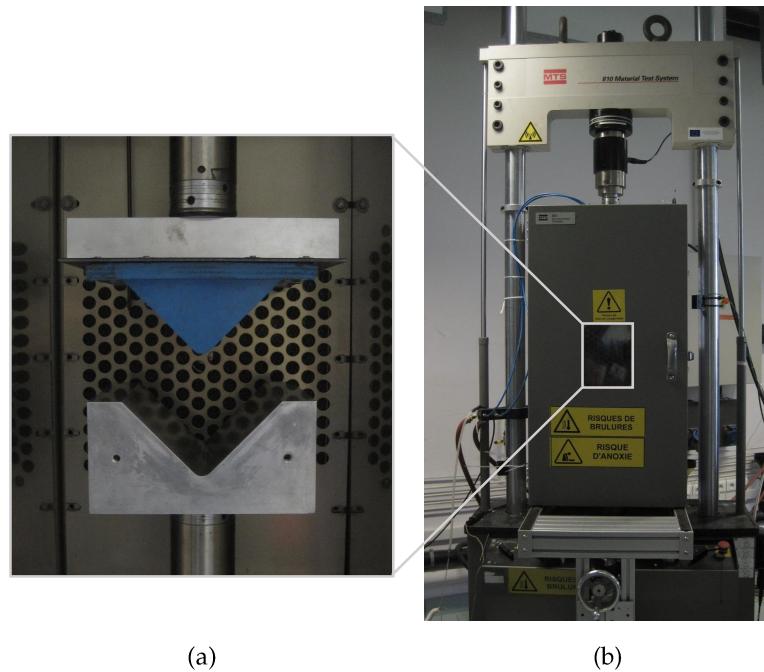


Figure 3.1 – Dispositif du thermoformage : (a) couple matrice/poinçon introduit dans (b) machine de traction munie d'une enceinte thermique

Une fois la température de formage atteinte, la matrice disposée sur le vérin hydraulique est déplacée à une vitesse de 1 mm.s^{-1} jusqu'au contact avec le poinçon et application d'une pression de 1,5 bar (3375 N) sur le laminé. La position du vérin et la température sont maintenues pour une durée de 20 minutes, puis l'enceinte est refroidie tout en gardant la position du vérin fixe. Lorsque la température du laminé est inférieure à la température de transition vitreuse du PEEK, 143°C, le moule est ouvert.

Pour dégager les premières informations sur la faisabilité d'une mise en forme dans l'état caoutchoutique, un seul pli d'APC-2/AS4, dont la matrice est amorphe, a été estampé suivant deux orientations :

- estampage dans le sens 90° pour lequel les fibres sont parallèle au rayon de pliage,
- estampage dans le sens 0° pour lequel les fibres sont orthogonales au rayon de pliage.

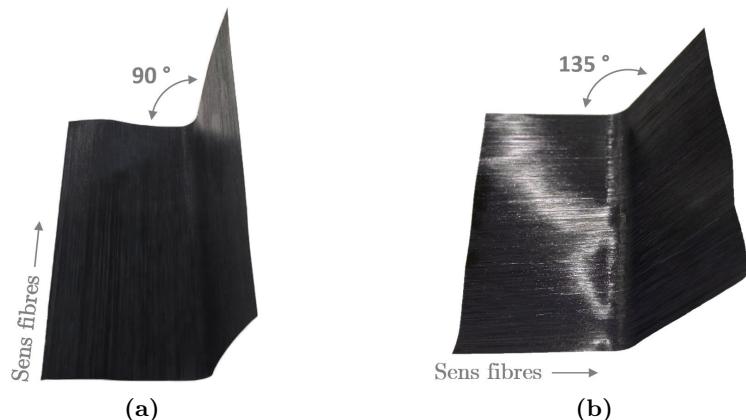


Figure 3.2 – Un pli d'APC-2/AS4 déformé à 155°C suivant les directions (a) 90° et (b) 0°

Après thermoformage, le pli orienté à 90° conserve la forme donnée par la géométrie du moule (figure 3.2a), ce qui n'est pas le cas pour un pli orienté à 0° pour lequel un fort retour élastique est observé (figure 3.2b). Pour ce dernier, la surface de son rayon de courbure intérieur présente une multitude de micro-flambements de fibres, observée figure 3.3 par microscopie optique. Lors de la mise en œuvre de cornières carbone/PEEK par un procédé de thermo-estampage conventionnel, Schug a relevé un flambement de fibres similaire sur les plis unidirectionnels orientés à 0°, et malgré les différents jeux de paramètres procédés évalués lors de son étude, ce défaut est présent sur l'ensemble des pièces réalisées [Schug+2016].



Figure 3.3 – Micrographie du rayon intérieur d'un pli thermoformé suivant la direction 0°

La deuxième série d'essais a consisté à mettre en forme un laminé composé de 4 plis de même orientation en rajoutant une étape au protocole précédent. Cette étape est un palier isotherme de 2h à 200°C à la suite du maintien isotherme à 155°C : il a pour objectif d'amorcer une cohésion entre les couches. Pour un empilement orienté à 90°, le laminé formé ne présente pas de retour élastique et une adhésion entre les plis a été générée (figure 3.4a). Cette liaison est suffisante pour une manipulation de la préforme.

La même adhésion semble être présente dans le cas d'une orientation des plis à 0 °, cependant d'importantes contraintes internes demeurent au sein du laminé qui lors du démoulage vont entraîner la rupture de ces liaisons inter-plis. Le laminé résultant est constitué d'un ensemble de plis non liés présentant un fort retour élastique (figure 3.4b). Si l'adhésion pouvait résister à ces contraintes, le retour élastique du laminé serait fortement limité. L'augmentation de la température du palier final de 200°C à 250°C n'a pas permis d'atteindre une adhésion suffisante. Suite à ces premiers résultats, l'optimisation des propriétés d'adhésion n'a pas été approfondie dans cette partie mise au point du procédé.

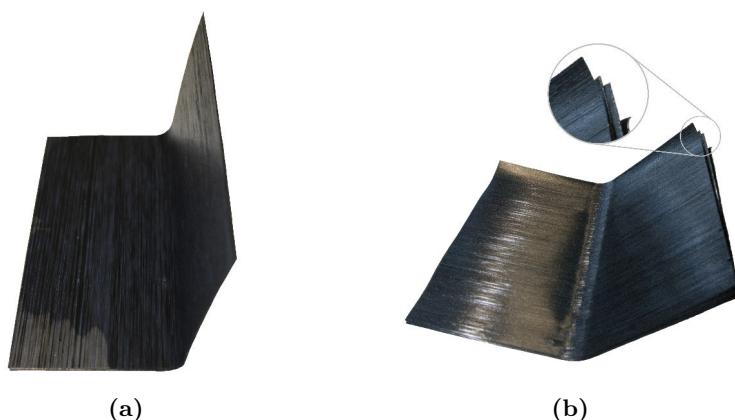


Figure 3.4 – 4 plis d'APC-2/AS4 déformés à 155°C suivant les directions (a) 90° et (b) 0° puis recuit sous pression 2h à 200°C

Le fort retour élastique observé lors du thermoformage complexifie la réalisation de la préforme. La voie envisagée pour pallier ce phénomène est d'optimiser l'angle de pliage initial afin d'obtenir l'angle final recherché après retour élastique.

La mise en application d'une telle approche sur un procédé de thermoformage demande un fort investissement. En effet, afin de définir par une approche expérimentale l'angle du moule de formage optimal, un nombre conséquent de moules permettant des angles de pliage variables devront être réalisés. Cette investigation devra être réitérée pour toute modification géométrique de l'angle de la cornière et du rayon de pliage. Dans notre contexte de pré-étude, une flexibilité des paramètres procédé est essentielle, le thermoformage ne répondant pas à ce critère, un procédé de formage spécifique a été développé et investigué.

3.2.2 Présentation du procédé de mise en forme proposé : le thermo-pliage

De nombreux procédés développés pour la mise en œuvre de composites thermoplastiques s'inspirent de méthodes appliquées à la mise en forme des métaux. L'une des transpositions les plus directes est l'emboutissage de tôles au thermo-estampage de plaques composites. Dans le domaine des métaux, le formage par emboutissage est privilégié pour la réalisation de pièces de formes complexes non développables. Les géométries développables, telles que les cornières, pourront quant à elles être obtenues suite à des opérations plus simples que sont le pliage, le roulage ou le profilage à froid [Col2013]. L'un des atouts du procédé de pliage, vis à vis de l'emboutissage, est la possibilité de concevoir un outillage présentant une forte modularité. Par ce biais un certain nombre de paramètres liés à la géométrie de la pièce à réaliser pourront être ajustables et notamment l'angle de déformation.

Une plieuse spécifique à la mise en forme de plis composites thermoplastiques a été conçue (figure 3.5) ; elle offre la possibilité d'ajuster l'angle de déformation, d'adapter le rayon de pliage et de pouvoir plier une large gamme d'épaisseurs. L'outillage est dédié à une utilisation en étuve pour permettre l'application d'une température contrôlée et homogène au laminé, le pliage étant piloté depuis l'extérieur par un actionneur manuel.

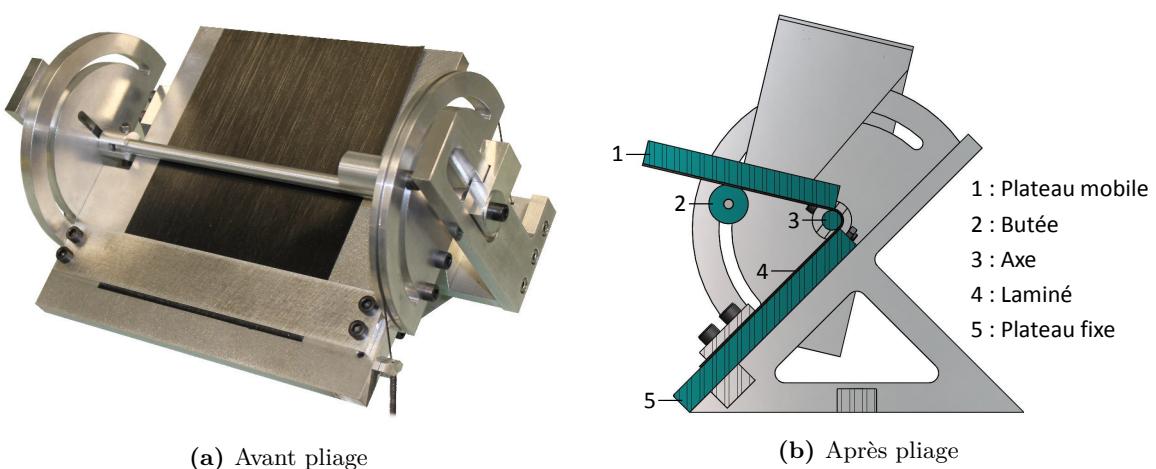


Figure 3.5 – Dispositif de thermo-plieuse pour composites

Suite à son placement dans l'outillage et à la fermeture de l'étuve, le laminé est amené à la température de 155°C. Un fois cette température atteinte, le plateau mobile de la plieuse est amené jusqu'à la butée réglée en fonction de l'angle de pliage souhaité (figure 3.5b). Tout en maintenant la position, un maintien isotherme de 10 minutes est appliqué, puis l'étuve est refroidie tout en maintenant le plateau dans sa position. Le laminé est retiré de l'outillage de pliage à une température inférieure à la T_g de sa matrice.

Les plis thermo-pliés présentent le même comportement que les plis thermoformés avec notamment un fort retour élastique pour une orientation des fibres à 0°. Le dispositif mis en place a permis d'étudier l'influence du rayon de l'axe de pliage sur le pliage d'un monopli orienté à 0° dont la matrice est initialement amorphe.

Le retour élastique est fortement impacté par le rayon de pliage comme le montre la figure 3.6a, un petit rayon permettra une réduction significative du retour élastique. Suite à cette étude, l'angle de pliage à appliquer pour permettre l'obtention d'un angle final de 90° après pliage a été recherché pour les différents rayons. L'angle de pliage nécessaire semble croître de façon importante avec le rayon (figure 3.6b), de 130° pour un rayon de 5 mm il passe à 155° pour un rayon de 8 mm. Ce comportement laisse entrevoir une limite au procédé s'il se confirmait qu'un angle droit ne pourrait pas être obtenu pour des cornières présentant un rayon trop élevé.

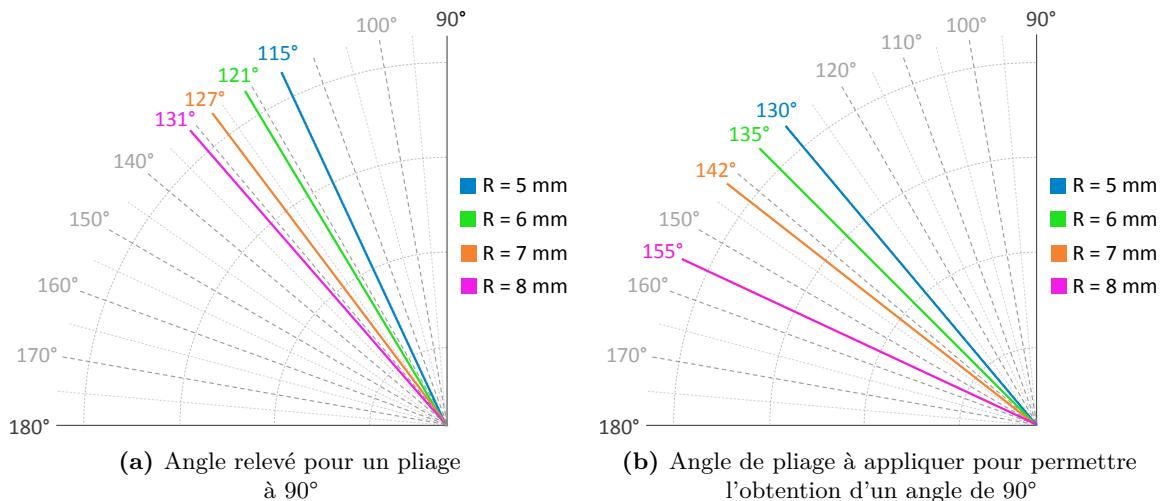


Figure 3.6 – Étude du retour élastique en fonction du rayon de l'axe de pliage pour un pli orienté à 0°

Le cas de figure du thermo-pliage d'une préforme présentant plusieurs plis de différentes orientations a lui aussi été étudié. L'empilement du laminé de cette étude est un stratifié à 8 plis présentant une alternance de plis à 0° et 90° ($[0, 90]_4$). Une fois le laminé thermo-plié, les plis orientés à 0° semblent connaître une variation au niveau de leur angle, évaluée à $\pm 5^\circ$, selon leur position dans l'empilement, un pli loin du rayon présente un retour élastique plus prononcé (figure 3.7). Pour les plis orientés à 90°, leur très faible rigidité fait qu'ils se conforment aux plis voisins orientés à 0°. En définissant l'angle de la préforme comme étant celui de la fibre neutre, un comportement au retour élastique semblable a été relevé entre ce laminé et celui d'un seul pli orienté à 0°. Suite à cette observation, les angles de déformation

optimisés pour un pli orienté à 0° , définis figure 3.6b, sont supposés valides quel que soit l'empilement du laminé préformé dans le cadre de notre étude.



Figure 3.7 – Préforme obtenue suite au pliage à 90° et pour un axe de rayon 5 mm d'un laminé de 8 plis $[0, 90]_4$

3.2.3 Description des mécanismes de déformation

Pour les procédés conventionnels de thermoformage, les mécanismes de déformation correspondent à une réorganisation des constituants que sont les fibres et la matrice (partie 1.4.2.2). Lors du refroidissement, la matrice se solidifie permettant de conserver la réorganisation générée après démoulage. Dans nos conditions de formage, la percolation de résine aux interfaces n'a pas lieu ce qui implique que seuls les mécanismes à l'échelle du pli conditionneront la géométrie de la préforme.

Dans l'état fondu, les principaux mécanismes à l'échelle du pli sont la percolation de résine et le cisaillement intrapli, cependant dans l'état caoutchoutique ils semblent différer. La forte viscosité de la matrice empêche sa percolation et induit un comportement mécanique viscoplastique de celle-ci, ce comportement sera détaillé dans la partie 4.3. Les mécanismes en action au sein du pli semblent être alors un cisaillement intra-pli associé à une plastification de la matrice.

Le pliage d'un pli suivant la direction 90° sollicite seulement la matrice sous l'action d'un cisaillement intra-pli transverse (figure 1.25) : une plastification de celle-ci semble alors s'opérer comme en témoigne la préforme obtenue. Dans le cas d'une orientation du pli à 0° , le mode de cisaillement transverse est remplacé par un mode de cisaillement axial (figure 1.25) et l'ensemble des constituants est alors sollicité. Pour la circonstance, du micro-flambement de fibres est observé sur toute la surface du rayon intérieur.

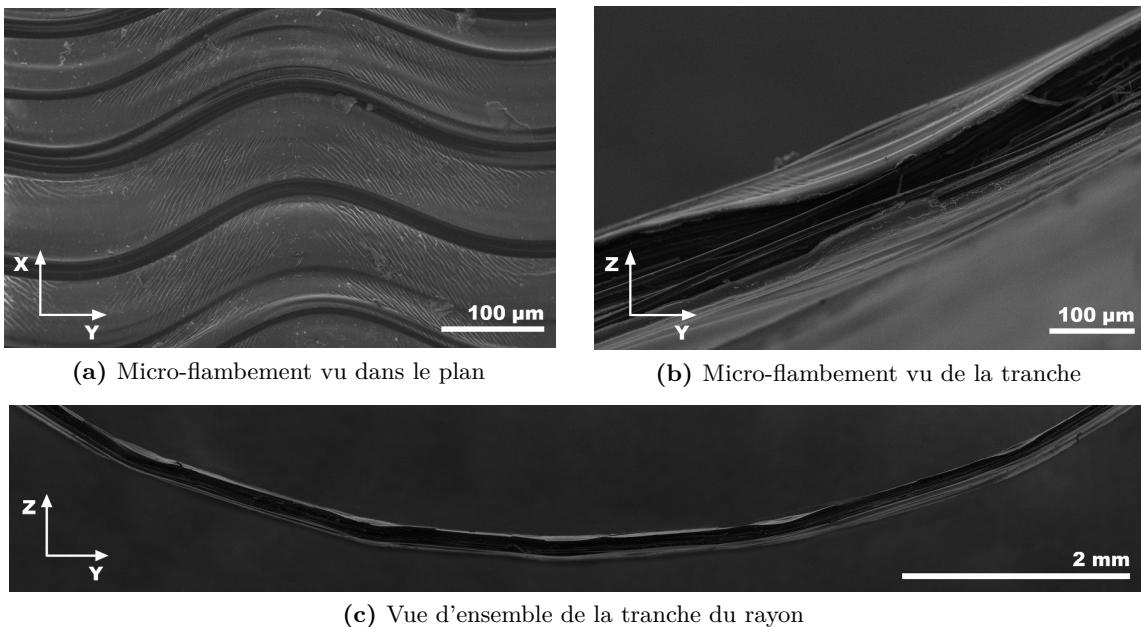


Figure 3.8 – Microographies d'un pli thermo-plié à 90° suivant la direction 0° et pour un rayon de 7 mm

Dans un cas idéal, le pli est conformé par le glissement des fibres les unes sur les autres. Cependant dans notre cas, le glissement des fibres est entravé par la forte viscosité de la matrice et induit l'application d'un effort de compression sur les fibres intérieures au rayon. Un effort trop important conduit au flambement des fibres ; la déformation résultante de ce mécanisme est observée à la fois dans le plan (figure 3.8a) et, à un niveau moindre, dans l'épaisseur (figure 3.8b). La matrice polymère présente des plissements superficiels à proximité des fibres flambées (figure 3.8a) : ce comportement laisse supposer que la matrice se plastifie sous une déformation brutale induite par le flambement.

Suite à ces observations, une tentative de schématisation du micro-flambement est présentée figure 3.9. La déformation générée par la mise en forme est répartie sur l'ensemble de la zone avant le flambement (figure 3.9a). Après son apparition, la déformation est alors reprise, pour sa majorité, au niveau de la zone de la localisation du micro-flambement (figure 3.9b), cela implique également une compaction locale. La courbure montrée figure 3.8c semble être exclusivement le produit des zones micro-flambées, les autres zones semblent avoir restitué l'essentiel de leur déformation à la suite du démoulage.

Le fait d'être en présence d'une matrice cristallisée permet d'améliorer les conditions de stabilité des fibres ; ainsi aucun micro-flambement n'a été observé à la suite d'un pliage d'un pli unidirectionnel orienté à 0° effectué à la même température de 155°C, toutefois le retour élastique de la préforme est alors total.

Pour mieux comprendre les mécanismes en action durant cette étape de mise en forme, une approche par modélisation numérique est proposée au chapitre 4.

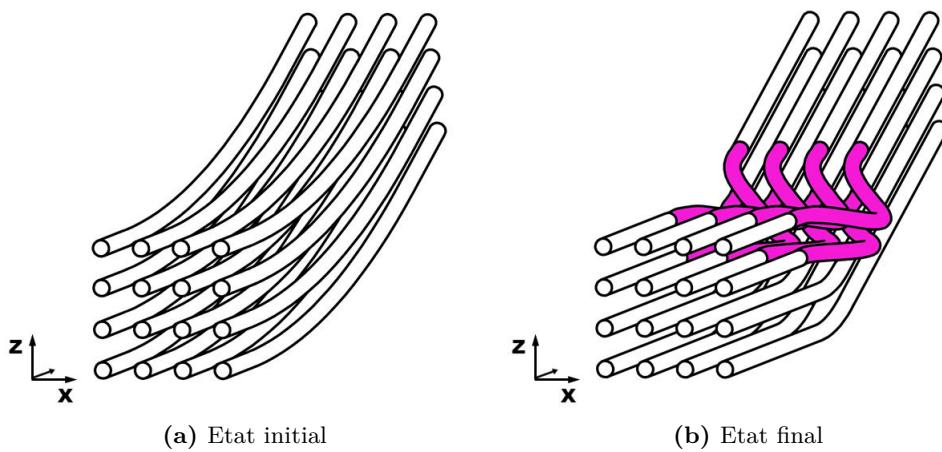


Figure 3.9 – Schématisation du micro-flambement

Pour le procédé de thermo-pliage, le micro-flambement joue un rôle ambivalent puisqu'il est par définition un défaut mais permet par ailleurs de conserver une grande partie de la déformation permanente ; son impact sur les propriétés d'une pièce finie sera étudié dans la suite.

3.3 Validation du procédé par réalisation d'éprouvettes technologiques

3.3.1 Description des deux méthodes de mise en œuvre

3.3.1.1 Géométrie et empilement des éprouvettes composites

Les cornières réalisées ont une surface développée de $150 \times 150 \text{ mm}^2$. L'empilement a été choisi comme orthotrope et symétrique : $[(0/90)_3/0/\overline{90}]_s$. L'épaisseur résultante de cet empilement de 15 plis conduit à une épaisseur théorique de 2,03 mm, le composite mis en œuvre entre dans la catégorie des stratifiés minces compatible d'une gamme admissible pour le procédé de thermo-estampage réduisant ainsi le risque de générer des défauts lors de la mise en forme.

Pour les deux procédés, quatre cornières ont été réalisées, chacune présente un rayon intérieur différent. Comme nous le verrons par la suite, la mise en œuvre par les deux procédés investigués nécessite l'utilisation d'un moule aux dimensions des cornières souhaitées. Pour limiter le nombre d'outillages nécessaires, un moule a été conçu dont les rayons sont modulables. Le moule ainsi que les quatre couples de rayons sont présentés figure 3.10.

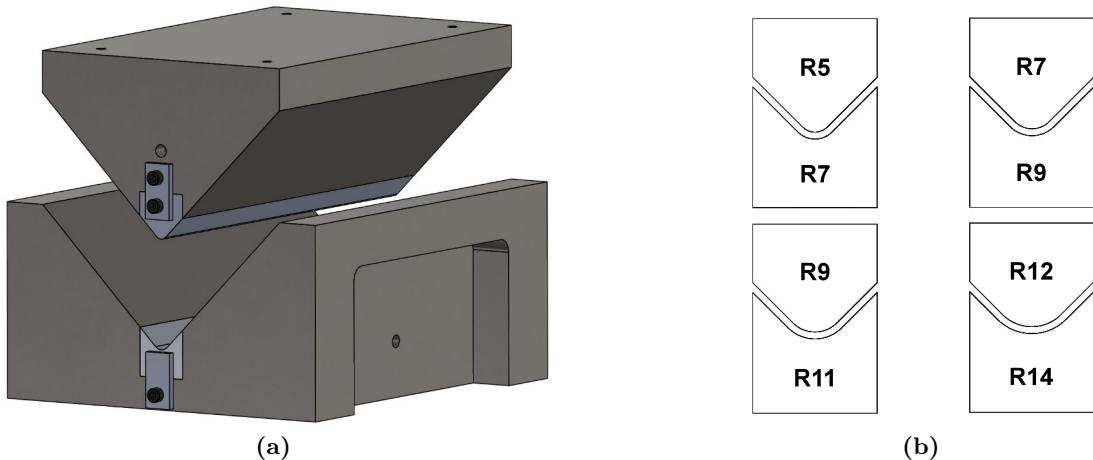
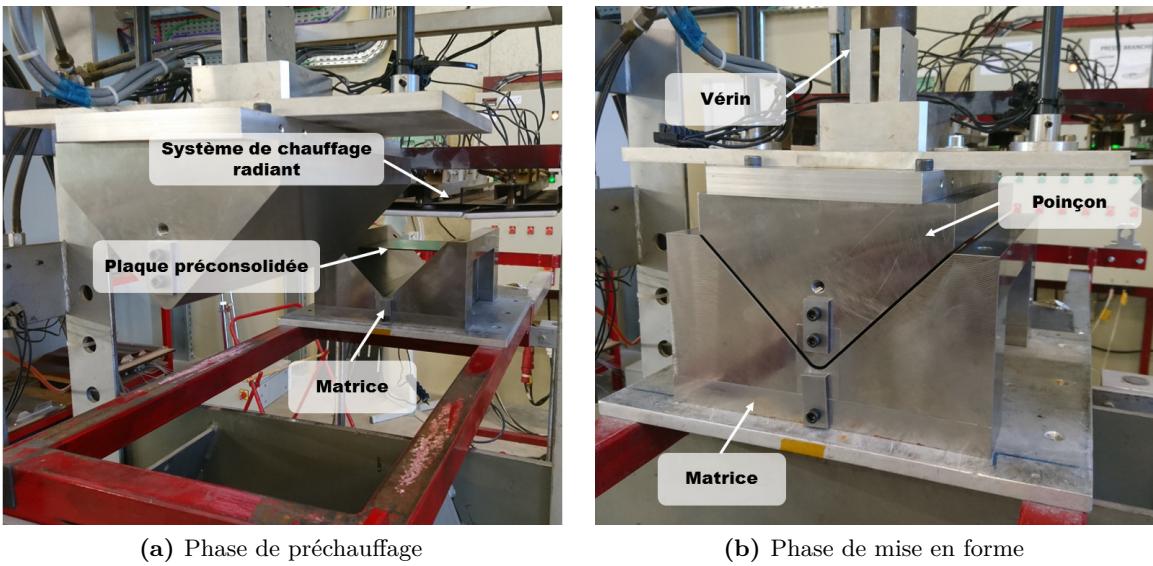


Figure 3.10 – (a) Le moule et **(b)** les quatre couples de rayon associés (exprimés en mm)

3.3.1.2 Mise en œuvre par thermo-estampage

Les pièces composites réalisées par thermoformage comprennent deux grandes étapes dans leur mise en œuvre : la consolidation et la mise en forme. Pour l'ensemble des procédés conventionnels, l'étape de consolidation est réalisée en premier. Même si cette étape est préalable à la mise en forme qui nécessite une nouvelle fusion de la matrice, elle conditionne le niveau de consolidation final [Slange+2016 ; Trudelboucher+2006]. Les plaques de composite ont été consolidées entre les deux plateaux d'une presse chauffante maintenue à 400°C pour une durée de 10 minutes et sous une pression de 7 bars.

Le thermo-estampage des plaques a été réalisé grâce à une machine développée par l'entreprise Hacoma. La particularité de cet équipement est d'amener les différents dispositifs, que sont le système de chauffage et l'ensemble poinçon/vérin au niveau du laminé. De cette manière, le positionnement du laminé au niveau du moule est maîtrisé et l'utilisation d'un cadre serre flancs peut être évitée. La plaque pré-consolidée, initialement placée sur la matrice du moule décrit partie 3.3.1.1, est préchauffée à 385°C par un système de chauffage radiant (figure 3.11a). Lorsque la condition de température est atteinte, la partie supérieure de l'outillage est translatée ainsi le système de chauffage se décale pour laisser l'ensemble poinçon/vérin se positionner au-dessus de la matrice ; la durée de cette étape de transfert est comprise entre 3 et 5 secondes. Par l'action d'un vérin, le moule se referme à une vitesse de 200 mm.s⁻¹ et applique une pression de 7 bars sur le laminé (figure 3.11b). Le moule n'étant pas mis en température, le refroidissement du composite est rapide et ne peut pas être contrôlé.



(a) Phase de préchauffage

(b) Phase de mise en forme

Figure 3.11 – Mise en forme par thermo-estampage

3.3.1.3 Mise en oeuvre par thermo-pliage

Les deux grandes étapes, que sont la consolidation et la mise en forme, sont effectuées ici dans l'ordre inverse au procédé de thermo-estampage. Dans un premier temps un laminé non-consolidé est préformé dans l'état caoutchoutique par la méthode décrite partie 3.2.2. La variation d'épaisseur des préformes minces semble avoir peu d'incidence sur le phénomène du retour élastique. Suivant les différents rayons de l'outillage, l'angle de pliage à appliquer pour garantir un angle droit reste le même que pour le pliage d'un seul pli orienté à 0°. Suite au retour élastique, les rayons de pliage des préformes sont toutefois différents des rayons de pliage objectifs. Le tableau 3.1 reporte, en fonction des différents rayons outillages utilisés, les rayons de pliage des préformes obtenus, les mesures étant prises suivant la fibre neutre.

Rayon des axes de pliages outillage (mm)	Angle de pliage appliqué (°)	Rayon de pliage préforme (mm)
5	130	7,2
6	135	9
7	142	11
8	155	13,8

Tableau 3.1 – Variation relevée entre le rayon de courbure outillage et le rayon de courbure de la préforme pris suivant la fibre neutre

Une fois la préforme obtenue, l'ensemble des plis doit être lié. Pour ce faire une consolidation à l'état fondu est nécessaire ; dans nos travaux celle-ci est réalisée sous vide. L'application d'une telle consolidation sur un laminé unidirectionnel et pour une géométrie en L a été largement étudiée dans la littérature pour les composites à matrice thermodurcissable [Hubert+2001 ; Li+2009 ; Naji+1999 ; Xin+2011].

La principale problématique qui ressort de ces études est la difficulté d'obtenir une bonne compaction dans la partie rayon, l'utilisation d'un moule femelle (type matrice) entraînerait une sur-épaisseur tandis qu'à l'inverse l'utilisation d'un moule mâle (type poinçon) entraînerait

un amincissement. Le ratio, au niveau du rayon, entre S_o la surface en contact avec l'outil et S_p la surface exposée à la pression est à l'origine de ces comportements distincts. Dans le cas d'un moule femelle, S_o est supérieure à S_p et a pour effet de diminuer la pression de compaction dans la zone de courbure et de favoriser la migration de résine dans cette zone moins compactée. A l'inverse, S_o est inférieure à S_p dans le cas d'un moule mâle, la pression de compaction est donc plus élevée dans la zone du rayon que dans les parties planes et la résine est essorée hors du rayon.

La consolidation suivant ces deux configurations a été réalisée sur l'empilement de mono-plis à base thermoplastique. Les deux cas montrent une sur-épaisseur au niveau du rayon de courbure toutefois bien moins marquée pour un moulage sur un support convexe (moule mâle). Pour cette dernière configuration, l'appauvrissement de résine au niveau du rayon n'est pas présent comme cela peut être observé pour les matrices thermodurcissables. Cependant pour les deux types de matrices un défaut analogue apparaît : un foisonnement de plis [Hubert+2001]. Son origine est liée au plissement des consommables de mise en œuvre, lui-même induit par une sur-longueur à absorber.

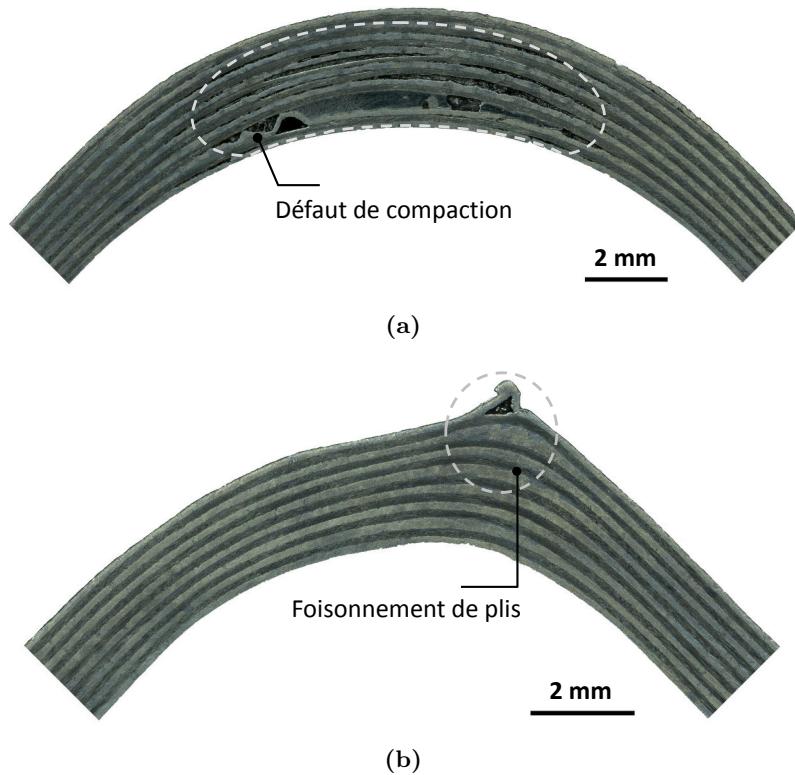


Figure 3.12 – Défauts observés suite à la consolidation des préformes thermo-pliées sur (a) un moule mâle (concave) et (b) un moule femelle (convexe)

Pour pallier ce défaut et favoriser une épaisseur uniforme, Fernlund préconise l'utilisation d'une contre-forme de moulage. Sa constitution a fait l'objet d'une étude et le matériau amenant les résultats les plus satisfaisants est un composite mince [Fernlund+2002]. L'application d'un tel matériau pour notre contre-forme semble difficilement envisageable du fait des hautes températures de mise en œuvre. Par sa rigidité proche, une tôle d'aluminium apparaît comme

un substitut acceptable. Les rayons intérieurs des différentes contre-formes réalisées respectent les rayons extérieurs des couples définis figure 3.10b.

En vue d'être consolidée sous vide, la préforme est positionnée sur la partie poinçon du moule décrit partie 3.3.1.1, la figure 3.13a spécifie les différents éléments utilisés ainsi que leur disposition. Entre la bâche à vide et la contre-forme, un tissu drainant est inséré pour répartir le vide de manière homogène sur la pièce. L'ensemble du dispositif est placé en étuve et porté à un isotherme de 400°C pour une durée de 10 minutes. L'inertie de l'étuve étant relativement importante le composite est exposé à une température supérieure à 380°C pendant 1h (figure 3.13b). Les vitesses de montée et de descente sont comprises entre 2 et 3 degrés pas minute. La mise sous vide, à -0,6 bars, est effectuée dès l'application du cycle de température. La différence existante entre les rayons des préformes (tableau 3.1) et les rayons outils (figure 3.10b) s'annihile lors de la mise sous vide grâce à l'élasticité des plis et leur réorganisation.

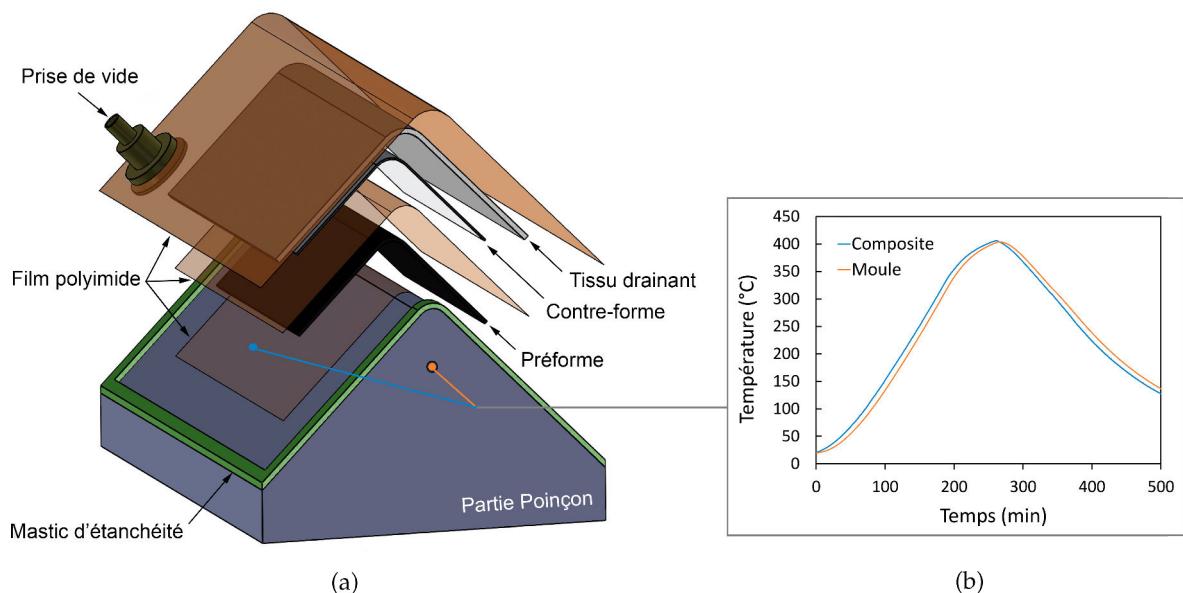


Figure 3.13 – Présentation du moulage sous vide mis en place avec (a) la disposition des éléments utilisés et (b) le cycle de température vu par le composite et l'outillage

3.3.2 Caractérisation des éprouvettes technologiques

3.3.2.1 Contrôle dimensionnel

Cinq relevés d'épaisseur ont été effectués au niveau du rayon et des bras (parties planes des cornières). Une moyenne a été calculée à partir de l'ensemble de ces valeurs pour définir respectivement l'épaisseur de la zone de courbure et des zones planes de chaque cornière (figures 3.14).

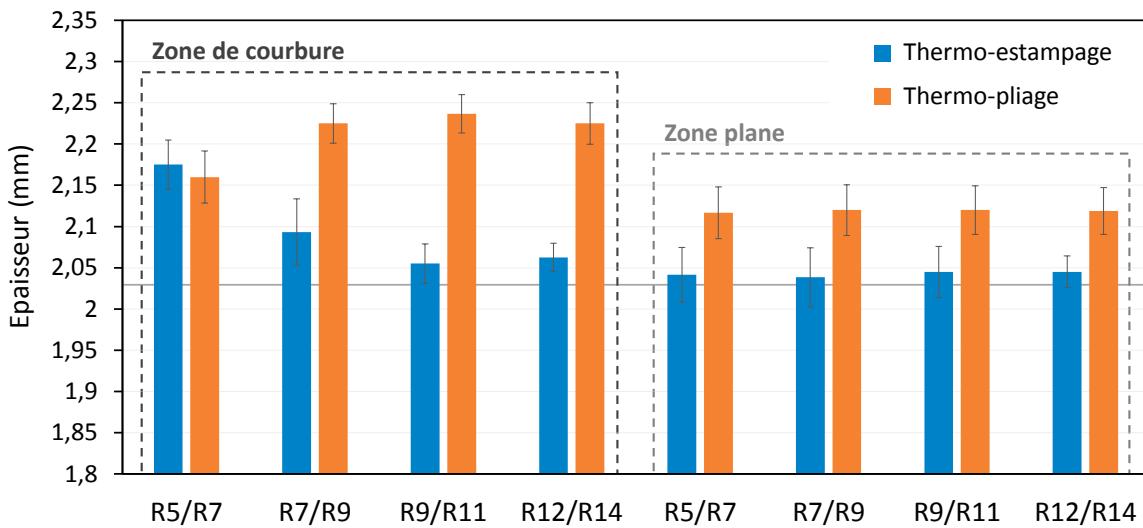


Figure 3.14 – Épaisseurs relevées sur les cornières au niveau du rayon et des bras

Comme attendu pour ces épaisseurs de plaques faibles, les cornières élaborées par le procédé de thermo-estampage présentent une bonne consolidation avec des épaisseurs, dans la zone de courbure et dans les zones planes, sensiblement équivalentes à l'épaisseur théorique issue des données fournisseur (figure 3.14) ; de plus les observations par micrographie indiquent une proportion extrêmement faible de porosités (figure 3.15b). Toutefois, les petits rayons ont une compaction limitée au niveau de leur zone de courbure, pour ces cas, des microporosités intra-pli sont observées (figure 3.15a).

La pression moins élevée appliquée lors de la consolidation des plis thermo-pliés conduit à une épaisseur plus élevée. Dans les zones planes, une différence aux alentours de 70 µm est relevée entre les deux procédés, toutefois, dans ces zones, la microstructure des deux types d'échantillons semble similaire avec une très faible proportion de porosités (figure 3.15d). Une sur-épaisseur plus marquée est relevée au niveau du rayon des cornières thermo-pliées, plusieurs raisons peuvent expliquer cette observation. D'une part, la présence de microporosités intra-pli (figure 3.15c) rajoute des éléments dans l'épaisseur, on note une densité plus élevée de ces porosités dans les plis orientés à 90°. D'autre part, chaque pli orienté à 0° comprend initialement des micro-flambements dans son rayon, ce défaut accentue localement la densité de matière, ainsi la superposition de ces zones pourrait être une cause de la sur-épaisseur.

Pour les différentes cornières thermo-pliées, les porosités au niveau du rayon semblent exclusivement présentes à l'intérieur des plis ce qui atteste d'une cohésion inter-plis satisfaisante. La configuration R9/R11 fait exception, où des microporosités entre les plis sont relevées et pour laquelle la géométrie de la contre-forme de consolidation est mise en cause. En effet les contre-formes en aluminium ont été réalisées par la thermo-plieuse développée, dans cette étude, pour le composite : l'utilisation d'un outillage dédié permettrait un meilleur respect des spécifications dimensionnelles et une amélioration de la consolidation au niveau du rayon pourrait ainsi être obtenue.

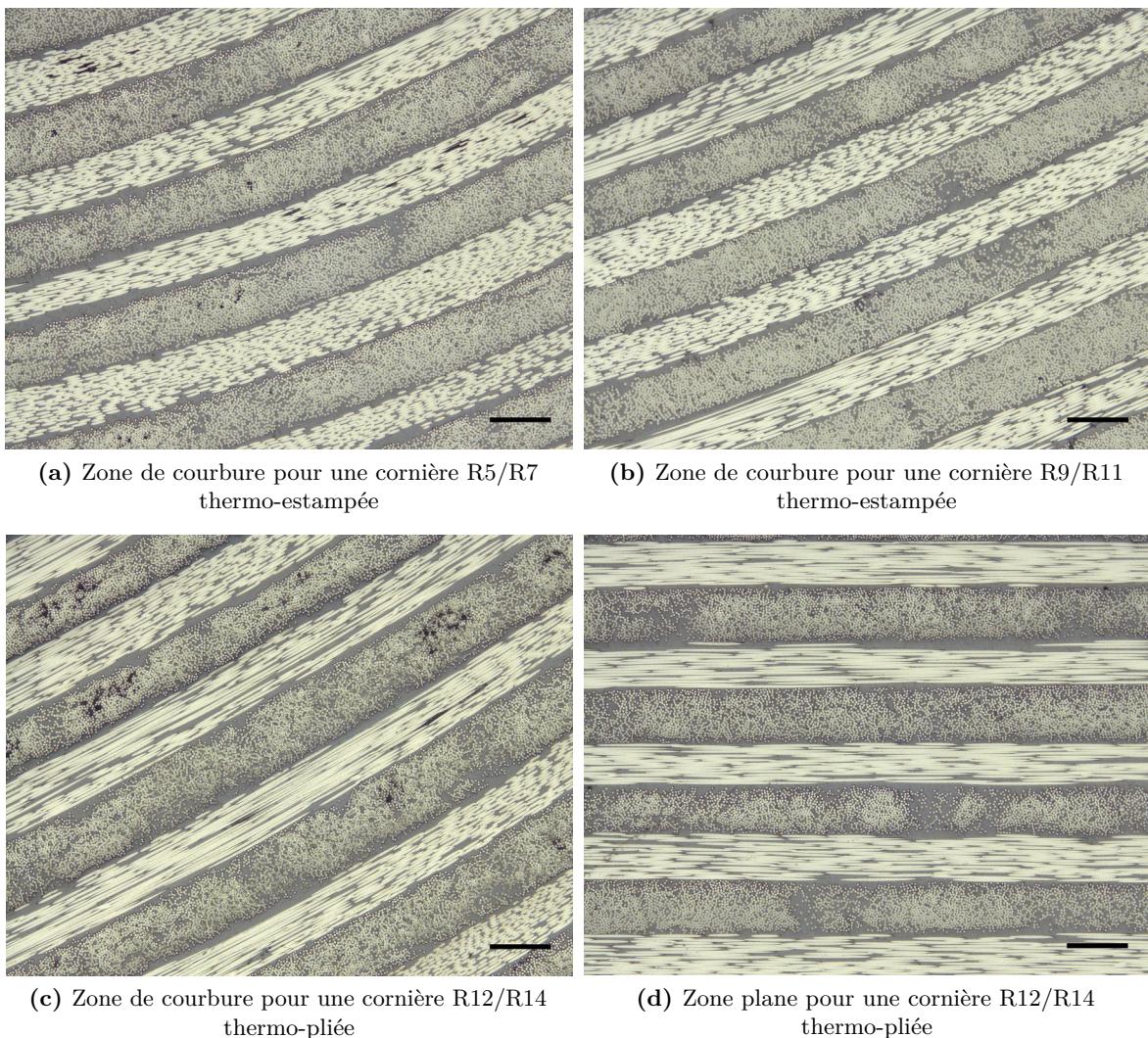


Figure 3.15 – Micrographies dans l'épaisseur (échelle barre = 200 µm)

Le refroidissement des pièces, de leur température de mise en œuvre à l'ambiance, peut entraîner l'apparition de contraintes résiduelles. Ces contraintes résultent d'une contraction thermique due à deux phénomènes : à des coefficients de dilatation thermique différents suivant le plan et l'épaisseur du composite, ainsi qu'au retrait physique induit par la cristallisation [Salomi+2008]. Des distorsions de formes indésirables peuvent alors être observées sur la pièce démoulée, avec notamment, pour une géométrie de type "L", une diminution de l'angle au regard de l'angle appliqué par le moule.

Tandis que les cornières thermo-pliées présentent une fermeture d'angle (dénommé « spring-in ») de l'ordre de 4°, les cornières thermo-estampées présentent quant à elles une ouverture d'angle de l'ordre de 1°. Lors du thermo-estampage, le refroidissement rapide, amené dans notre cas par l'utilisation d'un moule froid, limite le phénomène de fermeture d'angle comme le montre de nombreux auteurs [Engel+2013 ; Han+2011]. En contre-partie, un refroidissement trop rapide du laminé multicouche peut engendrer une augmentation de la viscosité de la matrice avant la fin de la mise en forme, le mécanisme de glissement inter-pli sera alors entravé. D'après Engel, la limitation du glissement inter-pli conduit à l'apparition d'un retour élastique de la pièce thermoformée [Engel+2013], ce qui corrobore nos observations.

3.3.2.2 Analyse du désalignement de fibres

L'ensemble des cornières réalisées ne présente pas de défauts à l'échelle du laminé tel que du délamage ou du plissement (flambement de plis hors plan). Cependant les deux procédés entraînent l'apparition d'un défaut commun à l'échelle de la microstructure : un phénomène de désalignement de fibres dans le plan. Ce défaut est essentiellement observé au niveau du rayon au sein de plis orientés à 0° . La méthode établie par Yurgartis est habituellement utilisée pour quantifier le désalignement [Yurgartis1987]. A partir d'observations micrographiques dans la tranche, Yurgartis [Yurgartis1987] remonte à w l'orientation d'une fibre par la relation 3.3.1, en connaissant d le diamètre de la fibre et l l'axe principal de la section de la fibre dans le plan d'observation correspondant à une ellipse.

$$\sin(w) = \frac{d}{l} \quad (3.3.1)$$

La détection des ellipses est favorisée par une variation d'angle entre l'orientation des plis étudiés et l'angle de découpe, ainsi que par un bon niveau de polissage de la surface d'analyse. En se basant sur cette méthode, une procédure a été mise en place pour cartographier le désalignement sur la totalité de la zone de courbure.

Les échantillons sont découpés avec un écart de 2° par rapport au pli orienté à 0° puis polis. Le plan de coupe du rayon est obtenu par l'association d'un nombre conséquent de microographies capturées au grossissement $\times 400$ (figure 3.16a). Par la suite, la photographie obtenue est traitée par une méthode d'analyse d'image numérique développée sous Python et utilisant les fonctions proposées par la bibliothèque OpenCV (Open Computer Vision). Trois grandes étapes composent le programme d'analyse. En premier lieu, on réalise une segmentation des plis orientés à 0° pour pouvoir travailler par la suite indépendamment sur chacun d'eux (figure 3.16b). La seconde étape consiste à identifier les ellipses et à les classer selon leur taille (figure 3.16c).

L'identification de forme est rendue difficile lorsque les fibres sont en contact. Pour pallier ce manque d'information, des zones ont été définies permettant de regrouper les ellipses de même taille. La distance entre chaque ellipse identifiée et ses proches voisines a été mesurée. Si cette distance est inférieure ou égale à l'épaisseur du pli, on considère que ces ellipses appartiennent au même groupe. Ainsi définies, ces zones permettent d'englober une grande partie des ellipses de même taille non identifiées individuellement. Lors de la dernière étape, un contour est attribué à chaque zone puis rempli suivant la couleur attribuée au niveau de désalignement (figure 3.16d). Une superposition des zones peut survenir, dans ce cas la zone qui présente une densité d'ellipse supérieure aux autres groupes sera placée au premier plan.

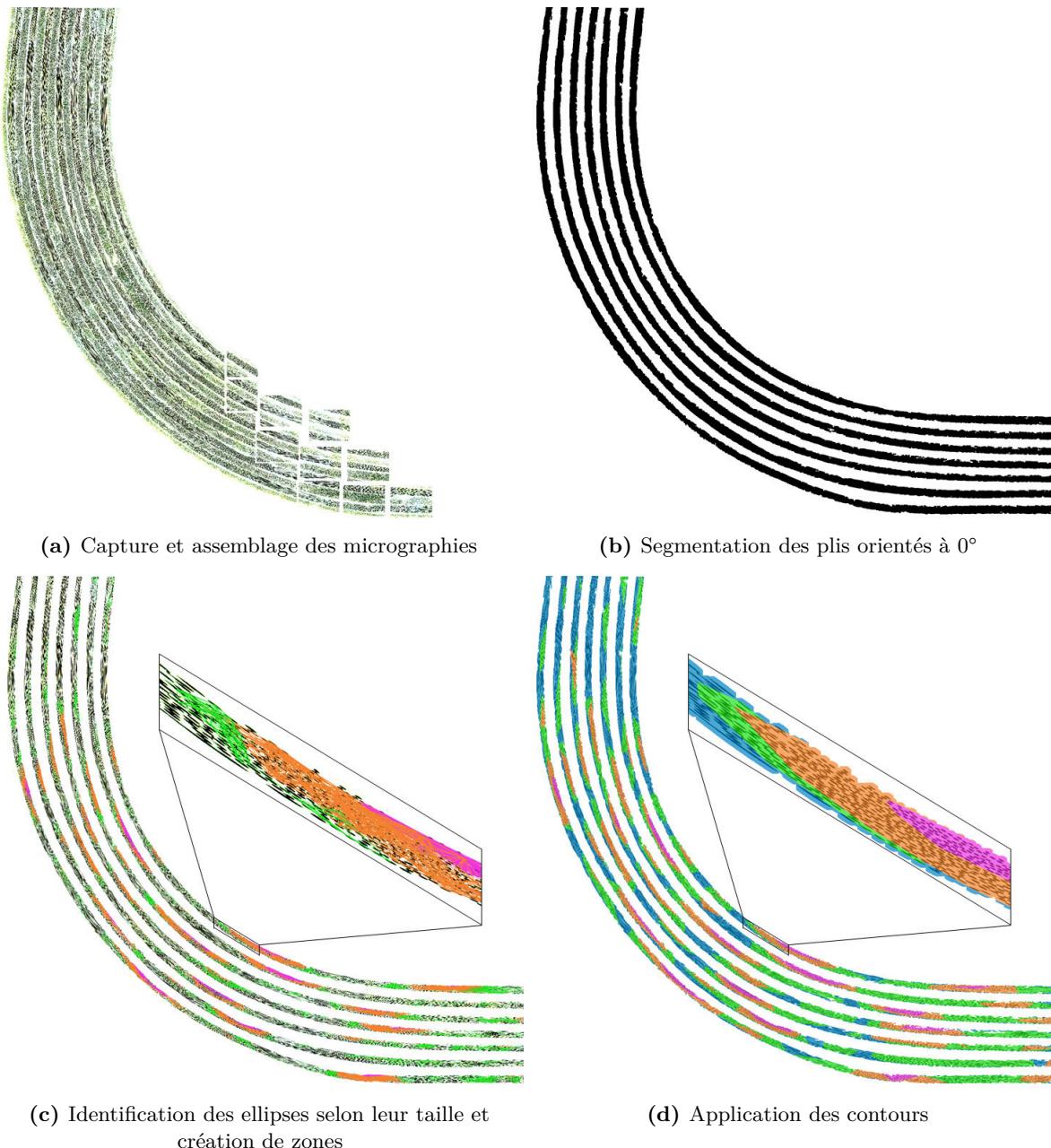


Figure 3.16 – Opération appliquée pour obtenir une cartographie du désalignement sur l’ensemble du rayon

Une méthode pour cartographier le désalignement avait déjà été proposée par Lightfoot [Lightfoot2013], elle consiste à fractionner l'image assemblée puis à établir une moyenne du niveau de désalignement sur chaque portion. Malgré le peu d'information fournie sur la méthode, il est possible de supposer que sa précision est conditionnée par la taille des fractions, par conséquent la distinction de niveau de désalignement dans l'épaisseur d'un pli semble limitée.

Un préimprégné unidirectionnel APC-2/AS4 présente initialement du désalignement, celui-ci est cependant inférieur à $\pm 2^\circ$ pour 97% des fibres [Yurgartis1988]. L'échelle graduée qualifiant le niveau de désalignement pour notre étude a été définie en conséquence. La figure 3.17

présente l'application de la méthode proposée sur une cornière thermo-pliée. Deux types de désalignement peuvent être observés sur les cornières analysées : global et local.

Un désalignement global résulte d'une variation d'orientation d'un pli vis-à-vis de l'ensemble due à une mauvaise position initiale ou à une rotation interpli durant la mise en forme. La majorité des désalignements relevés est cependant locale, ces derniers sont induits notamment par un flambement des fibres dans le plan. Pour les zones concernées, une graduation du niveau de désalignement est observée, le niveau le plus élevé apparaissant au centre de ces zones. Un fort niveau de désalignement ne semble pas exister si les niveaux inférieurs ne sont pas présents de part et d'autre, de plus il semble apparaître préférentiellement à l'intérieur de la courbure du pli. Ces dernières remarques s'appliquent pour les deux procédés de l'étude, l'ensemble des cartographies réalisées sont présentées dans l'annexe B.

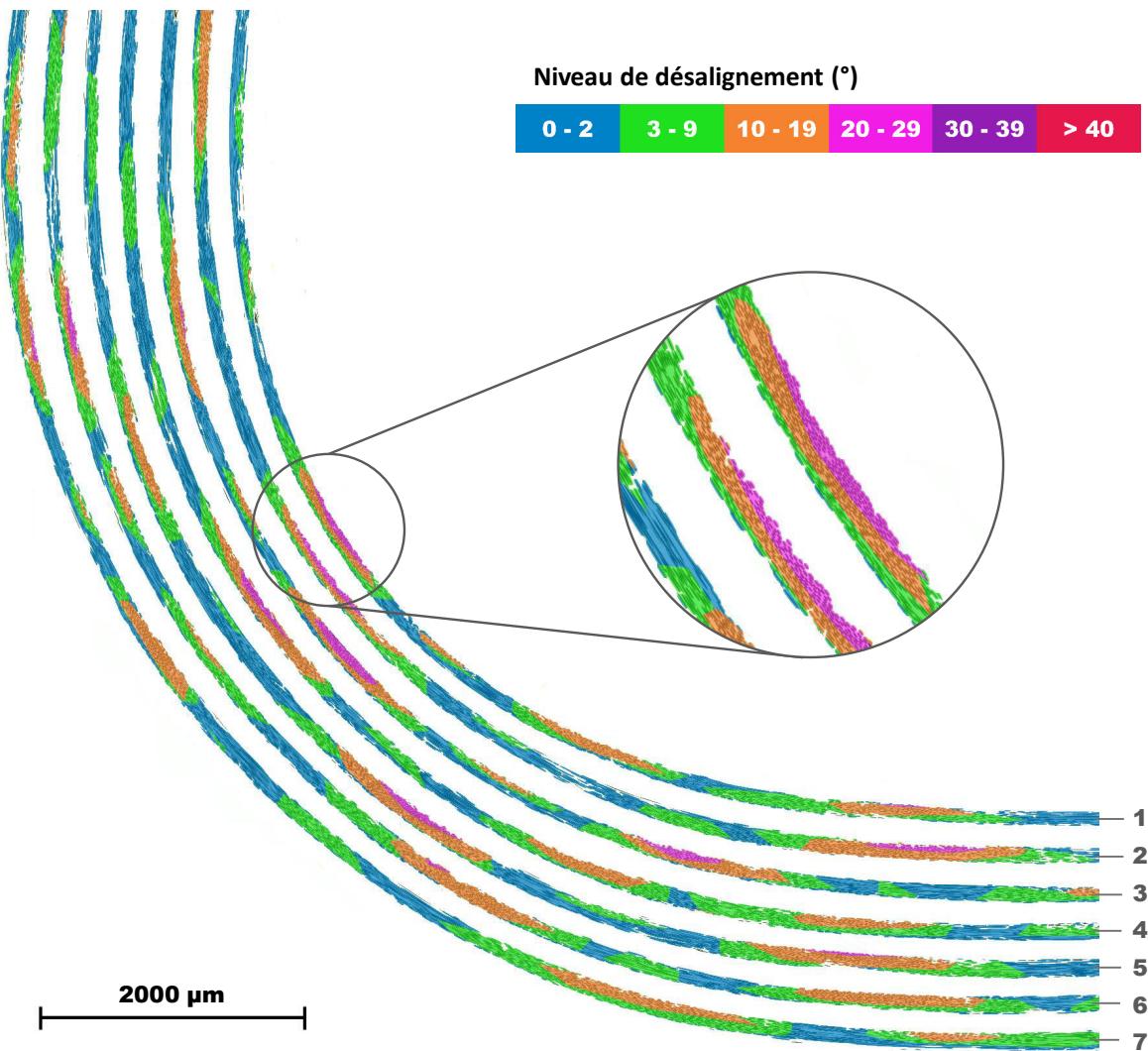


Figure 3.17 – Cartographie du désalignement pour les plis orientés à 0° d'une cornière thermo-pliée R5/R7

Le désalignement introduit dans chaque pli lors du pliage par micro-flambement est conservé sur le composite consolidé. De ce fait, quelque soit la position du pli dans la cornière une distribution du désalignement similaire est observée (tableau 3.2). Lors de la mise en forme par thermo-pliage, chaque pli peut être considéré comme un élément mécanique indépendant

de type poutre, un effort de compression s'applique sur les fibres intérieures du rayon du pli et de traction sur les fibres extérieures. Le micro-flambement est donc un phénomène initié dans les fibres intérieures ce qui explique les niveaux de désalignement plus élevés observés pour ces fibres sur les cartographies (figure 3.17).

Pour le procédé de thermo-estampage, la forte interaction des plis entre eux, notamment par la présence de matrice aux interfaces, entraîne une répartition des efforts plus complexe. Les niveaux et les proportions de désalignement plus élevés pour les plis intérieurs au rayon semblent indiquer que dans le cas du thermo-estampage un effort de compression a été appliqué sur ces derniers lors de la mise en forme (tableau 3.2). La répartition du désalignement de certaines zones micro-flambées présent dans ces plis appuie cette hypothèse en présentant un niveau élevé sur l'ensemble des fibres dans l'épaisseur du pli et non plus uniquement sur les fibres intérieures des plis au niveau des rayons (figure 3.18). Ce comportement semble témoigner d'un glissement inter-pli contraint causé par une viscosité de matrice importante aux interfaces.

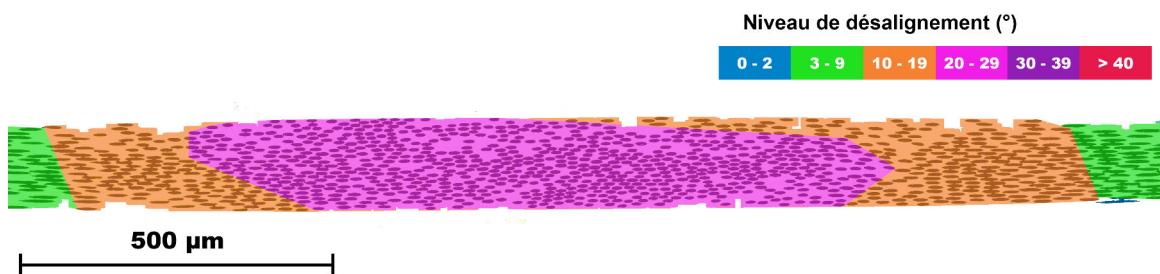


Figure 3.18 – Zone micro-flambée observée sur le pli 2 (figure 3.17) d'une cornière R7/R9

Bien qu'en proportion plus faible vis-à-vis des cornières thermo-pliées, les plis extérieurs aux rayons au sein des cornières thermo-estampées présentent des zones micro-flambées. Tout comme dans l'état caoutchoutique, le glissement intra-pli des fibres semble limité.

Trois voies pourraient être envisagées pour limiter le micro-flambement lors du thermo-estampage : un refroidissement plus doux par un moule mis en température, une pré-tension du laminé et une température de pré-chauffage du laminé plus élevée. Les deux premières voies citées font partie des éléments mis en place lors de l'étude menée par Schug sur le thermo-estampage de cornière carbone/PEEK [Schug+2016]. Toutefois, toutes les cornières réalisées dans son étude présentent du désalignement, concentré sur les plis intérieurs du rayon, orientés à 0°.

Un désalignement entraîne une faiblesse mécanique locale. La tenue mécanique des cornières a donc été évaluée pour définir si la présence de ce défaut, en plus grande proportion dans le cas du thermo-pliage, a une influence sur les performances mécaniques en dépliage.

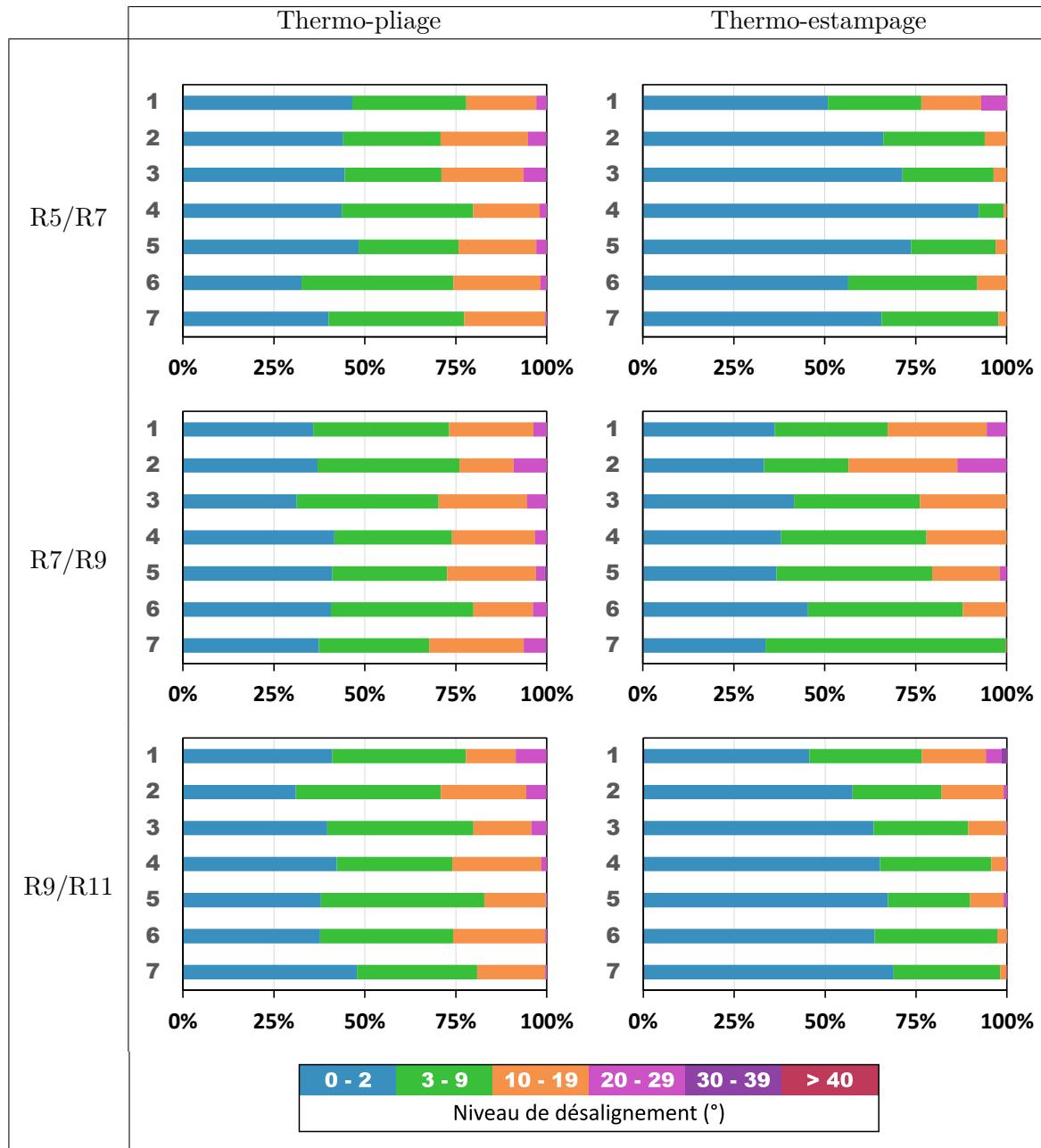


Tableau 3.2 – Distribution du désalignement au sein de chaque pli orienté à 0° reprenant la désignation définie figure 3.17

3.3.2.3 Essai de flexion quatre points sur cornière

L'essai de flexion quatre points permet de caractériser mécaniquement une cornière par la détermination de la résistance de la poutre courbe (résistance au dépliage). Un montage de flexion 4 points dédié aux cornières en matériaux composites renforcés de fibres continues est donné dans la norme ASTM D6415 (figure 3.19). Les dimensions des éprouvettes y sont cependant imposées avec : une largeur de 25 mm, une épaisseur comprise entre 2 et 12 mm et un rayon interne de 6,4 mm. Pour notre étude les rayons internes sont variables, la condition dimensionnelle sur le rayon ne peut donc pas être respectée. De plus, une forte flexion des bras est observée lors d'essais préliminaires, ce qui a nécessité leur rigidification. Par ce fait le cadre « strict » de la norme ayant servi de base pour la définition du montage n'a pas pu être respecté.

La rigidification est opérée par l'ajout d'un stratifié d'une épaisseur de 5 mm de part et d'autre du bras, le maintien de l'ensemble est assuré par le serrage par quatre systèmes vis-écrou (figure 3.20). Suite à cet apport, la flexion des bras est grandement limitée, ainsi les bras sont considérés comme rectiligne tout au long de l'essai et la méthode analytique proposée dans la norme ASTM peut être appliquée.

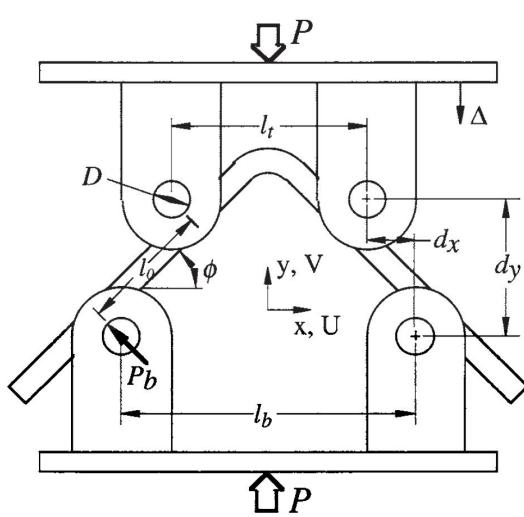


Figure 3.19 – Montage de flexion quatre points extrait de la norme ASTM D6415



Figure 3.20 – Montage mis en place comprenant les éléments rigidificateurs

Le chargement P_b appliqué par les rouleaux produit un moment M uniforme dans le rayon fonction de l_0 la distance entre les deux rouleaux d'un bras. Le moment généré a pour équation :

$$M = P_b l_0 = \left(\frac{P}{2 \cos(\phi)} \right) \left(\frac{d_x}{\cos(\phi)} + (D + t) \tan(\phi) \right) \quad (3.3.2)$$

avec ϕ l'angle en degré entre le bras et l'horizontale, d_x la distance entre les centres des rouleaux de chargement et de support suivant l'axe x , D le diamètre des rouleaux et t l'épaisseur de l'éprouvette ajoutée de deux fois l'épaisseur d'un stratifié de rigidification.

La résistance à la rupture d'une poutre courbe (CBS, de l'anglais « Curved Beam Strength »)

correspond au moment à rupture M_{max} , sous un chargement maximal P_{max} , sur la largeur de l'échantillon w :

$$CBS = \frac{M_{max}}{w} = \left(\frac{P_{max}}{2w \cos(\phi)} \right) \left(\frac{d_x}{\cos(\phi)} + (D + t) \tan(\phi) \right) \quad (3.3.3)$$

L'évolution du moment en fonction de l'angle d'ouverture de la cornière au cours de l'essai est linéaire. La pente de la courbe ainsi tracée permet d'évaluer la rigidité des échantillons, elle est exprimée en N.mm/° [Jamin+2015].

Pour chaque configuration de cornière étudiée, 4 éprouvettes sont amenées à rupture par le dispositif de flexion quatre points. Les paramètres du montage dépendent du rayon intérieur de la cornière (tableau 3.3).

Rayon intérieur R_i (mm)	Distance entre les rouleaux l_t (mm)	Distance entre les rouleaux l_b (mm)	Diamètre rouleau D (mm)
5	44,5	69,5	10
7	47,4	72,4	10
9	50,2	75,2	10
12	55	80	10

Tableau 3.3 – Paramètres du montage en fonction du rayon

Les cornières thermo-estampées présentent une matrice que l'on peut qualifier de quasi-amorphe. La vitesse de refroidissement élevée après le formage ne laisse pas le temps aux chaînes de polymère de s'organiser en un réseau cristallin. Sur les diffractogrammes des composites, réalisés par diffraction des rayons X dans les zones planes des cornières, aucune raie cristalline n'est relevée. Cependant, il est difficile de statuer par ce type d'analyse sur la cristallinité d'un composite renforcé de fibres de carbone puisque les fibres diffractent pour des angles similaires à ceux de la structure du PEEK et viennent masquer le signal de cette dernière. Une analyse thermique a donc été préférée dans le cas de composites pour quantifier la cristallinité du PEEK. La méthode utilisée est décrite dans l'annexe A.1. Comme nous l'avons vu dans la partie 2.3.2.2, il est vraisemblable qu'une réorganisation structurale du matériau s'opère durant une telle analyse, les résultats obtenus par cette technique sont donc utilisés à titre de comparaison seulement (tableau 3.4).

La présence d'une structure cristalline impacte directement les propriétés mécaniques du composite puisqu'elle améliore la qualité de l'interface fibre/matrice [Barlow+1990 ; Saiello+1990]. McCool relève d'ailleurs une forte corrélation positive entre les propriétés de flexion et le taux de cristallinité d'un composite à fibre de carbone et matrice PPS [McCool+2012], matrice thermoplastique thermostable tout comme le PEEK. Un recuit de 2h à 250°C a été effectué sur les cornières thermo-estampées pour générer un réseau cristallin au sein de la matrice et ainsi minimiser l'influence de ce paramètre lors de notre analyse comparative. Suite au recuit, une amélioration nette des propriétés mécaniques est observée comme l'atteste la figure 3.21 et le tableau 3.4.

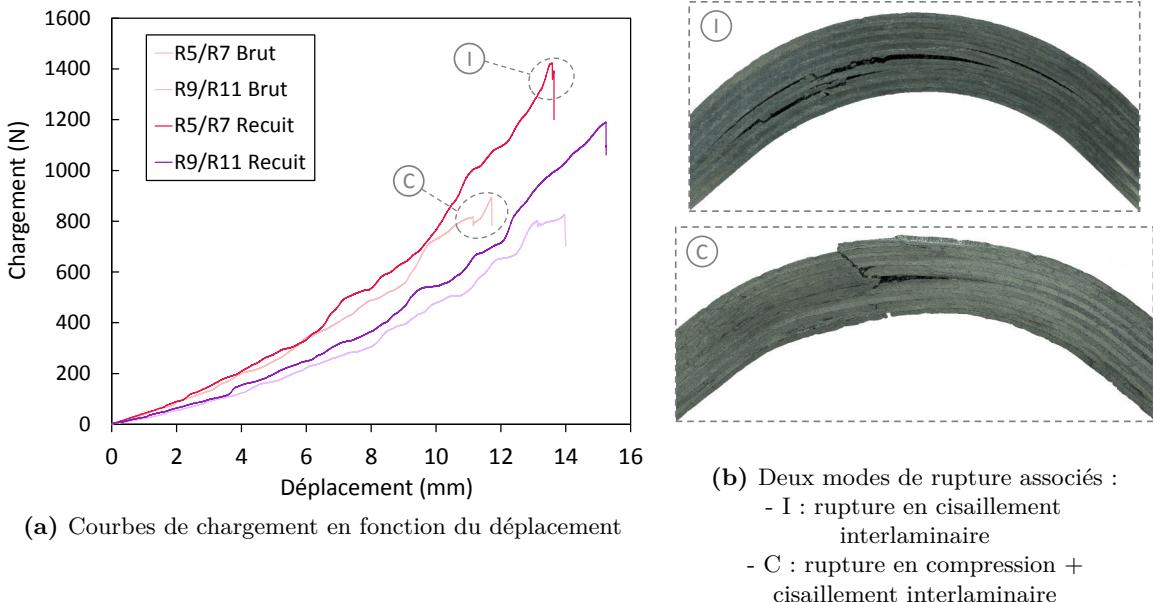


Figure 3.21 – Essai de dépliage sur cornières brutes et recuites :

- (a) courbes effort déplacement
- (b) modes de rupture cornières recuites (I) cornières brutes (C)

R_i (mm)	Brute			Recuite		
	CBS (N.mm/mm)	Rigidité (N.mm/°)	χ_c (%)	CBS (N.mm/mm)	Rigidité (N.mm/°)	χ_c (%)
7	466 ± 46	411 ± 72	$10,4 \pm 0,9$	621 ± 84	468 ± 19	$31,1 \pm 1,1$
9	491 ± 35	368 ± 50	$10,8 \pm 0,8$	600 ± 27	400 ± 23	$30,2 \pm 0,2$

Tableau 3.4 – Effet du recuit sur les propriétés mécaniques d'une cornière thermo-estampée

Les zones endommagées des cornières recuites laissent apparaître une rupture en cisaillement interlaminaire (figure 3.21b.I) qui correspond au mode de rupture classique en dépliage, préférentiellement le long de la fibre neutre. Cependant, pour la grande majorité des cornières brutes, un mode de rupture supplémentaire vient s'ajouter (figure 3.21b.C). La rupture se fait alors en deux étapes comme on peut le voir sur la figure 3.21a par la présence de deux chutes successives de l'effort relevé. En premier lieu la cornière rompt localement en compression dans ces plis supérieurs, puis très vite la ruine du matériau survient avec l'apparition d'une rupture en cisaillement interlaminaire. Au sein d'une matrice quasi-amorphe, les conditions de stabilité des fibres sont moindres, ces dernières sont alors plus à même de flamber, ce qui pourrait expliquer la présence du mode de rupture en compression pour ce cas.

Suite aux essais de dépliage, les propriétés mécaniques des cornières thermo-pliées et des cornières thermo-estampées puis recuites sont comparées sur les figures 3.22 et 3.23. L'ensemble des cornières de cette étude présente une rupture en cisaillement interlaminaire, telle qu'elle est montrée figure 3.21b.I. Le taux de cristallinité des cornières obtenues par thermo-pliage est légèrement supérieur à celles obtenues par thermo-estampage, de l'ordre de 3%.

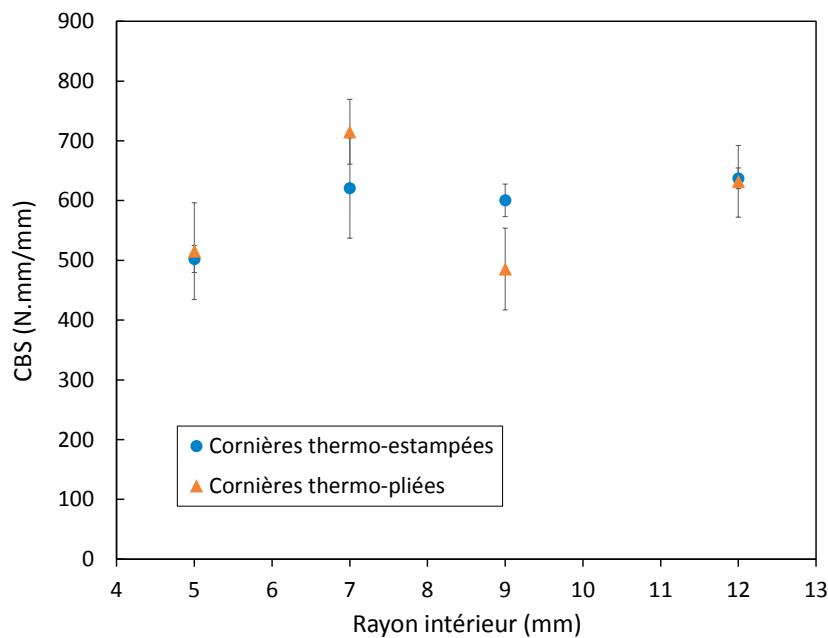


Figure 3.22 – Résistance à la courbure des cornières obtenues par thermo-estampage et thermo-pliage

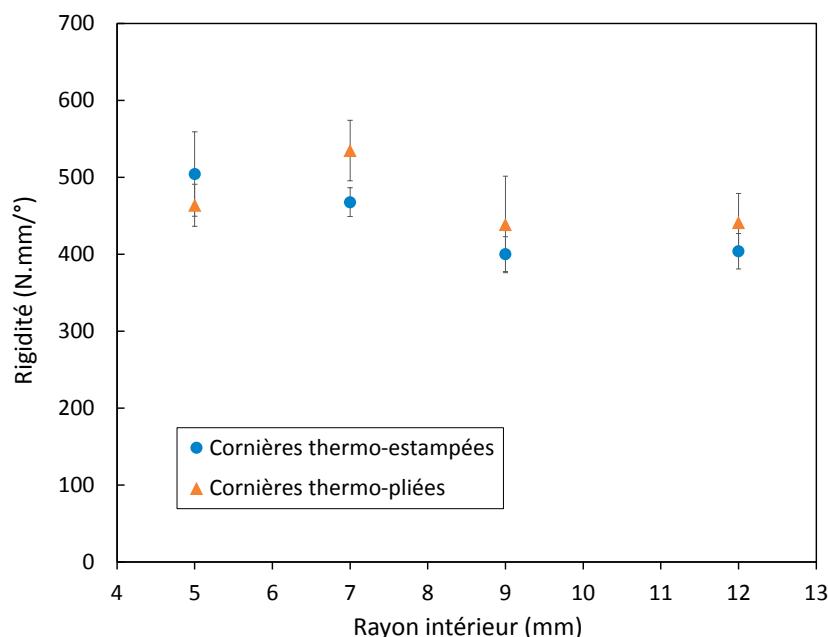


Figure 3.23 – Rigidité des cornières obtenues par thermo-estampage et thermo-pliage

Quel que soit le rayon intérieur, la résistance de la poutre courbe apparaît similaire pour les deux procédés excepté pour un rayon intérieur de 9 mm (figure 3.22). Pour cette configuration, la présence de microporosités entre les plis, observée au microscope optique, pourrait expliquer cette chute de propriétés. La proportion plus élevée de désalignement relevée pour les cornières thermo-pliées (partie 3.3.2.2) ne semble pas avoir un impact significatif sur la résistance au dépliage. Cette remarque semble aussi s'appliquer pour la rigidité des cornières (figure 3.23).

Un désalignement dans le plan n'est pas un défaut que l'on peut qualifier de « critique » puisque, d'après Marissen, la cornière conserve une résistance à la courbure deux fois plus élevée qu'en présence de flambement de fibres hors plan [Marissen+1997]. L'écart de proportion de ce désalignement entre les deux procédés ne semble pas influencer le comportement mécanique. La confrontation de ces résultats avec des cornières dites « saines », sans défauts, permettrait de mieux évaluer l'incidence de ce désalignement dans le plan.

3.4 Conclusion

Une mise en forme dans l'état caoutchoutique est possible mais dégage de nouvelles problématiques. La déformée ne pouvant pas être conservée par une liaison inter-pli de type adhésive, la géométrie de la préforme est donc conditionnée par la déformation permanente de chaque pli. Un outillage spécifique permettant de tenir compte de ces éléments a donc été développé notamment pour pallier le fort retour élastique relevé pour les plis orientés à 0°.

La présence de micro-flambements semble inhérente au préformage dans l'état caoutchoutique. L'incidence de ce défaut, présent dans la préforme, a été évaluée sur la pièce finie par la comparaison d'éprouvettes technologiques de type cornière réalisées par le thermo-pliage + consolidation en étuve, avec celles obtenues par le procédé conventionnel de thermo-estampage. Pour les deux procédés, un désalignement de fibres induit par du micro-flambement est observé dans les cornières, en proportion plus élevée pour celles thermo-pliées. Le procédé proposé est validé par un comportement et des résistances mécaniques équivalents entre les deux types de cornières.

Le thermo-pliage offre un grand potentiel pour la réalisation de pièces épaisses à géométrie développable. Quelle que soit l'épaisseur, les défauts générés sont à l'échelle du pli et leurs répercussions sur les propriétés mécaniques semblent bien moindre que les défauts à l'échelle du laminé. Les différents niveaux de retour élastique présents au sein de la préforme pourraient amener une limite à l'épaisseur maximale du laminé pouvant être plié. Quand bien même, la mise en forme pourra alors être décomposée sur des épaisseurs plus fines et l'étape de consolidation finale sera réalisée sur l'ensemble.

Pour le thermo-estampage, la taille de la pièce à produire est un paramètre limitant car elle nécessite l'acquisition d'une presse et d'un moule adapté dont le coût est conséquent. Les outillages nécessaires au procédé de thermo-pliage développé dans ce travail demanderaient un investissement moindre pour la réalisation de pièces composites de grande taille, le thermo-pliage semble donc tout indiqué pour la production de telles pièces.

Chapitre 4

Modélisation et simulation du comportement du laminé lors du thermo-pliage

4.1	Introduction	83
4.2	Stratégie de la modélisation	84
4.2.1	Présentation de l'essai expérimental de référence	84
4.2.2	Description de la modélisation éléments finis	84
4.3	Modélisation du comportement mécanique du PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique	86
4.3.1	Protocole des essais expérimentaux	86
4.3.2	Choix d'une loi de comportement	88
4.3.3	Identification des coefficients du modèle	90
4.3.3.1	Coefficients de la partie élastique	90
4.3.3.2	Coefficients de la partie plastique	91
4.3.4	Validation de la loi de comportement	92
4.4	Modélisation du mécanisme de micro-flambement	93
4.4.1	Présentation de la loi de comportement associée	93
4.4.2	Identification des coefficients du modèle	95
4.4.3	Validation de la loi de comportement	96
4.5	Simulation de la mise en forme par le procédé de thermo-pliage	98
4.6	Conclusion	101

4.1 Introduction

Les constatations et observations expérimentales faites lors de la mise en forme dans l'état caoutchoutique - présentées au chapitre 3 - ont montré la complexité des mécanismes de déformation mis en jeu durant le processus de formage, et plus particulièrement au sein des plis orientés à 0°. Ce chapitre a pour objectif de proposer une approche de modélisation et de simulation afin d'une part d'aider à la compréhension de l'origine du mécanisme de micro-flambement de fibres lors du formage du pli et d'autre part de permettre une prédiction des déformations résiduelles après pliage.

La représentation du pli par l'association de deux types d'élément finis est à la base de cette approche. Une telle description permettra notamment de rendre compte du micro-flambement des fibres dans l'environnement visqueux que constitue la matrice. Après la définition et l'identification d'une loi de comportement pour chaque type d'élément, le caractère prédictif du modèle sera évalué.

4.2 Stratégie de la modélisation

4.2.1 Présentation de l'essai expérimental de référence

L'objectif final et principal de la démarche de simulation est d'être capable de prédire le comportement lors d'un pliage à 90° d'un pli d'APC-2, orienté à 0°, pour quatre rayons d'axe : 5, 6, 7 et 8 mm. Les conditions de la mise en forme et les résultats expérimentaux ont été présentés dans la partie 3.2.2.

L'acquisition de données lors de la déformation du pli au cours des essais n'a pas pu être mise en place du fait que cette opération est réalisée à température élevée dans un four fermé. Aussi les résultats extraits de ces essais se concentrent sur les caractéristiques du matériau en relation avec la déformation permanente puisque l'analyse des échantillons s'effectue après mise en forme. D'après les observations réalisées dans la partie 3.2.3, le phénomène de micro-flambement semble jouer un rôle prépondérant sur le maintien de la structure dans l'état déformé. Le phénomène est caractérisé ici par le nombre moyen d'occurrences du micro-flambement dans la tranche du rayon ainsi que la taille des zones concernées relevée le long de la courbure du rayon intérieur (tableau 4.1).

Rayon d'axe (mm)	Angle du retour élastique (°)	Micro-flambement	
		Nombre d'occurrence	Taille de la zone (μm)
5	25	5	362
6	31	5	353
7	37	5	360
8	41	4	347

Tableau 4.1 – Données extraites du pliage à 90° d'un pli d'APC-2 orienté à 0°

Alors que le niveau de retour élastique varie en fonction du rayon, les caractéristiques du phénomène de micro-flambement sont quant à elles similaires. Quel que soit le diamètre de l'axe sur lequel est conformé le pli, un nombre équivalent de micro-flambements est généré et la taille des zones concernées varie peu.

4.2.2 Description de la modélisation éléments finis

Un modèle à deux dimensions a été construit pour simuler la mise en forme (figure 4.1) sur la base du logiciel éléments finis Abaqus®. L'axe et le plateau mobile utilisé pour conformer le pli (figure 3.5b) sont considérés comme des solides indéformables (« discrete rigid »). Une représentation simplifiée du pré-imprégné unidirectionnel a été réalisée par une décomposition en deux types d'éléments finis : solide déformable (« solid homogeneous ») et poutre (« beam »). Le pli d'une épaisseur de 0,135 microns est décomposé en une partie relative à la matrice,

représentée par 7 éléments solides déformables d'une épaisseur de 0,0193 microns, et une partie relative aux fibres, représentée par 8 éléments poutres, destinée à rendre compte de la rigidification apportée par celles-ci dans l'épaisseur du pli.

Les observations expérimentales (partie 3.2.3) semblent montrer que suite au thermo-pliage la déformation est entièrement restituée hors des zones micro-flambées ; ceci laisse supposer qu'il n'y a pas eu de déplacement relatif (glissement) entre la fibre et la matrice. L'interface fibre/matrice peut donc être considérée comme forte et n'ayant pas été endommagée lors du pliage. Du point de vu de la modélisation, il est alors acceptable de lier les degrés de liberté des nœuds des éléments poutres à ceux des éléments solides déformables.

Les lois de comportement des éléments solides déformables et des poutres doivent pouvoir rendre compte des mécanismes de déformation présents lors de la mise en forme. La loi des éléments solides déformables est directement associée au comportement mécanique de la matrice PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique, sa description et son identification sont apportées dans la partie 4.3.

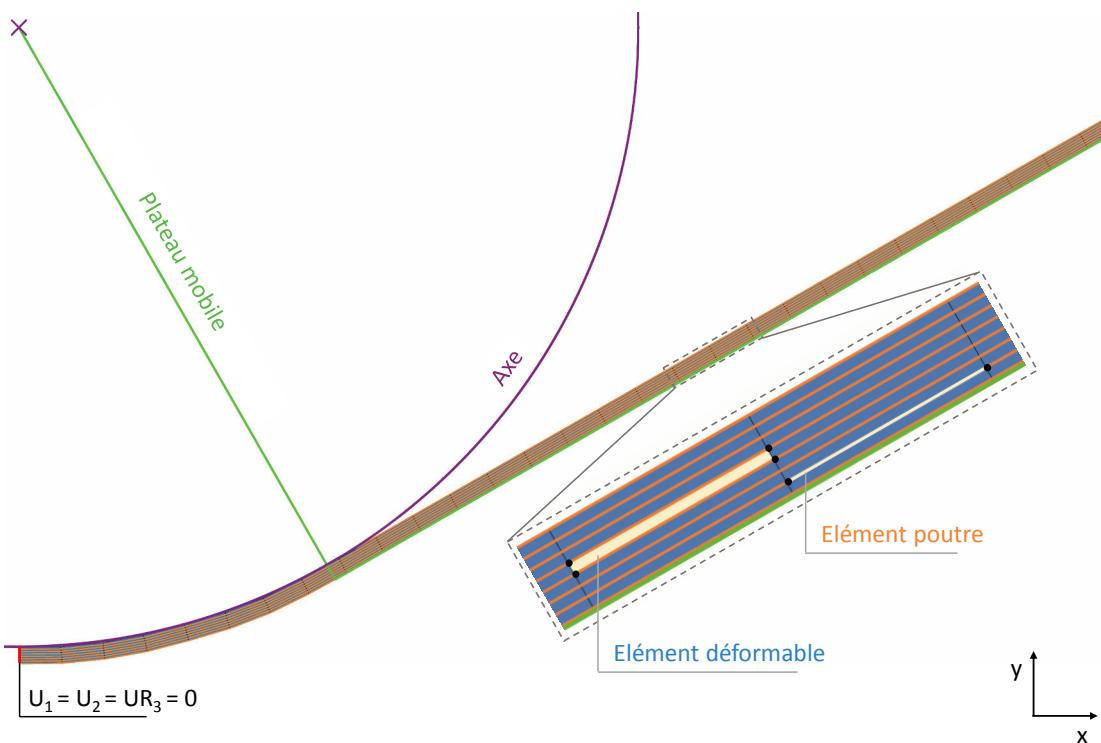


Figure 4.1 – Modèle éléments finis établi pour la simulation du thermo-pliage

Le micro-flambement correspond à l'apparition d'une ondulation de fibres dans le plan orthogonal à celui du modèle 2D qui peut être assimilé à un endommagement ; sa répercussion mécanique est un relâchement local des contraintes. Au niveau de la modélisation, le phénomène est traduit par la plastification d'un certain nombre d'éléments poutres. Une telle représentation du flambement est justifiée car elle permet de rendre compte de la physique et de la mécanique du phénomène. La loi de comportement des éléments poutres est explicitée dans la partie 4.4.

La longueur d'un élément fini est égale à $350 \mu\text{m}$ ce qui donne au final pour chaque configuration de rayon le modèle élément fini suivant :

- R5 : 230 éléments 2D à 4 noeuds à interpolation linéaire (CEP4R) et 232 éléments poutres à 2 noeuds à interpolation linéaire (B21)
- R6 : 217 éléments 2D type CEP4R et 248 éléments poutres type B21
- R7 : 259 éléments 2D type CEP4R et 296 éléments poutres type B21
- R8 : 301 éléments 2D type CEP4R et 344 éléments poutres type B21

Les conditions aux limites utilisées pour la modélisation sont constituées par un blocage des 3 degrés de liberté des noeuds situé sur l'arête gauche du pli (figure 4.1).

Un schéma d'intégration implicite est utilisé pour l'étape de formage comme pour le retour élastique. Le contact entre les outils de formage (axe et plateau mobile) et le pré-imprégné est considéré comme parfait autrement dit le frottement et l'adhérence sont négligés.

4.3 Modélisation du comportement mécanique du PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique

4.3.1 Protocole des essais expérimentaux

La caractérisation mécanique du PEEK amorphe dans l'état caoutchoutique a été réalisée au travers d'essais de traction et de relaxation menés sur le film de polymère décrit partie 2.2.1.1. Les deux types d'essai ont été effectués à l'ENIT de Tarbes sur une machine d'essai électromécanique Bose® ElectroForce® (figure 4.2) équipée d'une cellule d'effort d'une précision de 0,01 N.

Afin de pouvoir solliciter les échantillons à la température de 155°C retenue pour la mise en forme, une enceinte thermique spécifique au dispositif est insérée entre les plateaux de la machine d'essai mécanique. Les mors traversent les parties haute et basse de l'enceinte. La montée en température est effectuée à $20 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ suivi d'une durée de stabilisation isotherme de 10 min. La précision en température est de $155^\circ\text{C} \pm 0,3^\circ\text{C}$ et celle-ci est maintenue tout au long de l'essai.

Les échantillons sont prélevés dans du film de PEEK amorphe Victrex® sous la forme d'un parallélépipède rectangle de dimension $50 \times 10 \times 0,25 \text{ mm}$. Un fois l'échantillon mis en place, la longueur entre mors est de 30 mm.

Les essais sont réalisés à vitesse de traverse constante ; celle-ci est choisie de façon à obtenir la vitesse de déformation visée pour l'essai.

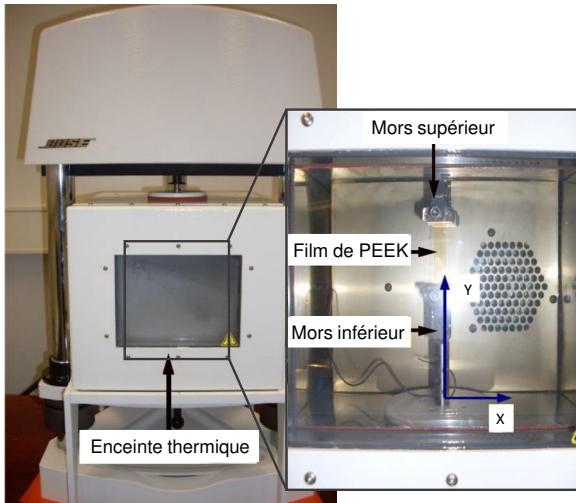


Figure 4.2 – Dispositif expérimental

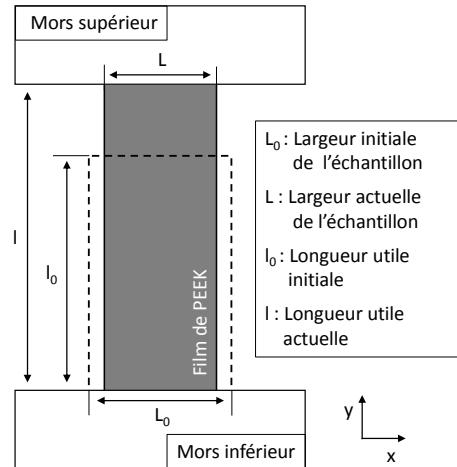


Figure 4.3 – Schématisation de l'essai

La contrainte vraie et la déformation vraie sont déduis des enregistrements force-déplacement en supposant qu'au cours de l'essai les échantillons de polymère conservent leur volume et que leur forme demeure un parallélépipède rectangulaire (figure 4.3). Cette supposition a pu être vérifiée suite aux essais. Ainsi la déformation vraie est calculée suivant l'expression classique de la déformation logarithmique :

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{l}{l_0} \right) \quad (4.3.1)$$

Et la contrainte vraie est déduite en prenant en considération une conservation de volume :

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} \frac{l}{l_0} \quad (4.3.2)$$

Avec F l'effort de tension mesuré par la cellule force, S_0 et S les aires de la section droite respectivement à l'état initial et à l'instant considéré.

Les courbes contrainte/déformation en traction sont obtenues pour trois vitesses de déformation $0,0001 \text{ s}^{-1}$, $0,001 \text{ s}^{-1}$ et $0,01 \text{ s}^{-1}$. Les tests de relaxation sont réalisés pour quatre niveaux de déformation vraie : 4, 6, 8 et 10 %. Les niveaux de déformation ont été atteints pour une vitesse de sollicitation de $0,001 \text{ s}^{-1}$ puis maintenus sur une période de 1000 s.

Les courbes de traction monotones expérimentales (figure 4.5) laissent apparaître le caractère fortement visqueux du matériau. Plus la vitesse de sollicitation est importante moins les chaînes macromoléculaires peuvent relaxer durant la déformation, cela se traduit à l'échelle macroscopique par une rigidification du matériau [Daver+2009]. Le phénomène est observé sur ces courbes dès le début du chargement.

4.3.2 Choix d'une loi de comportement

Les essais mettent en évidence une dépendance de la réponse mécanique à la vitesse de sollicitation, de même que l'apparition d'une déformation permanente. La description mathématique du comportement devra donc prendre en compte un caractère viscoplastique, sa définition nécessite de relier, par un système d'équation, la contrainte à la déformation et à la vitesse de déformation :

$$\bar{\sigma} = f(\bar{\varepsilon}, \dot{\varepsilon}) \quad (4.3.3)$$

De nombreux modèles proposés dans la littérature permettent de décrire le caractère viscoplastique des polymères, ils peuvent être catégorisés suivant deux approches : microscopique ou macroscopique phénoménologique.

Les approches microscopiques font intervenir des paramètres de microstructure pour traduire un comportement local représentatif du comportement global du matériau. L'activation de la plasticité est ici liée au franchissement de barrières énergétiques interdisant les mouvements moléculaires. Plusieurs retranscriptions de la déformation plastique existent, Ree et Eyring [Ree+1958] la considère comme un processus d'écoulement visqueux tandis que Robertson [Robertson1966] y voit la conséquence de réarrangements conformatiels. D'autres modèles encore s'appuient sur des notions de défauts et dislocations propres aux théories de la plasticité des métaux [Perez1992].

Les modèles macroscopiques phénoménologiques ne prennent pas en considération la signification physique explicite des phénomènes, toutefois la sélection des variables de tels modèles vise à traduire de façon macroscopique les effets induits par les phénomènes physiques. Leur identification est plus aisée par comparaison aux variables microscopiques difficilement mesurables. La pertinence de ces modèles réside dans leur capacité à reproduire le comportement observé expérimentalement, notamment, dans le cas des polymères, les phénomènes transitoires consécutifs au passage du seuil de plasticité. Parmi les modèles disponibles dans la littérature, la formulation proposée par G'sell et Jonas [Gsell+1979], se présente sous une forme multiplicative (équation 4.3.4) où K un paramètre de consistance est associé aux fonctions $F(\varepsilon)$ et $G(\dot{\varepsilon})$ qui traduisent respectivement la sensibilité à la déformation et à la vitesse de déformation.

$$\sigma = K \cdot F(\varepsilon) \cdot G(\dot{\varepsilon}) \quad (4.3.4)$$

La dépendance à la vitesse $G(\dot{\varepsilon})$ reprend le formalisme classique de Norton issu de la métallurgie :

$$G(\dot{\varepsilon}) = \dot{\varepsilon}^m \quad (4.3.5)$$

Tandis que le terme $F(\varepsilon)$ modélise des comportements plus spécifiques aux polymères :

$$F(\varepsilon) = V(\varepsilon) \cdot H(\varepsilon) \quad (4.3.6)$$

Avec :

$$V(\varepsilon) = 1 - e^{-w\varepsilon} \quad \text{et} \quad H(\varepsilon) = e^{h\varepsilon^n} \quad (4.3.7)$$

La fonction $V(\varepsilon)$ décrit le comportement visco-élastique du matériau et permet, par le paramètre w , de contrôler la partie initiale de la déformation. La fonction $H(\varepsilon)$ est quant à elle représentative du durcissement structural aux grandes déformations, son poids sur la loi est minime aux faibles déformations mais croît avec l'augmentation de celle-ci selon les valeurs données aux coefficients h et n .

Par ce formalisme, la loi décrit le comportement élasto-viscoplastique des polymères à l'état vitreux aussi bien qu'à l'état caoutchoutique, mais son domaine d'application est limité puisqu'elle est dans l'incapacité de répondre à une vitesse de déformation nulle. Pour y remédier une formulation élasto-viscoplastique à seuil est utilisée à l'image de celle proposée par Bisilliat [Bisilliat1997]. La loi de G'sell et Jonas rend compte alors uniquement du caractère viscoplastique du matériau.

La déformation totale $\underline{\varepsilon}^{tot}$ est décomposée en un terme élastique $\underline{\varepsilon}^{el}$ et un terme plastique $\underline{\varepsilon}^{pl}$ dont la formulation tridimensionnelle est donnée par l'équation suivante :

$$\underline{\varepsilon}^{tot} = \underline{\varepsilon}^{el} + \underline{\varepsilon}^{pl} \quad (4.3.8)$$

La part élastique, considérée comme isotrope, est définie par la loi de Hooke :

$$\underline{\varepsilon}^{el} = \frac{1+\nu}{E} \cdot \underline{\sigma} - \frac{\nu}{E} \cdot \text{tr}(\underline{\sigma}) \cdot \underline{I} \quad (4.3.9)$$

où E et ν représentent, respectivement, le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau, et \underline{I} est le tenseur unité.

Une loi de comportement à seuil nécessite de délimiter le domaine élastique du domaine plastique. La définition de cette limite est donnée au travers d'une fonction de charge f qui s'exprime comme $f = J_2(\underline{\sigma}) - \sigma_y$, $J_2(\underline{\sigma})$ étant la contrainte équivalente de Von Mises et σ_y étant la limite d'élasticité. La vitesse d'écoulement plastique $\dot{\underline{\varepsilon}}^{pl}$, dont l'expression est apportée par l'équation 4.3.10, est conditionnée par cette fonction.

$$\dot{\underline{\varepsilon}}^{pl} = \dot{\underline{p}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{\sigma}} = \frac{3}{2} \cdot \dot{\underline{p}} \cdot \frac{\sigma'}{J_2(\underline{\sigma})} \quad (4.3.10)$$

Avec σ' le tenseur déviateur des contraintes et \dot{p} la vitesse de déformation plastique effective. Ce dernier terme s'exprime ici suivant le formalisme de la loi proposée par G'sell et Jonas :

$$\dot{p} = \left\langle \frac{f}{K \cdot (1 - e^{-w \cdot v}) \cdot e^{h \cdot v}} \right\rangle^{\frac{1}{m}} \quad (4.3.11)$$

Où v est la déformation plastique cumulée et $\langle \cdot \rangle$ définie la partie positive d'une fonction.

4.3.3 Identification des coefficients du modèle

La loi de comportement nécessite ainsi l'identification de 7 coefficients qui sont :

$$E \quad \sigma_y \quad K \quad m \quad w \quad h \quad n$$

Certains de ces coefficients peuvent être déduits directement des essais expérimentaux tandis que d'autres nécessiteront l'utilisation d'une méthode d'identification inverse.

4.3.3.1 Coefficients de la partie élastique

Les coefficients assimilés à la réponse élastique du matériau sont habituellement relevés sur les courbes contrainte/déformation obtenues par des essais de traction, où la pente de la partie linéaire initiale de ces courbes correspond au module d'Young E et où la fin de cette partie linéaire correspond à la limite d'élasticité σ_y . Suite aux essais de traction réalisés dans notre étude, aucune zone linéaire n'est observable sur les courbes contrainte/déformation obtenues (figure 4.5). Le module peut être aussi défini pour un cas de déchargement en mesurant, sur la courbe contrainte/déformation, la pente induite par celui-ci, cependant ce type d'essai n'a pas pu être mis en place et une autre méthode a été proposée.

L'analyse mécanique dynamique (DMA : Dynamical Mechanical Analysis) permet, par des essais de balayage en déformation pour une fréquence fixe, de caractériser le domaine linéaire du matériau. Ce type d'essai a été mis en place pour le film de PEEK amorphe à 155°C, le montage utilisé sollicite l'échantillon en traction pour une fréquence de 1Hz (figure 4.4.b).

Le domaine linéaire correspond à la plage de déformation pour laquelle le module de conservation E' n'est pas affecté par l'amplitude de déformation (figure 4.4.a). D'après le principe de l'analyse mécanique dynamique présenté dans l'annexe A.3, le module conservatif correspond à l'énergie emmagasinée de manière réversible dans le matériau. Dans le domaine linéaire, ce module rend compte de la composante élastique du matériau, on considère donc pour notre étude E' et E comme équivalent.

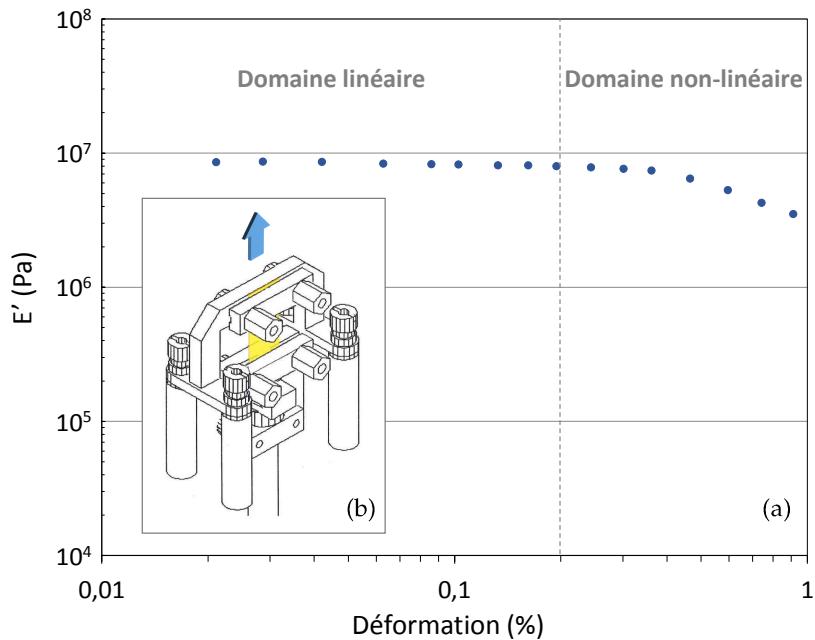


Figure 4.4 – (a) Réponse mécanique du PEEK amorphe soumis à un balayage de déformation dynamique pour une fréquence de 1 Hz à 155°C obtenue par (b) un montage de traction

Au vu du domaine linéaire restreint sur la figure 4.4 ($< 0,2\%$), la limite d'élasticité est supposée suffisamment faible pour considérer $\sigma_y = 0$ dans le modèle de comportement, hypothèse confortée par l'absence de domaine linéaire sur les courbes contrainte/déformation obtenues en traction (figure 4.5). Les paramètres élastiques du modèle de comportement sont donnés dans le tableau suivant :

E (MPa)	σ_y (MPa)
8	0

Tableau 4.2 – Coefficients élastiques

4.3.3.2 Coefficients de la partie plastique

Les niveaux de déformation de la matrice PEEK dans la simulation du thermo-pliage restent inférieurs à 15% (figure 4.11), la réponse mécanique n'a donc pas été étudiée au-delà. L'étude mécano-optique menée par Daver sur du PEEK amorphe à 155°C permet de considérer que ce niveau de déformation ne conduit pas à une réorientation de la microstructure au cours de l'essai [Daver+2009], ainsi les coefficients h et n représentatifs du durcissement structural seront considérés comme nuls.

L'identification des autres coefficients a été faite à l'aide du module d'optimisation Z-opt [Chaboche+1996 ; Foerch+1997] du logiciel Z-set développé par l'Ecole des Mines de Paris. Ce logiciel dispose d'une bibliothèque étendue de modèles de comportement, parmi lequel se trouve le modèle de G'Sell et Jonas. Grâce à ce logiciel, les paramètres du modèle défini dans la partie 4.3.2 ont été déterminés par une technique d'optimisation de type Levenberg-Marquardt. L'ensemble des 7 essais présentés dans la partie 4.3.1 a été utilisé lors d'une minimisation

globale visant à réduire l'écart entre données expérimentales et résultats du modèle. Lors de cette étape, les coefficients K , m et n ont été laissés libres tandis que tous les autres ont été bloqués aux valeurs définies précédemment. Les valeurs finales des paramètres plastiques du modèle de comportement sont présentées dans le tableau suivant :

K	m	w	h	n
6,06	0,33	25,75	0	0

Tableau 4.3 – Coefficients plastiques

4.3.4 Validation de la loi de comportement

La figure 4.5 présente la comparaison entre courbes expérimentales et résultats du modèle. Le modèle reproduit fidèlement le comportement du PEEK pur dans l'état caoutchoutique même pour de faibles déformations notamment grâce à la loi d'écrouissage définie par l'équation 4.3.11.

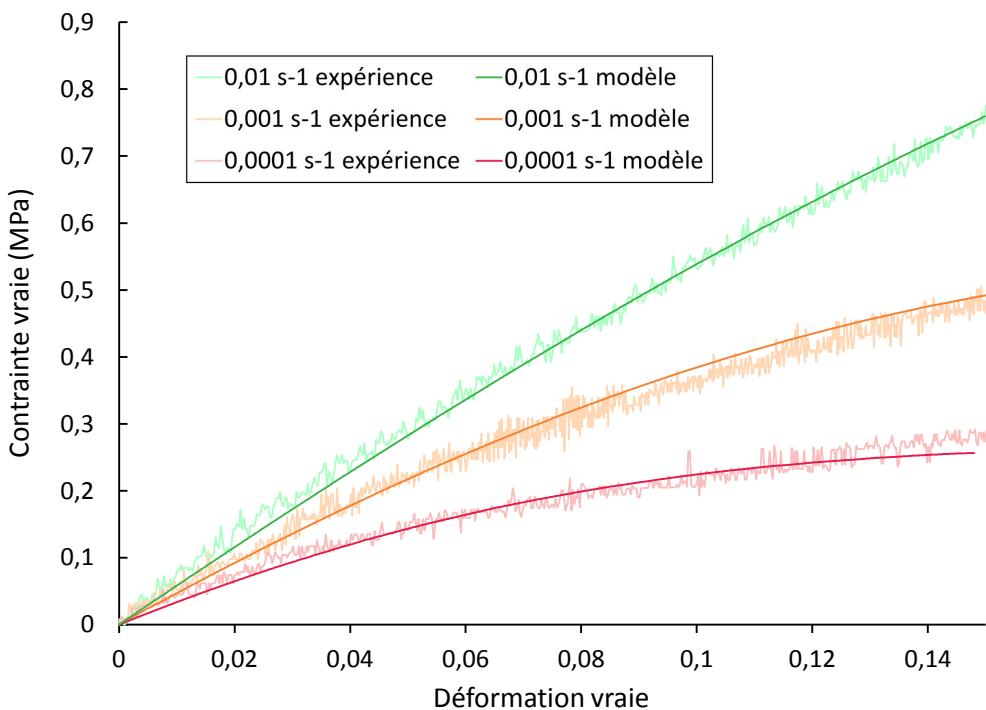


Figure 4.5 – Essais de traction monotone à 155°C pour différentes vitesses de sollicitation

Même si la loi développée par G'sell et Jonas [Gsell+1979] a vocation à simuler principalement des essais sous chargement monotone, son adaptation à travers une loi à seuil conduit à des résultats intéressants pour la simulation d'essais de relaxation, comme le montre la figure 4.6.

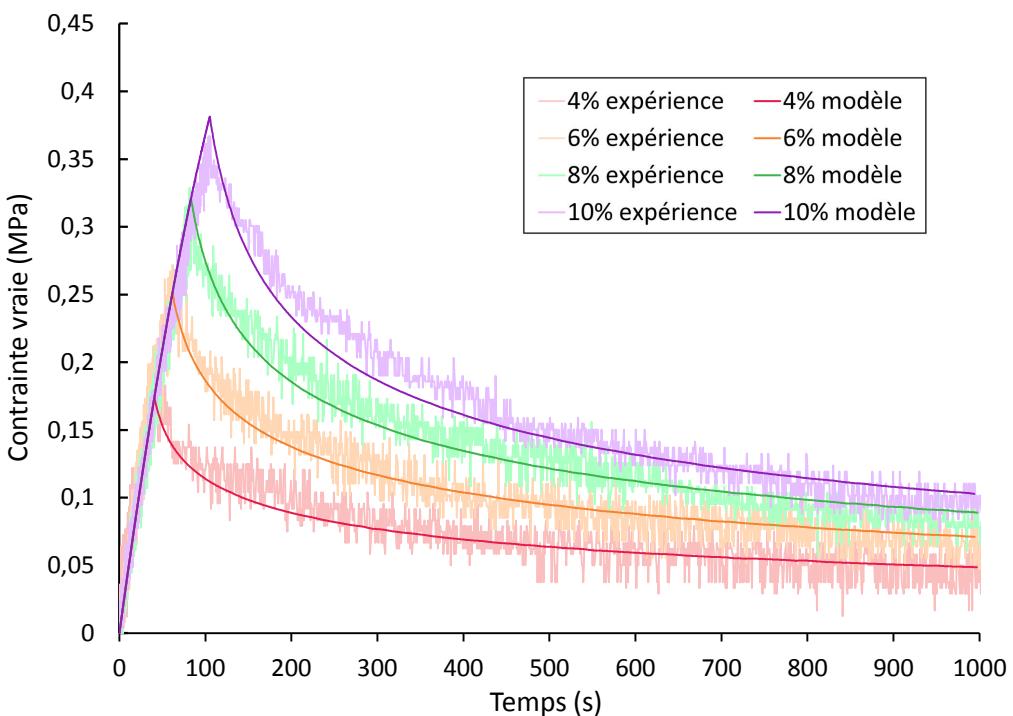


Figure 4.6 – Essais de relaxation à 155°C pour un chargement mené à une vitesse de $0,001 \text{ s}^{-1}$

La modèle développé apparaît donc suffisamment complet pour pouvoir simuler le comportement mécanique de la matrice PEEK suivant un trajet de chargement induit par le procédé de thermo-pliage. Ne faisant pas partie de la bibliothèque matériau du logiciel Abaqus®, la loi de comportement étudiée est intégrée à la simulation du thermo-pliage par l'intermédiaire de la subroutine utilisateur CREEP.

4.4 Modélisation du mécanisme de micro-flambement

4.4.1 Présentation de la loi de comportement associée

Pour modéliser le comportement du pli lors du thermo-pliage, une représentation simplifiée du mécanisme de micro-flambement de fibres a été mise en place. Dans cette représentation un certain nombre d'éléments poutres se plastifient lors du dépassement d'une contrainte seuil. La plastification de ces éléments est destinée à rendre compte du phénomène de déformation permanente de l'association fibre/matrice.

Les éléments poutres sont également garants du comportement en traction des fibres, le modèle associé à l'élément doit donc décrire un comportement distinct suivant le type de sollicitation. En traction, l'élément aura une réponse élastique tandis qu'en compression un comportement élasto-plastique lui sera associé.

Un tel modèle est proposé par Abaqus dénommé « concrete damaged plasticity ». Il a pour vocation à décrire le comportement des bétons, la particularité de ces matériaux est de présenter

des mécanismes de plasticité et d'endommagement différents selon le type de sollicitation. Pour y répondre, le modèle associe un comportement distinct pour une sollicitation en traction et pour une sollicitation en compression. Par son utilisation, nous pouvons définir un comportement élasto-plastique en compression et élastique en traction, les relations contrainte/déformation pour les deux types de sollicitations sont détaillées ci-dessous dans leur ordre de citation :

$$\begin{cases} \sigma_c = E \cdot (\varepsilon_c - \varepsilon_c^{pl}) \\ \sigma_t = E \cdot \varepsilon_t \end{cases} \quad (4.4.1)$$

La description simplifiée du micro-flambement par un élément poutre est représentée sur la figure 4.7. Avant d'atteindre la contrainte seuil σ_{cy} , l'élément a une réponse élastique, caractérisée par le module d'Young E . Le dépassement de ce seuil entraîne une baisse rapide de la contrainte jusqu'à atteindre un plateau, caractérisé par la contrainte σ_{cp} et la déformation plastique ε_{cp}^{pl} . La plastification de l'élément poutre est un phénomène concomitant, celui-ci sera cependant actif jusqu'au relâchement des contraintes locales indiqué sur le schéma par l'indice temporel t_r .

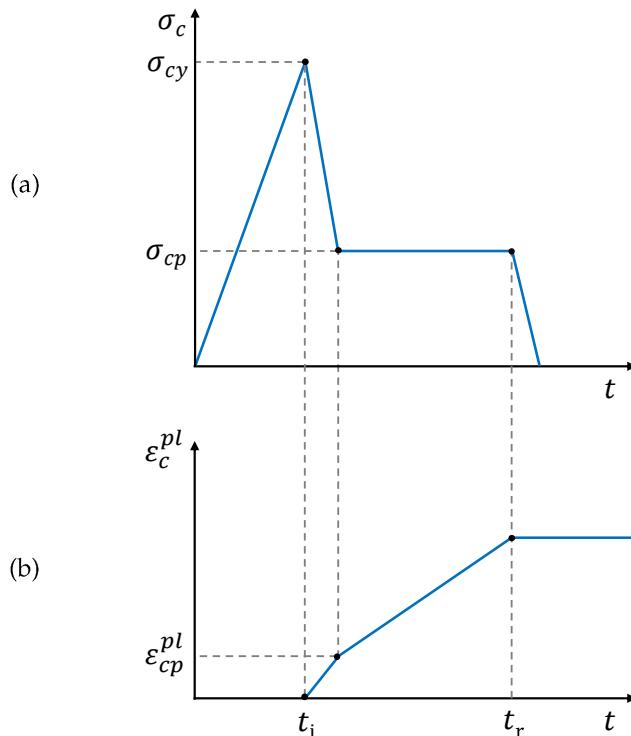


Figure 4.7 – Comportement mécanique de l'élément poutre sous un chargement de compression : (a) contrainte en fonction du temps et (b) déformation plastique en fonction du temps

La caractérisation du micro-flambement nécessite des moyens expérimentaux complexes [Oya+1999], d'autant plus que les essais devront être menés à haute température. L'identification des coefficients σ_{cy} , σ_{cp} et ε_{cp}^{pl} , associés à la plasticité de l'élément poutre, a donc nécessité l'utilisation d'une méthode inverse, elle est présentée dans la partie 4.4.2.

Une des limites de cette description est de ne pas prendre en considération la perte de rigidité de la zone impactée. Elle pourrait être prise en compte par l'introduction d'un coefficient de dommage d mais cela rajoutera un phénomène concomitant et l'identification des paramètres en serait complexifiée.

Les fibres de carbone à base de polyacrylonitrile n'ont pas un module équivalent en traction et en compression, Oya et Johnson proposent donc de caractériser les fibres par la moyenne de ces deux modules [Oya+2001]. Pour une fibre de type AS4, le module moyen est estimé à 218 GPa, il est attribué au module d'Young E de l'élément poutre.

4.4.2 Identification des coefficients du modèle

L'identification des coefficients a été réalisée par le recalage du modèle éléments finis proposé pour la mise en forme (cf. partie 4.2.2), dans lequel sont intégrés les paramètres matériau des éléments solides déformables définis dans la partie 4.3 . Ce type de méthode a vocation à minimiser une fonction objectif f représentative de l'écart entre l'expérience et la simulation. Elle est ici définie par l'équation suivante :

$$f(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\alpha_i^{sim}(x) - \alpha_i^{exp}}{\alpha_i^{exp}} \right)^2} \quad (4.4.2)$$

avec x le jeu de paramètres à optimiser et n le nombre de points de mesure.

L'angle du retour élastique α est la donnée comparée dans la procédure d'optimisation mise en place. Pour diminuer les temps de calcul, la comparaison se limitera au pliage suivant les rayons d'axe de 5 et 8 mm.

Le faible nombre de points de mesure augmente le risque que la fonction objectif ne présente pas de solution unique par l'existence de minimums locaux. Au voisinage d'un jeu de paramètres x , la fonction f prend une valeur minimale sans toutefois correspondre à la valeur la plus faible pouvant être obtenue sur le domaine de recherche, dit de minimum global. Le risque est d'autant plus grand que le domaine de recherche est large puisque les paramètres n'ont pas pu être estimés expérimentalement. La littérature a cependant permis d'établir des bornes.

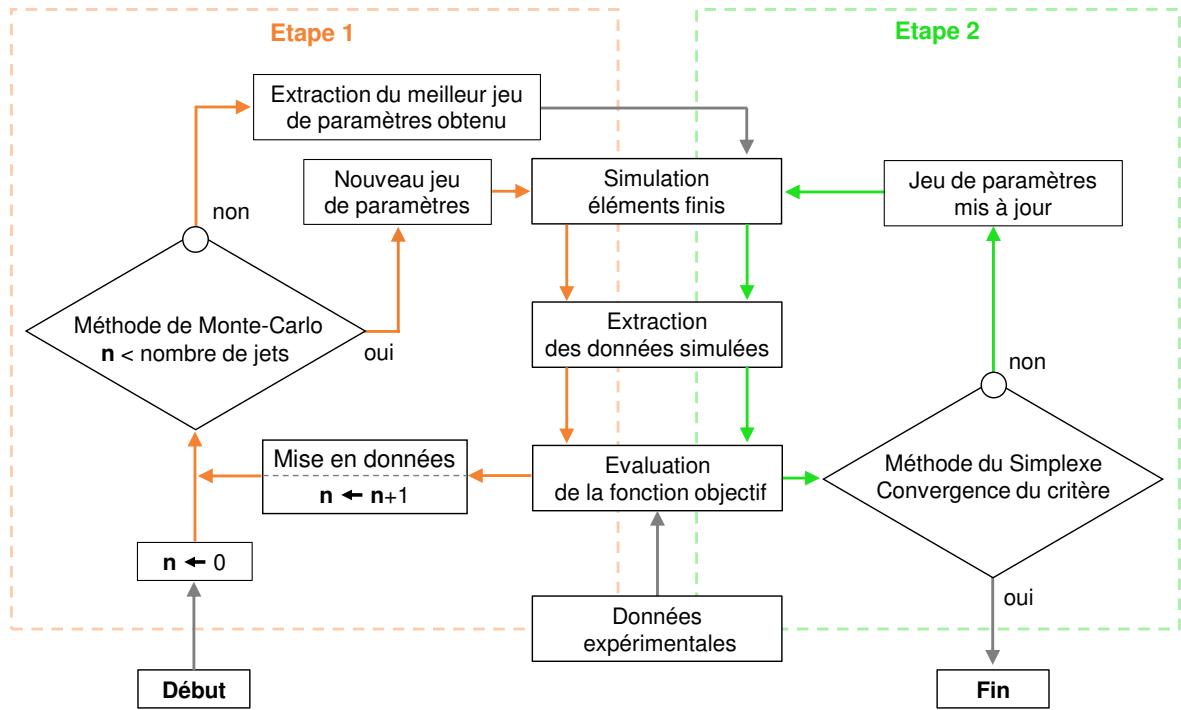


Figure 4.8 – Méthode d’identification des coefficients

La méthode d’identification des coefficients est implantée dans un script python, elle est décomposée en deux grandes étapes (figure 4.8). En premier lieu, un certain nombre de combinaisons, définies aléatoirement entre les bornes de l’étude, sont essayées. Le jeu de paramètres à éprouver est inséré dans les deux simulations du pliage effectuées : pour les axes de rayons 5 et 8 mm. Après la fin des calculs, les résultats de chaque simulation sont extraits et sont comparés aux résultats expérimentaux pour évaluer la fonction objectif (équation 4.4.1), la valeur de la fonction ainsi que le jeu de paramètres associé sont enregistrés.

Le nombre de jets aléatoires doit être suffisamment élevé pour pouvoir prétendre que le meilleur jeu de paramètres obtenu soit associé à une fonction objectif au voisinage du minimum global. Une seconde étape affine ce jeu par l’utilisation de l’algorithme du simplexe. Ce type de méthode d’optimisation est moins sujet aux extrêmes locaux tels que peuvent l’être les algorithmes locaux (gradient). L’algorithme évalue de nouveaux jeux de paramètres jusqu’à ce qu’il converge. Leur évaluation est réalisée de façon analogue à l’étape précédente. Les valeurs optimisées des paramètres sont présentées dans le tableau suivant :

σ_{cy} (MPa)	σ_{cp} (MPa)	ε_{cp}^{pl}
1566,7	285,0	0,0128

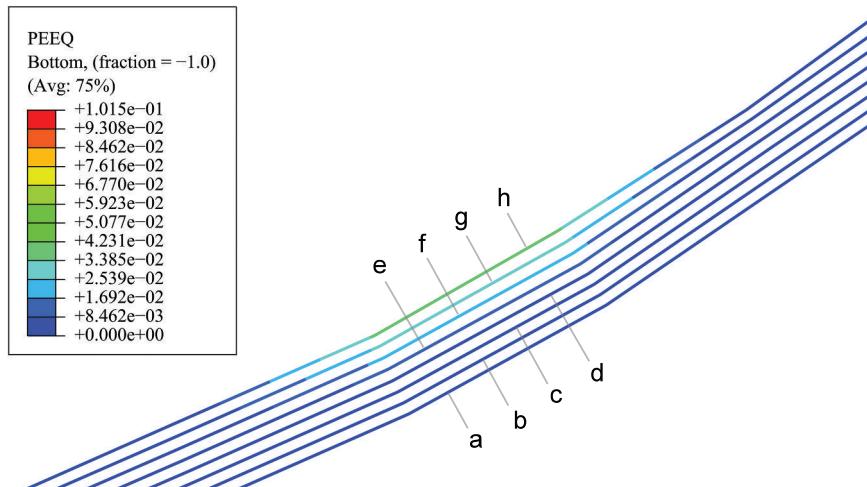
Tableau 4.4 – Paramètres optimisés pour reproduire le micro-flambement

4.4.3 Validation de la loi de comportement

Au fur et à mesure de la simulation du pliage, des groupes d’éléments poutres viennent à plastifier tel que le groupe présenté figure 4.9 où les éléments solides déformables sont masqués.

La formation de ces zones plastifiées doit être représentative du micro-flambement des fibres dans une matrice à l'état caoutchoutique.

La répartition des niveaux de déformation plastique au sein des groupes n'est pas sans rappeler la répartition des niveaux de désalignement de fibres dans les zones micro-flambées, comme on a pu l'observer sur les cornières réalisées partie 3.3.2.2. Les niveaux de désalignement et de déformation plastique sont plus élevés au centre de la zone, à l'intérieur de la courbure. En s'éloignant de cette région, les niveaux diminuent graduellement.



**Figure 4.9 – Zone plastifiée lors de la simulation du pliage
(``PEEQ`` : Déformation plastique équivalente)**

La figure 4.10 présente la formation de la zone plastifiée figure 4.9 par le suivi de la contrainte et de la déformation plastique pour les différents éléments poutres constituant l'épaisseur du pli. Ces courbes sont tracées dans le repère local de l'élément. Seules les poutres à l'intérieur du rayon, désignées par e, f, g et h, viennent à plastifier dans l'environnement visqueux que composent les éléments solides déformables.

Le premier élément à atteindre la contrainte seuil est h, l'élément le plus intérieur au rayon, la chute de contrainte engendrée au sein de celui-ci, de l'ordre de 80%, peut être qualifiée d'instantanée. L'effort est alors redistribué sur les autres poutres ce qui entraîne la plastification quasi-immédiate de l'élément g, son voisin. Lorsque l'élément f plastifie à son tour, un autre sursaut de la contrainte est observé sur l'ensemble des poutres non plastifiées ainsi qu'un sursaut de la déformation plastique dans les éléments plastifiés. Le même schéma de comportement se répète encore une fois avec l'élément e. 2 secondes après le début de l'altération de la poutre h, les contraintes locales se relaxent et la plastification des éléments e, g, f et h prend fin.

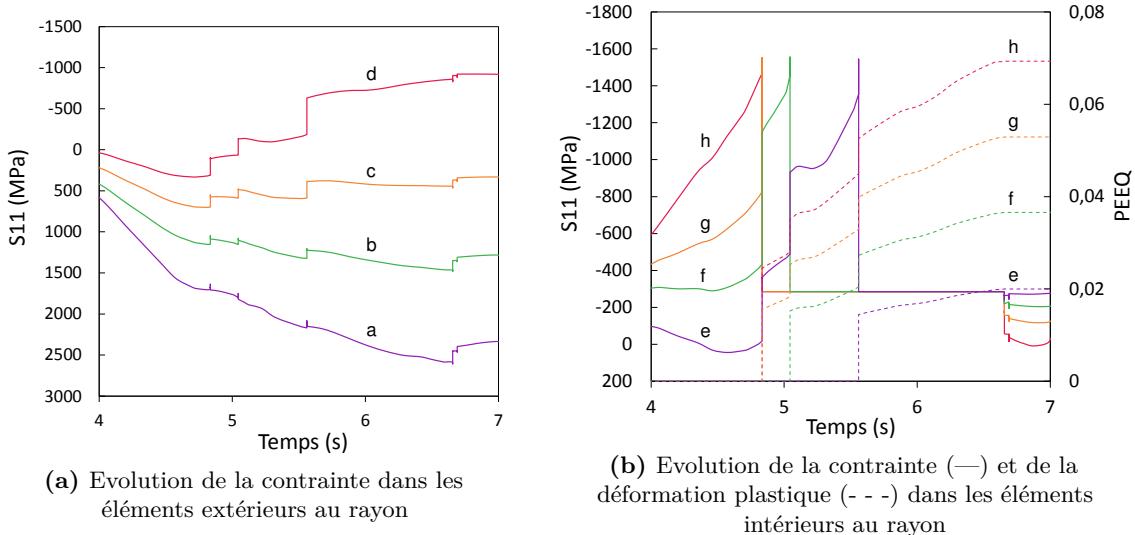


Figure 4.10 – Chronologie du mécanisme de micro-flambement simulé vue au travers des éléments poutres définis en figure 4.9

La plastification en chaîne des éléments poutres à l'intérieur du rayon et leur mode d'altération semble bien reproduire le phénomène de micro-flambement. La taille de la zone plastifiée est cependant tributaire de la longueur des éléments. Dans le but de se rapprocher du cas expérimental, la longueur des éléments finis retenue pour la modélisation est celle correspondant à la longueur des zones micro-flambées déterminées expérimentalement, soit de $350 \mu\text{m}$ (partie 4.2.1).

4.5 Simulation de la mise en forme par le procédé de thermo-pliage

La simulation du thermo-pliage à 90° d'un pli d'APC-2/AS4, orienté à 0° , a été réalisé pour les quatre rayons des axes utilisés dans la partie expérimentale. La comparaison entre la simulation et le cas expérimental est regardée au travers des caractéristiques du pli après retour élastique. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.5.

Rayon (mm)	Angle du retour élastique ($^\circ$)				Occurrence du micro-flambement			
	5	6	7	8	5	6	7	8
Expérimental	25	31	37	41	5	5	5	4
Simulation	24	28	38	42	6	5	4	4

Tableau 4.5 – Caractéristiques du pli thermo-plié sur les axes de rayon 5, 6, 7 et 8 mm

Les paramètres matériaux des éléments poutres ont été optimisés par recalage de la simulation du pliage suivant les axes des rayons 5 et 8 mm (partie 4.4.2). Lors de cette opération l'angle du retour élastique est la donnée comparée, il était donc attendu d'obtenir des valeurs d'angles proches entre la simulation et le cas expérimental pour ces deux configurations de rayon. Le

retour élastique observé lors de la simulation du pliage sur les axes de 6 et 7 mm de rayon reste néanmoins fidèle au cas expérimental.

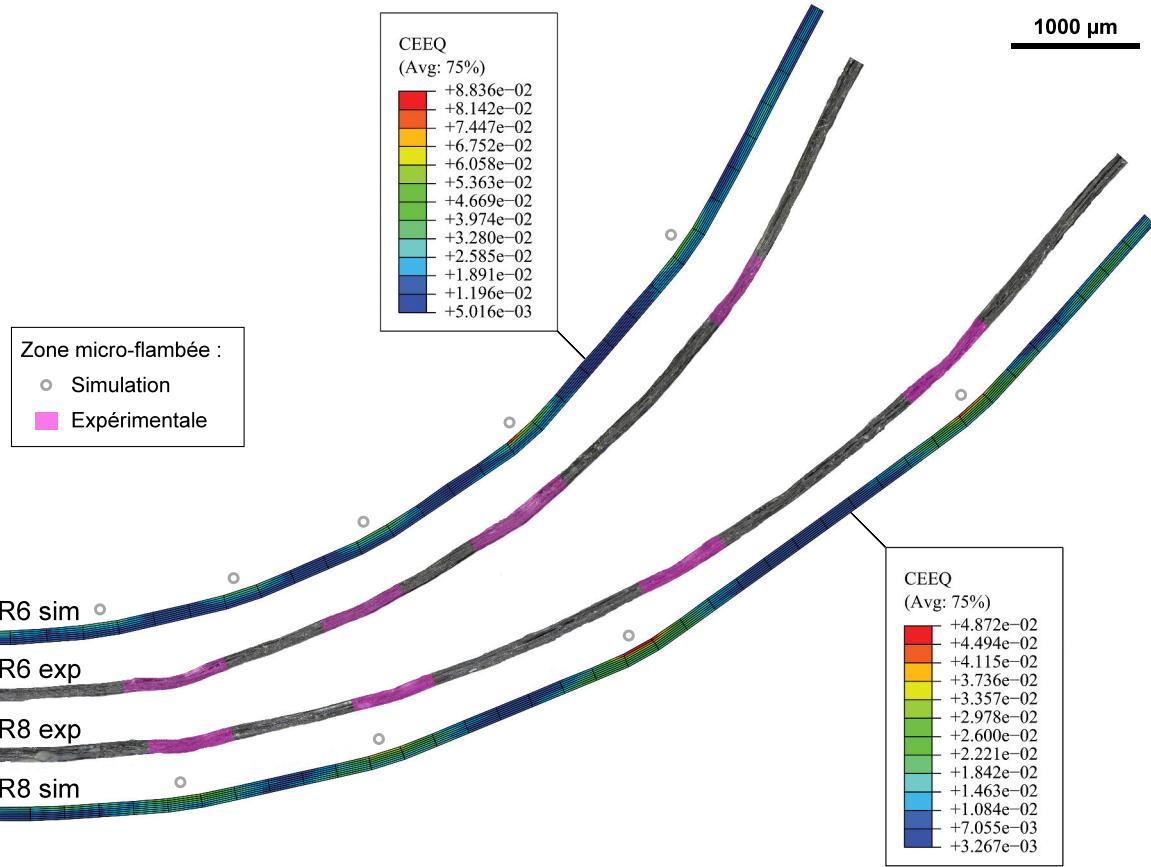


Figure 4.11 – Etat du pli après pliage sur des axes de rayons 6 et 8 mm (« CEEQ » : Déformation viscoplastique équivalente)

L'environnement visqueux que composent les éléments solides déformables se plastifie lorsque les éléments poutres adjacents reproduisent le mécanisme de micro-flambement. La figure 4.11 présente l'état des plis obtenus par simulation après retour élastique pour les axes de rayons 6 et 8 mm, où seuls les éléments solides déformables sont représentés. Les résultats de simulation y sont confrontés à leurs homologues obtenus expérimentalement. La plastification des éléments représentatifs de la matrice sont en majorité la conséquence de l'endommagement des éléments poutres.

Suivant les différents rayons de pliage, les états des plis liés aux micro-flambements sont proches entre la simulation et le cas expérimental, le nombre d'occurrence du mécanisme est similaire (tableau 4.5) ainsi que leur position dans la longueur du pli (figure 4.11). En suivant le sens du pliage, l'écartement entre les deux dernières zones micro-flambées est plus grand qu'entre les deux premières. La simulation a permis d'amener un élément de réponse à cette observation.

Certaines zones micro-flambées connaissent un comportement particulier à la suite de leur formation. En effet, la faiblesse locale générée va amener ces zones à tenir le rôle d'une liaison pivot (figure 4.12b). Une grande partie de la déformation induite par le pliage va être alors reprise par la zone, ce qui aura pour conséquence de diminuer la contrainte globale au sein du pli et de retarder l'apparition d'une nouvelle zone de micro-flambement (figure 4.12c). Lors des simulations des deux configurations présentées figure 4.11, ce comportement est observé sur

l'avant-dernière zone micro-flambée lorsque le pli a plus de facilité à glisser du plateau mobile. L'explication semble pouvoir s'appliquer pour les différents niveaux d'écartement observés sur les plis obtenus expérimentalement. En améliorant la conformation du pli sur l'axe, le retour élastique pourrait être atténué par une répartition des zones micro-flambées plus homogène.

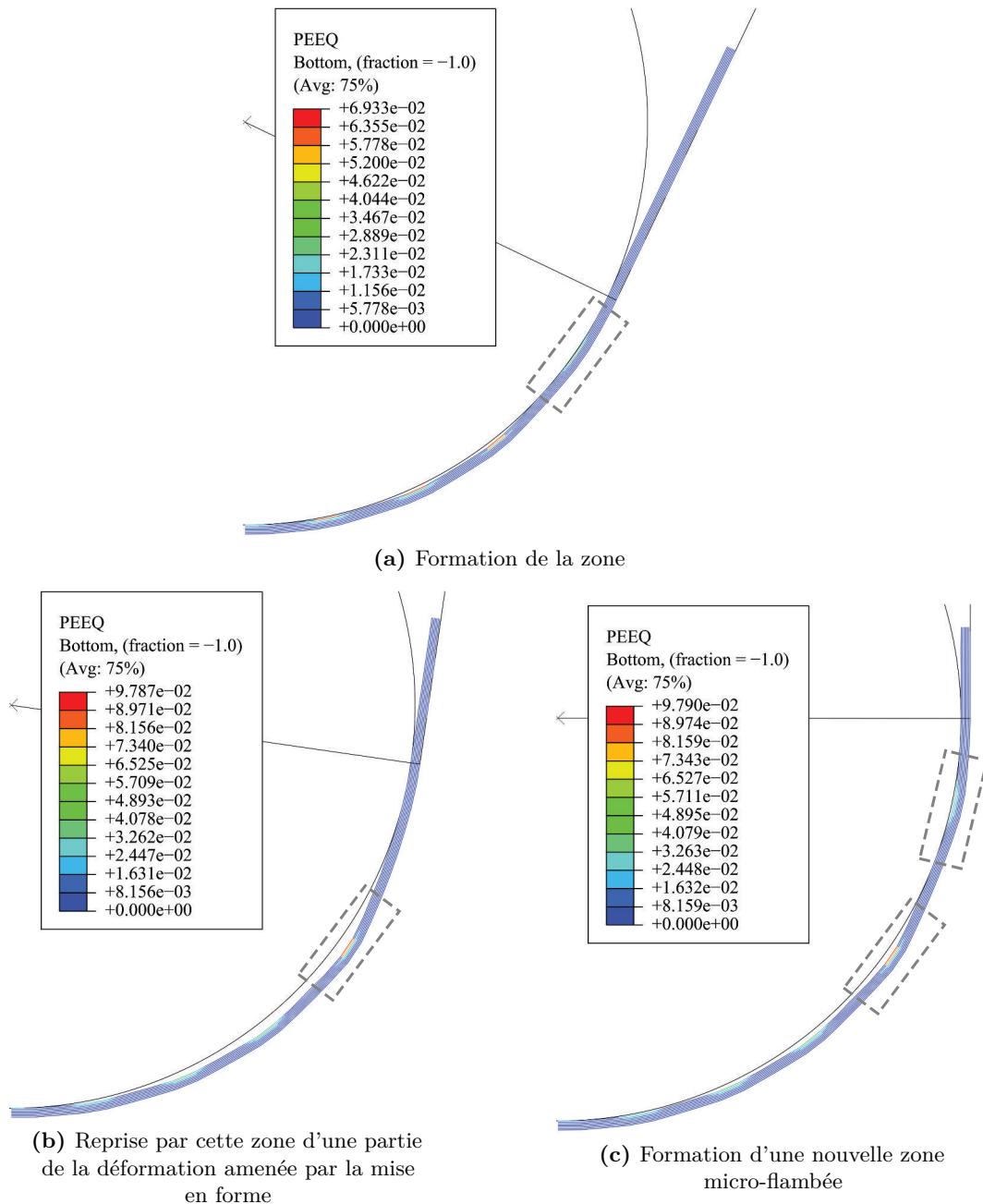


Figure 4.12 – Comportement particulier d'une zone micro-flambée au cours du thermo-pliage

4.6 Conclusion

La modélisation du pli d'APC-2/AS4, orienté à 0° , a été réalisé par l'association d'éléments finis poutres et d'éléments finis solides déformables, chaque type d'éléments répondant à une loi de comportement qui lui est propre. Les éléments solides déformables décrivent, par une loi élasto-viscoplastique, le comportement visqueux de la matrice dans l'état caoutchoutique. Les éléments poutres rendent compte quant à eux de la rigidification du matériau apportée par les fibres. Élastiques sous une sollicitation de traction, leurs comportements diffèrent pour une sollicitation de compression où ils répondent à une loi élasto-plastique afin de reproduire le phénomène de micro-flambement de fibres.

La chronologie du mécanisme de micro-flambement simulé ainsi que l'altération locale générée semblent en accord avec le phénomène physique. La prise en compte de ce mécanisme dans la simulation du thermo-pliage permet de reproduire la forme fractionnée après déformation des plis obtenus expérimentalement, mais aussi de prédire leur retour élastique. Suite à cette étude, la déformation permanente des préimprégnés unidirectionnels mis en forme dans l'état caoutchoutique semble être essentiellement liée au phénomène de micro-flambement.

Deux voies d'améliorations pourront être envisagées au sein du modèle. D'une part, une thermodépendance pourra être intégrée à la loi de comportement des éléments solides déformables pour prendre en considération le durcissement de la matrice lors du refroidissement. D'autre part si l'on souhaite simuler la mise en forme de plusieurs plis, le frottement interpli devra être caractérisé et pris en compte dans le modèle.

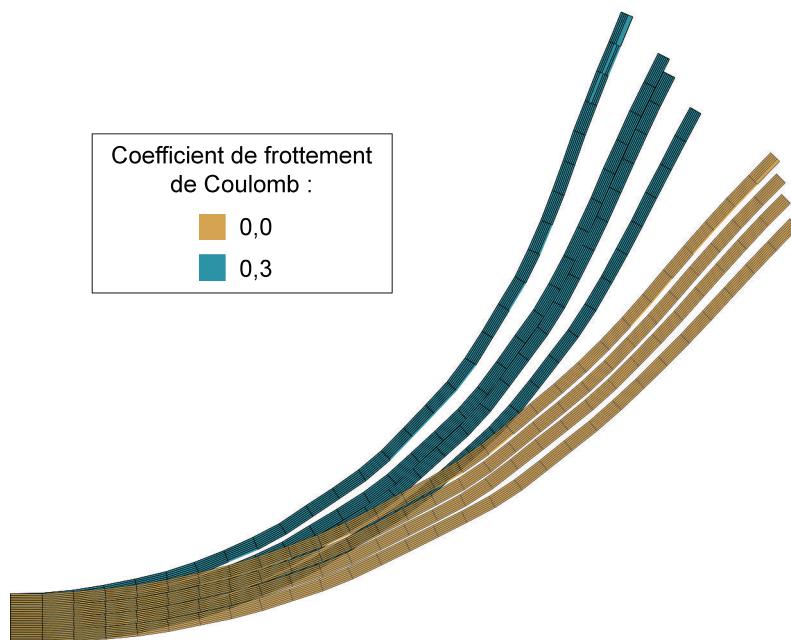


Figure 4.13 – Simulation du thermo-pliage de 4 plis, orientés à 0° , pour un rayon d'axe de 5 mm suivant deux conditions différentes de contact entre les plis

		Angle du pli intérieur (°)	Angle du pli extérieur (°)
Coefficient de frottement	0,0	134	135
	0,3	113	118

Tableau 4.6 – Report des angles des préformes obtenues par la simulation présentées en figure 4.13

Pour une température de 150°C, Mody évalue le coefficient de contact entre deux films d'APC2-AS4 à 0,3 [Mody+1988]. La figure 4.13 présente la simulation du thermo-pliage pour 4 plis en prenant en compte ou non ce coefficient. Par l'introduction d'un frottement non nul entre plis, la préforme après simulation présente une géométrie similaire à la préforme expérimentale présentée sur la figure 3.7 avec une variation d'angle similaire pour les plis de la préforme (tableau 4.6). L'interaction de contact apparaît donc comme un point essentiel si l'on souhaite simuler le pliage d'une préforme constituée de plusieurs plis.

Conclusions et Perspectives

Dans le domaine des composites hautes performances, un glissement des matrices thermodurcissables vers les thermoplastiques s'opère peu à peu en raison de leurs propriétés thermomécaniques, leur résilience et leur résistance aux attaques chimiques. L'intérêt d'utiliser les thermoplastiques réside aussi dans leurs conditions de stockage moins contraignantes et leurs cycles de fabrication plus rapides. Parmi ces matrices thermoplastiques, le PEEK (polyetherethercétone) se substitue aux matrices thermodurcissables classiquement utilisées dans l'aéronautique telles que les résines époxydes. Néanmoins, la forte viscosité des matrices PEEK même à haute température, nécessite le développement de procédés spécifiques pour leur mise en forme.

Les composites carbone/PEEK épais sont difficilement mis en forme par les procédés de formage conventionnels. En effet, la viscosité élevée du polymère fondu entraîne une forte interaction entre les plis du stratifié consolidé, et entrave ainsi le glissement relatif des plis les uns par rapport aux autres. Ceci conduit à l'apparition de plissements préjudiciables à la santé matière de la pièce et aux performances mécaniques.

Ce travail de thèse est dédié à la mise en œuvre de pré-imprégnés unidirectionnels carbone/-PEEK par un procédé innovant dont le cœur du concept est une mise en forme dans le domaine caoutchoutique. L'alternative aux procédés conventionnels proposée permet de favoriser le glissement inter-plis durant le formage et d'éviter la formation de plissement quelle que soit l'épaisseur du laminé. L'objectif est de proposer et de valider un procédé capable de réaliser des pièces composites épaisses de type cornières structurales en L ou en U. Aucun procédé de formage équivalent n'a été trouvé dans la littérature laissant un large champ exploratoire.

La première partie de l'étude a été consacrée à la définition d'une fenêtre de processabilité basée sur les propriétés physiques de la matrice PEEK. Deux approches ont été envisagées pour permettre l'obtention d'une préforme sous la température de fusion : une forte déformabilité de la matrice et une adhésion des plis aux interfaces. Dans le domaine caoutchoutique, une microstructure amorphe confère au PEEK un caractère hautement déformable, cependant la conservation de cet état déformé dépend du couple durée/température. L'étude a permis de définir la température optimale de formage et les conditions pour garantir le retardement de la cristallisation de la matrice, afin d'éviter une modification de son comportement mécanique tout au long du processus. L'aptitude des plis à l'adhésion a été étudiée au travers des propriétés d'auto-adhésion du PEEK. Une relation particulière a été mise en évidence entre cette propriété et le phénomène de cristallisation. Bien que la cristallisation puisse être assimilée à une barrière

pour l'interdiffusion des chaines macromoléculaires, le perfectionnement de ce réseau cristallin à l'interface semble renforcer l'adhésion.

Les résultats collectés dans la première partie ont permis de mettre en application le procédé proposé. La liaison adhésive établie entre les plis est apparue insuffisante pour contenir les contraintes internes au sein du laminé après formage. La géométrie finale de la préforme est ainsi tributaire d'une déformation résiduelle induite par les plis orientés à 0°. Pour répondre aux nouvelles problématiques dégagées par ces conditions spécifiques de formage, un outillage a été conçu : une thermo-plieuse. Il permet, par son caractère modulaire, de gérer le retour élastique ; les angles optimaux de pliage ont été définis, pour plusieurs rayons d'axe de pliage, de façon à permettre une déformation conduisant à un angle droit après retour élastique. La multitude de micro-flambements de fibres présents au sein des plis orientés à 0° ne semble pas pouvoir être évitée, tant d'un point de vue physique que pratique. En effet, le glissement inter-fibres apparaît très constraint sous la fusion, et le maintien de la structure dans l'état déformé semble alors être essentiellement la conséquence de ce micro-flambement.

Une approche de modélisation et de simulation a été mise en place afin d'une part d'aider à la compréhension du mécanisme de micro-flambement et d'autre part de permettre une prédiction des déformations résiduelles. La représentation du pli par un ensemble de poutres au sein d'un environnement visqueux a su reproduire les principales conséquences mécaniques et physiques du phénomène de micro-flambement de fibres. La simulation du pliage à 90° d'un pli, orienté à 0°, est apparue fidèle aux résultats expérimentaux. L'étude confirme le rôle prépondérant du micro-flambement sur la déformation permanente. De plus, la meilleure compréhension du processus de pliage a permis d'identifier une voie d'amélioration du procédé.

Enfin la troisième partie de ce travail a été consacrée à la réalisation et la caractérisation d'éprouvettes technologiques de type cornière. Pour valider le procédé proposé, la santé matière et les performances des pièces ont été comparées à des éprouvettes obtenues par thermo-estampage. Le taux de porosité et la proportion de désaligment de fibres apparaissent plus élevés dans les cornières thermo-pliées. Une action pourra être menée pour réduire le taux de porosité mais le désaligment semble inhérent au procédé proposé. Une méthode de caractérisation a donc été développée pour mieux appréhender ce défaut, le point fort de la méthode est de pouvoir cartographier le désaligment sur une grande zone tout en garantissant une précision satisfaisante. L'analyse des rayons a ainsi permis de statuer sur l'origine du désaligment pour les deux types de cornières. La variation du taux de cristallinité de la matrice semble manifester une incidence bien plus marquée sur les propriétés mécaniques au dépliage des cornières que la variation de la proportion de désaligment. Après recuit des cornières thermo-estampées, destiné à augmenter leur taux de cristallinité, les performances mécaniques des deux types de cornières sont apparues équivalentes. Le procédé proposé offre ainsi une alternative pertinente aux procédés conventionnels. Quelle que soit l'épaisseur, les défauts générés lors du formage sont à l'échelle du pli et leurs répercussions sur les propriétés mécaniques de la pièce sont acceptables.

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées à la suite de ces travaux de thèse, autant au niveau du procédé et de la fenêtre de processabilité, qu'au niveau de la modélisation.

La propriété d'auto-adhésion du PEEK n'a pu être mise en application dans le procédé proposé, cependant elle offre un potentiel non négligeable. En ce sens, la création d'une liaison entre les plis après le préformage permettrait une manipulation plus aisée de la préforme. Le caractère faible de l'adhésion apparaît d'ailleurs propice puisqu'il constituera une gêne limitée aux réarrangements de plis pouvant survenir lors de l'étape de consolidation. Une étude sur l'adhésion entre deux surfaces de pré-imprégné carbone/PEEK dans l'état caoutchoutique permettrait d'identifier le rôle de l'état de surface et des fibres.

La prise en compte des interactions de contact apparaît essentielle pour renforcer le caractère prédictif du modèle numérique mis en place et notamment pour simuler la mise en forme de plusieurs plis. Pour étendre la simulation à ce dernier cas, une caractérisation du glissement entre plis devra donc être conduite afin d'établir un modèle de frottement associé.

L'étape de consolidation du procédé proposé se doit d'être maîtrisée car elle conditionnera l'épaisseur de la pièce finale. Pour le matériau C/PEEK, la littérature a montré qu'il était possible de réaliser une consolidation sous vide sur une épaisseur de l'ordre du centimètre [Zhang+2014]. Des essais devront être réalisés pour valider la faisabilité d'une telle consolidation et ainsi permettre de répondre entièrement à l'objectif fixé.

Annexes

Annexe A

Méthodes de caractérisation des propriétés microstructurales

A.1	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	109
A.2	Diffraction des rayons X	110
A.3	Analyse mécanique dynamique	111

A.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses thermiques différentes (DSC : « Differential Scanning Calorimetry ») ou analyses calorimétriques différentes à balayage sont réalisées grâce à une Netzsch DSC 200 F3. Cet appareillage permet d'effectuer des analyses calorimétriques diathermes passives. Le système est composé d'un four dans lequel sont placés la référence et l'échantillon, respectivement positionnés au-dessus d'un thermocouple (figure A.1).

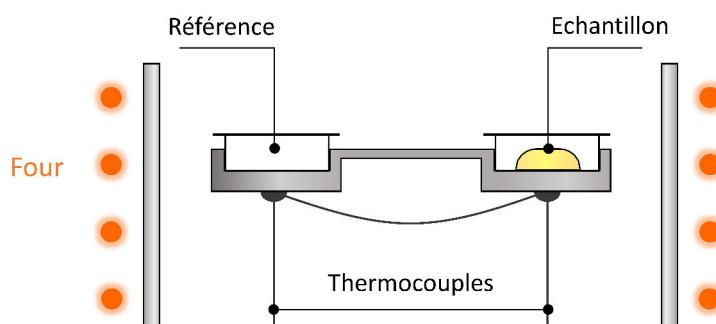


Figure A.1 – – Représentation schématique de la cellule d'Analyse Calorimétrique Diatherme passive

Lors de l'analyse, l'appareillage enregistre le flux de chaleur différentiel entre les deux entités, correspondant à l'énergie absorbée ou dégagée par l'échantillon :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{A.1.1})$$

avec C_p la capacité calorifique et $\frac{dT}{dt}$ la vitesse de rampe en température.

Cette analyse permet de déterminer et de quantifier les transitions thermiques du matériau analysé. Le taux de cristallinité est calculé à partir de l'enthalpie de cristallisation ΔH_c et de fusion ΔH_f obtenues grâce à l'analyse (équation A.1.2).

$$\chi_m(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_\infty} \cdot 100 \quad (\text{A.1.2})$$

avec ΔH_∞ l'enthalpie de fusion théorique d'un échantillon 100% cristallin. Dans le cas du PEEK, Blundell et Osborn ont établi cette valeur à 130 J/g [Blundell+1983]. Elle a été définie par une méthode d'extrapolation dont le référentiel se compose de taux de cristallinité déterminés par diffraction des rayons X.

Étant donnée l'hypothèse d'une réorganisation au cours du chauffage, l'analyse par diffraction des rayons X (présentée partie A.2) lui a été préférée dans notre étude pour définir le taux de cristallinité du PEEK pur. Toutefois, la difficulté de cette même analyse à établir le taux en présence de fibres de carbone nous pousse à utiliser une analyse calorimétrique pour statuer sur la cristallinité dans le cas de composite, l'équation A.1.2 intègre alors le taux de fibres massique M_f :

$$\chi_{m,\text{composite}}(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_\infty \cdot (1 - M_f)} \cdot 100 \quad (\text{A.1.3})$$

A.2 Diffraction des rayons X

Les essais de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) permettent de mettre en évidence les périodicités pouvant exister dans un matériau. Ainsi le spectre de diffraction X d'un polymère semi-cristallin présente des raies de diffractions, caractéristiques de la phase cristalline, superposées à un halo diffus, caractéristique de la phase amorphe. La position des raies nous permet de déduire la structure cristalline. Leurs aires sont tout aussi intéressantes car elles nous renseignent sur le taux de cristallinité, donné par l'équation A.2.1.

$$\chi_v(\%) = \frac{\text{aire des raies cristallines}}{\text{aire des raies cristallines} + \text{aire du halo diffus}} \cdot 100 \quad (\text{A.2.1})$$

Les analyses ont été réalisées avec un diffractomètre Philips PW 1700 en mode réflexion et pour une source de rayonnement CuK α .

L'intérêt de cette méthode est qu'elle est absolue, elle se fait sans étalonnage. De plus l'analyse ne nécessite pas de chauffage ce qui permet de ne pas introduire d'hypothétiques réorganisations de lamelles pendant la mesure. Cependant, la définition du halo amorphe reste un facteur d'imprécision pour la détermination du taux cristallinité (équation A.2.1). La méthode mise en place pour identifier ce halo sur les diffractogrammes est explicitée dans la suite.

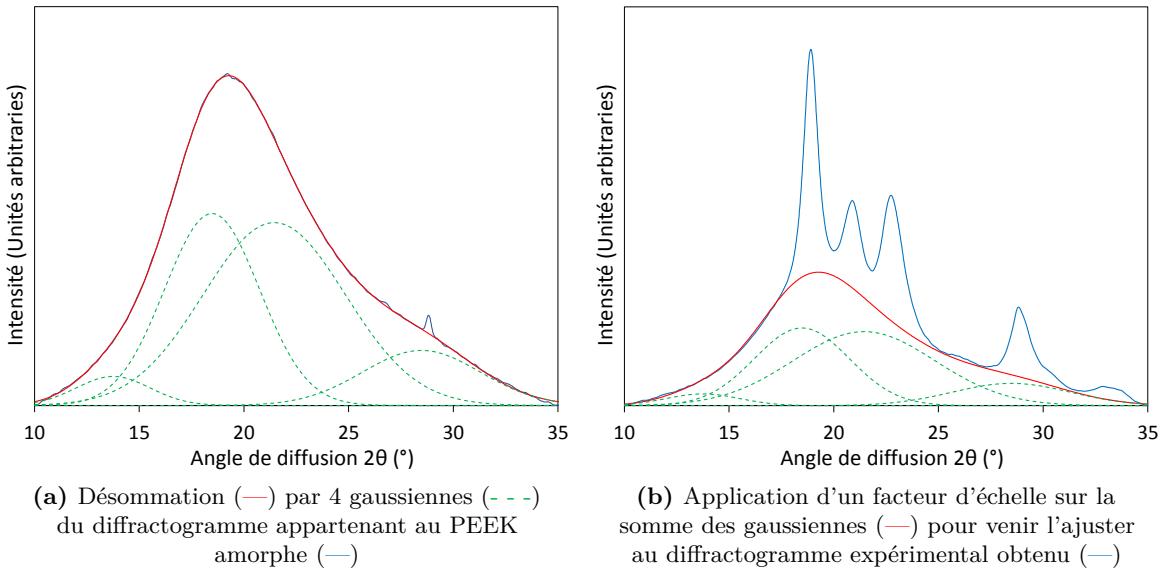


Figure A.2 – Protocole d'identification du halo amorphe sur les diffractogrammes de PEEK cristallins

Dans un premier temps, le diffractogramme d'un PEEK considéré comme amorphe est désommé pour obtenir la forme du halo (figure A.2a). Ensuite pour chaque diffractogramme obtenu, on vient ajuster cette forme par un facteur d'échelle S_0 (figure A.2b). La forme du halo H a donc pour équation :

$$H(2\theta) = S_0 \sum_g \frac{A_g}{b_g \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{(2\theta - c_g)^2}{2b_g^2}\right) \quad (\text{A.2.2})$$

avec \sum_g : somme des gaussiennes décrivant le diffractogramme d'un PEEK amorphe
 A_g, b_g et c_g : coefficients de la gaussienne

La méthode la plus répandue dans la littérature pour définir le taux de cristallinité reste la DSC. Afin de faciliter la comparaison avec notre étude, les taux de cristallinité seront exprimés en taux massique, la conversion est opérée par l'équation A.2.3.

$$\chi_m = \frac{\rho_c \cdot \chi_v}{\rho_a - (\rho_c - \rho_a) \cdot \chi_v} \quad (\text{A.2.3})$$

A.3 Analyse mécanique dynamique

L'analyse dynamique mécanique ou spectrométrie mécanique permet de déterminer les propriétés viscoélastiques des matériaux. Le principe consiste à soumettre un échantillon à une déformation harmonique en traction et à mesurer sa réponse. La déformation imposée ε^* est sinusoïdale en fonction du temps t , d'amplitude ε_0 et de fréquence ω (équation A.3.1).

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t - \phi} \quad (\text{A.3.1})$$

On définit alors deux grandeurs : E' et E'' qui représentent respectivement le module élastique en traction, aussi appelé module conservatif, et le module de perte en traction. E' est en phase avec la déformation, tandis que E'' est en déphasage avec celle-ci. Habituellement, dans un test de déformation harmonique, on introduit une grandeur complexe $E^*(\omega)$, qui est une fonction algébrique de la fréquence appelée module de rigidité complexe, et qui s'écrit :

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (\text{A.3.2})$$

$$\text{avec } E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\phi) \quad \text{et} \quad E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\phi)$$

Le coefficient de frottement intérieur $\tan(\phi)$ est défini par le rapport des modules E' et E'' . $\tan(\phi)$ représente la proportion d'énergie dissipée sous forme de chaleur dans un échantillon par rapport à l'énergie élastique mise en jeu au cours du cycle. Les variations du module complexe $E^*(\omega)$ et de $\tan(\phi)$, en fonction de la température font apparaître les relaxations des chaînes moléculaires. La chute brutale de $\tan(\phi)$ est la manifestation mécanique dynamique de la transition vitreuse du matériau.

En pratique, l'échantillon, de forme parallélépipédique est installé entre 2 mors, dont l'un est fixe et l'autre est mobile. Le mors mobile impose la déformation par des sollicitations en traction. La force de traction F nécessaire pour appliquer la déformation fixée est mesurée par un capteur relié au mors fixe. Le module dynamique $E^*(\omega)$ est calculé par l'expression suivante, S étant la section de l'échantillon :

$$E^*(\omega) = \frac{F}{S \cdot \varepsilon^*} \quad (\text{A.3.3})$$

L'analyse est effectuée sur le spectromètre mécanique DMTAV Rheometric Scientific.

Annexe B

Cartographies du désalignement dans les rayons

B.1 Cornières thermo-pliées	113
B.2 Cornières thermo-estampées	115

B.1 Cornières thermo-pliées

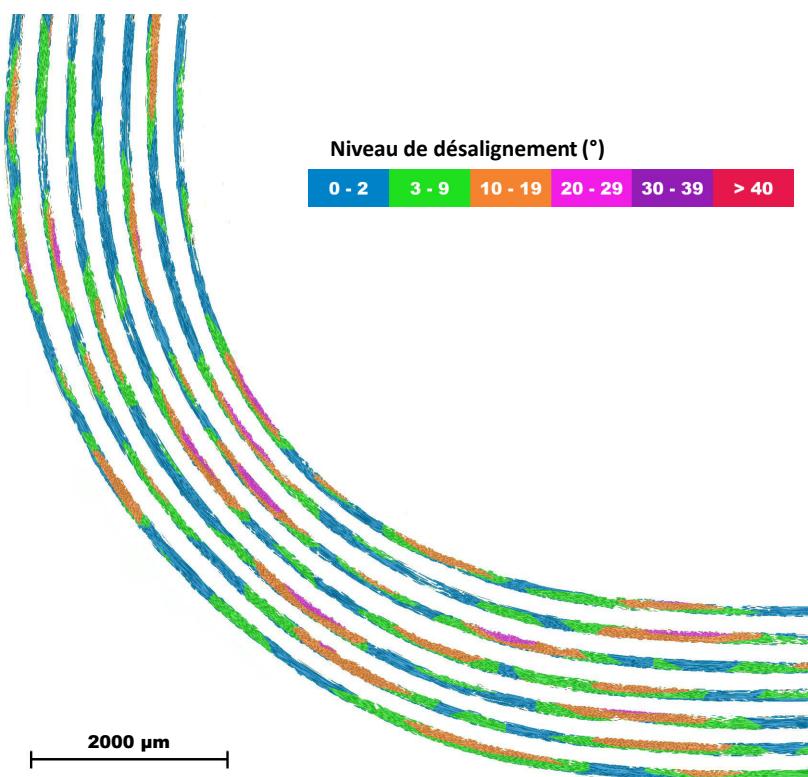


Figure B.1 – Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-pliée R5/R7

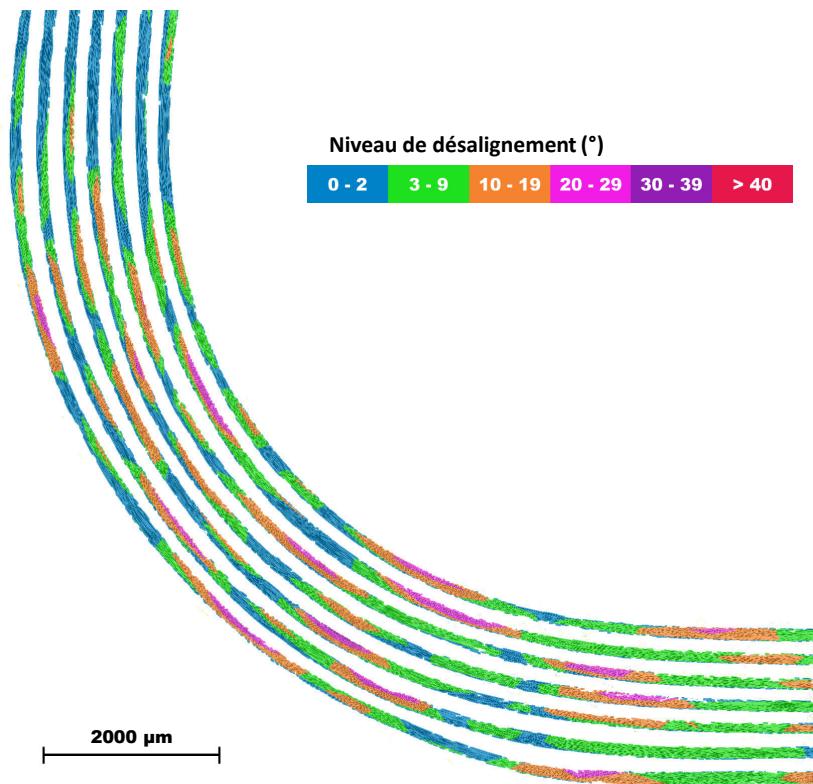


Figure B.2 – Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-pliée R7/R9

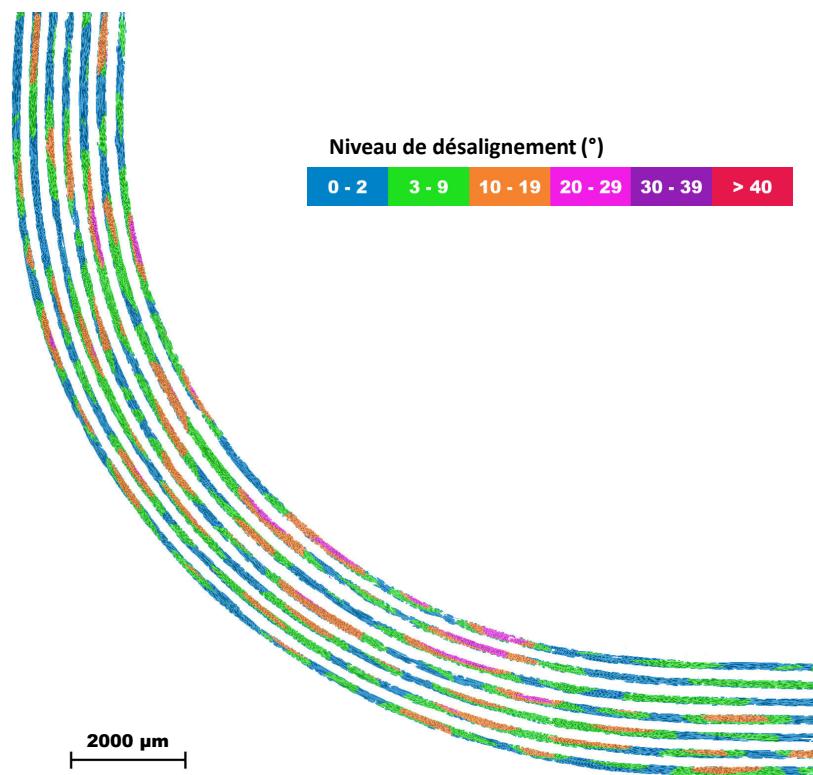


Figure B.3 – Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-pliée R9/R11

B.2 Cornières thermo-estampées

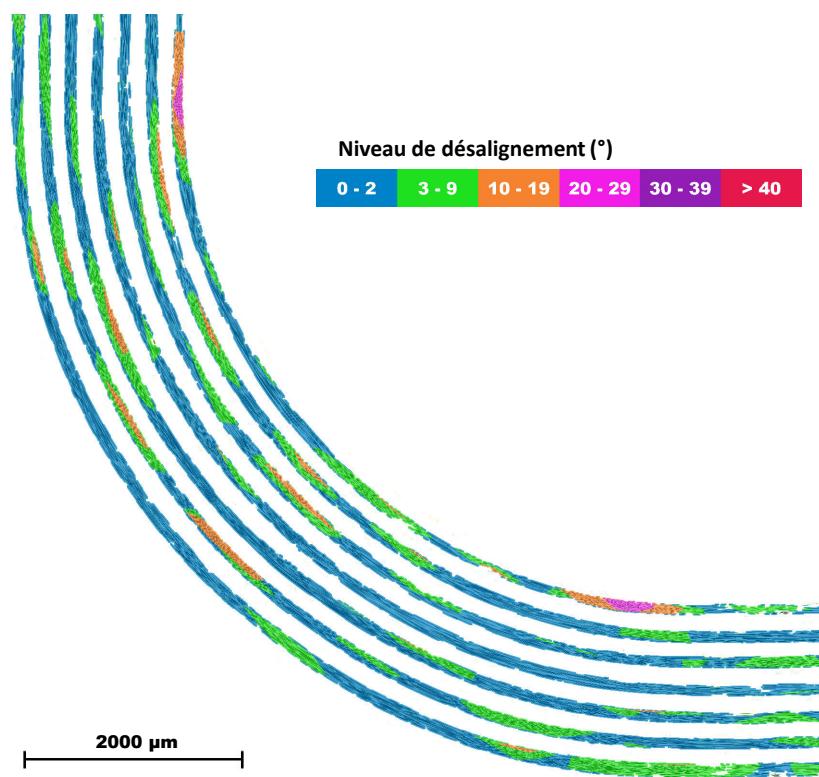


Figure B.4 – Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-estampée R5/R7

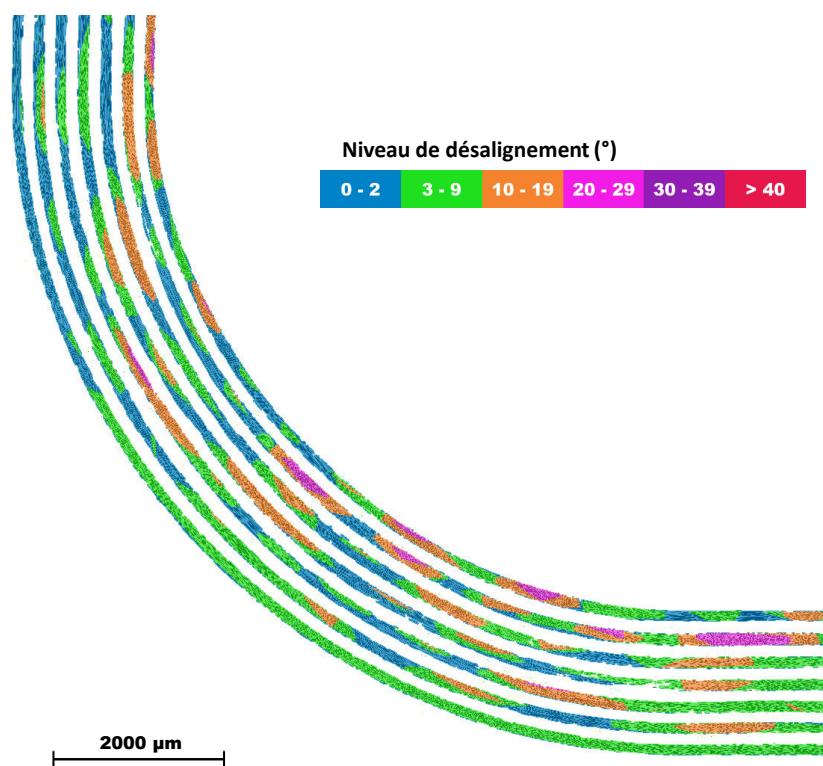


Figure B.5 – Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-estampée R7/R9

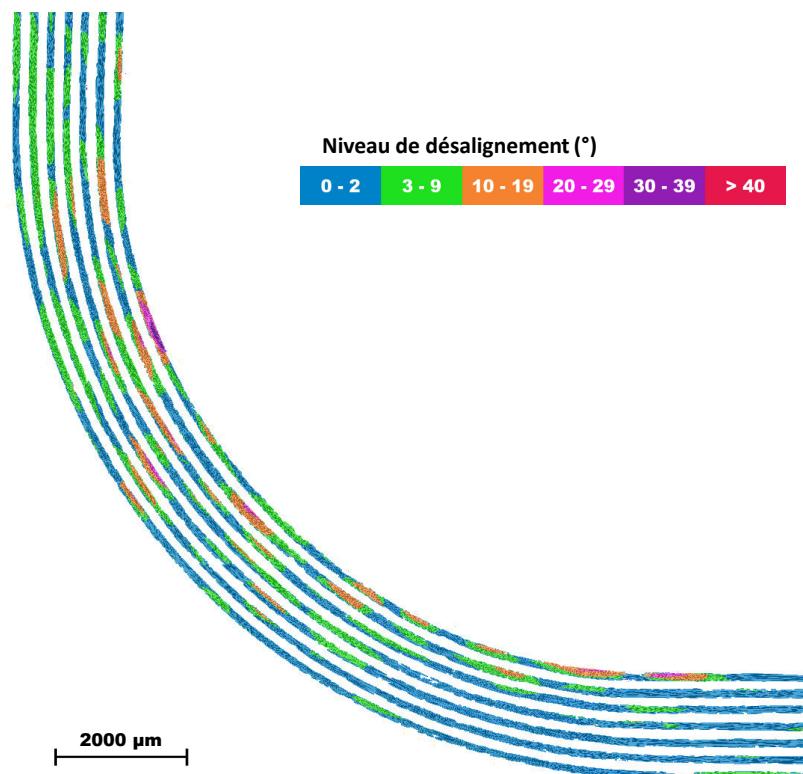


Figure B.6 – Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-estampée R9/R11

Table des figures

1.1	Évolution du volume spécifique d'un thermoplastique amorphe en fonction de la température	11
1.2	Représentation d'un sphérolite, formé de lamelles à chaînes repliées [Zinet2010]	12
1.3	Thermogramme du PEEK cristallisé à partir de l'état amorphe [Zhang+2006] .	13
1.4	Schématisation de l'empilement pour du film stacking (adapté de [Fujihara+2004])	14
1.5	Schématisation d'un semi-produit poudré (adapté de [Fujihara+2004])	15
1.6	Mèche d'un semi-produit comélisé (adapté de [Bernet+2001])	15
1.7	Formule chimique du polyarylétheréthercétone	17
1.8	Synthèse du PEEK	17
1.9	Mécanisme de croissance des cristaux [Zinet2010]	19
1.10	Morphologie d'un sphérolite (a) du PEEK et (b) d'un polymère typique [Seo+2001]	19
1.11	Micrographie du PEEK cristallisé (a) à partir de l'état fondu et (b) à partir de l'état amorphe [Olley+1986]	20
1.12	Mécanisme de fusion du PEEK (a) décomposition des différents phénomènes : (- - -) pic de cristallisation et pic de fusion du PEEK recristallisé, (—) pic de fusion des lamelles initiales (b) Thermogramme résultant [Lee+1987]	21
1.13	Thermogrammes d'un PEEK cristallisé à partir de l'amorphe suivant différentes montées en température [Marand+2000]	21
1.14	Thermogrammes pour une vitesse de rampe de 2000 K.s^{-1} après la cristallisation du PEEK à des isothermes compris entre 170°C et 300°C [Tardif+2014]	22
1.15	Thermogrammes obtenus en DSC modulée du PEEK cristallisé à différents isothermes avec R : signal réversible, T : signal total et NR : signal non-réversible [Wei+2003]	22
1.16	Thermogrammes de PEEK cristallisé à des isothermes successifs de 30 minutes chacun : (a) 310°C ; (b) 310 et 290°C ; (c) 310 , 290 et 270°C ; (d) 310 , 290 , 270 et 250°C ; (e) 310 , 290 , 270 , 250 et 230°C [Ko+1996]	23
1.17	Analyse mécanique dynamique du PEEK Victrex de grade 450G pour un balayage en température [Rae+2007]	24
1.18	Comportement mécanique du PEEK en fonction de son taux de cristallinité [Ogale+1987]	25
1.19	Essai de traction sur du PEEK (<i>Q</i>) amorphe, (<i>SC</i>) (<i>AC</i>) cristallisé à partir du fondu et (<i>C180</i>) cristallisé à partir de l'amorphe [Cebe+1987]	25
1.20	Viscosité du PEEK à 380°C pour différentes masses molaires : (a) 23000 g.mol^{-1} , (b) 27000 g.mol^{-1} , (c) 37000 g.mol^{-1} [Yuan+2011]	26
1.21	Procédé de profilage	28
1.22	Procédé d'hydroformage	28
1.23	Formage au diaphragme	29
1.24	Procédé d'estampage	29
1.25	Hierarchie des mécanismes de déformation (adapté de [McEntee+1998])	32
2.1	Comportement thermomécanique du grade de PEEK 150G et 450G	37

2.2	Diffractogramme RX d'un film de PEEK amorphe et d'un film recristallisé à 250°C pendant 2h	38
2.3	Essais de traction à l'ambiante pour différents états structuraux du PEEK	39
2.4	Evolution du module conservatif en fonction de la température à 3°C/min	40
2.5	Evolution du facteur de perte mécanique ($\tan \delta$) en fonction de la température à 3°C/min	40
2.6	Essais de traction sur du PEEK amorphe pour des températures supérieures à T_g	41
2.7	Module conservatif (E') et de perte (E'') en fonction du temps mesuré par DMA aux isothermes 160 et 162°C	42
2.8	Thermogrammes isothermes pour du PEEK amorphe à différentes températures	43
2.9	Représentation de $\ln(-\ln(1-X_c(t)/X_{c\infty})$ en fonction de $\ln(t)$ pour différents isothermes sur du PEEK amorphe	44
2.10	Cinétique de la cristallisation froide isotherme pour du PEEK amorphe	45
2.11	Théorie de la reptation [De Gennes1971]	46
2.12	Pénétration de la chaîne à travers l'interface [De Gennes1980]	46
2.13	Dimension des assemblages	47
2.14	Propriétés d'auto-adhésion du PEEK à 200°C en fonction de la pression	48
2.15	Propriétés d'auto-adhésion entre T_g et T_f pour une pression de 0,5 MPa	49
2.16	Comportements interfaciaux de polymères semi-cristallins dans l'état caoutchoutique : (a) prédominance de la nucléation et (b) prédominance de la diffusion	50
2.17	Taux de cristallinité suite à une adhésion de 2h à 200°C pour une pression de contact variable	51
2.18	Taux de cristallinité suite à une adhésion de 2h pour une pression de 0,5MPa à différentes températures	51
2.19	Diffractogrammes de PEEK après un recuit de 2h à différentes températures	52
2.20	Pic de fusion suite à différentes conditions de recuit par paliers descendants	54
2.21	Pic de fusion suite à différentes conditions de recuit par paliers ascendants	55
3.1	Dispositif du thermoformage : (a) couple matrice/poinçon introduit dans (b) machine de traction munie d'une enceinte thermique	59
3.2	Un pli d'APC-2/AS4 déformé à 155°C suivant les directions (a) 90° et (b) 0°	59
3.3	Micrographie du rayon intérieur d'un pli thermoformé suivant la direction 0°	60
3.4	4 plis d'APC-2/AS4 déformés à 155°C suivant les directions (a) 90° et (b) 0° puis recuit sous pression 2h à 200°C	60
3.5	Dispositif de thermo-plieuse pour composites	61
3.6	Étude du retour élastique en fonction du rayon de l'axe de pliage pour un pli orienté à 0°	62
3.7	Préforme obtenue suite au pliage à 90° et pour un axe de rayon 5 mm d'un laminé de 8 plis [0, 90]4	63
3.8	Microographies d'un pli thermo-plié à 90° suivant la direction 0° et pour un rayon de 7 mm	64
3.9	Schématisation du micro-flambement	65
3.10	(a) Le moule et (b) les quatre couples de rayon associés (exprimés en mm)	66
3.11	Mise en forme par thermo-estampage	67
3.12	Défauts observés suite à la consolidation des préformes thermo-pliées sur (a) un moule mâle (concave) et (b) un moule femelle (convexe)	68
3.13	Présentation du moulage sous vide mis en place avec (a) la disposition des éléments utilisés et (b) le cycle de température vu par le composite et l'outillage	69
3.14	Épaisseurs relevées sur les cornières au niveau du rayon et des bras	70
3.15	Microographies dans l'épaisseur (échelle barre = 200 µm)	71
3.16	Opération appliquée pour obtenir une cartographie du désalignement sur l'ensemble du rayon	73

3.17	Cartographie du désalignement pour les plis orientés à 0° d'une cornière thermo-pliée R5/R7	74
3.18	Zone micro-flambée observée sur le pli 2 (figure 3.17) d'une cornière R7/R9	75
3.19	Montage de flexion quatre points extrait de la norme ASTM D6415	77
3.20	Montage mis en place comprenant les éléments rigidificateurs	77
3.21	Essai de dépliage sur cornières brutes et recuites : (a) courbes effort déplacement (b) modes de rupture cornières recuites (I) cornières brutes (C)	79
3.22	Résistance à la courbure des cornières obtenues par thermo-estampage et thermo-pliage	80
3.23	Rigidité des cornières obtenues par thermo-estampage et thermo-pliage	80
4.1	Modèle éléments finis établi pour la simulation du thermo-pliage	85
4.2	Dispositif expérimental	87
4.3	Schématisation de l'essai	87
4.4	(a) Réponse mécanique du PEEK amorphe soumis à un balayage de déformation dynamique pour une fréquence de 1 Hz à 155°C obtenue par (b) un montage de traction	91
4.5	Essais de traction monotone à 155°C pour différentes vitesses de sollicitation	92
4.6	Essais de relaxation à 155°C pour un chargement mené à une vitesse de 0,001 s ⁻¹	93
4.7	Comportement mécanique de l'élément poutre sous un chargement de compression : (a) contrainte en fonction du temps et (b) déformation plastique en fonction du temps	94
4.8	Méthode d'identification des coefficients	96
4.9	Zone plastifiée lors de la simulation du pliage (« PEEQ » : <i>Déformation plastique équivalente</i>)	97
4.10	Chronologie du mécanisme de micro-flambement simulé vue au travers des éléments poutres définis en figure 4.9	98
4.11	Etat du pli après pliage sur des axes de rayons 6 et 8 mm (« CEEQ » : <i>Déformation viscoplastique équivalente</i>)	99
4.12	Comportement particulier d'une zone micro-flambée au cours du thermo-pliage	100
4.13	Simulation du thermo-pliage de 4 plis, orientés à 0°, pour un rayon d'axe de 5 mm suivant deux conditions différentes de contact entre les plis	101
A.1	– Représentation schématique de la cellule d'Analyse Calorimétrique Diatherme passive	109
A.2	Protocole d'identification du halo amorphe sur les diffractogrammes de PEEK cristallins	111
B.1	Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-pliée R5/R7	113
B.2	Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-pliée R7/R9	114
B.3	Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-pliée R9/R11	114
B.4	Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-estampée R5/R7	115
B.5	Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-estampée R7/R9	115
B.6	Désalignement des plis orientés à 0° dans une cornière thermo-estampée R9/R11	116

Liste des tableaux

1.1	Propriétés de composites unidirectionnels à renfort fibres de carbone pour différentes matrices thermoplastiques [Berglund1998]	16
1.2	Propriétés mécaniques du PEEK Victrex de grade 450G à 23°C	23
1.3	Températures caractéristiques du PEEK	24
2.1	t_i le temps à l'initiation de la cristallisation, t_p le temps au pic exothermique et t_f le temps à la fin de la cristallisation	43
2.2	Paramètres n et k de l'approche d'Avrami pour des isothermes compris entre 157°C et 160°C	45
2.3	Valeurs caractéristiques issues des diffractogrammes présents sur la figure 2.19 .	53
2.4	Valeurs caractéristiques issues des diffractogrammes de PEEK après un recuit à 250°C pour différents temps	53
3.1	Variation relevée entre le rayon de courbure outillage et le rayon de courbure de la préforme pris suivant la fibre neutre	67
3.2	Distribution du désalignement au sein de chaque pli orienté à 0° reprenant la désignation définie figure 3.17	76
3.3	Paramètres du montage en fonction du rayon	78
3.4	Effet du recuit sur les propriétés mécaniques d'une cornière thermo-estampée .	79
4.1	Données extraites du pliage à 90° d'un pli d'APC-2 orienté à 0°	84
4.2	Coefficients élastiques	91
4.3	Coefficients plastiques	92
4.4	Paramètres optimisés pour reproduire le micro-flambement	96
4.5	Caractéristiques du pli thermo-plié sur les axes de rayon 5, 6, 7 et 8 mm	98
4.6	Report des angles des préformes obtenues par la simulation présentées en figure 4.13	102

Bibliographie

- [Alexander1954] L. E. ALEXANDER. *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Sous la dir. de John Wiley YORK et Sons: NEW. John Wiley et Sons: New York, 1954 (cf. p. 54).
- [Atkinson+2001] J. R. ATKINSON, J. N. HAY et M. J. JENKINS. « Enthalpic relaxation in semi-crystalline PEEK ». In : *Polymer* 43.3 (2001), p. 731-735 (cf. p. 12).
- [Attwood+1981] T. ATTWOOD, P. DAWSON, J. FREEMAN, L. HOY, J. ROSE et P. STANILAND. « Synthesis and properties of polyaryletherketones ». In : *Polymer* 22.8 (1981), p. 1096-1103 (cf. p. 17).
- [Awaja+2013] F. AWAJA, S. ZHANG et D. MCKENZIE. « Autohesion of semi-crystalline PEEK near and under the glass transition temperature ». In : *Applied Surface Science* 282 (oct. 2013), p. 571-577 (cf. p. 46, 47).
- [Awaja+2015] F. AWAJA et S. ZHANG. « Self-bonding of PEEK for active medical implants applications ». In : *Journal of Adhesion Science and Technology* 29.15 (2015), p. 1593-1606 (cf. p. 46, 47).
- [Barlow+1990] C. BARLOW, J. PEACOCK et A. WINDLE. « Relationships between microstructures and fracture energies in carbon fibre/PEEK composites ». In : *Composites* 21.5 (1990), p. 383-388 (cf. p. 78).
- [Bas1994] C. BAS. « Microstructure et propriétés thermomécaniques du poly(aryl éther éther cétone) (PEEK) amorphe et semi-cristallin ». Thèse de doct. Université de Savoie, 1994, p. 252 (cf. p. 18, 24, 37, 44, 45).
- [Bassett+1988] D. BASSETT, R. OLLEY et I. RAHEIL. « On crystallization phenomena in PEEK ». In : *Polymer* 29.October (1988), p. 1745-1754 (cf. p. 21).
- [Berglund1998] L. BERGLUND. « Thermoplastic Resins BT - Handbook of Composites ». In : sous la dir. de S T PETERS. Boston, MA : Springer US, 1998, p. 115-130 (cf. p. 16).
- [Bernet+2001] N. BERNET, V. MICHAUD, P. BOURBAN et J. MANSON. « Commingled yarn composites for rapid processing of complex shapes ». In : *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing* 32.11 (2001), p. 1613-1626 (cf. p. 15).
- [Bessard+2014] E. BESSARD, O. DE ALMEIDA et G. BERNHART. « Unified isothermal and non-isothermal modelling of neat PEEK crystallization ». In : *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115.2 (2014), p. 1669-1678 (cf. p. 45).
- [Bessard2012] E. BESSARD. « Matériaux composites structuraux à base PEEK élaborés par thermo-compression dynamique: relation procédé-propriétés ». Thèse de doct. 2012, p. 228 (cf. p. 30, 37).

- [Bigg+1989] D. BIGG et J. PRESTON. « Stamping of Thermoplastic Matrix Composites ». In : *Polymer Composites* 10.4 (1989), p. 261-268 (cf. p. 33).
- [Bisilliat1997] M. BISILLIAT. « Comportement mécanique d'un polycarbonate à grande vitesse de sollicitation - Etude expérimentale et simulation ». Thèse de doct. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1997 (cf. p. 89).
- [Blundell+1983] D. BLUNDELL et B. OSBORN. « The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone) ». In : *Polymer* 24.8 (août 1983), p. 953-958 (cf. p. 18, 43, 49, 110).
- [Blundell+1989] D. BLUNDELL, R. CRICK, B. FIFE, J. PEACOCK, A. KELLER et A. WADDON. « Spherulitic morphology of the matrix of thermoplastic PEEK/carbon fibre aromatic polymer composites ». In : *Journal of Materials Science* 24.6 (1989), p. 2057-2064 (cf. p. 42).
- [Blundell1987] D. BLUNDELL. « On the interpretation of multiple melting peaks in poly (ether ether ketone) ». In : *Polymer* 28.12 (1987), p. 2248-2251 (cf. p. 20).
- [Boiko+1998] Y. BOIKO et R. PRUD'HOMME. « Strength Development at the Interface of Amorphous Polymers and Their Miscible Blends, below the Glass Transition Temperature ». In : *Macromolecules* 31.19 (1998), p. 6620-6626 (cf. p. 48).
- [Buggy+1994] M. BUGGY et A. CAREW. « The effect of thermal ageing on carbon fibre-reinforced polyetheretherketone (PEEK) ». In : *Journal of Materials Science* 29 (1994), p. 2255-2259 (cf. p. 53).
- [Cebe+1986] P. CEBE et S. HONG. « Crystallization behaviour of poly(ether- ether-ketone) ». In : *Polymer* 27.August (1986), p. 1183-1192 (cf. p. 12, 20, 41, 44, 53).
- [Cebe+1987] P. CEBE, S. CHUNG et S. HONG. « Effect of thermal history on mechanical properties of polyetheretherketone below the glass transition temperature ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 33 (1987), p. 487-503 (cf. p. 24, 25, 38).
- [Chaboche+1996] J.L. CHABOCHE et G. CAILLETAUD. « Integration methods for complex plastic constitutive equations ». In : *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 133.1 (1996), p. 125-155 (cf. p. 91).
- [Chen+1995] C. CHEN et E. WOO. « Some New Evidence for Polymorphism in Cold Crystallized and Melt Crystallized Poly(ether ether ketone) ». In : *Polymer journal* 27.4 (1995), p. 361-370 (cf. p. 21).
- [Chen+2009] H. CHEN et P. CEBE. « Vitrification and devitrification of rigid amorphous fraction of PET during quasi-isothermal cooling and heating ». In : *Macromolecules* 42.1 (2009), p. 288-292 (cf. p. 12).
- [Cheng+1986] D. CHENG, M. CAO et B. WUNDERLICH. « Glass Transition and Melting Behavior of Poly (oxy- 1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylene carbonyl-1,4-phenylene) ». In : *Macromolecules* 19.7 (1986), p. 1868-1876 (cf. p. 12, 20).
- [Chivers1994] R. CHIVERS. « The effect of molecular weight and crystallinity on the mechanical properties of injection moulded poly(aryl-ether-ether-ketone) resin ». In : *Polymer* 35.1 (1994), p. 110-116 (cf. p. 26).
- [Cho+1995] B. CHO et J. KARDOS. « Consolidation and self-bonding in poly(ether ether ketone) (PEEK) ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 56.11 (juin 1995), p. 1435-1454 (cf. p. 46-48, 52, 55).
- [Chu+1989] J. CHU et J. SCHULTZ. « The influence of microstructure on the failure behaviour of PEEK ». In : *Journal of materials science* 24.12 (1989), p. 4538-4544 (cf. p. 25).

- [Cogswell1992] F. COGSWELL. *Thermoplastic Aromatic Polymer Composites*. Butterworth-Heinemann, 1992, p. 277 (cf. p. 27).
- [Col2013] A. COL. « Emboutissage des tôles - Importance des modes de déformation ». In : *Techniques de l'ingénieur* 33.0 (2013), p. 0–20 (cf. p. 61).
- [Daoust+1992] D. DAOUST, J. DEVAUX, P. GODARD, A. JONAS et R. LEGRAS. *Advanced Thermoplastics and their Composites*. Sous la dir. de H KAUSCH. Carl Hanse. 1992, p. 3-56 (cf. p. 16, 36).
- [Daver+2009] F. DAVER, A. BLAKE et M. CAKMAK. « Stages of Structural Ordering Leading to Stress Induced Crystallization of PEEK Films: A Mechano-Optical Study on Deformation, Relaxation and Retraction ». In : *Macromolecules* 42.7 (avr. 2009), p. 2626-2633 (cf. p. 87, 91).
- [Day+1990] M. DAY, D. SALLY et D. WILES. « Thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone): Experimental evaluation of crosslinking reactions ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 40.9-10 (1990), p. 1615-1625 (cf. p. 37).
- [Day+1998] M. DAY, T. SUPRUNCHUK, J. COONEY et D. WILES. « Thermal Degradation of Poly(aryl-Ether-Ether-Ketone) (PEEK) - A Differential Scanning Calorimetry Study ». In : *Journal of Applied Polymer Science* 36.28274 (1998), p. 1097-1106 (cf. p. 26, 30).
- [De Gennes1971] P. G. DE GENNES. « Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles ». In : *The Journal of Chemical Physics* 55.2 (1971), p. 572-579. arXiv : [arXiv:1011.1669v3](https://arxiv.org/abs/1011.1669v3) (cf. p. 46).
- [De Gennes1980] Pierre-Gilles DE GENNES. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. Rapp. tech. B291. Paris, 1980, p. 219 (cf. p. 46).
- [Doi+1978] Masao DOI et S. F. EDWARDS. « Dynamics of concentrated polymer systems ». In : *Journal of the Chemical Society Faraday Transaction 2* (1978), p. 74-1789 (cf. p. 46).
- [Dreiser+2013] C. DREISER et H. BART. « Solvent Interactions with Polymeric Heat Transfer Surfaces ». In : *Journal of Materials Science and Engineering* 3.9 (2013), p. 591-600 (cf. p. 48).
- [Engel+2013] B. ENGEL et J. BRÜHMANN. « Spring-in characteristics of thermoplastic composites with glass fiber fabric reinforcement ». In : *19th International Conference on Composite Materials* (2013) (cf. p. 71).
- [Fernlund+2002] G. FERNLUND, J. GRIFFITH, R. COURDJY et A. POURSARTIP. « Experimental and numerical study of the effect of caulk-sheets on corner thinning of composite laminates ». In : *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing* 33.3 (2002), p. 411-426 (cf. p. 68).
- [Foerch+1997] R. FOERCH, J. BESSON, G. CAILLETAUD et P. PILVIN. « Polymorphic constitutive equations in finite element codes ». In : *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 141.3-4 (1997), p. 355-372 (cf. p. 91).
- [Fougnies+1999] C. FOUGNIES, M. DOSIERE, M. KOCH et J. ROOVERS. « Cold crystallization of narrow molecular weight fractions of PEEK ». In : *Macromolecules* 32.4 (1999), p. 8133-8138 (cf. p. 26, 52, 54).
- [Friedrich+1998] K. FRIEDRICH et M. HOU. « On stamp forming of curved and flexible geometry components from continuous glass fiber/polypropylene composites ». In : *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29.3 (1998), p. 217-226 (cf. p. 31).

- [Fujihara+2004] K. FUJIHARA, Z. HUANG, S. RAMAKRISHNA et H. HAMADA. « Influence of processing conditions on bending property of continuous carbon fiber reinforced PEEK composites ». In : *Composites Science and Technology* 64.16 (2004), p. 2525-2534 (cf. p. 14, 15).
- [Gao+2000] S. GAO et J. KIM. « Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion ». In : *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 31.6 (juin 2000), p. 517-530 (cf. p. 53).
- [Gsell+1979] C. G'SELL et J. JONAS. « Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate ». In : *Journal of Materials Science* 14.3 (1979), p. 583-591. arXiv : [arXiv:1011.1669v3](https://arxiv.org/abs/1011.1669v3) (cf. p. 88, 92).
- [Han+2011] P. HAN, J. BUTTERFIELD, M. PRICE, A. MURPHY et M. MULLAN. « Part form prediction methods for carbon fibre reinforced thermoplastic composite materials ». In : *ICCM International Conferences on Composite Materials* (2011) (cf. p. 71).
- [Hay+1984] J. HAY, D. KEMMISH, J. LANGFORD et A. RAE. « The structure of crystalline PEEK ». In : *Polymer Communications* 25.June (1984), p. 175-178 (cf. p. 18).
- [Hay+1987] J. HAY et D. KEMMISH. « Thermal decomposition of poly(aryl ether ketones) ». In : *Polymer* 28.12 (1987), p. 2047-2051 (cf. p. 37).
- [Hay+1989] J. HAY, J. LANGFORD et J. LLOYD. « Variation in unit cell parameters of aromatic polymers with crystallization temperature ». In : *Polymer* 30.February 1988 (1989), p. 489-493 (cf. p. 17).
- [Hubert+2001] P. HUBERT et A. POURSARTIP. « Aspects of the Compaction of Composite Angle Laminates: An Experimental Investigation ». In : *Journal of Composite Materials* 35.1 (2001), p. 2-26 (cf. p. 67, 68).
- [Jamin+2015] T. JAMIN, M. DUBÉ et L. LABERGE LEBEL. « Effect of stamp-forming parameters and bend radius on the mechanical performance of curved beam carbon fiber/polyphenylene sulfide specimens ». In : *Journal of Composite Materials* 50.9 (juin 2015), p. 1213-1225 (cf. p. 78).
- [Jar+1993] P. JAR, R. MULONE, P. DAVIES et H. KAUSCH. « A study of the effect of forming temperature on the mechanical behaviour of carbon-fibre/peek composites ». In : *Composites Science and Technology* 46.1 (1993), p. 7-19 (cf. p. 27).
- [Jonas+1992] A. JONAS et R. LEGRAS. « Thermal stability and crystallization of poly(aryl ether ether ketone) ». In : *Polymer review* 33.16 (1992), p. 3323-3342 (cf. p. 24).
- [Kemmish+1985] D. KEMMISH et J. HAY. « The effect of physical ageing on the properties of amorphous PEEK ». In : *Polymer* 26.November 1984 (1985), p. 905-912 (cf. p. 24).
- [Kenny+1989] J. KENNY, A. D'AMORE, L. NICOLAIS et M. IANNONE. « Processing of amorphous PEEK and amorphous PEEK based composites ». In : *SAMPE Journal* 25.4 (1989), p. 27-34 (cf. p. 20, 33, 41).
- [Ko+1996] T. KO et E. WOO. « Changes and distribution of lamellae in the spherulites of poly (ether ether ketone) upon stepwise crystallization ». In : *Polymer* 37.7 (mar. 1996), p. 1167-1175 (cf. p. 12, 23, 54, 55).
- [Krishnaswamy+1993] R. KRISHNASWAMY et D. KALIKA. « Dynamic mechanical relaxation properties of poly (ether ether ketone) ». In : *Polymer* 35.6 (1993), p. 1157-1165 (cf. p. 20).
- [Kumar+1986] S. KUMAR, D. ANDERSON et W. ADAMS. « Crystallization and morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone) ». In : *Polymer* 27.3 (mar. 1986), p. 329-336 (cf. p. 18).

- [Lattimer+1992] M. LATTIMER, J. HOBBS, M. HILL et P. BARHAM. « On the origin of the multiple endotherms in PEEK ». In : *Polymer* 33.18 (1992), p. 3971-3973 (cf. p. 21).
- [Lauritzen+1960] J. LAURITZEN et J. HOFFMAN. « Theory of formation of polymer crystal with folded chains in dilute solution ». In : *Journal of research of the National Bureau of Standards* 64.1 (1960) (cf. p. 20, 45).
- [Lee+1987] Y. LEE et R. PORTER. « Double-Melting Behavior of Poly(ether ether ketone) ». In : *Macromolecules* 20.6 (1987), p. 1336-1341 (cf. p. 20, 21).
- [Li+2009] Y. LI, M. LI, Y. GU et Z. ZHANG. « Numerical and experimental study on the effect of lay-up type and structural elements on thickness uniformity of L-shaped laminates ». In : *Applied Composite Materials* 16.2 (2009), p. 101-115 (cf. p. 67).
- [Lightfoot2013] J. LIGHTFOOT. « Mechanisms of defect formation in carbon fibre composites ». Thèse de doct. University of Bristol, 2013, p. 97-98 (cf. p. 73).
- [Lo+2004] C. LO, F. LAABS et B. NARASIMHAN. « Interfacial adhesion mechanisms in incompatible semicrystalline polymer systems ». In : *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 42.14 (2004), p. 2667-2679 (cf. p. 49, 50).
- [Ma+2011] Q. MA, G. GEORGIEV et P. CEBE. « Constraints in semicrystalline polymers: Using quasi-isothermal analysis to investigate the mechanisms of formation and loss of the rigid amorphous fraction ». In : *Polymer* 52.20 (2011), p. 4562-4570 (cf. p. 12).
- [Mano+2005] J. MANO, J. GÓMEZ RIBELLES, N. ALVES et M. SALMERÓN SANCHEZ. « Glass transition dynamics and structural relaxation of PLLA studied by DSC: Influence of crystallinity ». In : *Polymer* 46.19 SPEC. ISS. (2005), p. 8258-8265 (cf. p. 12).
- [Marand+2000] H. MARAND, A. ALIZADEH, R. FARMER, R. DESAI et V. VELIKOV. « Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behavior of Polymers. 2. Poly(arylene ether ether ketone) ». In : *Macromolecules* 33.9 (mai 2000), p. 3392-3403 (cf. p. 21).
- [Marissen+1997] R. MARISSEN, L. VAN DER DRIFT et J. STERK. « Folding of continuous fibre thermoplastic composites ». In : *Applied Composite Materials* 4.5 (1997), p. 273-282 (cf. p. 81).
- [McCool+2012] R. MCCOOL, A. MURPHY, R. WILSON, Z. JIANG, M. PRICE, J. BUTTERFIELD et P. HORNSBY. « Thermoforming carbon fibre-reinforced thermoplastic composites ». In : *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 226.2 (2012), p. 91-102 (cf. p. 78).
- [McEntee+1998] S. MCENTEE et C. ÓBRÁDAIGH. « Large deformation of single-curvature with tool contact finite element modelling composite sheet forming ». In : *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29.1-2 (1998), p. 207-213 (cf. p. 30, 32).
- [Mody+1988] P. MODY et T. CHOU. « Effect of testing conditions and microstructure on the sliding wear of graphite fibre / PEEK matrix composites ». In : *Journal of Materials Science* 23 (1988), p. 4319-4330 (cf. p. 102).
- [Naji+1999] M. NAJI et S. HOA. *Curing of Thick Angle-Bend Thermoset Composite Part: Curing Cycle Effect on Thickness Variation and Fiber Volume Fraction*. 1999 (cf. p. 67).
- [Nicholson+2000] L. NICHOLSON, K. WHITLEY, T. GATES et J. HINKLEY. « Influence of molecular weight on the mechanical performance of a thermoplastic glassy polyimide ». In : *Journal of Materials Science* 35.24 (2000), p. 6111-6121 (cf. p. 27).

- [Ogale+1987] A. OGALE et R. McCULLOUGH. « Influence of microstructure on elastic and viscoelastic properties of polyether ether ketone ». In : *Composites Science and Technology* 30.3 (jan. 1987), p. 185-201 (cf. p. 24, 25).
- [Olley+1986] R. OLLEY, D. BASSETT et D. BLUNDELL. « Permanganic etching of PEEK ». In : *Polymer* 27.3 (1986), p. 344-348 (cf. p. 20).
- [Ostgatthe+1996] M. OSTGATHE, U. BREUER, C. MAYER et M. NEITZEL. « Fabric reinforced thermoplastic composites-processing and manufacturing ». In : *ECCM-7: Seventh European Conference on Composite Materials*. T. 1. 1996, p. 195-200 (cf. p. 32).
- [Oya+1999] N. OYA et D. JOHNSON. « Direct measurement of longitudinal compressive strength in carbon fibres ». In : *Carbon* 37.10 (1999), p. 1539-1544 (cf. p. 94).
- [Oya+2001] N. OYA et D. JOHNSON. « Longitudinal compressive behaviour and microstructure of PAN-based carbon fibres ». In : *Carbon* 39.5 (2001), p. 635-645 (cf. p. 95).
- [Parlevliet+2006] P. PARLEVLIET, H. BERSEE et A. BEUKERS. « Residual stresses in thermoplastic composites- A study of the literature- Part I: Formation of residual stresses ». In : *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37.11 (2006), p. 1847-1857 (cf. p. 29).
- [Perez1992] J. PEREZ. *Physique et mécanique des polymères amorphes*. Ed. Tec&Doc Lavoisier, 1992 (cf. p. 88).
- [Rae+2007] P. RAE, E. BROWN et E. ORLER. « The mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response ». In : *Polymer* 48.2 (jan. 2007), p. 598-615 (cf. p. 24).
- [Ree+1958] F. REE, T. REE et H. EYRING. « Relaxation Theory of Transport Problems in Condensed Systems ». In : *Industrial & Engineering Chemistry* 50.7 (juil. 1958), p. 1036-1040 (cf. p. 88).
- [Robertson1966] R. ROBERTSON. « Theory for the Plasticity of Glassy Polymers ». In : *The Journal of Chemical Physics* 44.10 (mai 1966), p. 3950-3956 (cf. p. 88).
- [Saiello+1990] S. SAIELLO, J. KENNY et L. NICOLAIS. « Interface morphology of carbon fibre/PEEK composites ». In : *Journal of materials science* 25 (1990), p. 3493-3496 (cf. p. 78).
- [Salomi+2008] A. SALOMI, T. GARSTKA, K. POTTER, A. GRECO et A. MAFFEZZOLI. « Spring-in angle as molding distortion for thermoplastic matrix composite ». In : *Composites Science and Technology* 68.14 (2008), p. 3047-3054 (cf. p. 71).
- [Scherer+1991] R. SCHERER et K. FRIEDRICH. « Inter- and intraply-slip flow processes during thermoforming of cf/pp-laminates ». In : *Composites Manufacturing* 2.2 (1991), p. 92-96 (cf. p. 31).
- [Schonhorn+1968] H. SCHONHORN et F. RYAN. « Effect of morphology in the surface region of polymers on adhesion and adhesive joint strength ». In : *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 6.1 (1968), p. 231-240 (cf. p. 51).
- [Schonhorn+1969] H. SCHONHORN et F. RYAN. « Effect of Polymer Surface Morphology on Adhesion and Adhesive Joint Strength . II . FEP Teflon and Nylon 6 ». In : *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 7 (1969), p. 105-111 (cf. p. 51).
- [Schonhorn+1970] H. SCHONHORN, F. RYAN et R. HANSEN. « Surface Treatment of Polypropylene for Adhesive Bonding ». In : *The Journal of Adhesion* 2.2 (avr. 1970), p. 93-99 (cf. p. 51).

- [Schug+2016] A. SCHUG, R. HINTERHÖLZL et K. DRECHSLER. « Experimental Investigation of the Radius Forming ». In : *17th European Conference on Composite Materials* June (2016), p. 1-8 (cf. p. 60, 75).
- [Seo+2001] Y. SEO et S. KIM. « Nonisothermal crystallization behavior of poly (aryl ether ether ketone) ». In : *Polymer Engineering & Science* 41.6 (2001), p. 940-945 (cf. p. 19).
- [Slange+2016] T. SLANGE, L. WARNET, W. GROUVE et R. AKKERMANN. « Influence of preconsolidation on consolidation quality after stamp forming of C/PEEK composites ». In : *AIP Conference Proceedings* 1769 (2016) (cf. p. 30, 33, 66).
- [Stacer+1989] R. STACER et H. SCHREUDER-STACER. « Time-dependent autohesion ». In : *International Journal of Fracture* 39.1-3 (mar. 1989), p. 201-216 (cf. p. 48).
- [Tan+1999] S. TAN, A. SU, J. LUO et E. ZHOU. « Crystallization kinetics of poly (ether ether ketone)(PEEK) from its metastable melt ». English. In : *Polymer* 40.5 (mar. 1999), p. 1223-1231 (cf. p. 21).
- [Tardif+2014] X. TARDIF, B. PIGNON, N. BOYARD, J. SCHMELZER, V. SOBOTKA, D. DELAUNAY et C. SCHICK. « Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter ». In : *Polymer Testing* 36 (2014), p. 10-19 (cf. p. 21, 22, 49, 54).
- [Thomann+2004] U. THOMANN, M. SAUTER et P. ERMANNI. « A combined impregnation and heat transfer model for stamp forming of unconsolidated commingled yarn preforms ». In : *Composites Science and Technology* 64.10-11 (2004), p. 1637-1651 (cf. p. 32).
- [Trudelboucher+2006] D. TRUDELBOUCHER, B. FISA, J. DENAULT et P. GAGNON. « Experimental investigation of stamp forming of unconsolidated commingled E-glass polypropylene fabrics ». In : *Composites Science and Technology* 66.3-4 (mar. 2006), p. 555-570 (cf. p. 32, 33, 66).
- [Vaidya+2008] U. VAIDYA et K. CHAWLA. « Processing of fibre reinforced thermoplastic composites ». In : *International Materials Reviews* 53.4 (juil. 2008), p. 185-218 (cf. p. 27).
- [Velisaris+1986] C. VELISARIS et J. SEFERIS. « Crystallization kinetics of polyetheretherketone (peek) matrices ». In : *Polymer Engineering and Science* 26.22 (1986), p. 1574-1581 (cf. p. 42, 45).
- [Voyutskii1963] S.S. VOYUTSKII. « Autohesion and adhesion of high polymers ». In : *Interscience: New York* (1963) (cf. p. 48).
- [Wakelyn1987] N. WAKELYN. « Variation of unit cell parameters of poly (arylene ether ether ketone) film with annealing temperature ». In : *Journal of Polymer Science Part C: Polymer ...* 25 (1987), p. 25-28 (cf. p. 18).
- [Wakeman+1998] M. WAKEMAN, T. CAIN, C. RUDD, R. BROOKS et A. LONG. « Compression moulding of glass and polypropylene composites for optimised macro- and micro- mechanical properties—1 commingled glass and polypropylene ». In : *Composites Science and Technology* 58.98 (1998), p. 1879-1898 (cf. p. 32).
- [Wang+1993] F. WANG, J. ROOVERS et P. TOPOROWSKI. « Synthesis and Molecular Characterization of Narrow Molecular Weight Distribution Fractions of Methyl-Substituted Poly (aryl ether ether ketone) ». In : *Macromolecules* 26.15 (1993), p. 3826-3832 (cf. p. 27).
- [Wei+2003] C. WEI, M. CHEN et F. YU. « Temperature modulated DSC and DSC studies on the origin of double melting peaks in poly(ether ether ketone) ». In : *Polymer* 44.26 (déc. 2003), p. 8185-8193 (cf. p. 22).

- [Wool+1982] R. WOOL et K. O'CONNOR. « Time Dependence of Crack Healing ». In : *Polymer letters edition* 20.13 (1982), p. 7-16 (cf. p. 48).
- [Wool+1989] R. WOOL, B. YUAN et O. McGAREL. « Welding of polymer interfaces ». In : *Polymer Engineering and Science* 29.19 (1989), p. 1340-1367 (cf. p. 48).
- [Wunderlich1976] B. WUNDERLICH. *Macromolecular Physics: Crystal nucleation, growth, annealing*. Macromolecular Physics. Academic Press, 1976 (cf. p. 44).
- [Xin+2011] C. XIN, Y. GU, M. LI, J. LUO, Y. LI et Z. ZHANG. « Experimental and numerical study on the effect of rubber mold configuration on the compaction of composite angle laminates during autoclave processing ». In : *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42.10 (2011), p. 1353-1360 (cf. p. 67).
- [Yuan+1990] B. YUAN et R. WOOL. « Strength development at incompatible semicrystalline polymer interfaces ». In : *Polymer Engineering & Science* 30.22 (1990), p. 1454-1464 (cf. p. 49).
- [Yuan+2011] M. YUAN, J. GALLOWAY, R. HOFFMAN et S. BHATT. « Influence of molecular weight on rheological, thermal, and mechanical properties of PEEK ». In : *Polymer Engineering & Science* 51.1 (jan. 2011), p. 94-102 (cf. p. 26, 52).
- [Yurgartis1987] S. YURGARTIS. « Measurement of small angle fiber misalignments in continuous fiber composites ». In : *Composites Science and Technology* 30.4 (1987), p. 279-293 (cf. p. 72).
- [Yurgartis1988] S. YURGARTIS. « Measurement of fiber misalignment in aligned fiber composites and the influence of lamination on misalignment distribution ». In : *ASC 3rd Technical Conference* (1988), p. 587-596 (cf. p. 73).
- [Zhang+2006] G. ZHANG, H. LIAO, H. YU, V. JI, W. HUANG, S. MHAISALKAR et C. CODDET. « Correlation of crystallization behavior and mechanical properties of thermal sprayed PEEK coating ». In : *Surface and Coatings Technology* 200.24 (août 2006), p. 6690-6695 (cf. p. 13).
- [Zhang+2011] S. ZHANG, F. AWAJA, N. JAMES, D. MCKENZIE et A. RUYS. « A comparison of the strength of autohesion of plasma treated amorphous and semi-crystalline PEEK films ». In : *Polymers for Advanced Technologies* 22.12 (déc. 2011), p. 2496-2502 (cf. p. 46, 47).
- [Zhang+2014] D. ZHANG, D. HEIDER et J. GILLESPIE. « Volatile removal during out of autoclave processing of high performance thermoplastic composites ». In : *CAMX 2014 - Orlando, FL*. October. 2014 (cf. p. 105).
- [Zinet2010] M. ZINET. « Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques ». Thèse de doct. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010, p. 181 (cf. p. 12, 19).

Mise en forme de composites carbone/PEEK dans le domaine caoutchoutique

Les matériaux composites à matrices thermoplastiques renforcées de fibres longues sont étudiés de manière intensive pour leur introduction dans les prochaines générations de pièces structurales aéronautiques. Par ses performances thermomécaniques, l'unidirectionnel carbone/PEEK apparait comme un candidat possible, toutefois les procédés actuels de formage ne semblent pas en mesure de réaliser des pièces épaisses avec ce matériau. Ce travail de thèse a pour objectif de proposer un procédé innovant capable de réaliser des pièces composites carbone/PEEK épaisses de types cornières structurales en L ou en U. Le cœur du concept est la réalisation de l'étape de mise en forme dans le domaine caoutchoutique pour favoriser le glissement inter-plis et éviter ainsi la formation de défaut de type plissement quelle que soit l'épaisseur. Dans un premier temps, la fenêtre de processabilité adaptée à l'obtention d'une préforme a été définie en se basant sur les propriétés physiques de la matrice PEEK. La mise en application du procédé proposé, faite à partir des résultats collectés, a mis en évidence la complexité des mécanismes de déformation dans ces conditions spécifiques. Une meilleure compréhension de ces mécanismes a pu être apportée par une approche de modélisation et de simulation. Enfin, la santé matière et les performances des pièces réalisées par ce nouveau procédé ont été mesurées, la comparaison à des pièces obtenues par un procédé conventionnel de formage valide le procédé proposé.

MOTS-CLÉS : Matériaux composites, PEEK, Mise en forme, Etat caoutchoutique.

Forming of carbon/PEEK composites in rubbery state

Thermoplastic composite materials based on long carbon fibers are extensively studied to prepare their introduction in the next generation of structural parts in aerospace industry. Because of its thermomechanical properties, unidirectional carbon/PEEK appears as a potential candidate, however the current forming processes do not appear able to manufacture thick parts with this material. The aim of my PhD thesis is to propose an innovative process to produce thick carbon/PEEK parts of L-shape and U-shape profiles. The heart of the concept is to carry out the step of deformation when the matrix is in the rubbery state to promote inter-ply sliding and thus avoiding the formation of wrinkling defect whatever the thickness. In a first step, the processing window suitable to obtain a preform was defined based on the physical properties of the PEEK matrix. The implementation of the proposed method, based on the results collected, has highlighted the complexity of the deformation mechanisms under these specific conditions. A better understanding of these mechanisms has been provided by a modeling and simulation approach. Finally, the material properties and the performance of the parts produced by this new process have been measured, the comparison with parts obtained by a conventional forming process validates the proposed process.

KEYWORDS: Composite materials, PEEK, Forming, Rubbery state.