THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. MIGUEL ANGEL VILLAR MONTOYA

le vendredi 9 novembre 2018

Titre :

Procédé de soudage laser de polymères haute performance : établissement des relations entre les paramètres du procédé, la structure et la morphologie du polymère et les propriétés mécaniques de l'assemblage

---

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie de Productions de l'ENIT (E.N.I.T-L.G.P.)

Directeur(s) de Thèse :

MME VALERIE NASSIET

Rapporteurs :

M. FREDERIC LEONARDI, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L ADOUR

M. STEVEN LE CORRE, POLYTECH NANTES

Membre(s) du jury :

M. FABRICE SCHMIDT, ECOLE NLE SUP DES MINES ALBI CARMAUX, Président

M. ANDRE CHATEAU AKUE-ASSEKO, IMT LILLE DOUAI, Membre

M. CHRISTIAN GARNIER, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Membre

Mme FRANCE CHABERT, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Membre

Mme MIREILLE BATTON-HUBERT, ECOLE NLE SUP DES MINES SAINT ETIENNE, Membre

Mme VALERIE NASSIET, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Membre

« Le commencement de toute science, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont »

Aristote

Remerciements

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Ce travail de recherche a été effectué au sein de l'équipe Interfaces et Matériaux Fonctionnels du Laboratoire Génie de Production de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes (ENIT). Merci à Messieurs Jean-Yves Fourquet et Jean Denape, directeurs successifs du Laboratoire, de m'avoir accueilli.

Je voudrais tout d'abord exprimer mon admiration et ma reconnaissance à ma directrice de thèse, Madame Valérie Nassiet, Professeur à l'ENIT pour toute son aide. Je la remercie également pour la confiance qu'elle m'a témoignée tout au long de ces années et pour tous ses conseils et remarques constructives. Son contact a d'ailleurs été très enrichissant tant au niveau humain qu'au niveau de mon travail. Elle peut être assurée de mon respect et de ma profonde gratitude.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame France Chabert, Maître de Conférences à l'ENIT, pour m'avoir encadré et aidé à évoluer dans le métier de chercheur. Je la remercie pour les nombreux conseils prodigués qui m'ont permis d'améliorer la qualité de mes travaux. Je remercie également Monsieur Christian Garnier, Maître de Conférences à l'ENIT. Je lui remercie pour toute la patience et la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.

Je souhaiterais également exprimer ma reconnaissance à Monsieur Frédéric Léonardi, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, et Physicien des Polymères à l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux IPREM de Pau, pour avoir accepté d'être rapporteur de mes travaux et pour ses observations avisées qui m'ont permis d'améliorer la qualité de ce mémoire. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

Je tiens également à remercier Monsieur Steven Le Corre, Professeur à l'Université de Nantes, pour toute l'attention dont il a fait preuve en examinant ce mémoire ainsi que pour

ses remarques qui m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Je suis sensible également à l'honneur qu'il me fait en se prêtant à participer à mon jury de thèse.

Je suis très reconnaissant à l'égard de Monsieur Fabrice Schmidt, Professeur à l'Ecole de Mines d'Albi de ses remarques m'aidant à mieux expliquer l'enjeu scientifique étudié, qui de plus me fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie vivement Madame Mireille Batton-Hubert, Professeur à l'Ecole de Mines de Saint-Etienne pour ses observations constructives et sa franchise qui m'ont permis d'améliorer l'interprétation d'une partie fondamentale de mes travaux. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour l'honneur qu'elle me fait en participant à ce jury. Je remercie également Monsieur André Château Akue Asseko maître Assistant à l'IMT Lille Douai pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

Je remercie Monsieur Andrés Sotelo Mieg, Professeur à l'Institut de Sciences des Matériaux d'Aragon et à l'Université de Saragosse de me faire l'honneur de participer à mon jury. J'associe mes remerciements à Monsieur Carlos Diez Monux et Madame Maria Madre Sediles, Professeurs des mêmes établissements pour leur disponibilité, gentillesse et ouverture d'esprit. En m'accordant l'utilisation des équipements laser et se rendant prêts à m'accueillir et me former, nous avons pu réaliser des expériences de qualité dans un temps relativement court, imparti à chacun de mes séjours.

Je tiens à adresser mes remerciements à Madame Valérie Samouillan, Maître de Conférences à l'Université de Toulouse d'avoir accepté d'être ma marraine de thèse. Je tiens à remercier Ijja Assabbane pour son dévouement et son intérêt montrés lors de ses stages au sein du laboratoire, ses collaborations ont permis de mener à bien une partie de ce travail. Je remercie également Diane Samelor, Ingénieure d'études au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse pour nous accorder l'utilisation de leurs dispositifs de spectrophotométrie et nous guider dans nos mesures. Je souhaiterais également exprimer mes remerciements à Axel Salinier, ancien ingénieur r&d au Centre Technologique Nouvelle Aquitaine Composites et Matériaux Avancés de Pau pour nous avoir accueillis dans ses locaux, dans les meilleures conditions et avec, à chaque fois, un sourire.

Je tiens à remercier grandement Julie Tarrieu et Arthur Visse, des anciens membres de l'équipe qui ont su me transmettre une portion de leurs connaissances et leur bonne humeur pour m'introduire dans la recherche expérimentale, mettre au point mes compétences ainsi que me soutenir dans les moments moins bons.

Je voudrais également exprimer toute ma sympathie aux chercheurs rencontrés, avant mon doctorat, qui m'ont donné le goût de la recherche et encouragé dans cette voie : Olivier, Malik, Vincent, Bouchra, Tiphaine, Philipe, Mourad et Baptiste. Dès mon arrivée, j'ai eu le plaisir de rencontrer des personnes ayant des qualités extraordinaires qui m'ont donné leur aide et soutien autant au niveau professionnel que personnel. Je tiens à les remercier pour tous nos échanges : Laurence, Guillaume, Jade, Amandine, Matthias, Alberto, Benjamin, Florent, Victor, Ronald, Xuan, Caroline, Vanessa, Mamadou, Esteban, Yingshen et Quentin. Bien entendu, cette liste n'est pas exhaustive et je remercie tous ceux et celles qui me connaissent et qui ont permis de rendre notre quotidien plus agréable. Un grand merci à toutes et à tous.

Que toute ma famille, mes parents, mes amis, reçoivent ma plus grande reconnaissance pour leur soutien constant et leurs encouragements tout au long de ce travail. Je regrette les disparitions de mon grand-père et mon tonton qui n'ont pas pu voir l'aboutissement de ce travail. Mes derniers remerciements vont à Belén qui a tout fait pour m'aider, qui m'a soutenu et surtout supporté dans tout ce que j'ai entrepris.

Résumé

Le procédé de soudage laser présente un intérêt applicatif évident, bien qu'il soit peu employé jusqu'à présent pour l'assemblage des thermoplastiques hautes performances. Dans cette thèse, le soudage laser par transmission d'un polyéthercétonecétone (PEKK) a été étudié. Dans ce procédé, l'un des substrats laisse passer le flux laser, tandis que l'autre l'absorbe. L'interface à souder est formée par le contact intime de deux substrats compatibles chimiquement, thermiquement et optiquement. L'énergie apportée par le rayonnement laser est bloquée à l'interface, ce qui entraîne l'échauffement des substrats. La soudure est le résultat de la diffusion et de l'enchevêtrement des macromolécules à travers l'interface. La configuration étudiée constitue une originalité : l'assemblage comporte un substrat quasi-amorphe, qui est l'élément transparent, et un substrat semi-cristallin, l'élément opaque. Cette configuration permet d'assurer la compatibilité chimique, les substrats étant obtenus avec le même polymère PEKK à différents taux de cristallinité.

La caractérisation thermomécanique du PEKK a permis de définir les paramètres procédé et ainsi de réaliser la mise en forme par thermocompression des éprouvettes à taux de cristallinité contrôlé. L'accès, par spectrophotométrie, aux paramètres d'absorbances et de transmittances en fonction de l'épaisseur des plaques a permis de régler les paramètres du procédé laser. Les essais de soudage par transmission sont réalisés pour différents paramètres laser, puissance et temps, donnant lieu à six points d'opération laser groupés sur trois niveaux d'énergie. Les assemblages réalisés sont constitués de points de soudure espacés. Ces essais sont supervisés par thermographie infrarouge pour observer la distribution du champ thermique, dans l'épaisseur des substrats, et accéder aux gradients thermiques et aux vitesses de d'échauffement et de refroidissement. L'adhérence des substrats soudés est caractérisée par clivage en coin « quasi-statique ». Les taux de restitution d'énergie et les énergies élastiques rapportées à la surface soudée sont calculés afin d'évaluer la tenue à la séparation interfaciale. Les résultats obtenus sont alors analysés grâce à l'outil mathématique connu sous le nom d'Analyse en Composantes Principales (APC) afin de repérer les sources de variabilité inhérentes tant à la technique de soudage laser qu'au test d'adhérence par clivage en coin quasi-statique.

***Mots clés** : Soudage laser, thermoplastiques, polyéthercétonecétone (PEKK), thermographie infrarouge, spectrophotométrie, clivage en coin.*

Abstract

The laser welding process has a growing interest, although it is little used until now for assembling high-performance thermoplastics. In this thesis, transmission laser welding of a polyetherketoneketone (PEKK) has been studied. In this process, the laser flux passes through one substrate while it is blocked by the other one. The welded interface is formed by the intimate contact of two chemically, thermally and optically compatible substrates. The energy provided by the laser radiation is concentrated at the interface, which leads to the heating of the substrates. Welding is the result of diffusion and entanglement of macromolecules through the interface. The studied configuration displays originality: the assembly to be welded comprises a quasi-amorphous substrate, which is the transparent element, and a semi-crystalline substrate, the opaque element. This configuration makes it possible to ensure chemical compatibility, the substrates being obtained with the same PEKK polymer at different ratio of crystallinity.

The thermomechanical characterization of PEKK allows to define the process parameters and thus to achieve the processing by thermocompression of specimens with a tuned ratio of crystallinity. The measurement by spectrophotometry, of the absorbance and transmittance parameters according to the thickness of the plates made it possible to adjust the laser process parameters. The transmission laser welding tests are performed for different laser parameters, giving rise to six points of laser operation grouped on three energy levels. The assemblies consist of spaced apart weld points. These tests are supervised by infrared thermography to observe the distribution of the thermal field, within the thickness of the substrates, and to access the thermal gradients and the heating and cooling rates. The adhesion of the welded substrates is characterized by "quasi-static" wedge cleavage. The energy restitution rates and the elastic energies related to the welded surface are calculated to evaluate the resistance to interfacial separation. The results are then analyzed using the mathematical tool known as the Principal Component Analysis (PCA) in order to identify the sources of variability inherent in both the laser welding technique and the quasi-static wedge test.

***Keywords**: Transmission laser welding, thermoplastics, polyetherketoneketone (PEKK), infrared thermography, spectrophotometry, wedge cleavage.*

Table des matières

Chapitre 1 - Introduction 1

1.1 Contexte technologique 2

1.2 Fondements théoriques de l'interdiffusion moléculaire 6

1.2.1 Théorie de la diffusion de Rouse 6

1.2.2 Modèle de Maxwell multimode 7

1.2.3 Théorie de la dynamique moléculaire des polymères de Doi et Edwards . 8

1.2.4 Théorie de la reptation des polymères de De Gennes 11

1.2.5 Relation théorique entre l'adhérence d'une interface polymère et le temps d'interdiffusion 14

1.3 Concepts d'interdiffusion appliqués au soudage laser 16

1.3.1 Miscibilité, compatibilité et soudabilité 16

1.3.2 Profondeur d'équilibre d'interpénétration 17

1.4 Application du laser à l'assemblage des thermoplastiques 20

1.4.1 Les différentes technologies laser pour le soudage des thermoplastiques 20

1.4.2 Configurations géométriques du soudage laser des thermoplastiques... 21

Chapitre 2 – Matériaux, élaboration des substrats et caractérisation des états cristallins 27

2.1 Matériaux 28

2.1.1 Famille de polymères thermoplastiques semi-cristallins PAEK..... 28

2.1.2 Polyétheréthercétone PEKK, grade 6002 31

2.2 Transitions thermiques par DSC 38

2.2.1 Comparaison des PAEK 39

2.2.2 Détermination par calorimétrie différentielle des enthalpies de fusion et cristallisation du PEKK 6002. Calcul des taux de cristallinité 44

2.3 Elaboration des substrats 52

2.3.1 Affinité du PEKK pour l'eau 52

2.3.2 Description de la mise en forme du PEKK dans une presse chauffante ... 58

2.3.3 Obtention du PEKK sous forme semi cristalline 62

2.3.4 Amorphisation du PEKK dans l'état fondu 65

2.4 Propriétés thermomécaniques du PEKK 69

2.4.1 Détermination des transitions thermiques par rhéométrie 69

2.4.2 Analyse rhéologique des temps de relaxation du PEKK 6002 79

2.5 Propriétés optiques 88

2.5.1 Quantification par spectrophotometrie 88

2.5.2 Effet de la cristallinité sur les propriétés optiques du PEKK 6002 91

2.5.3 Comportement optique du PEKK 6002 dans la gamme spectrale du capteur infrarouge. Adéquation du PEKK 6002 à la thermographie infrarouge 94

Chapitre 3 Essais laser supervisés par thermographie infrarouge 97

3.1 Suivi du procédé de soudage laser par thermographie infrarouge 98

3.1.1 La mesure par thermographie infrarouge 101

3.1.2 Suivi des essais laser par thermographie infrarouge 103

3.2 Description des dispositifs expérimentaux 105

3.2.1 Source laser et distribution énergétique du faisceau projété 105

3.2.2 Caméra infrarouge et scène thermique 106

3.3 Essais d'interaction laser – matière 110

3.3.1 Protocole expérimental 110

3.3.2 Enregistrement thermographique de l'interaction laser-matière 111

3.3.3 Analyse de l'influence de la variabilité des coefficients d'emissivité du PEKK 6002 sur les mesures thermographiques 114

3.4 Essais de soudage laser par transmission 117

3.4.1 Protocole expérimental 117

3.4.2 Influence de l'irradiation laser sur le comportement thermique 119

3.4.3 Résultats et interprétations 122

Chapitre 4 - Propriétés mécaniques des soudures PEKK 6002 – PEKK 6002 129

4.1 Caractérisation mécanique des assemblages polymères 130

4.1.1 Introduction aux tests d'adhérence des polymères 130

4.1.2 Test d'adhérence adapté aux joints polymères discontinus 132

4.1.3 Configuration expérimentale du clivage en coin quasi-statique 138

4.2 Exploitation des résultats de la caractérisation mécanique des assemblages polymères 143

4.2.1 Quantification de la tenue mécanique assemblages PEKK soudés par laser 144

4.2.2 Représentation des résultats de caractérisation mécanique sous forme de distribution Weibull 146

4.2.3 Interprétation des résultats de caractérisation de l'adhérence avec l'emploi des quartiles 151

4.3 Utilisation de l'ACP pour interpréter les relations entre les paramètres expérimentaux de caractérisation mécanique et l'adhérence des soudures PEKK.....156

4.3.1 Introduction à l'analyse en composantes principales 156

4.3.2 Analyse des composantes principales des variables expérimentales issues de la caractérisation mécanique des soudures PEKK..... 159

4.4 Comparaison des soudures laser ponctuelles avec assemblages continus par consolidation thermique 172

4.4.1 Etude calorimétrique des états cristallins consolidés thermiquement.. 172

4.4.2 Modification de la procédure d'exploitation de la caractérisation mécanique 176

Conclusion générale 183

Annexes 186

Bibliographie..... 192

Table des figures

Figure 1 Schéma de la technique de soudage laser [13] 5
Figure 2 Modèle de Rousse ou "bead-spring" [40] 6
Figure 3 Contraintes topologiques des chaînes voisines limitant les fluctuations latérales 9
Figure 4 a) Polymère flexible, b) Polymère rigide, c) et d) leurs solutions concentrées [42] 10
Figure 5 "Excursion" d'un polymère flexible [42] 11
Figure 6 Reptation d'une chaîne polymère (rouge) dans un tube (ligne pointillée) [44] 12
Figure 7 Technique du soudage bout à bout [67] 21
Figure 8 Technique du soudage « par transmission » [67] 22
Figure 9 Utilisation d'un bloqueur de radiation infrarouge pour générer une interface absorbante [68] 24
Figure 10 Formule chimique de base du PEEK 28
Figure 11 Positions des substituants ortho, méta, para 30
Figure 12 Arrangements différents des macromolécules en fonction de l'entité de l'isomère et leur position 31
Figure 13 Formule chimique de base du PEKK, isomères situés idéalement en position para 32
Figure 14 Températures points de fusion et transition vitreuse en fonction du ratio éther/cétone 33
Figure 15 Transitions thermiques en fonction du contenu en cétones. Les symboles noirs indiquent les transitions des PAEK avec 100% entités méta. Les carrés vides représentent la Tm du PEKK en fonction du pourcentage d'isophtaloyles [85] 34
Figure 16 Thermogramme TGA du PEKK 6002 sous air 40
Figure 17 Thermogramme DSC (sous azote 10 °C.min^{-1}) – Comparaison des grades de PAEK 41
Figure 18 Thermogramme DSC du PEKK 6002 – 2eme échauffement – 10°C.min^{-1} sous azote 43
Figure 19 Thermogramme DSC du PEKK 6002 « amorphe » – Mesure des enthalpies 45
Figure 20 Thermogramme DSC du PEKK 6002 dit « Semi-cristallin » - Mesure des enthalpies 46
Figure 21 Thermogramme DSC – Comparaison du refroidissement à 2 °C.min^{-1} et 10 °C.min^{-1} 50
Figure 22 Essai d'exploration du temps de séchage pour des éprouvettes d'épaisseur 2mm étuvées à 120 °C 54
Figure 23 Prise en eau des éprouvettes d'épaisseur 2mm étuvées à 120 °C pendant 24h 56
Figure 24 Prise en eau des éprouvettes d'épaisseur 2mm étuvées à 120 °C pendant 4 jours (196h) 57
Figure 25 Thermogramme DSC PEKK 6002, rampe 10 °C.min^{-1} 58
Figure 26 Plaque semi-cristalline moulée dans la presse chauffante, « traces diagonales du clinquant » 61
Figure 27 Vue de détail des « traces des granulés » présentes sur les surfaces des plaques moulées 62
Figure 28 Cycle thermomécanique de mise en forme du semi cristallin 64
Figure 29 Exemple d'une plaque formée correctement. Rupture lors du démoulage 65
Figure 30 Présence de gondolements suite à l'amorphisation du PEKK 67
Figure 31 Détail du gondolement dû à l'amorphisation, ce gondolement est enlevé par un étape supplémentaire de compression 67
Figure 32 Plaque amorphisée puis aplatie, bords à découper 68
Figure 33 Balayage en déformation pour déterminer le domaine de linéarité viscoélastique, fréquence fixe de 1 rad.s^{-1} 69
Figure 34 Torsion rectangulaire du PEKK 6002 séché. Balayage en température à 5 °C.min^{-1} 71
Figure 35 Torsion rectangulaire du PEKK 6002. Rampe en température à 20 °C.min^{-1} 72
Figure 36 Comparaison des rampes en températures à différentes vitesses 73

Figure 37 Comparaison des rampes en températures à différentes vitesses 74
Figure 38 Module de perte du PEKK 6002 amorphe au niveau de la transition vitreuse 75
Figure 39 Cristallisation du PEKK 6002 amorphe, module de conservation 76
Figure 40 Cristallisation du PEKK 6002 amorphe, module de perte 77
Figure 41 Torsion rectangulaire du PEKK 6002 non séché. Balayage en température à 3 °C.min^{-1} 78
Figure 42 Relaxation de contraintes en transitoire à 100°C 82
Figure 43 Relaxation de contraintes en transitoire à 200°C 83
Figure 44 Relaxation de contraintes en transitoire à 250°C 84
Figure 45 Relaxation de contraintes en transitoire à 285°C 85
Figure 46 Schème d'une sphère intégrante. a) mode de mesure de la réflectance totale. b) mode de mesure de la transmittance [17] 90
Figure 47 Transmission des PEKK 6002 amorphe et semi-cristallin d'épaisseur 2mm dans la gamme spectrale. 91
Figure 48 Réflexion totale des substrats PEKK 6002 amorphe et semi-cristallin d'épaisseur 2mm dans la gamme spectrale 200 – 1100 nm 92
Figure 49 Absorption calculée à partir de la transmission et la réflexion totale 93
Figure 50 Transmission des états amorphe et semi-cristallin du PEKK 6002 dans la gamme spectrale 3,70 – 5,15 µm 95
Figure 51 Mesure thermique directe avec thermocouple sans isolation [108] 100
Figure 52 Spectre électromagnétique [111] 101
Figure 53 Descriptif d'une scène thermique [110] 103
Figure 54 Disposition expérimentale menant à une mesure de température surfacique [30] 104
Figure 55 Dispositif expérimental laser 105
Figure 56 Schéma général des types de profil des faisceau laser : Flat-top, gaussienne et super gaussienne [116] 106
Figure 57 Projection du laser et positionnement de la caméra IR lors d'un essai d'interaction laser-matière ... 107
Figure 58 Zone d'intérêt enregistrée par thermographie IR lors d'un essai d'interaction laser-matière 108
Figure 59 Interface enregistrée lors d'un essai de soudage laser 108
Figure 60 Disposition de la scène d'enregistrement infrarouge 108
Figure 61 Thermogramme IR de l'échauffement laser et refroidissement postérieur : Température vs temps. Les températures minimales et maximales sont représentées par les traits marrons. Les lignes noires verticales indiquent les instants d'enregistrement des trois images montrées 112
Figure 62 Profiles IR de la ZAT - a) Axe Y (longueur) - b) Axe Z (épaisseur) 113
Figure 63 Echantillon d'interaction Laser - matière. A gauche : vue de dessus. A droite : vue latérale. Dimensions en mm 113
Figure 64 Impact de la variabilité de l'émissivité sur la température maximale enregistrée 115
Figure 65 Disposition des éléments transparent (PEKK 6002 amorphe) et opaque (PEKK 6002 Semi-cristallin) pour le soudage laser par transmission 117
Figure 66 Représentation schématique du positionnement des soudures 119
Figure 67 Thermogramme DSC - Comparaison avant et après irradiation laser 120
Figure 68 Thermogramme infrarouge d'un essai de soudage 123
Figure 69 Assemblage soudé à 24 J.mm^{-2}. A gauche : vue de dessus, au centre : vue latérale, à droite : vue de dessous. Les dimensions sont exprimées en mm 124
Figure 70 Résultats du suivi infrarouge et paramètres géométriques des soudures PO 1, PO 2 et PO 3 126

Figure 71 (a) test End Notch Flexure ; (b) test Single Leg Bending [124] *131*
Figure 72 (I) Tests DCB et T-DCB ; (II) Tests de pelage ; (III) Tests de clivage en coin [132]..... *132*
Figure 73 Séparation interfaciale en mode I par insertion d'un coin sur des joints ponctuelles *134*
Figure 74 Paramètres géométriques de la propagation d'une fissure par clivage en coin [147]..... *135*
Figure 75 Courbure des substrats PEKK amorphe et PEKK semi-cristallin associée à la flexion par insertion du coin..... *137*
Figure 76 Déplacement du coin en fonction du temps – Clivage en coin quasi-statique *139*
Figure 77 montage de support des éprouvettes et guidage du coin..... *140*
Figure 78 Systèmes d'enregistrement optique et éclairage du clivage en coin des joints soudés. Vue de la scène *141*
Figure 79 Systèmes d'enregistrement optique et éclairage du clivage en coin des joints soudés. Vue postérieure *142*
Figure 80 Essais de traction caractérisant le module de Young de l'état semi-cristallin..... *145*
Figure 81 Dispersion des données du point d'opération PO1..... *146*
Figure 82 Représentation logarithmique de l'équation 31 pour le PO1 ..... *149*
Figure 83 Représentation logarithmique de l'équation 31 pour le PO1 sauf les deux points supérieurs *149*
Figure 84 Comparaison des représentations de l'équation 31 pour le PO1 à droite et PO3 à gauche, unités normalisées, courbes de tendance polynomiale de deuxième ordre..... *150*
Figure 85 Module de rupture G_{1C} pour les 6 points d'opération laser..... *152*
Figure 86 Contribution des substrats amorphe et semi-cristallin dans le module de rupture total G_{1C}..... *154*
Figure 87 Graphique de barres du pourcentage de variance expliquée par les valeurs propres des composantes principales..... *163*
Figure 88 Cercle de corrélation de variables et dimensions 1 et 2 ..... *165*
Figure 89 Graphique de barres du cos² des variables pour les axes Dim1 et Dim2..... *167*
Figure 90 Graphique montrant la qualité de corrélation des variables et dimensions par le cos²..... *169*
Figure 91 Détermination du rayon de courbure à partir des points du contour enregistrée par corrélation d'images..... *171*
Figure 92 Thermogramme DSC PEKK 6002 rampe 10 °C.min^{-1}..... *173*
Figure 93 Thermogramme DSC : PEKK 6002 amorphe soumis à quatre isothermes..... *174*
Figure 94 Thermogramme DSC : PEKK 6002 semi-cristallin soumis à quatre isothermes..... *175*
Figure 95 Schéma d'une séparation interfaciale produisent une longueur d'initiation de la fissure l_0 [140]..... *176*
Figure 96 Energie élastique stockée dans les substrats responsable de l'ouverture en mode-I divisée par la surface rompue – Assemblages consolidées thermiquement *178*
Figure 97 Energie élastique stockée dans les substrats responsable de l'ouverture en mode-I divisée par la surface rompue – Soudures laser ponctuelles..... *180*

Table des tableaux

Tableau 1 Influence du rapport des nombres d'éther/cétone sur les températures caractéristiques [79] *30*
Tableau 2 Densité du PEEK en fonction du taux de cristallinité selon Cogswell [99] *48*
Tableau 3 Récapitulatif des températures des transition vitreuses, cristallisation à froid et fusion pour les trois vitesses d'échauffement étudiées *77*
Tableau 4 Résultats des essais de relaxation de contraintes en transitoire, en géométrie torsion rectangulaire à T < Tf..... *86*
Tableau 5 Analyse de variabilité des coefficients d'émissivité du PEKK *115*
Tableau 6 Récapitulatif des paramètres expérimentaux des six points d'opération laser *118*
Tableau 7 Variables explicatives employées dans l'ACP..... *160*
Tableau 8 Résultats des valeurs propres, variances et variances cumulées pour chaque composante *161*

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Contexte technologique

L'innovation industrielle est gouvernée par des objectifs d'amélioration de performances, de miniaturisation, de fiabilité et de réduction de masse des systèmes. Les matériaux utilisés et les concepts d'assemblage doivent être repensés dans ces objectifs.

Les polymères thermoplastiques hautes performances tels que les PAEK (polyaryléthercétone), PSU (polysulfone), PESU (polyéthersulfone) et PEI (polyétherimide) ont une tenue aux radiations, aux agents chimiques et aux variations de températures, et présentent des modules élastiques et des résistances mécaniques respectivement de l'ordre de plusieurs GPa et de la centaine de MPa. Grâce à l'ajout de renforts de type fibres courtes ou fibres longues continues, ces thermoplastiques atteignent des propriétés mécaniques proches de celles des pièces métalliques. Un des avantages majeurs des composites résultants est un rapport spécifique (résistance mécanique ramenée à la masse volumique) bien supérieur à celui des matériaux métalliques. L'utilisation de ces nouveaux composites thermoplastiques permet alors une réduction de masse jusqu'à un facteur 3, avec une amélioration de la durabilité. Ces matériaux polymères remplacent désormais des pièces métalliques dans des atmosphères thermomécaniques moyennement sévères, c'est à dire à des températures supérieures à 200 °C et pour des contraintes appliquées au-delà des 50 MPa.

Le soudage des thermoplastiques est déjà utilisé depuis quelques dizaines d'années dans l'industrie pour l'assemblage de pièces ou de films en thermoplastiques grande consommation comme le polyéthylène, le PVC ou le PMMA ou des plastiques techniques comme les polyamides. L'assemblage par joints collés ou par systèmes mécaniques ayant pour fonction le maintien en position de deux pièces (rivetage, boulonnage) laissent place aux assemblages par soudage. L'enlèvement de ces « troisièmes corps » (rivet, boulon, ou encore l'adhésif) permet un gain de masse considérable. Le soudage permet d'assembler deux pièces mais aussi d'encapsuler du matériel électronique ou du matériel de mesure pour ajouter des fonctionnalités aux matériaux.

La maitrise des propriétés des assemblages thermoplastiques obtenus par les procédés de soudage tels que le soudage par vibrations, ultrasons, laser, air chaud pulsé ou induction est pilotée par l'adhérence aux interfaces. L'interdiffusion des chaînes polymères, phénomène

principal influant sur l'adhérence aux interfaces, conditionne l'optimisation de la qualité et de la durabilité des assemblages produits grâce à ces procédés. Des modèles permettent de prédire la cinétique de diffusion des chaînes enchevêtrées aux interfaces et de relier les paramètres du procédé, principalement température, pression et durée, à l'énergie d'adhérence. Le phénomène est moins bien compris pour les polymères semi-cristallins, pour lesquelles la croissance cristalline ralentit le mouvement des macromolécules de la phase amorphe. Les quelques études sur le soudage des thermoplastiques hautes performances font apparaître l'importance de la connaissance de la température à l'interface. Cette température conditionne la vitesse de cristallisation et ainsi la mobilité des chaines, c'est à dire la vitesse d'obtention d'une soudure « résistante ».

Nous nous intéressons dans ce travail au procédé de soudage laser, qui présente l'avantage d'être rapide et précis en comparaison aux procédés par vibrations, ultrasons, air chaud pulsé ou induction. Les sources laser permettent de réaliser de lignes de soudure quelle que soit la géométrie des pièces, même dans des zones difficilement accessibles. Le soudage laser possède une grande flexibilité d'utilisation intégrant la possibilité de varier à tout moment les dimensions de la soudure par la modulation des paramètres laser tels que la puissance ou le temps d'irradiation. Selon la longueur d'onde du laser, son action sur les pièces peut être sélective. Ainsi, si les matériaux ont des propriétés optiques modulables avec la cristallinité ou s'ils sont chargés avec des particules qui absorbent la radiation à la longueur d'onde du laser, l'énergie lumineuse peut être convertie en énergie thermique par absorption optique, [1]–[7]. En fonction du type des charges et de leur distribution dans les matériaux ou sur les surfaces à souder, deux types d'absorption optique sont identifiées : l'absorption volumique où une couche épaisse de matière absorbe l'énergie du laser, et l'absorption surfacique où la couche de matière absorbant la radiation est plus fine.

Les opérations de soudage peuvent être automatisées en réduisant les temps de cycles par rapport à d'autres procédés conventionnels. Le mouvement simultané de la tête laser (appelée aussi « shooter ») et les pièces à assembler permet de raccourcir les temps de cycles. Les bavures des soudures sont de faible taille, les joints soudés par laser présentent souvent une précision dimensionnelle remarquable.

Avec ce procédé d'assemblage, les contraintes mécaniques imposées lors de la mise en œuvre peuvent être moins fortes que pour d'autres procédés tels que le boulonnage ou le

rivetage. De plus, le soudage laser peut être très localisé grâce à la haute densité d'énergie du faisceau. Ceci présente l'avantage d'éviter une distorsion de la pièce contrairement à la consolidation thermique où la combinaison des contraintes thermiques et mécaniques peut induire la distorsion géométrique du joint consolidé. En effet, si le faisceau laser est projeté sur une petite surface, la soudure est si précisément localisée que des matériaux ou composants sensibles proches n'en sont pas affectés. Ce dernier point est intéressant pour l'assemblage des composants et boitiers électroniques.

Les faiblesses et limitations du procédé sont surtout liés à la maitrise des paramètres procédé ainsi qu'à la configuration géométrique de l'assemblage et à la nature des pièces unies [8], [9]. Également, le coût d'une installation de soudage laser pour les plastiques est souvent un frein à l'industrialisation du procédé [10].

Nous nous intéressons dans ce travail au procédé de soudage laser par transmission des thermoplastiques. Ce procédé de soudage nécessite des conditions spécifiques. Les matériaux doivent être suffisamment absorbants ou transparents à la longueur d'onde du laser quand ils sont employés respectivement comme éléments inférieurs ou supérieurs de l'interface à souder [11], comme représenté sur le schéma de la figure 1. De plus, il est nécessaire de choisir la technologie laser produisant une longueur d'onde telle que l'interaction laser-matière soit effective, c'est à dire pour que l'élément inférieur absorbe suffisamment l'énergie du rayonnement laser pour entrainer un échauffement de celui-ci. Dernièrement, des efforts ont été réalisés pour modifier l'interaction laser-matière par la variation de la longueur d'onde ainsi que l'établissement de nouvelles stratégies d'irradiation, [12].

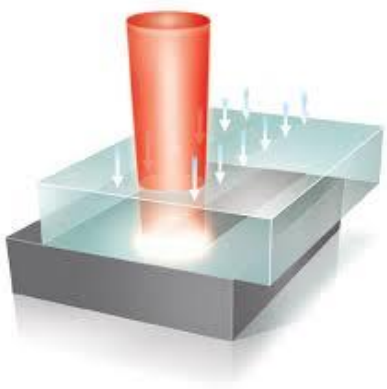


Figure 1 Schéma de la technique de soudage laser [13]

Le soudage laser par transmission repose sur l'absorption optique de l'énergie rayonnante par l'élément inférieur qui à son tour réchauffe l'élément supérieur par conduction thermique. Pour obtenir le soudage des deux éléments, leur contact intime à l'interface est fondamental [14]. La rugosité est aussi un paramètre influençant le contact et les propriétés optiques surfaciques [15]–[20]. Souvent, une pression sur les pièces à assembler est nécessaire pour améliorer la qualité du contact sur toute la surface. Le paramètre « pression » est parfois inclus dans la modélisation du procédé de soudage laser [9], [21], [22]. Dans notre cas, ce paramètre est déterminé par le poids de l'élément supérieur, il s'agit alors d'une valeur fixe.

En effet, nous trouvons quelques exemples de modélisation et de simulation du procédé de soudage laser dans la littérature [23]–[29]. Ces modélisations sont souvent comparées avec des résultats expérimentaux. Parmi les moyens de mesure de la température lors du soudage, la thermographie infrarouge s'est avérée une technique de suivi thermique très pertinente dans plusieurs études [26], [29]–[32].

Tous les thermoplastiques et la plupart des élastomères thermoplastiques peuvent être soudés. Des polymères de natures différentes peuvent également être soudés s'ils sont chimiquement et thermiquement compatibles. La théorie de Helfand prédisant l'interdiffusion entre polymères dissimilaires malgré leur immiscibilité, s'est avérée utile pour l'établissement de diagrammes de soudabilité des polymères [33].

1.2 Fondements théoriques de l'interdiffusion moléculaire

Les bases théoriques de toutes les techniques de soudage des polymères reposent sur le phénomène d'interdiffusion des macromolécules. Avant d'aborder des questions spécifiques à la nature des matériaux traités, nous souhaitons faire une révision des théories employées classiquement pour expliquer la diffusion des macromolécules. A partir de ces bases théoriques de l'interdiffusion, les concepts de miscibilité, soudabilité et compatibilité sont distingués.

1.2.1 Théorie de la diffusion de Rouse

Dès les premières études portant sur l'adhésion des polymères, la théorie de la diffusion a été employée pour expliquer les mécanismes moléculaires qui ont lieu lors de l'adhésion [34]–[37]. Les premiers concepts de diffusion mutuelle et autodiffusion des polymères sont introduits par Voyutskii [38], qui pose la base des concepts d'interdiffusion et autoadhésion des polymères en phase fondue. L'autoadhésion, aussi appelée autohésion, correspond à l'assemblage de deux polymères de même nature chimique.

La théorie de Rouse [39] établit une relation entre la structure moléculaire des chaînes et les propriétés viscoélastiques des polymères dilués en solution. Il modélise la chaîne polymère comme une succession de *k* « masses » reliées par *k*-1 « ressorts » qui représentent les forces de rétraction élastique, comme représenté sur la figure 2.



Figure 2 Modèle de Rousse ou "bead-spring" [40]

L'une des hypothèses les plus fortes assumées dans son modèle est que la chaîne polymère est isolée et diluée dans un solvant. Ce solvant peut présenter un champ de déplacement régit par un gradient de vitesse $\nabla\vec{V}$ qui amènera les mouvements des macromolécules.

1.2.2 Modèle de Maxwell multimode

Le modèle de Rouse permet aussi de relier la répartition des temps de relaxation aux mouvements des segments de la chaîne. La modèle de Rouse peut être développé de façon à avoir un système en modes normaux. En généralisant pour un grand nombre de segments k, on obtient un modèle de maxwell multimode comme dans l'équation 1.

$$\tau = \sum_{i=1}^{k} \tau_i$$

Équation 1 Modèle de maxwell multimode

A partir de ce modèle de maxwell multimode, on peut déterminer un module élastique $G_i = \frac{\rho RT}{M}$ pour chaque τ_i. Il est important de noter que ce module est indépendant du segment i. Par conséquent le temps de relaxation $\theta_i = \frac{\theta_{Rouse}}{i^2}$, où θ_{Rouse} est le temps de Rouse exprimé selon l'équation 2.

$$\theta_{Rouse} = \frac{\xi_0 N^2 b^2}{6\pi^2 k_B T}$$

Équation 2 Temps de relaxation du modèle de Rouse

Où :

ξ_0 : Coefficient de frottement monomère-monomère

N : Nombre moyen des segments d'une chaine

b : Longueur statistique du segment, appelée souvent longueur de Kuhn

k_B : Constante de Boltzmann ($1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J/K$)

T : Température

Le modèle de Rouse est un outil simple pour prédire une distribution des temps de relaxation des polymères de faibles masses molaires. Pour ce cas, la chaîne considérée peut évoluer librement au sein du polymère fondu, ce mouvement est régi par le temps caractéristique de déplacement, qui à son tour est influencé simplement par le coefficient de frottement des monomères. Néanmoins, ce modèle n'est pas valable pour des chaînes plus grandes. En effet, il a été prouvé empiriquement que pour des molécules plus longues, la relaxation est retardée aux basses fréquences, et d'autre part des enchevêtrements se sont créées [40].

1.2.3 Théorie de la dynamique moléculaire des polymères de Doi et Edwards

A partir de la théorie de Rouse, le mouvement d'une chaine de polymère amorphe a été bien décrit par la théorie de la reptation des polymères de De Gennes [41], puis dans la théorie de la dynamique moléculaire des polymères de Doi et Edwards [42]. D'ailleurs, De Gennes a montré que le retard de la relaxation aux basses fréquences est lié au fait que des enchevêtrements se créent tout le long de la chaîne, de manière que plus longue est la chaine considérée, plus tardive sera la relaxation.

Le modèle de reptation des polymères de De Gennes formule le glissement monodirectionnel d'une chaîne polymère enfermée dans un tube imaginaire de diamètre d_{tube} et de longueur L. Comme dans la théorie de Rouse, la chaîne primitive est considérée comme un ensemble de segments de type haltère (« masses et ressorts »). Les enchevêtrements entre chaînes moléculaires sont des liaisons temporelles pour des masses moléculaires au-dessus d'une masse critique.

$$d_{tube} = {N_e}^{1/2} a$$

Équation 3 Diamètre du tube selon Doi et Edwards

La distance entre enchevêtrements détermine alors la distance de pas du tube. Doi et Edwards ont développé le concept de diamètre du tube d_{tube} comme la distance entre deux enchevêtrements successifs. Il est exprimé selon l'équation 3 où *a* est la taille des monomères et N_e le nombre de monomères entre enchevêtrements.

Concernant le mouvement des chaînes dans leurs tubes, les enchevêtrements jouent un rôle d'obstacles topologiques au mouvement transversal de chaque chaîne, comme représenté sur la figure 3. Ainsi les mouvements latéraux des chaînes dans une solution ou en phase fondue sont contraints par la présence des chaînes voisines qu'elles sont incapables de traverser. La capacité de la chaîne à bouger est liée aux déplacements de leurs défauts. Cette forte anisotropie du mouvement induit un déplacement monodirectionnel de « va-et-vient » donnant le nom à la théorie de reptation des polymères.

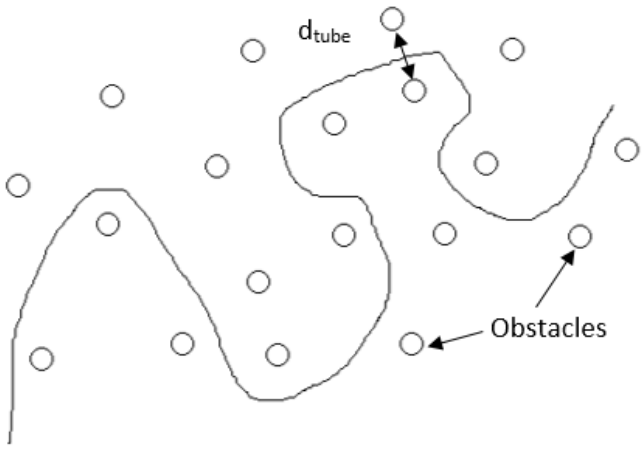


Figure 3 Contraintes topologiques des chaînes voisines limitant les fluctuations latérales

La théorie de la dynamique de polymères de Doi et Edwards met en avant la relation entre la taille, la masse moléculaire, la forme, la rigidité et la configuration spatiale des chaînes polymères et leurs propriétés viscoélastiques.

Doi et Edwards ont repris l'idée du tube original de De Gennes. Deux types de chaînes sont considérés comme les cas extrêmes : Une chaîne très flexible (a) et une chaîne très rigide et droite (b). Pour le premier cas, Doi et Edwards proposent une configuration de leur solution concentrée sous forme dite « assiette de spaghetti » dont leur tube est très sinueux et leur parcours apparemment aléatoire. Le contraire est remarqué pour le deuxième cas, moins d'interactions avec les molécules qui l'entourent donnent lieu à un tube beaucoup plus droit.

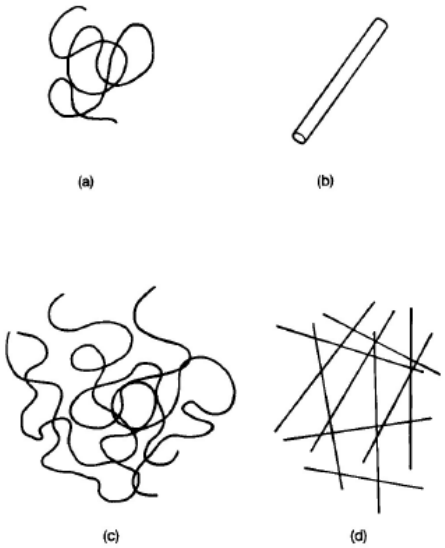


Figure 4 a) Polymère flexible, b) Polymère rigide, c) et d) leurs solutions concentrées [42]

La théorie de la dynamique des polymères considère aussi la forme des monomères, figure 4. Deux formes des segments sont analysées : triangulaires et sphériques. Pour une solution liquide où les monomères ne sont pas liés entre eux, leur forme a une importance capitale dans la viscosité globale. Cependant les macromolécules composées de monomères de forme différente présentent des propriétés macroscopiques similaires sous condition d'avoir une même masse moléculaire M_w et un même nombre de monomères d'une chaîne N [42].

En effet, Il a été prouvé expérimentalement que la viscosité macroscopique dépend principalement de N et elle est assez insensible à la forme des segments qui la composent [42]. D'ailleurs, la différence de viscosité de deux chaînes à forme de monomères distincts est de l'ordre de $N^{-1/2}$ [42].

La théorie de la dynamique des polymères est basée sur l'idée originale de Flory [43] pour la détermination de la taille de la chaîne polymère. En effet, Flory estime qu'à l'état fondu et enchevêtré, toute interaction d'une chaîne polymère avec les chaînes qui l'entourent est indiscernable des interactions avec elle-même. La chaîne libre est définie comme une chaîne idéale capable de pointer dans n'importe quelle direction, ce concept est connu comme la « marche aléatoire ».

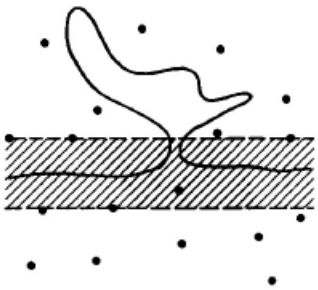


Figure 5 "Excursion" d'un polymère flexible [42]

A partir de ces hypothèses, Doi et Edwards calculent la taille du tube pour le cas des polymères rigides (b). Néanmoins, leur conception du tube craint le « phénomène d'excursion » des polymères flexibles (a) figure 5 qui correspond à une sortie du tube de reptation. Normalement les mouvements de diffusion brownienne des monomères sont libres, cependant dès que l'excursion est assez importante, la diffusion brownienne est bloquée par les autres chaînes. Ceci rend très difficile la détermination des rayons de courbure et longueurs effectifs du tube pour les polymères flexibles.

1.2.4 Théorie de la reptation des polymères de De Gennes

La théorie de la reptation de De Gennes prend en compte ce phénomène d'excursion d'une manière plus simplifiée. Dans un premier temps, la chaîne est entourée par ses voisines, qui créent des obstacles fixes comme vu dans la figure 3. Dans l'état fondu, seuls les centres des chaînes sont considérés comme les obstacles topologiques.

A partir du concept de chaîne idéale de Flory [43] ou « marche aléatoire », la théorie de la reptation considère que lorsqu'une extrémité de chaîne dépasse le bout du tube, un

chemin au hasard est parcouru, ceci permet de créer un nouveau tronçon de tube dont les dimensions et contraintes sont déterminées par les conditions topologiques de la nouvelle région d'interdiffusion, figure 6.

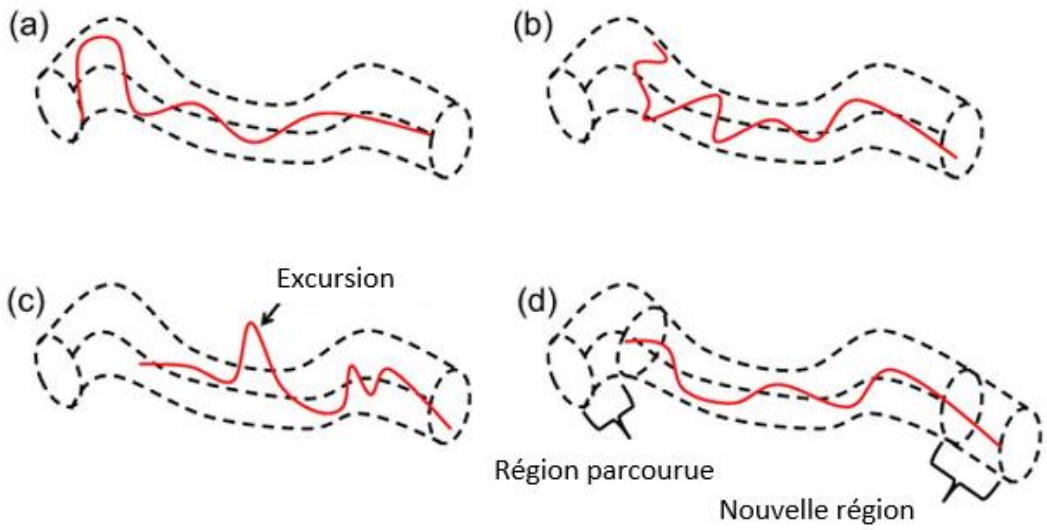


Figure 6 Reptation d'une chaîne polymère (rouge) dans un tube (ligne pointillée) [44]

L'idée du renouvellement du tube a été révisé, confirmée et enrichie pendant les derniers décennies [45]–[52]. La tendance de la dynamique moléculaire est de tenir compte du caractère collectif de la relaxation, c'est-à-dire d'accorder l'importance de l'environnement dans la relaxation d'une molécule enchevêtrée [53]. Ce concept est extrêmement important pour le soudage des interfaces polymères, puisque l'interpénétration des chaînes à partir d'un substrat d'un polymère A vers le substrat joint de polymère B ne dépend pas simplement de l'affinité chimique entre les substances A et B. L'interpénétration est aussi influencée par d'autres paramètres qui conforment l'environnement de l'interface polymère. Ceci peut se traduire par la géométrie de l'interface et des substrats. La qualité du contact entre les deux substrats (contact intime de l'interface) aussi joue un rôle décisif dans la soudabilité des matériaux polymères.

Sachant que les modèles de la reptation et de la dynamique des polymères sont basés sur la théorie de Rouse, qui interprète les déplacements des chaînes par des mécanismes de diffusion, des estimations du déplacement total de la chaîne peuvent être réalisées à partir du coefficient de diffusion unidimensionnelle D_{tube}, équation 4, où les termes sont les mêmes que ceux qui rentrent dans le temps du modèle de Rouse, équation 2.

$$D_{tube} = \frac{k_B T}{\xi N}$$

Équation 4 Coefficient de diffusion unidimensionnelle

De la même manière on peut estimer le temps nécessaire pour que le centre de gravité de la chaine se déplace jusqu'au bout du tube de longueur *L*, à partir du coefficient de diffusion unidimensionnelle D_{tube}, équation 5.

$$t_{rep} = \frac{L^2}{2D_{tube}}$$

Équation 5 Calcul du temps de reptation à partir du coefficient de diffusion [54]

Ce temps de reptation peut être approximé comme le produit de l'échelle temporelle de diffusion τ_0, et le rapport du nombre de monomères de la chaîne N sur le nombre de monomères entre enchevêtrements N_e, équation 6.

$$t_{rep} \cong \tau_0 \frac{N^3}{N_e}$$

Équation 6 Calcul du temps de reptation à partir des nombres de monomères total et enchevêtrés [54]

L'échelle de temps de mouvements moléculaires τ_0, est caractéristique des monomères considérés. Pour un polymère fondu, l'ordre de grandeur de τ_0, se trouve entre les nanosecondes et les picosecondes [42], comme tous les mécanismes de diffusion, la reptation est un phénomène activé par la température, et en fait, Doi et Edwards ont établi une relation entre τ_0, et la température et les coefficients de friction entre monomères, dans l'équation 7.

$$\tau_0 \cong \frac{\xi a^2}{\pi^2 k_B T}$$

Équation 7 Estimation de l'échelle temporelle de diffusion moléculaire dans un polymère fondu

La théorie de la reptation des polymères présente néanmoins des limitations :

- Le modèle de reptation prédit une variation de la viscosité limite η_0 de l'ordre de M^3, alors qu'expérimentalement elle varie selon $M^{3,4}$.
- La théorie prévoit un coefficient d'autodiffusion de l'ordre de N^{-2}, mais on trouve une variation de $N^{-2,3}$.
- Le tube qui entoure la chaine est formé par d'autres molécules enchevêtrées qui se déplacent à leur tour. Par conséquent, le tube a une vie limitée dans le temps.

Certains comportements inattendus lors de l'interdiffusion de polymères peuvent être expliqués par le renouvellement [45], [47], [48] et la fluctuation du tube [46], [55], [56] ainsi que la relaxation du tube, [57].

1.2.5 Relation théorique entre l'adhérence d'une interface polymère et le temps d'interdiffusion

A partir des concepts de la théorie de la reptation et la dynamique des polymères commentés précédemment, nous pouvons établir que l'adhérence d'une interface polymère représentée par un module résistant $G(t)$ est proportionnelle à la longueur d'interpénétration des chaînes polymères $l(t)$. En même temps, cette longueur d'interpénétration est fonction de la racine carrée du temps d'interdiffusion t, équation 8 [58].

$$\frac{G(t)}{G(\infty)} \sim \frac{l(t)}{L} \sim \left(\frac{t}{t_{rep}}\right)^{1/2}$$

Équation 8 Relation entre l'adhérence, longueur d'interpénétration et temps d'interdiffusion [58]

Où :

$G(t)$: Taux de restitution d'énergie – Mesure de l'adhérence

$G(\infty)$: Taux de restitution d'énergie pour un temps infini

$l(t)$: Longueur explorée par la chaîne de l'autre côté de l'interface

L : Longueur nécessaire pour renouveler complètement le tube

t : Temps d'interdiffusion

t_{rep} : Temps pour que la chaine la plus longue traverse l'interface jusqu'à son centre de gravité

Cette équation 8 est évoquée pour comprendre comment le temps d'interdiffusion va influencer la fraction de la longueur $l(t)$ des chaînes polymères interpénétrées à l'interface. Dans un deuxième temps, nous souhaitons connaître la relation entre l'adhérence de l'interface $G(t)$ ayant interdiffusée et le temps d'interdiffusion t. Sous conditions idéales, l'adhérence d'une interface polymère amorphe augmente avec la racine carrée du temps d'interdiffusion.

1.3 Concepts d'interdiffusion appliqués au soudage laser

1.3.1 Miscibilité, compatibilité et soudabilité

La bonne connaissance des propriétés thermiques des matériaux à assembler par fusion est la clé pour améliorer la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui interviennent lors du soudage laser, et notamment l'interdiffusion moléculaire. Il est nécessaire de connaître la soudabilité des matériaux avant d'envisager d'approfondir l'interprétation de l'interdiffusion lorsque ces matériaux sont soudés par laser.

La littérature contient un vaste répertoire de définitions de soudabilité. Ces définitions sont pleines de détails et d'aspects techniques pour les métaux mais la soudabilité pour les polymères est moins richement exprimée. Le terme soudabilité de polymères est employé fréquemment dans l'industrie pour désigner la qualité d'une soudure à partir d'une caractérisation ou d'une observation qualitative a posteriori de joints soudés. De larges chartes de soudabilité sont souvent construites à partir de ces informations qualitatives [59]. Elles sont utiles uniquement comme élément de prospection dans le cas du procédé de soudage laser [33].

Une définition canonique est établie à partir de celle de Troughton qui décrit la soudabilité comme : « La faculté d'un ou deux matériaux à être assemblés [60] par interdiffusion de leurs interfaces en contact ». A partir de cette définition de soudabilité et du concept d'interdiffusion expliqué précédemment, la littérature sur le soudage laser par transmission des thermoplastiques fait état de trois types de compatibilités : les **compatibilités chimique, thermique et optique**, que nous allons détailler dans la suite.

La première étape de l'étude de la soudabilité de deux polymères consiste à déterminer leurs compatibilités chimiques. Dans la littérature, cette compatibilité chimique est expliquée essentiellement par la miscibilité qui est essentielle pour l'assemblage de polymères dissimilaires. En effet, la miscibilité entre deux polymères distincts est prédite par la théorie de Flory-Huggins pour les mélanges de polymères [61]. Celle-ci montre que le mélange se produit quand l'énergie libre de Gibbs est faible. Autrement dit, l'enthalpie est nuisible pour le mélange, tandis que l'entropie est favorable [42].

Les thermoplastiques destinés à des applications structurales ont généralement un degré de polymérisation (DP) très élevé, au-dessus de 1000. A partir de la théorie de Flory-Huggins, les mélanges de polymères à haut DP sont prédits immiscibles [33] et par conséquent, très peu de paires de polymères à haute masse moléculaire sont reconnus comme miscibles [62].

Les compatibilités thermique et optique sont propres aux matériaux employés et à la technique de soudage laser par transmission, elles seront définies dans le chapitre 2.

1.3.2 Profondeur d'équilibre d'interpénénetration

Logiquement, la miscibilité est préférable lorsqu'on soude deux polymères dissimilaires ; cependant même pour deux polymères immiscibles qui forment deux phases distinctes quand ils sont mélangés, une petite zone d'interdiffusion entre les deux phases peut contenir les deux polymères. Autrement dit, l'interdiffusion locale peut avoir lieu sous certaines conditions même à partir de deux polymères immiscibles.

$$\omega_\infty = 2 \cdot \sqrt{\frac{b_1^2 + b_2^2}{12 \cdot \chi}}$$

Équation 9 Profondeur d'équilibre d'interpénétration de deux polymères distincts

Cette zone interfaciale d'interdiffusion présente une profondeur d'équilibre d'interpénétration ω_∞ équation 9. Cette dimension est définie dans la théorie de Helfand [33], [63], [64], où b_i est la longueur statistique du segment ou longueur de Kuhn, l'indice ∞ se

réfère à la masse moléculaire qui est supposé infinie. Ceci implique qu'elle est aussi grande que la profondeur de la zone d'interdiffusion, qui ne dépend pas de la longueur de chaîne. Finalement, le paramètre d'interaction entre segments χ détermine la miscibilité de deux polymères [42].

Ce coefficient d'interaction χ, équation 10, est exprimé en fonction des paramètres de solubilité de Hildebrand δ_i, le volume molaire moyen des polymères interdiffusés V_m, la constante des gaz parfait R et la température T [65], [66].

$$\chi = \frac{V_m \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

Équation 10 Coefficient d'interaction entre segments

Dans le cas de l'interdiffusion d'un même polymère ou l'interdiffusion de deux polymères similaires (longueurs de Kuhn et solubilités égales) la profondeur d'équilibre d'interdiffusion ω_∞ est définie par l'équation 11 [63]. Cependant la profondeur d'équilibre d'interdiffusion n'est pas le seul paramètre influençant la tenue de l'interface soudée. L'espacement de la maille d'enchevêtrements du mélange de polymères est aussi très important. Cet espacement est une mesure de la densité ou la concentration d'enchevêtrements par unité de volume. Pour réussir l'assemblage, un espacement élevé de la maille d'enchevêtrements nécessite une profondeur d'interpénétration importante. Au contrario, si la maille présente un espacement étroit, les molécules peuvent s'enchevêtrer facilement.

$$\omega_\infty = \frac{2 \cdot b}{\sqrt{6 \cdot \chi}}$$

Équation 11 Profondeur d'équilibre d'interpénétration d'un polymère

Une mesure de l'espacement de la maille d'enchevêtrements est le diamètre du tube. Le diamètre du tube d_{tube}, selon Doi et Edwards dépend de la taille des monomères et du nombre de monomères entre enchevêtrement, comme exprimé dans l'équation 3. Juhl et al [33] ont étudié la soudabilité de thermoplastiques à partir du rapport ω_∞ / d_{tube}. Leur hypothèse de travail réside sur le fait que pour réussir la tenue mécanique de l'interface,

il est nécessaire de maximiser le nombre d'enchevêtrements interfaciaux. Autrement dit, il faut choisir des polymères ayant une grande profondeur d'équilibre d'interpénétration (ω_∞) et un petit diamètre du tube (d_{tube}). À partir de cette considération, la résistance maximale de la soudure devrait être atteinte par maximisation du ratio $\omega_\infty / d_{tube-MAX}$, où $d_{tube-MAX}$ est le plus grand diamètre du tube pour les deux matériaux.

1.4 Application du laser à l'assemblage des thermoplastiques

1.4.1 Les différentes technologies laser pour le soudage des thermoplastiques

Les premiers travaux sur le soudage des thermoplastiques par laser proviennent des années 1970. Les premiers essais ont concerné le soudage d'un polyéthylène à basse densité de 1,5 mm d'épaisseur par un laser CO_2 avec une puissance de 100 W et une vitesse de balayage du laser de 10 $mm.s^{-1}$ [11]. Ces valeurs donnent un ordre de grandeur des paramètres à régler.

La soudure par laser des thermoplastiques est un procédé simple utilisé dans de nombreux domaines industriels. Ce procédé est sûr et il garantit un niveau d'hygiène irréprochable. En effet, lors de la soudure par laser, il n'y a jamais de contact entre la machine laser et le plastique soudé, ce qui permet d'éviter toute contamination, nécessaire dans les industries médicale et alimentaire par exemple.

Aucun produit, tels que des solvants, n'est ajouté pour le soudage. Par rapport, au collage, l'absence des substances toxiques rend le procédé moins polluant pour l'environnement, et plus sûr en termes de conditions de travail des opérateurs ; on peut donc conclure que ce procédé de soudage par laser et une méthode relativement propre.

D'un point de vue thermomécanique, un polymère amorphe est soudable au-dessus de sa température de transition vitreuse, à partir de laquelle les mouvements moléculaires sont permis. En revanche, les thermoplastiques semi-cristallins développent une phase cristalline qui gêne le mouvement de la phase amorphe au-dessus de la température de transition vitreuse Tg. La question posée est donc : Quelle température faut-il atteindre pour optimiser la soudabilité d'un polymère semi-cristallin ? Nous tenterons de répondre à cette question pour le thermoplastique semi-cristallin étudié dans ce travail.

1.4.2 Configurations géométriques du soudage laser des thermoplastiques

Il est important de noter que deux méthodes de soudage des thermoplastiques sont employées industriellement : le contourage et le soudage simultané. Le contourage est le mouvement relatif du faisceau laser et/ou des pièces qui amènent le faisceau à suivre l'interface à souder. La deuxième méthode consiste à disposer les diodes laser et le jeu de lentilles de telle façon qu'elles produisent un faisceau ayant la forme de l'interface à souder.

On distingue deux techniques en fonction des configurations géométriques de l'interface : le soudage bout à bout et le soudage par transmission. Chaque technique nécessite des substrats ayant des propriétés optiques différentes.

Le soudage bout à bout

Le soudage dit « bout à bout » concerne le soudage des bords des pièces et non pas des surfaces les plus importantes. Théoriquement, le soudage bout à bout au laser nécessite deux substrats absorbants à la longueur d'onde su laser ; c'est-à-dire que pour la longueur d'onde du laser, les deux polymères à assembler absorbent l'énergie rayonnant du laser de la même manière, figure 7.

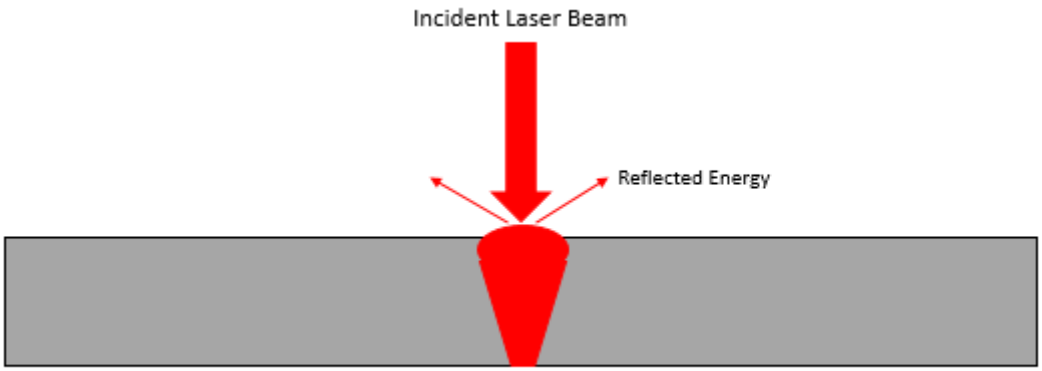


Figure 7 Technique du soudage bout à bout [67]

Dans la pratique, le soudage bout à bout est possible pour des matériaux polymères ayant des absorbances proches à la longueur d'onde du laser, les différences d'absorbance

sont compensées par la conduction thermique de l'élément ayant une absorbance plus importante.

Le soudage par transmission

Dans le soudage par transmission, un seul des substrats à souder est absorbant, le deuxième substrat est transparent, ceci génère une interface absorbante. Le faisceau laser traverse le matériau transparent puis est absorbé sur la surface de contact du deuxième élément. L'énergie rayonnante est absorbée et transformée en énergie thermique qui diffuse. Le polymère du substrat inférieur fond et il réchauffe le polymère supérieur par conduction thermique, figure 8.

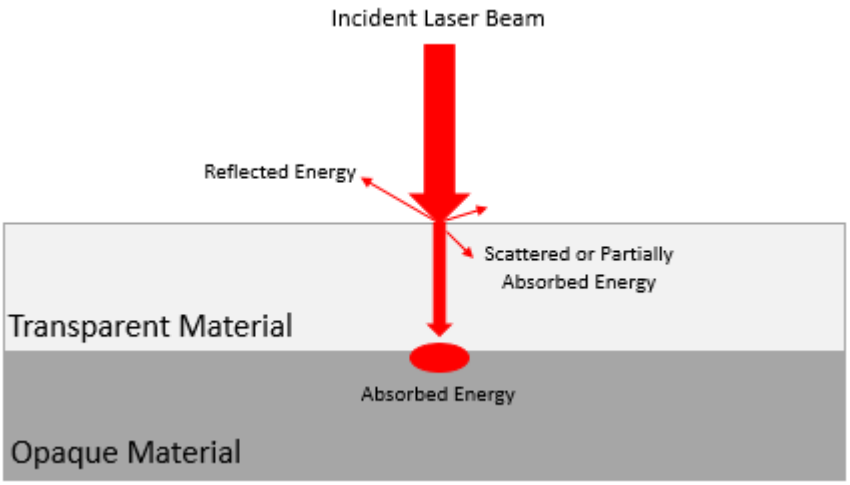


Figure 8 Technique du soudage « par transmission » [67]

Pour ce type de soudage, on utilise principalement les lasers à diodes puisque très peu de polymères amorphes sont absorbants à ces longueurs d'onde, entre 400 et 20 000 nm. Il est plus facile de changer les propriétés du polymère pour le rendre absorbant à la longueur d'onde du laser, plutôt que de changer de type de laser. En effet, dans le spectre infrarouge proche, entre 780 à 2 500 nm, la plupart des thermoplastiques non chargés sont transparents, c'est à dire que le faisceau passe à travers le matériau sans interaction.

Il y a deux méthodes qui permettent de souder deux polymères transparents à la longueur d'onde du laser à diode :

i. La première méthode consiste à placer un bloqueur infrarouge pour la longueur d'onde du rayonnement. Le bloqueur, composé d'une encre spéciale est déposé sur l'une des surfaces formant l'interface à souder. Cette encre est composée de particules absorbantes au rayonnement laser. Une autre possibilité est de mettre un film de polymère absorbant à la longueur d'onde du laser entre les deux substrats afin d'absorber l'énergie du faisceau laser pour assurer le soudage, comme sur la figure 9. Dans le cas des matériaux composites, les fibres de renfort entraînent un effet d'absorbeur infrarouge et augmentent la diffusivité thermique globale des matériaux [11].

ii. La seconde méthode, consiste à rendre l'un des deux polymères absorbant à la longueur d'onde du laser. Pour cela, il est possible d'introduire des charges dans la matrice polymère pour modifier l'absorbance et la transmittance de ce matériau. En choisissant bien la nature des particules, il est possible d'obtenir des matériaux qui absorbent uniquement des longueurs d'onde précises. Par contre, la présence d'additifs modifie les paramètres du procédé de soudage [5].

Une autre possibilité, non explorée jusqu'à présent, est de rendre absorbant le polymère par l'augmentation de son taux de cristallinité. En effet, les thermoplastiques semi-cristallins peuvent être obtenus à différents taux de cristallinité par le contrôle de la vitesse de refroidissement lors de leur mise en forme. L'intérêt de cette possibilité, est qu'aucune particule étrangère au polymère n'est susceptible de gêner l'interdiffusion. Dans notre travail, nous avons modifié la cristallinité du polymère semi-cristallin pour que l'élément supérieur soit transparent à la longueur d'onde du laser et l'élément inférieur soit absorbant pour la même longueur d'onde. En réalité, l'élément supérieur nécessite une transmittance élevée, et non une transparence totale, un substrat ayant une transmittance élevée est *stricto sensu* semi-transparent. Nous appellerons « éléments transparents » les substrats ayant des transmittances élevées.

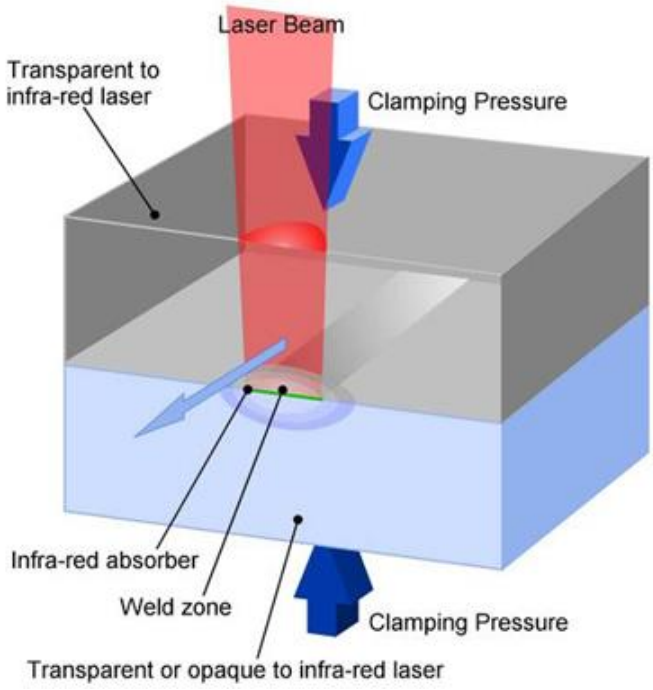


Figure 9 Utilisation d'un bloqueur de radiation infrarouge pour générer une interface absorbante [68]

Le soudage par laser se base sur la réponse optique des polymères au rayonnement, d'où le rôle primordial de l'absorbance du matériau. Comme vu précédemment, les longueurs d'onde des lasers varient selon les technologies laser. En ce qui concerne le soudage des polymères, les trois principales technologies sont le laser CO_2 (λ = 9,4 - 10,6 µm), le laser Nd:YAG (λ = 1 064 nm typiquement) et le laser à diodes (λ = 790 nm jusqu'à 910 nm).

La longueur d'onde est en effet un paramètre déterminant pour choisir le laser adapté. À partir des propriétés d'absorption des matériaux à souder ainsi que d'autres aspects techniques, quelques règles générales permettent de choisir la technologie laser.

Le laser Nd:YAG ou grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (Nd : $Y_3Al_5O_{12}$) est particulièrement bien adapté quand la largeur du cordon de soudure doit être inférieure à 1 mm ainsi que pour des soudures à plat si l'on dispose d'une tête galvanométrique. En comparaison avec le laser YAG, la nouvelle technologie de laser fibré offre une excellente fiabilité, des durées de vie élevées et une grande efficacité dans les hautes énergies. De plus, ils sont plus compacts et nécessitent moins de maintenance que précédemment. Les sources laser à diode, par contre, sont souvent la meilleure solution pour de larges cordons de soudure, pour des cordons circulaires ou pour une soudure par points. Elles sont les plus

utilisées à cause de leur rendement de près de 60 % et leur taille réduite. A différence des technologies Nd:YAG et à diodes qui émettent dans l'infrarouge proche, les lasers CO_2 sont employés pour les polymères absorbants dans l'infrarouge moyen.

À partir des résultats de la caractérisation optique de nos matériaux présentés dans le chapitre suivant, nous avons choisi de travailler avec une technologie de laser à diode à une longueur d'onde de 808 nm.

En conclusion, à partir de la littérature, les mécanismes d'interdiffusion pour les polymères amorphes sont connus : seules les extrémités des chaînes libres d'enchevêtrement peuvent interdiffuser. La proportion de chaînes disponibles dans la phase amorphe est infiniment supérieure à celle de la phase cristalline où l'organisation spatiale du réseau cristallin limite le nombre de chaînes libres pour interdiffuser. Dans notre cas, l'enjeu scientifique réside dans le fait que les fondements de l'interdiffusion décrits page 6 sont propres aux polymères amorphes et ne permettent pas de décrire complétement les mécanismes moléculaires mis en jeu lors du soudage laser des polymères semi-cristallins.

Récemment, les travaux de Lamèthe et Nicodeau portant sur le soudage de thermoplastiques semi-cristallins hautes performances ont mis en relief les difficultés pour maîtriser le soudage de ces thermoplastiques [58], [69]–[71]. Les questions sont nombreuses : A partir de quelle température apparaît l'interdiffusion ? Faut-il atteindre la température de fusion de la phase cristalline ? Comment est impacter la cristallinité du matériau par l'échauffement apporté par le laser et lors du refroidissement ? Nous allons tenter de répondre à ces questions par la caractérisation des propriétés thermiques, rhéologiques et optiques des matériaux employés, ainsi que par des essais de soudage laser assistés d'un suivi par thermographique infrarouge. L'analyse d'une partie des paramètres du procédé affectant l'interdiffusion est réalisée via des essais d'interaction laser-matière puis de soudage laser. La thermographie infrarouge est mise en œuvre pour suivre l'évolution du champ thermique à l'interface au cours du soudage. L'intérêt est porté sur la relation entre les temps d'interdiffusion, les temps de relaxation des polymères et l'adhérence des soudures. Une caractérisation mécanique par clivage en coin quasi-statique permet de quantifier l'adhérence des interfaces soudées.

La spécificité de ces travaux réside dans le fait que l'utilisation d'un absorbeur infrarouge n'est pas nécessaire. En effet, un absorbeur peut gêner l'interdiffusion des macromolécules dans certains cas. La voie explorée a consisté à modifier la microstructure des thermoplastiques étudiés afin de rendre ces matériaux quasi-amorphes et donc semi-transparents pour l'élément supérieur. L'élément inférieur est constitué du même polymère dans son état semi-cristallin, celui-ci est donc absorbant au rayonnement laser.

Préalablement aux essais laser, la méthodologie a consisté à caractériser les matériaux pour comprendre et moduler leurs propriétés. En effet, la mise en forme du thermoplastique choisi a été explorée dans l'objectif d'élaboration des échantillons du même polymère dans les états amorphe et semi-cristallin. Les propriétés optiques de ces matériaux ont été déterminées, puis des essais d'interaction laser-matière ont permis de régler les paramètres du procédé et de comprendre l'effet du rayonnement sur les propriétés du matériau. Ensuite, le suivi par thermographie infrarouge lors des essais de soudage donne accès à l'évolution des champs thermiques dans l'interface. Finalement, la tenue interfaciale générée pour six points d'opération a été caractérisée par des essais de clivage en coin quasi-statique adaptés pour les systèmes rigides et les ruptures fragiles

Chapitre 2 – Matériaux, élaboration des substrats et caractérisation des états cristallins

2.1 Matériaux

2.1.1 Famille de polymères thermoplastiques semi-cristallins PAEK

La structure moléculaire des polyaryléthercétones-PAEK est basée sur l'association de groupements et liaisons chimiques très stables thermiquement donnant lieu à des macromolécules et structures cristallines offrant une combinaison de propriétés à hautes températures difficile à trouver dans une autre famille de polymères.

Les PAEK sont des copolymères réguliers à chaîne linéaire constitués d'un enchaînement de noyaux phénylènes intercalés de liaisons éthers ou cétones. Le PAEK le plus répandu est le Polyétheréthercétone PEEK dont la molécule de base est représentée sur la figure 10.

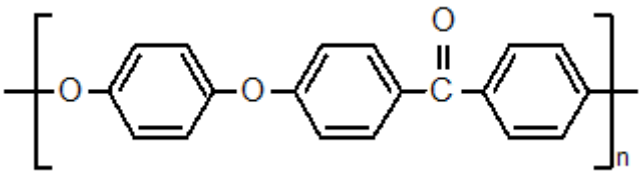


Figure 10 Formule chimique de base du PEEK

Pour les PAEK purs, les températures de déflexion thermique ou de fléchissement sous charge [72], [73] sont autour des 150 °C à 175 °C pour une charge de 1,8MPa. Elles montent jusqu'à 300 °C pour le cas des polymères renforcés de fibres de carbone pour lesquels la température de transition vitreuse n'est plus le facteur limitant. L'utilisation en continu va jusqu'à 250-260 °C avec expositions courtes jusqu'à 300 °C dans le cas des polymères PAEK sous état semi cristallin.

La famille PAEK se distingue par ses propriétés mécaniques élevées dans un rang large de températures. Par exemple, le PEKK 6002 d'Arkema possède un module élastique de 2,9 GPa à température ambiante et il reste assez élevé dans le plateau caoutchoutique et

prend la valeur minimum de 1 GPa jusqu'à 290 °C. La résistance mécanique à la traction, mesurée selon la norme ISO 527-1BA est de 88 MPa à 23 °C, puis de 53 MPa à 125 °C : Ces propriétés mécaniques se combinent à une haute rigidité diélectrique de 84 kV/mm (pour une épaisseur de 100 µm selon EC 60243-1) et résistance à la radiation infrarouge, susceptibilité faible à l'hydrolyse, résistance chimique large aux solvants utilisés dans l'industrie aérospatiale tel que le *skydrol* [74]. Il est seulement sensible aux agents très agressifs : acides sulfurique et nitrique ou chlorure de méthylène. Comparés à la plupart de polymères thermoplastiques techniques, la famille PAEK présente une résistance supérieure à l'abrasion et à l'usure ainsi qu'une excellente tenue au feu.

Le PEKK est considéré hautement stable et classé au niveau d'inflammabilité le plus faible V-0 selon le test d'inflammabilité UL 94 à partir de la NF ISO 1210 [75]. Il est aussi connu qu'il ne nécessite pas d'additif ignifuge, et même dans le cas d'incendie, il dégage extrêmement peu de fumée et de gaz toxiques [76]. Ces propriétés remarquables sont de plus en plus demandées par les industries à haute technologie. Aujourd'hui, la famille PAEK est employée dans des sous-ensembles structurels et revêtements mécaniques non lubrifiés dans les secteurs de l'aéronautique et l'aérospatial, l'industrie pétrolière, l'électronique embarquée, le ferroviaire et l'automobile. Dernièrement, certains dispositifs médicaux, implants et prothèses chirurgicales profitent de ces polymères à hautes performances [58], [59], [77]–[79].

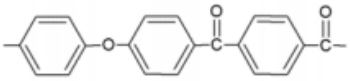
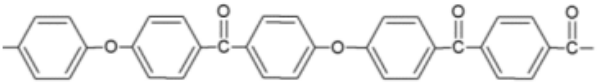
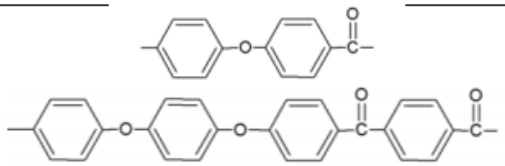
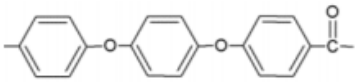
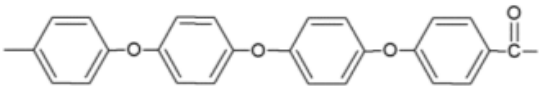
PAEKs	Formule chimique	N	T_g (°C)	T_f (°C)
PEKK		1/2	187	400
PEKEKK		2/3	163	380
PEK, PEEKK		1	161	360
PEEK		2	136	333
PEEEK		3	132	317

Tableau 1 Influence du rapport des nombres d'éther/cétone sur les températures caractéristiques [79]

La nomenclature IUPAC en chimie organique désigne par les lettres E et K la séquence des fonctions éther aromatique et cétone aromatique dans la chaîne macromoléculaire, par exemple PEK, PEEK, PEEKK, PEKK, PEKEKK [80]. La température de transition vitreuse (Tg), la température de fusion (Tf), la tenue en température et la température de mise en œuvre dépendent du rapport en nombre d'éther/cétone noté N. Un tableau récapitulatif des principaux polymères de la famille PAEK est affiché tableau 1.

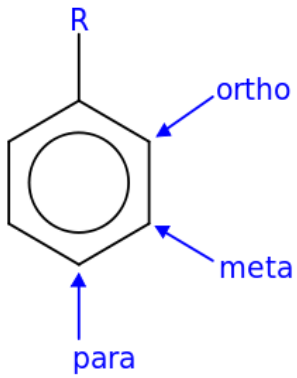


Figure 11 Positions des substituants ortho, méta, para

Les cycles aromatiques peuvent être substitués en position ortho, méta ou para, figure 11. Cette différence géométrique dans la structure chimique finale des macromolécules influence l'organisation spatiale des molécules et macromolécules, figure 12. Par conséquent le rapport des nombres de substituants en position ortho, méta et para a une forte influence dans la cinétique de cristallisation et donc dans le taux de cristallinité résultant [81]–[83].

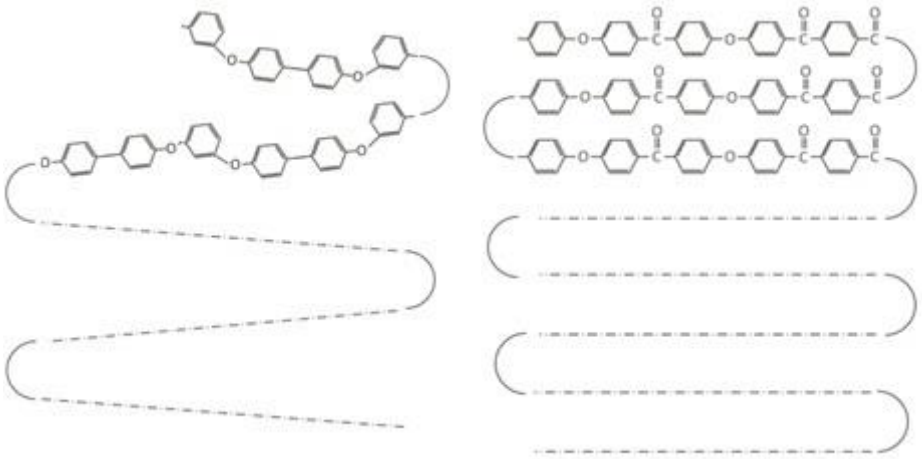


Figure 12 Arrangements différents des macromolécules en fonction de l'entité de l'isomère et leur position

2.1.2 Polyétheréthercétone PEKK, grade 6002

La synthèse du PEKK a débuté en 1962 de la part du groupe DuPont chemicals, la polymérisation a été raffinée sur les décennies suivantes. La dernière synthèse du PEKK fut adaptée par Oxford Performance Materials et Arkema qui a démarré l'introduction du matériau dans les marchés de plusieurs industries de technologie de pointe : Aerospatiale, défense, nucléaire, transport ferroviaire et électronique embarquée ; ainsi que dans plusieurs domaines médicaux : prosthétique chirurgicale, implantologie orale et dispositifs médicaux électroniques.

À la différence des très répandus PEEK et des séries 7000 et 8000 PEKK de DuPont chemicals, le fabricant Arkema indique que sa série PEKK 6000 ne cristallise pas à une vitesse de refroidissement de 20 °C.min^{-1} [74].

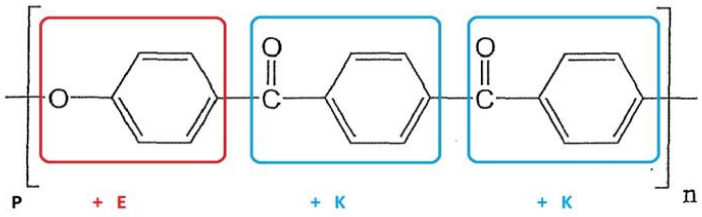


Figure 13 Formule chimique de base du PEKK, isomères situés idéalement en position para

Le polyéthercétonecétone est un PAEK qui se caractérise par une proportion de liaisons cétones élevée : 2 cétones pour 1 éther (figure 13) ; Ceci est à l'origine des températures de fusion et transition vitreuse importantes et au bénéfice des propriétés mécaniques. Les liaisons cétones sont moins flexibles que les liaisons éthers et par conséquent les macromolécules sont moins mobiles entrainant une augmentation de la température de transition vitreuse. Dans le cas des PEKK sous état semi cristallin, les liaisons cétones accroissent la compacité des cristaux de base, ce qui se traduit par une élévation de l'énergie de liaisons du cristal et donc un point de fusion plus important (figure 14).

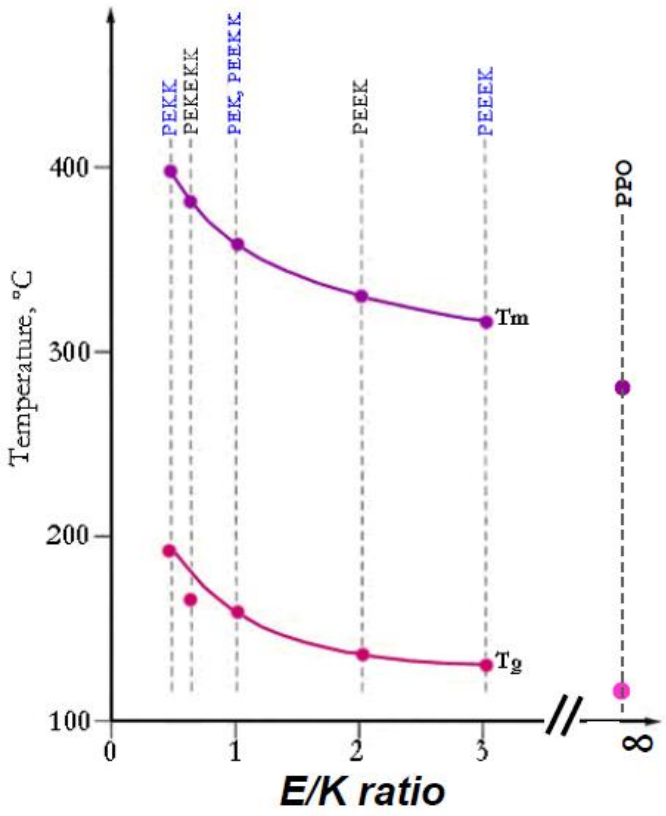


Figure 14 Températures points de fusion et transition vitreuse en fonction du ratio éther/cétone

Arkema produit et commercialise plusieurs grades du polyéthercétonecétone PEKK : séries 6000, 7000, 8000. Cette désignation est liée au rapport du nombre de substituants en chaque position, autrement dit au ratio d'isomères fixé lorsque le polymère est synthétisé. Dans le cas du PEKK 6002, il s'agit d'un grade possédant un ratio d'isomères Para/Méta = 60/40, grâce au remplacement des entités téréphtaloyles (liaison para) par des isophtaloyles (liaison méta).

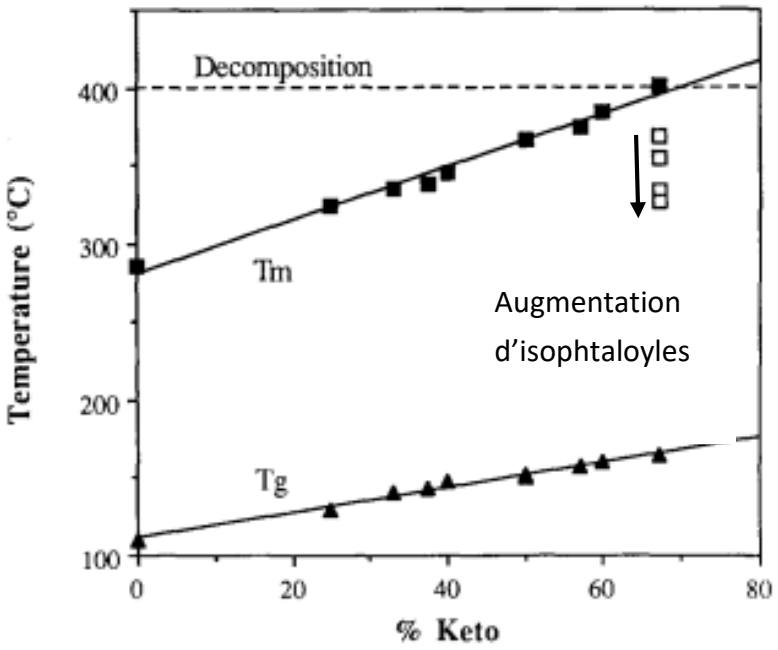


Figure 15 Transitions thermiques en fonction du contenu en cétones. Les symboles noirs indiquent les transitions des PAEK avec 100% entités méta. Les carrés vides représentent la Tm du PEKK en fonction du pourcentage d'isophtaloyles [85]

Le ratio d'isomères impacte les Tg et Tm du PEKK ainsi que sa cinétique de cristallisation [85]. Une augmentation des entités isophtaloyles fait descendre la température de fusion (figure 15). Cette série 6000 du PEKK caractérisé par un ratio d'entités téréphtaloyles / isophtaloyles = 60/40 est souvent considérée comme un thermoplastique pseudo amorphe dû à sa cinétique de cristallisation lente [84], [86]–[88].

D'ailleurs, une cinétique de cristallisation beaucoup plus lente que celle du PEEK est souhaitée pour obtenir deux états bien distincts : le semi cristallin et un autre dit amorphe, qui en réalité est un état semi cristallin à très faible taux de cristallinité. Ces deux états semi cristallin et amorphe correspondent respectivement aux substrats absorbants et transparents. Une cinétique de cristallisation lente est mieux adaptée à la technique de soudage laser par transmission car une cristallisation lors de l'irradiation laser serait très perturbatrice pour le procédé de soudage laser par transparence.

Effectivement, le taux de cristallinité du grade PEKK 6002 peut être modifié et donc la transparence ou absorbance optique de ces polymères. Pour augmenter leur taux de cristallinité, les pièces peuvent être recuites. Pour réduire leur taux de cristallinité (le rendre plus amorphe et donc plus transparent au rayonnement laser) les pièces doivent être soumises à un échauffement par-dessus de la température de transition vitreuse et en suite un refroidissement très rapide qu'empêche leurs molécules de s'organiser régulièrement. Le seul bémol de cette opération d'amorphisation est que le refroidissement rapide créé souvent de gradients thermiques importants qui peuvent induire à son tour des contraintes internes résiduelles responsables d'une fragilisation de la pièce et mettant le matériau dans un état contraint qui limite la soudabilité du matériau.

Les PEKKs ayant ratios T/I faibles (e.g. 50/50, 60/40) présentent encore une particularité : le polymorphisme de leur phase cristalline. En effet, les premiers grades de PEKK développés par DuPont ont été étudiés par Gardner et al qui ont repérée une deuxième forme cristalline chez le PEKK à T/I = 50/50 [85], [89]. Gardner et d'autres auteurs ont observé que cette deuxième forme cristalline apparait lors d'une cristallisation à froid ou d'une cristallisation induite par solvant (chlorure de méthylène) sur des éprouvettes non cristallines [83], [85], [89]. Le polymorphisme observé chez les PAEKs dépend de deux facteurs principaux :

1. La rigidité de la chaine polymère. Cette rigidité peut être modifiée par le changement des ratios éther/cétone ou par la variation des ratios T/I (entités téréphtaloyles sur entités isophtaloyles).
2. La mobilité moléculaire lors de la cristallisation.

Il a été observé que la faculté pour donner lieu à la deuxième forme cristalline est renforcée par l'augmentation de la rigidité de la chaîne polymère, tandis qu'elle décroit avec la mobilité de la chaîne. D'ailleurs, cette rigidité affecte aussi la cinétique de cristallisation, et par conséquent le polymorphisme peut-être aussi une conséquence de la différence des vitesses de cristallisation. La littérature a tendance à considérer l'apparition des polymorphismes comme une conséquence du control de la nucléation. La deuxième forme cristalline est crue favorisée par des conditions de nucléation rapide, tandis que la première forme est privilégiée sous conditions de nucléation lente. Ceci implique que la deuxième

forme possède une énergie libre de surface moins importante que celle de la première forme cristalline [89].

Dernièrement le PEKK à ratio T/I = 60/40 comme le grade 6002 d'Arkema a été montré avoir un double pic de fusion [90]. Ceci a été décrit comme deux phénomènes endothermiques. Le pic endothermique qu'apparait à faible température a été observé par calorimétrie différentielle et rhéométrie lors de rampes de chauffe, à des températures qui se situent au moins 10 °C au-dessus de la température de recuit.

Comme pour les premiers PEKKs à faible ratio T/I de DuPont, la première forme cristalline est prédominante et elle est associée au pic endothermique le plus énergétique apparaissant à une température supérieure. Ce pic-là est indépendant des vitesses et températures du recuit ; ceci suggère que la forme cristalline primaire n'est pas influencée par les évolutions thermiques du recuit.

Les causes de ce comportement endothermique ont été formulées différemment :

1. Réorganisation des cristaux pendant le chauffage serait à l'origine du premier pic endothermique
2. Une fusion d'une structure secondaire dans la sphérolite principale
3. Une fusion des cristallites moins stables thermiquement

Ces trois causes sont très liées et révèlent une similarité fondamentale avec la faculté du PEKK T/I = 60/40 à former deux formes cristallines : La deuxième forme cristalline apparait lors d'une cristallisation à froid. Autrement dit la cristallisation à chaud (celle qui se produit lorsque le polymère est refroidi) ne produit que la forme cristalline principale.

Cette dernière remarque est très importante pour la mise en forme du PEKK semi-cristallin à forme cristalline unique. L'intérêt est porté sur l'obtention d'un état à forte cristallinité qui sera employé comme élément opaque de l'interface à souder, cet état cristallin doit être facilement reproductible afin de garantir la répétabilité des essais de soudage laser. La littérature montre que la forme cristalline principale est beaucoup moins dépendante des

protocoles de recuit que la deuxième forme, cette deuxième forme cristalline doit être alors évitée.

En conclusion, un état à forme cristalline unique et taux de cristallinité important est visé pour le substrat optiquement absorbant de la technique de soudage laser par transmission.

2.2 Transitions thermiques par DSC

Dans le chapitre 1, les concepts de miscibilité, compatibilité thermique et soudabilité ont été introduits. Deux techniques de caractérisation différentes ont été mises en œuvre pour déterminer les transitions thermiques des polymères étudiés : la calorimétrie différentielle à balayage, notée DSC (Differential Scanning Calorimetry) et la rhéométrie. De plus, une caractérisation des propriétés optiques par spectrophotométrie a été menée pour quantifier la transmittance et l'absorbance des matériaux en fonction de leur état cristallin, épaisseur et état de surface.

Dans un premier temps, le préalable à la sélection des polymères à assembler par soudage est de comparer leurs transitions thermiques et notamment leurs plages de températures de fusion. Si celles-ci se recouvrent, on parle de compatibilité thermique. Cette superposition des plages de fusion n'est pas strictement nécessaire pour l'interdiffusion, comme prévu par la théorie de Helfand [64]. Néanmoins la compatibilité thermique est souhaitée afin d'obtenir une fenêtre de soudabilité plus large. Nous sommes intéressés par une exploration des paramètres laser menant à l'interdiffusion, puis à l'étude de l'évolution des propriétés des zones soudées en fonction des paramètres du procédé.

La DSC est employée afin de réaliser une étude large sur quatre polymères de la famille PAEK, qui sont les PEKK, PEEK, PEK et PEKEKK. Ces polymères se déclinent en une vingtaine de grades commerciaux, dont six grades choisis pour notre étude : PEKK 6002 et PEKK 8002 d'Arkema, PEEK 450G, PEEK 450G903 (chargé avec nanoparticules de noir de carbone) et PEKEKK STG45 de Victrex.

L'analyse calorimétrique différentielle est une technique d'analyse thermique basée sur les différences des échanges de chaleur entre l'échantillon et une référence. Dans un premier temps, l'intérêt est porté sur la détermination des transitions thermiques caractéristiques des thermoplastiques semi-cristallins : température de transition vitreuse, température de cristallisation à froid et température de fusion. À partir des transitions thermiques, le couple de matériaux le plus adapté pour le soudage a été sélectionné. Une fois que les matériaux à assembler ont été choisis, les enthalpies de fusion

et cristallisation ont été mesurées. Cette technique permet également de détecter la présence de différentes formes cristallines ou différentes tailles des cristallites.

2.2.1 Comparaison des PAEK

Les matériaux polymères présentent souvent un état microstructural spécifique à la façon dont ils ont été transformés, appelée « l'histoire thermomécanique ». Un même polymère peut présenter divers états microstructuraux suivant les sollicitations thermomécaniques subies. Dans le cas des thermoplastiques semi-cristallins, la morphologie cristalline et le taux de cristallinité sont figés lors de leur mise en forme ; en particulier la vitesse de refroidissement a une importance considérable.

Pour rendre les résultats comparables entre eux, cette histoire thermomécanique doit être effacée. Un premier cycle composé d'une montée rapide à 20 °C.min^{-1} jusqu'à la fusion complète du matériau, suivie d'un refroidissement à 10 °C.min^{-1} jusqu'à 50 °C a été appliquée à tous les échantillons. Ensuite, une deuxième montée en température à 10°C.min^{-1} constitue le thermogramme DSC répétable pour chaque matériau. Le protocole DSC est détaillé en annexe 1.

Les thermogrammes sont montrés sur la figure 17. Une analyse comparative des thermogrammes nous donne une première approche de la compatibilité thermique des polymères par superposition de leurs zones de fusion. En considérant la température au maximum du pic de fusion, on observe que le PEKK 6002 est le polymère qui possède la température de fusion la plus basse, à 305 °C. L'autre grade de PEKK, le PEKK 8002 présente un maximum à 360 °C, les deux PEEK 450G à 340°C et pour le PEKEKK, le maximum du pic de fusion est à 380 °C. Pour tous ces polymères, les transitions vitreuses sont comprises entre 150 °C et 175 °C, avec par exemple celle du PEKK 6002 à entre 157±3 °C.

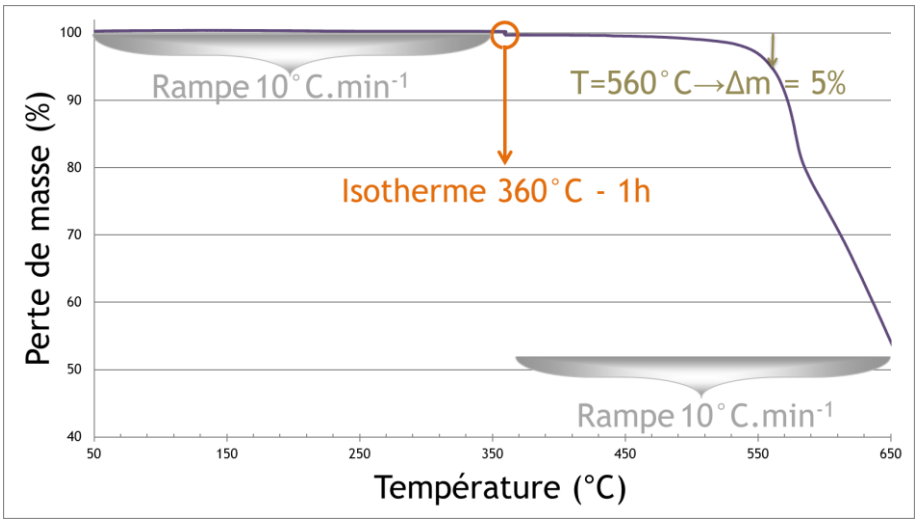


Figure 16 Thermogramme TGA du PEKK 6002 sous air

Le fait que le PEKK 6002 possède la température de fusion la plus basse ouvre une fenêtre de mise en œuvre entre la fusion et la dégradation du polymère qui est plus importante par rapport aux autres PAEK. La dégradation de ce PEKK, considérée au moment où le polymère perd 5 % de sa masse, intervient vers 560 °C sous une rampe de 10 °C.min^{-1} sous air comme le montre la figure 16 ce qui laisse un intervalle de plus de 200 °C pour l'assemblage. Il faut noter que la dégradation intervient bien avant 560 °C par des scissions de chaines souvent combinées à des réticulations, qui ne sont pas détectables par une perte de masse.

Les températures étant plus basses, cette fenêtre de travail demandera moins d'énergie que l'assemblage des autres grades de PEKK. De plus, cette fenêtre d'opération large nous accorde la possibilité de trouver plusieurs points d'opération laser.

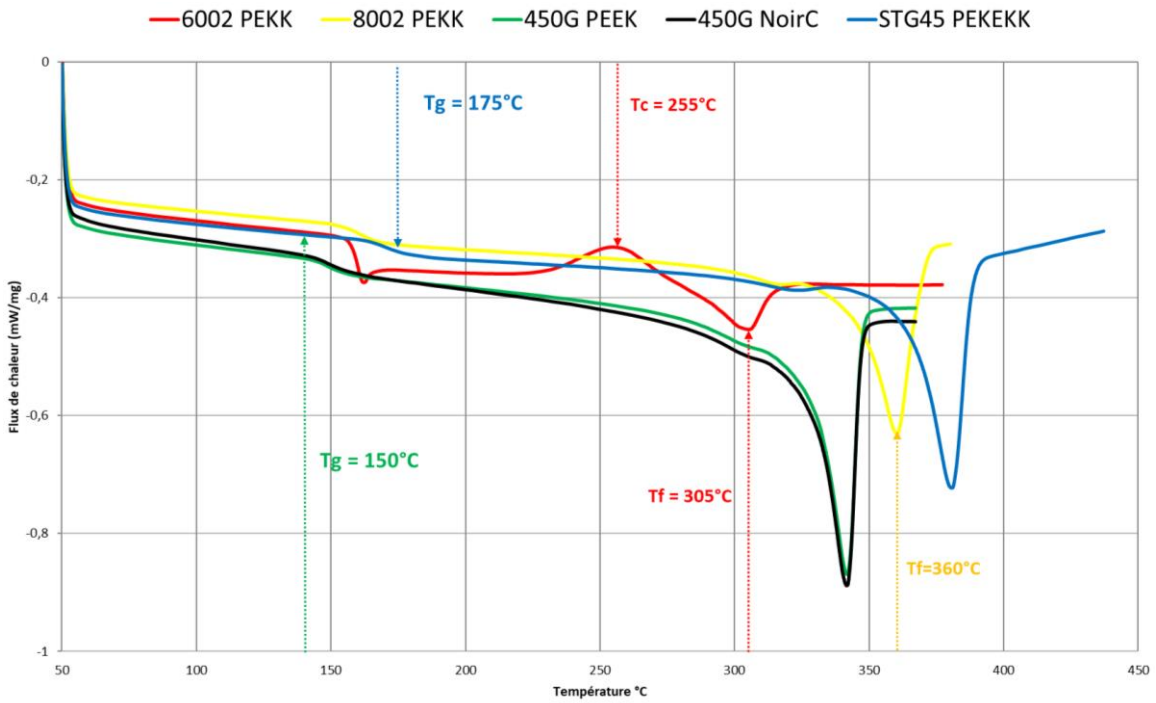


Figure 17 Thermogramme DSC (sous azote 10 °C.min^{-1}) – Comparaison des grades de PAEK

Pour certains des polymères testés, le protocole utilisé donne lieu à l'apparition d'un pic de cristallisation à froid, sur la figure 17. En effet, quand les chaines macromoléculaires ne peuvent pas s'organiser pendant le refroidissement, le phénomène de cristallisation a lieu pendant l'échauffement, ce qui est appelé « cristallisation à froid ». Le PEKK 6002 présente un pic de cristallisation à froid entre 225 °C et 280 °C, avec le maximum à 257±3 °C. Cette comparaison des thermogrammes indique le PEKK 6002 comme le PAEK ayant la plus basse température de fusion. Supposant une température de début de dégradation similaire pour les PAEK, ce PEKK 6002 présenterait la fenêtre de soudabilité plus élargie.

Ce pic de cristallisation à froid n'apparait que pour le PEKK 6002 alors que tous les PAEK ont été soumis au même cycle thermique lors des essais DSC. Il est donc probable que la cinétique de cristallisation du PEKK 6002 soit plus faible que celle des autres PAEK étudiés. Il est donc possible d'obtenir ce grade sous forme « amorphe » en lui appliquant un refroidissement rapide pour figer la configuration des chaînes macromoléculaires dans un état désorganisé. Un thermoplastique amorphe est le plus souvent optiquement transparent. La possibilité de faire varier la cristallinité du PEKK est apparue comme une possibilité d'adapter les propriétés optiques au besoin du procédé. La combinaison de la fenêtre thermique de

processabilité large du PEKK 6002 et ses propriétés optiques sont les arguments pour choisir le PEKK 6002. Il sera utilisé dans l'état « amorphe » pour le substrat supérieur (qui doit être transparent) et dans l'état semi-cristallin pour le substrat inférieur (qui doit être opaque). Par conséquent, les travaux de caractérisation sont concentrés dans la suite sur le PEKK 6002.

Le thermogramme DSC de la figure 18 montre le deuxième échauffement du PEKK 6002 à 10 °C.min^{-1}. Là encore, la présence d'un pic de cristallisation à froid indique que le refroidissement à 10 °C.min^{-1} a été trop rapide pour permettre la cristallisation complète de toutes les macromolécules. Le pic de cristallisation à froid est très large et il est immédiatement suivi d'un pic de fusion qui s'étend aussi sur une large plage de température, les deux transitions ayant lieu approximativement entre 220 et 280°C. Le recouvrement des phénomènes de fusion et cristallisation rend l'analyse complexe car les limites pour l'intégration de l'aire des pics sont difficiles à déterminer. Ce cas est connu et a été déjà observé pour le PEKK [82], [85], [89], [90]. Ce pic de cristallisation large est attribué à la croissance de plusieurs formes cristallines pour le PEKK 6002. La littérature confirme la cohabitation de deux formes cristallines orthorhombiques clairement distinctes pour le PEKK ayant un ratio d'isomérie 60/40 [82], [83], [85], [90]–[93], comme celui du PEKK 6002. Deux cinétiques de cristallisation ont été repérées et modélisées par les équations d'Avrami et de Kissinger. L'analyse des exposants d'Avrami obtenus pour les PEEK et PEKK indique que les deux polymères montrent la formation de deux phases cristallines avec une géométrie hétérogène de nucléation et de croissance des types de bâtons (« sticks ») ou de disques en fonction des conditions de refroidissement [83], [91]. L'existence de ces différentes formes cristallines se traduit dans notre cas par l'apparition de trois pics de fusion principaux repérés dans la figure 18.

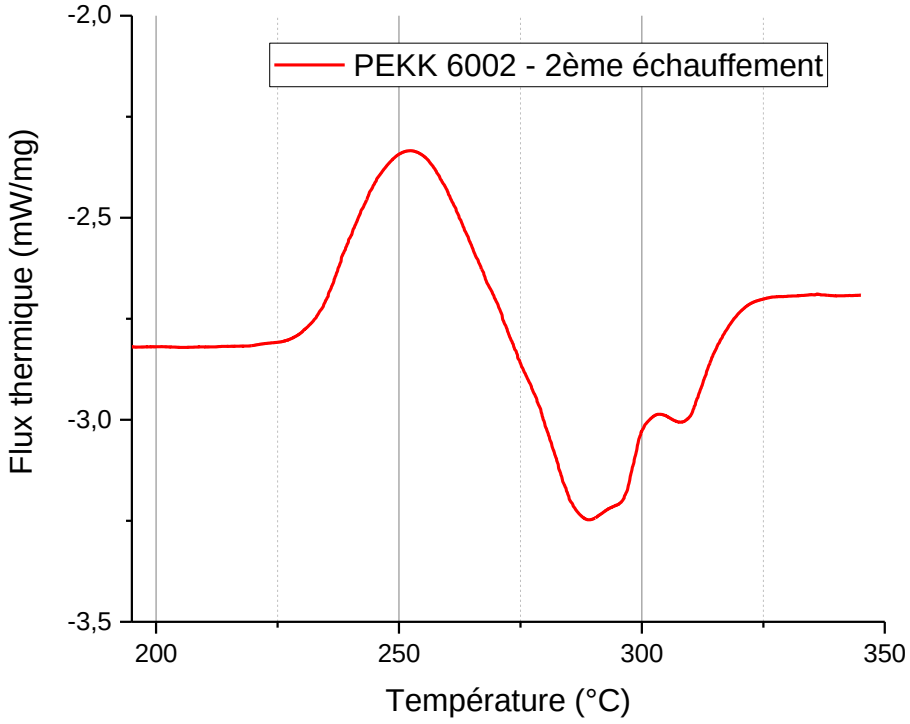


Figure 18 Thermogramme DSC du PEKK 6002 – 2eme échauffement – 10°C.min^{-1} sous azote

En effet, ce multiple pic endothermique a aussi été étudié par calorimétrie différentielle par Gardner [85], [89] et Quiroga Cortés [90]. Réaliser un recuit à des températures comprises entre 220 °C et 280 °C sur le PEKK 6002 au-dessus de sa transition vitreuse induit sa cristallisation, comme sur tout thermoplastique semi-cristallin. Les pics endothermiques à basse température (entre 275 et 295 °C) apparaissent lors d'un échauffement à au moins 10 °C.min^{-1}. En revanche le pic endothermique au-delà de 300 °C est indépendant du protocole de recuit ; la phase cristalline primaire ne serait pas influencée par les évolutions qui ont lieu lors du recuit [85], [90], [94].

Plusieurs interprétations pourraient expliquer ces multiples pics endothermiques : Le pic endothermique à basse température pour les PEKK a été attribué à la fusion d'une structure secondaire dans la sphérolite, par diffraction à incidence rasante [85]. La réorganisation des cristaux lors de l'échauffement est aussi considérée comme étant à l'origine du pic à basses températures. Cette origine a été parfois liée à la fusion des cristallites

moins stables thermiquement [83], [85], [89], [90], [92], [94]. Une très forte dépendance du pic endothermique à basses températures à la température de recuit est aussi rapportée. Quelle que soit la température de recuit, la différence entre cette température de recuit et le pic à basses températures est autour de 10 °C. La température de ce pic augmente avec le temps de recuit. Cette augmentation peut être associée au perfectionnement des cristaux qui à son tour est dû aux réorganisations lors du recuit [90].

2.2.2 Détermination par calorimétrie différentielle des enthalpies de fusion et cristallisation du PEKK 6002. Calcul des taux de cristallinité

Les thermogrammes calorimétriques peuvent être interprétés pour calculer les enthalpies de cristallisation ΔH_c et fusion ΔH_m. Nous allons comparer le rapport d'enthalpie de cristallisation sur l'enthalpie de fusion du PEKK 6002 dit « amorphe » avec ce même rapport pour le PEKK 6002 semi-cristallin. Ces deux échantillons sont représentatifs des deux états cristallins du PEKK 6002 employés dans les substrats à souder. Dans la figure 19, on observe une courbe calorimétrique d'un échantillon de PEKK 6002 sous état dit « amorphe » chauffé à 2 °C.min^{-1}.

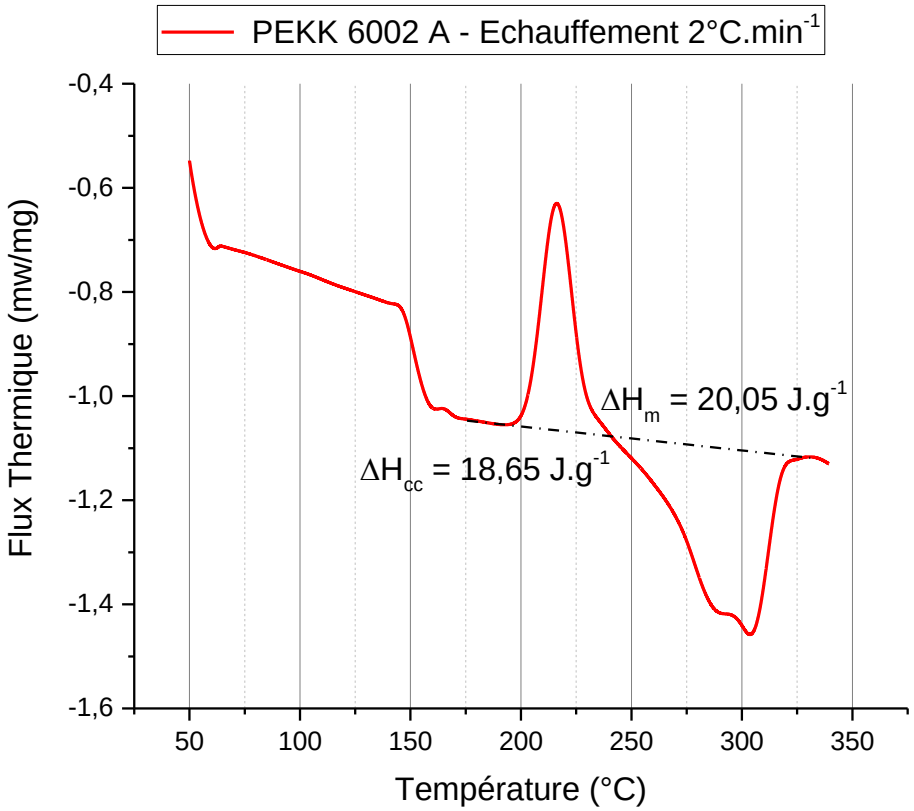


Figure 19 Thermogramme DSC du PEKK 6002 « amorphe » – Mesure des enthalpies

Pour le PEKK 6002 dit « amorphe », l'enthalpie de fusion ΔH_m est 20,05 J.g^{-1} tandis que l'enthalpie de cristallisation à froid ΔH_{cc} est à 18,65 J.g^{-1}. On en déduit que la différence est non nulle, ΔH_m - ΔH_{cc} = 1,4 J.g^{-1}. L'état dit « amorphe » est en fait à faible cristallinité.

Un thermogramme DSC du PEKK 6002 sous état dit « semi-cristallin » est montré dans la figure 20. Les enthalpies mesurées révèlent une ΔH_m de 23,51 J.g^{-1} et une valeur de 0,88 J.g^{-1} pour la ΔH_{cc}. L'enthalpie de fusion de l'état 100 % cristallisé $\Delta H_m^{100\%}$ qui est employé pour le calcul du taux de cristallinité $\boldsymbol{X_c}$ dans l'équation 15, une valeur de 130 J.g^{-1} est utilisée dans la littérature [90], [91], [94].

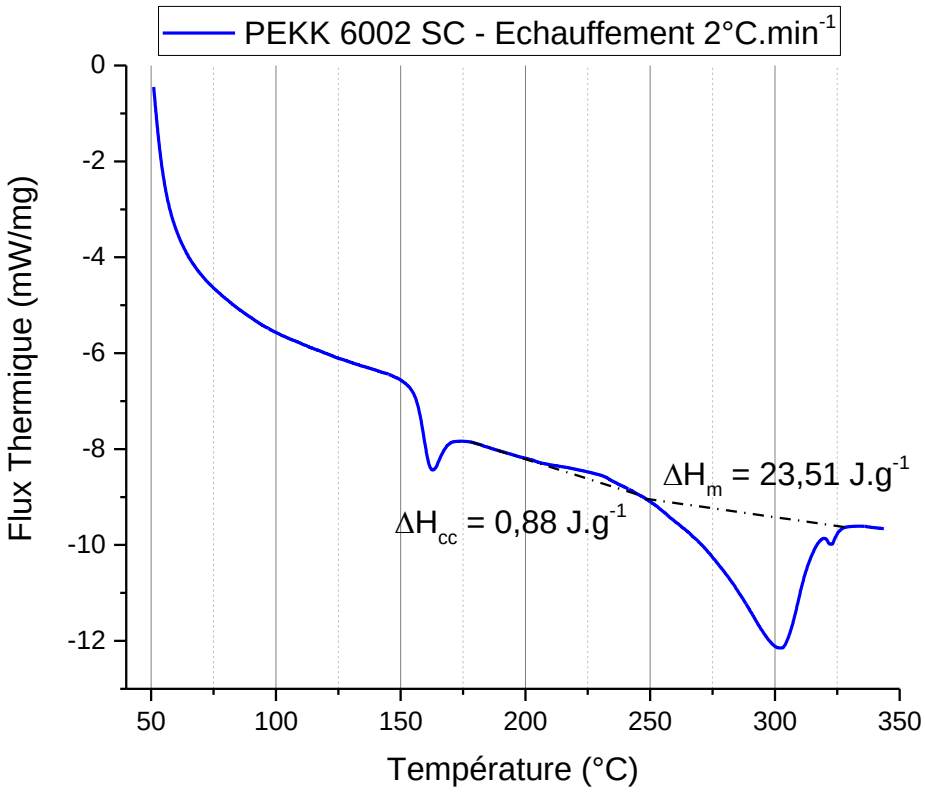


Figure 20 Thermogramme DSC du PEKK 6002 dit « Semi-cristallin » - Mesure des enthalpies

Lorsqu'on regarde la littérature, nous trouvons plusieurs façons de calculer le taux de cristallinité des thermoplastiques semi-cristallins [83], [85], [93], [91], [82], [90], [58], [95], [78], [96]–[98]. Ces méthodes sont souvent basées sur la loi d'Avrami ou le modèle de Kissinger. En effet, le modèle cinétique d'Avrami développé à partir de la théorie de la probabilité est suffisamment complet pour décrire la nucléation et la croissance jusqu'au contact des cristaux. De façon générale, il est considéré que le temps de nucléation et la croissance des cristaux sont interdépendants [91] et donc une expression exponentielle comme celle de l'équation 12 est la base des calculs des taux de cristallinité [82], [95].

$$X(t) = 1 - e^{-kt^n}$$

Équation 12 Expression fondamentale de la loi d'Avrami décrivant la cinétique de cristallisation

Dans cette expression, la fraction de volume occupée par les cristallites X est fonction du temps t, une constante dépendante de paramètres moléculaires : k, le taux constant de cristallisation globale et n, l'exposant d'Avrami. Cet exposant n est calculé comme le coefficient de la pente du graphe *ln(-ln(1-x(t)))* en fonction de *ln(t)*. L'exposant d'Avrami apporte des informations qualitatives sur la nature du processus de nucléation et la croissance des cristaux. A partir du modèle d'Avrami, plusieurs expressions ont été développées. Pour des polymères ayant une cinétique de cristallisation rapide comme le PEEK, Vasconcelos et al [91] utilisent l'équation 13 pour calculer le taux de cristallinité X_c en fonction de l'enthalpie de fusion d'un échantillon à taux de cristallinité inconnu ΔH_m et l'enthalpie de fusion d'un échantillon cristallisé au $\Delta \boldsymbol{H_m^{100\%}}$.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%}} \cdot 100$$

Équation 13 Taux de cristallinité calculé à partir des enthalpies de fusion

Pour les thermoplastiques semi-cristallins à cinétique de cristallisation lente, tels que le PEKK 6002, qui est parfois nommé « pseudo-amorphe » [90], un pic de cristallisation à froid ΔH_{cc} apparait à des vitesses de chauffage entre 2 °C.min^{-1} et 10 °C.min^{-1}, comme constaté sur la figure 18 et la figure 19. L'enthalpie est calculée à partir des thermogrammes DSC par l'aire sous le pic jusqu'à la ligne de base. Une expression intégrant cette enthalpie de cristallisation à froid est montrée dans l'équation 14.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^{100\%}} \cdot 100$$

Équation 14 Taux de cristallinité intégrant l'enthalpie de cristallisation à froid

De la même façon, Lamèthe [58] calcule le taux de cristallinité $\boldsymbol{X_c}$ à partir du modèle d'Avrami. Il intègre dans l'équation 15 les différentes densités des états à cristallinité inconnue ρ et cristallisés au maximum $\rho_{crist}^{100\%}$ ainsi que l'enthalpie de cristallisation à froid ΔH_{cc}. L'enthalpie de cristallisation à froid ΔH_{cc} et les enthalpies de fusion ΔH_m sont estimées à partir des aires des pics sur les thermogrammes DSC.

$$X_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) \cdot \rho}{\left(\Delta H_m^{100\%} - \Delta H_m\right) \cdot \rho_{crist}^{100\%} - (\Delta H_m - \Delta H_{cc}) \cdot \rho}$$

Équation 15 Taux de cristallinité intégrant les masses volumiques

Cogswell [99] a déterminé les densités en fonction de l'état cristallin pour le PEEK, les valeurs sont montrées dans le Tableau 2. Le PEKK 6002 d'Arkema étant un grade récent, la littérature ne contient pas ces données. Cependant, les PEKK et PEEK étant de nature chimique proche, nous faisons l'hypothèse que les densités du PEEK sont translatables au PEKK 6002. En effet, la fiche technique du PEKK indique une densité de 1,27 pour l'état de réception, cet état correspond à un taux de cristallinité quasiment nul. Cette valeur est très proche du 1,264 déterminé par Cogswell pour le PEEK, ce qui appuie notre hypothèse de calcul.

Etat cristallin	Densité
Cristallinité minimale ($X_c \cong 0\%$)	1,264
$X_c = 20\%$	1,291
$X_c = 40\%$	1,318
$X_c = 100\%$	1,400

Tableau 2 Densité du PEEK en fonction du taux de cristallinité selon Cogswell [99]

La densité du matériau dépend du taux de cristallinité puisque les phases cristalline et amorphe présentent des densités différentes. Le calcul des taux de cristallinité est réalisé en deux étapes, un calcul préliminaire avec les densités du tableau 2, puis un calcul raffiné avec les densités interpolées. Ainsi pour l'état dit « amorphe », une densité de 1,264 est considérée ; dans le cas de l'état semi-cristallin, une densité de 1,291 est utilisée. Dans tous les cas, $\boldsymbol{\rho_{crist}^{100\%}}$ est 1,4.

À partir des valeurs des enthalpies commentées dans le paragraphe 2.2.2, et employant l'équation 15, le taux de cristallinité du matériau « amorphe » est calculé à la hauteur de 0,96 %. Dans le cas du PEKK semi-cristallin, ce taux est évalué à 13,83 %. Les taux obtenus par le calcul préliminaire se placent donc entre 0 % et 20 %. Nous pouvons maintenant déterminer plus précisément les densités correspondantes aux états dits

« amorphe » et « semi-cristallin » ; cette détermination est réalisée grâce à l'interpolation linéaire de l'équation 16.

$$\frac{\rho_{20\%} - \rho_{Xc}}{20 - Xc} = \frac{\rho_{20\%} - \rho_{0\%}}{20 - 0}$$

Équation 16 Interpolation linéaire des densités

Le calcul raffiné des taux de cristallinité est réalisé grâce à un système d'équation composé par l'équation 15 et l'équation 16. Ainsi, le taux de cristallinité de l'état « amorphe » est égal à 0,96 % et sa densité est égale à 1,265 ; pour l'état semi-cristallin, un pourcentage de phase cristalline de 13,75 % avec une densité égale à 1,283 est obtenue. Le PEKK 6002 « amorphe » ayant un taux de cristallinité de 0,96 % sera appelé simplement amorphe, et également, l'état dit « semi-cristallin » avec un taux de cristallinité de 13,75 % sera appelé semi-cristallin.

Enthalpie de cristallisation à froid

Dans l'équation 21, le thermogramme montre la comparaison d'un refroidissement à 10 °C.min^{-1} et celui d'un refroidissement à 2 °C.min^{-1}. Les courbes correspondent au refroidissement après fusion complète de la phase cristalline, de manière à ce que les macromolécules se trouvent toutes en état désordonné lorsque le refroidissement à vitesse contrôlée commence. Comme pour tous les polymères semi-cristallins, l'état cristallin du matériau dépend de la vitesse de refroidissement imposée. Pour le refroidissement à 2 °C.min^{-1}, on observe un pic de cristallisation à chaud avec une enthalpie de ΔH_c = 28,33 J.g^{-1}, aucun pic n'est présent pour le refroidissement à 10 °C.min^{-1}. Ce résultat permet d'estimer les cinétiques de cristallisation : une vitesse de 10 °C.min^{-1} est trop rapide pour que le PEKK 6002 cristallise, alors qu'une vitesse de refroidissement de 2 °C.min^{-1} permet l'organisation des macromolécules.

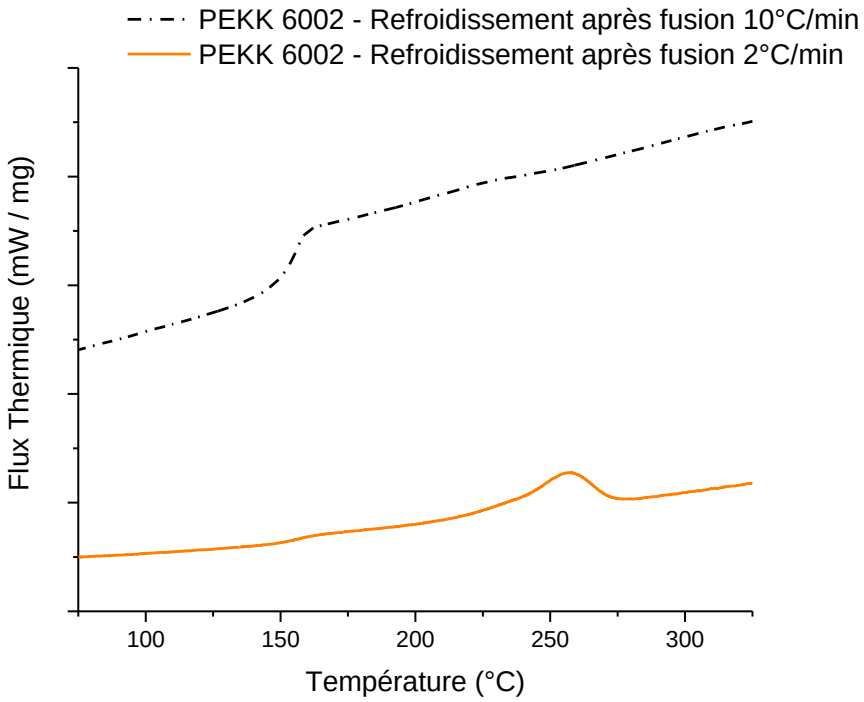


Figure 21 Thermogramme DSC – Comparaison du refroidissement à 2 °C.min^{-1} et 10 °C.min^{-1}

En conclusion, les PEKK 6002 amorphe et semi-cristallin sont compatibles thermiquement pour le soudage laser par transmission puisque leurs plages de températures de fusion se superposent. Par conséquent, l'interdiffusion des macromolécules peut avoir lieu à l'interface formée par le contact des substrats amorphe et semi-cristallin.

Conclusions

Le PEKK 6002 est susceptible d'être mis en œuvre sous différents taux de cristallinité. Nous avons mis en évidence que le PEKK 6002 possède une cinétique de cristallisation lente, et un refroidissement à 10 °C.min^{-1} est suffisamment rapide pour obtenir un très faible taux de cristallinité. Pour cette même vitesse d'échauffement, le PEKK 6002 est le seul polymère de la famille PAEK présentant un pic de cristallisation à froid.

L'obtention des plaques PEKK 6002 transparentes et opaques dépend essentiellement de la vitesse de refroidissement imposée par la mise en forme. Dans ce chapitre nous avons

calculé précisément la cristallinité des états transparent et opaque. Ainsi, le taux de cristallinité de l'état « amorphe » est égal à 0,96 % pour une densité de 1,265 ; pour l'état « semi-cristallin », un pourcentage de phase cristalline de 13,75 % est trouvé pour une densité égale à 1,283.

2.3 Elaboration des substrats

2.3.1 Affinité du PEKK pour l'eau

Un problème récurrent est rencontré lors des premiers essais d'interaction laser-matière : Les zones irradiées gonflent au-delà de leur expansion thermique de par la présence de bulles.

Dans un premier temps, deux possibilités sont considérées :

1. L'eau dissoute dans le polymère par adsorption chauffe jusqu'à évaporation ; les molécules de vapeur d'eau qui restent confinées dans le polymère forment des bulles.
2. Les bulles ne proviennent pas de l'eau mais d'une autre substance qui serait dissoute dans le polymère lors de sa formulation ou transformation. L'espèce de cette substance est ignorée et malheureusement aucune information n'a pu être obtenue auprès du fabricant du polymère.

Afin de remédier à ce problème nous avons réalisé un étuvage à une température de séchage de 120 °C pendant 6 à 8 heures selon la fiche technique. Ce temps de séchage permet de faire migrer toutes les molécules d'eau depuis l'intérieur d'un granulé cylindrique jusqu'à sa surface extérieure.

La manière dont l'eau diffuse dans un polymère semi cristallin est impactée par le taux de cristallinité, la forme cristalline prédominante et de manière générale par l'hétérogénéité engendrée par la distribution spatiale des phases amorphes et cristallines. Pour les polymères semi cristallins, il a été observée une diffusion à plusieurs étapes : Une diffusion très rapide, suivie d'une diffusion fickienne puis une diffusion très lente qui peut s'étaler pendant plusieurs années [100]. Dans le but d'élargir la compréhension des phénomènes de diffusion des molécules petites chez les polymères semi cristallins, *Best et al* ont développé un modèle de diffusion à deux étapes (*Dual mode sorption theory*), [101]. La concentration C, de l'eau est exprimé en fonction de la somme de l'adsorption normale k_D, et l'adsorption par les

microvides C'_H, B est une constante d'affinité des substances et P est la pression partielle du vapeur d'eau dans la surface de l'échantillon. Il en résulte dans l'équation 17.

$$C = k_D + \frac{C'_H \cdot B \cdot P}{1 + B \cdot P}$$

Équation 17 Modèle de sorption à double mode Grandeurs de l'équation à définir

A l'instar du modèle à double cinétique de diffusion de *Best*, d'autres modèles plus raffinés sont apparus récemment, on peut citer notamment la modélisation du sorption du vapeur d'eau chez les polymères semi cristallins basée sur la théorie de sorption multicouches [102] et l'analyse thermodynamique de la diffusion d'eau chez les polymères semi cristallins haute performance [103]. Ces modèles de plus en plus sophistiqués montrent la difficulté pour prédire le comportement en diffusion des particules d'eau dans un polymère semi cristallin. La quantité d'eau absorbée à l'équilibre dépend fortement de la structure chimique et la morphologie du polymère.

Dans notre cas, le PEKK 6002 est un copolymère polydisperse avec un ratio d'entités téréphtaloyles/isophtaloyles 60/40. Les plaques élaborées à base de PEKK 6002 sont obtenues avec deux taux de cristallinité, ceci permet distinguer un état dit « amorphe » à taux cristallinité presque nul et un autre état dit « semi-cristallin » à cristallinité plus importante. Dans le cas du PEKK 6002 sous état semi-cristallin, la phase cristalline est composée par deux formes cristallines majoritaires, de manière que le PEKK 6002 présente d'hétérogénéités au niveau de sa morphologie et structure chimique, et par conséquent le temps de séchage est testé expérimentalement afin de déterminer le véritable temps nécessaire pour sécher des éprouvettes de dimensions 80mm x 10mm x 2mm.

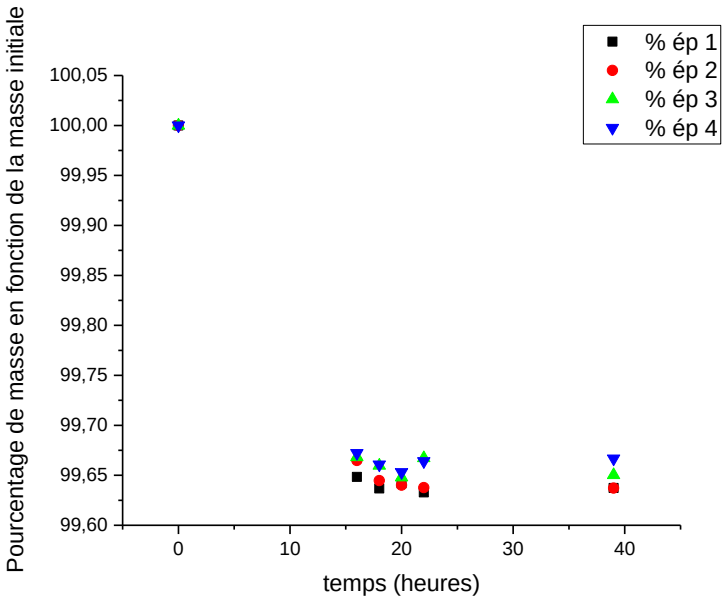


Figure 22 Essai d'exploration du temps de séchage pour des éprouvettes d'épaisseur 2mm étuvées à 120 °C

Le temps de séchage préconisé par le fabricant dans la fiche technique : 6-8 heures pour une température de 120 °C s'est avéré insuffisant. En effet les premiers essais d'exploration du temps de séchage ont montré que les éprouvettes parallélépipèdes d'épaisseur 2mm ont nécessité des temps de séchage supérieur à 15 heures pour une stabilisation de la masse (figure 22).

La technique mise en place pour explorer le temps nécessaire pour sécher complètement les matériaux a consisté à étuver en continu les éprouvettes à 120 °C et réaliser régulièrement des pesées jusqu'atteindre une masse constante qui serait indicatrice d'un séchage complet. Les mesures sont réalisées à l'extérieur de l'étuve, ce qui implique des extractions préalables à la mesure de masse. Ces extractions peuvent induire une reprise d'humidité par condensation.

Afin d'éliminer toute possibilité de reprise d'humidité, la procédure pour déterminer précisément le temps de séchage a consisté à sécher complétement les éprouvettes, les laisser refroidir naturellement dans le four pour mesurer ensuite la cinétique de reprise en eau. Cette manière de procéder s'appuie sur l'hypothèse que les particules d'eau diffusent de la même manière dès l'intérieur du matériau vers les surfaces extérieures que dans le sens contraire.

La masse initiale de l'échantillon est pesée avant le séchage, elle est la somme de la masse propre du polymère plus la masse de l'eau contenu dans le polymère. Cette masse initiale correspond à notre masse de référence, elle représente le 100 % dans l'axe des ordonnées de la figure 23 et figure 24. Les masses mesurées par la suite sont normalisées par rapport à cette référence.

L'intérêt est porté vers une quantification de l'eau absorbée par l'échantillon polymère après séchage. Nous restons conscients du fait que les granulés de polymère dans son état de réception peuvent avoir absorbé d'autres substances à part de l'eau. Cependant, on ne voit pas des modifications de la signature des spectres IR de l'échantillon polymère avant et après séchage qu'indiquerait la présence d'une composante organique.

Après séchage et refroidissement postérieur, l'échantillon est placé dans une enceinte sans thermorégulation, ni control d'humidité. L'idée est de simuler une reprise d'humidité comme celle de l'ambiante, tout en préservant le polymère des dégagements gazeux d'autres substances traitées dans le laboratoire. La première mesure de masse a été réalisée 30 minutes après la fin du séchage complet, puis une mesure a été réalisée toutes les heures pendant huit heures, suivies ensuite par des pesages journaliers jusqu'au quatrième jour.

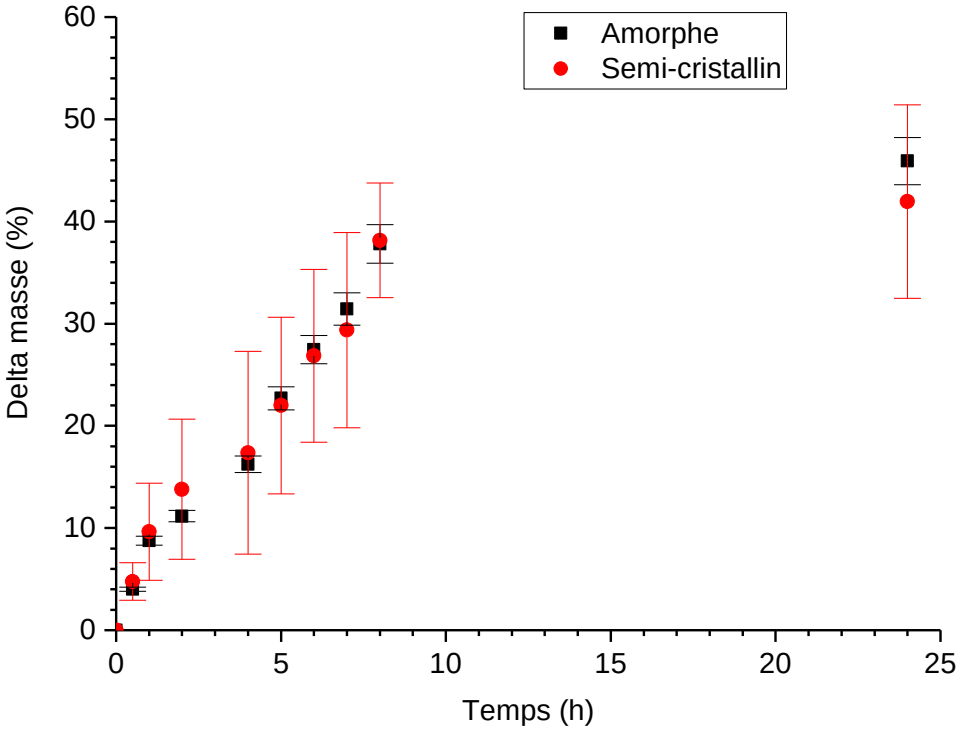


Figure 23 Prise en eau des éprouvettes d'épaisseur 2mm étuvées à 120 °C pendant 24h

Finalement, une dernière mesure est réalisée huit jours après le séchage. Un aperçu des dix premières mesures de masse pendant les premières 24 heures est montré dans la figure 23. La détermination du temps de séchage a été testé pour les deux polymères concernés : PEKK 6002 sous état dit amorphe et PEKK 6002 sous état dit semi cristallin, trois éprouvettes de chaque matériau ont été testées afin d'avoir une idée de la variabilité ; de manière générale, on observe que les deux matériaux présentent un comportement assez similaire avec une variabilité plus importante du PEKK 6002 semi cristallin.

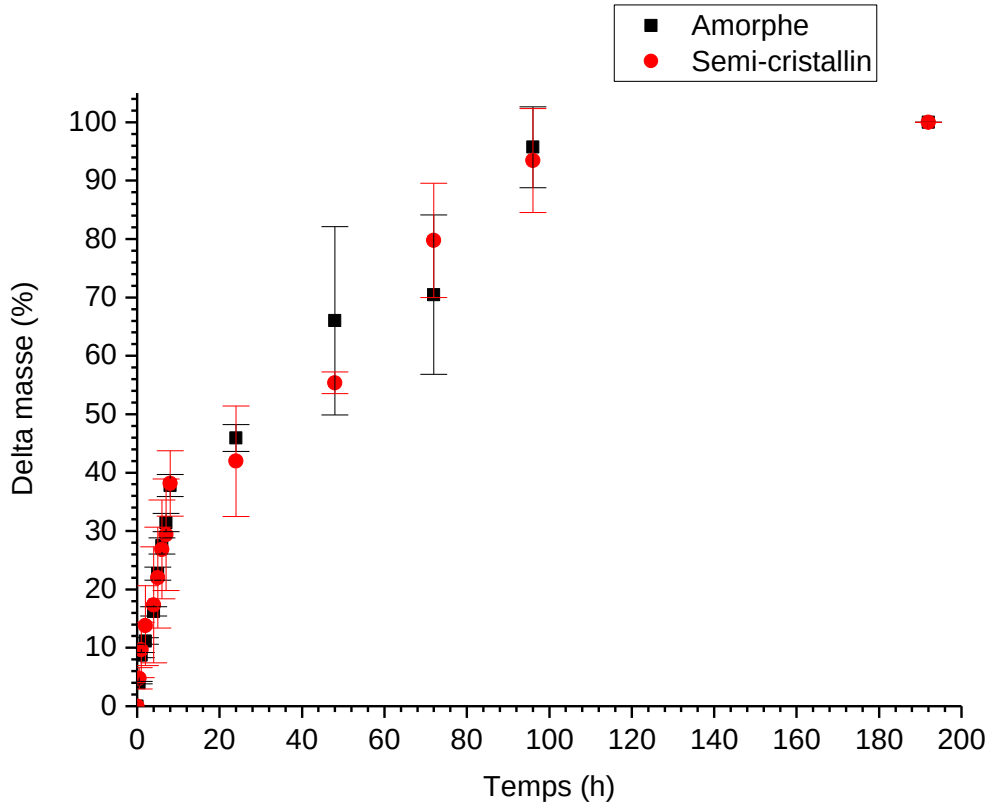


Figure 24 Prise en eau des éprouvettes d'épaisseur 2mm étuvées à 120 °C pendant 4 jours (196h)

La figure 24 montre tous les résultats jusqu'au huitième jour. Le premier constat est que les masses sont à peu près égales pour le quatrième jour de reprise d'humidité qu'à la fin de l'essai au bout de huit jours de reprise. Autrement dit, la masse cesse d'évoluer après le quatrième jour de reprise d'humidité ; ceci indique que les mécanismes plus rapides de diffusion des particules d'eau sont achevés. Peut-être qu'une diffusion très lente est toujours active mais elle pourrait s'étaler sur plusieurs années et en tout cas elle ne concernerait qu'une très petite quantité d'eau [100].

Dans un deuxième temps, on observe qu'à partir du deuxième jour de reprise d'humidité, la variabilité pour le matériau amorphe est beaucoup plus importante que pour le semi cristallin ce qui contraste avec le phénomène contraire commenté précédemment : la variabilité du polymère amorphe est moins importante pendant les premières 24 heures. Finalement, la variabilité des matériaux est presque nulle le huitième jour, ce fait pointe aussi vers une reprise en eau quasiment complète pour les états amorphe et semi cristallins.

En conclusion, la quantité d'eau présente sur les matériaux après quatre jours de séchage est négligeable, et un temps de séchage de quatre jours à 120 °C devrait suffire. Cependant et vu que la variabilité après huit jours tend à zéro, les matériaux sont étuvés préférablement pendant huit jours pour assurer une quantité minimale d'eau à l'intérieur de toutes les éprouvettes.

2.3.2 Description de la mise en forme du PEKK dans une presse chauffante

En préambule à toute justification du choix des cycles de fabrication la figure 25 regroupe l'ensemble des températures caractéristiques du PEKK 6002 lors d'une chauffe à 10 °C.min^{-1}. La température de transition vitreuse du PEKK 6002 est repérée entre 155 °C et 160 °C. Le PEKK 6002 présente un pic de cristallisation à froid large qui répond à plusieurs formes cristallines contenues dans la phase cristalline comme précédemment discuté. Le maximum arrive entre 255 °C et 258 °C.

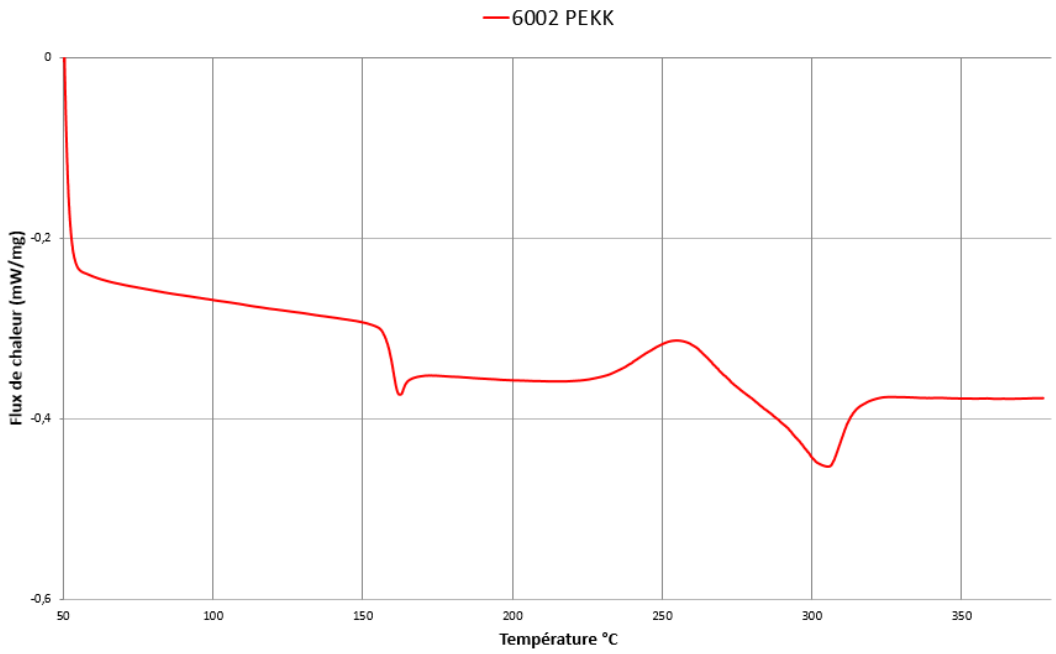


Figure 25 Thermogramme DSC PEKK 6002, rampe 10 °C.min^{-1}

La température de fusion du PEKK 6002 est autour de 305 °C pour le maximum du pic de fusion. La température de fin de pic de fusion mesurée par DSC est 325 °C, impliquant une température de mise en forme élevée.

De manière générale, l'utilisation d'une presse chauffante comme moyen de mise en forme n'est pas la première solution envisagée. L'injection et l'extrusion sont les plus courantes. Les moyens alternatifs de mise en forme disponibles dans le laboratoire, une extrudeuse instrumentée et une presse à injecter ne permettent pas de réaliser cette mise en forme à une température si élevée dans leur configuration actuelle. De masses importantes de granulés sont consommées avant d'arriver au régiment permanent d'utilisation de la presse à injecter et de l'extrudeuse. Pour notre étude les quantités disponibles du PEKK 6002 sont limitées à moins de 1,5 kg.

Par conséquent l'emploi de la presse chauffante est la seule possibilité pour mettre en forme ce polymère à haute température de fusion dans le laboratoire LGP-ENIT. L'un des grands avantages de ce procédé de thermocompression est la souplesse de manipulation. Il permet d'implémenter une séquence de cycles thermomécaniques, en contrôlant les charges et la température pendant tout le procédé. La presse chauffante utilisée possède la possibilité d'extraire les plaques à chaud pour ensuite les amorphiser (extraction à une température suffisamment éloignée de la température de cristallisation à froid), et soumettre les plaques moulées à une étape d'amorphisation hors plateaux, en employant d'autres moyens capables de refroidir plus vite que la limite de la presse, -10 °C.min^{-1}.

Cependant l'inconvénient majeur de la mise en forme dans une presse chauffante face aux techniques alternatives est sa faible productivité, caractéristique d'un procédé non-continu. Les cycles d'échauffement et refroidissement sont normalement très longs, ceci implique 3 heures de manip complète pour chaque plaque semi cristalline. Les conditions de manipulation très sévères représentent une difficulté ajoutée à la mise en forme ardue des états amorphes et semi cristallins du PEKK 6002.

La presse chauffante utilisée est une Pinette Emidecau Industrie – 800. Elle est capable de réaliser des cycles de compression en température allant jusqu'à 80 tonnes de charge et 450 °C. Elle peut développer des rampes en température à une vitesse maximale de 15 °C.min^{-1}. Ces cycles thermomécaniques sont régulés en température ainsi qu'en force de serrage des

plateaux chauffants, ils se déplacent à une vitesse entre 1 et 5 m/s. Les plateaux chauffants sont les moyens de transmission des efforts de compression ainsi que la conduction thermique à la matière ; en termes de compression, ils permettent de balayer une plage de valeurs à partir de 50 kN (valeur effective minimale pour la consigne minimale au-dessus de l'appui matière) jusqu'aux 800 kN.

Les plateaux chauffants permettent d'écraser les granulés de polymère pendant que la rampe en température est développée. Cependant les plateaux nécessitent l'emploi d'un cadre-moule supplémentaire pour délimiter la largeur et la longueur de l'empreinte à remplir ainsi que l'épaisseur finale de la plaque. Pour éviter toute déformation du cadre-moule et ainsi assurer la reproductibilité des éprouvettes finales à souder, les cadres sont en acier inoxydable, ils ont des dimensions extérieures de 240 x 200 x 2 mm^3, et une empreinte de 150 x 75 x 2 mm^3, qui produit des plaques des mêmes dimensions.

Pour éviter que les plaques restent collées aux plateaux chauffants après la thermocompression, deux feuilles très fines en acier inoxydable sont placées entre les plateaux et le cadre-moule. Cet élément de protection appelé clinquant présente une épaisseur nominale de 0,5 mm qui lui confère une souplesse suffisante pour transmettre uniformément les efforts de la presse chauffante au polymère sans déchirements. Ces feuilles métalliques très fines sont fabriquées par laminage à froid, pendant lequel un agent lubrifiant est déposé. Un nettoyage à l'acétone est réalisé préalablement pour éviter toute contamination. Après l'obtention d'une plaque, le clinquant est enroulé sur lui-même dans une direction diagonale à la longueur de la plaque ce qui réduit les cassures très fréquentes lors de la fabrication du PEKK 6002 par cette technique.



Figure 26 Plaque semi-cristalline moulée dans la presse chauffante, « traces diagonales du clinquant »

Ils existent quelques traces diagonales sur les plaques moulées, figure 26. De toute évidence, elles sont générées par l'enroulement du clinquant ; nous observons aussi des traces de granulés sur le clinquant et les plaques (figure 27). Deux hypothèses sont énoncées :

a) Une petite quantité de l'agent lubrifiant provenant de la fabrication du clinquant est présent malgré tous les efforts de nettoyage.
b) Les granulés dans l'état de réception contiennent une substance qui génère ces traces. Soit elle est dissoute dans le polymère, soit elle adhère en surface des granulés ;

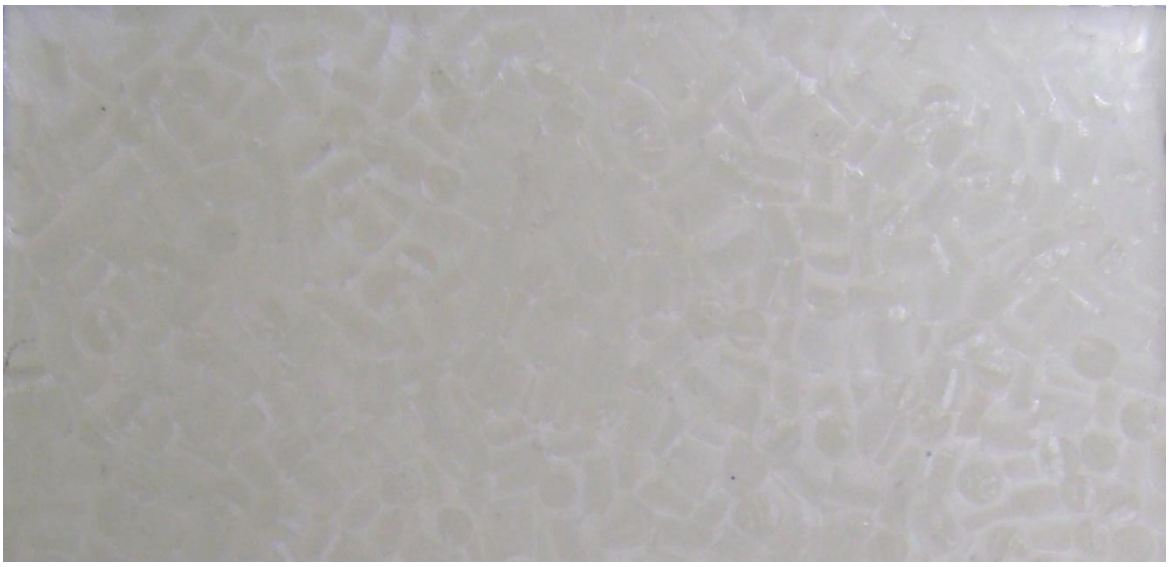


Figure 27 Vue de détail des « traces des granulés » présentes sur les surfaces des plaques moulées

Pour essayer d'éliminer la substance présente sur les surfaces des plaques ainsi moulées, des nettoyages à l'acétone et au propanol ont été testés, en retenant le protocole de nettoyage à l'acétone. Malgré ce nettoyage, les résultats ne sont pas complétement convaincants et il semblerait que la mouillabilité du clinquant est impactée par la présence de la substance polluante. Par conséquent, l'adhérence entre le clinquant et les plaques est modifiée car influencée par cette substance.

Nous avons voulu employer l'analyse d'énergie dispersive des rayons X : EDX pour quantifier la présence de la substance polluante dans des échantillons du clinquant avant et après nettoyage. Des traces de Soufre étrangères à l'acier du clinquant sont retrouvées, ces traces sont dans de quantités inférieures à l'incertitude de l'appareil employé.

2.3.3 Obtention du PEKK sous forme semi cristalline

Plusieurs essais d'exploration ont été mis en place afin de régler précisément les paramètres de charge, les rampes en température ainsi que la masse exacte de granulés à déposer pour éviter la formation de défauts et vides dans les plaques ou le débordement de la matière à l'état fondu. La presse est d'abord préchauffée à 180 °C afin de réaliser

l'étalonnage des plateaux à chaud. Il s'agit d'établir la position initiale relative des plateaux ou « point d'origine de la machine », puis les granulés sont placés sur le clinquant et à l'intérieur de l'empreinte du cadre-moule, en formant un monticule, tout en évitant d'étaler les granulés jusqu'aux limites de l'empreinte, afin d'améliorer l'avancement uniforme du front de matière une fois que la compression démarre.

Le processus itératif de paramétrage des techniques de fabrication a permis d'établir une procédure complète de mise en forme, extraction, amorphisation et démoulage des plaques. La quantité des granulés nécessaire pour épouser correctement l'empreinte du cadre-moule (150 x 75 x 2 mm^3) est de 30,28 g. Le cycle thermomécanique à refroidissement lent pour la compression de plaques semi cristallines est le suivant (figure 28) :

- Un préchauffage de 180 °C prévient les projections de granulés une fois que les plateaux chauds rentrent en contact avec la matière.
- Une montée en température à +10 °C.min^{-1} dès 180 °C jusqu'à 360 °C.
- Une rampe en compression à +1 kN/s depuis l'appui matière (quasiment zéro) jusqu'à 50 kN.
- Un plateau de 5 minutes à 360 °C et 50 kN fixes afin d'homogénéiser la température de la plaque moulée. Le choix de 360 °C s'explique par une fin de fusion à 325 °C et une température de dégradation bien supérieure à 380 °C.
- Un refroidissement lent à -2 °C.min^{-1} jusqu'à 180 °C, température supérieure à la température de transition vitreuse, le polymère cristallise lors de cette étape.
- Une fois que la température est stabilisée autour de 180 °C, la charge est relâchée à un rythme de -1 kN/s.

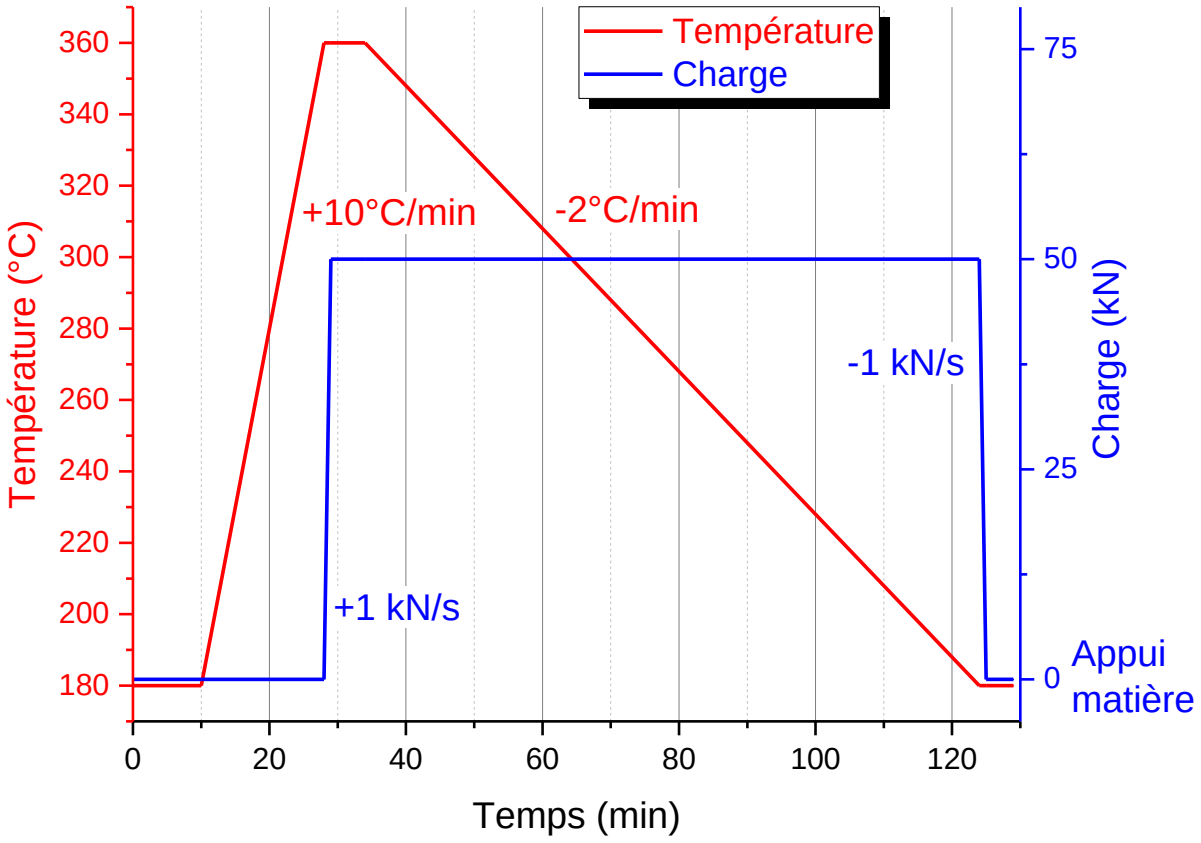


Figure 28 Cycle thermomécanique de mise en forme du semi cristallin

Par contre, L'extraction des plaques se réalise à la même température, 180 °C que le préchauffage. Deux raisons expliquent cette extraction à chaud :

1. Le cycle termine à la température à laquelle les plateaux ont été étalonnés avant le lancement du cycle, 180 °C, pour que la stabilité dimensionnelle de l'épaisseur des plaques moulées soit respectée, au mieux.

2. Il faut extraire à une température supérieure à la température de transition vitreuse aux environs de 150 °C pour que le polymère ne soit pas dans son état vitreux lors de l'extraction. Cependant une proportion importante des plaques cassent lors de l'extraction ou démoulage (figure 29), même si elles ont été bien moulées, sans défauts ni vides. Pour pallier à ce problème une augmentation de

température s'est avérée préjudiciable car il devenait plus compliqué de séparer le clinquant des plaques moulées.

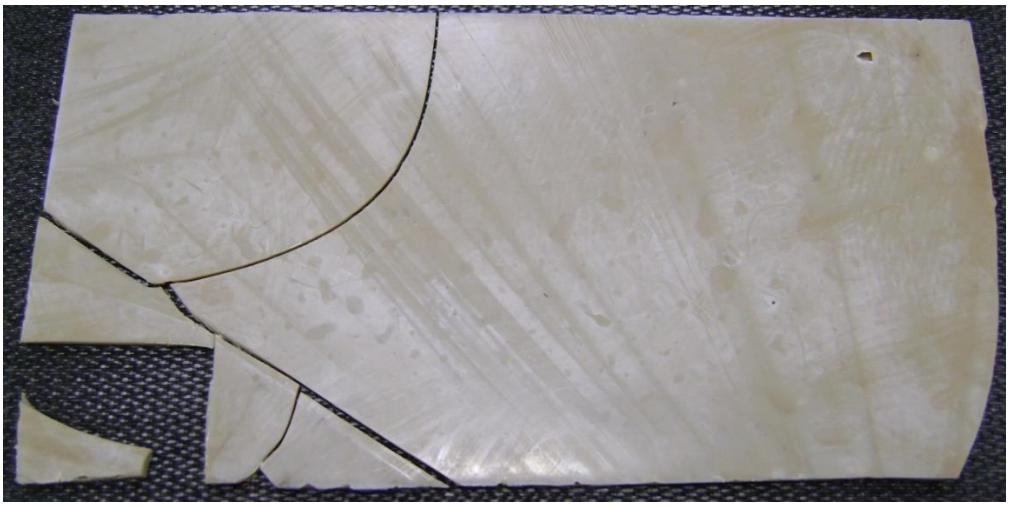


Figure 29 Exemple d'une plaque formée correctement. Rupture lors du démoulage

Enfin, notons que les rampes en température ont toujours une dynamique distincte aux consignes. Le refroidissement lent est notamment le plus difficile à suivre par la presse, cependant les mêmes rampes réelles sont reproduites pour toutes les plaques polymères.

2.3.4 Amorphisation du PEKK dans l'état fondu

Les problèmes majeurs lors de l'étape d'amorphisation du PEKK sont le respect des tolérances dimensionnelles et géométriques, la création de rides et gondolements sur les surfaces, l'inclusion de bulles lors du refroidissement et l'apparition des craquelures et fissures dues aux contraintes internes induites lors du refroidissement ; au regard des expériences, ce dernier problème impacte moins les plaques amorphes que les semi cristallines malgré un état plus contraint de l'amorphe de par un refroidissement rapide. Une densité et rigidité plus importante de la structure semi cristalline que celle de l'amorphe expliquerait cette différence.

Ci-dessous est rappelé le protocole de fabrication des plaques sous presse :

- Un préchauffage de 180 °C prévient les projections de granulés une fois que les plateaux chauds rentrent en contact avec la matière.
- Une montée en température à +10 °C.min^{-1} dès 180 °C jusqu'à 360 °C.
- Une rampe en compression à +1 kN/s depuis l'appui matière (quasiment zéro) jusqu'à 50 kN.
- Un plateau de 5 minutes à 360 °C et 50 kN fixes afin d'homogénéiser la température de la plaque moulée.

A l'heure actuelle, plusieurs scénari de l'étape d'amorphisation hors plateaux ont été mis en œuvre afin d'améliorer la procédure finale. Une fois que la matière a été fondue complétement lors du plateau d'homogénéisation et la plaque formée, la première étape consiste à réaliser l'extraction de la plaque à la température de mise en œuvre, 360 °C. Cette température est assez éloignée de celle du début de la cristallisation à chaud, autour de 285 °C, de manière à éviter que le polymère commence à cristalliser lors des quelques secondes que dure l'extraction. Cette partie est répétée systématiquement pour toutes les modalités différentes d'amorphisation hors plateaux. Puis deux techniques de refroidissement ont été mises au point :

- L'amorphisation de la plaque moulée, entre deux plaques en acier inox, refroidies préalablement dans un bain d'azote liquide autour de -195 °C.
- L'amorphisation de la plaque moulée, entre deux plaques en acier inox, refroidies préalablement dans un congélateur entre -18 et -20 °C.

Les pièces résultantes sont gondolées, car fortement contraintes de par le refroidissement rapide, (figure 30 et figure 31). Il a donc été décidé d'appliquer une pression contrôlée lors de la phase de refroidissement.



Figure 30 Présence de gondolements suite à l'amorphisation du PEKK



Figure 31 Détail du gondolement dû à l'amorphisation, ce gondolement est enlevé par un étape supplémentaire de compression

Une fois l'étape de refroidissement terminée, une étape supplémentaire de compression de 50 kN entre les plateaux de la presse montée à 165 °C a permis de produire des plaques planes avec moins de gondolement et rides alors refroidis à une vitesse de -2 °C.min^{-1}. Dans le but d'éliminer quasi-complétement les distorsions des plaques, cette dernière étape doit se faire sans le cadre-moule utilisé précédemment pour que les plateaux s'appuient uniquement sur la plaque moulée. Par conséquent, les géométries de la plaque sont modifiées avec une diminution moyenne de l'épaisseur de 10%, figure 32. Dans certains

cas, nous trouvons des bulles au niveau des bords des plaques ; les bords sont donc découpés systématiquement pour les omettre de notre étude.

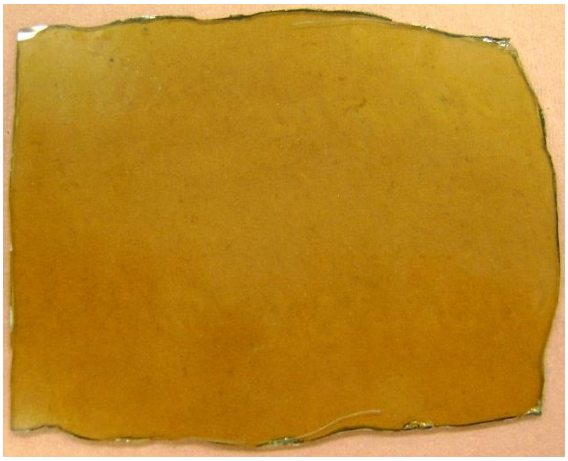


Figure 32 Plaque amorphisée puis aplatie, bords à découper

Les cycles de fabrication présentés et finalement retenus vont permettre la réalisation des substrats pour la mise en œuvre du soudage laser ainsi que l'obtention d'éprouvettes pour l'ensemble des mesures rhéologiques et spectrophotométriques dont les objectifs et interprétations sont détaillés dans les sous-chapitres suivants.

2.4 Propriétés thermomécaniques du PEKK

2.4.1 Détermination des transitions thermiques par rhéométrie

Une première mesure des transitions thermiques a été réalisée par DSC. Malgré l'intérêt de cette technique, la mesure présente une sensibilité aux changements brusques de capacité thermique C_p, une variabilité des résultats avec la vitesse d'échauffement ainsi que l'apparition de défauts sur la courbe dus aux mouvements de l'échantillon à l'intérieur de la capsule lors du franchissement des transitions. C'est pourquoi la rhéométrie est employée pour confirmer les valeurs obtenues par DSC. L'appareil employé est un rhéomètre à déformation contrôlée ARES 20A de TA Instruments.

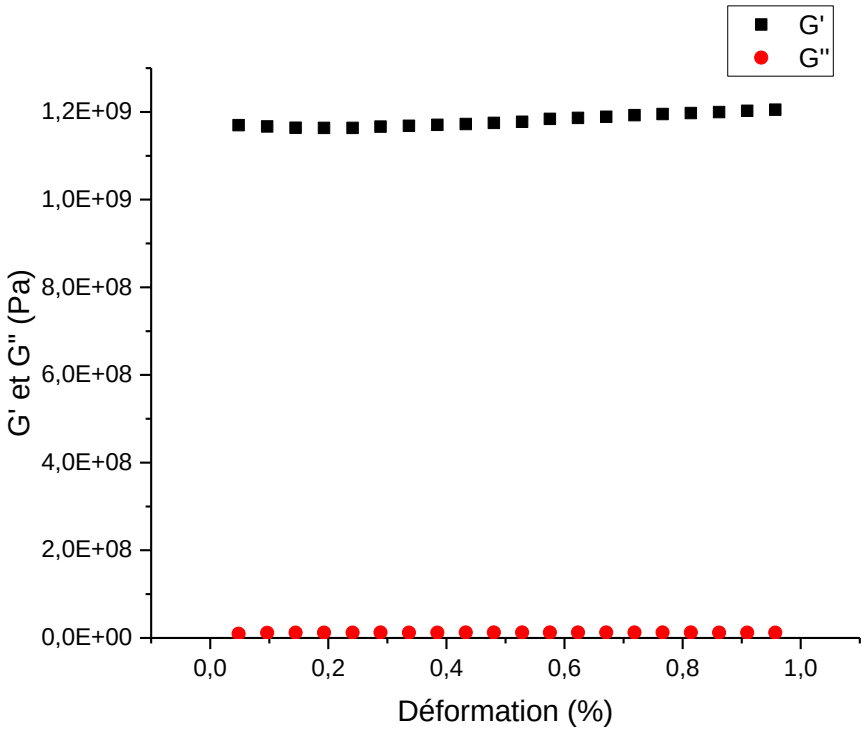


Figure 33 Balayage en déformation pour déterminer le domaine de linéarité viscoélastique, fréquence fixe de 1 rad.s^{-1}

Nous nous intéressons au PEKK 6002 amorphe sous forme d'échantillons de torsion rectangulaire de dimensions 45 x 10 x 2 mm^3. La largeur est déterminée par la tailles des

inserts employés comme mors. Etant donné que le polymère est assez rigide, nous avons préféré utiliser une longueur de 45 mm, celle-ci est assez importante pour étendre un maximum la plage de mesures en termes de déformation angulaire, et assurer donc une fenêtre d'opération large dans le régime viscoélastique linéaire. En premier lieu, un balayage en déformation à fréquence fixe de 1 rad.s^{-1} est réalisé afin de choisir une déformation dans le domaine de viscoélasticité linéaire quelle que soit la température de l'essai. Dans le domaine de viscoélasticité linéaire, les modules de conservation G' et de perte G'' ne sont pas fonction de l'amplitude de la déformation. La figure 33 montre un résultat type de balayage en déformation en isotherme pour l'une des éprouvettes. Un balayage en déformation a été réalisé pour chaque température et géométrie d'échantillon.

Le résultat est présenté exceptionnellement en échelles linéaire-linéaire ; les graphiques suivants seront exprimés en échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées (modules) et échelle linéaire pour l'axe des abscisses (température). Dans ce graphique, on observe que les modules sont quasiment constants pour les déformations entre 0 % et 1 %. En pratique, on utilisera des valeurs de déformation comprises entre 0,2 % et 0,7 %.

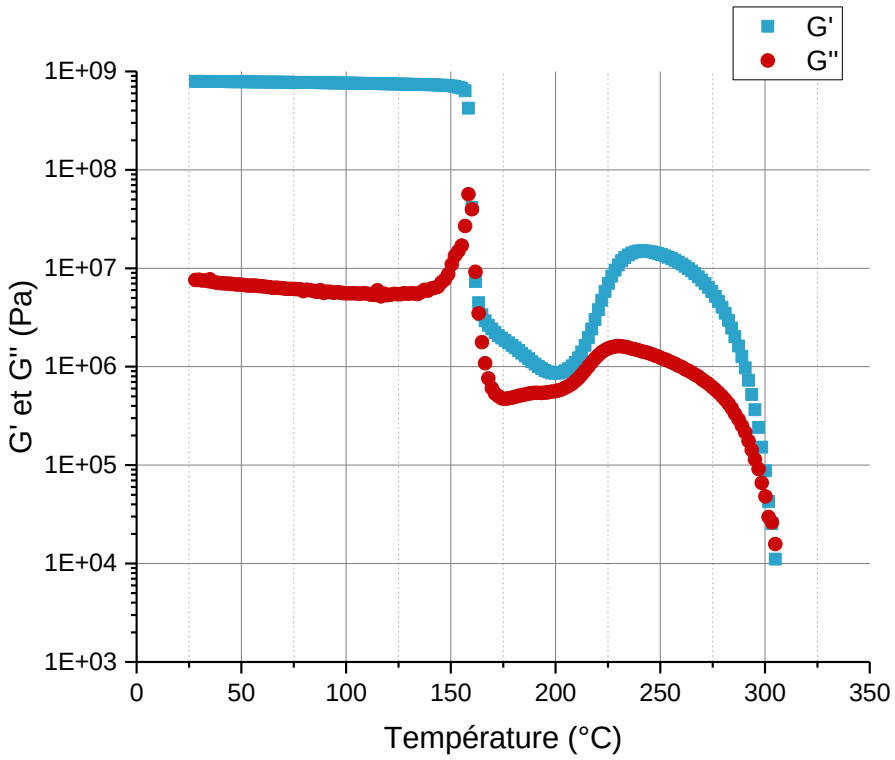


Figure 34 Torsion rectangulaire du PEKK 6002 séché. Balayage en température à 5 °C.min^{-1}

La figure 34 présente une rampe de température à 5 °C.min^{-1} en torsion rectangulaire du PEKK 6002 amorphe. La transition vitreuse apparait vers 160 °C, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par DSC. Ensuite, le plateau caoutchoutique s'étend à peu près jusqu'à 210 °C puis une augmentation des modules apparaît, celle-ci est représentative de la cristallisation qui arrive à son maximum entre 230 °C et 250 °C ; cette plage de températures est sensiblement plus basse que celle observée par DSC, 235 °C à 260 °C. Finalement, une chute des modules de conservation G' et de perte G'' arrive après le pic de cristallisation, le croisement des modules indiquant le début de la fusion autour de 305 °C.

La plage de cristallisation est différente de celle observée par DSC ; D'après les expériences de mise en forme et les premiers essais de soudage laser enregistrés par thermographie infrarouge, cf. chapitre 3, une hypothèse est énoncée : l'échauffement laser est si rapide que la cristallisation ne peut avoir lieu ; ce qui est cohérent avec la cinétique de cristallisation très lente du PEKK 6002 [82], [84], [90], [91].

Pour confirmer cette hypothèse, les résultats suivants montrent comment la température de cristallisation varie avec la vitesse d'échauffement. Pour ce faire, quatre vitesses ont été testées : 5, 10, 15 et 20 °C.min^{-1}.

Dans la figure 35, après le plateau vitreux, la transition vitreuse arrive brutalement à 160 °C avec la chute des modules de conservation G' et de perte G'' jusqu'au plateau caoutchoutique. Une remontée des modules attribuable à la cristallisation est repérée vers 250 °C bien que les résultats soient difficiles à interpréter. En effet, la conductivité thermique du PEEK varie entre 0,23 et 0,29 W.m^{-1}K$^{-1.}$ en fonction de la cristallinité [104], [105]. En regardant les modèles utilisés pour déterminer ces conductivités thermiques, on peut conclure que la conductivité thermique du PEKK est très proche de celle du PEEK.

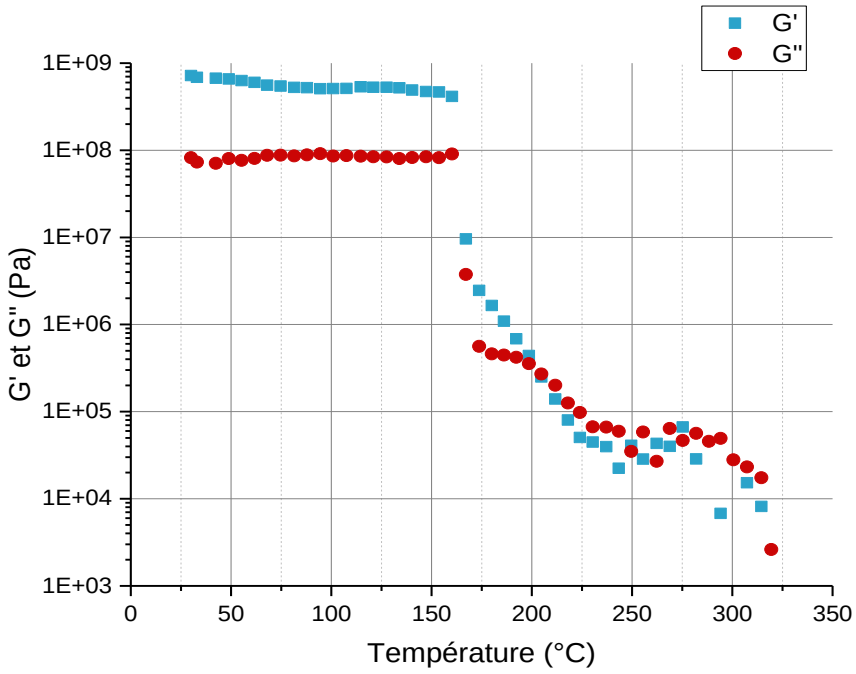


Figure 35 Torsion rectangulaire du PEKK 6002. Rampe en température à 20 °C.min^{-1}

L'échantillon se trouve donc hors équilibre thermique lors de l'essai à 20 °C.min^{-1}. La vitesse de 20 °C.min^{-1} s'est avérée trop rapide pour le couple matériau-dispositif, donnant trop de « bruit » et rendant l'expérience difficile à exploiter. Ceci s'explique par le fait qu'un gradient thermique s'établit entre l'intérieur de l'échantillon et l'extérieur, notamment les zones de contact avec les mors du rhéomètre. Le signal obtenu est globalisé et il représente le comportement des plusieurs couches qui n'ont pas le même état cristallin. Il semble tout de même que le phénomène de cristallisation à froid soit d'intensité moindre que pour la vitesse de 5 °C.min^{-1} de la figure 35. Durant le soudage laser, la vitesse d'échauffement est beaucoup plus élevée, il est donc probable que la cristallisation à froid ne puisse pas avoir lieu.

L'effet des vitesses d'échauffement plus faibles est montré sur la figure 36, avec la comparaison du module G' en fonction de la température du PEKK 6002 amorphe pour 5, 10 et 15 °C.min^{-1}. Plus la vitesse est élevée, plus la température de cristallisation à froid est décalée vers les températures les plus élevées, et plus l'aire du pic de cristallisation est faible.

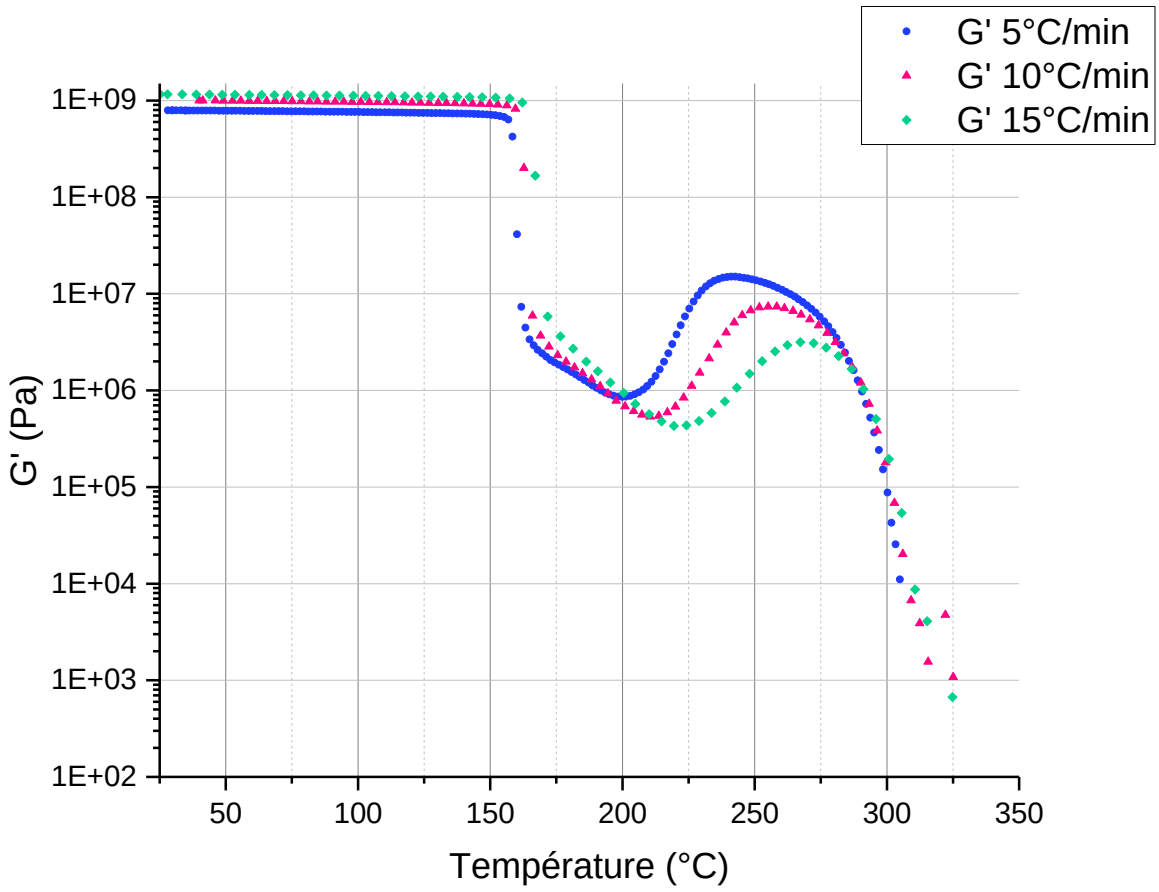


Figure 36 Comparaison des rampes en températures à différentes vitesses

La figure 37 montre la comparaison des modules de perte G'' pour les mêmes essais. L'effet de la vitesse est visible de la même manière sur G''. Nous constatons que la vitesse d'échauffement a un effet très accentué sur la cristallisation, et elle impacte aussi les températures de transition vitreuse et fusion dans une moindre mesure. Dans les cas des Tg et Tf, ceci peut être expliqué par un écart entre la consigne de température du four et la température de l'échantillon qui augmente avec la vitesse d'échauffement.

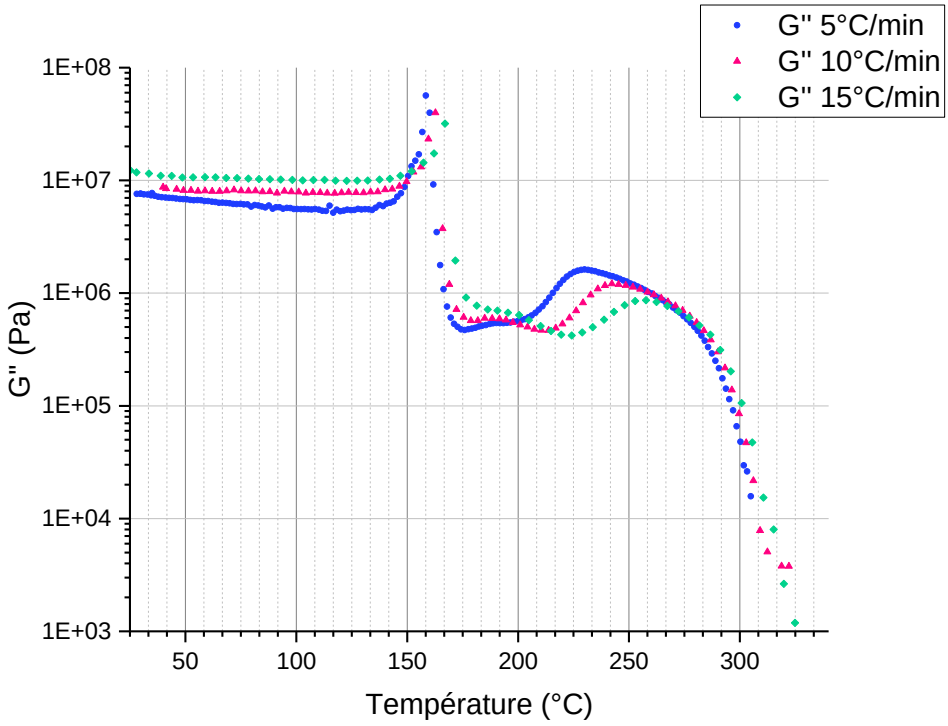


Figure 37 Comparaison des rampes en températures à différentes vitesses

La lecture précise des températures de transition est réalisée en zoomant sur les graphiques puisque les différences des températures sont très légères, notamment pour les phénomènes de transition vitreuse et fusion. Pour l'observation de la température de transition vitreuse, l'évolution du module visqueux G'' en fonction de la vitesse d'échauffement est représentée dans la figure 38. En prenant la valeur de la transition vitreuse au maximum de G'', un décalage constant de 4,1 °C est trouvé entre chaque courbe : 158 °C pour 5 °C.min^{-1}, 162 °C pour 10 °C.min^{-1} et 166 °C pour 15 °C.min^{-1}. Autrement dit, la transition vitreuse est retardée avec des vitesses de plus en plus élevées.

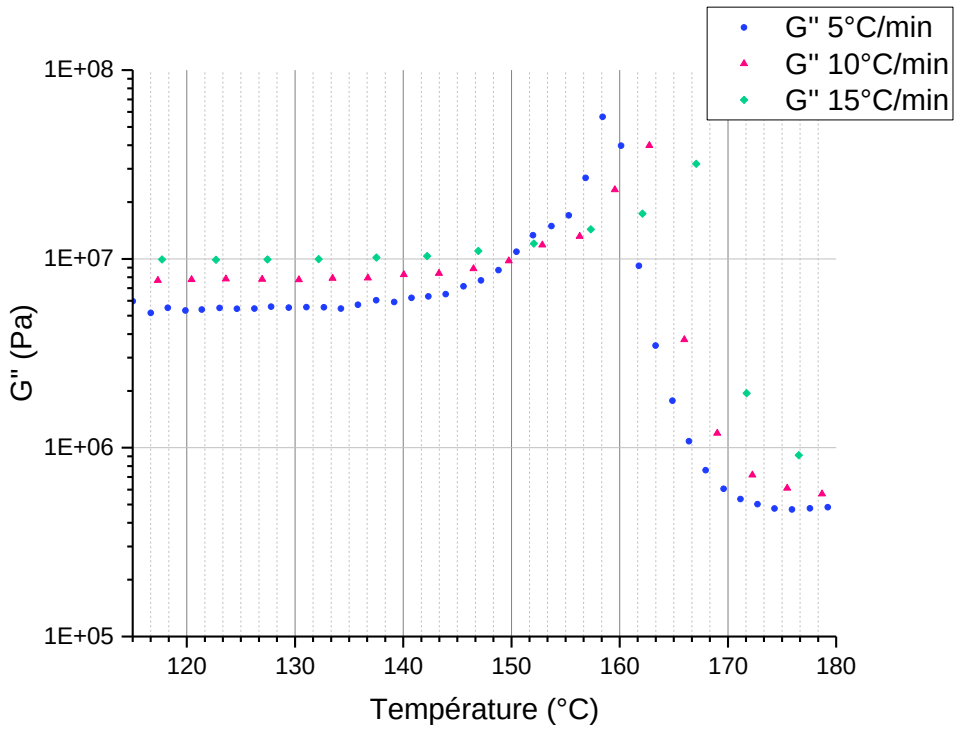


Figure 38 Module de perte du PEKK 6002 amorphe au niveau de la transition vitreuse

Le décalage au niveau de la température maximale du pic de cristallisation est affiché dans la figure 39 pour les modules de conservation et dans la figure 40 pour les modules de perte. Dans le premier cas, les températures maximales de cristallisation sont : 241 °C pour une rampe en température de 5 °C.min^{-1}, 255 °C pour 10 °C.min^{-1} et 267 °C pour 15 °C.min^{-1}. Les valeurs atteintes par le module de conservation décroissent avec la vitesse d'échauffement. Ceci s'explique par une cinétique de cristallisation très lente telle que décrite précédemment. En effet, il est connu que la rigidité augmente avec le taux de cristallinité [90]. À partir de ce fait, l'échantillon chauffé à 5 °C.min^{-1} possède un réseau cristallin plus développé que celui de l'échantillon chauffé à des vitesses plus élevées. Ceci entraîne une réponse plus rigide du matériau chauffé plus lentement.

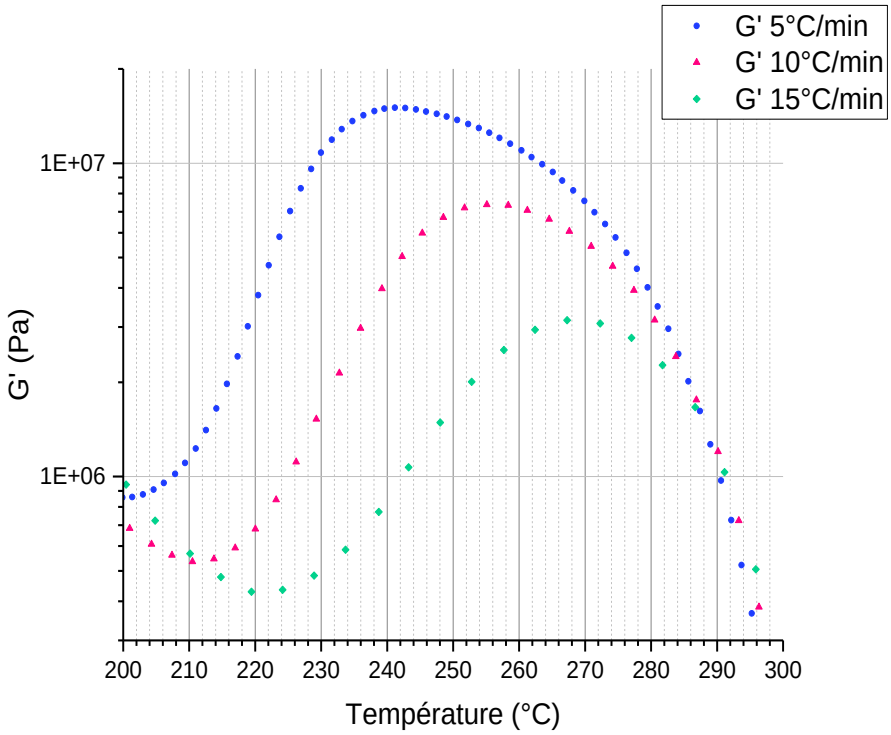


Figure 39 Cristallisation du PEKK 6002 amorphe, module de conservation

Pour le module de perte du PEKK 6002 amorphe mesuré aux mêmes vitesses d'échauffement présentées dans la figure 39 et la figure 40, la diminution est également assez importante quand la vitesse d'échauffement augmente. Cette diminution des modules de perte est associée au phénomène de cristallisation de cinétique lente propre du PEKK 6002 commenté dans le paragraphe précédent.

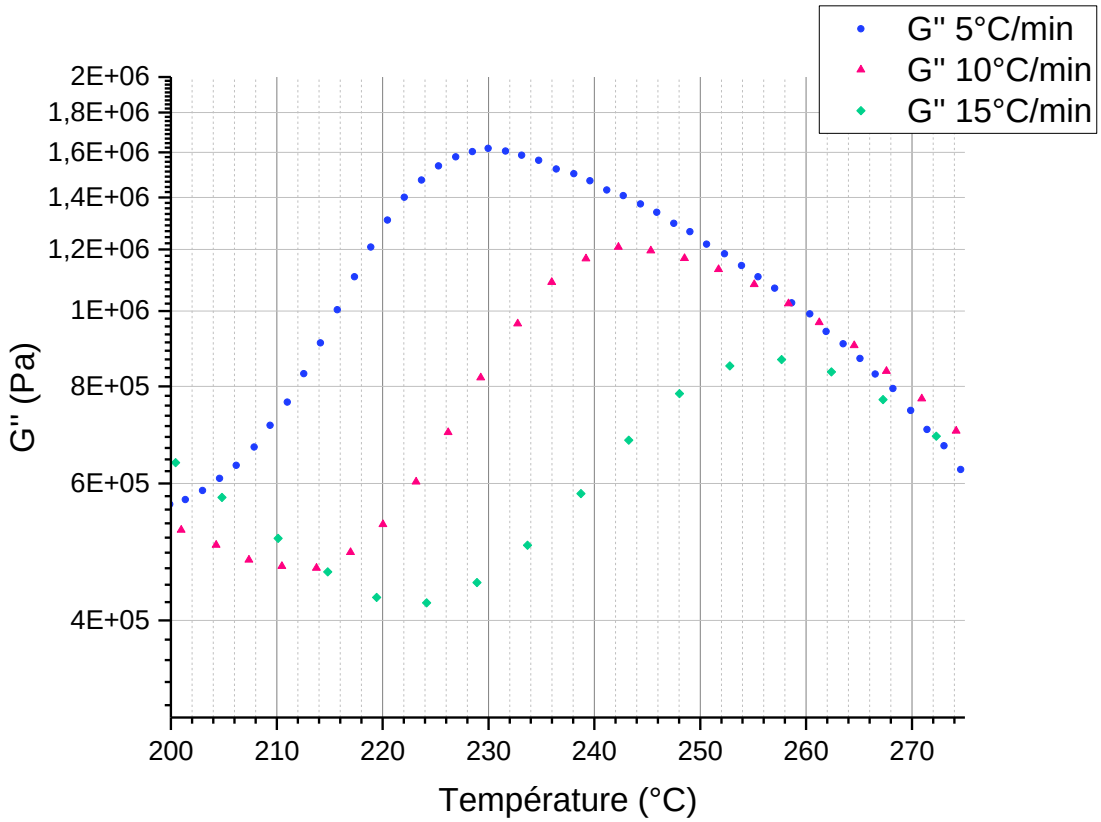


Figure 40 Cristallisation du PEKK 6002 amorphe, module de perte

Nous nous intéressons aussi à la variation de la température de fusion en fonction de la vitesse. Les températures de fusion sont rassemblées dans le tableau 3 pour chaque vitesse. Ces températures de fusion sont comparées à celles des transitions vitreuses et des températures des pics de cristallisation à froid pour les mêmes vitesses.

	Tg	***Tcc***	***Tf***
5 °C.min^{-1}	158 °C	241 °C	303 °C
10 °C.min^{-1}	162 °C	255 °C	305 °C
15 °C.min^{-1}	166 °C	267 °C	307 °C

Tableau 3 Récapitulatif des températures des transitions vitreuses, cristallisation à froid et fusion pour les trois vitesses d'échauffement étudiées

Ces essais thermomécaniques ont permis de mettre en évidence la présence d'eau dans le polymère et d'observer son influence sur son comportement. Les polymères composés par des molécules ayant des éléments très electronégatifs (F, Cl, O, N) sont susceptibles de former des liaisons hydrogène avec les atomes d'hydrogène des molécules d'eau [106]. Différents modèles expliquant la diffusion d'eau dans les polymères semi-cristallins ont été proposés [100]–[103]. Comme pour tous les procédés, la présence d'eau dans le polymère est à proscrire pour le soudage laser car l'eau devient vapeur lors de la mise en œuvre et forme des bulles qui restent à l'intérieur du matériau. La figure 41 montre l'influence de l'eau sur une éprouvette soumise à un balayage en température à 3°C.min^{-1} et d'épaisseur 2 mm.

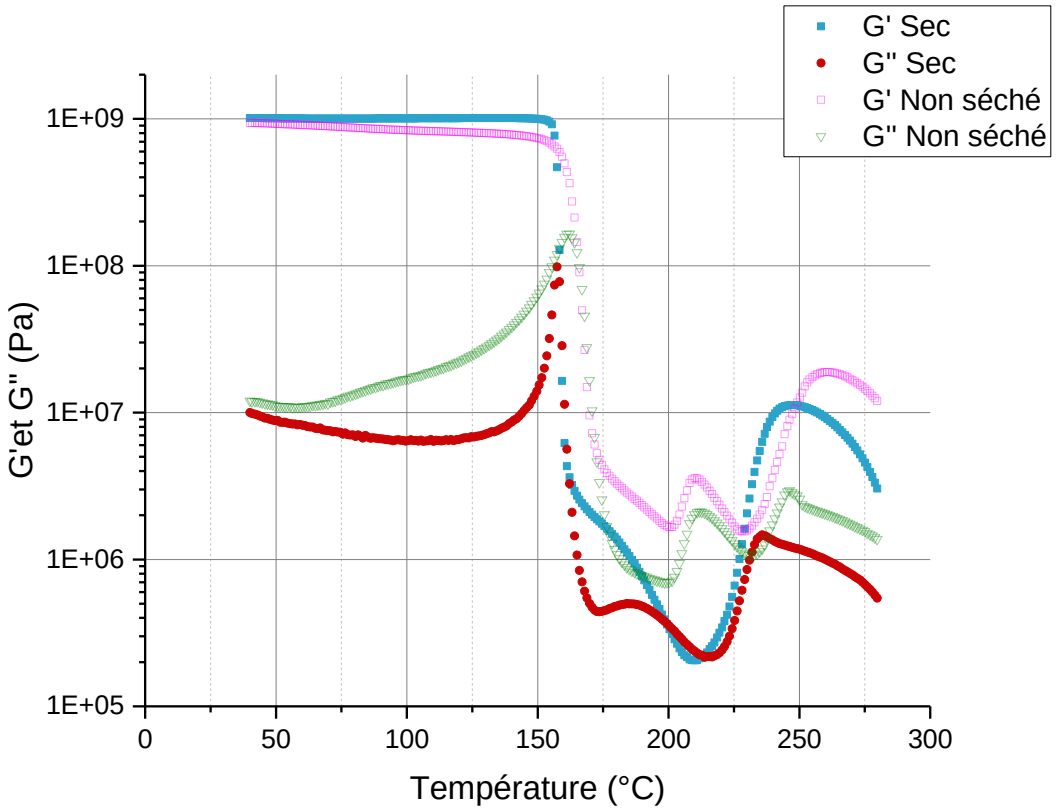


Figure 41 Torsion rectangulaire du PEKK 6002 non séché. Balayage en température à 3 °C.min^{-1}

Le comportement thermomécanique est modifié au niveau du plateau caoutchoutique, un petit pic apparait entre 170 °C et 220 °C, soit avant la cristallisation. Typiquement, l'évaporation de l'eau apparaît quand les macromolécules ont suffisamment de mobilité, c'est à dire après la transition vitreuse. La présence de ce pic qui correspond à l'évaporation de l'eau a été remarquée pour toute vitesse d'échauffement mais logiquement, ce comportement est plus marqué pour la vitesse la plus lente à 3 °C.min^{-1}. En comparant avec un échantillon séché, on observe que ce pic du plateau caoutchoutique n'apparait pas et en plus, les modules G' et G'' chutent en dessous de 10^6 Pa avant la cristallisation à la fin du plateau caoutchoutique. En conclusion, la présence d'eau modifie la mobilité moléculaire du PEKK 6002 amorphe dans son plateau caoutchoutique ainsi que la façon dont il cristallise à froid.

En résultat, la vitesse d'échauffement modifie les températures des transitions thermiques. Cependant, l'effet est plus marqué pour la cristallisation que pour la transition vitreuse et la fusion. La vitesse d'échauffement a une influence cruciale dans le retard de la cristallisation et celle-ci n'apparait pas pour des vitesses au-delà de 20 °C.min^{-1}. D'après les vitesses mises en jeu dans le procédé de soudage laser, il est probable que le polymère amorphe ne puisse pas cristalliser durant l'échauffement. Ceci est plutôt positif pour le procédé, car le matériau restera transparent pendant l'irradiation laser.

La présence d'eau est responsable de la modification du comportement thermomécanique et donc d'une mobilité moléculaire modifiée dans le plateau caoutchoutique. Suite à ces essais, la procédure de séchage a été adaptée : Les granulés sont séchés avant la mise en forme des plaques, puis un deuxième séchage des substrats à assembler est réalisé avant le soudage laser, comme décrit dans le paragraphe 2.3.1.

2.4.2 Analyse rhéologique des temps de relaxation du PEKK 6002

Le polymère PEKK 6002 est très polydisperse [90] et par conséquent, ses chaînes polymères ont différents temps de relaxation. L'objectif de cette partie est la détermination temps de relaxation le plus courts de ce polymère à différentes températures, c'est-à-dire les

temps mis en jeu lors de l'interdiffusion des bouts des chaînes par échauffement laser rapide. Plusieurs techniques expérimentales servent à analyser la viscoélasticité linéaire des polymères, tels que la relaxation de contraintes, le fluage en régime établi et l'analyse mécanique dynamique ou spectrométrie mécanique en régime dynamique (DMTA). A partir des résultats obtenus par ces techniques de caractérisation thermomécanique et en s'appuyant sur le principe d'équivalence temps-température nous pouvons construire la courbe maîtresse.

Trois types d'essais ont été mis en œuvre afin d'extraire les temps de relaxation caractéristiques du PEKK : les essais de relaxation de contraintes en transitoire, en géométrie torsion rectangulaire à $T < Tf$, les essais de balayage en fréquence, en géométrie torsion rectangulaire à $T < Tf$, et les essais de balayage en fréquence en configuration plateaux parallèles à $T > Tf$. Nous avons choisi de retenir dans ce travail les essais de relaxation de contraintes en transitoire, en géométrie torsion rectangulaire. Ce type d'essai permet d'obtenir les temps de relaxation pour les températures le plus défavorables pour l'interdiffusion du PEKK 6002. L'interdiffusion d'une interface polymère à des températures supérieures au début de la fusion est très rapide, cependant nous souhaitons étudier les conditions thermiques moins favorisantes pour l'interdiffusion de l'interface.

Descriptif des techniques expérimentales et paramètres des essais

La représentativité des mesures rhéologiques est souvent conditionnée par la qualité des échantillons ainsi que par les conditions expérimentales. Celles-ci sont la remise à niveau des inserts ou plateaux à chaque modification de température de l'essai. Dans le cas de la torsion rectangulaire, l'échantillon est un parallélépipède libre de bavures, ayant un fort parallélisme entre ses faces. Il est fixé entre les inserts des mors en respectant un entrefer de 1 à 2 mm entre l'échantillon et le bout des mors. Dans notre cas, les échantillons caractérisés ont une épaisseur de 2 mm et leurs largeurs sont d'environ 10 mm, ces dimensions sont prises en compte pour déterminer les modules. Pour ce genre de tests de torsion rectangulaire, une force normale est appliquée visant à solliciter l'échantillon en traction dès le départ de l'essai. Quant aux possibles glissements entre l'échantillon et les mors dans certaines conditions d'essai, l'adhérence a été améliorée par l'addition d'une interface en aluminium.

Procédure des essais de relaxation de contraintes en transitoire, en géométrie torsion rectangulaire à T < Tf

Les essais de relaxation de contraintes à déformation constante sont réalisés en isotherme à quatre températures : 100 °C, soit Tg - 50 °C ; 200 °C, soit Tg + 50 °C ; 250 °C, soit Tg + 100 °C, température au maximum du pic de cristallisation ; et 285°C, soit la température estimée de fin de cristallisation. Une fois que la déformation est réglée, la démarche de l'essai est la suivante : le rhéomètre applique la charge nécessaire pour atteindre la déformation consignée, cette charge est diminuée progressivement pour que la déformation soit constante.

La contrainte appliquée sur le polymère est mesurée en fonction du temps pour obtenir le module de cisaillement transitoire $G(t)$. Son graphique est une courbe exponentielle décroissante avec une asymptote horizontale représentant le seuil de relaxation. Ce seuil est représenté par un temps, le temps nécessaire pour que le polymère relaxe complétement à une température donnée.

Cependant, ce seuil de relaxation complète n'est pas représentatif de l'interdiffusion agissant lors du soudage laser puisque l'interpénétration des bouts des chaînes polymères nécessite de la relaxation d'une fraction de longueur de chaine totale. Notre intérêt final est d'évaluer la capacité à interdiffuser des extrémités des chaînes polymères disponibles dans l'interface. Cette capacité est déterminée par plusieurs facteurs, dont le temps de relaxation le plus court est un des plus importants car ceci s'identifie avec les temps nécessaires pour que les bouts chaines libres puissent démarrer l'interdiffusion.

Résultats des essais de relaxation de contraintes en transitoire, en géométrie torsion rectangulaire à T<Tf

Dans le cas de l'essai de relaxation à 100 °C montré dans la figure 42, on remarque que le PEKK 6002 en dessous de la transition vitreuse s'est avéré beaucoup trop rigide pour le système mors-rhéomètre. Malgré les précautions prises en termes d'amélioration de l'adhérence échantillon-mors, le rapport bruit-signal est trop important. En plus, le plateau arrive après seulement 200 s d'essai, ce qui est incohérent par rapport aux résultats obtenus à des températures supérieures. L'interdiffusion devrait avoir lieu à des températures bien supérieures à la transition vitreuse, frontière du début de la mobilité de la phase amorphe.

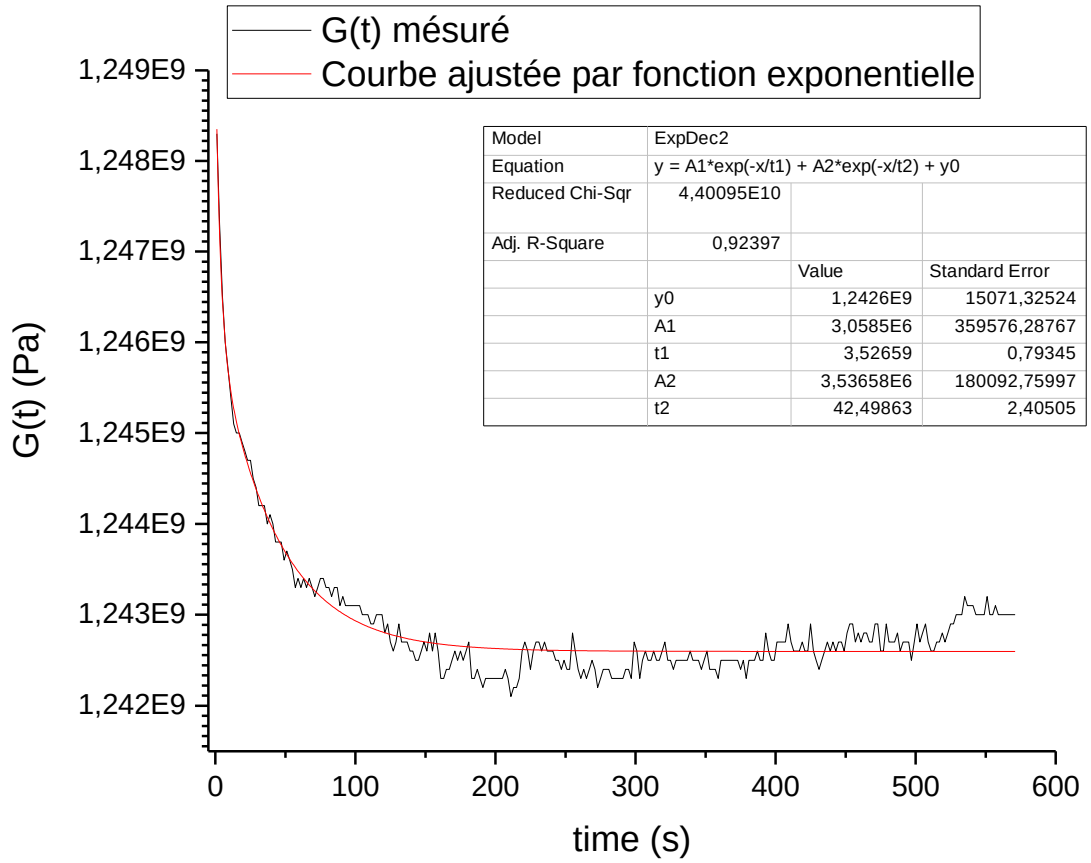
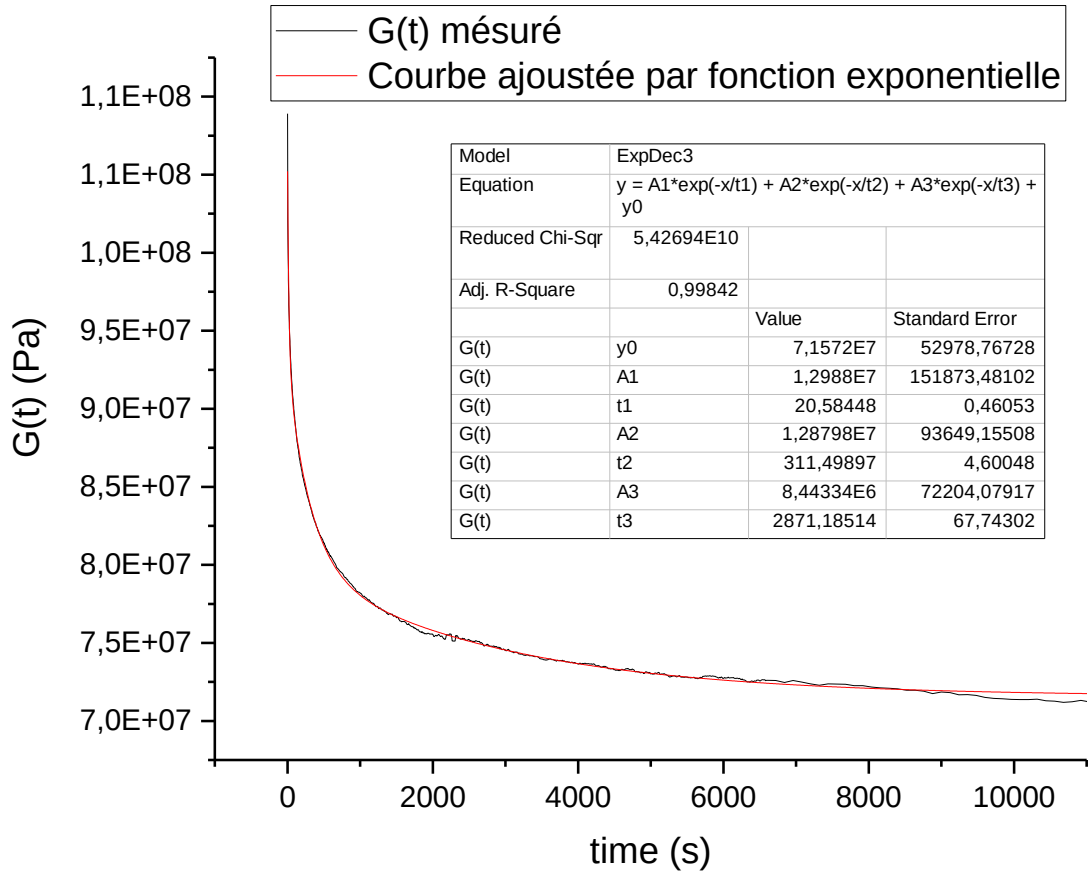


Figure 42 Relaxation de contraintes en transitoire à 100°C

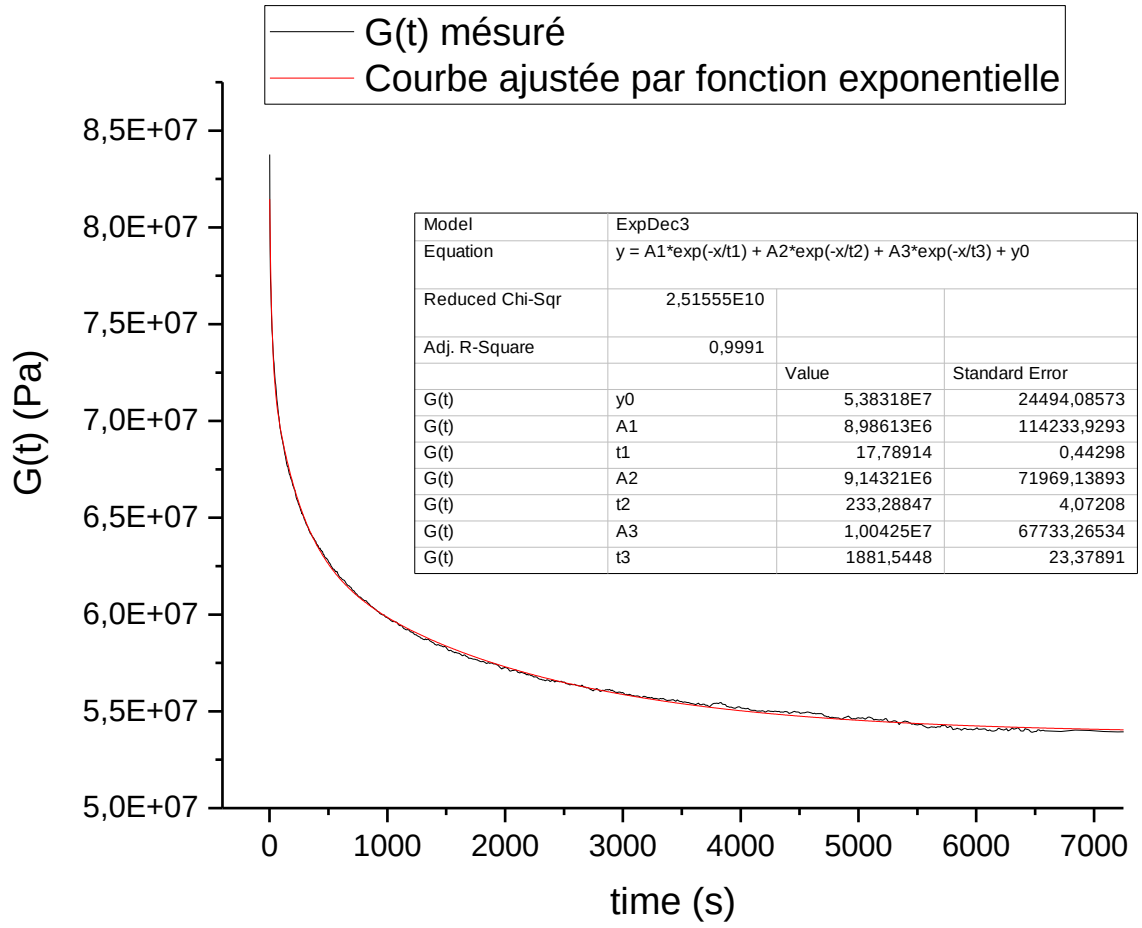
À 200 °C, la rigidité du PEKK 6002 est moindre et elle suffisamment faible pour le rhéomètre et les inserts employés. Le plateau indiquant le seuil de relaxation arrive après 10 000 s et la courbe est raisonnablement bien ajustée par une fonction exponentielle décroissante avec un X^2 égal à 0,99842, ces résultats sont affichés dans la figure 43. Néanmoins le temps de relaxation le plus court est de l'ordre de 20 s, ce qui devrait permettre aux extrémités des chaines d'interdiffuser sur des temps de procédé cohérentes avec les paramètres de soudage laser utilisés au regard des temps et des températures mesurées par thermographie Infra-Rouge tant dans la phase de chauffe que de refroidissement.



Model	ExpDec3		
Equation	y = A1*exp(-x/t1) + A2*exp(-x/t2) + A3*exp(-x/t3) + y0		
Reduced Chi-Sqr	5,42694E10		
Adj. R-Square	0,99842		
		Value	Standard Error
G(t)	y0	7,1572E7	52978,76728
G(t)	A1	1,2988E7	151873,48102
G(t)	t1	20,58448	0,46053
G(t)	A2	1,28798E7	93649,15508
G(t)	t2	311,49897	4,60048
G(t)	A3	8,44334E6	72204,07917
G(t)	t3	2871,18514	67,74302

Figure 43 Relaxation de contraintes en transitoire à 200°C

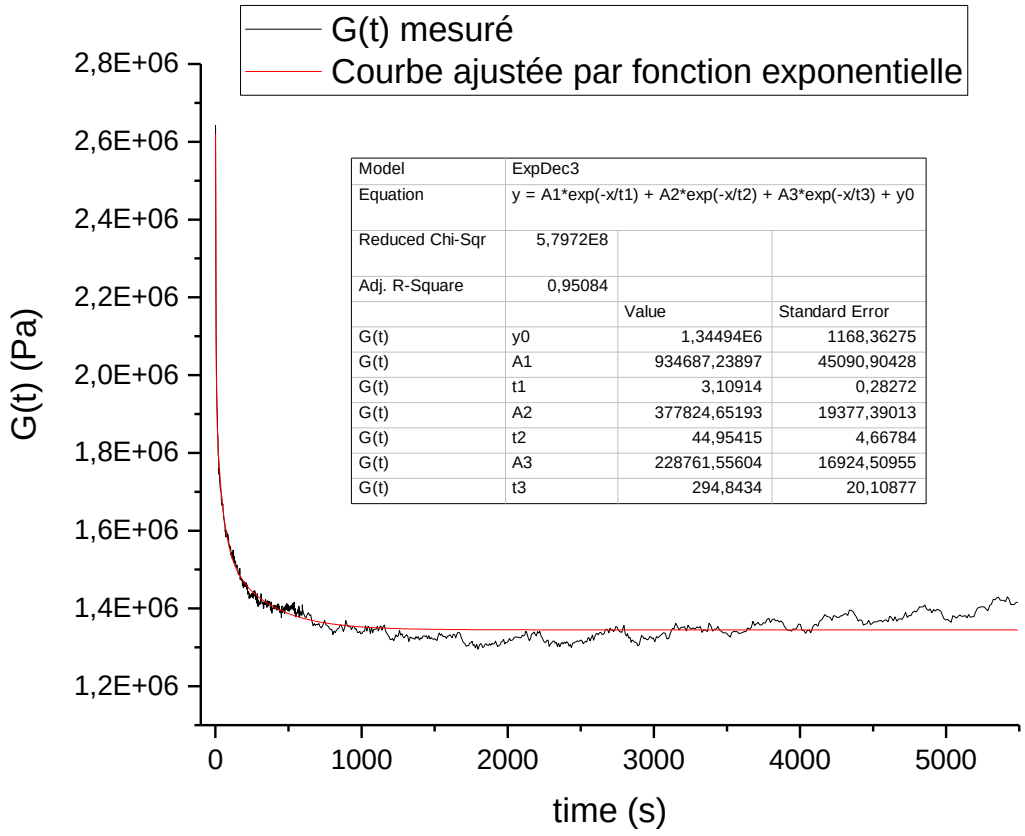
Quant à la relaxation du PEKK 6002 à 250 °C montrée dans la figure 44, on constate tout d'abord que la relaxation arrive plus tôt à 200 °C que pour l'essai à 250 °C, autour de 6 500 à 7 000 s. La courbe exponentielle qui accompagne la courbe G(t) est un bon ajustement de la courbe mesurée car le X^2 est de 0,9991. Le temps de relaxation plus court se situe autour de 18 s. Ce temps de relaxation 1 à 250 °C est légèrement inférieur à celui à 200 °C, les chaînes disponibles ont le potentiel d'interdiffuser mais il faut rester méfiant sur l'effet de la cristallisation qui a lieu à cette température.



Model	ExpDec3		
Equation	y = A1*exp(-x/t1) + A2*exp(-x/t2) + A3*exp(-x/t3) + y0		
Reduced Chi-Sqr	2,51555E10		
Adj. R-Square	0,9991		
		Value	Standard Error
G(t)	y0	5,38318E7	24494,08573
G(t)	A1	8,98613E6	114233,9293
G(t)	t1	17,78914	0,44298
G(t)	A2	9,14321E6	71969,13893
G(t)	t2	233,28847	4,07208
G(t)	A3	1,00425E7	67733,26534
G(t)	t3	1881,5448	23,37891

Figure 44 Relaxation de contraintes en transitoire à 250°C

Finalement, l'essai de relaxation de contraintes du PEKK à 285 °C est très dur à réaliser car le polymère est dans un équilibre thermodynamique instable entre la fusion et la cristallisation dans cette gamme de températures. La frontière entre la cristallisation et la fusion est très diffuse, ce sont deux phénomènes qui ont lieu sur les mêmes températures. Cela se traduit par un plateau de relaxation bruité qui commence après 1 500 s, puis une série de « vagues » bruitées de période autour de 500 s, figure 44, figure 45. Malgré ces difficultés, nous observons un temps de relaxation 1 de 3,1 s. Celui-ci est suffisamment court pour permettre l'interdiffusion des extrémités des chaînes disponibles. Néanmoins, nous restons conscients des effets que la cristallisation concomitante avec la fusion peut induire dans l'interdiffusion.



Model	ExpDec3		
Equation	y = A1*exp(-x/t1) + A2*exp(-x/t2) + A3*exp(-x/t3) + y0		
Reduced Chi-Sqr	5,7972E8		
Adj. R-Square	0,95084		
		Value	Standard Error
G(t)	y0	1,34494E6	1168,36275
G(t)	A1	934687,23897	45090,90428
G(t)	t1	3,10914	0,28272
G(t)	A2	377824,65193	19377,39013
G(t)	t2	44,95415	4,66784
G(t)	A3	228761,55604	16924,50955
G(t)	t3	294,8434	20,10877

Figure 45 Relaxation de contraintes en transitoire à 285°C

Nous avons ajusté les courbes résultats par des séries de fonctions exponentielles à plusieurs termes. Le temps des seuils de relaxation et le degré des courbes exponentielles sont

rassemblés dans le tableau 4. Une troisième ligne contient le paramètre X^2 indiquant la qualité d'ajustement des courbes résultats par les fonctions exponentielles. Ces paramètres montrent que pour 100 °C et 285 °C, les courbes sont moins bien ajustées, X^2 0,92 et 0,95 respectivement. Pour la température la plus basse, ceci s'explique par une rigidité très importante du PEKK 6002 et manque de mobilité dans son état vitreux. Dans des températures près de la frontière de la fusion et de la cristallisation estimée à 285 °C, l'équilibre instable de la microstructure des molécules implique l'enchaînement de plusieurs plateaux de relaxation.

	100 °C	**200 °C**	**250 °C**	**285 °C**
Seuil de relaxation	200 s	10 000 s	7 000 s	1 500 s
Nombre de termes	2	3	3	3
X^2	0,92397	0,99842	0,9991	0,95094
τ relaxation 1	3,52 s	20,58 s	17,79 s	3,11 s
τ relaxation 2	42,49 s	311,5 s	233,28 s	44,95 s
τ relaxation 3	-	2871,18 s	1881,54 s	294,84 s

Tableau 4 Résultats des essais de relaxation de contraintes en transitoire, en géométrie torsion rectangulaire à T < Tf

En conclusion, puisque notre étude se concentre sur les temps de relaxation les plus courts menant à l'interdiffusion des bouts des chaines libres, nous observons les temps de relaxation 1 des températures au-dessus de la transition vitreuse. Ces temps se trouvent entre 3 et 20 s et sont tout à fait plausibles avec les temps de procédé observés lors des essais de soudage laser. Ces temps de procédé sont définis par la période dont les interfaces sont au-dessus des températures étudiées (200 °C, 250 °C, 285°C) que ce soit pendant l'échauffement laser ou le refroidissement postérieur.

Conclusions

Le polymère PEKK 6002 est un thermoplastique semi-cristallin ramifié à haute rigidité mécanique, avec une phase cristalline contenant deux formes cristallines énergétiquement distinctes et un fort indice de polymolécularité. Ceci rend difficile la caractérisation du spectre des temps de relaxation du PEKK 6002.

Nous sommes aussi limités en terme de fenêtre d'exploration. Tout d'abord, le polymère dans son état vitreux s'avère trop rigide pour le système de mesure employé. Les températures en dessous de la transition vitreuse sont donc inexploitables. Ensuite, un large pic de cristallisation qui chevauche avec la fusion empêche une interprétation correcte des résultats obtenus dans la moitié descendante du pic de cristallisation. Pour les essais à l'état fondu, le polymère souffre d'une dégradation thermique.

2.5 Propriétés optiques

La compatibilité thermique est l'un des facteurs influençant la soudabilité des matériaux polymères. Néanmoins, puisque la technologie d'assemblage choisie est le soudage laser par transmission, la compatibilité optique est aussi importante, les éléments à assembler doivent être mis en œuvre de façon à obtenir un substrat transparent à la longueur d'onde du laser et un autre substrat absorbant, de manière à les superposer et générer une interface transparent-absorbant. Dès lors, la caractérisation optique des éléments à souder par transparence est indispensable. La préparation des échantillons à caractériser optiquement consiste à appliquer la même procédure de mise en forme des plaques.

2.5.1 Quantification par spectrophotometrie

Dans un premier temps, notre intérêt est orienté vers la détermination de la transmittance et l'absorbance des matériaux à faire assembler, c'est-à-dire de la quantification de la transmittance du PEKK 6002 amorphe comme substrat transparent et l'absorbance du PEKK semi-cristallin comme élément inférieur. Dans un second temps, l'intérêt s'est orienté vers une meilleure compréhension de l'influence des paramètres tels que la cristallinité, l'épaisseur et l'état de surface sur les principales propriétés optiques : absorbance, transmittance et réflectance. Ces trois propriétés sont liées à l'intensité du flux de lumière par les équations 18. Soit φ_λ^t le flux de lumière transmise, φ_λ^i le flux de lumière incidente et φ_λ^r le flux de lumière réfléchie.

$$A_\lambda + T_\lambda + R_\lambda = 1$$

$$T_\lambda = \frac{\varphi_\lambda^t}{\varphi_\lambda^i}$$

$$R_\lambda = \frac{\varphi_\lambda^r}{\varphi_\lambda^i}$$

Équations 18 Définitions mathématiques de l'absorbance, transmittance et réflectance optiques pour une longueur d'onde λ

Les trois propriétés optiques principales sont alors déterminées par les rapports des flux transmis, incident et réfléchi. La caractérisation optique d'un matériau consiste à mesurer ces trois paramètres en fonction de la longueur d'onde incidente λ pour calculer ensuite les grandeurs optiques : A_λ, T_λ et R_λ. Ceci est réalisé grâce à la spectrophotométrie, cette technique mesure la quantité de rayonnement ou intensité du flux transmis ou réfléchi par rapport à l'intensité du flux incident qui est envoyé par la source de lumière contrôlée par l'appareil.

$$R_\lambda^t = R_\lambda^s + R_\lambda^d$$

Équation 19 Réflectance totale exprimée comme la somme de la réflectance spéculaire et la réflectance diffuse

Même si la longueur d'onde de la source laser est connue et vaut 808 nm, la gamme de longueur d'ondes de 400 nm à 1000 nm a été explorée avec une vitesse de balayage de 480 nm.min^{-1}. Ceci permet d'avoir une idée du rapport bruit/signal en fonction de la longueur d'onde et déterminer la variabilité pour la longueur d'onde d'intérêt. Les résultats sont exprimés en termes de transmittance T_λ, réflectance spéculaire R_λ^s et réflectance diffuse R_λ^d en pourcentage par rapport au rayonnement incident. La réflectance spectrale est caractérisée grâce à un fond blanc de poudre compactée en sulfate de baryum $BaSO_4$; cette substance blanche possède un pouvoir de réflexion quasi-parfait [19] dans le spectre entre l'infrarouge et l'ultraviolet. La réflectance totale est définie comme la somme de la réflectance diffuse et la réflectance spéculaire, selon l'équation 19.

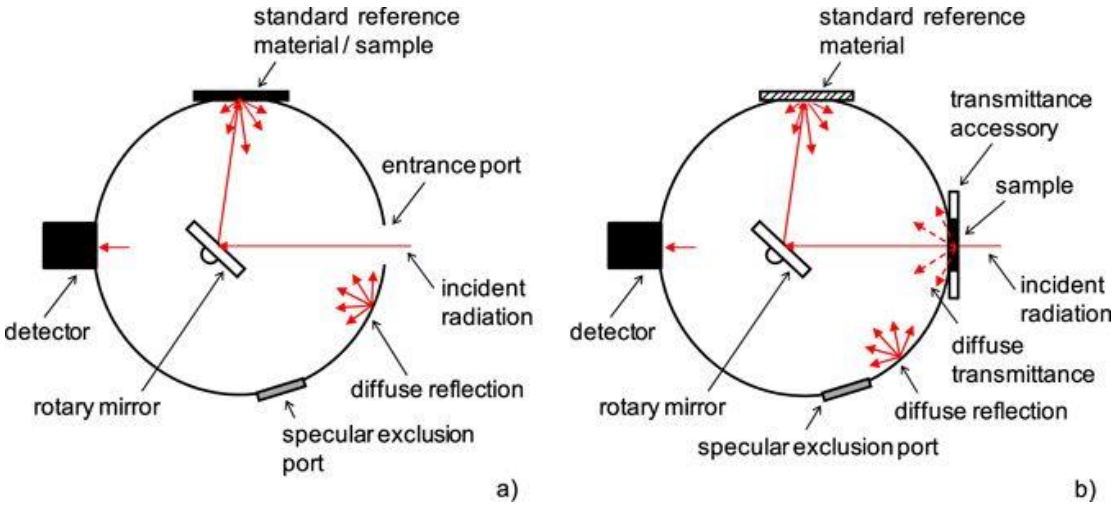


Figure 46 Schème d'une sphère intégrante. a) mode de mesure de la réflectance totale. b) mode de mesure de la transmittance [17]

Dans le cas de la caractérisation de la réflectance diffuse, une sphère d'intégration permet de capter toutes les réflexions qui partent dans une direction distincte à celle de la réflectance spectrale, voir la figure 46. L'intérieur de cette sphère d'intégration qui entoure l'échantillon est recouvert aussi d'un matériau à forte réflectivité tel que le sulfate de baryum ou l'oxyde de magnésium [19].

Après plusieurs réflexions sur les parois intérieures de la sphère intégrante, le rayonnement réfléchi par l'échantillon atteint les détecteurs en sulfure de plomb PbS qui comme d'autres sels de plomb a un comportement semi-conducteur. Un miroir rotatif permet de mesurer le rapport de l'intensité des rayonnements réfléchis par l'échantillon et par les parois [17], [19]. L'absorbance est donc calculée en employant l'équations 18 et à partir de la transmittance et la réflectance totale mesurées.

L'appareil de spectrophotométrie utilisé est un Perkin-Elmer NIR Lambda 19 situé au CIRIMAT de Toulouse. La transmittance est mesurée dans l'infrarouge proche et moyen alors que les mesures de réflectivité réalisées avec l'installation d'une sphère intégrante sont limitées à l'infrarouge proche.

2.5.2 Effet de la cristallinité sur les propriétés optiques du PEKK 6002

Les grades de PEKK étant récents, leurs propriétés optiques ne sont pas disponibles dans la littérature. La caractérisation optique des deux états amorphe et semi- cristallin est réalisée pour déterminer les comportements optiques des matériaux à assembler. La première partie de cette caractérisation optique consiste donc à déterminer la transmission et l'absorption des états amorphe et semi-cristallin du PEKK 6002 pour confirmer son adéquation comme substrats transparent et absorbant respectivement et quantifier la fraction d'énergie qui atteint l'interface.

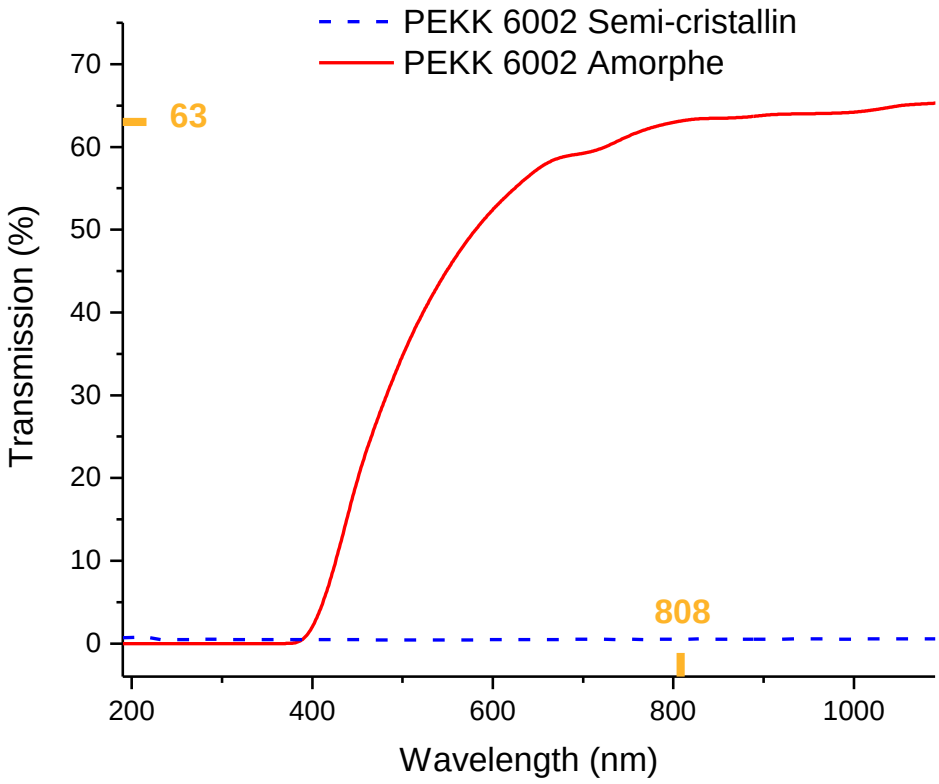


Figure 47 Transmission des PEKK 6002 amorphe et semi-cristallin d'épaisseur 2mm dans la gamme spectrale

La figure 47 montre une courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde. Pour une épaisseur nominale de 2 mm et une longueur d'onde de 808 nm, la transmission du PEKK 6002 amorphe est vers 63 % ; tandis que pour l'état semi-cristallin, la transmission est autour de 3 %. Ces résultats correspondent aux états de surface caractéristiques de la

fabrication des plaques amorphes et semi-cristallines par thermocompression. La figure 48 montre que pour la longueur d'onde de la source laser, 808 nm, la réflexion totale d'un substrat PEKK 6002 semi-cristallin ayant 2 mm d'épaisseur est de 40 %, et elle est de 12 % pour l'état amorphe et même épaisseur. La réflectivité totale est donc moindre pour l'état amorphe que pour le semi-cristallin. Etant donné que le PEKK 6002 amorphe correspond au substrat transparent situé comme élément supérieur de l'assemblage, une réflectivité de seulement 12 % garantit que la plupart de l'énergie du rayonnement entrera dans le matériau.

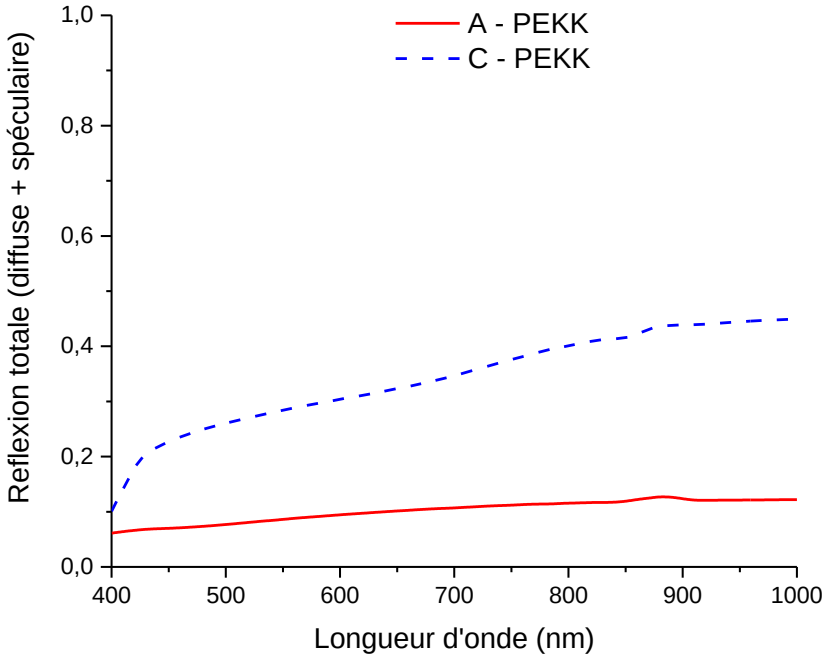


Figure 48 Réflexion totale des substrats PEKK 6002 amorphe et semi-cristallin d'épaisseur 2mm dans la gamme spectrale 200 – 1100 nm

Nous avons caractérisé expérimentalement la transmittance et la réflexion totale, ceci nous permet de calculer l'absorption optique grâce aux équations 18. La figure 49 montre les résultats de ces calculs, pour la longueur d'onde du laser, 808 nm, et des épaisseurs nominales de 2 mm, l'absorbance est de 39 % dans le cas du substrat semi-cristallin, tandis qu'elle est de 27 % pour l'élément amorphe.

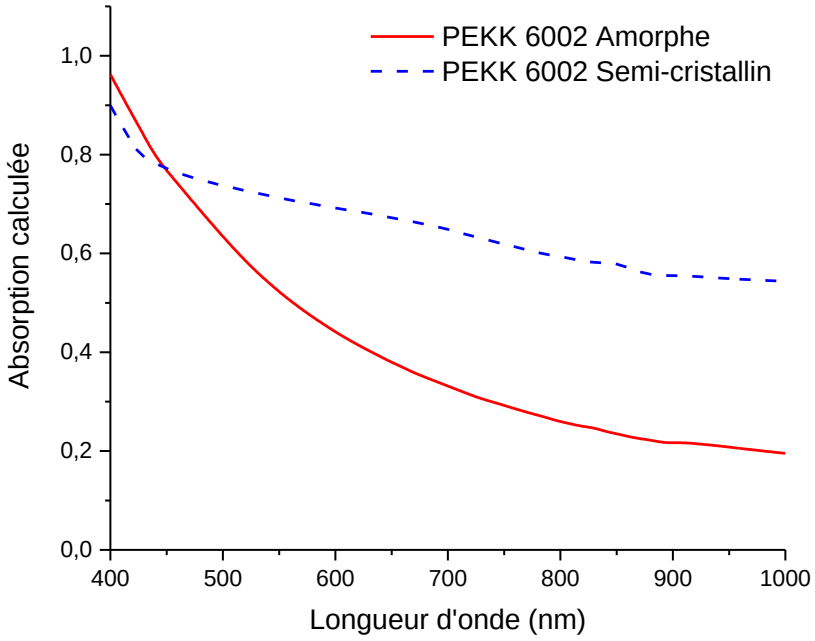


Figure 49 Absorption calculée à partir de la transmission et la réflexion totale

À partir des résultats de la caractérisation optique commentés ci-dessus, nous déterminons que pour une épaisseur de 2 mm et une longueur d'onde de 808 nm, le PEKK 6002 amorphe laisse passer 63 % d'énergie rayonnante, tout en absorbant 27 %. Ceci va générer un échauffement de l'élément supérieur par absorption optique et pas seulement par conduction thermique, comme prévoit le principe du soudage laser par transmission.

En conclusion, la fraction de l'énergie envoyée sous forme d'irradiation laser qui atteint l'interface est de 63 %. Environ 2 % de cette énergie est transmise à l'élément semi-cristallin, et 25 % est réfléchie. Cette réflexion de l'élément absorbant inférieur va provoquer un échauffement de l'élément supérieur. Ceci contribue à réchauffer l'élément supérieur à une vitesse plus rapide que celle d'un échauffement exclusif par conduction thermique. Finalement, nous déterminons que l'élément semi-cristallin inférieur peut absorber 37 % de l'énergie totale envoyée par la source laser. Ces résultats nous permettent de parler d'une compatibilité optique relative du couple PEKK 6002 « Amorphe » / PEKK 6002 « Semi-cristallin » pour une épaisseur de 2 mm et une longueur d'onde de 808 nm.

2.5.3 Comportement optique du PEKK 6002 dans la gamme spectrale du capteur infrarouge. Adéquation du PEKK 6002 à la thermographie infrarouge

La thermographie infrarouge est employée comme technique de surveillance thermique in-situ lors des essais d'interaction laser-matière et soudage laser. Il est nécessaire de déterminer la transmission optique dans la plage de longueurs d'onde 3,70 à 5,15 µm puisque le capteur de la caméra infrarouge utilisée pour superviser les essais de soudage laser fonctionne dans cette gamme spectrale. Afin d'obtenir des mesures de température à partir de la thermographie infrarouge, les matériaux mesurés par thermographie doivent être absorbants dans la gamme spectrale du capteur.

Le corps noir est souvent utilisé comme référence pour déterminer l'émissivité des matériaux, cf. chapitre 3. Le corps noir absorbe la lumière dans le spectre visible des longueurs d'onde et transmets dans le spectre infrarouge. Bien que la mesure des coefficients d'émissivité des polymères s'avère assez imprécise [14], [22], leurs émissivités sont considérées comme très importantes [30], [107] et par conséquent, les polymères présentent un comportement radiant très proche de celui du corps noir.

La spectrophotométrie a été utilisée pour ces mesures. Généralement, le facteur de réflexion des polymères est considéré très faible [25]. En effet, la transmission ne dépasse pas 5% pour les états amorphe et semi-cristallin selon les résultats de transmittance dans la gamme spectrale 3,70 – 5,15 µm de la figure 50. Nous en concluons que le PEKK 6002 absorbe la presque totalité du rayonnement incident dans la gamme du capteur.

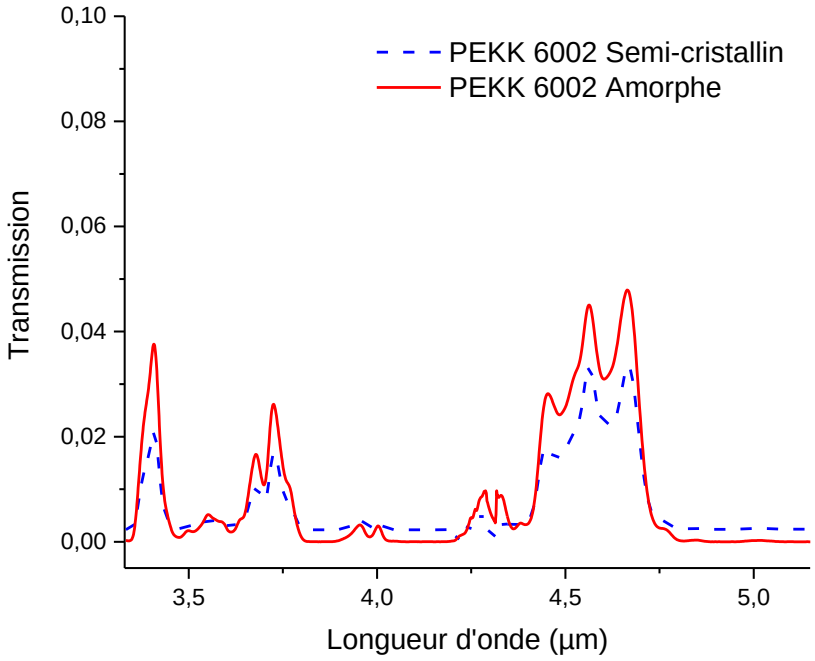


Figure 50 Transmission des états amorphe et semi-cristallin du PEKK 6002 dans la gamme spectrale 3,70 – 5,15 µm

Afin de déterminer la répétabilité de ces résultats, trois échantillons sous état amorphe ont été caractérisés de la même façon. Les trois courbes sont très similaires avec une légère différence qui apparait entre 4,25 µm et 4,4 µm donnant lieu à des variations de l'ordre de 0,2 % de transmission, les résultats sont donc répétables.

Conclusions

En conclusion, les états amorphes et semi-cristallins du PEKK 6002 obtenus par thermocompression sont adaptés à la technique de soudage laser par transmission, puisque leurs transmittances et absorbances respectives dans la longueur d'onde du laser sont assez importantes pour produire une interface transparente-absorbante. Ils sont aussi appropriés à la mesure thermographique car la transmittance des deux matériaux est très faible dans la gamme spectrale du capteur.

Chapitre 3 Essais laser supervisés par thermographie infrarouge

3.1 Suivi du procédé de soudage laser par thermographie infrarouge

La mesure des températures impliquées pendant le processus de soudage laser revêt une grande importance pour de nombreuses raisons : a) s'assurer que la température atteinte pendant le processus est assez élevée en vue d'assurer une mobilité suffisante pour que les chaînes polymères génèrent une adhérence à l'interface ; b) vérifier que la température à l'intérieur des pièces polymères reste suffisamment basse pour éviter la dégradation du matériau et c) connaître l'emplacement de la soudure et de la zone affectée thermiquement (ZAT). La connaissance de la distribution de températures, et de son évolution temporelle, autour de l'interface permet de connaître les dimensions de la soudure et la fraction de l'interface ayant interdiffusée. Ces variations thermiques entraineraient une modification des propriétés physico-chimiques et des dimensions du joint soudé. Les mesures de température in situ permettent, alors, de mieux comprendre le processus de soudage laser par transmission pour le rendre plus fiable. Lors du soudage laser, il s'avère que la mesure de température au contact devient compliquée, surtout au niveau de la soudure.

Néanmoins, nous avons souhaité coupler une partie de nos mesures thermographiques avec des celles obtenues à l'aide d'un thermocouple placé près de la soudure sans qu'il soit atteint par le rayonnement infrarouge. Plusieurs problèmes pour la mesure par contact lors du soudage laser :

1. La montée en température due à l'irradiation laser est très rapide (de l'ordre de 600°C.min^{-1}). Les thermocouples de type K associés au dispositif de récupération de données GRAPHTEC midi LOGGER GL220 ont un temps de réponse de 10 ms. Ceci implique une fréquence d'échantillonnage 1000 fois plus lente que celle employée par la thermographie avec des temps d'intégration de l'ordre de 10 µs. Etant donné que l'irradiation laser génère des montées en température de l'ordre de 600°C.min^{-1}, les pentes capturées lors de l'irradiation laser ne sont donc pas les mêmes.

2. Pour capturer l'évolution de la température lors de l'irradiation, les thermocouples K n'ont pas la capacité de suivre une pente aussi importante que celle de la montée en température de 600°C.min^{-1}. Ceci s'explique par le fait que l'élément sensible est composé d'une jonction dite « chaude », réalisée en mettant en contact deux matériaux thermoconducteurs différents. Cette technologie est basée sur l'effet Seebeck : deux matériaux de natures différentes placés dans un gradient de température produisent une force électromagnétique aux bornes du circuit. Pour obtenir une température en degrés Celsius, il est nécessaire d'avoir une autre jonction de référence dite « jonction/soudure froide ». Cette jonction est généralement intégrée dans l'électronique sous le nom de « compensation de soudure froide » CSF. Cette configuration présente des points faibles : risque d'erreurs par hétérogénéité de CSF et incertitudes intermédiaires à cause du des matériaux réunis dans la jonction. [108].

3. La mesure par contact globalise la température surfacique, phénomène annexe aux erreurs dus à la macroconstriction [108]. Même si nous employons le thermocouple ayant les dimensions plus réduites : Un thermocouple formé simplement par la jonction sans éléments d'isolation, le gradient thermique très important qui se localise dans les alentours de la soudure sera moyenné sur une valeur. Ceci représente une perte d'information très importante, et notamment une disparité des valeurs obtenues par thermographie infrarouge et celles du thermocouple. D'autres problèmes mineurs entrainent d'erreurs de mesure : L'effet d'ailette, la résistance de contact ainsi que la résistance générée par les câbles établissant le contact électrique entre le thermocouple et l'appareil d'enregistrement, Figure 51.

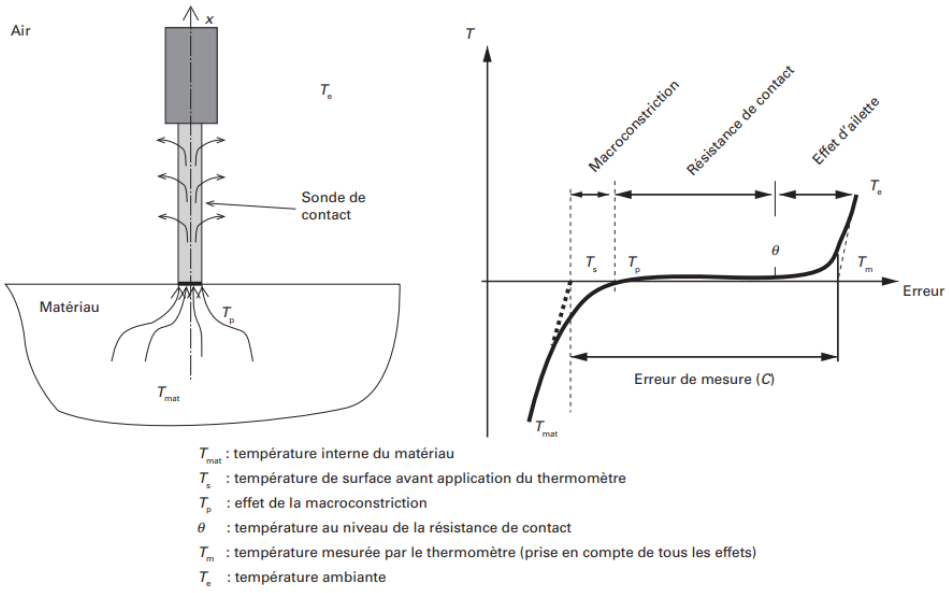


Figure 51 Mesure thermique directe avec thermocouple sans isolation [108]

4. Afin de pallier à une partie des problèmes de mesure par contact, nous avons envisagé l'utilisation de la pâte thermique. La pâte thermique est censée assurer un bon contact entre l'élément à mesurer et le thermocouple, néanmoins l'utilisation de cette pâte implique l'addition d'un corps supplémentaire qui s'étale sur une surface plus importante que celle couvert par le thermocouple. Par conséquent, la température captée par la jonction du thermocouple est plus globalisée comparée à celle obtenue par contact directe. En plus, la pâte thermique implique une inertie thermique plus importante au niveau de la zone de mesure, c'est-à-dire un temps de réponse plus important dans la mesure. Lors des essais laser préliminaires, la pâte thermique a tendance à se décoller lors du passage du faisceau laser près de la zone de mesure. Un scotch thermique est employé alors pour assurer le positionnement et contact du thermocouple en omettant la pâte thermique.

Lorsqu'on compare les résultats obtenus par thermographie infrarouge et thermométrie, la mesure thermique par un thermocouple K et un dispositif d'enregistrement GRAPHTEC midi LOGGER GL220 capture des pentes différentes que celles mesurées par thermographie IR. Les valeurs de températures maximales atteints (à la fin de l'irradiation

laser) présentent de différences qui peuvent aller jusqu'à 100°C. D'après les informations obtenues par mesure directe, les températures près de la soudure ne seraient suffisamment élevées pour que l'interdiffusion des d'un couple PEKK amorphe/semi-cristallin puisse avoir lieu, ce qu'est complétement incompatible avec les soudures obtenues.

Pour s'affranchir de cette problématique de mesure thermométrique par contact direct la mesure sans contact aurait un double intérêt : i) pas de dispositif de mesure au contact du laser ou de l'assemblage et ii) enregistrement d'une information surfacique réelle et non d'une température moyennée à partir d'un gradient thermique surfacique. La thermographie infrarouge semble donc être une méthode qui conviendrait pour les mesures de températures lors du procédé de soudage laser par transmission. Elle permet aussi d'assurer que les parties à assembler sont bien en contact, autrement dit, elle confirme le bon positionnement des substrats pour générer une interface continue dans la zone à souder.

3.1.1 La mesure par thermographie infrarouge

La thermographie est basée sur le rayonnement thermique naturellement émis par tout objet dès que sa température est supérieure à 0 K. Ce rayonnement électromagnétique traduit l'état thermique de la matière et caractérisé par sa longueur d'onde, [109], [110]. Le rayonnement infrarouge est situé dans le spectre électromagnétique pour des longueurs d'ondes supérieures au domaine visible, figure 52.

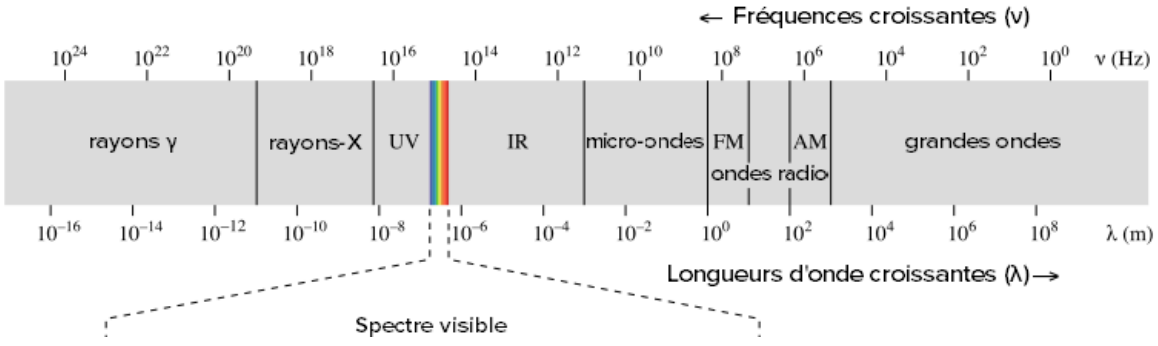


Figure 52 Spectre électromagnétique [111]

Le domaine infrarouge est défini pour des longueurs d'ondes λ comprises entre 780 nm et 15 µm. Il est divisé en 3 sous-domaines [31]:

- InfraRouge Proche : 780 nm à 3000 nm
- InfraRouge Moyen : 3 µm à 50 µm
- InfraRouge Lointain : 50 µm à 1mm

Tout rayonnement incident à une surface va être modifié au contact de celle-ci. Il faut alors introduire la notion de bilan radiatif.

Un rayon incident à une surface sera soit réfléchi, soit transmis, soit absorbé par la surface ou une combinaison des trois en fonction du matériau recevant le rayonnement. L'objet en question pourra être caractérisé par ses propriétés thermo-optiques : sa réflectivité ρ, sa transmittivité τ et son absorptivité α. Tout le rayonnement absorbé aura pour conséquence une augmentation de la température et sera par la suite réémis. Cette faculté d'émettre un rayonnement se caractérisera par son émissivité ε. Lorsqu'il est à l'équilibre thermique, l'absorptivité est égale à l'émissivité (loi de Kirchoff). Le bilan radiatif est donc modélisé par :

$$\rho + \tau + \alpha = 1 \text{ avec } \alpha = \varepsilon$$

Équation 20 Bilan radiatif d'un corps soumis à un rayonnement incident

La mesure de la température par thermographie infrarouge n'est pas une chose aisée. Elle est tout d'abord dépendante de la scène thermique dans laquelle vous mesurez, figure 53. La mesure peut être perturbée par l'environnement dans lequel est faite la mesure (réflections multiples de rayonnement), du milieu environnant dans lequel est transmis le rayonnement et des propriétés thermo-optiques du matériau, en particulier le coefficient d'émissivité. Ce dernier est fonction des paramètres suivants : la longueur d'onde, la température, l'état de surface du matériau et l'angle d'observation entre l'objet et le système d'acquisition.

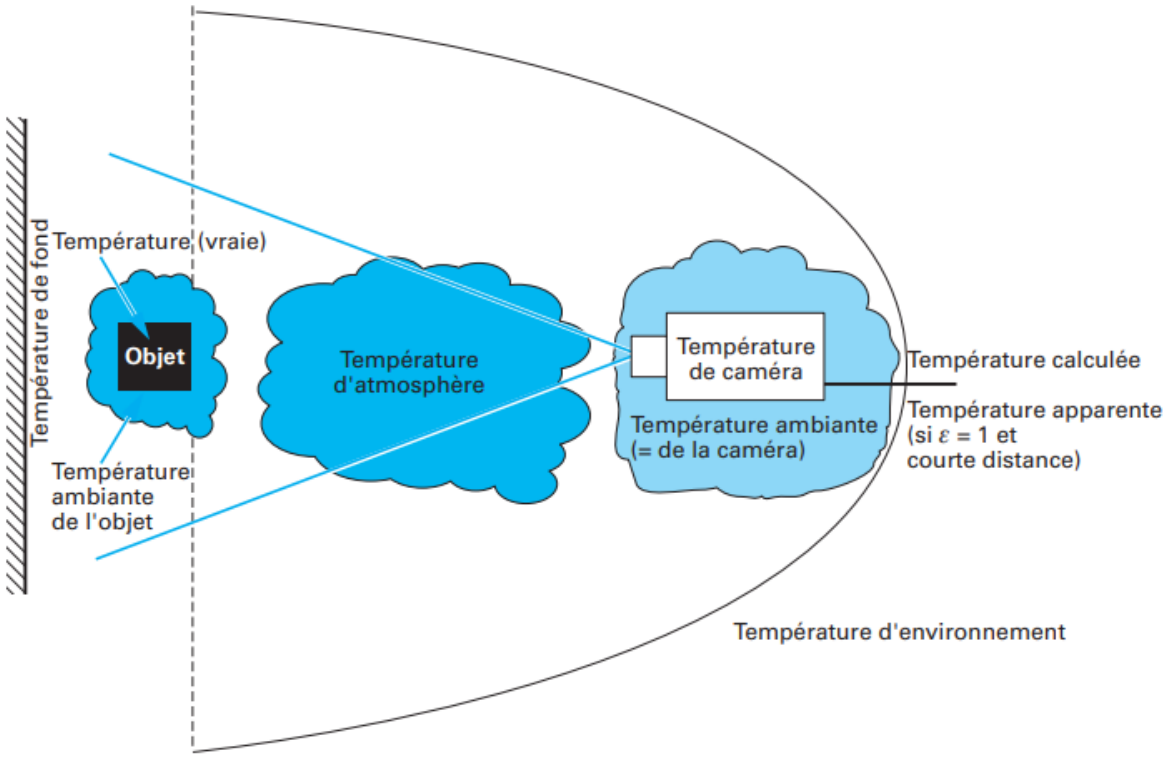


Figure 53 Descriptif d'une scène thermique [110]

En tenant compte de toutes ces contraintes, nous pouvons nous demander si cette méthode est applicable au monitoring du soudage laser.

3.1.2 Suivi des essais laser par thermographie infrarouge

La mesure de la température à l'interface est une tâche complexe car les deux parties polymères sont en contact tout au long du processus. Ainsi, des techniques de mesure de la température sans contact, telles que la thermographie infrarouge, ont été implémentées lors du procédé de soudage au laser dans certaines études [25], [26], [30], [112]. Parallèlement au travail expérimental, ces auteurs ont développé une simulation numérique pour prédire la température à l'interface. Pour valider leur modèle, ils ont travaillé avec de matériaux dont leurs facteurs de transmission et réflexion sont bien connus, tels que l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), le polycarbonate et le poly méthacrylate de méthyle.

Bien que la thermographie IR semble être adaptée au procédé de soudage laser par transmission, aucune étude ne l'utilise comme technique de contrôle de la distribution de température dans l'échantillon. Dans les études existantes [24], [26], [30], [32], [112], les mesures ont été effectuées en disposant le capteur de la caméra dans un plan différent à celui de l'interface, voire par exemple la figure 54.

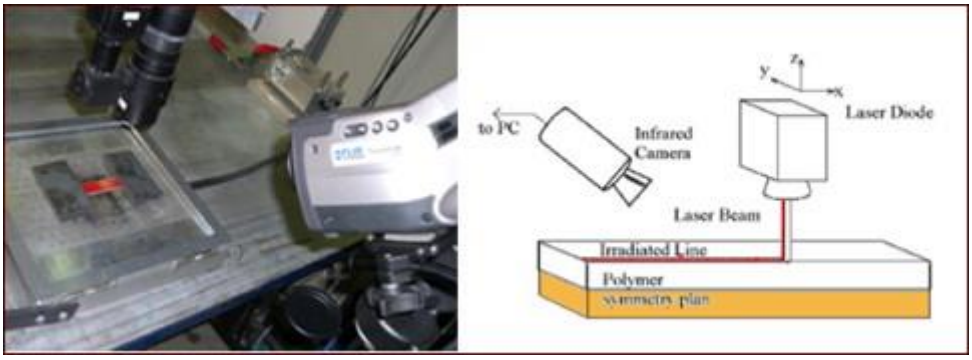


Figure 54 Disposition expérimentale menant à une mesure de température surfacique [30]

Avec une telle configuration expérimentale, la température est mesurée à la surface supérieure ou inférieure des parties polymères. Certains résultats ont été obtenus par calcul indirect, en utilisant un code hybride qui combine la théorie de Mie [113], [114] et la méthode de Monte Carlo [115] pour quantifier les phénomènes de diffusion. Les résultats expérimentaux et numériques correspondent aux températures mesurées sur les surfaces supérieure et inférieure. Cependant, la température à l'interface est extrapolée à partir de ces mesures et n'est pas vraiment mesurée.

Lors de l'utilisation de techniques optiques pour la mesure de champs, telle que la thermographie IR, il faut s'assurer que les propriétés optiques ou thermo-optiques du matériau ne changent pas au cours du temps. Or, avec le ramollissement et la fusion du matériau lors du soudage, le matériau évolue et ses propriétés vont évoluer. Dans les paragraphes suivants, nous nous intéresserons plus particulièrement au coefficient d'émissivité et au coefficient de conductivité thermique.

3.2 Description des dispositifs expérimentaux

3.2.1 Source laser et distribution énergétique du faisceau projété

Le dispositif de soudage laser employé est composé d'une source laser avec pointeur intégré, d'une source d'alimentation, d'un module de commande qui pilote indirectement la source laser et de deux lentilles convergentes. Une caméra VHS permet de superviser l'expérience dans le spectre visible pour de raisons de sécurité. Tout cet ensemble expérimental est installé à l'intérieur d'une enceinte noire afin de minimiser les perturbations environnementales (figure 55). Une caméra infrarouge complète le dispositif afin d'obtenir des informations liées aux évolutions thermiques des échantillons.

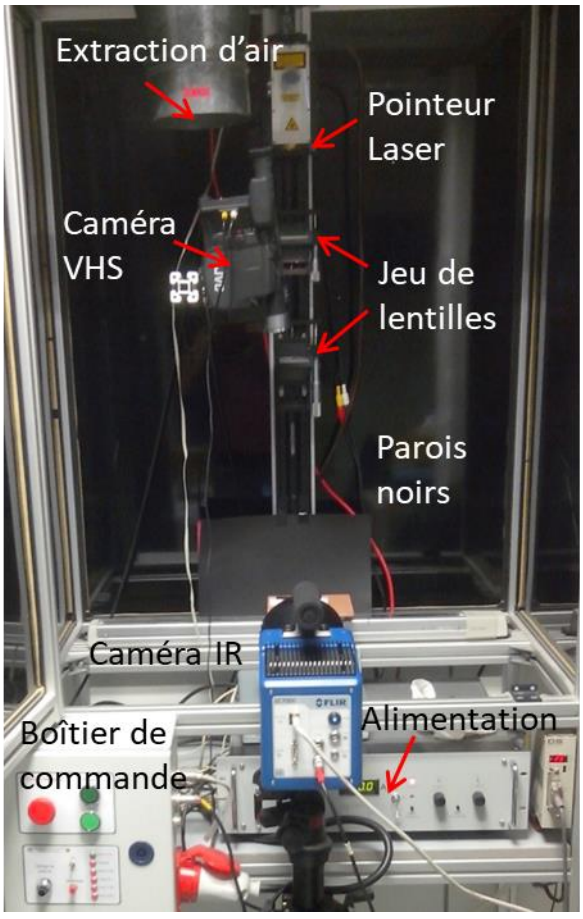


Figure 55 Dispositif expérimental laser

Le dispositif expérimental décrit ci-dessus se trouve dans l'Institut des Sciences de Matériaux d'Aragon rattaché à l'Université de Saragosse. La source laser est constituée de 6 séries de 15 diodes en parallèle, de puissance variable entre 0 et 350 W, émettant une radiation infrarouge de longueur d'onde 808 nm. Le faisceau projeté est une nappe rectangulaire de section 100 mm x 1 mm ; sa distribution énergétique est du type super-gaussienne. Ce profil combine la forme centrale plate de type flat-top avec celle les bords propres de la distribution gaussienne. Dans le laser utilisé pour l'étude, il existe une diminution de l'énergie rayonnante sur les bords, de manière à ce que le plateau central représente 90 % de la surface irradiée par le faisceau laser projeté figure 56. Le faisceau laser est focalisé au centre de l'éprouvette. La surface irradiée représente 10 % de la section projetée par la nappe, soit 10 mm^2, figure 57. Du fait de la forme carrée de la répartition énergétique du laser et du centrage de l'éprouvette sur la zone irradiée, nous pouvons considérer que le faisceau laser transmet la même quantité d'énergie sur tous les points irradiés.

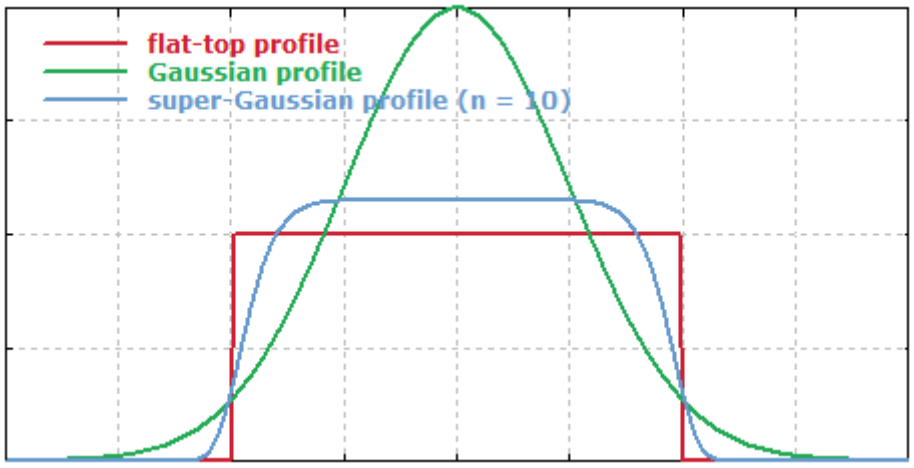


Figure 56 Schéma général des types de profil des faisceau laser : Flat-top, gaussienne et super gaussienne [116]

3.2.2 Caméra infrarouge et scène thermique

Dans ce travail, le champ thermique est enregistré par thermographie infrarouge avec la caméra positionnée dans le plan d'interaction laser-matière : soit le côté d'une éprouvette opaque PEKK 6002 semi-cristallin lors d'un essai d'interaction laser-matière (figure 57), soit

dans le plan de l'interface formée par l'élément transparent PEKK 6002 amorphe et l'opaque PEKK 6002 semi-cristallin. La supervision de la distribution de la température ainsi réalisée permet de maîtriser les paramètres du procédé et donc de contrôler les propriétés finales du matériau.

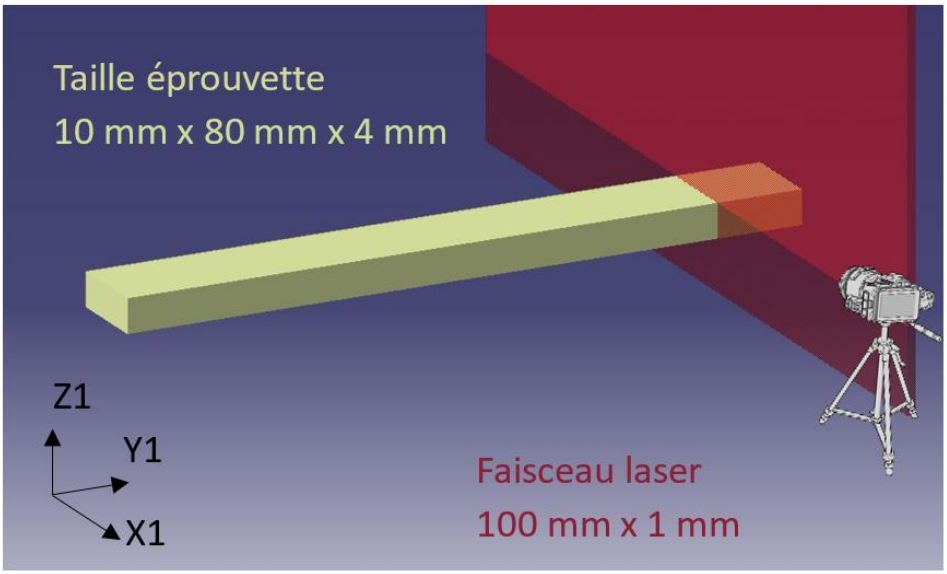


Figure 57 Projection du laser et positionnement de la caméra IR lors d'un essai d'interaction laser-matière

Le dispositif expérimental mis en œuvre est une caméra IR CEDIP © Jade III MWIR retrofittée FLIR © titane SC 7200 avec une résolution thermique de 20 mK à 30 °C. Le détecteur utilisé est un détecteur en Antimonide d'Indium (InSb) avec un objectif grossissant x1 couvrant une plage spectrale de 3700 à 5150 nm dans l'infrarouge moyen avec un fenêtrage de 7,6 x 9,9 mm² à une distance fixe de 300 mm. Dans la littérature, nous observons que la réflectivité des matériaux polymères est souvent considérée inférieure à 1 [25], [26], [30], [112]. Les facteurs de réflectivité, pour le PEKK amorphe et le PEKK semi-cristallin ont été mesurés par spectrophotométrie et sont donc inférieurs à 5 %. La résolution du détecteur est de 320 x 256 pixels et le pas du capteur est de 30 µm. Ainsi, la résolution spatiale est de 0,03 mm/pixel dans les deux directions transverses. L'étalonnage et l'enregistrement des données ont été gérés par le logiciel Altaïr.

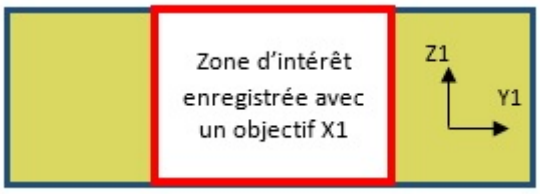


Figure 58 Zone d'intérêt enregistrée par thermographie IR lors d'un essai d'interaction laser-matière

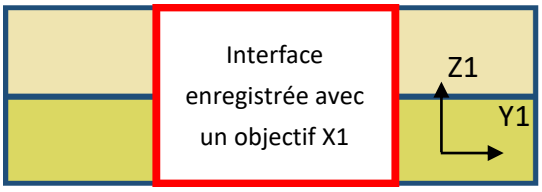


Figure 59 Interface enregistrée lors d'un essai de soudage laser

Les éprouvettes polymères sont positionnées à 300 mm de l'objectif. Afin de mesurer la température interfaciale et la répartition du champ thermique dans les deux directions (épaisseur et longueur de l'échantillon), des enregistrements latéraux ont été effectués en visant la région d'intérêt (figure 58, figure 59 et figure 60).

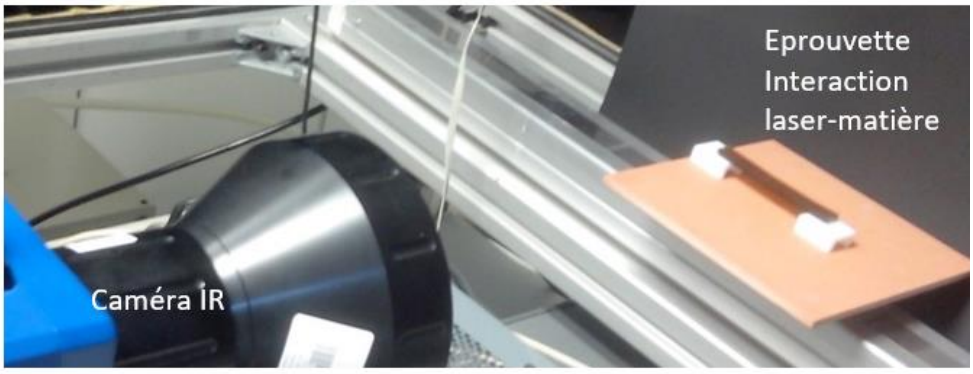


Figure 60 Disposition de la scène d'enregistrement infrarouge

Afin de minimiser l'effet de l'environnement sur la mesure, les conditions environnementales suivantes sont respectées :

- L'équipement expérimental est installé dans une enceinte noire thermorégulée à 25 °C.
- L'enceinte est dotée d'une aspiration d'air pour éviter la perturbation optique du dégagement gazeux.
- La lumière de la salle est éteinte lors des enregistrements infrarouges, néanmoins un rideau noir opaque couvre la zone d'entrée à cette enceinte afin de réduire la pollution lumineuse qui pourrait perturber la scène infrarouge.

En ce qui concerne la mesure de l'élévation rapide de la température pendant l'irradiation au laser, le temps d'intégration a été établi à 16 µs, en obtenant une plage de température de 140 °C à 300 °C. Les films ont été enregistrés à 125 Hz avec un moyennage de 5 images propice à minimiser le bruit aléatoire. Ainsi, la fréquence effective est de 25 Hz.

Ce protocole expérimental a été mis en œuvre et validé, dans un premier temps, dans le cadre de l'interaction laser-matière puis, dans un deuxième temps dans le cadre des essais laser sur le polymère d'étude, le PEKK 6002.

3.3 Essais d'interaction laser – matière

3.3.1 Protocole expérimental

Le matériau traité est un polymère thermoplastique, le Polyéthercétonecétone PEKK 6002, sous deux formes cristallines : un état dit amorphe à faible taux de cristallinité et l'autre à taux de cristallinité plus élevé, dit semi-cristallin, cf. chapitre 2.

Cette étude est divisée en deux étapes : premièrement, des essais d'interaction faisceau laser - PEKK 6002 semi-cristallin et amorphe sont alternativement réalisés afin d'explorer les points d'opération susceptibles d'échauffer suffisamment le matériau pour produire l'interdiffusion, en évitant une surchauffe qui conduirait à la dégradation thermique du polymère. Ces points d'opération sont déterminés par la paire de variables suivantes : puissance laser $\boldsymbol{P}$ et temps d'irradiation $\boldsymbol{t}$. La puissance laser, mesurée en Watt ($J.s^{-1}$), irradie une surface $\boldsymbol{S}$ (mm^2) pendant un temps donné (s), le rayonnement laser apporte ainsi une densité surfacique d'énergie $\boldsymbol{W_S}$ mesurée en $J.mm^{-2}$ (équation 21). A partir des essais d'exploration des densités surfaciques d'énergie menant au polymère dans son état fondu, la densité surfacique d'énergie est établie à 22 $J.mm^{-2}$ pour tous les tests d'interaction faisceau laser - matière. Cette densité d'énergie surfacique sera la valeur de départ pour les essais d'exploration de soudage laser par transmission.

$$\frac{\boldsymbol{P}\ [W = J.s^{-1}] \times \boldsymbol{t}\ [s]}{\boldsymbol{S}\ [mm^2]} = \boldsymbol{Ws}\ [J.mm^{-2}]$$

Équation 21 Rélation entre la densité surfacique d'énergie et les paramètres laser expérimentaux

3.3.2 Enregistrement thermographique de l'interaction laser-matière

Afin de collecter les informations sur la distribution de températures, un enregistrement infrarouge a été réalisé en utilisant les paramètres définis dans la section précédente. Toutes les images ont été post-traitées afin de faire correspondre la surface mesurée à la taille de l'échantillon. Un thermogramme sur la zone d'intérêt de la température maximale et trois images à différentes étapes sont fournies dans la figure 61 pour montrer une répartition qualitative des champs thermiques dans l'épaisseur de l'échantillon. Ce thermogramme (figure 61) confirme que le temps d'irradiation dure environ 20 s. La vitesse de chauffe est très rapide : à partir du thermogramme, elle est calculée à 600 °C.min^{-1} en moyenne, sur un temps de 20 s. Durant la phase d'irradiation, et à une température de l'ordre de 170 °C, il est constatée une inflexion de la courbe de montée en température (figure 61).

À la fin de l'irradiation à 22 J.mm^{-2}, la température atteint son maximum à 222$^{+/-7}$ °C. Cette température est 60 °C plus élevée que la transition vitreuse du polymère. À partir des essais de relaxation menés entre la Tg et la Tf, il apparait que les bouts de chaine relaxent sur une vingtaine de secondes pour des températures comprises entre 200 °C et 250 °C, durée correspondant parfaitement à la montée en température de l'échantillon lors de l'irradiation laser. L'interdiffusion semble donc effective pour une température de 220 °C.

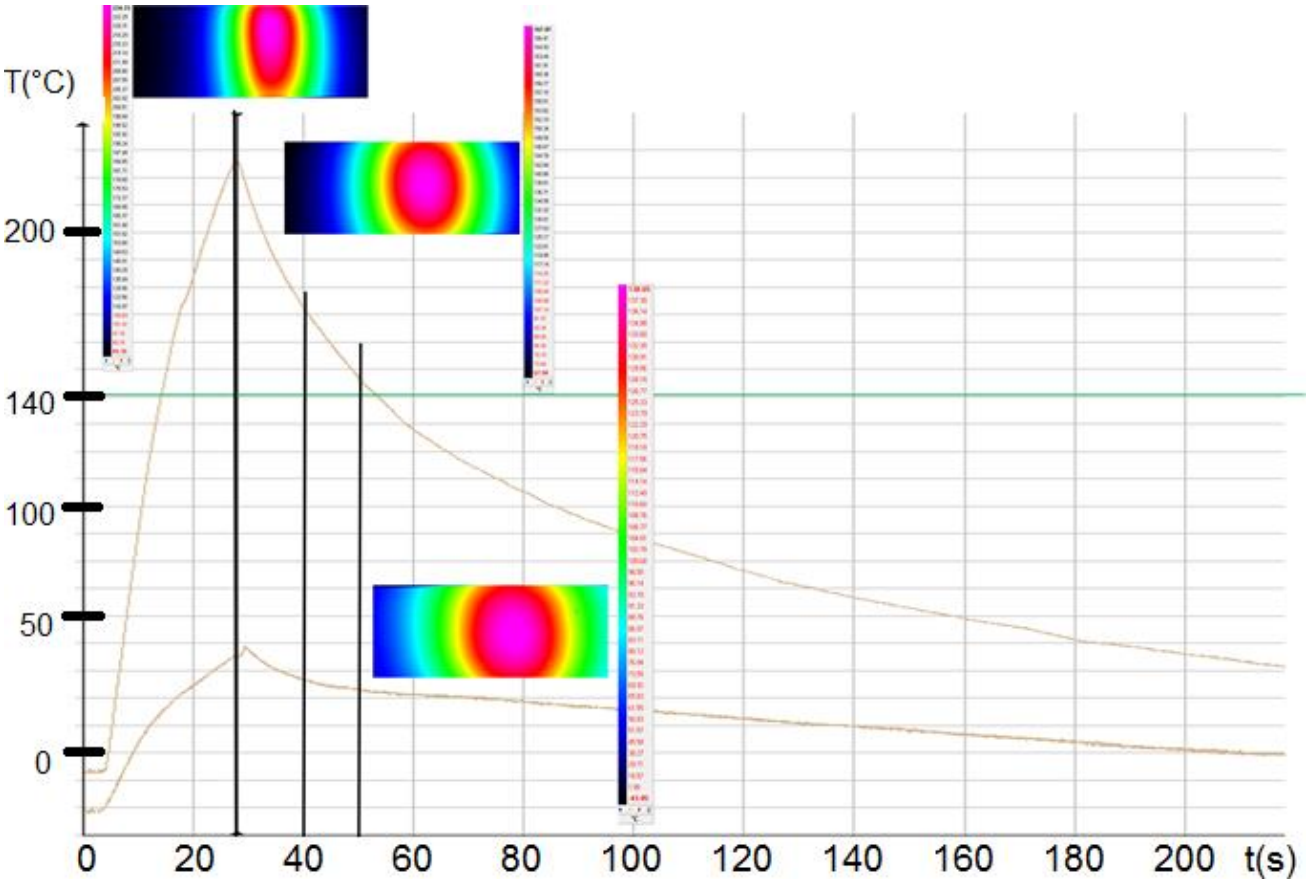


Figure 61 Thermogramme IR de l'échauffement laser et refroidissement postérieur : Température vs temps. Les températures minimales et maximales sont représentées par les traits marrons. Les lignes noires verticales indiquent les instants d'enregistrement des trois images montrées

Aussitôt l'irradiation laser arrêtée, la ZAT s'élargie du fait de la conduction thermique. Après l'irradiation, des ondes thermiques se propagent radialement pour mener à une ZAT de forme circulaire homogène dans le plan observé. La vitesse de refroidissement de l'échantillon est de 270 °C.min^{-1} lors des 10 premières secondes et elle diminue à 150 °C.min^{-1} lors des 20 s suivantes. D'après les résultats obtenus par DSC, la température à l'intérieur de l'échantillon est au-dessus de la transition vitreuse (160 °C) pendant 30 s pour une irradiation de 20 s. L'interdiffusion entre bouts de chaine peut continuer bien que le polymère n'atteigne pas son point de fusion avec ce temps d'irradiation.

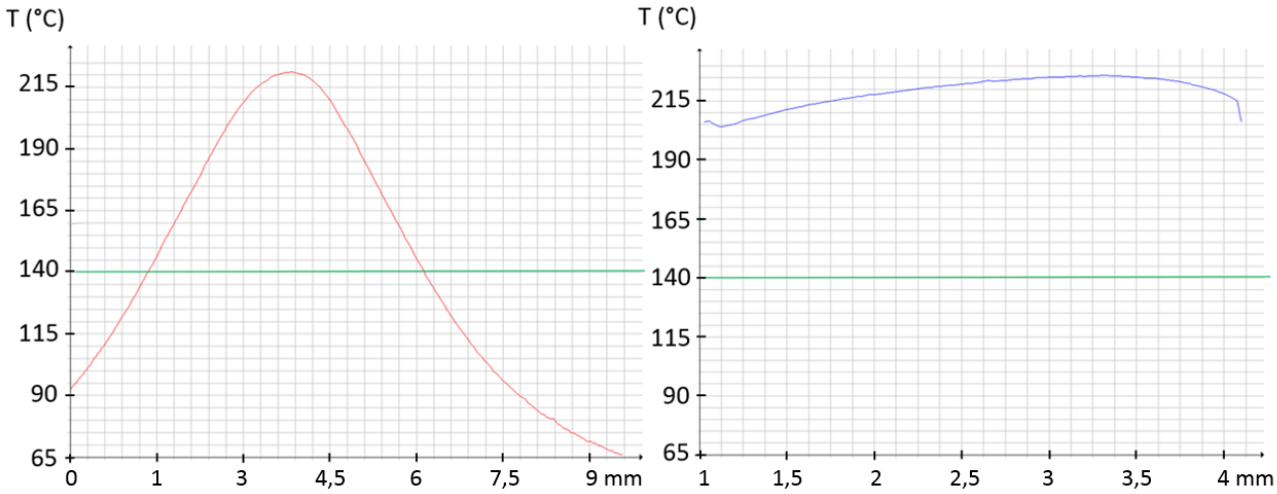


Figure 62 Profiles IR de la ZAT - a) Axe Y (longueur) - b) Axe Z (épaisseur)

Les dimensions de la ZAT sont déterminées en utilisant le profil sur les deux directions pour la température au-dessus de 160 °C. Dans la figure 62, les deux profils définissent la taille de la ZAT : 5 mm de longueur (a) et 4 mm d'épaisseur d'échantillon (b). L'épaisseur entière est thermiquement affectée, ce qui correspond avec l'observation visuelle : la ZAT apparaît sur les deux surfaces de l'échantillon, où les zones affectées ont l'air plus brillantes et plus lisses que le reste de l'échantillon. La même observation est constatée sur la surface supérieure de l'échantillon, comme vu dans la figure 63.

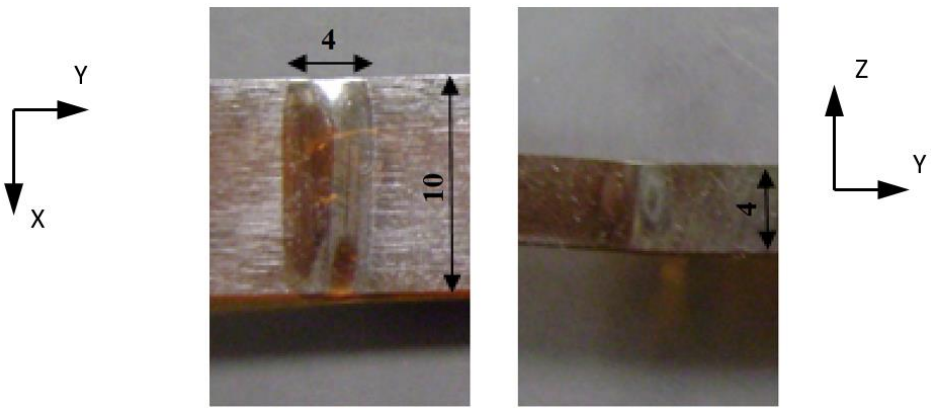


Figure 63 Echantillon d'interaction Laser - matière. À gauche : vue de dessus. À droite : vue latérale. Dimensions en mm

L'échantillon irradié peut fléchir du fait de la perte de tenue mécanique lors du passage de la transition vitreuse, Figure 63. Lors de ces essais d'interaction laser-matière, l'intérêt est porté sur les effets thermiques provoqués par les différents niveaux énergétiques d'irradiation laser. Pour le soudage laser, les problèmes de fléchissement sont résolus en employant des cales en PTFE qui servent à placer correctement les échantillons par rapport au faisceau laser et les maintenir en position lors du soudage. Nous avons pu voir précédemment que les mesures de températures absolues sont dépendantes de la scène thermique, du modèle radiométrique utilisé et des propriétés thermo-optiques du matériau. L'incertitude sur la valeur du coefficient d'émissivité impose une réflexion sur son influence et sur les valeurs de températures obtenues.

3.3.3 Analyse de l'influence de la variabilité des coefficients d'emissivité du PEKK 6002 sur les mesures thermographiques

L'objectif de ce sous-chapitre est de déterminer quel est l'influence de la non-connaissance de la valeur d'émissivité sur nos résultats. Cette incertitude sur la valeur d'émissivité liée au coefficient de variation *Cv* permet de voir l'influence.

L'émissivité des échantillons a une incidence sur la température calculée à partir des mesures de la thermographie infrarouge lors d'un essai d'interaction laser-matière. Pour estimer l'impact de l'incertitude de la mesure de température due à l'émissivité, un test de variabilité a été entrepris.

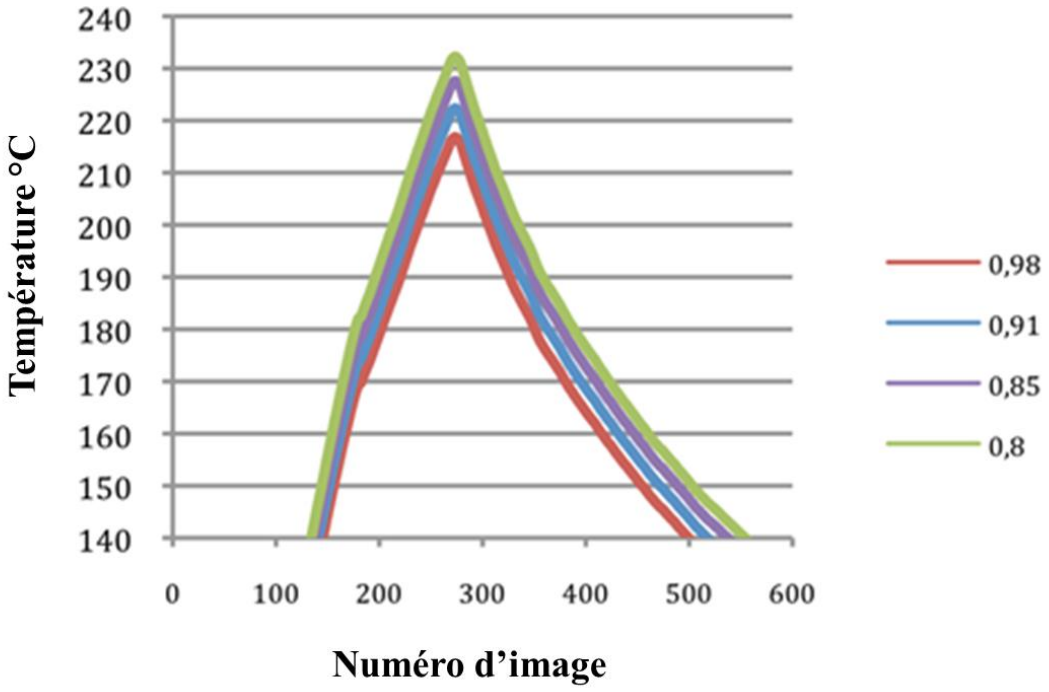


Figure 64 Impact de la variabilité de l'émissivité sur la température maximale enregistrée

À partir de nos recherches bibliographiques, l'émissivité a été établie pour valeur de référence, à 0,91 pour le PEKK semi-transparent et 0,96 pour l'opaque. Ces valeurs sont en consonance avec des études antérieures [14], [22], [25], [26], [30], [107], [113]–[115], [117], [118]. Qui considèrent que le coefficient d'émissivité pour des polymères thermoplastiques varie de 0,8 à 0,98. Il est alors décidé de faire une étude de sensibilité sur l'émissivité en le faisant varier sur la plage de 0,8 à 0,98. Nous regardons alors l'influence de l'émissivité sur la température maximale et la comparons aux valeurs de référence. À partir du test de variabilité atteint, le facteur d'émissivité varie de 0,8 à 0,98. La variation de la température maximale résultante est tracée sur la figure 64.

Emissivité ε	0,80	0,85	0,91	0,96	0,98
Température max (°C)	232,25	227,55	222,35	218,34	216,81
ΔT (°C)	+9,9	+5,2	-	-4,01	-5,54
ΔT (%)	4,26 %	2,28 %	-	-1,84 %	-2,55 %

Tableau 5 Analyse de variabilité des coefficients d'émissivité du PEKK

Les résultats sont présentés dans le tableau 5, où ε = 0,91 est choisi comme référence : les changements dans la température maximale se situent dans une plage de - 5,5 °C à 9,9 °C. L'écart-type σ et la moyenne μ de cet ensemble de données sont respectivement de 6,44 °C et de 223,46 °C. Le coefficient de variation *Cv*, peut être calculé à partir de l'équation 22, où *n* est la population, *σ* est l'écart-type et *μ* est la moyenne. A partir des données du tableau 5, *Cv* est déterminé à ΔT = 3 %.

$$Cv = \left(1 + \frac{1}{4n}\right) \times \frac{\sigma}{\mu}$$

Équation 22 Coefficient de variation d'émissivité

A partir des résultats de variabilité des coefficients d'émissivité, l'impact maximal sur la température enregistrée par thermographie que l'on peut retrouver dans le cas le plus défavorable est quantifié à la hauteur de + 10 °C, ce qui correspond à une évolution de 4,5 %. En s'appuyant sur une valeur relative de dispersion, rapportée à la moyenne, l'évolution correspond à 3 % (valeur de *Cv*). Nous pouvons donc conclure que le choix de sélectionner ε_{SC} = 0,91 et $\varepsilon_{amorphe}$ = 0,96 n'aura que peu d'impact sur les résultats et l'interprétation.

Les essais d'interaction laser-matière permettent d'explorer plusieurs densités énergétiques configurées par différents puissance laser et temps d'irradiation laser. Nous restons conscients que le fait d'irradier une seule éprouvette constitue un problème thermique différent à celui du soudage laser par transmission d'un couple de éprouvettes à différentes propriétés rhéologiques, thermiques et optiques. Par conséquent, les densités surfaciques d'énergie qui mènent à la fusion d'une éprouvette ne sont pas directement applicables au soudage du PEKK 6002 amorphe avec du PEKK 6002 semi-cristallin. Néanmoins, ces essais sont très intéressants pour établir un cadre général de travail, avec de niveaux énergétiques produisent un échauffement suffisamment long pour rendre possible l'interdiffusion et qui n'entrainent pas la dégradation thermique du polymère. En effet, ces essais ont permis d'optimiser la recherche des points d'opération menant au soudage laser par transmission d'assemblages PEKK 6002 à forte épaisseur, 2 mm.

3.4 Essais de soudage laser par transmission

3.4.1 Protocole expérimental

Après les essais d'interaction faisceau laser - matière, des mesures IR ont été effectuées lors du soudage d'un couple d'échantillons d'épaisseur 2 mm. Le PEKK amorphe est l'élément supérieur, le PEKK semi-cristallin l'élément inférieur. La disposition de l'assemblage et le projection du trait laser est montrée dans la figure 65. Comme pour l'interaction laser-matière, le faisceau laser atteint les matériaux avec la partie centrale de la nappe projetée, les éléments à assembler et le trait laser ne se déplacent pas lors du soudage, nous travaillons en configuration statique.

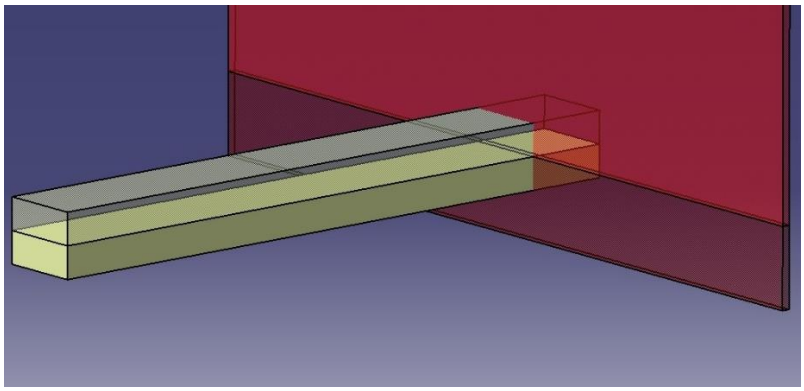


Figure 65 Disposition des éléments transparent (PEKK 6002 amorphe) et opaque (PEKK 6002 Semi-cristallin) pour le soudage laser par transmission

En retour d'expérience des essais d'interaction laser-matière, et grâce à des essais d'exploration de soudage laser, nous avons parvenu à repérer 6 points d'opérations produisant une adhésion caractérisable par clivage en coin. Trois niveaux d'énergie laser sont étudiés à différentes densités surfaciques W_S : 22 J.mm^{-2}, 24 J.mm^{-2} et 28 J.mm^{-2}. Chaque niveau énergétique est développé pour 2 points d'opération, l'un à 16 s et l'autre à 8 s pour compléter six points d'opération au total. L'ensemble de paramètres expérimentaux testés est affiché dans le tableau 6.

Les assemblages sont réalisés à partir de substrats PEKK amorphe et PEKK semi-cristallin obtenus par compression. Deux géométries d'éprouvettes sont mises en place. La première géométrie est composée de deux substrats de 80 mm x 10 mm x 2 mm sur lequel trois points de soudure sont pratiqués. Ce format est dit martyr puisqu'il permet de réaliser les premiers tests mécaniques qui serviront à valider les paramètres de chaque point d'opération.

	I (A)	P (W)	t (s)	E (J)	Surface (mm^2)	Ws ($J \cdot mm^{-2}$)
P01	33	17,5	16	280	10	28
P02	30	15	16	240	10	24
P03	27	13,75	16	220	10	22
P04	54	35	8	280	10	28
P05	48	30	8	240	10	24
P06	44	27,5	8	220	10	22

Tableau 6 Récapitulatif des paramètres expérimentaux des six points d'opération laser

Le deuxième format d'éprouvette est utilisé pour les assemblages caractérisés par clivage en coin. Leurs dimensions sont 150 mm x 10 mm x 2 mm. Quatre bandes de soudure sont réalisées le long de l'éprouvette, tout en gardant un espace de 20 mm entre les lignes de soudure. D'un côté de l'éprouvette, une distance libre de 50 mm est prévue comme bras de levier pour le clivage en coin. De la même manière, une distance entre 30 et 35 mm est respectée de l'autre côté de l'éprouvette afin de brider les substrats au montage expérimental. Une représentation schématique de la disposition des soudures par rapport à l'éprouvette est montrée dans la figure 66.

Au minimum trois assemblages sont réalisés pour chaque point d'opération : Un assemblage martyr contenant trois zones soudées, plus deux assemblages longs à quatre zones de soudure. Dans le cas le plus défavorable, ceci équivaut à onze soudures par point d'opération afin d'obtenir une représentativité statistique de l'ensemble de jeux de paramètres.

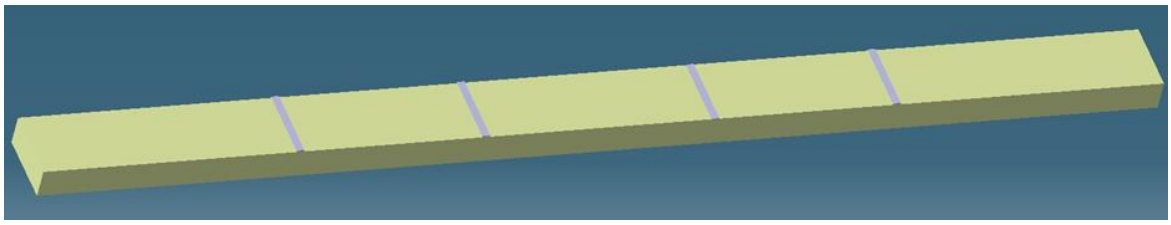


Figure 66 Représentation schématique du positionnement des soudures

3.4.2 Influence de l'irradiation laser sur le comportement thermique

La calorimétrie différentielle est mise en œuvre pour déterminer si l'irradiation laser est responsable d'une dégradation majeure des chaînes polymères. Pour exclure cette hypothèse, des essais d'interaction laser-matière sont réalisés avec le même dispositif et les mêmes conditions environnementales que le soudage laser.

Le substrat semi-cristallin plus absorbant au rayonnement laser est irradié avec les paramètres laser des points d'opération PO2 et PO4 soit 240 J. En fait, ce niveau d'énergie est atteint avec deux jeux de paramètres :

$$B)\ 15\ W \times 16s = 240\ J$$

$$D)\ 30\ W \times 8s = 240\ J$$

Dans la figure 67, ces deux cas (B et D) sont comparés avec un échantillon non irradié (A) et une éprouvette irradiée à 15 W pendant 16 s et séchée à 120 °C pendant 60 minutes (C).

Il nous intéresse de connaître l'effet du changement structural induit par l'échauffement laser et le refroidissement postérieur sur le comportement thermique du polymère. C'est-à-dire, nous souhaitons comparer les « histoires thermiques » de chaque

échantillon, c'est pourquoi l'essai DSC compte une seule montée en température jusqu'à la fusion.

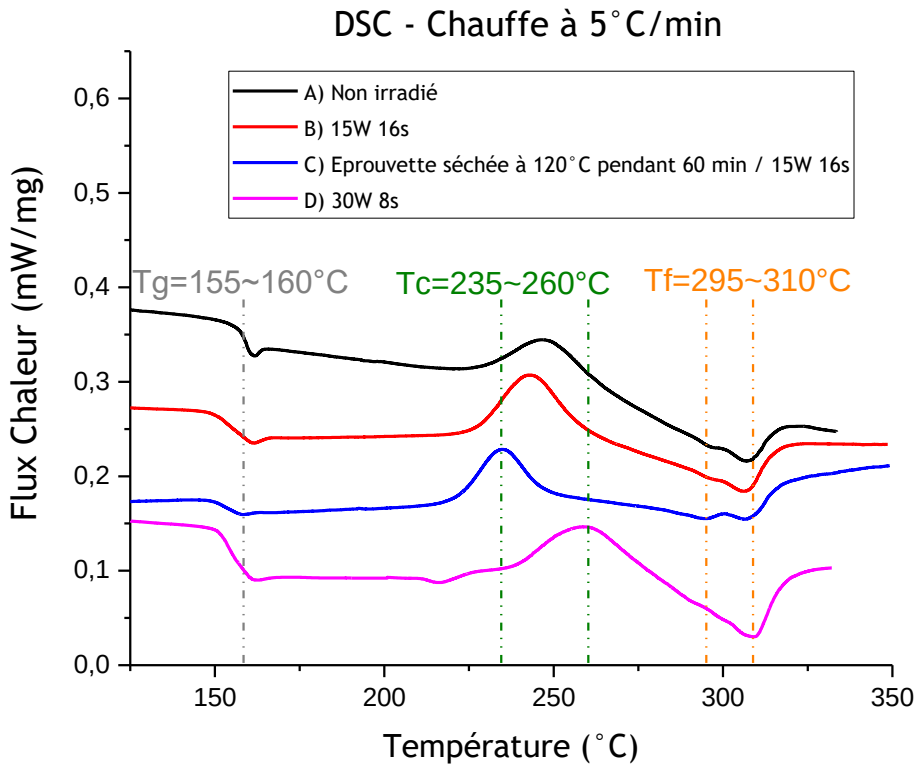


Figure 67 Thermogramme DSC - Comparaison avant et après irradiation laser

Les points suivants sont déduits du graphique précédent :

- Les températures de transition vitreuse et fusion ne subissent pas de modification importante lors de l'irradiation laser.
- Des changements substantiels des températures de cristallisation « à froid » et de la forme des pics de cristallisation et fusion sont observés.
- Les courbes présentent toutes un pic de cristallisation à froid.
- Pour l'éprouvette séchée, la cristallisation arrive de façon prématurée, et le pic de cristallisation est plus étroit. Une hypothèse est que la phase semi-cristalline est composée de formes cristallines moins énergétiques que celles des échantillons non séchés.

- Les points énergétiques équivalents à 240 J ne sont pas équivalents du point de vue structural : les courbes B et D ne se superposent pas.

Les courbes montrent toutes un pic de cristallisation à froid. La vitesse de cristallisation du PEKK 6002 est très lente comparée à celle du PEEK [58], [82]–[84], [96], [119]. La figure 21 montre qu'à 10 °C.min^{-1}, l'organisation des macromolécules ne peut avoir lieu. Il est donc déduit que la vitesse de refroidissement après l'irradiation laser est supérieure ou égale à 10 °C.min^{-1}. Cette vitesse de refroidissement a été mesurée par thermographie infrarouge et peut atteindre 200 °C.min^{-1}. La conséquence principale est l'absence de cristallisation pendant le refroidissement après irradiation laser.

En effet, les échantillons irradiés présentent un état amorphe sur toute leur épaisseur après irradiation laser, ce fait est translatable aux éprouvettes soudées utilisant les mêmes points d'opération en terme de densité énergétique, et par conséquent, les soudures du PEKK 6002 auront un comportement mécanique et thermique caractéristique de l'état amorphe et non des états amorphe et semi cristallin originaux des substrats supérieur et inférieur respectivement. Ceci s'explique par la fusion complète des deux substrats lors de l'irradiation laser et un refroidissement rapide après irradiation laser.

Finalement, ces résultats montrent que l'allure des courbes avant/après irradiation est similaire, ce qui indique que l'irradiation n'induit pas de dégradation importante du matériau. En effet, il est connu que la dégradation thermo-oxydative des PAEK peut avoir lieu à haute température, une réticulation secondaire a été repérée à haute température [79], [120]. Les PAEK peuvent subir des modifications microstructurales sous l'effet du laser [121], elles entrainent des changements significatifs sur le thermogramme DSC, tels qu'une augmentation de la température de transition vitreuse, et une diminution de la température de fusion [122]. Dans notre cas, il est très probable que les températures susceptibles à dégradation ne sont pas maintenues assez longtemps durant la procédure de soudage.

3.4.3 Résultats et interprétations

L'évolution de la température maximale de l'assemblage a été enregistrée pendant le soudage, toujours avec le capteur de la caméra perpendiculaire à la direction du faisceau laser. Un exemple d'un essai de soudage laser à densité surfacique d'énergie W_S = 28 J.mm^{-2} correspondant au point d'opération 1 est affiché dans la figure 68. Le thermogramme représente la température maximale rencontrée dans la fenêtre d'opération en fonction du temps. Trois barres noires verticales représentent les instants auxquels les images situées à coté ont été capturées : elles permettent de mieux comprendre la répartition qualitative des champs thermiques.

Comme pour les essais d'interaction laser-matière, seules les températures au-dessus de 140 °C sont prises en compte à cause du temps d'intégration appliqué. Cette limite est représentée par une barre verte horizontale. Tout d'abord, ce thermogramme confirme que le temps d'irradiation laser est bien de 16 s comme prévu. Nous observons une montée en température à taux moyen de 715 °C.min^{-1} entre 140 °C et le maximum affiché. La température augmente jusqu'à 295$^{+/-7}$ °C pour une irradiation à 28 J.mm^{-2}. Cette température est 130 °C au-dessus de la transition vitreuse et elle se retrouve autour du premier maximum de fusion de la phase cristalline. Nous pouvons constater 2 points particuliers : i) la ZAT de l'éprouvette inférieure est symétrique dans les deux directions : longueur et largeur, et elle s'étend dans le substrat supérieur ; ii) une inflexion de la courbe de montée en température est détectée aux alentours des 270 °C à 280 °C.

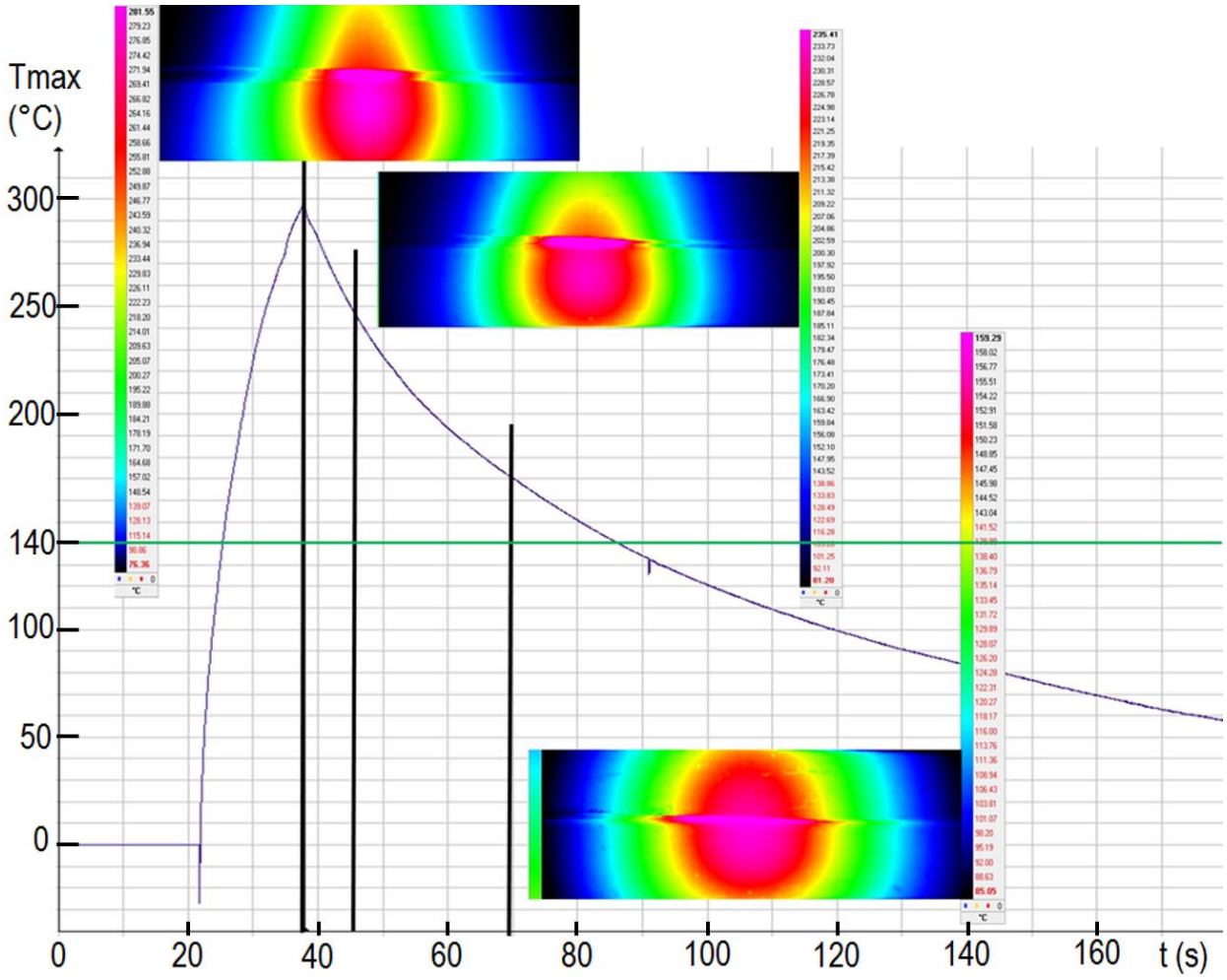


Figure 68 Thermogramme infrarouge d'un essai de soudage

Dès que l'irradiation laser s'éteint, la température décroît progressivement à un taux moyen d'environ 300 °C.min^{-1} lors des premiers 10 secondes, puis, 37 secondes plus tard, la température de transition vitreuse est atteinte. Le taux de refroidissement moyenné sur toute la gamme de températures 295 °C à 140 °C est autour de 200 °C.min^{-1}. A partir des résultats DSC, nous pouvons affirmer qu'aucune cristallisation n'a eu lieu à cause du taux de refroidissement aussi rapide.

Lors du refroidissement, la température se propage dans le substrat supérieur, de façon à tendre vers un équilibre thermique. La ZAT est de dimension similaire dans les 2 substrats autour de l'interface soudée. En tout, la température de l'interface reste au-dessus de la transition vitreuse pendant 60 secondes, sachant qu'au-delà de la Tg, la phase amorphe

a suffisamment de mobilité pour commencer l'interdiffusion des bouts de chaîne. Par contre, la température maximale reste au-dessus de la température de début de fusion du polymère pendant 6 secondes, pour un temps d'irradiation de 16 secondes. A partir de cette température de début de fusion, la phase cristalline interdiffuse aussi, et elle n'entraine plus d'effet d'ancrage sur la phase amorphe. A ce moment-là, les deux phases peuvent interdiffuser à travers l'interface.

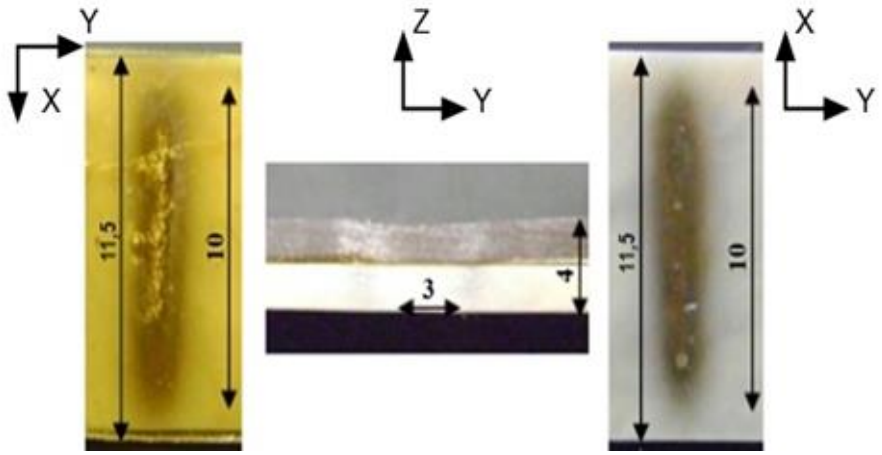


Figure 69 Assemblage soudé à 24 J.mm^{-2}. A gauche : vue de dessus, au centre : vue latérale, à droite : vue de dessous. Les dimensions sont exprimées en mm

Au vu des résultats de soudage laser, nous constatons que le temps pour lequel la température est supérieure à celle du début de fusion (6 s) est suffisant pour permettre aux extremités des chaînes d'interdiffuser et créer des enchevêtrements entre elles. En effet, l'assemblage ainsi obtenu (figure 69) montre une soudure à tenue mécanique interfaciale caractérisable mécaniquement. La caractérisation mécanique de cet assemblage ainsi que celles des soudures réalisées à d'autres points d'opération sont montrées dans le chapitre 4. Les dimensions des ZAT mesurées dans les assemblages (figure 69) sont cohérentes avec les dimensions relevées dans les enregistrements infrarouges.

Dans le cadre de tous nos points d'opérations et ce, pour toutes les bandes de soudure, les données suivantes ont été récoltées en vue d'une analyse de tenue mécanique de l'interface :

- Le temps d'irradiation effectif déterminé par thermographie infrarouge.

- L'intervalle de temps pendant lequel la température est au-dessus de la transition vitreuse.
- L'intervalle de temps pendant lequel la température est au-dessus de la fusion.
- L'épaisseur des substrats, différentiation des épaisseurs des substrats amorphes et semi-cristallins.
- Dimensions de la ZAT : largeurs et volumes déterminées sur le substrat supérieur.
- Dimensions de la soudure : largeurs et volumes déterminées sur le substrat inférieur.
- Présence et taille de bulles apparentes dans la soudure.
- La texture de la rugosité de l'interface est homogène dans un, deux ou aucun substrat après clivage.

Les intervalles de temps sont mesurés en secondes et les dimensions des largeurs et volumes en mm et mm^3 respectivement. Les assemblages soudés sont caractérisés mécaniquement par clivage en coin et ces résultats sont rapportés aux variables quantitatives présentées ci-dessus, ceci est réalisé dans l'optique de repérer de corrélations qui pourraient expliquer l'effet des six points d'opération laser sur les résultats en termes d'adhérence des soudures. Les trois dernières caractéristiques sont de variables qualitatives qui n'ont pas amené des conclusions très poussées. Ces paramètres et les résultats de la caractérisation sont regroupés par point d'opération dans des tableaux affichés en annexe 2.

Pour les points d'opération ayant un temps d'irradiation 16 secondes, la figure 70 montre les moyennes, écart-types et extrêmes des résultats du suivi par thermographie infrarouge et paramètres géométriques des joints soudés. De manière générale, nous observons des écart-types faibles par rapport aux moyennes des différentes populations, la seule exception du temps pendant lequel la température est au-dessus de la fusion.

PO 1 : 17,5W et 16s	temps irrad [s]	t(Tmax>Tg =160°C) [s]	t(Tmax>Tf =305°C) [s]	épaisseur Amorphe [mm]	épaisseur SC [mm]	largueur ZAT - A [mm]	largueur soud - SC [mm]	Volume ZAT - A [mm3]	Vol soud SC [mm3]	Vol contour A [mm3]	Vol contour SC [mm3]
Moyenne	16,33	55,61	9,83	1,76	1,75	6,64	3,52	91,39	48,33	116,37	61,54
Ecartype Pearson	0,48	3,11	4,20	0,11	0,05	0,43	0,28	5,06	3,05	6,45	3,88
Min	15,48	50,20	2,16	1,64	1,71	5,91	2,92	81,25	42,66	103,45	54,31
Max	17,44	62,40	18,32	1,96	1,86	7,39	4,13	101,08	55,79	128,70	71,04
PO 2 : 15W et 16s	**temps irrad [s]**	**t(Tmax>Tg =160°C) [s]**	**t(Tmax>Tf =305°C) [s]**	**épaisseur Amorphe [mm]**	**épaisseur SC [mm]**	**largueur ZAT - A [mm]**	**largueur soud - SC [mm]**	**Volume ZAT - A [mm3]**	**Vol soud SC [mm3]**	**Vol contour A [mm3]**	**Vol contour SC [mm3]**
Moyenne	16,33	48,00	2,42	1,74	1,73	6,84	2,94	93,44	39,96	118,97	50,88
Ecartype Pearson	0,39	3,07	1,20	0,07	0,02	0,31	0,21	5,04	2,78	6,41	3,54
Min	15,84	41,44	0,00	1,67	1,71	6,14	2,65	86,96	36,42	110,72	46,38
Max	17,20	52,28	4,44	1,86	1,75	7,19	3,21	100,52	44,12	127,98	56,18
PO 3 : 13,75W et 16s	**temps irrad [s]**	**t(Tmax>Tg =160°C) [s]**	**t(Tmax>Tf =305°C) [s]**	**épaisseur Amorphe [mm]**	**épaisseur SC [mm]**	**largueur ZAT - A**	**largueur soud - SC**	**Volume ZAT-A [mm3]**	**Vol soud SC [mm3]**	**Vol contour A [mm3]**	**Vol contour SC [mm3]**
Moyenne	16,54	43,21	0,71	1,67	1,69	6,31	2,53	82,57	33,63	105,13	42,82
Ecartype Pearson	0,73	3,32	1,39	0,07	0,03	0,26	0,26	4,15	3,65	5,28	4,64
Min	15,72	39,96	0,00	1,62	1,68	5,89	2,13	77,25	28,10	98,36	35,78
Max	17,88	49,84	4,56	1,87	1,78	6,87	2,92	90,47	38,76	115,19	49,35

Figure 70 Résultats du suivi infrarouge et paramètres géométriques des soudures PO 1, PO 2 et PO 3

Conclusions

La distribution de la température à l'intérieur des éprouvettes a été mesurée lors des essais de soudage laser par transmission, positionnant l'objectif de la caméra IR perpendiculaire à cette interface. Grâce à ce dispositif expérimental, il est possible de mesurer la température à l'interface des assemblages soudés à la différence des déterminations indirectes de la température interfaciale à partir des températures surfaciques, comme réalisé pour la supervision du soudage de films et substrats fins que l'on retrouve dans la littérature. Enfin, l'emplacement et la taille de la zone affectée thermiquement ont été déterminés. De plus, l'utilisation de l'étude de variabilité sur le coefficient d'émissivité a permis de mettre en évidence que cette incertitude de la valeur n'a que peu d'influence dans notre étude, du fait de forts gradients de températures.

La démarche mise en œuvre a permis, grâce à une étude d'interaction laser-matière, de mettre en évidence la plage de validité du procédé de soudage laser appliqué au PEKK 6002. 6 points d'opérations ont été définis, et les essais de soudage laser ont été réalisés en vue d'une caractérisation mécanique.

Le monitoring du procédé par thermographie et son post-traitement permet le calcul du temps d'irradiation réel, le calcul des temps au-dessus des températures caractéristiques (T_g et T_f) ainsi que les taux de montée et descente en températures. Ces informations permettent d'obtenir des premières indications sur l'état des polymères et leur capacité à fondre et à interdiffuser dans le but d'obtenir un assemblage à propriétés mécaniques élevées.

Pour les différents paramètres laser des points d'opération du soudage, les thermogrammes DSC montrent les mêmes plages de températures de fusion et transition vitreuse. Nous avons donc écarté la possibilité d'une dégradation majeure des macromolécules par l'effet de l'irradiation laser. Néanmoins, des modifications dans les pics de cristallisation à froid sont observées du fait de l'histoire thermique du matériau.

Nous restons conscients du fait que la température au centre de l'interface est légèrement supérieure à celle mesurée par la tranche, ceci s'explique par la différente propagation des ondes thermiques à l'intérieur du matériau et dans l'air. Néanmoins les décalages qui peuvent exister entre les températures à l'intérieur des substrats et celles mesurées par thermographie infrarouge sont faibles du fait que la quantité d'énergie envoyée par le faisceau laser sur tous les points est la même, indépendamment de la position du point irradié.

A la différence du Polyétheréthercétone PEEK 450G, le grade 6002 du Polyéthercétonecétone PEKK se caractérise par une lente cinétique de cristallisation ; cette propriété le rend très adapté au soudage laser par transmission puisque la soudure ne cristallise pendant l'irradiation ni le refroidissement. Par conséquent, l'élément supérieur reste amorphe et transparent lors du soudage permettant une même quantité d'énergie rayonnante d'atteindre l'interface. Par rapport aux interfaces polymères semi-cristallines qui peuvent atteindre de valeurs d'adhérence supérieurs, la soudure amorphe ainsi obtenue est plus élastique et moins fragile.

Ce travail est une étape vers une compréhension plus étendue des phénomènes associés au soudage laser et sa supervision par thermographie infrarouge, ainsi que la fiabilisation du procédé de soudage laser par transmission des polymères semi-cristallins.

Chapitre 4 - Propriétés mécaniques des soudures PEKK 6002 – PEKK 6002

4.1 Caractérisation mécanique des assemblages polymères

La réalisation des essais mécaniques caractérisant les assemblages soudés est indispensable puisque ces tests quantifient l'adhérence de l'interphase lors des différentes combinaisons des paramètres expérimentaux employées lors du soudage laser, c'est-à-dire, les six points d'opération laser testés dans le chapitre 3. L'objectif est d'établir un lien entre l'énergie de séparation interfaciale et l'interdiffusion des chaînes polymères.

4.1.1 Introduction aux tests d'adhérence des polymères

Aujourd'hui, plusieurs types de tests mécaniques sont utilisés pour déterminer l'adhérence des interfaces polymères. Parmi ces essais de caractérisation, nous trouvons le test *Lap-joint* ou test de cisaillement simple recouvrement. Ce test permet l'obtention du module de cisaillement **LSS** employé pour quantifier l'adhérence des interfaces soudées polymères en configuration continue [95], [123]. Les tests de flexion multimode **MMF** ou à sollicitation mixte sont très utilisés : à partir de l'essai en flexion trois points **ENF** qui caractérise la rigidité interlaminaire de l'interface sollicitée [91], [124], une variation de cette configuration géométrique est très répandue : le **SLB** qui produit une sollicitation mixte en mode I-II [124]–[126], figure 71.

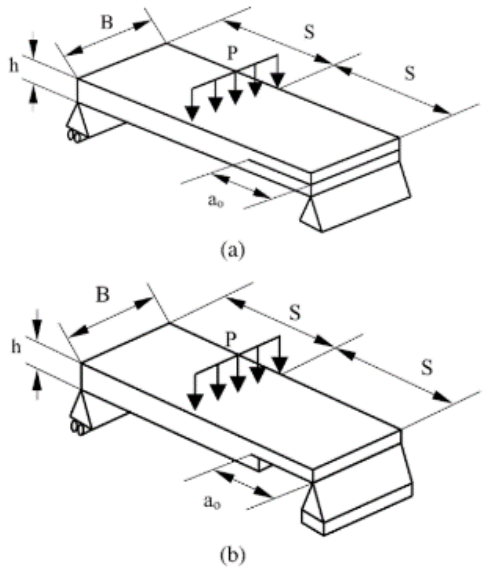


Figure 71 (a) test End Notch Flexure ; (b) test Single Leg Bending [124]

La configuration **DCB** et la variante **T-DCB** sont souvent employées. Elles présentent souvent des problèmes liés à la plastification des substrats (déformation plastique) qui rendent difficile la compréhension des résultats dû à la combinaison de plusieurs phénomènes autres que la décohésion de l'interface [127]–[129], figure 72-(I). La caractérisation par **pelage** consiste à séparer l'interface par l'application d'une ou plusieurs charges dans les sens de la longueur des bras de levier de l'un des substrats. Dans les trois configurations de pelage, figure 72-(II), un état de contraintes complexe est généré au niveau de l'interface [130], [131]. Nous nous sommes intéressés au **clivage en coin dynamique** car il majore la sollicitation en ouverture en mode-I de l'interface soudée, figure 72-(III). À partir des résultats de flexion élastique des substrats ou d'avancement de la fissure, le taux de restitution d'énergie par séparation interfaciale G_{1C}, correspondant au module d'ouverture en mode-I, peut être calculé.

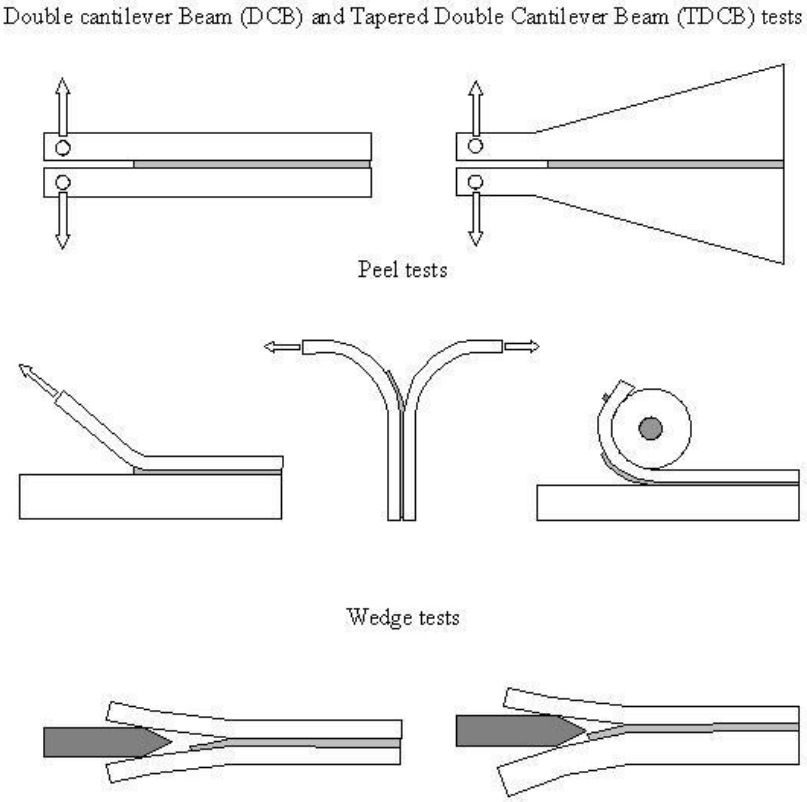


Figure 72 (I) Tests DCB et T-DCB ; (II) Tests de pelage ; (III) Tests de clivage en coin [132]

4.1.2 Test d'adhérence adapté aux joints polymères discontinus

A ce stade, il est important de remarquer que cette procédure expérimentale de clivage en coin quasi-statique est différente de celle employée pour caractériser le vieillissement des joints polymères, où le coin est simplement enfoncé jusqu'à une position fixe pour initier une fissure et suivre son évolution.

Le test de clivage en coin consiste à insérer un coin de manière à forcer l'ouverture en mode I d'un assemblage. Lors d'un test de clivage dynamique, le coin est inséré à vitesse constante dans l'interface assemblée, et par conséquent, les substrats fléchissent élastiquement. Cette flexion entraîne l'emmagasinement, dans les substrats, d'un potentiel d'énergie élastique qui sera soudainement restitué et qui produira l'initiation et la

propagation d'une fissure créée préalablement. En effet, une étape de pré-fissuration précède l'étape de propagation de fissure qui consiste à arrêter le coin juste après l'initiation de la fissure [133]–[139].

Le concept de clivage par séparation interfaciale repose sur le critère de Griffith [137], [138], [140], [141]. Ce critère explique la façon dont la fissure avance le long de l'interface par une succession de propagations et d'arrêts de fissure. Lorsque celle-ci ne se propage plus, le coin continue à être inséré dans l'interface, augmentant l'énergie élastique stockée dans les substrats U_E. Tant que l'énergie élastique U_E est inférieure à l'énergie U_S nécessaire pour la création de deux nouvelles surfaces de dimension A, les substrats continueront à fléchir, emmagasinant de l'énergie jusqu'à ce que le seuil $U_E > U_S$ soit atteint : la propagation de fissure se réamorce [141].

Etant donné que toute l'énergie nécessaire pour séparer l'interface soudée provient de l'énergie élastique emmagasinée dans les bras fléchis, l'adhérence de l'interface est obtenue à la fin d'un phénomène d'arrêt de fissure par l'expression du taux de restitution d'énergie. Cette formule relie G à la longueur de fissure a, au module d'élasticité E, au moment d'inertie I des substrats, à l'ouverture Δ, au niveau des points de contact avec le coin, et à la largeur de l'adhésif b, selon l'équation 23.

$$G = \frac{9\,EI\,\Delta^2}{4b\,a^4}$$

Équation 23 Equation du taux de restitution d'énergie G en fonction de la longueur de fissure a

Dans la littérature, la variable la plus utilisée pour suivre un essai de clivage en coin est la longueur de fissure [126], [127], [138], [140], [142]–[146]. Ceci est applicable aux interfaces continues. Cependant, le travail mené a lieu sur des soudures ponctuelles avec une longueur d'interface de l'ordre de 2mm, figure 73. La détermination précise d'une longueur de fissure sur une longueur totale aussi petite est une tâche techniquement compliquée.

Nous remarquons aussi que du fait que la longueur de fissure a est élevée à la puissance quatre selon l'équation 23, si l'incertitude de mesure sur a est grande, alors l'incertitude sur G sera d'autant plus importante. La solution à ces deux problèmes consiste à

exprimer l'énergie de séparation interfaciale en fonction d'autres paramètres tel que le rayon de courbure des bras fléchis R_0.

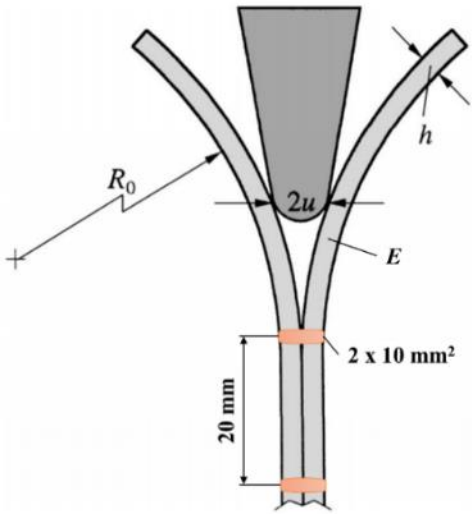


Figure 73 Séparation interfaciale en mode I par insertion d'un coin sur des joints ponctuelles

Avant de formuler la tenue mécanique des soudures ponctuelles en fonction des rayons de courbure R_0, analysons notre configuration expérimentale, figure 74. Deux substrats d'épaisseur 2 mm sont superposés et assemblés dans des interfaces très localisés : autour de 2 x 10 mm². Chaque soudure est réalisée à une distance de 20 mm de l'assemblage précédent. Cette configuration est souvent appelé soudage laser ponctuel en opposition au soudage laser en continu. L'espacement de 20 mm entre deux soudures consécutives permet de limiter l'influence de la sollicitation subie par la soudure n et les substrats sur la soudure n+1.

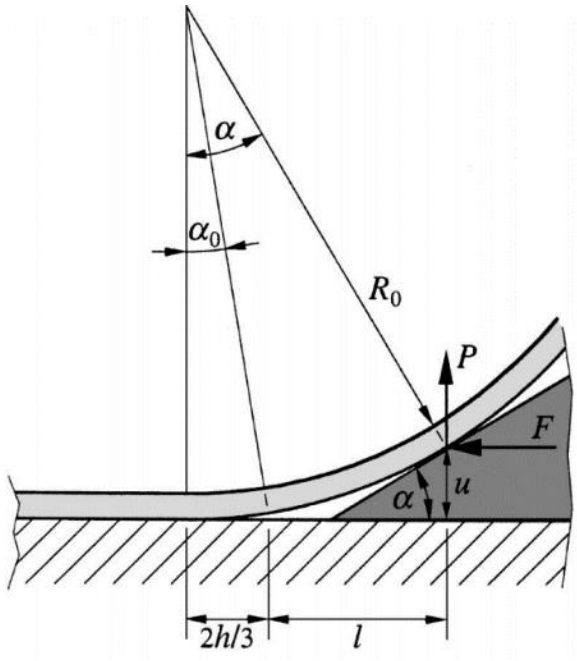


Figure 74 Paramètres géométriques de la propagation d'une fissure par clivage en coin [147]

Une fois décrites la disposition des soudures et ses implications sur la façon de caractériser les assemblages et exploiter les résultats, voyons maintenant comment développer une expression pour lier le taux de restitution d'énergie critique d'ouverture en mode I, G_{1C}, et le rayon de courbure des substrats, R_0. Williams a déterminé que « lorsqu'on mesure la longueur de fissure, on mesure effectivement le rayon de courbure des substrats au point de décohésion » [147], [148]. A partir des hypothèses de faibles déplacements et déformations de l'élasticité et résistance des matériaux, et vu que l'arc observé est petit et le rayon de courbure peut être considéré constant, nous pouvons calculer les paramètres géométriques qui rentrent en jeu lors de la progression d'une fissure par séparation interfaciale induite par clivage en coin, comme celle de la figure 74, [147]. Cette relation s'exprime mathématiquement selon l'équation 24.

$$\frac{1}{R_0} = \frac{12\,Pl}{Ebh^3} = \frac{2\alpha}{l} = \frac{3u}{l^2}$$

Équation 24 Relation entre le rayon de courbure R_0 et la longueur de fissure l [147]

Si nous utilisons de petits angles de flexion, ce qui correspond à notre configuration expérimentale pour laquelle la longueur de l'arc de flexion vaut 5 mm au maximum, la théorie

de la poutre simple est applicable, et par conséquent le taux de restitution d'énergie critique d' ouverture en mode I G_{1C} peut-être simplement exprimé à partir du rapport du module élastique du matériau *E*, de l'épaisseur des substrats *h* et du rayon de courbure R_0, équation 25, [147], [148].

$$G_{1C} = \frac{E \cdot h}{24} \cdot \frac{h^2}{R_0^2}$$

Équation 25 Module de fracture en ouverture en mode I, G_{1C}, en fonction du rayon de courbure R_0

Cette expression a été développée en se basant sur la théorie des poutres pour des soudures continues. Dans cette étude, le fait d'avoir une soudure ponctuelle modifie la configuration et de ce fait, les conditions aux limites. La théorie des poutres n'est donc plus applicable ou devrait être pondérée d'un facteur de correction, qui pourrait être obtenu, dans un premier temps par simulation numérique. Cependant, cette étude a pour but d'obtenir un ordre de grandeur de G_{1C}, en vue d'une comparaison avec des assemblages collés. La comparaison se fera en utilisant l'équation 25.

Cette expression n'est formulée que pour deux substrats symétriques. Or, la configuration d'étude porte sur deux substrats PEKK sous deux formes cristallines distinctes, qui possèdent des réponses élastiques différentes. Dès lors, la configuration d'étude devient du clivage en coin asymétrique. Par conséquent, les rayons de courbures R_0 (A) et R_0 (SC) sont variables d'un substrat à l'autre, figure 75. Il faut ajouter à cela des épaisseurs non uniformes d'un substrat à l'autre, conséquence de la difficulté de mise en œuvre de substrats totalement plans.

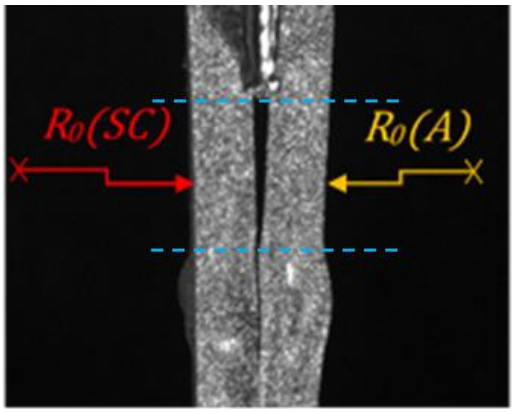


Figure 75 Courbure des substrats PEKK amorphe et PEKK semi-cristallin associée à la flexion par insertion du coin

Dans la littérature, nous trouvons des expressions pour le calcul du taux de restitution d'énergie des substrats asymétriques qui englobent tous les différences des substrats dans une même expression [140], [145], [148]. Néanmoins, la solution la plus simple considérée par Taylor et Williams s'exprime par : « La contribution de l'énergie de fracture totale de chaque bras (substrat) peut être calculée séparément, et puis sommée » [148]. Le taux de restitution d'énergie critique d'ouverture en mode I des substrats amorphe et semi-cristallin sont calculés indépendamment avec leurs spécificités, en termes de géométrie et de propriétés élastiques, afin de calculer le taux de restitution d'énergie total comme étant la somme des G_c de chacun des substrats, équation 26.

$$G_{1C} = G_{1C}(A) + G_{1C}(\mathrm{SC}) = \frac{E(A)\cdot h(A)}{24}\cdot\frac{[h(A)]^2}{[R_0(A)]^2} + \frac{E(SC)\cdot h(SC)}{24}\cdot\frac{[h(SC)]^2}{[R_0(SC)]^2}$$

Équation 26 Taux de restitution d'énergie élastique critique G_{1C} calculé comme la somme des contributions des substrats amorphe et semi-cristallins

La mesure du rayon de courbure est réalisée sur une longueur d'arc de flexion représentée en pointillé sur la figure 75. Nous pouvons considérer que cette longueur d'arc est faible vis-à-vis des rayons de courbures R_0(A) et R_0(SC), ce qui implique un rayon de courbure unique sur cette zone. Ainsi, ces deux rayons correspondent aux rayons de courbures des substrats au point de décohésion, en respect de la théorie développée par Williams.

À ce niveau, il est important de remarquer que le clivage à vitesse continue est adapté aux interfaces collées menant à des ruptures ductiles, et il est moins bien adapté aux matériaux fragiles et des joints ponctuels tels que les soudures de PEKK réalisées. C'est pourquoi nous avons mis à point une procédure spécifique à notre cas.

4.1.3 Configuration expérimentale du clivage en coin quasi-statique

La différence essentielle entre le clivage en coin dynamique et la procédure quasi-statique est la vitesse de pilotage du coin. Plusieurs normes internationales proposent de procédures de clivage en coin dynamique : ASTM D3433, ASTM D3762, ASTM 5041, les vitesses d'avancement du coin préconisées par ces normes sont de l'ordre de 1 $m.s^{-1}$ à 1 $m.min^{-1}$. Lors d'une étude expérimentale, Ezekoye, Ratta et Tramis utilisent des vitesses plus faibles afin de permettre de générer plusieurs séquences d'initiation/propagation/arrêt de fissure [137]–[139], [141], [149]. Le coin se déplace typiquement à des vitesses comprises entre 1 et 12 $mm.min^{-1}$; cette vitesse est adaptée en fonction des propriétés élastiques des matériaux et l'épaisseur des bras de levier.

La vitesse de propagation de la fissure dépend fortement de la vitesse d'avancement du coin. Dans notre cas, ces vitesses sont généralement trop rapides, produisant à terme une décohésion brutale et rapide, caractéristique d'un assemblage fragile tel que les soudures PEKK – PEKK clivées dans cette étude. Dans la littérature, peu de travaux considèrent l'influence de la vitesse de coin sur les résultats expérimentaux. Dillard a montré un faible impact de la vitesse du coin sur l'énergie de séparation interfaciale [138], pour les trois vitesses d'avancée du coin testées. Selon Weitzenböck, un test de clivage d'assemblage polymère dont le coin est inséré à des vitesses entre 2 et 3 $mm.min^{-1}$ peut être considéré comme un essai statique [146]. Taylor et Williams ont employé une vitesse de 0,1 $mm.min^{-1}$ [148]. La réalisation d'essais préliminaires, nous a permis d'adapter et de valider les vitesses pour le clivage en coin des soudures PEKK : elles doivent être comprises entre 0,1 $mm.min^{-1}$ et 1 $mm.min^{-1}$.

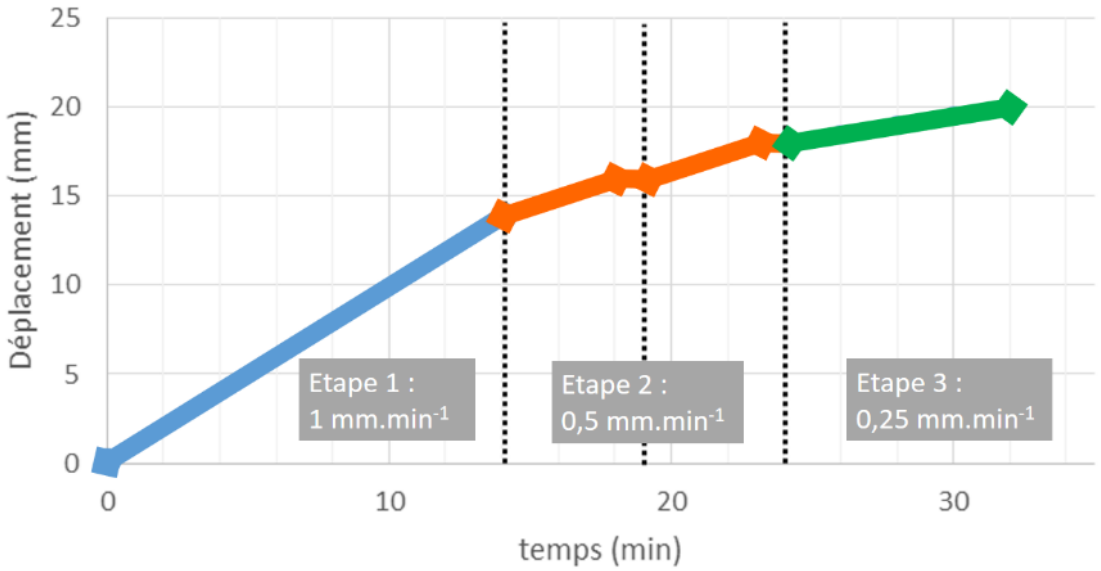


Figure 76 Déplacement du coin en fonction du temps – Clivage en coin quasi-statique

Pour cette raison, une nouvelle procédure de clivage en coin quasi-statique par étapes est développée. Le coin se déplace durant trois phases, à différentes vitesses ; la figure 76 est un schéma descriptif de l'avancement du coin en fonction du temps. La distance totale à parcourir est la distance de 20 mm entre deux soudures. La figure 77 est une photographie du montage expérimentale de clivage en coin. Il est à noter que le coin est guidé dans la fente supérieure du montage. Cela permet au coin d'être libre, dans un premier temps, puis, dans un deuxième temps, de limiter ses rotations lors de son déplacement vertical. Cela permet donc de transférer la charge induite par ce déplacement. Les éprouvettes sont placées dans la partie basse du montage, entre deux mors, ce qui traduit une liaison rigide, qui limite la rotation globale des assemblages.

Une fois les éprouvettes fixées verticalement et le coin positionné dans le plan de l'interface, et orienté de manière à s'insérer dans celle-ci, la première étape démarre par un déplacement vertical du coin, à une vitesse de 1 $mm.min^{-1}$, jusqu'à une distance de 14 mm du joint soudé. Ensuite, le déplacement du coin est interrompu pendant 1 minute. Lors de la seconde étape, le coin se déplace de 2 mm à une vitesse de 0,5 $mm.min^{-1}$. Un maintien en position est alors effectué pendant 1 min. Cette étape est répétée deux fois pour que la

progression totale du coin soit de 18 mm : le coin est alors positionné à une distance de 2 mm de la soudure à cliver. Le coin se déplace alors à 0,25 mm.min^{-1} jusqu'à rupture de la soudure.

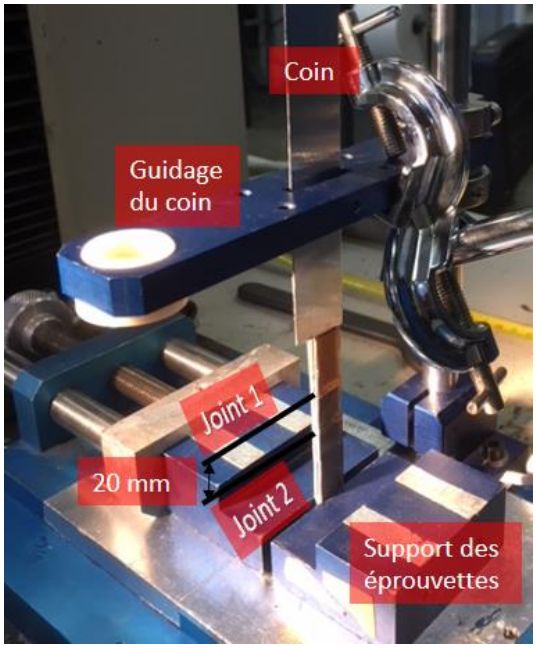


Figure 77 montage de support des éprouvettes et guidage du coin

Le coin doit être suffisamment long pour traverser les éprouvettes et cliver les trois soudures de l'assemblage. Le coin choisi est un coin rectangulaire, de longueur 130 mm et de largeur 30 mm. L'extrémité d'attaque du coin est biseautée, symétriquement, à 60°. Son épaisseur doit être choisie en fonction de la rigidité des matériaux. Dans notre cas, une épaisseur de 0,7 mm est suffisante pour générer un écartement menant à la rupture. Le matériau choisi normalement est l'acier [153], [156], [158] ; cependant dans notre cas le coin est plus long que dans les normes et afin de réduire les effets inertiels lors des transitions avancement-arrêt du coin, le matériau choisi est du titane qui a un rapport rigidité/densité plus important que celui de l'acier. Le coin est enrobé d'une couche d'aluminium avec un recouvrement en Polytétrafluoroéthylène afin de réduire le frottement entre le coin et les surfaces des substrats.

Dans cette procédure, le fait d'arrêter le coin entre étapes répond à l'intention de générer un état de fluage des bras par flexion. L'objectif est de relaxer au mieux les contraintes avant d'initier une nouvelle étape de progression de coin.

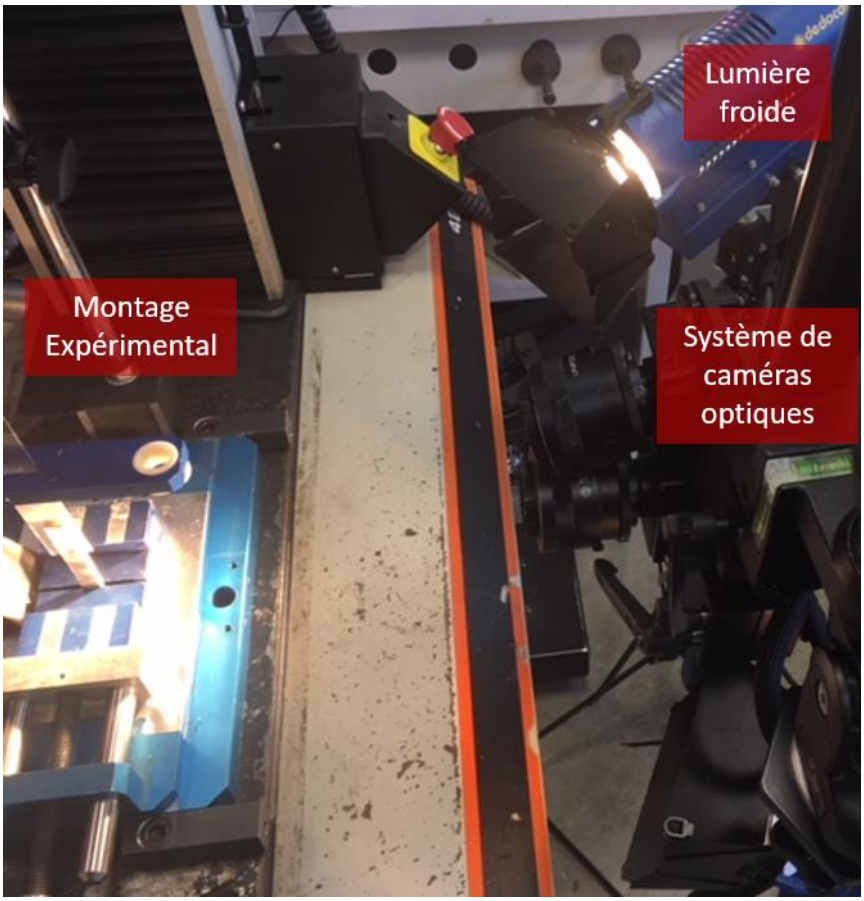


Figure 78 Systèmes d'enregistrement optique et éclairage du clivage en coin des joints soudés. Vue de la scène

Un banc d'essais de traction-compression Instron 33R4204 équipé d'une cellule de charge de 500 N pilote l'avancement du coin. Ce banc d'essai est complété de deux caméras vidéo Aramis 2M qui permettent l'enregistrement de l'évolution des courbures des substrats amorphe et semi-cristallin. L'axe d'une des caméras est orienté de façon perpendiculaire à la tranche de l'assemblage afin d'avoir une mesure 2D. La deuxième caméra est placée de façon à voir la même zone d'étude, ce qui permet de vérifier si des déplacements hors plans ont lieu. Un système d'éclairage à lumière froide illumine afin d'avoir un éclairage constant. Des images de ces montages expérimentaux sont affichées dans la figure 78 et la figure 79. Un code Matlab© a été développé pour déterminer les contours des substrats déformés dans l'instant précédent l'initiation de la rupture. Grâce aux contours obtenus, les rayons de courbure de chaque éprouvette et le taux de restitution d'énergie de séparation interfaciale G_{1C} associé à chaque rayon sont calculés. Le G_{1C} total est ensuite calculé comme étant la sommation des G_{1C} de chaque substrat.

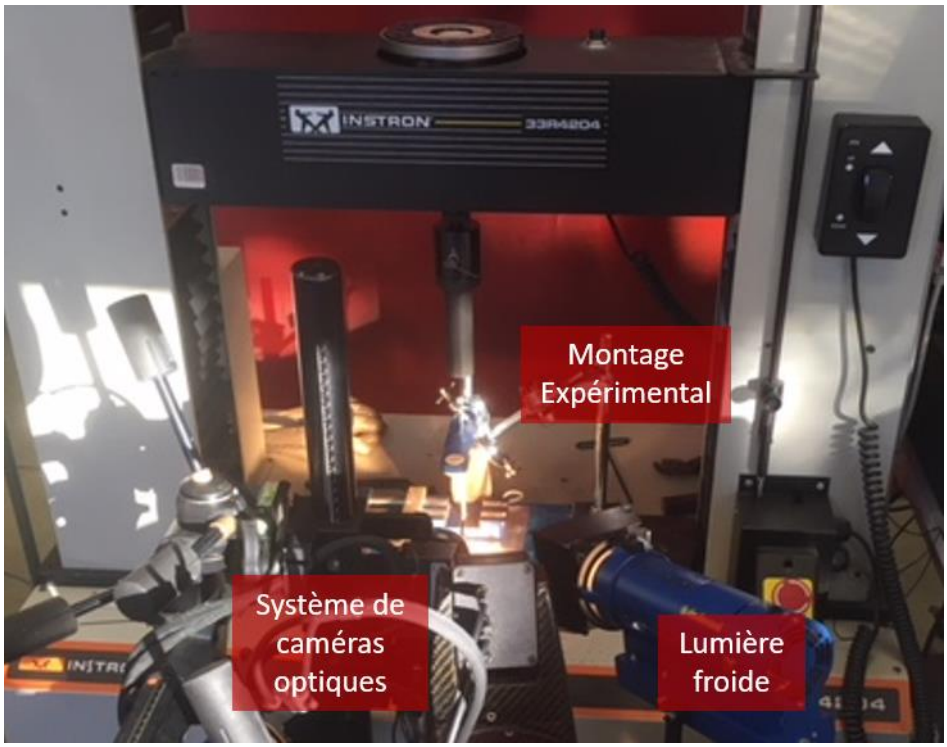


Figure 79 Systèmes d'enregistrement optique et éclairage du clivage en coin des joints soudés. Vue postérieure

4.2 Exploitation des résultats de la caractérisation mécanique des assemblages polymères

Dans le chapitre 3, les conditions et paramètres expérimentaux du soudage laser ont été commentés afin de décrire les six points d'opération explorés. Ces points d'opération sont déterminés par la puissance laser employé et le temps d'irradiation. Ils sont divisés en trois niveaux d'énergie 280 J, 240 J et 220 J. Deux durées d'irradiation de 16 s et 8 s permettent d'établir les six points d'opération laser.

L'intérêt de ce sous-chapitre est d'étudier l'influence de chaque point d'opération laser sur la tenue mécanique des assemblages et d'en évaluer leur qualité.

Dans la bibliographie, on trouve des études traitant la caractérisation mécanique des assemblages du soudage laser de polymères [5], [7], [14], [21]–[27], [30], [33], [60], [70], [107], [112], [123], [128], [150], [151]. Certains d'entre eux se concentrent sur les aspects expérimentaux concernant le procédé de soudage laser, notamment les paramètres d'opération laser et la configuration géométrique de l'assemblage (disposition des éprouvettes à assembler, utilisation de dispositifs et outillages aidant la mise en œuvre de la soudure), [7], [14], [22], [26], [70], [123], [128].

D'autres études analysent les propriétés d'adhérence des soudures polymères caractérisées par différentes techniques telles que le clivage, le cisaillement simple recouvrement (lap-joint), la flexion SLB, les essais DCB, etc. [58], [95], [123], [129], [130], [149], [152]–[154]. Les résultats de caractérisation mécanique des soudures laser polymères sont parfois couplés avec des observations sous microscope *à posteriori* dans une démarche d'amélioration de la compréhension du procédé ou des phénomènes physico-chimiques menant à l'interdiffusion, et rarement en couplant les deux.

En conclusion, on observe dans la littérature des travaux portant sur les différentes configurations géométriques de l'interface soudée, l'emploi de polymères distincts et

technologies laser différentes ainsi que les diverses techniques de caractérisation des assemblages. Face à cette multitude de résultats, deux bilans peuvent être établis. Premièrement, peu d'études relient les paramètres suivants :

1. Paramètres laser (Puissance laser, temps d'impulsion laser pour les essais statiques ou vitesse de déplacement du faisceau laser pour les essais dynamiques).

2. Paramètres du champ thermique généré dans l'interface soudée (distribution de température, temps d'interdiffusion potentiel).

3. Dimensions de la ZAT et de la soudure (volume et surface).

4. Tenue mécanique des assemblages.

Deuxièmement, la plupart des travaux analysés ne testent que deux ou trois points d'opération laser. Aucune tendance et loi de comportement, fonction des paramètres cités, n'ont pu être établies.

Notre campagne d'essais mécaniques a porté sur six points d'opération laser. Dans ce sous-chapitre, nous montrons l'intégralité des points d'opération traités afin de contribuer à la communauté scientifique dans l'interprétation et la compréhension des phénomènes influençant le soudage laser des polymères.

4.2.1 Quantification de la tenue mécanique assemblages PEKK soudés par laser

Pour exploiter les résultats, nous allons utiliser l'équation 26. Une caractérisation mécanique préalable a été réalisée afin d'obtenir les modules d'élasticité des substrats amorphes et semi-cristallins. Dans le cas de l'état amorphe, le module d'élasticité est de 3,2 GPa, alors que pour l'état semi-cristallin il est de 3,65 GPa, figure 80.

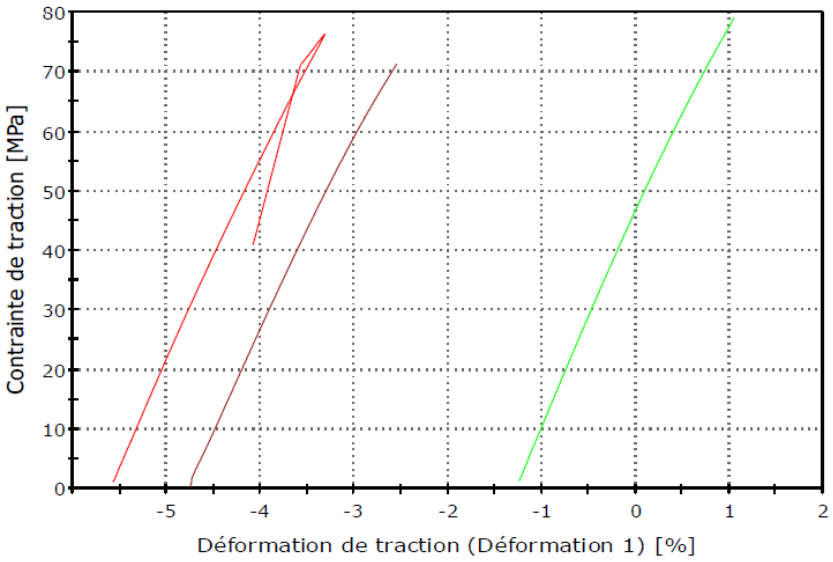


Figure 80 Essais de traction caractérisant le module de Young de l'état semi-cristallin

La caractérisation mécanique par clivage en coin quasi-statique des soudures PEKK produit une dispersion importante des résultats qui empêche une représentation simple des données et qui, par conséquent, complexifie l'interprétation des résultats. Par exemple, pour le premier point d'opération, PO1 (280 J, 17,5 W, 16 s), en ne tenant pas compte des deux points isolés en rouge sur la figure 81, la variabilité des résultats de tenue mécanique des assemblages s'étend sur deux décades, entre 1^E4 J.m^{-2} et 1^E6 J.m^{-2}. Cette forte variabilité se retrouve quel que soit le point d'opération.

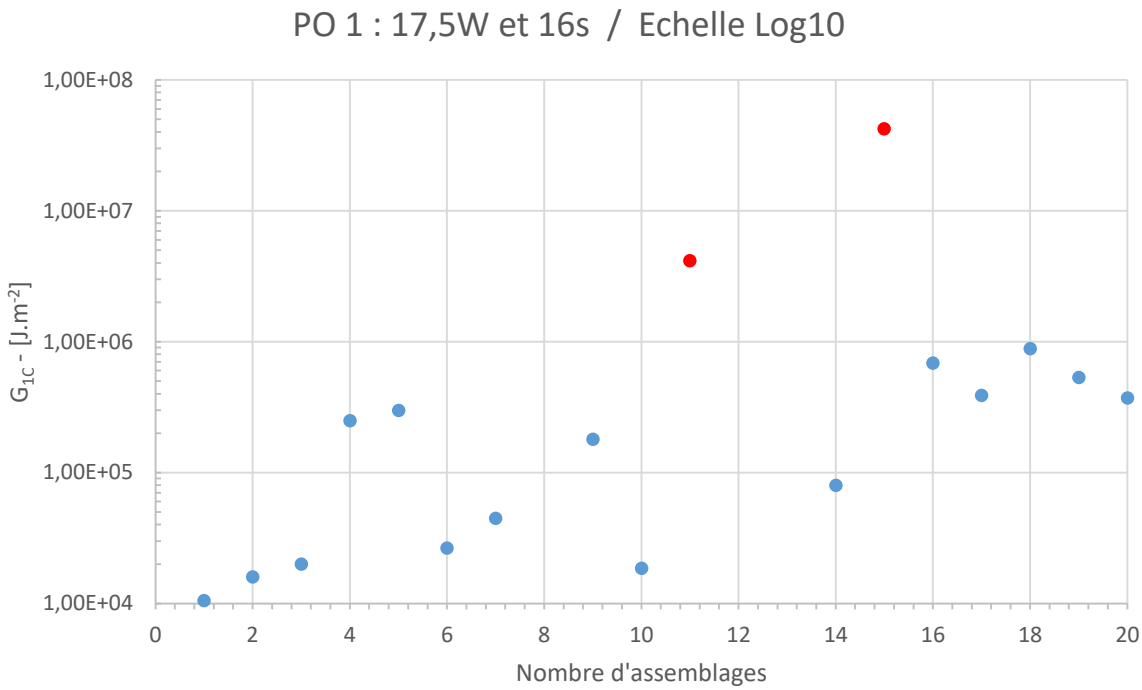


Figure 81 Dispersion des données du point d'opération PO1

Les valeurs obtenues lors des essais de clivage effectués ne sont pas seulement significatives des propriétés du matériau mais aussi du degré de sévérité du défaut le plus critique présent dans l'assemblage testé. En général, les travaux consacrés à l'endommagement des interfaces négligent ces aspects et adoptent souvent un point de vue déterministe. Contrairement à cette dernière démarche, l'approche probabiliste permet d'estimer l'importance relative des différentes variabilités influant sur la fiabilité. Une première approche est d'étudier le phénomène de la dispersion de G_{1C} en appliquant le modèle probabiliste à deux paramètres de Weibull.

4.2.2 Représentation des résultats de caractérisation mécanique sous forme de distribution Weibull

Lorsque de nombreux processus parallèles et indépendants tels que, dans notre cas, les paramètres laser, la microstructure et la méthodologie de mesure des rayons de courbures

sont susceptibles de générer une défaillance, le premier qui atteint un niveau critique détermine le point de défaillance de l'ensemble. La théorie des valeurs extrêmes sert de base pour le modèle de Weibull qui est donc un modèle de type « maillon faible ». Les résultats des ruptures des matériaux fragiles et poreux sont souvent de population de Weibull. Les assemblages polymères soudés par laser sont aussi susceptibles de présenter ce genre de comportement [152].

Nous nous sommes penchés vers une représentation de la probabilité $P(G_i)$ d'apparition d'un défaut assez grand pour générer la rupture grâce à un taux de restitution d'énergie élastique critique G_i, [155], cette probabilité est définie mathématiquement par loi de Weibull, équation 27. Dans cette expression, la probabilité cumulée de trouver un évènement E_i générant la rupture, dans notre cas, un défaut assez grand, c'est-à-dire le « maillon faible », dépend des facteurs de forme α et d'échelle β. Ces paramètres sont inconnus.

$$P(E_i) = P(G_i) = 1 - e^{\left(-\frac{E_i}{\alpha}\right)^{\beta}}$$

Équation 27 Formule de la distribution de Weibull

Du fait que ces paramètres sont inconnus, nous profitons de la loi de fiabilité pour construire une fonction $F(t)$, connue souvent comme la « fréquence cumulée de défaillances », qui représente la proportion de systèmes ayant connu une défaillance à chaque instant t. Cette fonction est définie par l'équation 28

$$F(t) = card\{t_j \leq t\} / N$$

Équation 28 Fonction fréquence cumulée de défaillance

Où :

t_j : chacun des instants de première panne par ordre croissant

$card\{t_j \leq t\}$: nombre de systèmes ayant connu une défaillance avant t

N : taille de l'échantillon observé (dans notre cas, c'est la population entière)

A partir de la fonction de fréquence cumulée de défaillances $F(t)$, nous pouvons obtenir la fonction « fiabilité » $F(t)$, équation 29. Ces deux fonctions sont souvent exprimées de façon indicée F_i et R_i puisque les instants t_j sont classés par ordre croissant.

$$R(t) = 1 - F(t)\ ;\ R_i = 1 - F_i$$

Équation 29 Fonction fiabilité définie à partir de la fréquence cumulée de défaillances

Etant donné que les instants t_j sont des variables aléatoires, les fonctions sont aussi aléatoires. Il faut donc corriger les fréquences cumulées par les formules d'approximation issues de la loi binomiale. Dans le cas d'une taille de population $N \leq 20$, la fonction F_i est celle de l'équation 30. Cette fonction nous sert d'approximation de la fonction $P(G_i)$, [156]–[158].

$$F_i = \frac{i - 0{,}3}{N + 0{,}4} \simeq P(G_i)$$

Équation 30 Formule d'approximation de la probabilité d'apparition du « maillon faible »

Une fois que la fonction $P(G_i)$ est définie numériquement, les populations sont représentées dans des graphiques logarithmiques grâce à l'équation 31. Le terme gauche correspond à l'axe des ordonnés, le terme droit constitue l'axe des abscisses. Les unités des abscisses sont ln(J.mm^{-2}).

$$ln[ln(\frac{1}{1 - P(Gi)})] = ln(Gi)$$

Équation 31 Formulation logarithmique de la distribution de Weibull

La représentation graphique logarithmique de l'équation 31 est illustrée par la figure 82. Il existe une dispersion des points expérimentaux autour de la droite de régression linéaire de l'équation de probabilité.

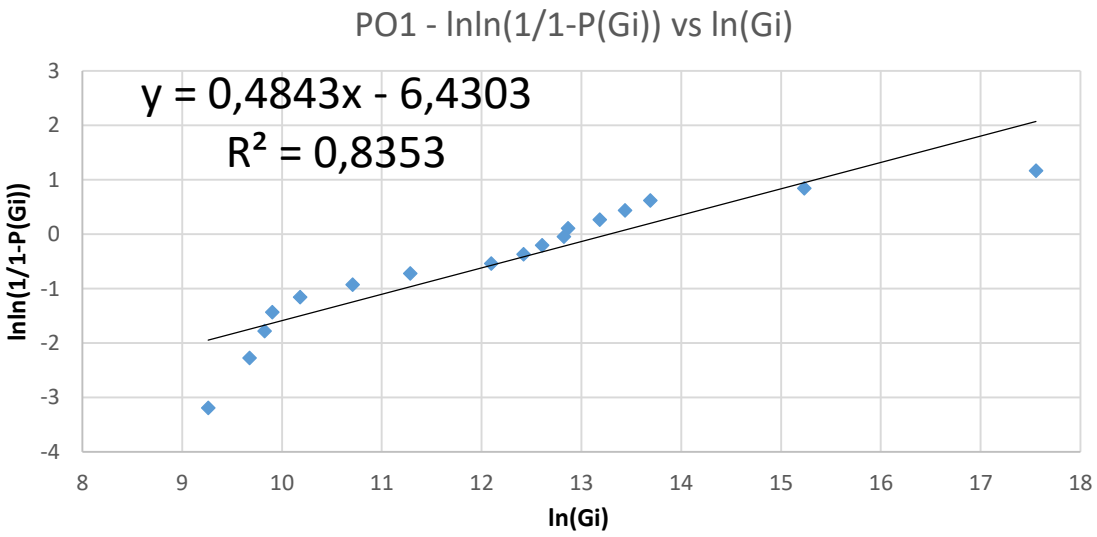


Figure 82 Représentation logarithmique de l'équation 31 pour le PO1

Pour le premier point d'opération PO1, figure 82, le coefficient de détermination est trop faible pour considérer que la distribution de Weibull est applicable. Après suppression des deux points supérieurs aberrants, figure 83, deux tendances sont observées dans ce dernier graphique : les quatre premiers points présentent une pente plus importante que celle du reste de la population.

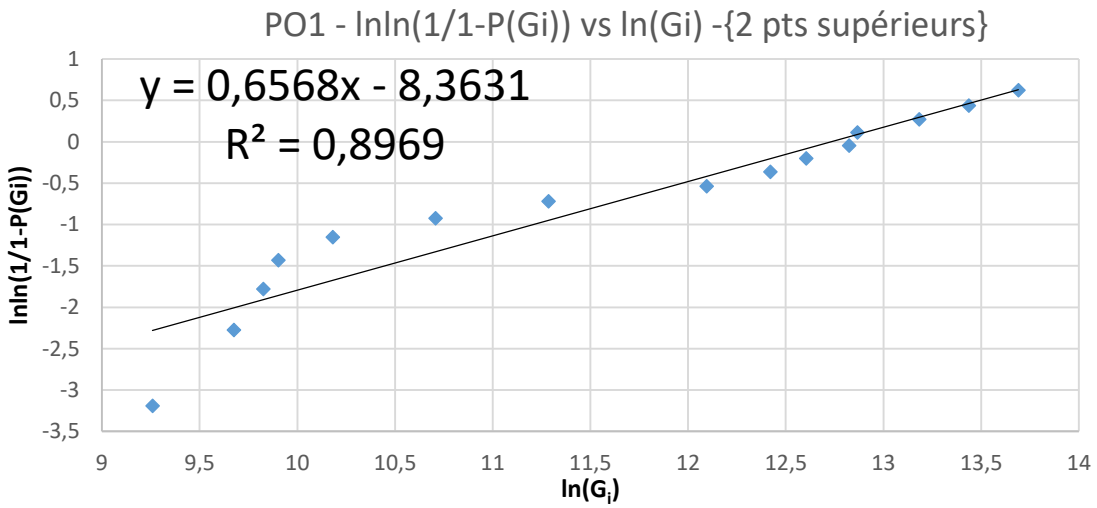


Figure 83 Représentation logarithmique de l'équation 31 pour le PO1 sauf les deux points supérieurs

Les tableaux de l'annexe 2 regroupent le nombre de soudures par point d'opération. Les points d'opération PO1 et PO3 contiennent une quantité plus importante de soudures. Leurs représentations logarithmiques de l'équation de Weibull sont regroupées dans la figure 84 ci-dessous. Les unités sont normalisées. A la différence des représentations précédentes, les courbes de tendance ajoutées sont polynomiales de deuxième ordre.

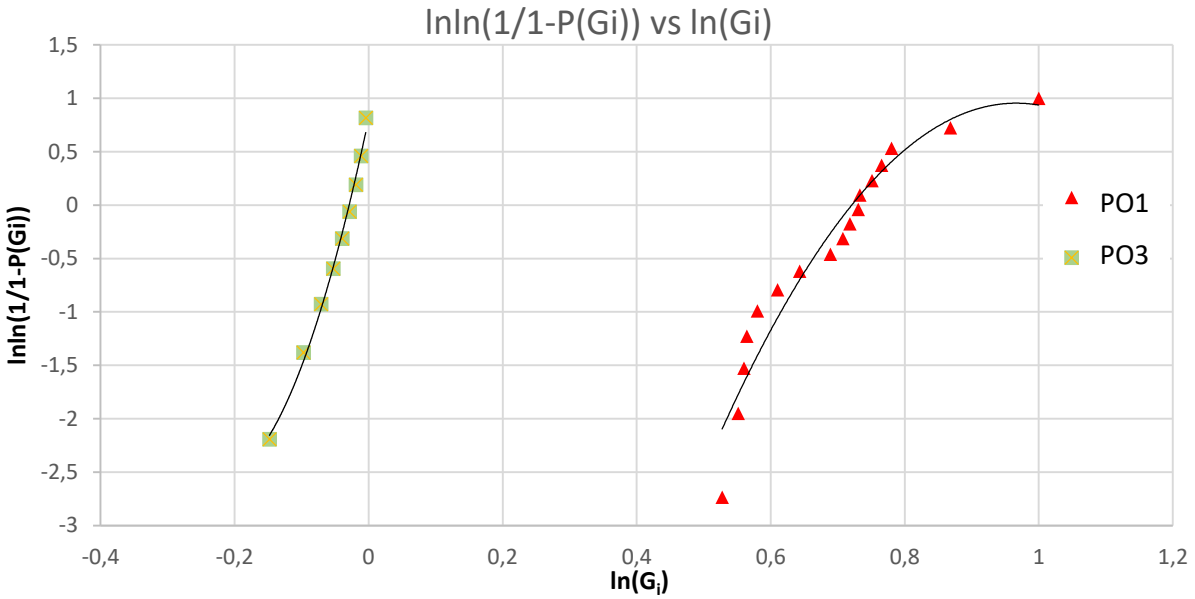


Figure 84 Comparaison des représentations de l'équation 31 pour le PO1 à droite et PO3 à gauche, unités normalisées, courbes de tendance polynomiale de deuxième ordre

Lorsqu'on compare les tendances des points d'opération PO1 et PO3 on observe deux comportements différents. Dans le cas du PO1, la tendance est décroissante alors qu'elle est croissante pour le PO3. Ces représentations mettent en relief la forte dispersion des taux de restitution d'énergie.

En conclusion, il est difficile d'affirmer que ces populations font partie d'une population de Weibull. La suppression des valeurs hors norme n'est pas suffisante pour redresser complétement la tendance. D'autre part, nous observons des tendances différentes pour les points les plus représentatifs de la dispersion des résultats, PO1 et PO3.

Nous continuons la recherche d'une meilleure manière de représenter les résultats. Les graphiques de type « boîte à moustaches » permettent d'écarter les valeurs aberrantes et de mettre en valeur la médiane et les valeurs des quartiles centraux.

4.2.3 Interprétation des résultats de caractérisation de l'adhérence avec l'emploi des quartiles

Les jeux de données peuvent être séparés en portions contenant la même quantité de données. Lorsqu'on sépare les données en quatre parties d'effectif égal, chacune des trois valeurs qui divisent les éléments d'une distribution statistique est appelé quartile. La figure 85 montre la répartition des données au sein de quartiles, les zones colorés ou boîtes représentent les valeurs comprises entre les quartiles Q1 et Q3. Les lignes horizontales situées à l'intérieur des zones sont les médianes. Les lignes appelées moustaches s'étendent verticalement à partir des zones. Ces lignes indiquent la variabilité en dehors des quartiles centraux. Les points situés à l'extérieur de ces lignes sont considérés comme des valeurs hors norme ou atypiques : ils ne sont donc pas représentés dans ces graphiques puisque l'intention, en utilisant ce genre de représentation, est de supprimer ces points atypiques lors de l'interprétation des résultats.

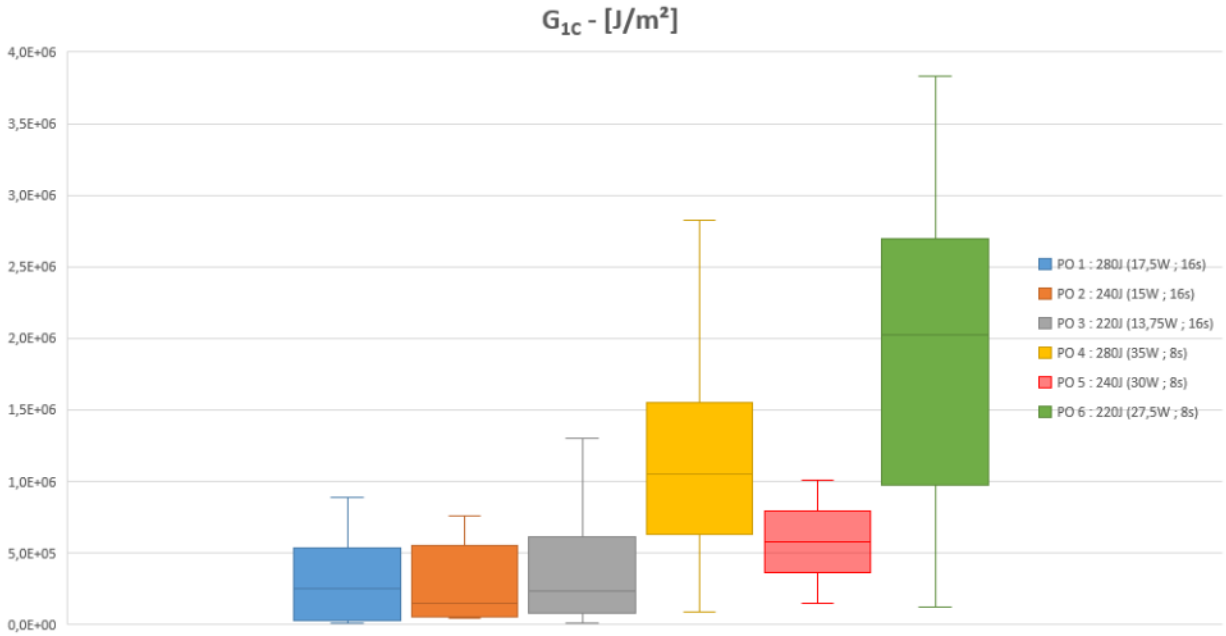


Figure 85 Module de rupture G_{1C} pour les 6 points d'opération laser

Nous observons tout d'abord les points d'opérations 1, 4 et 5 ont des distributions centrées. Il est aussi mis en avant qu'à l'exception du PO5, les résultats présentent une légère asymétrie supérieure. Cette asymétrie met en avant que les distributions ne sont pas normales. Cela pourrait être traduit par le fait que quelques spécimens présenteraient une résistance mécanique plus importante que le reste de la population de chaque spécimen. Il apparaît aussi que pour les trois premiers points d'opérations, ce qui correspond à une durée d'irradiation de 16 s, l'espacement entre les quartiles Q1 et Q3 est similaire. Une fois les points atypiques exclus, les valeurs extrêmes se situent autour de $1,5^{E}4$ J.m^{-2} pour les valeurs minimales, tandis que les maximums arrivent à $1,4^{E}6$ J.m^{-2}. Pour ces trois points, les valeurs des quartiles Q1 et Q3 sont $1,5^{E}4$ J.m^{-2} et $2,5^{E}5$ J.m^{-2}. Nous remarquons que les médianes sont de l'ordre de $5^{E}4$ J.m^{-2} et $1^{E}5$ J.m^{-2} et pour les PO2 et PO3, elles sont relativement basses par rapport à leurs ensembles de données.

Pour le temps d'irradiation de 8 s et ce pour les points d'opérations PO4 et PO6, les résultats présentent des variations beaucoup plus importantes ainsi que des valeurs des quartiles Q1 et Q3 plus élevées que pour les autres points d'opérations. Les valeurs des quartiles Q1 et Q3 sont $9^{E}5$ J.m^{-2} et $1,6^{E}6$ J.m^{-2} pour PO4, et $2,7^{E}6$ J.m^{-2} et $9,7^{E}6$ J.m^{-2} pour PO6. Leur valeur médiane est respectivement de $1,1^{E}6$ J.m^{-2} et de $2,1^{E}6$ J.m^{-2}. Les données extrêmes

atteignent respectivement, les valeurs de $2,8^{E}6$ J.m^{-2} et $3,8^{E}6$ J.m^{-2} pour PO4 et PO6. Quant au point PO5, il possède des valeurs plus basses, proches des trois premiers points d'opération. Il présente aussi une distribution normale centrée. Cela peut être expliqué par une population plus faible que les autres POs (6 individus pour PO5 contre une population minimum de 9 individus pour les autres PO). Finalement nous observons que l'adhérence maximale se trouve dans le PO6, avec une valeur proche $3,8^{E}6$ J.m^{-2}. Malgré une dispersion importante sur les valeurs, la tendance est que les points PO4 et PO6 produisent de résultats plus importants en termes d'adhérence.

Leurs valeurs maximales sont, malgré tout, jugées trop importantes pour ce genre de caractérisation mécanique, comparées à ce que l'on peut trouver en bibliographie. Yoon *et al* [129] ont mesuré le taux de restitution d'énergie critique pour des pré-imprégnés PEEK/C lors d'une fracture interlaminaire par ouverture en mode I lors d'un essai DCB. Leurs résultats moyens montrent des valeurs comprises entre 1500 J.m^{-2} et 2000 J.m^{-2}. Si nous faisons une étude comparative entre leurs résultats et ceux obtenus dans notre étude, nous nous apercevons que la différence est de l'ordre de 2 décades ($^{E}6$ J.m^{-2} pour $^{E}4$ J.m^{-2}).

Pour essayer de comprendre la variabilité de nos résultats, nous souhaitons identifier l'influence de chaque substrat, amorphe et semi-cristallin, sur les résultats. Nous allons donc représenter les moyennes de G_{1C} pour chaque point d'opération et la contribution de chaque substrat.

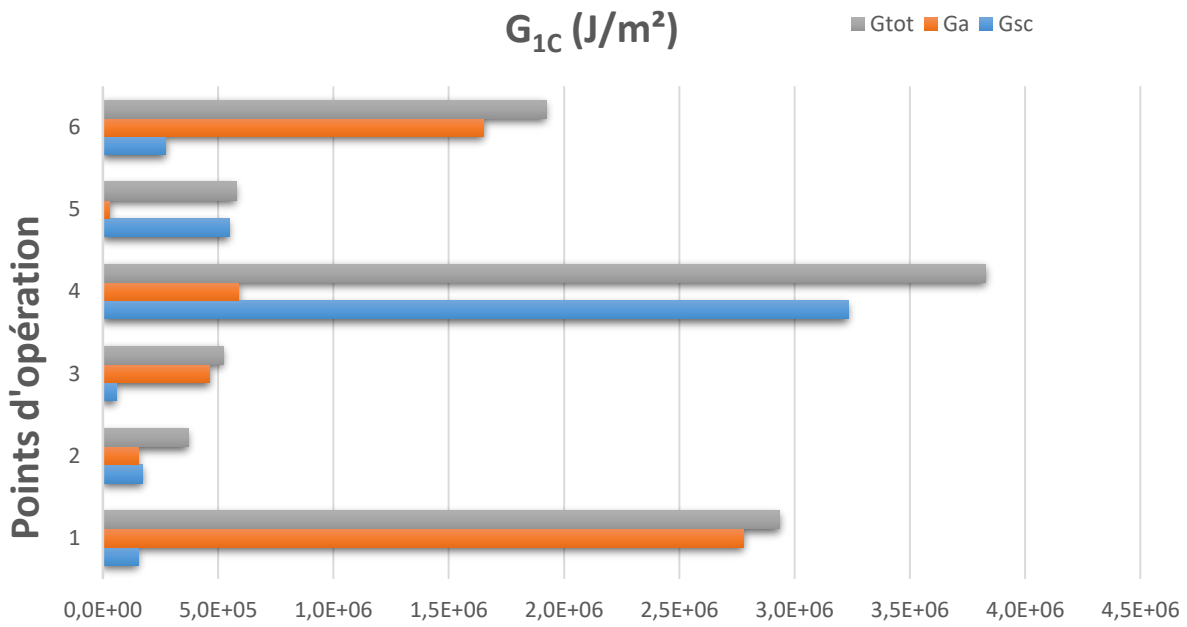


Figure 86 Contribution des substrats amorphe et semi-cristallin dans le module de rupture total G_{1C}

La figure 86 montre les moyennes de G_{1C} du substrat semi-cristallin en bleu, G_{1C} du substrat amorphe en orange et le G_{1C} global noté comme G_{tot} en gris. Nous remarquons que les valeurs de PO1, PO4 et PO6 sont plus importantes que celles des points PO2, PO3 et PO5. Cependant, les valeurs de PO1 présentent une moyenne bien plus élevée que celle des PO2 et PO3 (+500 %). Cette grande moyenne parait être en contradiction avec les résultats de la figure 85, mais s'explique par la suppression des valeurs atypiques réalisées dans la graphique de zone et valeur de la figure 85. Cela s'explique aussi par le fait que la médiane du point 1 est supérieure à celle des points 2 et 3. Cela va donc avoir pour effet d'augmenter la moyenne.

Dans un deuxième temps, nous étudions les disparités des contributions des substrats amorphes et semi-cristallins sur les moyennes de G_{1C} total. Dans les points d'opération PO1, PO2, PO3 et PO6, la contribution la plus significative provient de la flexion du bras amorphe, étant donné qu'il est le matériau moins rigide c'est bien le résultat attendu. Deux exceptions sont le PO4 et PO5 dont leurs moyennes de G_{1C} total sont essentiellement dépendantes des contributions des bras semi-cristallins. Nous restons conscients du fait que notre configuration expérimentale produit des interfaces soudées qui ne sont pas forcément rectilignes, ce qui

induirait un désaxage du coin par rapport au plan de l'interface et par conséquent l'un des deux substrats fléchirait différemment.

4.3 Utilisation de l'ACP pour interpréter les relations entre les paramètres expérimentaux de caractérisation mécanique et l'adhérence des soudures PEKK

La bibliographie consultée (page 143) ne contient pas de réponses suffisamment poussées pour analyser les causes de la variabilité de l'adhérence des soudures. Afin d'étudier l'origine de cette variabilité, nous nous sommes servi de l'analyse en composantes principales (ACP).

4.3.1 Introduction à l'analyse en composantes principales

L'ACP est une méthode statistique multivariée qui s'avère utile lorsqu'un nombre important de variables quantitatives est étudié. Elle permet d'appréhender la structure d'un nuage de données et de déterminer les liaisons sur l'ensemble des variables considérées. Cette méthode de calcul repose sur la projection d'un ensemble de données quantitatives appartenant à un espace multidimensionnel sur un espace bidimensionnel. C'est-à-dire que l'ACP est utilisée afin d'étudier les relations entre plusieurs variables dont leurs valeurs sont connues pour chaque unité statistique. L'ACP consiste à représenter les données dans un système de coordonnées X-Y afin d'identifier les directions principales ou composantes principales dans lesquelles les données varient. Ainsi, des relations non visualisables dans un espace dont le nombre de dimensions est supérieur à 2 sont mises en lumière sur le plan de projection.

Pour analyser la variation des données, la variance peut être utilisée, elle sert à caractériser la dispersion d'un échantillon ou d'une distribution. L'une des hypothèses de départ est que les variances les plus élevées se trouvent dans les directions plus importantes,

appelés principales [159]. Ainsi, la quantité de variance expliquée par chaque composante principale est quantifiée par une valeur propre.

Il faut remarquer que l'ACP est particulièrement utile lorsque les variables, dans le jeu de données, sont fortement corrélées. En probabilité et en statistique, étudier la corrélation entre deux ou plusieurs variables aléatoires ou statistiques numériques conduit à étudier l'intensité de la liaison qui peut exister entre ces variables. Le fait que deux variables soient « fortement corrélées » ne démontre pas qu'il y ait une relation de causalité entre l'une et l'autre. La corrélation indique qu'il existe une redondance dans les données. En raison de cette redondance, l'ACP peut être utilisée pour réduire le nombre des variables d'origine en composantes principales, ces dernières expliquant la plus grande partie de la variance contenue dans les variables d'origine [160]. L'ACP peut aussi être utile pour l'identification des variables corrélées ainsi que des « profils cachés » dans un jeu de données [161].

Le principe de l'ACP est de réduire la dimension du problème en projetant les n entités dans un sous espace de dimension q : l'espace des composantes principales. Pour représenter un spectre de données S_i dans un espace réduit, on emploi un système de q combinaisons linéaires C_q et p variables quantitatives X^p, Équation 32.

$$C_1 = a_1^1 X^1 + a_1^2 X^2 + \cdots + a_1^p X^p$$

$$C_2 = a_2^1 X^1 + a_2^2 X^2 + \cdots + a_2^p X^p$$

…

$$C_q = a_q^1 X^1 + a_q^2 X^2 + \cdots + a_q^p X^p$$

Équation 32 L'espace des composantes principales

Ces combinaisons linéaires sont les composantes principales C_i $(C_{1,} \ldots C_q)$ qui remplissent les conditions suivantes :

1. De façon générale, le nombre d'entités ou individus est supérieur au nombre de variables quantitatives : $n > p$.

2. Le nombre de combinaisons linéaires est inférieur au nombre de variables quantitatives : $q < p$.

3. Les combinaisons linéaires C_i contiennent le maximum d'information, c'est-à-dire que $\mathrm{var}(C_i)$ est maximum.

4. Les données sont expliquées par les combinaisons linéaires C_i avec la somme des carrés des paramètres a_i^j (coefficients des combinaisons linéaires) qui doit être égale à l'unité : $\sum_{j=1}^{p}(a_1^j)^2 = 1$.

Dans certains domaines, les jeux de données ayant plus de variables que d'entités commencent à devenir de plus en plus fréquents grâce à la facilité croissante d'observation de variables unie aux coûts de répétition. Récemment, Joliffe et Cadima ont montré une méthode innovante pour les jeux de donnés n < p, [162]. Dû à la nouveauté de la publication, nous préférons rester conservateurs sur notre analyse et nous allons donc nous concentrer sur les jeux de données respectant n > p.

Les composantes principales ne doivent pas être pas corrélées. Autrement dit, elles ne doivent pas être orthogonales pour que chaque composante apporte des informations différentes par rapport aux composantes précédentes. Ce système est traité à l'aide du logiciel d'analyse statistique *R*, et la résolution du système d'équations est basée sur les principes de l'algèbre linéaire [159], [160], [162].

$$S_i = \sum_{j=1}^{q} c_i^j C^j$$

Équation 33 Expression d'une donnée S_i en fonction de q combinaisons linéaire

La base des n individus ou entités est susceptible d'être exprimée en fonction des q variables. Alors chaque donnée S_i peut-être représentée par l'équation 33, où c_i^j est la contribution de la variable C^j sur l'individu *i*.

4.3.2 Analyse des composantes principales des variables expérimentales issues de la caractérisation mécanique des soudures PEKK

Les valeurs des taux de restitution d'énergie critique G_{1C} obtenues pour le premier point d'opération, 17,5 W et 16 s, composent la variable V1. Elle est associée à d'autres variables expérimentales. Mis à part les résultats du test mécanique de clivage en coin, nous distinguons deux types de variables par leur technique d'évaluation : celles mesurées par thermographie IR lors du soudage laser (temps d'irradiation laser V2, temps pendant lequel les températures maximales captées sont supérieures à la transition vitreuse V3, et la fusion V4, dimensions de la soudure, V5, V6, V9, V10, V13 et V14) et les variables évaluées à posteriori par mesure directe avec un micromètre (largeur de la ZAT V7, et largeur de la soudure V8).

Les variables liées à la géométrie des soudures et ZATs sont difficiles à quantifier puisque ces volumes adoptent des formes difficiles à être déterminées. Elles prennent des formes qui présentent une section horizontale qui varie entre une forme elliptique et une forme rectangulaire. Pour les variables V9 et V10, ces volumes sont calculés comme l'aire d'une ellipse extrudée dans l'épaisseur. Cependant, les variables V13 et V14 sont calculés à partir de volumes de soudure et ZAT déterminés comme la projection dans l'épaisseur de l'aire d'un rectangle.

A partir de ces variables, un troisième type de variable est obtenu : les quotients de G_{1C} ramenés aux volumes des soudures donnant lieu aux variables V12 et V16. Les quotients de G_{1C} divisés par les volumes des ZAT donnent lieu aux variables V11 et V15. Un total de 16 variables explicatives (tableau 7) sont analysées afin de les corréler. Par conséquent, le nombre de variables quantitatives p est égal à 16.

V1. G_{1C}	**V2. t (irradiation Laser)**	**V3. t (Tmax > Tg)**	**V4. t (Tmax > Tf)**
V5. épaisseur Amorphe	**V6. épaisseur SC**	**V7. largeur ZAT-A**	**V8. largeur soudure SC**
V9. Volume ZAT-A {ellipse}	**V10. Volume soud SC {ellipse}**	**V11. G_{1C} / V_{ZAT} {ellipse}**	**V12. G_{1C} / $V_{S\text{-}SC}$ {ellipse}**
V13. Volume ZAT-A {carré}	**V14. Volume contour SC {carré}**	**V15. G_{1C} / V_{ZAT} {carré}**	**V16. G_{1C} / $V_{S\text{-}SC}$ {carré}**

Tableau 7 Variables explicatives employées dans l'ACP

Afin de mieux comprendre la relation entre les variables et repérer les causes qui engendrent leur variabilité, nous avons concentré nos efforts sur le premier point d'opération laser, PO1, qui contient le plus grand nombre d'entités (soudures), 20 soudures sont obtenues avec un total de 17 soudures rendant un résultat par caractérisation mécanique, n = 17. Nous voyons donc que ce jeu de donnés respecte bien le critère $n > p$.

Standardisation des donnés (Normalisation) et choix du type de variables

Lorsqu'on travaille avec un groupe de variables ayant des unités hétérogènes, une réduction ou standardisation est indispensable. Cette standardisation permet d'accorder la même importance à chacune des variables [160]. Généralement, les variables sont normalisées afin qu'elles respectent deux conditions :

1. Un écart type égal à 1
2. Une moyenne égale à 0

Pour satisfaire ces deux conditions, les données sont standardisées grâce à leur moyenne et écart type comme montré dans l'équation 34.

$$\frac{Xi - moyenne(X)}{ecart\ type(x)}$$

Équation 34 Standardisation des donnés via leur moyenne et l'écart type

Dans le logiciel R, la fonction *PCA* normalise automatiquement les données comme explicité ci-dessus. L'objet créé avec cette fonction contient des informations utiles : les valeurs propres, variances et variances cumulées de chaque dimension. Ces résultats sont répertoriés dans le tableau 8. Les valeurs propres peuvent être utilisées pour déterminer le nombre d'axes à conserver pour expliquer la variabilité de l'ensemble des résultats. Lorsque les données sont standardisées, une valeur propre > 1 indique que la composante principale (PC) concernée représente plus de variance que celle d'une seule variable d'origine [163]. Ceci est généralement utilisé comme seuil à partir duquel les composantes principales sont conservées. Il est possible également de limiter le nombre d'axes à un nombre qui représente une certaine fraction de la variance totale. Nous avons obtenu quinze dimensions q, le critère $q < p$ est alors respecté.

	Valeur propre	Variance (%)	Variance cumulée (%)
Dimension 1	7,00E+00	4,38E+01	43,7769
Dimension 2	4,08E+00	2,55E+01	69,2807
Dimension 3	2,69E+00	1,68E+01	86,0842
Dimension 4	1,03E+00	6,46E+00	92,5458
Dimension 5	8,12E-01	5,07E+00	97,6196
Dimension 6	2,85E-01	1,78E+00	99,4003
Dimension 7	6,76E-02	4,22E-01	99,8227
Dimension 8	2,81E-02	1,76E-01	99,9984
Dimension 9	1,67E-04	1,04E-03	99,9995
Dimension 10	6,31E-05	3,94E-04	99,9999
Dimension 11	2,11E-05	1,32E-04	100,0000
Dimension 12	4,38E-07	2,74E-06	100,0000
Dimension 13	8,83E-08	5,52E-07	100,0000
Dimension 14	1,39E-08	8,69E-08	100,0000
Dimension 15	3,68E-10	2,30E-09	100,0000

Tableau 8 Résultats des valeurs propres, variances et variances cumulées pour chaque composante

Valeurs propres et variance

Les valeurs propres mesurent la quantité de variance expliquée par chaque axe principal. Les valeurs propres sont grandes pour les premiers axes et petites pour les axes suivants. Autrement dit, les premiers axes correspondent aux directions portant la quantité maximale de variation contenue dans le jeu de données. Nous examinons les valeurs propres pour déterminer le nombre de composantes principales à prendre en considération. Les valeurs propres et la proportion de variances retenues par les composantes principales sont extraites.

Malheureusement, il n'existe pas de méthode objective pour décider du nombre suffisant d'axes principaux. Cela dépendra du domaine spécifique d'application et du jeu spécifique de données. Dans la pratique, on a tendance à regarder les premiers axes principaux afin de trouver des profils intéressants dans les données.

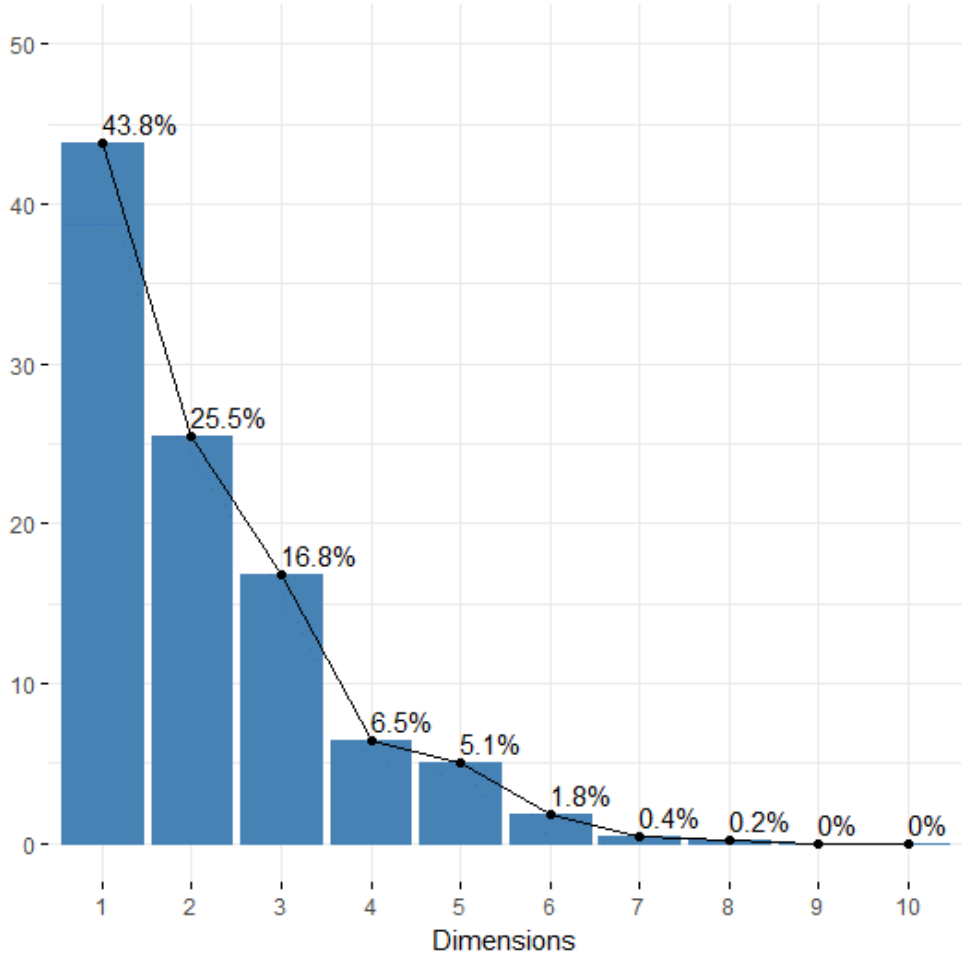


Figure 87 Graphique de barres du pourcentage de variance expliquée par les valeurs propres des composantes principales

Une autre méthode très employée pour déterminer le nombre de composantes principales est de regarder le graphique des valeurs propres. Le nombre d'axes est déterminé par le point, au-delà duquel les valeurs propres restantes sont toutes relativement petites et de tailles comparables, [159], [160], [162], [164], [165]. La figure 87 montre le pourcentage de variance expliquée par chaque valeur propre. Les trois premières composantes représentent 86,1 % de la variance cumulée, quatre dimensions contiennent 92,7 % de la variance cumulée, elle est représentée à 97,7 % par les cinq premières composantes. On a retenu finalement les cinq premières dimensions.

Comment choisir le nombre de composantes ? Quels sont les meilleures composantes pour représenter la variabilité de l'ensemble des 16 variables considérées ? Afin de répondre

à ces questions, nous allons représenter la variabilité de chaque variable par rapport aux premières composantes principales, celles qui contiennent le plus de variance cumulée.

Cercle de corrélation

La figure 88 est le cercle de corrélation de variables pour les deux premières dimensions ou axes associées aux deux premières composantes. Il montre les relations entre toutes les variables expliquées par ces deux dimensions. La corrélation entre une variable et une composante principale est utilisée comme coordonnée de la variable sur la composante principale, [166].

Nous allons utiliser ce cercle comme outil d'évaluation de la qualité de représentation de la variabilité de chaque variable par les dimensions formant le plan du cercle. En effet, la distance entre les variables et l'origine mesure l'intensité de la corrélation entre la variable et les dimensions. C'est-à-dire, les variables qui sont loin de l'origine sont bien représentées par le cercle. Nous observons que la plupart des variables sont bien corrélées par les deux premières composantes, à l'exception de la variable V2 et dans une moindre mesure les variables V9 et V13. Les variables V3 et V7 présentent une norme, environ à 0,6, bien plus grande que V9 et V13 mais la distance au cercle reste relativement importante.

Le cercle de corrélation nous renseigne sur les interactions entre les différentes variables. Les variables corrélées positivement sont regroupées dans un même quadrant, de manière que nous parvenions à faire descendre la dispersion d'une variable, toutes les variables du même quadrant verront réduite leurs dispersions. Les variables V5, V6, V9 et V13, soient les épaisseurs des substrats et les volumes des ZAT, sont corrélées positivement ; de la même manière, les variables associées à la résistance de la soudures (V1, V11, V12, V15 et V16) sont corrélées positivement, ainsi que le reste des variables se regroupant dans le quatrième quadrant.

A l'inverse, les variables situées dans des quadrants opposés sont corrélées négativement puisque leur variabilité évolue alternativement. Nous trouvons ainsi que les

variables des quadrants deuxième et quatrième sont corrélées négativement. Finalement, pour les variables situées dans des quadrants perpendiculaires, leurs variabilités sont indépendantes. Ceci veut dire que pour les variables du premier quadrant, celles associées à l'adhérence de la soudure, leur variabilité est indépendante du reste des résultats présents sur les quadrants deuxième et quatrième. Nous observons que la variabilité de V1 exprimant l'adhérence de la soudure est indépendante des paramètres du procédé de soudage laser.

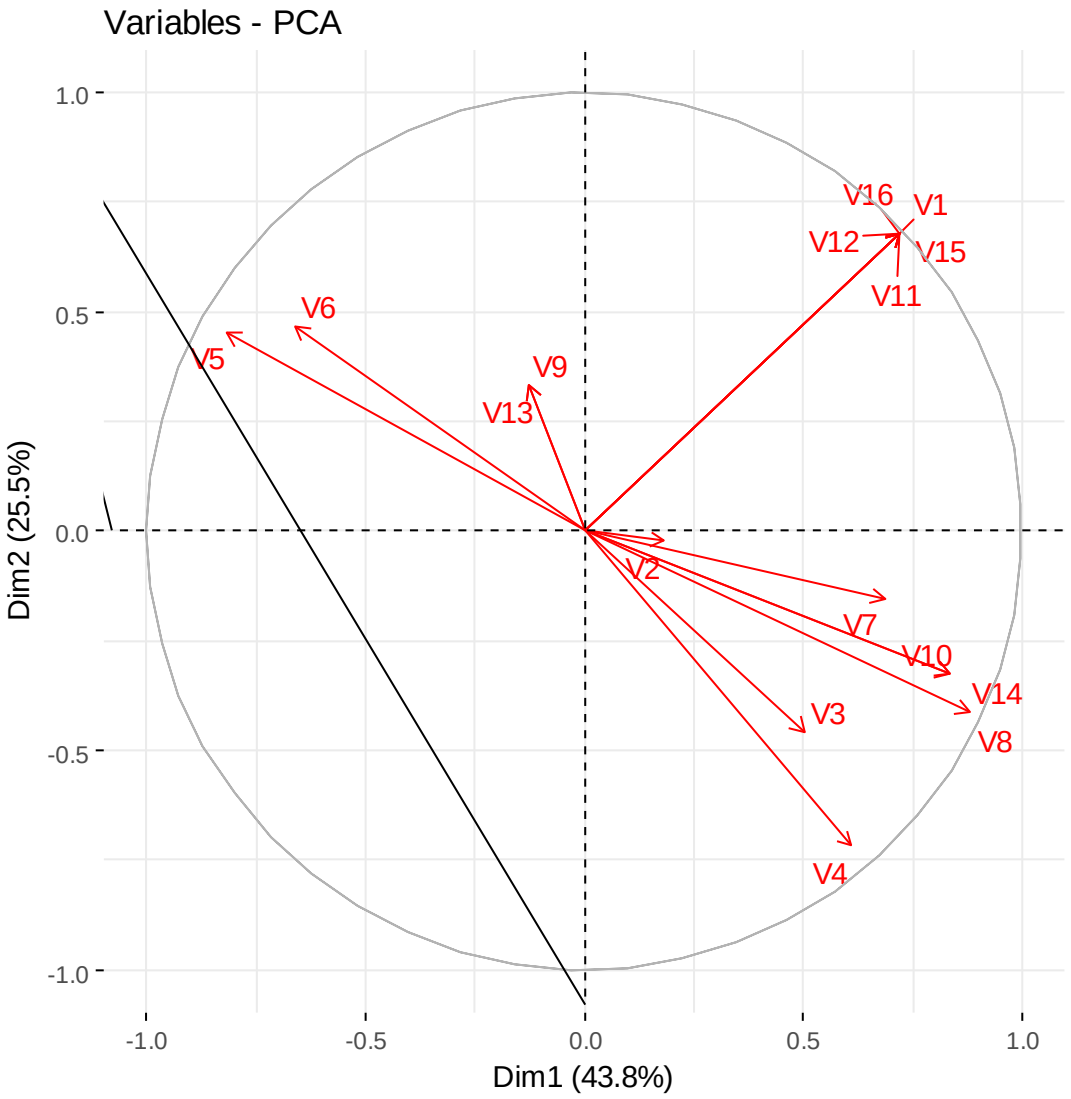


Figure 88 Cercle de corrélation de variables et dimensions 1 et 2

Dans une démarche d'approfondissement de la compréhension des origines de la variabilité pour l'ensemble des donnés, nous nous interrogeons sur la façon dont les deux premières dimensions (Dim1 et Dim2) expriment la variabilité de chacune des variables. Nous allons donc étudier la qualité de représentation de la variabilité des variables sur toutes les dimensions par les cercles de corrélation à l'aide du graphique du cosinus carré des variables.

Qualité de représentation – graphiques de barres cos²

Les valeurs de cos² sont utilisées pour estimer la qualité de la représentation car un cosinus carré élevé indique une bonne représentation de la variable sur les axes principaux en considération. Dans ce cas, la variable est positionnée à proximité de la circonférence du cercle de corrélation et elle est plus importante pour interpréter les composantes principales en considération. Au contraire, un faible cos² indique que la variable n'est pas parfaitement représentée par les axes principaux. Dans ce cas, la variable est proche du centre du cercle.

Au moment de considérer les données de départ, chaque variable est exprimée par un vecteur dans un espace de dimension multiple. Lorsqu'on condense les données en dimension 2, et donc qu'on les représente dans un plan, chaque individu est alors représenté par la projection du vecteur initial sur le plan en question. Le cosinus carré relatif aux deux premières dimensions (Dim1 et Dim2) est celui de l'angle formé par le vecteur initial et sa projection dans le plan.

Plus le vecteur initial est proche du plan, plus l'angle en question est petit et plus le cosinus, et donc, son carré, sont proches de 1 (ou de 100 %) : la représentation est alors réussie. Au contraire, plus le vecteur initial est loin du plan, plus l'angle en question est grand (proche de 90 degrés) et plus le cosinus, et son carré, sont proches de 0 (ou de 0 %) : la représentation est donc mauvaise. On utilise les carrés des cosinus parce qu'ils s'additionnent suivant les différentes dimensions, [167].

Pour une variable donnée, la somme des cosinus carrés sur toutes les composantes principales est égale à 1. Si une variable est parfaitement représentée par seulement deux

composantes principales (Dim 1 et Dim 2), la somme des cosinus carrés sur ces deux axes est égale à 1. Dans ce cas, les variables seront positionnées sur le cercle de corrélation.

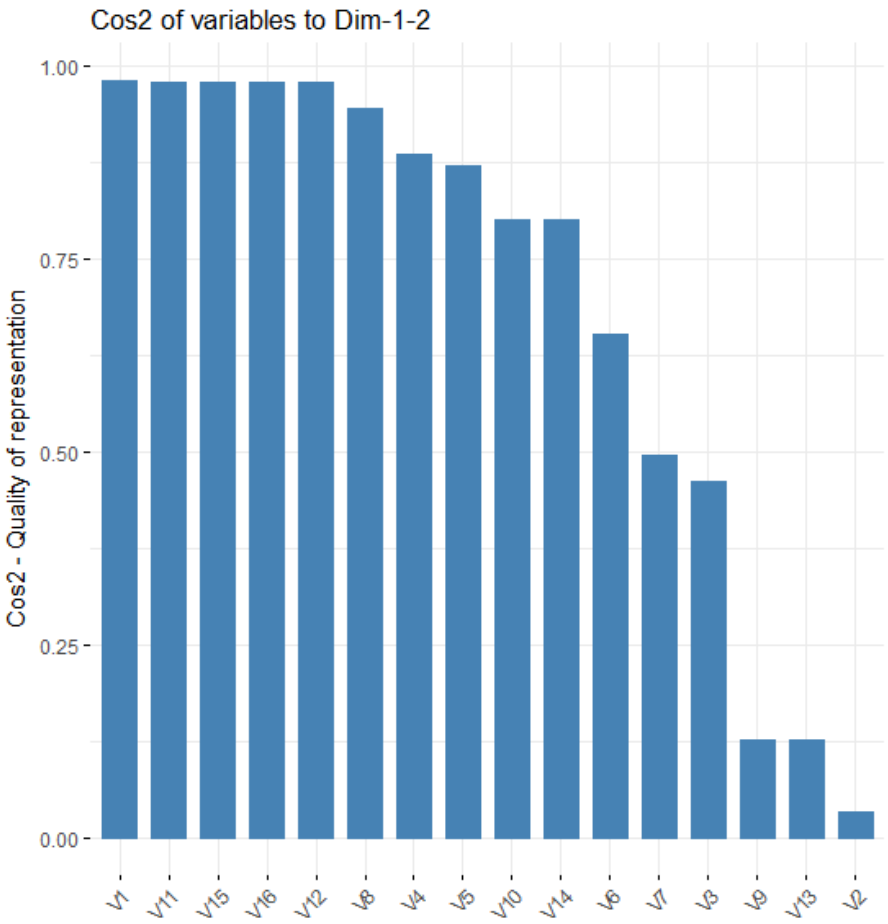


Figure 89 Graphique de barres du cos² des variables pour les axes Dim1 et Dim2

Pour certaines variables, plus de 2 axes sont nécessaires pour représenter parfaitement la variabilité des données. Dans ce cas, les variables sont positionnées à l'intérieur du cercle de corrélation. Le graphique de barres du cos² de la figure 89 montre la qualité de représentation des 16 variables dans le plan formé par les dimensions 1 et 2. Nous observons que la variabilité de V2, V9 et V13 est en effet très mal représentée par ces deux axes : leur valeur de cos² est respectivement égale à 0,035, 0,125 et 0,125. Dans la bibliographie consultée [159]–[171] aucune valeur seuil de cos² n'est formellement déclarée

puisque le seuil doit être défini par l'auteur en fonction des jeux de données et du niveau souhaité de représentativité de la variabilité.

Lorsqu'on regarde leurs exemples pratiques, on constate que les dimensions typiquement considérés sont celles ayant un cos^2 au-dessus de 0,8. Dans l'annexe 3, d'autres combinaisons de dimensions sont considérées pour essayer de trouver un plan ou espace qui exprime correctement la variabilité de l'ensemble des données.

Nous observons dans le graphique du cos^2 des 16 variables sur les cinq dimensions considérées de la figure 90, que la variabilité de V2 est en effet très mal représentée par les deux premières dimensions mais ce sont les trois dernières dimensions qui la représentent mieux. Pour les variables V9 et V13, leur variabilité n'est pas non plus maîtrisée par les dimensions 1 et 2 mais par la dimension 3.

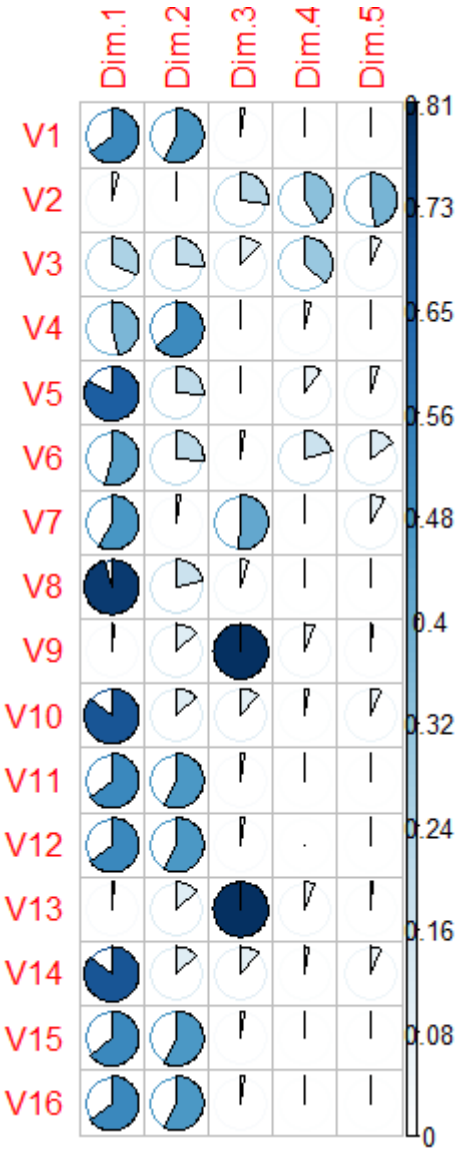


Figure 90 Graphique montrant la qualité de corrélation des variables et dimensions par le cos²

Normalement, une combinaison de deux dimensions devrait représenter suffisamment bien la variabilité de l'ensemble des variables, avec un cosinus carré en-dessus de 0,8 pour l'ensemble des variables. Cependant, nous n'avons pas trouvé de plan qui représente bien la dispersion de l'ensemble des variables. Si nous nous concentrons sur les variables les plus importantes dans notre jeu de donnés : V1 et V2, autrement dit, les résultats de la caractérisation mécanique G_{1C} et le temps d'irradiation, nous observons que leurs variabilités sont expliquées par combinaisons différentes de dimensions, voir annexe 3.

En conclusion, il n'est pas possible d'expliquer la variabilité des valeurs de G_{1C} et du temps d'irradiation par les deux mêmes dimensions. Autrement dit, la variabilité de G_{1C} n'a pas de liens forts avec la variabilité du temps d'irradiation, et ceci nous mène vers une réflexion plus poussée sur les origines de la variabilité repérée dans l'adhérence de tous les points d'opération.

D'après l'Analyse des Composantes Principales, la variabilité des valeurs de G_{1C} ne s'explique pas complètement par les différents paramètres observés dans l'analyse. Ces sont le temps effectif d'irradiation laser représenté par la variable V2, les effets thermiques induits par l'échauffement laser tellement rapide V3 et V4, la géométrie des substrats V5 et V6, les dimensions des ZATs et des soudures V7, V8, V9, V10, V13, V14. Par conséquent, nous nous dirigeons vers une explication de la variabilité de l'adhérence qui repose sur deux la technique de caractérisation mécanique par clivage en coin quasi-statique, et notamment sur le calcul du rayon de courbure visualisé.

En effet, si nous regardons comment est déterminé le rayon de courbure des substrats fléchis par l'effet du coin dans la figure 75 et la figure 91. Nous observons que les valeurs obtenues peuvent être de l'ordre du mètre, alors que ce rayon de courbure est déterminé à partir des plusieurs points du contour récupéré espacés de quelques millimètres et ne présentant une différence de position verticale de l'ordre du millimètre. L'ordre de grandeur de base du calcul et le résultat obtenu présentent 2 décades de différence, ce qui veut dire que l'imprécision sur la détection du contour va provoquer de fortes imprécisions sur le rayon de courbure. De plus, selon l'équation 25, étant donné que le taux de restitution d'énergie est fonction du carré de rayon de courbure, l'erreur sur G_{1C} est amplifiée.

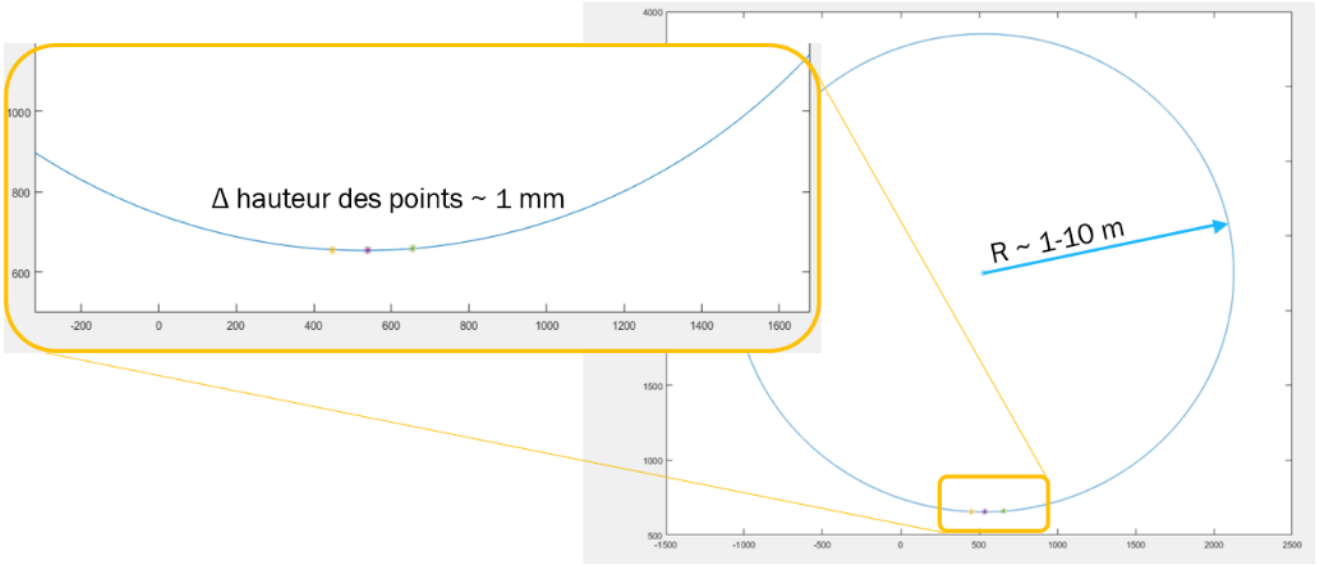


Figure 91 Détermination du rayon de courbure à partir des points du contour enregistrée par corrélation d'images

Ce fort contraste dimensionnel entre l'arc de cercle sur lequel est détecté le cercle (de l'ordre du mm) et les dimensions des rayons de courbure (de l'ordre du m) résulte en un facteur de propagation d'erreur important.

Pour pallier à ce problématique deux actions sont mises en œuvre :

I. La comparaison de l'adhérence des substrats soudés par transmission laser et celle des assemblages par consolidation thermique. Ceci permet de valider le seuil d'adhérence observé dans les éprouvettes soudées au laser.

II. La mise en œuvre d'une nouvelle façon de calculer le taux de restitution d'énergie élastique à partir de la longueur d'initiation de fissure.

4.4 Comparaison des soudures laser ponctuelles avec assemblages continus par consolidation thermique

Au-delà de la variation des résultats pour un même point d'opération, les valeurs de G_{1C} semblent surestimées. C'est pourquoi il faut établir une référence pour comparer les résultats, et discuter les valeurs de G_{1C}. Des assemblages PEKK 6002 par procédé de consolidation thermique à différentes températures sont réalisés. Ces essais consistent à assembler, par effet de la température et de la pression, deux éprouvettes de mêmes dimensions que celles des substrats employés pour le soudage laser.

4.4.1 Etude calorimétrique des états cristallins consolidés thermiquement

La consolidation des éprouvettes se fait à l'intérieur d'un four à quatre températures différentes. Des planches en acier de même masse sont positionnées sur les éprouvettes superposées et créent un chargement uniformément réparti tout le long de l'interface. Quatre températures sont choisies de manière à mettre le polymère dans des états différents. La première température considérée se situe au milieu du plateau caoutchoutique : 200 °C, la seconde au pic de cristallisation à froid : 258 °C, la troisième à l'intersection entre l'aire de cristallisation et de fusion : 280 °C et la dernière au pic de fusion le plus important : 300 °C, figure 92.

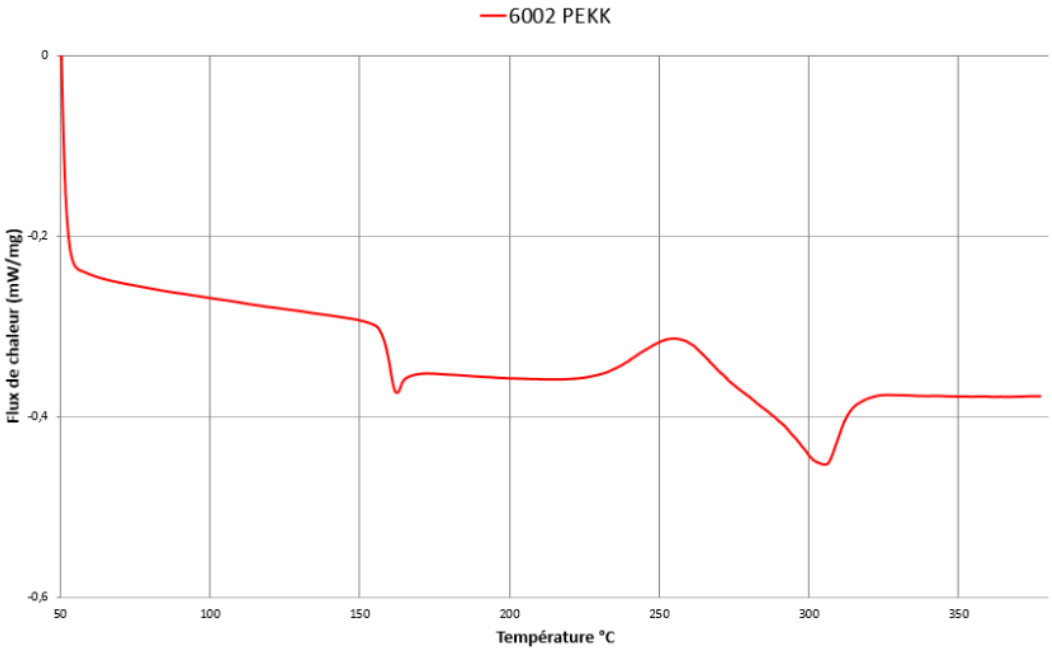


Figure 92 Thermogramme DSC PEKK 6002 rampe 10 °C.min^{-1}

Concernant l'état cristallin de départ des éprouvettes, trois combinaisons ont été essayés : Amorphe sur Amorphe, Amorphe sur Semi-cristallin et Semi-cristallin sur Semi-cristallin.

La pression et l'isotherme sont maintenues pendant 3 heures. Une simulation numérique en thermique transitoire sans effet de la convection a été réalisée de façon à obtenir le temps pour lequel la température est homogène dans toute la pièce et égale à la température imposée. Cette simulation a permis de montrer que la température d'isotherme était atteinte à l'interface des deux substrats pour un maximum de 150 secondes. Il est donc clair qu'après 3 heures de maintien à température isotherme la cinétique de consolidation par soudage est terminée.

Afin de connaître précisément les évolutions microstructurales des états amorphe et semi-cristallins à différentes températures, nous avons réalisé une étude calorimétrique dans des conditions isothermes pour les quatre températures testées.

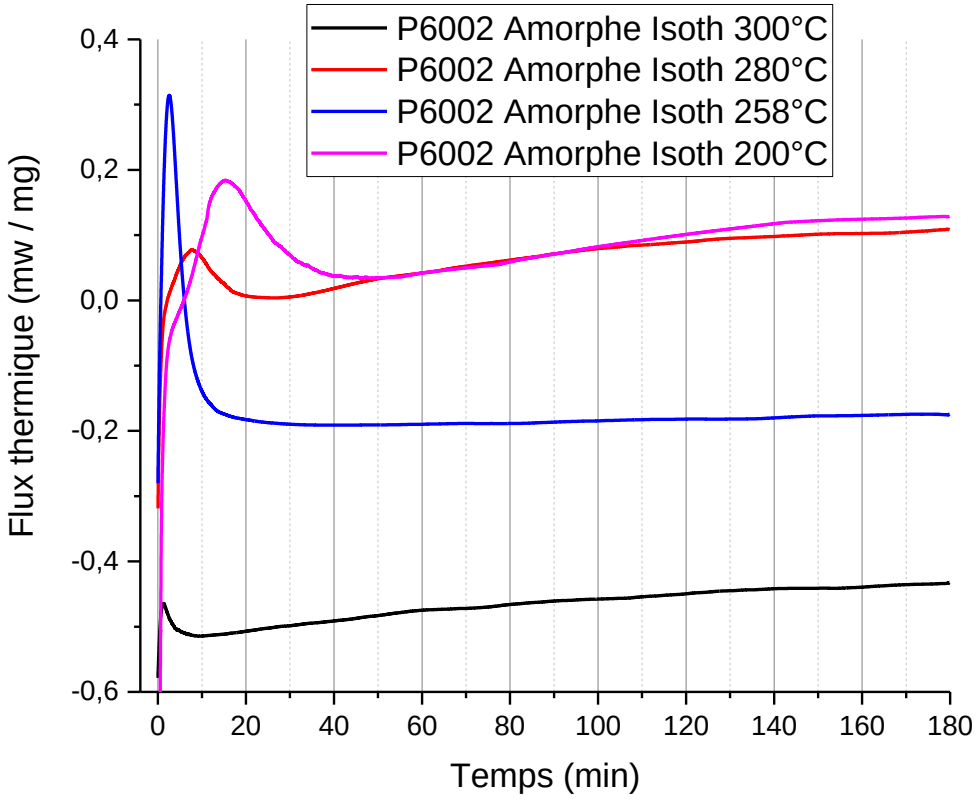


Figure 93 Thermogramme DSC : PEKK 6002 amorphe soumis à quatre isothermes

La figure 93 montre la cinétique de cristallisation par DSC du PEKK 6002 initialement à l'état amorphe, étudié sous les quatre isothermes. La première remarque est que, quelle soit l'isotherme appliquée, le début de cristallisation n'est pas visualisable sur les thermogrammes. À 300 °C, le matériau cristallise à peine. Les pics de cristallisation s'étendent en durée pour les deux températures 200°C et 280°C qui sont respectivement en deçà et en fin de plage de température de cristallisation sous essai anisotherme. On note très logiquement que l'amplitude du pic de cristallisation est plus importante à 200°C car toute la part cristallisable va cristalliser comparativement à 280°C où le processus de cristallisation est bien avancé. La cristallisation est terminée après une demi-heure d'essai sauf pour la température la plus basse dont le pic de cristallisation se prolonge pendant une cinquante de minutes.

Voyons maintenant la cinétique de cristallisation des échantillons de PEKK 6002 à l'état semi-cristallin, figure 94. Vu que les taux de cristallinité sont plus élevés cette fois, les phénomènes exothermiques associés à la cristallisation durent moins longtemps, pour un

maximum de 20 minutes. Après deux heures, une remontée significative est observée dans le cas de la température à 258 °C. Puisque cette température correspond à la forme cristalline la plus énergétique, un phénomène de recristallisation ou perfectionnement du réseau cristallin pourrait répondre à l'apparition de ce pic.

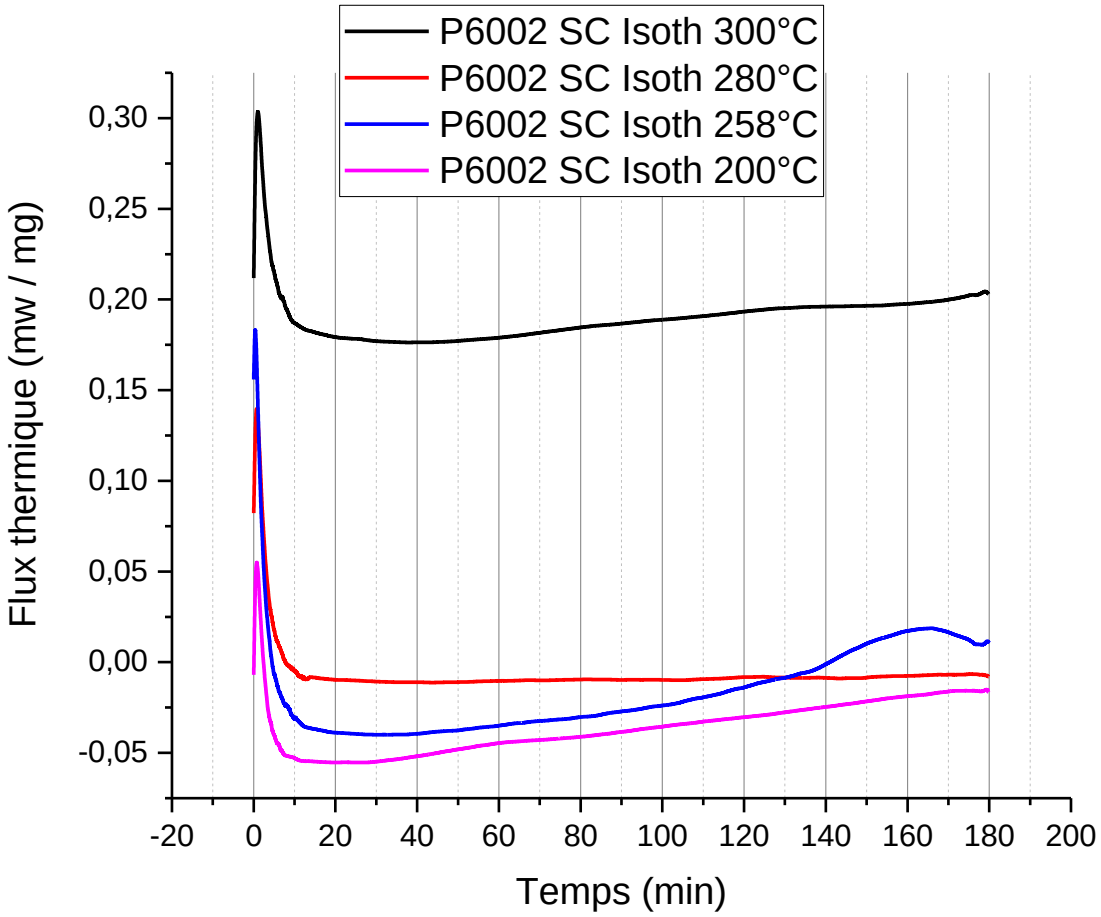


Figure 94 Thermogramme DSC : PEKK 6002 semi-cristallin soumis à quatre isothermes

Il apparaît que le cycle de fabrication pour obtenir les plaques dites « semi-cristallines » ne permet pas une cristallisation optimale puisque, pour les quatre isothermes, apparaît un pic de cristallisation qui se termine au bout d'une dizaine de minutes.

4.4.2 Modification de la procédure d'exploitation de la caractérisation mécanique

Concernant la caractérisation par clivage en coin de ce genre d'assemblages par consolidation thermique, la différence essentielle avec les soudures ponctuelles réside dans la manière d'exploiter les résultats. En effet, pour ces assemblages continus, le taux de restitution d'énergie de séparation interfaciale est déterminé à partir de la longueur de fissure, équation 24, au lieu du rayon de courbure des bras [138], [140]. Afin de rendre comparables les résultats de la caractérisation mécanique de l'adhérence des soudures laser ponctuelles et ceux des assemblages continus par consolidation thermique, nous calculons l'énergie élastique stockée dans les bras, responsable de l'initiation de la fissure, pour les deux types d'assemblage, afin de certifier la validité des résultats de la caractérisation mécanique des soudures laser à partir des résultats des assemblages consolidés thermiquement.

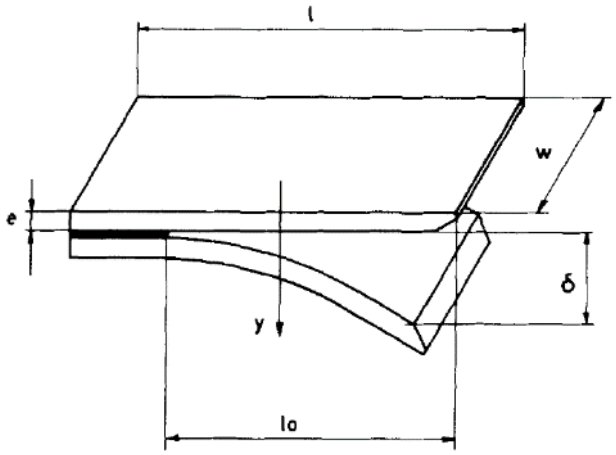


Figure 95 Schéma d'une séparation interfaciale produisent une longueur d'initiation de la fissure l_0 [140]

Comment calculer cette énergie élastique responsable de l'initiation de fissure d'un assemblage continu et une soudure ponctuelle à partir d'un même paramètre expérimental ? A partir des concepts de la résistance des matériaux et du critère de Griffith expliqués dans le sous-chapitre test d'adhérence adapté aux joints polymères discontinus, Cognard [140] a développé une expression liant le taux de restitution d'énergie emmagasinée dans les bras et la longueur d'initiation de la fissure l_0. Cette dimension est représentée dans le schéma de la figure 95. En se basant sur les travaux de Cognard et si l'épaisseur du coin est faible vis-à-vis des épaisseurs des bras et de la longueur d'initiation de la fissure l_0 petite comparée à la

longueur, comme dans notre cas, l'énergie élastique U_E peut être exprimée comme dans l'équation 35 [140].

$$U_E = \frac{3\,E\,e^3\delta^2}{16\,{l_0}^4}$$

Équation 35 L'énergie élastique emmagasinée dans les substrats associée la longueur d'initiation de la fissure

Cette énergie élastique est exprimée en J à la différence du taux de restitution d'énergie dont l'unité est le $J.m^{-2}$. C'est-à-dire que l'énergie nécessaire pour générer l'initiation de fissure est une valeur absolue, alors que pour comparer les résultats, il est nécessaire de rapporter cette énergie à la nouvelle surface créée. En considérant que toute l'énergie potentielle emmagasinée dans les substrats fléchis avant fissuration correspond à l'énergie de fissuration, alors la surface S considérée est déterminée par le produit de la longueur $(l - l_0)$ par la largeur des substrats w. Cette énergie est divisée par la surface S qui dans le cas où les soudures subissent une rupture fragile totale correspond à la surface entière de la soudure.

Voyons donc les résultats de l'énergie U_E rapportée à la surface S pour les combinaisons de paramètres qui ont produit des assemblages avec une adhésion suffisante pour être caractérisée par clivage en coin quasi-statique. Il s'agit des trois types d'assemblage à 300°C et des assemblages Amorphe sur Amorphe et Amorphe sur Semi-cristallin pour 280°C. La représentation des données, par l'intermédiaire de boîtes à moustache, est faite sur la figure 96.

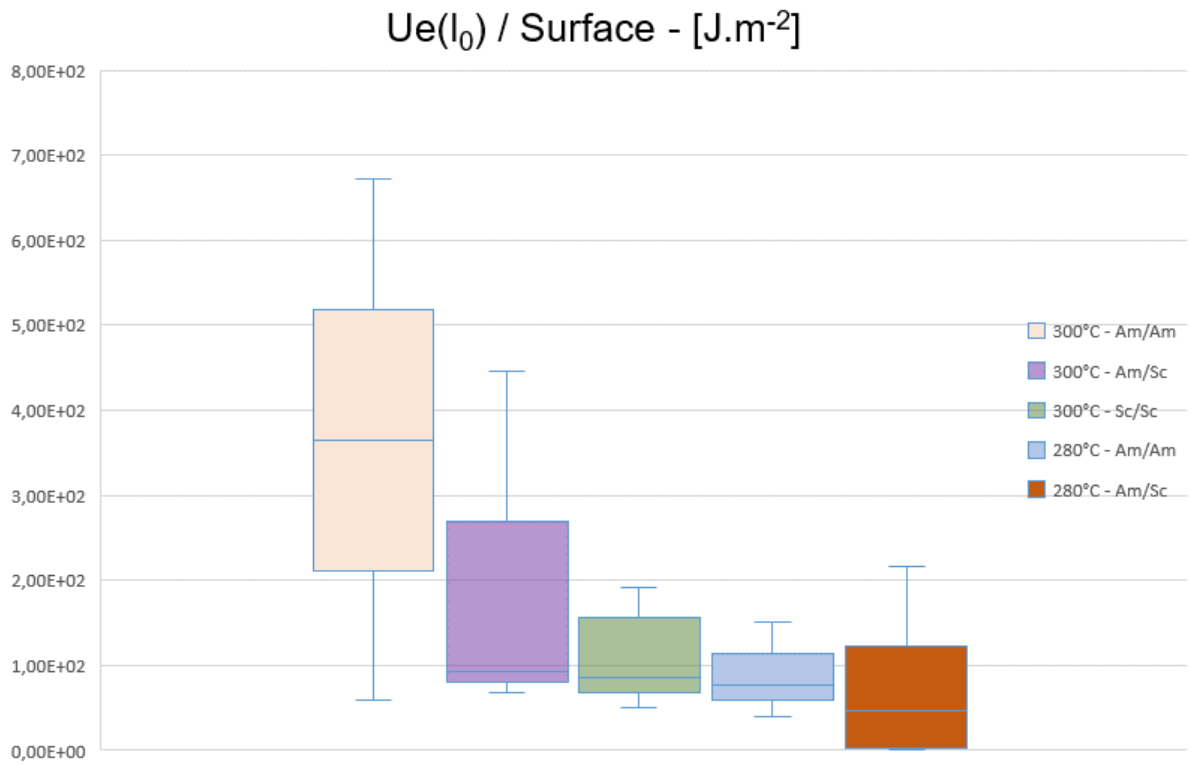


Figure 96 Energie élastique stockée dans les substrats responsable de l'ouverture en mode-I divisée par la surface rompue – Assemblages consolidées thermiquement

Nous observons tout d'abord que la variabilité reste importante bien qu'inférieure à celle des résultats de G_{1C} obtenus par mesure des rayons de courbure dont les valeurs s'étalaient selon les points d'opération sur deux décades voire plus, figure 85. Nous constatons aussi une asymétrie supérieure au même titre que sur la figure 85. Cette asymétrie est fortement prononcée dans le cas d'une combinaison amorphe avec semi-cristallin Am/Sc. La première combinaison 300 °C Am/Am présente une dispersion ample avec une médiane autour de $3{,}5^{E}2$ J.m^{-2}. Cette valeur représente la médiane maximale de toutes les configurations. Les trois combinaisons suivantes sont de moins en moins disperses, avec des valeurs du quartile Q4 décroissantes. Cependant leurs médianes restent similaires entre 80 et 90 J.m^{-2}. En dernier lieu, la combinaison 280 °C Am/Sc développe des énergies surfaciques inférieures représentées par la plus faible des médianes. Il faut aussi noter une forte variabilité explicable car certaines valeurs d'adhésion sont nulles et celles du dernier quartile sont plus importantes que dans les configurations précédentes.

A l'état fondu, donc à l'état amorphe, l'adhésion entre deux surfaces est conditionnée par l'interdiffusion des chaines macromoléculaires. Il a été rappelé dans le chapitre 1 que l'épaisseur d'interdiffusion est proportionnelle à la longueur de segment élémentaire ou longueur de Kuhn multipliée par l'inverse de la racine carrée du coefficient d'interaction de Flory χ tendant vers zéro pour de bonnes miscibilités entre matériaux. De plus, χ est inversement proportionnel à la température. Donc à l'état amorphe, l'interdiffusion entre deux PEEK est aisée expliquant les plus hautes valeurs de G_{1C} pour l'assemblage entre deux substrats amorphes soudés à 300°C, température pour laquelle la cristallisation est négligeable. Par contre si le polymère développe des phases cristallines, l'interdiffusion n'est possible que pour les bouts de chaines ou segments de la phase amorphe à l'état caoutchoutique. En effet la mobilité sur l'ensemble de la macromolécule sera rendue impossible par la présence des cristallites. Cependant Martineau *et al* [172] ont montré que l'autoadhésion des polymères semi-cristallins résultait de la compétition entre des mécanismes de diffusion des chaines à travers l'interface soudée et la croissance des cristallites. Dans le cas des substrats semi-cristallins soudés à 300 °C, une cristallisation apparait très rapidement comme montré sur la figure 94 pouvant gêner l'interdiffusion. Cependant ce pic de cristallisation ne concerne qu'une des deux formes cristallines présente dans le PEKK, l'autre étant déjà fondu à cette température comme expliqué au chapitre 2. On comprend alors que G_{1C} pour les assemblages Sc/Sc et Am/Sc à 300°C soit mesurable mais inférieur au cas du soudage Am/Am à cette même température. La diminution de G_{1C} pour les deux autres types d'assemblages à 280 °C dont le G_{1C} est mesurable s'explique par une cristallisation rapide pour des substrats amorphisés ou à taux de cristallinité non optimisé.

En conclusion, ces résultats sont bien inférieurs aux valeurs déterminées par rayon de courbure du clivage en coin quasi-statique mais reflètent plus la physique mesurée. La variabilité est aussi réduite et les résultats suivent une logique explicative basée sur les conditions microstructurales des matériaux assemblés.

Tout ceci nous dirige vers une modification du post-traitement des résultats de la caractérisation mécanique. Au lieu d'utiliser le rayon de courbure pour déterminer le taux de restitution d'énergie de séparation interfaciale, nous allons utiliser la longueur d'initiation de fissure pour calculer l'énergie élastique responsable de la décohésion.

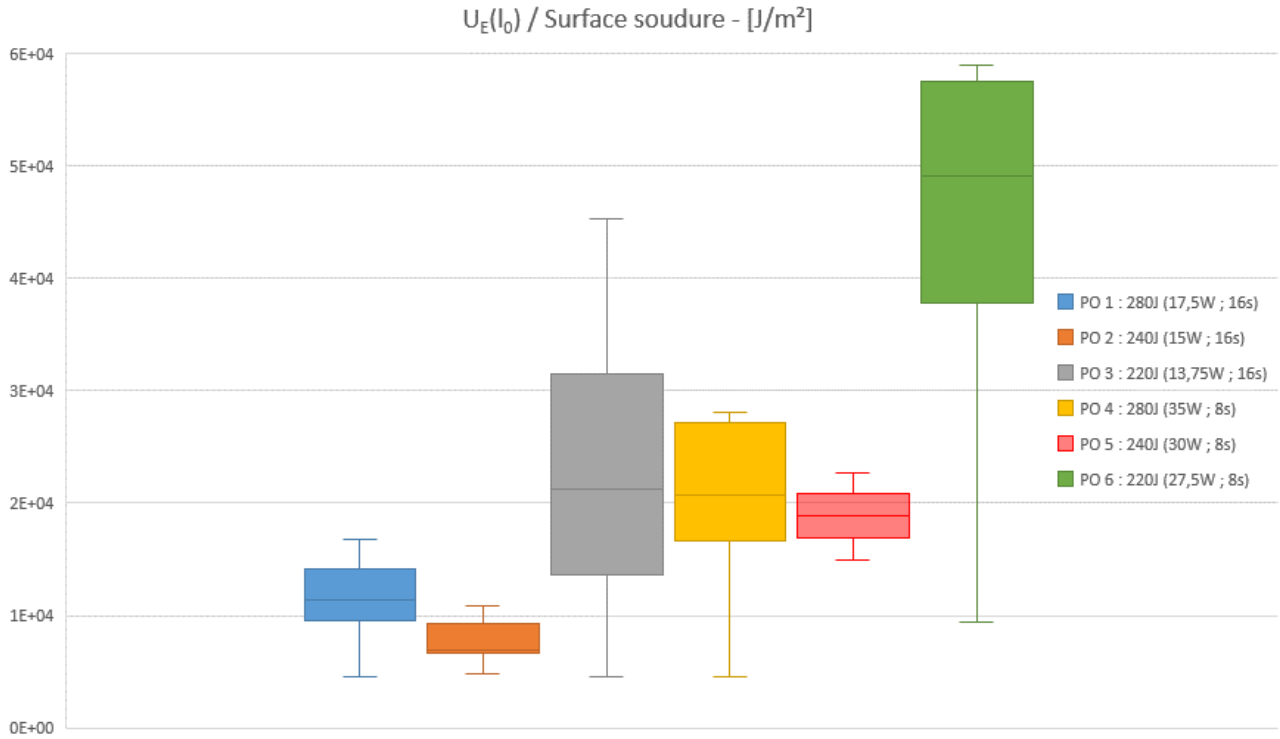


Figure 97 Energie élastique stockée dans les substrats responsable de l'ouverture en mode-I divisée par la surface rompue – Soudures laser ponctuelles

Les résultats de ce post-traitement sont présentés en figure 97. Comparées aux valeurs du premier post-traitement, figure 85, nous observons une réduction importante de la variabilité, avec des écart-types inférieurs à leurs moyennes d'un ordre de grandeur ($^E5$ J.m^{-2} pour $^E6$ J.m^{-2}). Nous observons aussi que toutes les médianes sont inférieures de deux ordres de grandeur.

Regardons maintenant les aspects liés aux paramètres laser des points d'opération. Pour la durée 16 s correspondant à PO1, PO2 et PO3, nous remarquons des valeurs des médianes proches pour 280 J et 240J, de l'ordre de 1^E4 J.m^{-2}, avec une dispersion plus importante pour le niveau énergétique 280 J. Cependant le niveau énergétique 220 J produit une adhérence deux fois supérieure avec une médiane de 2^E4 J.m^{-2}.

Si nous comparons les résultats associés par temps d'irradiation, les trois derniers points d'opération à 8 s présentent un comportement similaire à celui des trois premiers points à durée 16 s. En effet pour 8 s, les niveaux d'énergie 280 J et 240 J présentent des médianes autour de 2^E4 J/m² avec une dispersion qu'est sensiblement plus grande à 280 J qu'à 240 J, comme dans le cas à 16 s. Le niveau d'énergie plus bas 220 J rend l'adhérence plus

importante avec une médiane proche de 5^E4 J.m^{-2}. La variabilité est aussi plus importante avec une plage de données de 1^E4 à 6^E4 J.m^{-2}. Nous constatons aussi que la configuration à 220 J est asymétrique inférieure ce qui met en avant que quelques soudures ont une résistance particulièrement basses comparées au reste de la population.

Une hypothèse serait une dégradation du polymère sous l'effet du laser, la dégradation serait plus importante pour le temps d'exposition plus long : 16 s. Comparant les résultats par niveaux d'énergie, 280 J et 240 J présentent des médianes similaires, donc un niveau d'adhérence semblable pour chaque temps d'irradiation. Il est clair que les niveaux 220J produisent des valeurs d'adhérence plus importantes, ceci peut s'expliquer par une interaction laser-matière moins énergétique qui évite la dégradation.

Conclusions

La caractérisation mécanique des soudures ponctuelles a tout d'abord nécessité l'adaptation du test de clivage en coin quasi-statique. Le déplacement du coin se fait suivant trois vitesses, allant de 1 mm.min^{-1} à 0,25 mm.min^{-1} avec des phases d'arrêt entre chaque rampe. Grâce à cette modification du test, la rupture fragile des soudures ponctuelles a pu être réalisée. Un monitoring de l'essai par caméras optiques a permis la détection du contour des bras des deux substrats amorphes et semi-cristallin pendant l'essai. Le rayon de courbure de chacun des substrats fléchis est alors calculé, sur l'image précédant l'initiation, et permet de calculer le taux de restitution d'énergie critique en ouverture mode I. Ce protocole expérimental a été utilisé pour évaluer la tenue mécanique des soudures des 6 points d'opérations laser définis au chapitre précédent.

L'analyse des résultats bruts a mis en avant des valeurs importantes du G_{1C} ainsi que son fort caractère dispersif. Les G_{1C} maximum atteints sont de l'ordre de 4^E6 J.m^{-2} alors que les valeurs maximales trouvées dans la littérature pour les PEEK sont de l'ordre de $1,5^E4$ J.m^{-2}. De façon à minimiser la dispersion des résultats et à confirmer ou infirmer les valeurs obtenues, 2 méthodes d'analyses statistiques ont été mises en œuvre : détermination de valeurs aberrantes et identification de la population à une distribution de Weibull ainsi qu'une analyse par composantes principales ACP. La distribution des données n'est pas assimilable à une distribution de Weibull. Dans le cas de l'ACP, 16 paramètres ont été définis,

aussi bien relatifs au procédé d'obtention des soudures, qu'à une configuration géométrique ou qu'à des temps au-delà des températures caractéristiques du matériau. L'ACP montre que la dispersion de l'adhérence n'est pas expliquée complètement par la variabilité des paramètres du procédé de soudage laser.

La dispersion des résultats a donc été attribuée à l'imprécision de la détection de contour. La tenue mécanique des interfaces a été calculée comme l'énergie élastique maximale emmagasinée rapportée à la surface soudée. Cela a permis d'obtenir des valeurs d'adhérence des soudures plus homogènes et des niveaux de résistance plus proches des valeurs de référence définis par les assemblages continus par consolidation thermique. Ce cadre de référence a été obtenu par des essais de consolidation thermique ont été réalisés pour 4 températures différentes et des essais de clivage en coin ont été réalisés sur ces assemblages. La tenue de l'interface a aussi été définie comme étant l'énergie élastique emmagasinée ramenée à la surface créée.

La représentation par boîte à moustache a permis de mettre en avant une asymétrie des résultats dès lors qu'un des substrats est semi-cristallin. Cela implique donc que la dispersion des résultats est finalement due à une configuration matériau et non à la configuration de mise en œuvre, comme l'APC l'indique. La cristallisation à froid difficilement reproductible lors des essais laser est très probablement un facteur de gêne pour l'interdiffusion des bouts de chaînes de la phase amorphe au niveau de l'interface à des températures inférieures à la fusion complète de ce réseau cristallin.

Conclusion générale

Dans cette étude, le procédé de soudage laser par transmission est utilisé pour assembler des polymères thermoplastiques semi-cristallins haute performance, les PAEK. Notre choix s'est alors porté sur le grade PEKK 6002 d'Arkema, l'assemblage à souder comportant un substrat totalement amorphe pour qu'il soit transparent au rayonnement laser et à l'inverse un substrat semi-cristallin, opaque au rayonnement. La bonne adhésion d'une interface soudée est conditionnée par la thermodynamique d'interdiffusion des chaines polymères grandement étudiée pour les polymères amorphes contrairement aux polymères semi-cristallins de haute rigidité mécanique. La littérature fait cependant état de l'importance de la température et de la cinétique de cristallisation sur le contrôle d'une bonne adhésion à l'interface soudée. Le cœur de cette étude a été d'essayer de quantifier, entre autre, l'influence des deux paramètres précités dans le cas du procédé par transmission laser qui impose des variations de température excessives lors de l'application du flux laser, ce qui nécessite une fiabilisation du procédé qui représente un grand défi. Dans notre cas, le polymère PEKK 6002 est censé avoir une fenêtre de processabilité large, avec une fusion autour de 300 °C et une dégradation thermo-oxydative qui commencerait à partir de 550 °C. Nous avons caractérisé thermiquement et rhéologiquement ce polymère pour déterminer avec précision ses transitions thermiques : T_g, T_{cc}, T_f, ainsi que son comportement mécanique dans ses états vitreux, caoutchoutique et en fusion. Etant donné que le PEKK 6002 possède un indice de polymolécularité très important, nous avons mené une analyse rhéologique de son spectre des temps de relaxation.

Le chapitre 1 présente le contexte de l'étude, la configuration de soudage laser employée et les bases scientifiques relatives à l'interdiffusion des chaines macromoléculaires.

Dans le chapitre 2, les matériaux à souder ont été caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage pour déterminer leur fenêtre de soudabilité. Pour plusieurs grades de PAEK, les transitions thermiques ont été mesurées, de façon à déterminer la gamme de température entre la fusion et la dégradation des polymères. Le polymère choisi est le PEKK qui possède la fenêtre la plus large, c'est aussi celui qui a la température de fusion la plus basse. Ce PEKK 6002 a également une vitesse de cristallisation lente, ce qui permet de l'obtenir dans l'état amorphe et semi-cristallin pour moduler ses propriétés optiques et mécaniques.

Le défi à relever était l'obtention des matériaux PEKK 6002 à différent taux cristallin. La fabrication des plaques amorphes et semi-cristallines des polymères hautes performances implique l'utilisation de moyens capables de le mettre en forme au-dessus de 350 °C. L'utilisation d'une presse chauffante permet de mettre en œuvre des plaques PEKK 6002 semi-cristallines par thermocompression. Les plaques PEKK 6002 amorphes nécessitent une étape supplémentaire d'amorphisation. Elle est réalisée grâce à une procédure d'extraction « à chaud » et refroidissement rapide développée spécifiquement pour ce polymère et cette application.

Une caractérisation rhéométrique par essai de relaxation a été menée à plusieurs températures pour le PEKK entre la T_g et la T_f dans l'objectif de déterminer les temps de relaxation des macromolécules dans une configuration thermique peu propice à de l'interdiffusion contrairement à des essais menés après TF. Les aspects théoriques permettant d'obtenir la distribution des temps de relaxation des macromolécules ont été présentés. La connaissance du spectre temporel a permis de conclure que l'interdiffusion des bouts de chaines était possible pour des températures comprises entre la T_g et la T_f. Ensuite, les propriétés optiques des matériaux à souder ont été mesurées par spectrophotométrie. Le PEKK amorphe est transparent à hauteur de 60% environ au rayonnement laser à 808 nm, tandis que le PEKK semi-cristallin est presque totalement absorbant. Ces matériaux sont donc adaptés au procédé de soudage laser par transmission.

Dans le chapitre 3, plusieurs campagnes expérimentales, basées sur les résultats du chapitre 2, d'interaction laser-matière pour les différents taux cristallins obtenus ont été réalisées. Elles ont permis de mieux comprendre les conditions nécessaires pour que l'interdiffusion ait lieu et de déterminer une campagne expérimentale de soudage laser. Six points d'opération laser ont été définis en faisant varier la puissance laser de 220 W à 280 W et en faisant varier le temps d'irradiation entre 8 s et 16 s. Ils ont permis de mettre en œuvre des soudures ayant une tenue mécanique apparente. Ces essais ont été monitorés avec la thermographie infrarouge, qui nous a permis d'avoir accès aux champs de température sur le côté et dans l'épaisseur de l'assemblage. Le protocole expérimental établi a permis une prise de vue différente de celle que l'on trouve dans la littérature et de ce fait, l'accès aux températures dans l'épaisseur de l'assemblage lors du soudage a permis de quantifier et de valider les temps d'irradiation pour chaque point d'opération. Au-delà de ces informations, nous avons employé la mesure infrarouge pour quantifier les dimensions et volumes des

soudures et ZATs, les temps pendant lesquels l'interface est au-dessus de la T_g et de la T_f, informations majeures pour la compréhension du matériau et des mécanismes internes permettant le soudage. Il est important de préciser que dans la littérature consultée, les épaisseurs soudées sont de l'ordre d'une centaine de µm. Souder par transmission sur une épaisseur totale de 4 mm du PEKK 6002 à différente cristallinité est une innovation technologique très importante.

Dans le chapitre 4, la caractérisation mécanique des soudures ponctuelles a été réalisée par l'intermédiaire d'un essai de clivage en coin quasi-statique monitorée par caméras optiques. Le taux de restitution d'énergie critique en mode I a été évalué par l'intermédiaire du rayon de courbure des 2 substrats. Il a été mis en évidence que les résultats présentent des valeurs élevées (G_{1C} maximum = 4^E6 J.m^{-2}), 2 décades au-dessus de ce que l'on peut trouver dans la littérature, et une dispersion importante. Des analyses statistiques de type Weibull et une analyse en composantes principales à 16 paramètres n'ont pas permis de mettre en avant ou d'incriminer des paramètres. De façon à comprendre et réduire la dispersion des résultats, la méthode de calcul des résistances des soudures a été modifiée : l'énergie élastique maximale stockée est ramenée à la surface créée. De plus, une étude de soudage thermique par consolidation a été mise en œuvre de façon à avoir des résultats en vue d'une comparaison avec les résultats de soudage laser. Pour cette campagne expérimentale, quatre températures ont été choisies et correspondent aux températures caractéristiques du matériau. Les résultats présentés par boite à moustache montrent une asymétrie des résultats dès lors qu'un des substrats est semi-cristallin, que ce soit pour le soudage laser ou pour le soudage par consolidation. Ce dernier résultat vient étayer le rôle de la cristallisation à froid sur l'interdiffusion macromoléculaire.

Cette étude revêt un caractère prometteur sur la faisabilité du soudage laser par transmission sur polymères hautes performances. Cependant, ce procédé nécessite plus d'étude de façon à mieux maîtriser l'interaction laser-matière ainsi que le contact intime des deux substrats pour diminuer la dispersion des résultats expérimentaux. De plus, il a été mis en évidence qu'au vu de la sollicitation et de sa dynamique, une caractérisation et une compréhension du matériau plus approfondies lorsqu'il est sollicité par un dirac énergétique, tel que le laser, est nécessaire. Un vrai enjeu scientifique apparait sur la compréhension des différentes formes cristallines, plus ou moins énergétiques sous cette densité d'énergie.

Annexes

Annexe 1 – Caractérisation par calorimétrie différentielle

Les thermogrammes DSC montrés dans le chapitre 2 correspondent au deuxième cycle d'échauffement sauf indication contraire. Le premier cycle de montée en température et le refroidissement ne sont pas affichés pour faciliter la lecture.

Protocole DSC

Premier cycle (omis des thermogrammes DSC)

- Equilibrage de la température de l'enceinte à 50°C
- Isotherme à 50°C pendant une minute pour homogénéiser la température à l'intérieur de la capsule et l'échantillon
- Première montée en température, rampe à 20°C.min^{-1} jusqu'à 350°C pour fondre complétement et enlever l'histoire thermique.
- Equilibrage de la température de l'enceinte à 350°C
- Isotherme à 350°C pendant 5 minutes pour tout fondre
- Refroidissement à 10°C.min^{-1} jusqu'à 50°C

Deuxième cycle (affiché en thermogramme DSC)

- Equilibrage de la température de l'enceinte à 50°C
- Isotherme à 50°C pendant 1 minute
- Montée finale, rampe à 10°C.min^{-1} jusqu'à 350°C

Les échantillons DSC sont obtenus à partir des plaques compressées de dimensions 150 x 70 x 2 mm^3, le prélèvement des échantillons est réalisé avec une pince coupante en obtenant des échantillons cubiques, dont leurs masses sont autour de 10 mg. L'appareil utilisé est un dispositif DSC TA Q200, il est équipé d'un groupe de refroidissement indépendant (RCS) qui permet l'enchaînement des cycles de chauffe et refroidissement. Les analyses sont réalisées sous gaz inerte afin d'éviter toute réaction du matériau ainsi que le vieillissement précoce de l'intérieur de l'enceinte thermo-régulée. Dans ce cas, un débit d'azote gazeux de 50 ml.min^{-1} est impulsé dans l'intérieur de l'enceinte calorifique.

Annexe 2 - Résultats de caractérisation mécanique et suivi infrarouge des soudures PEKK 6002

Point d'opération 1

PO 1 : 17,5W et 16s	Gtot (J/m2)	Gsc (J/m²)	Ga (J/m²)	Gt (J/m²)	Li (m)	Wsc (J)	Wa (J)	Wtot (J)	Wtot/surface soudure (J/m²)	$t_{irradiation}$ [s]	t(Tmax>Tg =160°C) [s]	t(Tmax>Tf =305°C) [s]	épaisseur Amorphe [mm]	épaisseur SC [mm]	largeur ZAT - A [mm]	largeur soud - SC [mm]	Volume ZAT-A [mm³]	Vol soud SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	Vol ZAT A [mm3]	Vol contour SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	bulles A	bulles SC	texture homogène
ASS 1_0_1	1,05E+04	1,04E+02	1,09E+01	1,15E+02	5,00E-03	0,113	0,116	0,229	7,34E+03	16,20	56,56	4,32	1,96	1,86	6,1	3,12	93,90	45,58	1,12E+02	2,30E+02	119,56	58,03	8,78E+01	1,81E+02	P	P	A
ASS 1_0_2	1,59E+04	1,59E+02	1,45E+01	1,74E+02	5,50E-03	0,085	0,087	0,172	5,88E+03	16,44	51,4	2,16	1,96	1,86	5,91	2,92	90,98	42,66	1,75E+02	3,73E+02	115,84	54,31	1,37E+02	2,93E+02	P	M	A
ASS 1_0_3	2,00E+04	1,63E+02	9,77E+01	2,60E+02	4,10E-03	0,206	0,211	0,416	1,30E+04	16,24	54,44	7,08	1,96	1,86	6,12	3,21	94,21	46,89	2,12E+02	4,26E+02	119,95	59,71	1,67E+02	3,35E+02	P	M	A
ASS 1_1_1	2,48E+05	8,23E+01	3,12E+03	3,21E+03	4,30E-03	0,149	0,142	0,291	8,63E+03	15,80	55,2	5,84	1,8	1,75	6,4	3,37	90,48	46,32	2,74E+03	5,35E+03	115,20	58,98	2,15E+03	4,21E+03	P	P	Non
ASS 1_1_2	2,98E+05	5,92E+01	3,83E+03	3,89E+03	3,60E-03	0,259	0,247	0,506	1,42E+04		Film non	déclanché	1,8	1,75	7,11	3,56	100,52	48,93	2,96E+03	6,09E+03	127,98	62,30	2,33E+03	4,78E+03	P	M	Non
ASS 1_1_3	2,64E+04	1,41E+01	3,25E+02	3,39E+02	4,20E-03	0,167	0,159	0,325	9,49E+03	16,00	52,64	8,16	1,8	1,75	6,69	3,43	94,58	47,14	2,79E+02	5,60E+02	120,42	60,03	2,19E+02	4,40E+02	P	P	Non
ASS 1_1_4	4,47E+04	3,12E+02	8,28E+01	3,95E+02	5,30E-03	0,082	0,078	0,160	4,58E+03	16,04	50,2	6,76	1,8	1,75	7,15	3,49	101,08	47,97	4,42E+02	9,32E+02	128,70	61,08	3,47E+02	7,32E+02	P	M	Non
ASS 1_2_1										16,00	43,76	6,6	1,73	1,71	6,85	3,48	93,07	46,74			118,51	59,51	0,00E+00	0,00E+00	P	P	Non
ASS 1_2_2	1,79E+05	9,85E+02	4,55E+02	1,44E+03	3,40E-03	0,284	0,258	0,543	1,68E+04	15,96	52,72	9,04	1,73	1,71	6,28	3,23	85,33	43,38	2,10E+03	4,13E+03	108,64	55,23	1,65E+03	3,24E+03	P	P	Non
ASS 1_2_3	1,85E+04	1,38E+02	1,70E-01	1,38E+02	3,70E-03	0,221	0,201	0,422	1,21E+04	16,28	55,36	10,32	1,73	1,71	6,66	3,47	90,49	46,60	2,04E+02	3,97E+02	115,22	59,34	1,61E+02	3,12E+02	P	P	Non
ASS 1_2_4	4,13E+06	1,04E+04	2,69E+04	3,73E+04	2,60E-03	0,633	0,574	1,207	3,54E+04	17,44	57,76	10,92	1,73	1,71	5,98	3,41	81,25	45,80	5,08E+04	9,02E+04	103,45	58,31	3,99E+04	7,08E+04	P	P	Non
ASS 1_3_1										16,44	58,24	10,16	1,64	1,72	6,72	4,13	86,56	55,79			110,21	71,04	0,00E+00	0,00E+00	P	P	Non
ASS 1_3_2										15,56	55,24	7,44	1,64	1,72	7,08	4,04	91,19	54,58			116,11	69,49	0,00E+00	0,00E+00	P	P	Non
ASS 1_3_3	7,96E+04	4,09E+02	1,28E+02	5,37E+02	2,80E-03	0,546	0,415	0,961	2,55E+04	16,08	53,96	9,88	1,64	1,72	6,87	3,77	88,49	50,93	9,00E+02	1,56E+03	112,67	64,84	7,07E+02	1,23E+03	P	P	Non
ASS 1_3_4	4,20E+07	8,34E+01	2,07E+05	2,07E+05	2,90E-03	0,490	0,372	0,862	2,22E+04	16,48	56,4	8,8	1,64	1,72	7,15	3,88	92,10	52,41	4,56E+05	8,01E+05	117,26	66,74	3,58E+05	6,29E+05	P	P	Non
ASS 1_3_5	6,85E+05	3,58E+03	1,06E+03	4,64E+03	3,50E-03	0,261	0,198	0,459	1,20E+04	16,32	55,24	11	1,64	1,72	6,67	3,83	85,91	51,74	7,97E+03	1,32E+04	109,39	65,88	6,26E+03	1,04E+04	P	P	Non
ASS 1_4_1	3,87E+05	3,11E+02	2,13E+03	2,44E+03	3,60E-03	0,248	0,199	0,447	1,13E+04	15,48	60,88	18,32	1,67	1,72	6,65	3,94	87,22	53,22	4,44E+03	7,27E+03	111,06	67,77	3,48E+03	5,71E+03	P	G	Non
ASS 1_4_2	8,82E+05	3,29E+00	5,35E+03	5,36E+03	3,70E-03	0,232	0,186	0,418	1,12E+04	17,20	62,4	16,36	1,67	1,72	6,78	3,73	88,93	50,39	9,92E+03	1,75E+04	113,23	64,16	7,79E+03	1,37E+04	M	G	Non
ASS 1_4_3	5,31E+05	2,88E+03	9,39E+02	3,82E+03	3,70E-03	0,218	0,175	0,392	1,05E+04	16,72	57,88	14,12	1,67	1,72	6,96	3,75	91,29	50,66	5,82E+03	1,05E+04	116,23	64,50	4,57E+03	8,23E+03	M	M	Non
ASS 1_4_4	3,71E+05	1,83E+02	2,13E+03	2,31E+03	3,70E-03	0,228	0,183	0,412	1,09E+04	16,52	56,64	14,24	1,67	1,72	7,39	3,78	96,93	51,06	3,83E+03	7,27E+03	123,41	65,02	3,01E+03	5,71E+03	M	M	Non
Moyenne	2,94E+06	1,17E+03	1,49E+04	1,61E+04	3,86E-03	2,60E-01	2,24E-01	4,83E-01	1,36E+04	16,33	55,61	9,83	1,76	1,75	6,64	3,52	91,39	48,33	3,23E+04	5,69E+04	116,37	61,54	2,54E+04	4,47E+04			
Ecartype.P	9,81E+06	2,51E+03	4,85E+04	4,86E+04	7,91E-04	1,51E-01	1,22E-01	2,72E-01	7,50E+03	0,48	3,11	4,20	0,11	0,05	0,43	0,28	5,06	3,05	1,07E+05	1,87E+05	6,45	3,88	8,37E+04	1,47E+05			

Point d'opération 2

PO 2 : 15W et 16s	Gtot (J/m²)	Gsc (J/m²)	Ga (J/m²)	Gt (J/m²)	Li (m)	Wsc (J)	Wa (J)	Wtot (J)	Wtot/surface soudure (J/m²)	$t_{irradiation}$ [s]	t(Tmax>Tg =160°C) [s]	t(Tmax>Tf =305°C) [s]	épaisseur Amorphe [mm]	épaisseur SC [mm]	largeur ZAT - A	largeur soud - SC	Volume ZAT-A [mm3]	Vol soud SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	Vol contour A [mm3]	Vol contour SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	bulles A	bulles SC	texture homogène
ASS 2_0_3	4,82E+04	3,33E+02	1,23E+02	4,56E+02	5,10E-03	0,092	0,097	0,189	6,01E+03	15,84	41,44	0	1,86	1,75	6,14	3,14	89,70	43,16	5,37E+02	1,12E+03	114,20	54,95	4,22E+02	8,77E+02	P	M	A
ASS 2_1_1	3,16E+05	6,96E+01	3,54E+03	3,61E+03	4,80E-03	0,111	0,103	0,214	6,67E+03	16,16	51,88	3	1,78	1,75	6,76	3,21	94,51	44,12	3,34E+03	7,16E+03	120,33	56,18	2,63E+03	5,63E+03	P	M	Non
ASS 2_1_2	9,08E+04	5,91E+02	2,10E+02	8,01E+02	4,20E-03	0,159	0,147	0,306	1,08E+04	16,32	46,8	2,24	1,78	1,75	7,19	2,83	100,52	38,90	9,03E+02	2,33E+03	127,98	49,53	7,09E+02	1,83E+03	M	M	A
ASS 2_1_3	3,81E+04	1,85E+02	1,77E+02	3,62E+02	5,00E-03	0,093	0,086	0,180	6,72E+03	16,08	47,44	1,52	1,78	1,75	7,14	2,67	99,82	36,70	3,82E+02	1,04E+03	127,09	46,73	3,00E+02	8,15E+02	P	M	A
ASS 2_1_4	1,32E+06	9,09E+03	2,31E+03	1,14E+04	3,40E-03	0,295	0,272	0,567	2,14E+04	16,72	52,28	1,84	1,78	1,75	7,11	2,65	99,40	36,42	1,33E+04	3,62E+04	126,56	46,38	1,04E+04	2,85E+04	M	M	A
ASS 2_2_1	7,53E+05	1,40E+03	3,63E+03	5,04E+03	5,10E-02	0,083	0,068	0,150	4,84E+03	16,24	48,2	3,32	1,67	1,71	7,03	3,11	92,21	41,77	8,17E+03	1,80E+04	117,40	53,18	6,41E+03	1,42E+04	P	M	A
ASS 2_2_2	5,54E+05	3,15E+03	8,39E+02	3,99E+03	4,80E-03	0,103	0,187	0,290	9,26E+03	17,20	49,8	4,44	1,67	1,71	6,87	3,13	90,11	42,04	6,15E+03	1,32E+04	114,73	53,52	4,83E+03	1,04E+04	P	M	A
ASS 2_2_3	5,16E+04	3,23E+02	5,26E+01	3,75E+02	4,40E-03	0,132	0,108	0,239	8,08E+03	16,4	48	2,2	1,67	1,71	6,69	2,96	87,75	39,75	5,88E+02	1,30E+03	111,72	50,62	4,62E+02	1,02E+03	M	M	A
ASS 2_2_4	1,48E+05	1,95E+02	7,85E+02	9,80E+02	4,80E-03	0,104	0,085	0,189	6,91E+03	16,04	46,12	3,2	1,67	1,71	6,63	2,74	86,96	36,80	1,70E+03	4,03E+03	110,72	46,85	1,34E+03	3,16E+03	M	M	A
Moyenne	3,69E+05	1,70E+03	1,30E+03	3,00E+03	9,72E-03	1,30E-01	1,28E-01	2,58E-01	8,97E+03	16,33	48,00	2,42	1,74	1,73	6,84	2,94	93,44	39,96	3,89E+03	9,38E+03	118,97	50,88	3,06E+03	7,37E+03			
Ecartype.P	4,12E+05	2,77E+03	1,39E+03	3,42E+03	1,46E-02	6,22E-02	6,13E-02	1,19E-01	4,70E+03	0,39	3,07	1,20	0,07	0,02	0,31	0,21	5,04	2,78	4,22E+03	1,10E+04	6,41	3,54	3,31E+03	8,67E+03			

Point d'opération 3

PO 3 : 13,75W et 16s	Gtot (J/m2)	Gsc (J/m²)	Ga (J/m²)	Gt (J/m²)	Li (m)	Wsc (J)	Wa (J)	Wtot (J)	Wtot/surface soudure (J/m²)	$t_{irradiation}$ [s]	t(Tmax>Tg =160°C) [s]	t(Tmax>Tf =305°C) [s]	épaisseur Amorphe [mm]	épaisseur SC [mm]	largeur ZAT - A	largeur soud - SC	Volume ZAT-A [mm3]	Vol soud SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	Vol contour A [mm3]	Vol contour SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	bulles A	bulles SC	texture homogène
ASS 3_0_2	7,98E+03	7,57E+01	7,57E+00	8,33E+01	6,10E-03	0,06	0,05	0,117	4,52E+03	16,04	40,84	0	1,87	1,78	6,16	2,58	90,47	36,07	8,82E+01	2,21E+02	115,19	45,92	6,93E+01	1,74E+02	M	-	A
ASS 3_1_1	6,95E+05	2,67E+03	1,57E+03	4,23E+03	2,60E-03	0,62	0,48	1,108	3,79E+04	17,88	49,64	4,56	1,62	1,69	6,87	2,92	87,41	38,76	7,95E+03	1,79E+04	111,29	49,35	6,24E+03	1,41E+04	M	M	Non
ASS 3_1_2	1,16E+06	4,42E+01	5,69E+03	5,73E+03	3,30E-03	0,31	0,24	0,542	1,91E+04	17,88	49,84	1	1,62	1,69	6,19	2,83	78,76	37,56	1,47E+04	3,09E+04	100,28	47,83	1,16E+04	2,43E+04	G	M	Non
ASS 3_1_3	5,88E+03	4,08E+01	6,26E-01	4,14E+01	3,90E-03	0,19	0,15	0,333	1,27E+04	15,72	41,36	0	1,62	1,69	6,1	2,63	77,61	34,91	7,58E+01	1,68E+02	98,82	44,45	5,95E+01	1,32E+02	M	-	Non
ASS 3_1_4	1,67E+05	1,02E+02	7,50E+02	8,53E+02	3,20E-03	0,32	0,25	0,572	2,13E+04	16,32	41,92	0	1,62	1,69	6,54	2,69	83,21	35,70	2,01E+03	4,68E+03	105,95	45,46	1,58E+03	3,67E+03	M	-	Non
ASS 3_1_5	1,30E+06	1,46E+02	6,28E+03	6,43E+03	2,50E-03	0,65	0,51	1,160	4,53E+04	16,16	41,44	2,2	1,62	1,69	6,14	2,56	78,12	33,98	1,66E+04	3,83E+04	99,47	43,26	1,31E+04	3,00E+04	M	M	Non
ASS 3_2_1	1,21E+05	8,08E+01	8,09E+02	8,89E+02	4,00E-03	0,16	0,14	0,305	1,11E+04	17,16	44,96	0	1,67	1,68	6,52	2,76	85,52	36,42	1,41E+03	3,32E+03	108,88	46,37	1,11E+03	2,61E+03	M	P	Non
ASS 3_2_2	4,70E+05	1,41E+02	3,33E+03	3,47E+03	3,20E-03	0,32	0,27	0,590	2,66E+04	16,04	39,96	0	1,67	1,68	6,23	2,22	81,71	29,29	5,75E+03	1,60E+04	104,04	37,30	4,51E+03	1,26E+04	G	P	A
ASS 3_2_3	5,18E+05	3,22E+02	3,50E+03	3,82E+03	3,00E-03	0,39	0,34	0,728	3,42E+04	16,04	40,72	0	1,67	1,68	6,34	2,13	83,16	28,10	6,23E+03	1,84E+04	105,88	35,78	4,89E+03	1,45E+04	G	P	A
ASS 3_2_4	3,49E+04	6,86E+01	1,85E+02	2,54E+02	3,90E-03	0,18	0,16	0,339	1,46E+04	16,64	43,04	0	1,67	1,68	6,48	2,32	84,99	30,61	4,11E+02	1,14E+03	108,22	38,98	3,23E+02	8,95E+02	G	P	A
ASS 3_2_5	2,29E+05	1,60E+02	1,52E+03	1,68E+03	3,20E-03	0,34	0,29	0,624	2,89E+04	16,04	41,6	0	1,67	1,68	5,89	2,16	77,25	28,50	2,96E+03	8,03E+03	98,36	36,29	2,33E+03	6,31E+03	G	P	A
Moyenne	4,28E+05	3,50E+02	2,15E+03	2,50E+03	0,00	0,32	0,26	5,83E-01	2,33E+04	16,54	43,21	0,71	1,67	1,69	6,31	2,53	82,57	33,63	5,30E+03	1,26E+04	105,13	42,82	4,16E+03	9,93E+03			
Ecartype,S	4,57E+05	7,73E+02	2,24E+03	2,33E+03	0,00	0,18	0,14	3,24E-01	1,25E+04	0,76	3,49	1,45	0,07	0,03	0,27	0,28	4,35	3,83	5,79E+03	1,29E+04	5,54	4,87	4,55E+03	1,02E+04			

Point d'opération 4

PO 4 : 35W et 8s	Gtot (J/m²)	Gsc (J/m²)	Ga (J/m²)	Gt (J/m²)	Li (m)	Wsc (J)	Wa (J)	Wtot (J)	Wtot/surface soudure (J/m²)	$t_{irradiation}$ [s]	t(Tmax>Tg =160°C) [s]	t(Tmax>Tf =305°C) [s]	épaisseur Amorphe [mm]	épaisseur Semi-cristallin [mm]	largeur ZAT - A	largeur soud - SC	Volume ZAT-A [mm3]	Vol soud SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	Vol contour A [mm3]	Vol contour SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	bulles A	bulles SC	texture homogène
4_0_1	2,27E+05	4,74E+01	3,75E+03	3,80E+03	5,7E-03	0,073	0,072	0,145	4,51E+03	8,36	38,74	5,28	1,88	1,81	6,01	3,21	88,74	45,63	2,56E+03	4,97E+03	112,99	58,10	2,01E+03	3,91E+03	P	M	Non
4_0_2										8,44	42,52	6,24	1,88	1,81	6,16	3,34	90,96	47,48			115,81	60,45			P	M	Non
4_0_3										8,32	46,24	5,28	1,88	1,81	6,09	3,68	89,92	52,31			114,49	66,61			P	M	Non
4_1_1	2,46E+07									-	-	-	1,72	1,71	6,23	3,76	84,16	50,50	2,92E+05	4,87E+05	107,16	64,30	2,30E+05	3,83E+05	P	G	Non
4_1_2										-	-	-	1,72	1,71	6,39	3,83	86,32	51,44			109,91	65,49			P	G	Non
4_1_3	1,17E+06	8,02E+03	8,71E+02	8,89E+03	2,7E-03	0,597	0,533	1,130	2,81E+04	-	-	-	1,72	1,71	6,43	4,02	86,86	53,99	1,35E+04	2,17E+04	110,60	68,74	1,06E+04	1,70E+04	M	M	Non
4_1_4	1,13E+06	6,70E+03	2,11E+03	8,81E+03	3,1E-03	0,362	0,323	0,684	1,75E+04	-	-	-	1,72	1,71	6,45	3,91	87,13	52,51	1,30E+04	2,15E+04	110,94	66,86	1,02E+04	1,69E+04	M	G	Non
4_1_5	9,72E+05	5,39E+03	2,27E+03	7,65E+03	2,9E-03	0,450	0,402	0,852	2,28E+04	-	-	-	1,72	1,71	6,33	3,74	85,51	50,23	1,14E+04	1,94E+04	108,88	63,95	8,93E+03	1,52E+04	M	G	Non
4_2_1	8,82E+04	3,80E+02	8,46E+01	4,64E+02	3,2E-03	0,323	0,206	0,529	1,38E+04	-	-	-	1,53	1,70	6,68	3,83	80,27	51,14	1,10E+03	1,72E+03	102,20	65,11	8,63E+02	1,35E+03	M	G	Non
4_2_2	7,61E+05	7,09E+01	1,77E+03	1,84E+03	3,0E-03	0,391	0,250	0,641	1,86E+04	-	-	-	1,53	1,70	6,74	3,45	80,99	46,06	9,40E+03	1,65E+04	103,12	58,65	7,38E+03	1,30E+04	M	G	Non
4_2_3	2,69E+06	1,26E+04	2,25E+03	1,48E+04	2,7E-03	0,558	0,357	0,915	2,67E+04	-	-	-	1,53	1,70	6,71	3,42	80,63	45,66	3,34E+04	5,89E+04	102,66	58,14	2,62E+04	4,63E+04	G	G	Non
4_2_4	2,82E+06	6,96E+02	6,43E+03	7,12E+03	2,1E-03	1,121	0,716	1,837	5,36E+04	-	-	-	1,53	1,70	6,73	3,43	80,87	45,80	3,49E+04	6,16E+04	102,97	58,31	2,74E+04	4,84E+04	G	G	Non
4_2_5										-	-	-	1,53	1,70	7,12	3,32	85,56	44,33			108,94	56,44			M	G	Non
Moyenne	1,23E+06	4,24E+03	2,44E+03	6,68E+03	0,00	0,48	0,36	0,84	2,32E+04	8,37	42,50	5,60	1,65	1,72	6,51	3,63	83,88	48,88	1,49E+04	2,58E+04	106,79	62,23	1,17E+04	2,02E+04			
Ecartype.P	9,53E+05	4,38E+03	1,81E+03	4,29E+03	0,00	0,28	0,19	0,46	1,35E+04	0,05	3,06	0,45	0,13	0,04	0,24	0,27	3,29	3,25	1,19E+04	2,11E+04	4,19	4,14	9,34E+03	1,66E+04			

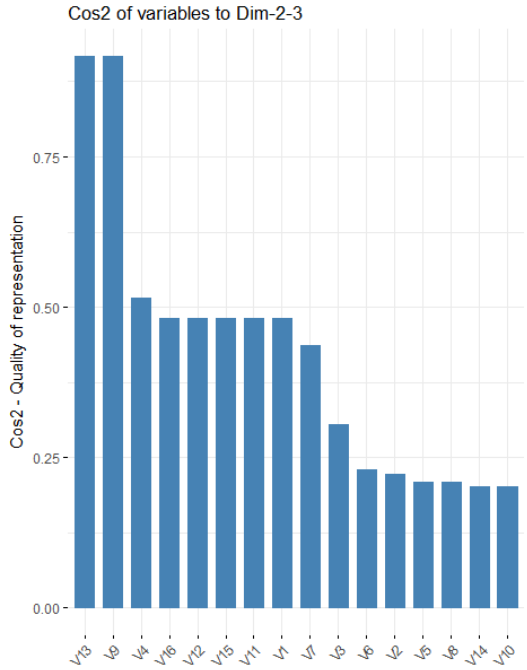
Point d'opération 5

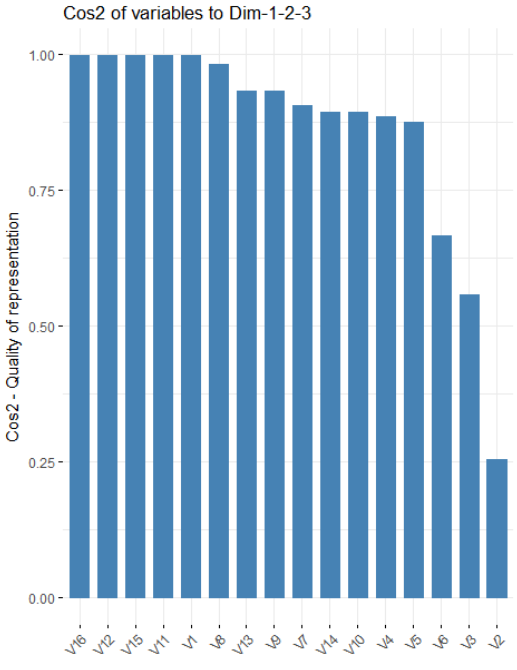
PO 5 : 30W et 8s	Gtot (J/m2)	Gsc (J/m²)	Ga (J/m²)	Gt (J/m²)	Li (m)	Wsc (J)	Wa (J)	Wtot (J)	Wtot/surface soudure (J/m²)	épaisseur Amorphe [mm]	épaisseur Semi-cristallin [mm]	largueur ZAT - A	largueur soud - SC	Volume ZAT-A [mm3]	Vol soud SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	Vol contour A [mm3]	Vol contour SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	bulles A	bulles SC	texture homogène
ASS_5_1_2	1,01E+06	8,62E+03	7,27E-01	8,62E+03	3,1E-03	0,415	0,240	0,655	2,27E+04	1,54	1,77	5,63	2,88	68,10	40,04	1,48E+04	2,52E+04	86,70	50,98	1,16E+04	1,98E+04	M	M	A
ASS_5_1_3	1,49E+05	7,48E+02	1,14E+02	8,63E+02	3,5E-03	0,301	0,174	0,475	1,50E+04	1,54	1,77	5,81	3,17	70,27	44,07	2,12E+03	3,38E+03	89,47	56,11	1,67E+03	2,66E+03	M	M	A
ASS_5_2_2	1,30E+04	1,10E+02	3,92E+00	1,14E+02	4,9E-03	0,105	0,066	0,171		1,58	1,76	5,52	-	68,50	-	1,90E+02		87,22		1,49E+02		M	-	A
ASS_5_2_3	3,04E+04	2,18E+02	2,02E+01	2,38E+02	4,0E-03	0,197	0,125	0,322		1,58	1,76	5,67	-	70,36	-	4,32E+02		89,59		3,39E+02		M	-	A
ASS_5_2_4	4,24E+04	1,28E+02	7,66E+01	2,04E+02	3,7E-03	0,233	0,148	0,381		1,58	1,76	5,75	-	71,35	-	5,94E+02		90,85		4,67E+02		M	-	A
ASS_5_2_5	7,21E+04	6,88E+02	1,31E+00	6,89E+02	5,3E-03	0,084	0,053	0,137		1,58	1,76	5,12	-	63,54	-	1,13E+03		80,90		8,91E+02		M	-	A
Moyenne	2,19E+05	1,75E+03	3,61E+01	1,79E+03	4,08E-03	2,22E-01	1,34E-01	3,57E-01	1,89E+04	1,57	1,76	5,58	3,03	68,69	42,05	3,22E+03	1,43E+04	87,45	53,54	2,53E+03	1,12E+04			
Ecartype.P	3,56E+05	3,08E+03	4,37E+01	3,07E+03	7,75E-04	1,13E-01	6,34E-02	1,77E-01	3,88E+03	0,02	0,00	0,23	0,15	2,56	2,02	5,23E+03	1,09E+04	3,26	2,57	4,11E+03	8,58E+03			

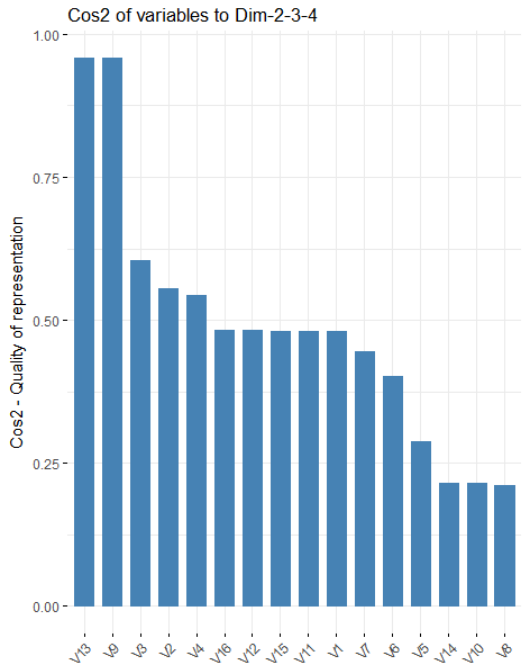
Point d'opération 6

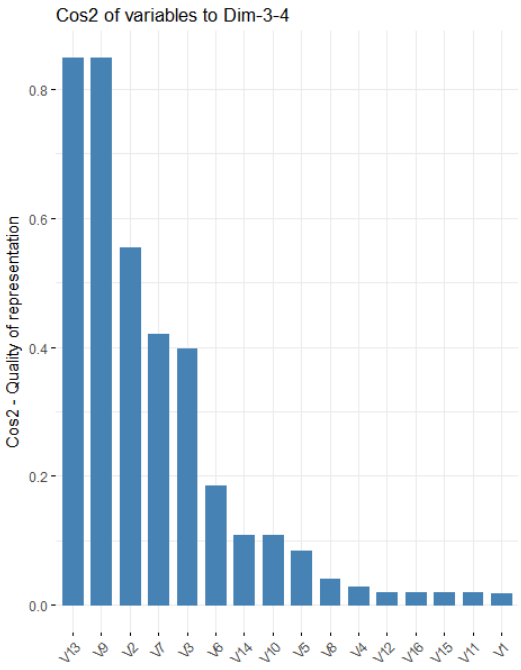
PO 6 : 27,5W et 8s	Gtot (J/m2)	Gsc (J/m²)	Ga (J/m²)	Gt (J/m²)	Li (m)	Wsc (J)	Wa (J)	Wtot (J)	Wtot/surface soudure (J/m²)	épaisseur Amorphe [mm]	épaisseur Semi-cristallin [mm]	largueur ZAT - A	largueur soud - SC	Volume ZAT-A [mm3]	Vol soud SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	Vol contour A [mm3]	Vol contour SC [mm3]	Gtot / V_{ZAT}	Gtot / V_{S-SC}	bulles A	bulles SC	texture homogène
ASS6_0_1	1,23E+05	5,75E+01	2,35E+02	2,92E+02	4,30E-03	1,74E-01	1,00E-01	2,74E-01	9,39E+03	1,58	1,82	5,43	2,92	67,38	41,74	1,83E+03	2,95E+03	85,79	53,14	1,43E+03	2,31E+03	M	M	Non
ASS6_0_2	2,82E+06	6,39E+03	4,32E+03	1,07E+04	1,90E-03	2,03E+00	1,16E+00	3,19E+00	1,05E+05	1,58	1,82	5,94	3,03	73,71	43,31	3,83E+04	6,51E+04	93,85	55,15	3,00E+04	5,11E+04	P	M	Non
ASS6_0_3	3,83E+06	1,61E+03	7,36E+03	8,97E+03	2,30E-03	1,11E+00	6,35E-01	1,74E+00	5,89E+04	1,58	1,82	5,95	2,96	73,84	42,31	5,19E+04	9,05E+04	94,01	53,87	4,07E+04	7,11E+04	P	P	Non
ASS6_1_1	2,31E+06	1,18E+01	5,21E+03	5,23E+03	2,30E-03	1,00E+00	6,10E-01	1,61E+00	5,35E+04	1,56	1,76	5,22	3,01	63,96	41,61	3,61E+04	5,55E+04	81,43	52,98	2,84E+04	4,36E+04	P	M	Non
ASS6_1_2	7,12E+05	2,68E+03	8,80E+02	3,56E+03	2,60E-03	7,00E-01	4,28E-01	1,13E+00	3,56E+04	1,56	1,76	5,63	3,17	68,98	43,82	1,03E+04	1,62E+04	87,83	55,79	8,11E+03	1,28E+04	P	M	Non
ASS6_1_3	1,74E+06	3,86E+03	2,89E+03	6,75E+03	2,40E-03	9,05E-01	5,53E-01	1,46E+00	4,46E+04	1,56	1,76	5,83	3,27	71,43	45,20	2,44E+04	3,85E+04	90,95	57,55	1,91E+04	3,02E+04	P	M	Non
ASS6_2_1	2,86E+03	8,70E-03	1,42E+01	1,42E+01	1,11E-02	8,90E-03	6,60E-03	1,55E-02		1,66	1,75	4,95	-	64,54	-	4,43E+01		82,17		3,48E+01		M	-	A
ASS6_2_2	8,19E+02	8,20E-02	4,03E+00	4,11E+00	2,01E-02	1,50E-03	1,10E-03	2,60E-03		1,66	1,75	4,96	-	64,67	-	1,27E+01		82,34		9,94E+00		P	-	Non
ASS6_2_3	3,50E+02	1,16E-01	1,68E+00	1,80E+00	1,40E-02	4,30E-03	3,30E-03	7,60E-03		1,66	1,75	4,98	-	64,93	-	5,39E+00		82,67		4,24E+00		P	-	A
ASS6_2_4										1,66	1,75	5,15	-	67,14	-			85,49		0,00E+00		M	-	A
ASS6_2_5	5,33E+03	1,60E+01	1,81E+01	3,40E+01	8,10E-03	2,26E-02	1,69E-02	3,95E-02		1,66	1,75	5,12	-	66,75	-	7,98E+01		84,99		6,27E+01		M	-	A
Moyenne	1,15E+06	1,46E+03	2,09E+03	3,56E+03	6,91E-03	5,95E-01	3,52E-01	9,47E-01	5,12E+04	1,61	1,77	5,38	3,06	67,94	43,00	1,63E+04	4,48E+04	86,50	54,75	1,16E+04	3,52E+04			
Ecartype.P	1,35E+06	2,10E+03	2,56E+03	3,93E+03	5,97E-03	6,43E-01	3,73E-01	1,02E+00	2,90E+04	0,04	0,03	0,39	0,12	3,61	1,27	1,87E+04	2,95E+04	4,59	1,61	1,47E+04	2,32E+04			

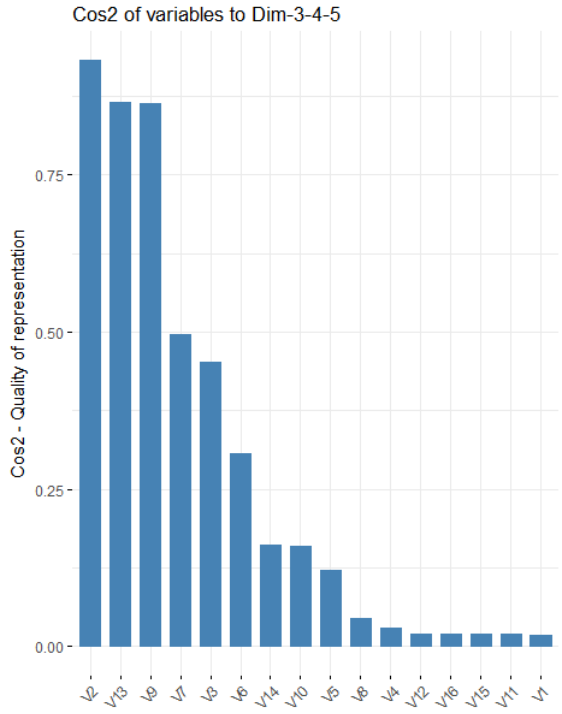
Annexe 3 – Graphiques de qualité de corrélation cos² des 5 premières dimensions

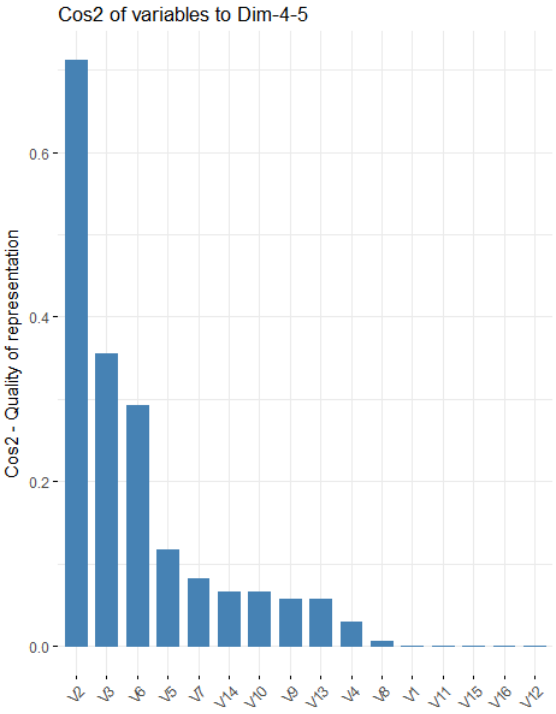


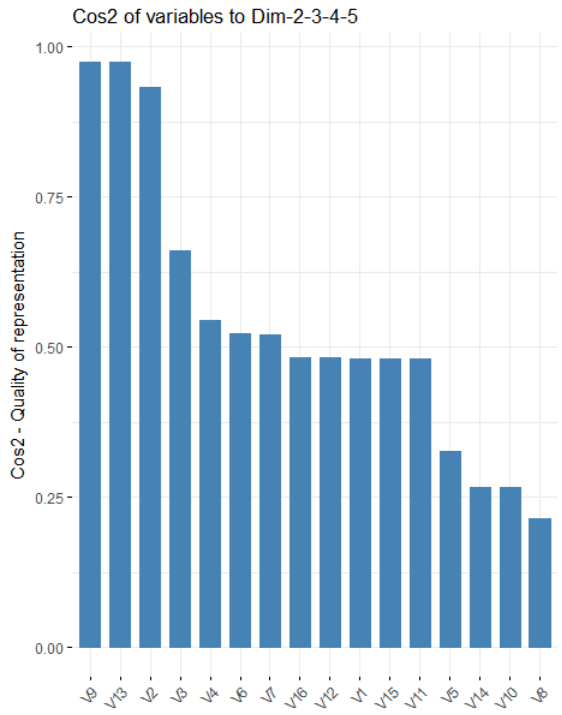







Cos2 of variables to Dim-3-4-5
Cos2 - Quality of representation
0.00
0.25
0.50
0.75
V2
V13
V9
V7
V3
V6
V14
V10
V5
V8
V4
V12
V16
V15
V11
V1


Cos2 of variables to Dim-4-5
Cos2 - Quality of representation
0.0
0.2
0.4
0.6
V2
V3
V6
V5
V7
V14
V10
V9
V13
V4
V8
V1
V11
V15
V16
V12


Cos2 of variables to Dim-2-3-4-5
Cos2 - Quality of representation
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00
V9
V13
V2
V3
V4
V6
V7
V16
V12
V1
V15
V11
V5
V14
V10
V8

Bibliographie

[1] A. Savitski, G. Z. Bugaj, et L. Klinstein, « Système et procédé de soudage au laser utilisant un masque pour commander la largeur de la soudure », WO2018053238A1, 22-mars-2018.

[2] M. Aden, A. Roesner, et A. Olowinsky, « Optical characterization of polycarbonate: Influence of additives on optical properties », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 48, n° 4, p. 451-455, févr. 2010.

[3] M. Aden, V. Mamuschkin, et A. Olowinsky, « Influence of carbon black and indium tin oxide absorber particles on laser transmission welding », *Opt. Laser Technol.*, vol. 69, p. 87-91, juin 2015.

[4] S. Boztepe, « The role of microcrystalline structure on the temperature dependent thermo optical properties of semi crystalline thermoplastics and non invasive temperature measurements pdf », 2017.

[5] B. Acherjee, A. S. Kuar, S. Mitra, et D. Misra, « Effect of carbon black on temperature field and weld profile during laser transmission welding of polymers: A FEM study », *Opt. Laser Technol.*, vol. 44, n° 3, p. 514-521, avr. 2012.

[6] R. P. Wool, B.-L. Yuan, et O. J. McGarel, « Welding of polymer interfaces », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 29, n° 19, p. 1340–1367, 1989.

[7] H. Potente, F. Becker, G. Fiegler, et J. Korte, « Investigations towards application of a new technique on laser transmission welding », *Weld. World*, vol. 45, n° 5-6, p. 15-20, 2001.

[8] N. Kumar, R. Rudrapati, et P. K. Pal, « Multi-objective Optimization in through Laser Transmission Welding of Thermoplastics Using Grey-based Taguchi Method », *Procedia Mater. Sci.*, vol. 5, p. 2178-2187, 2014.

[9] C. Katsiropoulos, G. A. Moraitis, G. Labeas, et S. G. Pantelakis, « Optimisation of laser welding process for thermoplastic composite Materials with regard to component quality and cost », *Plast. Rubber Compos.*, vol. 38, p. 153-161, mai 2009.

[10] A. Olowinsky, « Le processus laser considéré dans sa globalité », Institut Fraunhofer ILT, janv. 2018.

[11] R. Klein, *Laser welding of plastics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

[12] A. Boglea, A. Olowinsky, et A. Gillner, « Extending the Limits of Laser Polymer Welding using Advanced Irradiation Strategies », *J. Laser MicroNanoengineering*, vol. 5, n° 2, juin 2010.

[13] LPKF Lasers and electronics, « What Is Transmission Welding? » .

[14] F. Becker et H. Potente, « A step towards understanding the heating phase of laser transmission welding in polymers », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, n° 2, p. 365-374, févr. 2002.

[15] H. E. Bennett et J. O. Porteus, « Relation Between Surface Roughness and Specular Reflectance at Normal Incidence », *JOSA*, vol. 51, n° 2, p. 123-129, févr. 1961.

[16] D. Calloway, « Beer–Lambert Law », *J. Chem. Educ.*, n° 74, p. 744, 1997.

[17] P. Honnerová, J. Martan, Z. Veselý, et M. Honner, « Method for emissivity measurement of semitransparent coatings at ambient temperature », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 1386, mai 2017.

[18] A. Larena, F. Millán, G. Pérez, et G. Pinto, « Effect of surface roughness on the optical properties of multilayer polymer films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 187, n° 3, p. 339-346, févr. 2002.

[19] D. A. Skoog, F. J. Holler, et T. A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*. De Boeck Supérieur, 2003.

[20] R. Swanepoel, « Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films », *J. Phys. [E]*, vol. 17, n° 10, p. 896, 1984.

[21] J. D. Van de Ven et A. G. Erdman, « Laser Transmission Welding of Thermoplastics—Part I: Temperature and Pressure Modeling », *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 129, n° 5, p. 849-858, oct. 2007.

[22] J. D. Van de Ven et A. G. Erdman, « Laser Transmission Welding of Thermoplastics—Part II: Experimental Model Validation », *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 129, n° 5, p. 859-867, oct. 2007.

[23] B. Acherjee, A. S. Kuar, S. Mitra, D. Misra, et S. Acharyya, « Experimental investigation on laser transmission welding of PMMA to ABS via response surface modeling », *Opt. Laser Technol.*, vol. 44, n° 5, p. 1372-1383, juill. 2012.

[24] A. C. Akué Asseko, « Modélisation du procédé de soudage laser des composites thermoplastiques », Thèse de doctorat, Université Lille 1 - Sciences et technologies, France, 2014.

[25] A. C. Akué Asséko, B. Cosson, F. Schmidt, Y. L. Maoult, et E. Lafranche, « Laser transmission welding of composites-Part A: Thermo-physical and optical characterization of materials », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 72, p. 293-299, sept. 2015.

[26] A. C. Akué Asséko, B. Cosson, F. Schmidt, Y. Le Maoult, R. Gilblas, et E. Lafranche, « Laser transmission welding of composites – Part B: Experimental validation of numerical model », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 73, p. 304-311, nov. 2015.

[27] M. Ilie, D. Grevey, S. Mattei, E. Cicala, et V. Stoica, « Diode laser welding of ABS: Experiments and process modeling », *Opt. Laser Technol.*, vol. 41, n° 5, p. 608-614, juill. 2009.

[28] M. Ilie, J. Kneip, S. Mattei, et A. Nichici, « Simulation du procédé de soudage laser par transparence de polymères thermoplastiques », in *Congrès Français de Thermique*, 2007.

[29] M. Ilie, J.-C. Kneip, S. Matteï, A. Nichici, C. Roze, et T. Girasole, « Through-transmission laser welding of polymers – temperature field modeling and infrared investigation », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 51, n° 1, p. 73-79, juill. 2007.

[30] M. Speka, S. Matteï, M. Pilloz, et M. Ilie, « The infrared thermography control of the laser welding of amorphous polymers », *NDT E Int.*, vol. 41, n° 3, p. 178-183, avr. 2008.

[31] Y. Le Maoult, « Introduction à la thermographie infrarouge », présenté à Conférence « Thermographie infrarouge et calorimétrie quantitatives en mécanique des matériaux », Bordeaux, 30-juin-2014.

[32] S. Matteï, D. Grevey, A. Mathieu, et L. Kirchner, « Using infrared thermography in order to compare laser and hybrid (laser+MIG) welding processes », *Opt. Laser Technol.*, vol. 41, n° 6, p. 665-670, sept. 2009.

[33] T. B. Juhl, D. Bach, R. G. Larson, J. deClaville Christiansen, et E. A. Jensen, « Predicting the laser weldability of dissimilar polymers », *Polymer*, vol. 54, n° 15, p. 3891-3897, juill. 2013.

[34] B. V. Deryagin et N. A. Krotova, « Adgeziya (Adhesion) », *Acad Sci Publ Mosc.*, 1949.

[35] S. S. Voyutskii, « Autohésion and Adhesion of higher Polymers », *Rostekhizdat Mosc.*, 1960.

[36] R. M. Vasenin, « Adhesion pressure in the diffusion theory of the adhesion of polymers », *Polym. Sci. USSR*, vol. 3, n° 4, p. 608-615, janv. 1962.

[37] R. M. Vasenin, « The coefficient of diffusion and nature of diffusing molecules », *Polym. Sci. USSR*, vol. 3, n° 5, p. 899-903, janv. 1962.

[38] S. S. Voyutskii, A. N. Kamenskii, et N. M. Fodiman, « Direct proofs of self- and mutual diffusion in the formation of adhesion bonds between polymers », *Polym. Mech.*, vol. 2, n° 3, p. 279-283, mai 1966.

[39] P. E. Rouse, « A theory of the linear viscoelastic properties of dilutes solutions of coiling polymers », *J. Chem. Phys.*, vol. 21, 1955.

[40] G. Boukellal, « Détermination des paramètres non linéaires constitutifs de lois de comportement viscoélastique par mesures de champ dans des écoulements complexes », Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.

[41] P. G. De Gennes, « Reptation in the presence of fixed obstacles », *J. Chem. Phys.*, vol. 55, 1971.

[42] M. Doi et S. F. Edwards, *The theory of Polymer Dynamics*, 1994e éd. Oxford: Clarendon Press - Oxford, 1986.

[43] P. J. Flory, « The configuration of real polymer chains », *J. Chem. Phys.*, vol. 17, p. 303-310, 1949.

[44] Y. Li, B. C. Abberton, M. Kröger, et W. K. Liu, « Challenges in Multiscale Modeling of Polymer Dynamics », *Polymers*, vol. 5, no 2, p. 751-832, juin 2013.

[45] J. Klein, « The Onset of Entangled Behavior in Semidilute and Concentrated Polymer Solutions », *Macromolecules*, vol. 11, no 5, p. 852-858, sept. 1978.

[46] J. des Cloizeaux, « Double Reptation vs. Simple Reptation in Polymer Melts », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 6, no 5, p. 475, 1988.

[47] M. Daoud et P. G. De Gennes, « Some remarks on the dynamics of polymer melts », *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 17, no 11, p. 1971-1981, nov. 1979.

[48] H. Qiu et M. Bousmina, « New technique allowing the quantification of diffusion at polymer/polymer interfaces using rheological analysis: Theoretical and experimental results », *J. Rheol.*, vol. 43, no 3, p. 551-568, avr. 1999.

[49] W. W. Graessley, « Linear Viscoelasticity in Entangling Polymer Systems », *J. Chem. Phys.*, vol. 54, no 12, p. 5143-5157, juin 1971.

[50] R. Pohorecki, J. Bridgwater, et M. M. R. G. and C. Gallegos, *Chemical Engineering and Chemical Process Technology - Volume VI: Rheology - Part I*. EOLSS Publications, 2010.

[51] G. Ianniruberto et G. Marrucci, « Convective constraint release (CCR) revisited », *J. Rheol.*, vol. 58, no 1, p. 89-102, déc. 2013.

[52] M. M. Denn et G. Marrucci, « Effect of a relaxation time spectrum on mechanics of polymer melt spinning », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 2, no 2, p. 159-167, mars 1977.

[53] A. Allal, « Polymères fondus aux interfaces. Etudes rhéologiques », Thèse de doctorat, UPPA, 1991.

[54] L. Léger et J. L. Viovy, « Entangled polymers », *Contemp. Phys.*, vol. 29, n° 6, p. 579-595, nov. 1988.

[55] J. F. Tassin et L. Monnerie, « Molecular weight effects in the relaxation of orientation of polystyrene chains as revealed by infrared dichroism », *Macromolecules*, vol. 21, p. 1846-1854, 1988.

[56] M. F. Marmonier et L. Leger, « Reptation and Tube Renewal in Entangled Polymer Solutions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, n° 10, p. 1078-1081, sept. 1985.

[57] J. L. Viovy, « Constraint release in the slip-link model and the viscoelastic properties of polymers », *J. Phys.*, vol. 46, n° 5, p. 847-853, mai 1985.

[58] J.-F. Lamèthe, « Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins : application à la mise en oeuvre par soudure », Thèse de doctorat, Paris 6, Paris, 2004.

[59] « Laser Plastic Welding | A blog and resource site about laser plastic welding by LPKF Laser & Electronics ». .

[60] M. J. Troughton, Éd., *Handbook of plastics joining: a practical guide*, 2nd ed. Cambridge, UK: TWI, The Welding Institute, 2008.

[61] D. I. Bower, *An introduction to polymer physics*, Nachdr. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2008.

[62] S. Y. Oh et Y. C. Bae, « Molecular thermodynamics approach for polymer–polymer miscibility », *Eur. Polym. J.*, vol. 46, n° 6, p. 1328-1333, juin 2010.

[63] C.-T. Lo et B. Narasimhan, « A new kinetic model for interdiffusion at semicrystalline polymer interfaces », *Polymer*, vol. 46, n° 7, p. 2266-2275, mars 2005.

[64] E. Helfand et A. M. Sapse, « Theory of unsymmetric polymer–polymer interfaces », *J. Chem. Phys.*, vol. 62, n° 4, p. 1327-1331, févr. 1975.

[65] P. C. Hiemenz et T. P. Lodge, *Polymer Chemistry, Second Edition*. CRC Press, 2007.

[66] C. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*, 2 edition. Boca Raton: CRC Press, 2007.

[67] « Laser welding of polymers », *Wikipedia*. 27-avr-2018.

[68] I. Jones, « Laser welding plastics », Cambridge, UK, 2016.

[69] J.-F. Lamèthe, P. Beauchêne, et L. Léger, « Polymer dynamics applied to PEEK matrix composite welding », *Aerosp. Sci. Technol.*, vol. 9, n° 3, p. 233-240, avr. 2005.

[70] C. Nicodeau, « Continuous welding modeling of thermoplastic matrix composites », Thèse de doctorat, Arts et Métiers ParisTech, 2005.

[71] G. Regnier, C. Nicodeau, J. Verdu, F. Chinesta, et J. Cinquin, « Une Approche Multi-physique du Soudage en Continu des Composites à Matrice Thermoplastique : Vers une Modélisation Multi-échelle », *ResearchGate*, août 2007.

[72] M. Kutz, *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications*. William Andrew, 2016.

[73] D. P. Bashford, *Thermoplastics: Directory and Databook*. Springer Science & Business Media, 1996.

[74] « Fiche Technique kepstan 6000 tds - Arkema ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.arkema.com/export/shared/.content/media/downloads/products-documentations/incubator/arkema-kepstan-6000-tds.pdf. [Consulté le: 03-mai-2018].

[75] « Essai d'inflammabilité selon UL 94 (méthodes horizontale et verticale) ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.lrccp.com/fr/qui-sommes-nous/moyens-dessais/item/essai-d-inflammabilite-selon-ul-94-methodes-horizontale-et-verticale. [Consulté le: 03-mai-2018].

[76] « Inflammabilité PEEK ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.hellermanntyton.fr/binaries/content/assets/downloads/fr/catalogue-produits-2011-2012/ht_fr_chapter1.1.pdf? [Consulté le: 03-mai-2018].

[77] M. Yuan, J. A. Galloway, R. J. Hoffman, et S. Bhatt, « Influence of Molecular Weight on Rheological, Thermal, and Mechanical Properties of PEEK », *ResearchGate*, vol. 51, n° 1, p. 94-102, janv. 2011.

[78] M. Dasriaux, « Microstructure evolutions in PEEK during annealing under pressure and temperature above the glass transition », Thèse de doctorat, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2012.

[79] J. Tarrieu, « Etude et durabilité de solutions de packaging polymère d'un composant diamant pour l'électronique de puissance haute température », Thèse de doctorat, Tarbes, 2012.

[80] S. Fuzessery, *Polyetherethercetone PEEK*. Ed. Techniques Ingénieur.

[81] M. Carrega, *Matériaux industriels, matériaux polymères*. Paris: Dunod, 2001.

[82] T. Choupin, B. Fayolle, G. Régnier, C. Paris, J. Cinquin, et B. Brulé, « Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer », *Polymer*, vol. 111, p. 73-82, févr. 2017.

[83] B. S. Hsiao, I. Y. Chang, et B. B. Sauer, « Isothermal crystallization kinetics of poly(ether ketone ketone) and its carbon-fibre-reinforced composites », *Polymer*, vol. 32, n° 15, p. 2799-2805, janv. 1991.

[84] M. Hojjati, J. Chen, et A. Yousefpour, « Crystallization kinetics of Poly (Ether Ketone Ketone) PEKK », *Int. SAMPE Symp. Exhib. Proc.*, vol. 52, janv. 2007.

[85] K. H. Gardner, B. S. Hsiao, R. R. Matheson, et B. A. Wood, « Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone) », *Polymer*, vol. 33, n° 12, p. 2483-2495, janv. 1992.

[86] V. Kunc, V. Kishore, X. Chen, C. Ajinjeru, C. Duty, et A. A. Hassen, « High performance poly(etherketoneketone) (PEKK) composite parts fabricated using Big Area Additive Manufacturing (BAAM) processes », ORNL/TM-2016/728, 1343535, sept. 2016.

[87] M. A. Garcia-Leiner et B. Clay, « Rotomolding processes for poly (aryl ketones) and other high temperature polymers », US20150079378A1, 19-mars-2015.

[88] C. H. Childers, G. R. Bogucki, C. S. Steinman, et S. R. Heinz, « Polyarylether ketone imide adhesives », US20170260332A1, 14-sept-2017.

[89] K. H. Gardner, B. S. Hsiao, et K. L. Faron, « Polymorphism in poly(aryl ether ketone)s », *Polymer*, vol. 35, n° 11, p. 2290-2295, mai 1994.

[90] L. Quiroga Cortes, N. Caussé, E. Dantras, A. Lonjon, et C. Lacabanne, « Morphology and dynamical mechanical properties of poly ether ketone ketone (PEKK) with meta phenyl links », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, n° n° 19, p. 1-10, mai 2016.

[91] G. da C. Vasconcelos, R. L. Mazur, E. C. Botelho, M. C. Rezende, et M. L. Costa, « Evaluation of crystallization kinetics of polymer of poly (ether-ketone-ketone) and poly (ether-ether-ketone) by DSC », *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 2, n° 2, p. 155-162, 2010.

[92] D. J. Blundell, « On the interpretation of multiple melting peaks in poly(ether ether ketone) », *Polymer*, vol. 28, n° 13, p. 2248-2251, déc. 1987.

[93] W. Wang, J. M. Schultz, et B. S. Hsiao, « Dynamic Study of Crystallization and Melting Induced Phase Separation in PEEK/PEKK Blends », *Macromolecules*, n° 30, p. 4544-4550, 1997.

[94] I. Y. Chang et J. F. Pratte, « 36th International SAMPE Symposium », *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 4, n° 3, p. 227-252, juill. 1991.

[95] S. D. B. de Souza, « Study of the welding process for the integration of peek/carbon fiber composites for aeronautical applications », Thèse de doctorat, UNESP, 2017.

[96] P. Cebe et S.-D. Hong, « Crystallization behaviour of poly (ether-ether-ketone) », *Polymer*, vol. 27, n° 8, p. 1183–1192, 1986.

[97] X. Tardif, A. Agazzi, V. Sobotka, N. Boyard, Y. Jarny, et D. Delaunay, « A multifunctional device to determine specific volume, thermal conductivity and crystallization kinetics of semi-crystalline polymers », *Polym. Test.*, vol. 31, n° 6, p. 819-827, sept. 2012.

[98] B. Pignon, N. Boyard, V. Sobotka, et D. Delaunay, « High cooling rate crystallization study at the surface of thermoplastic parts and thermal contact resistance measurement », *AIP Conf. Proc.*, vol. 1769, n° 1, p. 110004, oct. 2016.

[99] F. N. Cogswell, *Thermoplastic Aromatic Polymer Composites - A Study of the Structure, Processing and Properties of Carbon Fibre Reinforced Polyetheretherketone and Related Materials*, 1st éd. Elsevier, 1992.

[100] G. H. Fredrickson et E. Helfand, « Dual-mode transport of penetrants in glassy polymers », *Macromolecules*, vol. 18, n° 11, p. 2201-2207, nov. 1985.

[101] M. Best, J. W. Halley, B. Johnson, et J. L. Vallés, « Water penetration in glassy polymers: Experiment and theory », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 48, n° 2, p. 319-334, avr. 1993.

[102] H. Feng, « Modeling of vapor sorption in glassy polymers using a new dual mode sorption model based on multilayer sorption theory », *Polymer*, vol. 48, n° 10, p. 2988-3002, mai 2007.

[103] G. Scherillo, M. Petretta, M. Galizia, P. La Manna, P. Musto, et G. Mensitieri, « Thermodynamics of water sorption in high performance glassy thermoplastic polymers », *Front. Chem.*, vol. 2, mai 2014.

[104] C. L. Choy, K. W. Kwok, W. P. Leung, et F. P. Lau, « Thermal conductivity of poly (ether ether ketone) and its short-fiber composites », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 32, n° 8, p. 1389–1397, 1994.

[105] A. M. Díez-Pascual, J. Guan, B. Simard, et M. A. Gómez-Fatou, « Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: II – Mechanical properties, electrical and thermal conductivity », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, n° 6, p. 1007-1015, juin 2012.

[106] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires - Les forces en jeu dans la matière condensée*. EDP Sciences, 2012.

[107] M. Ilie, J.-C. Kneip, S. Matteï, A. Nichici, C. Roze, et T. Girasole, « Laser beam scattering effects in non-absorbent inhomogenous polymers », *Opt. Lasers Eng.*, vol. 45, p. 405-412, 2007.

[108] J.-O. Favreau, « Mesure de température de surface, bonnes pratiques de thermométrie par contact », *Tech. Ing.*, vol. R2733 V1, p. 25, sept. 2016.

[109] G. Gaussorgues, *LA THERMOGRAPHIE INFRAROUGE. Principes, Technologie, Applications, 4ème édition*, 4e éd. rev. et augm. Paris: Tec & Doc Lavoisier, 1999.

[110] D. Pajani, « Thermographie - Principes et mesure », p. 21, 2013.

[111] « La lumière : ondes électromagnétiques, spectre électromagnétique et photons », *Khan Academy*. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum. [Consulté le: 04-oct-2018].

[112] M. Ilie, J.-C. Kneip, S. Matteï, A. Nichici, C. Roze, et T. Girasole, « Through-transmission laser welding of polymers – temperature field modeling and infrared investigation », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 51, n° 1, p. 73-79, juill. 2007.

[113] G. Gouesbet et G. Gréhan, « Generalized Lorenz Mie theories, from past to future », *At. Sprays*, vol. 10, n° 3-5, p. 277-334, 2000.

[114] G. Gouesbet et G. Gréhan, « Generalized Lorenz-Mie theories for assemblies of spheres and aggregates », *J. Opt.*, vol. 1, n° 3-5, p. 706-712, 1999.

[115] C. M. Blanca et C. Saloma, « Monte Carlo analysis of two-photon fluorescence imaging through a scattering medium », *Appl. Opt.*, vol. 37, n° 34, p. 8092-8102, déc. 1998.

[116] R. Paschotta, « top-hat beam, gaussian and supergaussian, beam profile, beam shaper », *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. RP Photonics, 08-avr-2010.

[117] A. Jonas, R. Legras, et J.-P. Issi, « Differential scanning calorimetry and infra-red crystallinity determinations of poly(aryl ether ether ketone) », *Polymer*, vol. 32, n° 18, p. 3364-3370, 1991.

[118] B. Cosson, F. Schmidt, Y. L. Maoult, et M. Bordival, « Infrared heating stage simulation of semi-transparent media (PET) using ray tracing method », *Int. J. Mater. Form.*, vol. 4, n° 1, p. 1-10, mars 2011.

[119] L. Harris, « A Study of the crystallisation kinetics in PEEK and PEEK composites », Thèse de doctorat, University of Birmingham, 2011.

[120] J.-P. Mercier et E. Maréchal, *Traité des matériaux, tome 13 : Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations*. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1996.

[121] P. E. Dyer, G. A. Oldershaw, et D. Schudel, « XeCl laser ablation of polyetheretherketone », *Appl. Phys. B*, vol. 51, n° 5, p. 314-316, nov. 1990.

[122] J.-P. Jeun, Y.-C. Nho, P.-H. Kang, et others, « Enhancement of mechanical properties of PEEK using radiation process », *Appl. Chem.*, vol. 12, n° 2, p. 245–248, 2008.

[123] N. Amanat, C. Chaminade, J. Grace, D. R. McKenzie, et N. L. James, « Transmission laser welding of amorphous and semi-crystalline poly-ether–ether–ketone for applications in the medical device industry », *Mater. Des.*, vol. 31, n° 10, p. 4823-4830, déc. 2010.

[124] A. T. Zehnder, *Fracture Mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012.

[125] B. D. Davidson et V. Sundararaman, « A single leg bending test for interfacial fracture toughness determination », *Int. J. Fract.*, vol. 78, n° 2, p. 193-210, juin 1996.

[126] S. Chauffaille, « Durabilite des assemblages collés : aspects mécaniques et physico-chimiques », thesis, 2011.

[127] M. D. Thouless, J. L. Adams, M. S. Kafkalidis, S. M. Ward, R. A. Dickie, et G. L. Westerbeek, « Determining the toughness of plastically deforming joints », *J. Mater. Sci.*, vol. 33, n° 1, p. 189-197, janv. 1998.

[128] R. P. Wool, « Strength of Polymer Interfaces », U.S. Army Research Office, Durham, NC, Dpt. of Materials Science and Engineering, University of Illinois, Final Report - v. 4.0 22966-MS, 1990.

[129] H. Yoon et K. Takahashi, « Mode I interlaminar fracture toughness of commingled carbon fibre/PEEK composites », *J. Mater. Sci.*, vol. 28, n° 7, p. 1849–1855, 1993.

[130] Y. Su, « Co-consolidation of titanium-C/PAEK joints: an investigation into the interfacial performance governing mechanisms », Thèse de doctorat, 2017.

[131] A. J. Kinloch, C. C. Lau, et J. G. Williams, « The peeling of flexible laminates », *Int. J. Fract.*, vol. 66, n° 1, p. 45-70, mars 1994.

[132] Ferracin, *Adhesive and cohesive failure - Wikimedia Commons*. 2006.

[133] M. Ciccotti, B. Giorgini, et M. Barquins, « Stick-slip in the peeling of an adhesive tape: evolution of theoretical model », *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 18, n° 1, p. 35-40, févr. 1998.

[134] L. Ponson et D. Bonamy, « Crack propagation in brittle heterogeneous solids: Material disorder and crack dynamics », *Int. J. Fract.*, vol. 162, n° 1-2, p. 21-31, mars 2010.

[135] S. M. Xia, L. Ponson, G. Ravichandran, et K. Bhattacharya, « Adhesion of heterogeneous thin films—I: Elastic heterogeneity », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 61, n° 3, p. 838-851, mars 2013.

[136] S. Xia, L. Ponson, G. Ravichandran, et K. Bhattacharya, « Toughening and Asymmetry in Peeling of Heterogeneous Adhesives », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 19, p. 196101, mai 2012.

[137] O. Tramis, « Méthodologie de caractérisation de l'adhérence d'assemblages collés : application à la caractérisation d'un joint adhésif à gradient de propriétés. », Thèse de doctorat, INP Toulouse, Tarbes, 2016.

[138] D. A. Dillard, D. J. Pohlit, G. C. Jacob, J. M. Starbuck, et R. K. Kapania, « On the Use of a Driven Wedge Test to Acquire Dynamic Fracture Energies of Bonded Beam Specimens », *J. Adhes.*, vol. 87, n° 4, p. 395-423, avr. 2011.

[139] O. Tramis, « Etude de la modularité de l'adhérence d'assemblages collés : application à un joint à gradient de propriétés obtenu par nanostructuration d'adhésif époxyde. », présenté à Journées de l'Adhésion, Najac, 10-janv-2015.

[140] J. Cognard, « The Mechanics of the Wedge Test », *J. Adhes.*, vol. 20, n° 1, p. 1-13, 1986.

[141] V. Ratta, « Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides », Thèse de doctorat, Virginia tech, 1999.

[142] R. Lacroix, G. Kermouche, A. Lens, J. M. Bergheau, et H. Klöcker, « Original test device for crack propagation in the weld nugget of advanced high strength steels », *ResearchGate*, vol. 138, févr. 2015.

[143] A. Willis et J. F. V. Vincent, « Monitoring cutting forces with an instrumented histological microtome », *J. Microsc.*, vol. 178, n° 1, p. 56-65, avr. 1995.

[144] R. B. Bonk, J. F. Osterndorf, B. L. Pettenger, et A. M. Ambrosio, « Methods for Evaluating Adhesive Systems and Adhesion. », Army armament research development and engineering center picatinny arsenal nj armament engineering directorate, 1996.

[145] J. Evieux, « Durabilité de joints adhésifs structuraux en milieu chaud/humide. Application au packaging en électronique de puissance », Thèse de doctorat, 2002.

[146] J. R. Weitzenböck, *Adhesives in Marine Engineering*. Elsevier, 2012.

[147] J. G. Williams, « Friction and plasticity effects in wedge splitting and cutting fracture tests », *J. Mater. Sci.*, vol. 33, n° 22, p. 5351–5357, 1998.

[148] A. C. Taylor et J. G. Williams, « Determining the Fracture Energy of Structural Adhesives from Wedge-Peel Tests », *J. Adhes.*, vol. 87, n° 5, p. 482–503, 2011.

[149] O. A. Ezekoye, C. D. Lowman, M. T. Fahey, et A. G. Hulme-Lowe, « Polymer weld strength predictions using a thermal and polymer chain diffusion analysis », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, n° 6, p. 976-991, juin 1998.

[150] X. F. Xu, P. J. Bates, et G. Zak, « Effect of glass fiber and crystallinity on light transmission during laser transmission welding of thermoplastics », *Opt. Laser Technol.*, vol. 69, p. 133-139, juin 2015.

[151] H. Potente, O. Karger, et G. Fiegler, « Laser and Microwave Welding – The Applicability of New Process Principles », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 287, n° 11, p. 734-744, nov. 2002.

[152] M. O. Mairagouna, « Approche probabiliste du comportement mécanique des composites thermoplastiques assemblés par soudage laser », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, 2012.

[153] K. Jud, H. H. Kausch, et J. G. Williams, « Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers », *J. Mater. Sci.*, vol. 16, n° 1, p. 204-210, janv. 1981.

[154] T. Ge, G. S. Grest, et M. O. Robbins, « Tensile Fracture of Welded Polymer Interfaces: Miscibility, Entanglements, and Crazing », *Macromolecules*, vol. 47, n° 19, p. 6982-6989, oct. 2014.

[155] F. Palisson, « Détermination des paramètres du modèle de Weibull à partir de la méthode de l'actuariat », *Rev. Stat. Appliquée*, vol. 37, n° 4, p. 5-39, 1989.

[156] R. H. Myers, S. L. Myers, et R. E. Walpole, *Probabilidad y Estadistica Para Ingenieros - 6b: Ed*. México: Prentice Hall, 2000.

[157] M. R. SPIEGEL, *Probabilidad Y Estadistica - Schaums*, 3rd edition. LTC., 2010.

[158] Zylberberg, *Probabilidad y Estadistica*. Buenos Aires: Nueva Libreria, 2006.

[159] I. T. Jolliffe, *Principal Component Analysis*. New York: Springer-Verlag, 1986.

[160] P. Cornillon, F. Husson, N. Jégou, et E. Matzner-Lober, *Statistiques avec R*, 3e édition revue et augmentée. Rennes: PU Rennes, 2012.

[161] F. Husson, S. Lê, et J. Pagès, *Exploratory multivariate analysis by example using R*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2011.

[162] I. T. Jolliffe et J. Cadima, « Principal component analysis: a review and recent developments », *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 374, nº 2065, p. 20150202, avr. 2016.

[163] A. Kassambara, *Practical Guide To Principal Component Methods in R: PCA, M(CA), FAMD, MFA, HCPC, factoextra*. STHDA, 2017.

[164] P. R. Peres-Neto, D. A. Jackson, et K. M. Somers, « How many principal components? stopping rules for determining the number of non-trivial axes revisited », *Comput. Stat. Data Anal.*, vol. 49, nº 4, p. 974-997, juin 2005.

[165] F. Husson, S. Lê, et J. Pagès, *Analyse de données avec R*. Rennes: PU Rennes, 2009.

[166] H. Abdi et L. J. Williams, « Principal component analysis: Principal component analysis », *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.*, vol. 2, nº 4, p. 433-459, juill. 2010.

[167] A. Baccini, *Statistique Descriptive Multidimensionnelle*. Publications de l'Institut de Mathématiques de Toulouse, 2010.

[168] J. Josse et F. Husson, « Selecting the Number of Components in Principal Component Analysis Using Cross-validation Approximations », *Comput Stat Data Anal*, vol. 56, nº 6, p. 1869–1879, juin 2012.

[169] M. Hubert, P. J. Rousseeuw, et T. Verdonck, « A Deterministic Algorithm for Robust Location and Scatter », *J. Comput. Graph. Stat.*, vol. 21, nº 3, p. 618-637, juill. 2012.

[170] A. Inselberg, « The plane with parallel coordinates », *Vis. Comput.*, vol. 1, nº 2, p. 69-91, août 1985.

[171] J. Adler, *R, L'Essentiel*. Paris: Pearson, 2011.

[172] L. Martineau, F. Chabert, G. Bernhart, et T. Djilali, « Mechanical behavior of amorphous PEEK in the rubbery state », in *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials*, Munich, Germany, 2016, p. 8 p.