Elaboration d'assemblages multicouches polymère/métal par frittage "Spark Plasma Sintering" pour des applications d'allègement de structure

Jean-Charles Sébileau

▶ **To cite this version:**

Jean-Charles Sébileau. Elaboration d'assemblages multicouches polymère/métal par frittage "Spark Plasma Sintering" pour des applications d'allègement de structure. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2018. Français. NNT : 2018MULH1038 . tel-02180524

HAL Id: tel-02180524

https://theses.hal.science/tel-02180524

Submitted on 11 Jul 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

UNIVERSITÉ HAUTE-ALSACE

UNIVERSITE DE STRASBOURG
UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

Année 2018 N° d'ordre :

Thèse

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

École Doctorale : Physique et Chimie Physique (ED 182)

Discipline : Physique-Chimie

Présentée par

Jean-Charles SÉBILEAU

Élaboration d'assemblages multicouches polymère/métal par frittage « Spark Plasma Sintering » pour des applications d'allègement de structure

Soutenue publiquement le 7 février 2018, devant le jury composé de :

M.	Gilles Regnier	Professeur (PIMM, Paris)	Rapporteur
M.	Olivier Lame	Professeur (MATEIS, Lyon)	Rapporteur
Mme	Jannick Duchet-Rumeau	Professeure (IMP, Lyon)	Présidente du jury
M.	Bruno Mortaigne	Docteur – Ingénieur (DGA, Paris)	Examinateur
M.	Michel Rawiso	Directeur de recherche (ICS, Strasbourg)	Examinateur
M.	Sébastien Lemonnier	Attaché de recherche (ISL, Saint-Louis)	Examinateur
Mme	Élodie Barraud	Maître de recherche (ISL, Saint-Louis)	Examinatrice
Mme	Adele Carradò	Professeure (IPCMS, Strasbourg)	Directrice de thèse
M.	Michel Nardin	Directeur de recherche (IS2M, Mulhouse)	Codirecteur de thèse
Mme	Marie-France Vallat	Chargée de recherche (IS2M, Mulhouse)	Invitée
Mme	Cyrielle Gendre	Ingénieure (Airbus Helicopters, Marignane)	Invitée

ISL DGA Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE MINISTÈRE DES ARMÉES IS2M

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS **9**

INTRODUCTION GÉNÉRALE **12**

Contexte **12**

Objectifs et démarche **13**

Présentation des chapitres **14**

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART **16**

Introduction du Chapitre 1 ..... **16**

I.A Polymères thermoplastiques thermostables **17**

I.A.1 Introduction 17

I.A.2 Thermoplastiques thermostables amorphes 18

I.A.3 Thermoplastiques thermostables semi-cristallins 20

I.A.3.a Généralités 20

I.A.3.b Cas du PolyÉtherÉrtherCétone (PEEK) 21

I.A.3.b.i Propriétés générales et applications du PEEK *21*

I.A.3.b.ii Mise en forme du PEEK *23*

I.A.3.b.iii Cristallinité du PEEK *25*

I.A.4 Composites à matrice polymère thermoplastique thermostable pour allégement de structure 28

I.A.4.a Introduction 28

I.A.4.b Composites PEEK / fibres de carbone 29

I.B Mise en forme des polymères par métallurgie des poudres **32**

I.B.1 Introduction 32

I.B.2 Compression à froid et frittage naturel des polymères 33

I.B.3 Fabrication additive par « Selective Laser Sintering » (SLS) 35

I.B.4 Compaction Grande Vitesse (CGV) 36

I.B.5 Frittage assisté par courant électrique 39

I.B.5.a Introduction 39

I.B.5.b Principe du procédé SPS 39

I.B.5.c Consolidation de matériaux base polymère par SPS 40

I.B.5.c.i Polymère seul *40*

I.B.5.c.ii Assemblages multi-matériaux *42*

I.C Théorie de frittage des polymères 46
I.C.1 Introduction 46
I.C.2 Dynamique macromoléculaire 47
I.C.2.a Chaîne polymère 47
I.C.2.b Mouvements macromoléculaires 48
I.C.2.b.i Introduction 48
I.C.2.b.ii Modèle de Rouse 49
I.C.2.b.iii Modèle de de Gennes : mouvements de reptation 50
I.C.3 Application du frittage aux polymères 52
I.C.3.a Introduction 52
I.C.3.b Coalescence de particules de polymère 52
I.C.3.c Diffusion des chaînes au travers d'une interface polymère-polymère 54

I.D Adhésion polymère-métal 56
I.D.1 Introduction 56
I.D.2 Théories de l'adhésion 57
I.D.2.a Ancrage mécanique 58
I.D.2.b Modèles chimiques et physico-chimiques 58
I.D.3 Traitements de surface de l'aluminium 59
I.D.3.a Nettoyage et dégraissage 60
I.D.3.b Traitements mécaniques 60
I.D.3.c Traitements chimiques et électrochimiques 61
I.D.3.d Promoteurs d'adhésion 62
I.D.3.e Autres traitements 63
I.D.4 Tests mécaniques d'adhérence d'un assemblage 63

Conclusion du Chapitre 1 66

CHAPITRE II. MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES 68

Introduction du Chapitre 2 68

II.A Matériaux 69
II.A.1 Polyétheréthercétone (PEEK) 69
II.A.2 Polyimide (PI) 70
II.A.3 Alliage d'aluminium 71
II.A.3.a Massif fritté AA7020 71
II.A.3.b Préparations de surface 71
II.A.3.b.i Polissage 71
II.A.3.b.ii Attaque chimique 71
II.A.3.b.iii Greffage du promoteur d'adhésion 71
II.A.4 Fibres de carbone 72
II.A.5 Mélange polymère – fibres de carbone 72

II.B Frittage SPS 73

II.C Méthodes d'analyses 74

II.C.1 Mesure de densité 74

II.C.2 Rhéologie des poudres 74

II.C.3 Essais mécaniques 75

II.C.3.a Compression quasi-statique 75

II.C.3.b Traction plane quasi-statique 76

II.C.3.c Traction compacte 77

II.C.4 Observations microstructurales 79

II.C.4.a Microscopie électronique à balayage 79

II.C.4.b Microscopie optique 79

II.C.4.c Diffraction des rayons X 79

II.C.4.d Diffusion des rayons X aux petits angles 80

II.C.4.e Spectroscopie de photoélectrons X 80

II.C.5 Analyses thermiques 81

II.C.5.a Calorimétrie différentielle à balayage 81

II.C.5.b Dilatométrie 81

Conclusion du Chapitre 2 82

CHAPITRE III. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE FRITTAGE SPS SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU PEEK 84

Introduction du Chapitre 3 84

III.A Identification des paramètres clés de frittage 85

III.A.1 Comportement de la poudre sous charge 85

III.A.2 Construction du plan d'expériences 87

III.A.3 Calculs relatifs à l'analyse de la variance (ANOVA) et test de Fisher 89

III.A.3.a Calcul de la moyenne 89

III.A.3.b Calcul de la somme des carrés 90

III.A.3.c Test de Fisher 90

III.A.3.d Coefficient de corrélation 91

III.B Influences des paramètres SPS sur les propriétés finales du matériau 91

III.B.1 Influence des paramètres de frittage sur la densité 91

III.B.2 Influence des paramètres de frittage sur les propriétés mécaniques en compression 93

Conclusion du Chapitre 3 100

CHAPITRE IV. ÉTUDES DES PHÉNOMÈNES LIÉS AU FRITTAGE DU PEEK 102

Introduction du Chapitre 4 102

IV.A Mécanismes de consolidation du PEEK 103
IV.A.1 Augmentation de la cohésion du matériau sous pression 104
IV.A.2 Perte de mobilité des chaînes sous pression 108
IV.A.3 Discussion sur les mécanismes de frittage 112
IV.A.4 Conformation des bouts de chaînes 113
IV.A.4.a Hypothèse 113
IV.A.4.b Comportement mécanique des différentes poudres frittées 114
IV.A.4.c Rhéologie des poudres 115
IV.A.4.c.i Tests de stabilité 115
IV.A.4.c.ii Comportement à la compaction 116
IV.A.4.d Conclusion 118

IV.B Influence du frittage SPS sur la cristallinité du PEEK 119
IV.B.1 Influence du frittage SPS sur les transitions de phases et sur le taux de cristallinité du PEEK 121
IV.B.1.a Poudre brute 121
IV.B.1.b Comparaison entre les poudres 1, 2 et 3 122
IV.B.1.c Comparaison entre les essais SPS 125
IV.B.1.c.i Première montée en température 125
IV.B.1.c.ii Refroidissement et deuxième montée en température 130
IV.B.2 Influence du frittage SPS sur l'organisation cristalline du PEEK 132
IV.B.2.a Mesures DRX 132
IV.B.2.a.i Comparaison entre les poudres brute et traitées 132
IV.B.2.a.ii Comparaison entre les échantillons frittés 133
IV.B.2.b Mesures au SAXS 135
IV.B.2.b.i Estimation de la périodicité des lamelles cristallines 135
IV.B.2.b.ii Estimation d'un taux de cristallinité 137
IV.B.2.b.iii Estimation d'une surface spécifique des interfaces entre les parties cristallines et amorphes 139
IV.B.2.b.iv Estimation d'une épaisseur des lamelles cristallines par diffusion WAXS 141
IV.B.2.c Conclusion 143

IV.C Changement d'échelle des échantillons frittés 144
IV.C.1 Anisotropie structurale 144
IV.C.2 Essais préliminaires de changement d'échelle 146
IV.C.3 Frittage à plus hautes températures 150
IV.C.4 Composites PEEK / fibres de carbone 155
IV.C.5 Frittage d'un mélange PEEK / PEI 157
IV.C.6 Propriétés en compression des échantillons de diamètre 80 mm 158

Conclusion du Chapitre 4 161

CHAPITRE V. ASSEMBLAGE DE MATÉRIAUX DISSIMILAIRES PAR SPS COMPOSÉ D'UN ALLIAGE D'ALUMINIUM ET DE POLYMÈRES THERMOPLASTIQUES THERMOSTABLES

Introduction du Chapitre 5 164

V.A Stratégie d'élaboration des assemblages 165
V.A.1 Problématiques liés à l'élaboration des assemblages 165
V.A.2 Approche considérée pour créer une haute résistance à l'interface 166
V.A.2.a Frittage en deux étapes 166
V.A.2.b Établissement d'interactions et diminution de la différence des dilatations thermiques entre les deux matériaux de l'assemblage 166

V.B Traitements de surface de l'aluminium 167
V.B.1 Attaque chimique à l'acide chlorhydrique 167
V.B.1.a Objectifs 167
V.B.1.b Étude préliminaire 168
V.B.1.c Influence des paramètres d'attaque sur la porosité de surface 169
V.B.2 Greffage d'un agent de couplage 174
V.B.2.a Objectifs 174
V.B.2.b Présentation du promoteur d'adhésion utilisé 174
V.B.2.c Mise en place du protocole de greffage 177
V.B.2.c.i Quantification de la couche d'oxyde 177
V.B.2.c.ii Tests de greffage dans deux acides 178

V.C Composites polymères – fibres de carbone 181
V.C.1 Objectifs 181
V.C.2 Répartition des fibres dans les matrices polymères et adhésion fibres – matrices 182
V.C.2.a Répartition des fibres dans la matrice PI 183
V.C.2.b Répartition des fibres dans la matrice PEEK 184
V.C.2.c Adhésion fibre – matrice 185
V.C.3 Propriétés mécaniques des composites 187
V.C.3.a Composite PI chargé en fibres de carbone 187
V.C.3.b Composite PEEK chargé en fibres de carbone 189
V.C.4 Dilatation des composites 191
V.C.5 Conclusion 192

V.D Évaluation de la résistance mécanique de l'interface – Tests d'adhérence par Traction Compacte 193
V.D.1 Effets du traitement de surface sur l'adhérence des assemblages PI / Al 193
V.D.2 Effets du traitement de surface sur l'adhérence des assemblages PEEK / Al 197
V.D.3 Voies d'amélioration pour la résistance des assemblages 202

Conclusion du Chapitre 5 204

CONCLUSION GÉNÉRALE **206**

VALORISATION DES TRAVAUX **209**

Publications **209**

Communications par affiche **209**

Communications orales **209**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **211**

REMERCIEMENTS

Voilà. Un peu plus de 3 ans s'achèvent et il est temps pour moi de mentionner toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de cette thèse.

En premier lieu, je tiens à remercier mon Jury : Mme Duchet-Rumeau pour avoir accepté de présider la soutenance, MM. Lame et Regnier pour avoir rapporté ces travaux, MM. Rawiso et Mortaigne pour avoir accepté d'être examinateurs et Mme Gendre pour avoir été présente dans mon jury en tant qu'invitée. J'aimerais remercier tout particulièrement M. Mortaigne pour avoir suivi ces travaux de thèse en tant que tuteur DGA et pour sa disponibilité tout au long de ce projet. Un grand merci également à M. Rawiso pour son apport considérable concernant l'exploitation des manipulations SAXS et WAXS.

À présent, je veux adresser mes remerciements à l'ensemble de mon encadrement, à commencer par celui à l'IS2M : Marie-France pour sa gentillesse et ses remarques toujours pertinentes lors des réunions ainsi qu'à Michel pour sa sympathie et les discussions très enrichissantes qui m'ont permis d'en apprendre énormément sur les polymères. Même si vous avez pris vos retraites au cours de ces travaux, vous étiez toujours disponibles pour les corrections et mes (nombreuses) questions : j'en suis très reconnaissant ! Merci à Adele pour sa bienveillance et ses critiques constructives. Nous sommes resté essentiellement à distance pendant ces 3 ans mais vous m'avez toujours soutenu lors de toutes les étapes de la thèse : bibliographie, écriture des articles, problèmes administratifs, questions scientifiques, rédaction du manuscrit,…

Du côté de l'ISL, je tiens à remercier Sébastien pour son encadrement. Un grand merci à Élodie, tout d'abord, pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sur ce projet, pour m'avoir permis d'aller présenter mes travaux dans de nombreuses conférences, pour ses conseils très précieux pour ma future carrière professionnelle et enfin, pour ses encouragements notamment à l'approche des grandes échéances.

Au cours de cette thèse, j'ai pu travailler aux côtés d'un grand nombre de personnes qui ont contribué aux résultats de ma thèse. À l'IS2M, je veux remercier Gautier pour les analyses DSC, Philippe pour les essais XPS, Jean-Marc pour les premières expérimentations SAXS. Je n'oublie pas Sylvie qui m'a grandement facilité les tâches administratives et avec qui j'ai passé de très bons moments.

À l'ISL, où j'ai passé la majorité de mon temps, je veux remercier l'ensemble du personnel AMT pour m'avoir formé sur les différents appareils du groupe ainsi que pour leur disponibilité. Plus particulièrement, je pense à Florence pour la partie DRX et MEB, Thierry pour les techniques métallographiques, Aurélie et Judith pour le rhéomètre, Philippe pour le dilatomètre, Yaël pour les caractérisations mécaniques et Emmanuel pour son expertise, professionnalisme et ses conseils avisés pour les essais SPS. Merci également à JC Schmitt et à son équipe (M. Clementz, M. Tschamber,…) pour la découpe en continu des éprouvettes destinées aux différentes caractérisations. Merci à Mathias, mon stagiaire, qui a accompli un très bon travail sur la partie assemblage. J'ai également une pensée pour les secrétaires et gestionnaires de l'ISL : merci à Astrid, Christine,… pour leur gentillesse et disponibilité.

Enfin, je tiens à remercier Maxime, mon prédécesseur, qui m'a passé le relais dans d'excellentes conditions. On a travaillé ensemble seulement 1 mois (malheureusement), mais j'ai appris beaucoup de choses à tes côtés et tu m'as fait gagner un temps précieux !

Passons maintenant aux personnes de l'ombre avec qui j'ai passé des moments qui resteront gravés dans ma mémoire. Je vais commencer par les anciens qui nous ont quitté trop tôt (R.I.P.) : Mister Katz, le Messi alsacien, aussi à l'aise avec une bière à la main que balle au pied, je n'oublierai pas les petites discussions (toujours très intelligentes) dans les bureaux, le rituel de la banane à 16-17h et surtout le vélo qui zigzaguait un soir de juillet 2015 ;) Je continue avec Manu, le grand frère, le capitaine des « braconniers », toujours de bons conseils. Je me souviendrai des débats en pause-café et des sorties diverses et variées à tes côtés ! Je me tourne maintenant vers Mathieu (métallurgiste n°1), le petit blagueur de la bande comme en témoigne le nombre de cartons reçus. Évidemment, je n'oublie pas la nuit en Hongrie me réveillant sous une pile de publis sur le frittage du magnésium ! Passons à Pipo (métallurgiste n°2), mon voisin de bureau pendant 2 grosses années, trop de délires et d'événements pour tous les énumérer ici mais en voici un petit florilège : les tutos, grenades, « et si ? », NTMLPAN, « next slide please !»,…

Je passe maintenant à Flo, le nordiste. Tu as toujours été là pour moi, tu as été mon coéquipier de muscu, mon confident, l'initiateur de nombreuses soirées ; un peu un frère en somme… Courage pour la fin de ta thèse ! Tu verras ça passe très vite ! Et surtout prend soin de Mélo ☺

Je ne peux pas ne pas mentionner les deux anciens (les vrais) avec qui j'ai passé de très bons moments : Titi, tout d'abord, pour ta sagesse et ta bonne humeur. Heureusement que tout ce qui s'est passé en métallo est resté en métallo. Merci à Philou, alias Mc Fly ou MacGyver, pour ses histoires divertissantes qui nous ont occupées une grande partie des pauses café !

Je n'oublie pas les mécanos qui ont préservé ma santé mentale pendant mon exil rédactionnel dans le C1 : Pierre le bricoleur et fan de JV, Raf l'italien toujours le mot pour rire et toujours là pour alimenter la conversation Whatsapp !, JS (le vrai breton !) qui a toujours eu une oreille attentive, Tristan alias « l'enfant du diable » ou « le petit Galisson », merci pour les fous rire et les conversations très instructives (ou pas) dans les bureaux.

Merci également à tous les autres, que je ne pourrais pas tous citer : Baptiste pour la conf' à Najac et le slogan mythique : « Najac c'est ric-rac mais ça claque ! », Caro pour ta bonne humeur, Robin qui j'espère continuera à surveiller son ratio oméga 3/6 après mon départ ;), Aurélie pour ton dynamisme à tout épreuve, Romain, Georg, les stagiaires qui ont contribué à la bonne ambiance dans le bureau, je pense à Clément, Camille, Mathias, Eni et Nico…

Pour finir avec ces remerciements, je veux mentionner les personnes qui sont toujours là aujourd'hui même après mes péripéties post-bac. Je veux parler de Max, Tony, Robin et Timothée, c'est toujours un plaisir de se retrouver à Nantes ou ailleurs ! Un grand merci à ma famille : ma sœur, mes parents et ma grand-mère pour votre soutien lors de toutes les étapes de ma vie et qui ont permis d'être la personne que je suis aujourd'hui. Enfin, je réserve ces dernières lignes à toi Julia (je ne t'ai pas oublié cette fois-ci !) pour m'avoir supporté jusque-là. C'est avec beaucoup d'impatience que j'ouvre un nouveau chapitre de ma vie à tes côtés.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Contexte

Face à la stratégie de la Commission Européenne qui vise une économie à faible intensité de carbone, l'UE doit réduire de 80 % ses émissions de gaz à effet de serre d'ici à 2050 par rapport à celles de 1990. Pour atteindre ces objectifs, les différentes étapes intermédiaires consistent à atteindre 40 % de réduction pour 2030 et 60 % en 2040[1]. Avec ces nouvelles exigences des marchés en matière d'impact environnemental, le secteur des transports (automobile, aéronautique, etc.) se trouve face à un réel défi qui consiste en l'identification et la mise en place de moyens permettant de réduire les consommations énergétiques et les coûts de production. Plus particulièrement dans le domaine de l'aéronautique, l'association internationale du transport aérien (IATA) a pour objectif de stabiliser les émissions de CO_2 du secteur d'ici 2020, puis les réduire de 50 % d'ici 2050 par rapport à 2005[2].

De manière générale, l'attention des fabricants de véhicules s'est portée sur la problématique d'allègement des structures ; un des leviers d'action parmi les plus importants pour réduire le rejet de CO_2 et la consommation de carburant. À titre d'exemple, un allègement de la structure d'une tonne représenterait, au cours de la vie d'un avion, une réduction de consommation de 6 000 tonnes de kérosène ou une réduction de 20 000 tonnes de gaz à effet de serre[3]. En ce qui concerne les automobiles, un allègement de 11 kg permettrait une réduction moyenne d'émission de CO_2 de 1 $g \cdot km^{-1}$ et un allègement de 100 kg entrainerait une réduction de la consommation de carburant de 0,4 L pour 100 km [4].

L'utilisation de matériaux de grande diffusion à hautes performances rapportées à leur densité est une solution essentielle pour alléger les véhicules. Dans ce contexte, les constructeurs recourent désormais, pour leur conception, à des solutions multi-matériaux à base de polymères, appelés composites, en remplacement des traditionnels matériaux métalliques.

Dans le secteur aéronautique, des gains en masse significatifs ont ainsi été atteints dans le cas de substitution d'alliages métalliques avec des valeurs oscillant entre 25 et 30 %, tout en conservant des propriétés mécaniques conformes aux exigences du cahier des charges[5]. Aujourd'hui, les composites représentent environ 50 % de la masse des éléments structurels des avions de ligne comme le Boeing 787 (Figure 1).

Dans l'industrie automobile, les principales applications concernent notamment l'habitacle des véhicules ou certains éléments de carrosserie (capots, portes, hayon...). La Figure 2 illustre l'intérêt de ce type de solution dans le cas de l'habitacle de la BMW i3 (2013), pour lequel l'utilisation de matériaux composites à base de fibres de carbone permet un gain en masse de 40 % par rapport à une solution aluminium et 60 % par rapport à la solution traditionnelle acier.

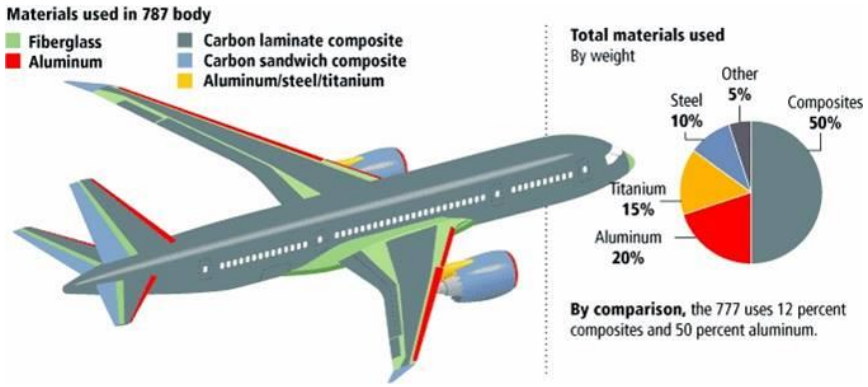

Figure 1 : Distribution en masse des matériaux de structure pour le Boeing Dreamliner (787)[6].

Figure 2 : Habitacle des passagers de la BMW i3 commercialisée en 2013[7].

L'utilisation des composites reste toutefois encore marginale pour certaines pièces structurales pour lesquelles les efforts à transmettre sont plus importants. Des solutions doivent être trouvées quant à une utilisation en série dans l'industrie des transports. On peut citer notamment le prix de ces matériaux, les difficultés de recyclage ainsi que de réparation, les problématiques d'adhésion et d'assemblage pour les matériaux multicouches. Pour ce dernier aspect, toute la difficulté réside dans le fait de créer des interfaces à résistance élevée. La réalisation d'assemblages multicouches fait justement l'objet de ce projet de recherche.

Objectifs et démarche

Dans le cadre très général de la problématique d'allégement de structure, ces travaux de thèse s'intéressent au développement d'assemblages polymère/métal pour remplacer certaines pièces de structure entièrement métalliques. Ces solutions multicouches présentent de nouvelles potentialités en combinant la résistance mécanique et la rigidité du métal à la faible densité du polymère. Ainsi, l'utilisation d'un polymère haute performance pour substituer une partie du métal, subissant peu de contraintes mécaniques, augmenterait le rapport rigidité / masse de la pièce[8].

Les assemblages considérés seront constitués, au niveau métallique, d'un alliage d'aluminium AA7020 couramment utilisé comme matériau de structure pour les problématiques d'allègement, notamment grâce à sa faible densité (2,9) et sa très bonne résistance mécanique. L'élaboration de ce matériau par métallurgie des poudres (MdP) n'a pas été étudiée dans le cadre de cette étude, ce travail ayant fait

précédemment, à l'ISL, l'objet d'une thèse (Queudet, 2017). Au niveau du polymère, le choix s'est porté sur la famille des thermoplastiques thermostables. Plus particulièrement, deux polymères ont été considérés : le polyimide (PI), amorphe et le polyétheréthercétone (PEEK), semi-cristallin. Ces polymères présentent des résistances thermiques et mécaniques remarquables, comparées à celles de polymères conventionnels.

La singularité de l'approche considérée dans cette étude réside dans le choix de la méthode de mise en forme de ces assemblages, à savoir la voie MdP et plus particulièrement la technique de frittage appelée « Spark Plasma Sintering » (SPS).

La démarche scientifique comporte deux grands axes.

Le premier axe concerne l'étude approfondie de la consolidation du polymère seul par SPS. Alors que les méthodes conventionnelles telles que l'extrusion ou le moulage par injection nécessitent le passage de la température de fusion pour les semi-cristallins ou de la transition vitreuse pour les amorphes, la consolidation par SPS peut se faire à des températures inférieures. Des températures de mise en forme plus faibles que celles rencontrées couramment sont donc attendues. L'optimisation des paramètres de frittage SPS du PI a déjà été explorée lors d'une thèse précédente (Schwertz[9], 2014), au cours de laquelle des propriétés mécaniques en compression et traction équivalentes à celles obtenues par pressage à chaud avaient été atteintes. Une démarche similaire sera appliquée à l'élaboration du PEEK dans ce manuscrit. Au-delà des propriétés mécaniques, qui seront également évaluées, l'attention sera portée sur la compréhension des mécanismes de frittage et l'influence des paramètres SPS sur la cristallinité du matériau final.

Le second axe traite de la réalisation des assemblages multicouches. Tandis que l'association d'un polymère avec un métal est réalisée couramment par collage[8,10], laminage et/ou emboutissage[11,12], les assemblages étudiés dans le cadre de ce travail de thèse, par le procédé SPS, seront obtenus sans colle, ni adhésif. La faisabilité de cette approche a été démontrée et rapportée dans la littérature[9,13,14], mais, des améliorations importantes au niveau de la résistance à l'interface doivent encore être apportées. Dans ce contexte, une stratégie complète visant à améliorer cette résistance de l'interface a été mise en place. Celle-ci repose sur la combinaison de traitements de surface de l'alliage d'aluminium et de l'ajout de charges dans les polymères.

Présentation des chapitres

Ce manuscrit s'articule autour des cinq chapitres décrits ci-après.

Le premier chapitre propose, tout d'abord, un état de l'art concernant les polymères thermoplastiques et plus particulièrement le PEEK. Ses propriétés de thermostabilité, ses méthodes conventionnelles de mise en forme, ainsi que l'incorporation de charges seront autant d'aspects abordés. Ensuite, une étude bibliographique des procédés issus de la métallurgie des poudres appliqués à la mise en forme de matériaux polymères et de composites base polymère sera menée, en accordant une attention particulière à la technologie SPS. Les mécanismes connus et associés aux phénomènes de cicatrisation de surface des polymères, pouvant être considérés comme analogues à ceux mis en jeu lors du frittage de ces matériaux, seront détaillés. Enfin, un aperçu des différentes théories de l'adhésion, les traitements de surfaces de l'aluminium et les techniques d'adhérence des multicouches seront évoqués.

Le second chapitre permettra d'introduire les matériaux pulvérulents utilisés dans ces travaux tels que le PI, le PEEK, les fibres de carbone et l'alliage d'aluminium AA7020. Les techniques expérimentales et les méthodes de caractérisations adoptées tout au long de cette étude seront détaillées.

La consolidation du PEEK par la technique SPS sera traitée dans le Chapitre 3. L'effet des paramètres d'élaboration sur les propriétés mécaniques en compression sera étudié en combinant un plan d'expériences et des caractérisations microstructurales.

Le Chapitre 4, quant à lui, sera focalisé sur une étude plus fondamentale dédiée aux mécanismes de frittage du PEEK. Plus particulièrement, le rôle de la pression sur la mobilité des chaînes macromoléculaires pendant la consolidation sera discuté. L'influence des paramètres de mise en forme sur la cristallinité du polymère sera considérée à l'aide de méthodes calorimétriques et de techniques de diffractions aux rayons X. Le changement d'échelle des échantillons PEEK frittés sera abordé afin de permettre notamment des caractérisations mécaniques en traction quasi-statique.

Le cinquième et dernier chapitre sera consacré à la mise en place de la stratégie d'élaboration des assemblages multicouches PI / Al et PEEK / Al. Différents traitements de surface de l'alliage d'aluminium seront envisagés ainsi qu'un chargement des polymères par des fibres de carbone. L'adhérence entre les surfaces des polymères et de l'alliage d'aluminium considérés sera évaluée. Les résultats des caractérisations mécaniques seront couplés à ceux des caractérisations microscopiques, et permettront de déterminer les mécanismes d'adhésion mis en jeu.

Chapitre I. État de l'art

Introduction du Chapitre 1

Ce chapitre 1 est consacré à un état de l'art introduisant dans un premier temps, les polymères thermoplastiques thermostables. Plus particulièrement, cette première partie présente, successivement, les propriétés générales, les méthodes de mise en forme, la cristallinité du PolyEtherEtherCétone (PEEK). Les composites à matrice PEEK avec des renforts en fibres de carbone sont également présentés lors de cette première partie.

Ensuite, une étude bibliographique basée sur la consolidation de matériaux polymères par des techniques issues de la métallurgie des poudres est exposée.

La troisième partie est consacrée, quant à elle, à la théorie de frittage des polymères, indispensable pour comprendre les mécanismes mis en jeu durant leur consolidation.

Enfin, la quatrième et dernière partie présente les mécanismes d'adhésion polymère-métal avec une attention particulière portée aux traitements de surface de l'aluminium (Al) et les différents tests mécaniques pour évaluer l'adhérence.

I.A Polymères thermoplastiques thermostables

I.A.1 Introduction

Les polymères sont généralement répartis selon trois grandes classes : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères (Figure I.1). Les thermoplastiques sont à leur tour divisés en deux grandes familles : les amorphes et les semi-cristallins qui possèdent à la fois une phase amorphe et cristalline.[15]

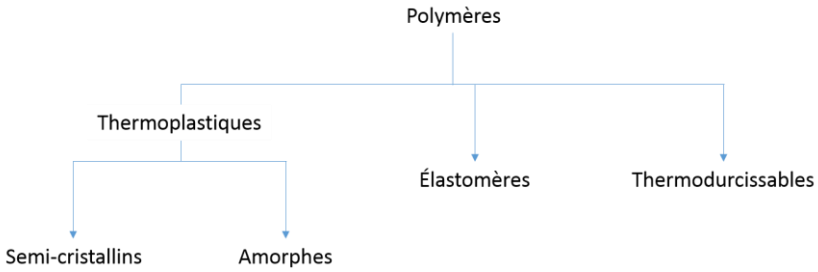

Figure I.1 : Classification générale des polymères.

Les polymères thermoplastiques sont constitués de chaînes linéaires avec ou sans ramifications et deviennent liquides avec l'élévation de la température. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons de faible énergie non-covalentes de type liaison hydrogène ou van der Waals (dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit, etc.). La principale distinction entre un thermoplastique et un thermodurcissable vient du fait que, pour le premier, les macromolécules restent chimiquement séparées les unes des autres après la mise en œuvre, permettant un remoulage à volonté tandis que pour les seconds, les chaînes sont toutes reliées entre elles par des liaisons stables et covalentes, rendant infusible le matériau. Le réseau tridimensionnel ainsi formé est irréversible.[15-17]

La stabilité thermique de ces matériaux est beaucoup plus faible que celle des métaux, des matériaux carbonés ou encore des céramiques. Cependant, certains polymères thermoplastiques sont dits thermostables. La notion de thermostabilité se définit en fonction du couple temps - température. Par convention, les polymères thermoplastiques thermostables peuvent être utilisés avec sécurité sous air pendant[18] :

- De 10 000 à 20 000 heures à 250 °C ;
- De 5 000 à 10 000 heures à 300 °C ;
- Plusieurs milliers d'heures à des températures supérieures à 300 °C ;
- Quelques minutes à 500 °C.

Ainsi, ces polymères peuvent être sollicités dans une large gamme de température et être envisagés pour remplacer certaines pièces métalliques. En raison de leur prix et des difficultés de mise en œuvre, ils trouvent leur place dans les technologies avancées. Ceci explique pourquoi le tonnage

annuel est très loin de celui connu pour les polymères de grande diffusion. Cependant, le chiffre d'affaire correspondant n'est pas négligeable du fait de leur forte valeur ajoutée[19].

Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons uniquement aux polymères thermoplastiques thermostables qui permettent de satisfaire les niveaux de performances exigées dans les domaines comme l'aéronautique, l'automobile, le ferroviaire ou encore le spatial et qui répondent aux critères de respect de l'environnement. Lors des deux prochaines parties, nous allons détailler les spécificités de ces polymères qu'ils soient amorphes (partie I.A.2) ou bien semi-cristallins (partie I.A.3).

I.A.2 Thermoplastiques thermostables amorphes

La principale caractéristique de ce type de polymère est l'absence d'ordre entre les macromolécules. Ceci est dû à l'absence de régularité chimique le long de la chaîne principale et aux groupements chimiques présents sur les chaînes carbonées qui vont empêcher un repliement régulier des macromolécules. Celles-ci vont rester sous la forme de pelotes statistiques enchevêtrées dans lesquelles elles se trouvent à l'état fondu. Lors du refroidissement, le polymère amorphe va passer d'un état fluide pouvant s'écouler sous cisaillement à un état vitreux rigide ne s'écoulant pas : c'est le phénomène de transition vitreuse souvent expliqué par la théorie du volume libre. Dans ce cadre, tout mouvement d'atome résulte de la redistribution du volume excédentaire. Le système se réarrange par des mécanismes de diffusion liés aux sauts d'atomes dans des espaces libres. En d'autres termes, l'élévation de la température augmente la mobilité de portions importantes de chaînes (quelques dizaines de liaisons chimiques) et celles-ci peuvent se déplacer avec des constantes de temps faibles qui donnent des possibilités d'écoulement macroscopique visqueux[16].

Lors du passage de la température de transition vitreuse (Tg), le polymère voit son module d'Young subir une diminution de plusieurs ordres de grandeur et se trouve dans un état dit « caoutchoutique » en se comportant comme un liquide très visqueux. Au-delà de la Tg, lorsque la température augmente, la viscosité décroit dans le même temps[15,16]. Cette température de transition vitreuse est particulièrement élevée dans le cas des polymères amorphes considérés comme thermostables comme illustré dans le Tableau I-1.

Polymère	Tg (°C)
polyamideimide (PAI)[16,20]	260
polyétherimide (PEI)[16]	210
polyéthersulfone (PES)[16]	225
polysulfone (PSU)[16,21]	220 - 265
polyimide (PI)[22]	330

Tableau I-1 : Exemples de Tg pour quelques thermoplastiques thermostables amorphes.

De très nombreuses propriétés physiques (masse volumique, coefficient de dilatation, chaleur spécifique, module, viscosité, conductivité thermique, indice de réfraction, pertes diélectriques, etc.) peuvent varier de façon notable au voisinage de la Tg et peuvent être utilisées pour sa mesure[15]. Le

Tableau I-2 montre que les Tg obtenues, pour un polystyrène, diffèrent selon la méthode employée. Une augmentation est perceptible lorsque la vitesse de refroidissement ou la fréquence de sondage du système devient plus grande.

Types d'essais	Conditions expérimentales	Tg (°C)
Essais électriques	1000 Hz	121
Spectroscopie mécanique	100 Hz (vitesse de balayage en température non spécifiée)	104
DSC	10 °C·min^{-1}	100
Dilatométrie	2 °C·min^{-1}	96
Dilatométrie	7.10^{-4} °C·min^{-1}	82

Tableau I-2 : Influence des conditions expérimentales sur la mesure de la Tg pour un polystyrène de masse molaire élevée. D'après[15].

En science des polymères, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est la technique la plus couramment employée pour déterminer la Tg puisque cette technique combine la facilité de mise en place des mesures, la faible quantité de matériau nécessaire, la précision des mesures, ainsi que la possibilité de déterminer d'autres transitions de phase du polymère. Lors d'une expérimentation DSC, lorsque la température s'approche de la Tg, un changement de la ligne de base est observé sur le thermogramme, qui correspond à une augmentation de la capacité calorifique du matériau lors du changement d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Un exemple de courbe DSC obtenue pour un polyimide (PI) chauffé à 10°C·min^{-1} est donné en Figure I.2.

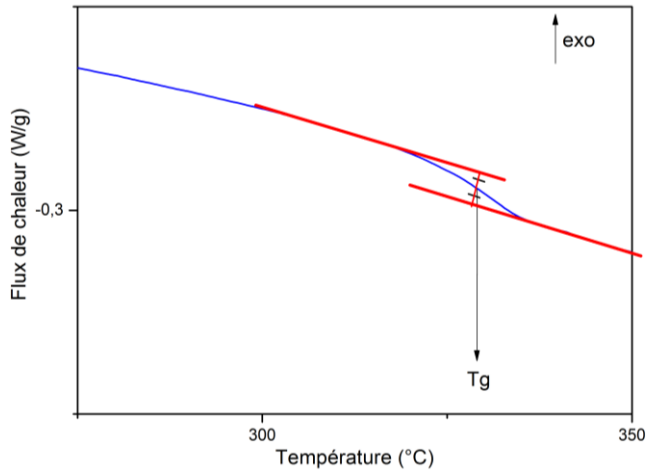

Figure I.2 : Courbe DSC d'une poudre commerciale polyimide (PI) amorphe. La température Tg est déterminée par la méthode des tangentes. D'après[9].

Une autre manière de déterminer la Tg, également très couramment utilisée, est basée sur l'analyse dilatométrique des matériaux polymères. L'évolution du volume, où plus précisément celle du volume spécifique d'un échantillon polymère, est suivie en fonction de la température. De façon schématique, celui-ci varie de manière linéaire jusqu'à une certaine température, définie comme la Tg, pour laquelle un changement de pente est observé[23,24]. La Figure I.3 schématise l'évolution du volume spécifique du PEEK en fonction de la température pour différentes pressions hydrostatiques, lors d'analyses dilatométriques[25].

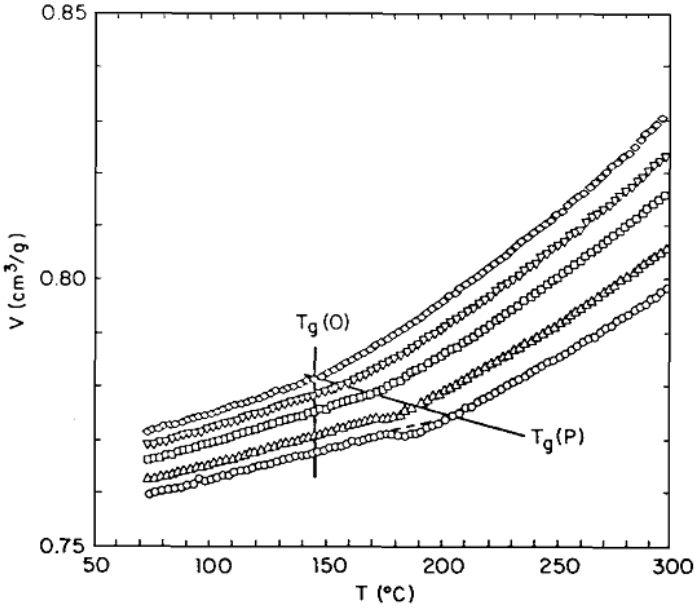

Figure I.3 : Variation du volume spécifique du PEEK en fonction de la température pour des pressions de 10, 30, 50, 75 et 100 MPa (courbe du haut vers le bas)[25].

I.A.3 Thermoplastiques thermostables semi-cristallins

I.A.3.a Généralités

Les polymères thermoplastiques semi-cristallins présentent une morphologie plus complexe, avec la coexistence de phases amorphes et cristallines en proportions variables. De tels polymères possèdent alors trois transitions thermiques caractéristiques : la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion. La cristallisation est le processus par lequel des molécules non ordonnées dans un liquide s'organisent pour former un solide ordonné. Cette transition caractéristique se produit à des températures entre la Tg et la température de fusion (Tf). Dans cette région, les chaînes de polymère sont suffisamment mobiles pour être en mesure de former la phase cristalline ordonnée. Néanmoins, les polymères ne sont jamais cristallins à 100 % en raison de la combinaison d'une grande viscosité à l'état fondu, conduisant à une faible mobilité de chaînes, et d'une longueur importante des chaînes macromoléculaires, qui empêchent une organisation parfaite[16,26].

La structure cristalline ainsi que le degré de cristallinité dépendent fortement des paramètres de mise en œuvre du polymère (vitesse de refroidissement, recuit ou non, etc.), et influent de manière significative sur ses propriétés mécaniques et thermiques. Par exemple, le taux de cristallinité augmente lorsque la vitesse de refroidissement du procédé diminue, ce qui d'un point de vue mécanique, se traduit par une hausse du module d'Young et une diminution de la déformation maximale[15].

De la même façon que dans les polymères thermoplastiques thermostables amorphes, ceux semi-cristallins présentent des Tg et Tf nettement supérieures à celles de leurs homologues de grande diffusion comme illustré sur le Tableau I-3.

Polymère		Tg (°C)	Tf (°C)
polysulfure de phénylène (PPS)[16]		95	280 – 288
Famille des polyaryléthercétones (PAEK)	polyéthercétoneéthercétonecétone (PEKEKK)[16,20,27]	155	381
	polyéthercétonecétone (PEKK)[16,20,27]	155	338
	polyétheréthercétone (PEEK)[16,20,27]	143	334

Tableau I-3 : Exemples de températures de transitions caractéristiques pour quelques thermoplastiques thermostables semi-cristallins.

Le cas du PEEK, faisant partie de la famille des thermoplastiques thermostables semi-cristallins et très largement utilisé dans l'industrie, est traité de manière approfondie dans la prochaine partie. Nous allons donc décrire successivement ses propriétés générales, les applications cibles, ses méthodes de mise en forme conventionnelle et sa structure cristalline.

I.A.3.b Cas du PolyÉtherÉrtherCétone (PEEK)

I.A.3.b.i *Propriétés générales et applications du PEEK*

Le poly(oxy-1,4-phénylèneoxy-1,4-phénylènecarbonyl-1,4-phénylène) (Figure I.4) désigné par PolyÉtherÉtherCétone (noté par son abréviation anglo-saxonne PEEK) a été pour la première fois synthétisé par Johnson et al.[28] par polycondensation de bisphénolate. Actuellement, il est produit principalement par la société Victrex™ (Victrex PEEK) basée en Angleterre, mais aussi par des concurrents comme Solvay™ (KetaSpire KT) ou encore Evonik™ (VestaKeep PEEK)[29]. Le PEEK est, aujourd'hui, largement connu pour être un matériau thermoplastique semi-cristallin thermostable de haute performance, se caractérisant par une excellente stabilité chimique, thermique et mécanique.

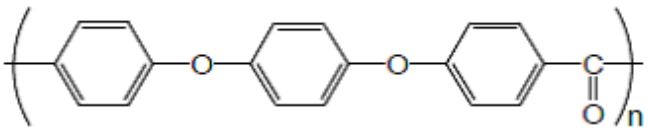

Figure I.4 : Structure chimique du PEEK[30].

Le PEEK présente une combinaison riche de propriétés remarquables, dans un large domaine de température de -50 °C jusqu'au voisinage de la Tg : bonne ductilité, très bon comportement au frottement, excellente résilience et rigidité qui peuvent encore être augmentées par l'ajout de fibres de verre ou de carbone. En traction par exemple, les propriétés des PEEK sont supérieures à celles de la plupart des thermoplastiques techniques. Les grades non chargés montrent un comportement ductile en traction avec une limite d'élasticité allant de 5 à 17 % d'allongement, une contrainte à la rupture supérieure à 70 MPa et un module d'Young d'environ 3,6 GPa suivant les fournisseurs et les grades[16,20,27,31,32]. De plus, le PEEK possède une faible densité d'environ 1,32 et montre une très bonne stabilité thermique avec une Tg de l'ordre de 143 °C et une Tf avoisinant 334 °C. Pour ces raisons, le PEEK est très largement utilisé dans les industries de l'aérospatial, l'aéronautique, l'automobile, la mécanique, l'électronique ou encore du médical[29,33,34]. La Figure I.5 montre la répartition du PEEK dans les principaux secteurs industriels.

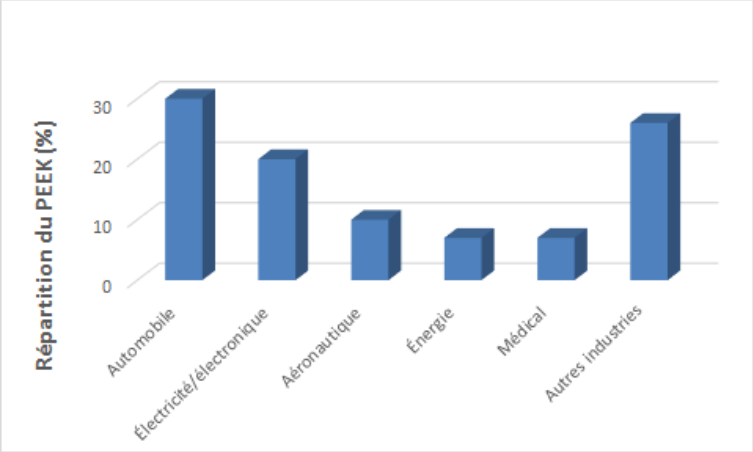

Figure I.5 : Répartition du PEEK dans les principaux secteurs industriels. D'après[29].

Sa bonne résistance à la dégradation chimique lui permet d'être un candidat idéal pour des pièces industrielles impliquant des environnements sévères. Par exemple, les PEEK sont largement utilisés dans l'exploration, le développement et l'extraction du pétrole dans des pièces de compresseurs, des joints de vannes ou des tuyaux d'extraction[29]. Par ailleurs, le PEEK est également utilisé dans un large domaine d'applications industrielles pour ses propriétés d'isolation électrique (gainage de câbles électriques, composants de téléphones mobiles, cartes de circuits intégrés, haut-parleurs, imprimantes, photocopieurs, capteurs et connecteurs). Enfin, depuis la fin des années 90, la biocompatibilité du PEEK lui a permis de concurrencer les solutions existantes d'implants métalliques, en particulier pour les traitements orthopédiques ou dentaires. Par exemple, de petites baguettes de PEEK ont été développées dans le but de réduire la contrainte dans une zone localisée au niveau des vertèbres et de promouvoir leurs réparations[27,35,36].

Figure I.6 : Système de baguette en PEEK utilisée comme pièce de maintien lombaire[13].

Dans l'industrie automobile, le PEEK remplace souvent le métal dans les systèmes de transmission, engrenages, ou encore bagues et joints d'étanchéité (pompes à huile, engrenages, palier d'arbre à cames, joints, rondelles de butée, joints à rotule de la colonne de direction, pièces pour réglage des sièges, charnière de portes, systèmes de freins ABS, unités d'air conditionné). Son introduction participe de façon substantielle à la réduction du poids, de la consommation de carburant ainsi qu'à celle des émissions de gaz à effet de serre[29,33,34].

Du fait de ses propriétés thermiques et mécaniques, de sa résistance chimique élevée, de sa légèreté comparée aux métaux et de son excellent comportement au feu, le PEEK est également très prisé dans les domaines aéronautique et aérospatial. On l'associe généralement à des fibres de carbone, pour augmenter sa rigidité, dans des équipements d'intérieurs de cabine comme les sièges de pilote ou les coques de sièges d'avion, des pièces de turbine (Figure I.7), des distributeurs de pompe à dépression pour le kérosène, des roues de ventilation ou encore pour la finition extérieure des roues du train d'atterrissage[29,33,34].

Figure I.7 : Turbines en PEEK utilisées dans le domaine de l'aéronautique[37].

I.A.3.b.ii *Mise en forme du PEEK*

Le PEEK se met en œuvre comme tous les thermoplastiques semi-cristallins : sa mise en forme nécessite le passage du matériau à l'état fondu. Cependant, compte-tenu de sa Tf élevée, les machines conventionnelles doivent monter bien plus haut en température que pour la plupart des autres polymères. Une température allant de 370 à 450 °C est nécessaire pour mettre en forme le PEEK[15,16,20,27,32,33,38].

- Moulage par injection : Le moulage par injection du PEEK se fait via l'utilisation de vis à trois sections d'usage général ou de type Nylon avec un rapport longueur sur diamètre (L/D) de 18 à 25 et un pas de vis de 0,8 à 1,0 D (Figure I.8). Une vitesse de rotation de la vis de 60 à 100 min^{-1} est choisie pour une vis de 50 mm de diamètre de façon à ce que le polymère fondu ne séjourne pas inutilement à l'avant de la vis. Une pression de maintien dans le moule allant de 40 à 120 MPa est appliquée pour avoir un minimum de retrait après le démoulage : 0,5 à 1 %.

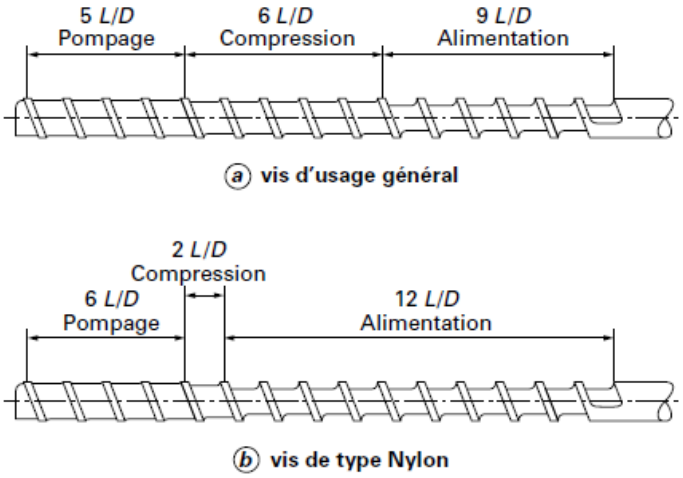

Figure I.8 : Profils de vis pour le moulage par injection du PEEK[33].

- Extrusion : Les caractéristiques recommandées pour la vis d'extrusion sont identiques à celles présentées auparavant pour le moulage par injection. Des films jusqu'à 500 µm peuvent être coulés sur un tambour dont la température détermine la vitesse de refroidissement du PEEK et donc son degré de cristallinité. Au-delà de 500 µm, une calandre à trois rouleaux est préférée. Les monofilaments (ou fibres) de PEEK sont, quant à eux, préparés à l'aide d'une extrudeuse dans laquelle la filière est précédée d'une pompe à engrenage et d'un filtre. Le fil doit rester amorphe et est donc refroidi dans l'air post-filière puis immergé très rapidement dans un bain d'eau. Enfin, le fil est étiré dans une étuve à une température comprise entre la Tg et Tf. L'extrusion permet aussi la production de câblage ou encore de profilés.
- Rotomoulage ou coulée centrifuge : Une application particulière du rotomoulage a été développée pour produire des tubes de grand diamètre en PEEK : la coulée centrifuge. La poudre (ou les granules) est chauffée dans un moule et une vitesse de rotation comprise entre 5000 et 8000 $tr \cdot min^{-1}$ est appliquée. Le moulage demande plusieurs minutes à plus d'une heure selon l'épaisseur. Pour dissiper les tensions internes dues au changement de volume spécifique entre matière fondue et solidifiée, la matériau est refroidie par paliers jusqu'à la Tg à une vitesse de l'ordre de 20 $°C \cdot h^{-1}$ pour un tube de 25 mm d'épaisseur.
- Le moulage par compression est la technique qui se rapproche le plus de la méthode de frittage de type « hot pressing » (ou pressage à chaud). Le cycle de moulage par compression du polymère comporte plusieurs étapes de compression par paliers, de chauffage et de refroidissement par paliers également. La pièce est extraite du moule après refroidissement à la Tg pour faciliter l'extraction. La durée totale du cycle de mise en œuvre varie avec l'épaisseur finale de la pièce ; une trentaine de minutes pour une épaisseur de 3 mm à presque deux heures pour une épaisseur de 25 mm. Le Tableau I-4 montre le déroulement d'un cycle de moulage par compression du PEEK.

Étape	Déroulement d'un cycle de moulage par compression du PEEK
1	Remplissage du moule avec la poudre du PEEK
2	Compaction pendant 30 s à température ambiante, sous 1 MPa, pour expulser l'air
3	Chauffage à 400 °C (15 à 20 min pour 3 mm d'épaisseur et 1 à 1h30 min pour 25 mm)
4	Compaction par paliers à 400 °C pour expulser l'air encore présent : - 3,5 MPa pendant 1 min - 7 MPa pendant 1 min - 14 MPa pendant 10 min
5	Refroidissement à 40 °C.min^{-1} (pour 2 mm d'épaisseur) sous pression
6	Démoulage vers 150 °C

Tableau I-4 : Étapes typiques lors du moulage par compression du PEEK. D'après[33].

Les différentes techniques de mise en œuvre classique appliquées au PEEK permettent une production conséquente malgré certaines limitations. Premièrement, les hautes températures de mise en œuvre en présence d'oxygène peuvent conduire à la formation des « gels » grumeleux ayant pour cause un début de réticulation du PEEK. Ensuite, des problèmes de retrait apparaissent lors du refroidissement du polymère induits par l'écart de densité entre les phases amorphes et les phases cristallines qui présentent un volume plus faible à masse égale. De plus, les fortes pressions appliquées sur le polymère à l'état fondu en sortie de filière de l'extrudeuse pour les techniques de moulage par injection et par extrusion, peuvent conduire à la rupture des chaînes du PEEK et donc dégrader les propriétés finales du polymère. Par ailleurs, pour certaines applications mais aussi pour l'usinage, un recuit après mise en œuvre est nécessaire. Le retrait total du PEEK peut alors atteindre 2 % après cristallisation. Enfin, le temps de mise en forme total peut atteindre plusieurs heures pour ces techniques conventionnelles suivant l'épaisseur du matériau final visée et la présence ou non d'une étape de recuit.[15,16,20,27,32,33,38]

I.A.3.b.iii *Cristallinité du PEEK*

La cristallisation est un phénomène qu'il faut considérer avec intérêt puisque les propriétés du PEEK en dépendent. Il a par exemple été rapporté que l'augmentation du taux de cristallinité du PEEK améliore la stabilité thermique et ses propriétés mécaniques générales[39-41]. Classiquement, le taux de cristallinité du PEEK se situe entre 30 et 35 % mais suivant la vitesse de refroidissement à partir de l'état fondu, il peut aussi être obtenu à l'état quasi-amorphe. La morphologie cristalline du PEEK est décrite selon plusieurs échelles d'organisation :

- Échelle de la maille élémentaire :

  Les études aux rayons X ont montré que la maille élémentaire cristalline du PEEK est orthorhombique comme montré sur la Figure I.9. Le squelette du polymère est aligné avec l'axe c et la maille élémentaire présente les dimensions suivantes : a = 7,75 Å ; b = 5,86 Å et c = 10,0 Å pour une masse volumique de 1,4 g·cm^{-3}.[42-44]

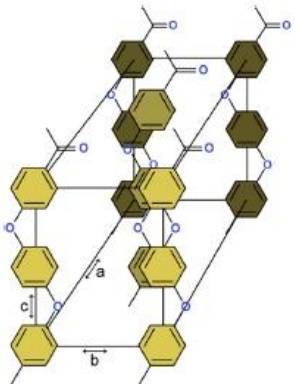

Figure I.9 : Maille élémentaire orthorhombique du PEEK[27].

La diffraction de rayons X aux grands angles (Wide Angle X-Ray Scattering, WAXS) et la diffraction de rayons X (DRX) fournissent une information directe sur la structure cristalline d'une taille inférieure à 1 nm. Les pics visibles sur un diffractogramme WAXS ou DRX classique permettent d'identifier les paramètres de maille du motif élémentaire. La largeur des pics de diffraction, quant à elle, donne des informations sur la taille des cristaux et sur le désordre interne[45]. La Figure I.10 montre le diffractogramme WAXS d'un PEEK mis en œuvre par moulage par injection. Les principaux pics de diffraction se situent sur l'abscisse 2θ à 19°, 21°, 23° et 29° correspondant respectivement aux plans cristallins 110, 111, 200 et 211[27,46].

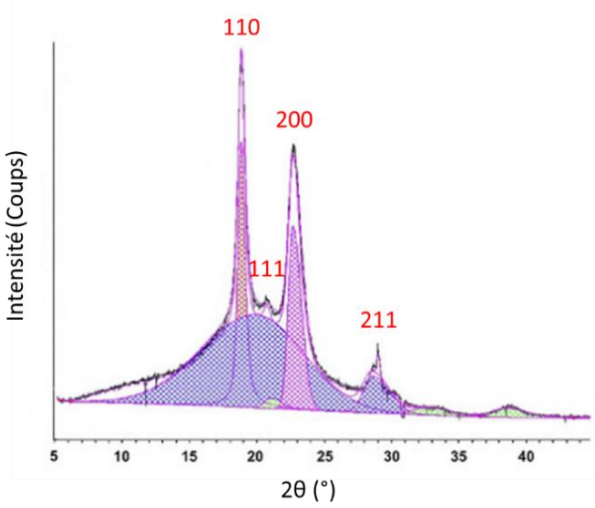

Figure I.10 : Diffractogramme WAXS d'un PEEK après moulage par injection. Le halo amorphe a été soustrait et chaque pic de diffraction a été isolé[27].

- <u>Échelle des lamelles cristallines :</u>

  Pendant la cristallisation les chaînes du PEEK s'alignent et se replient pour former des lamelles cristallines[47]. Les lamelles cristallines sont séparées les unes des autres par une région amorphe (Figure I.11). On note « L_p » la périodicité des lamelles et « e » leur épaisseur. Une même chaîne peut donc appartenir à plusieurs lamelles cristallines adjacentes. Tous les enchevêtrements se trouvent à l'intérieur de la partie amorphe.

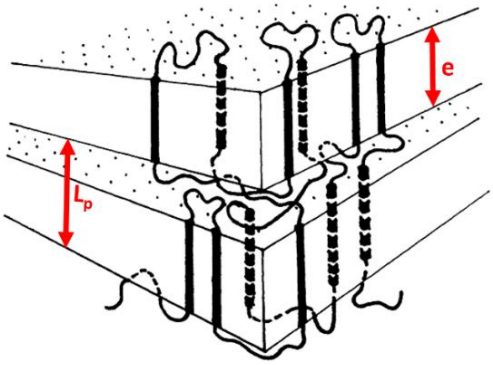

Figure I.11 : Représentation schématique de deux lamelles cristallines séparées par une zone amorphe. D'après[48].

La technique de diffraction des rayons X aux petits angles (Small Angles X-Ray Scattering, SAXS) est utilisée pour analyser les superstructures des polymères en donnant des informations sur la périodicité des empilements des lamelles cristallines et des zones amorphes[45]. L'épaisseur des lamelles pour un PEEK a été déterminée grâce à cette technique et est comprise entre 2 nm et 6 nm[43,49].

- Échelle des sphérolites :

Chaque sphérolite est constitué de nombreuses lamelles cristallines minces séparées donc par des parties amorphes. Les lamelles sont réparties de telle sorte que les chaînes macromoléculaires dans les lamelles cristallines sont orientées perpendiculairement au rayon de la sphérolite (Figure I.12).

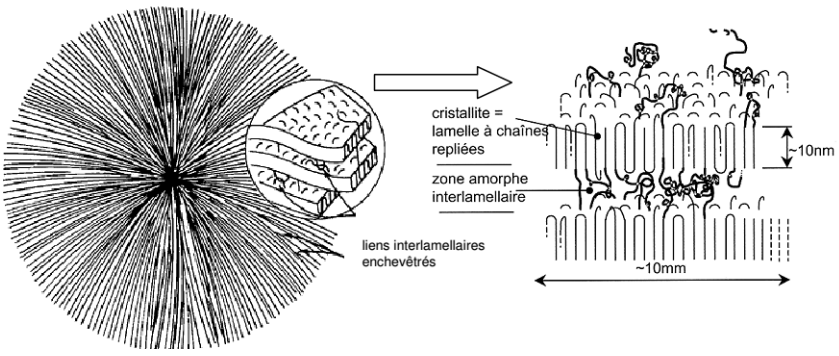

Figure I.12 : Schéma d'un sphérolite formé de lamelles cristallines[50]

Ces sphérolites se forment après germination des lamelles cristallines qui vont s'empiler tout en continuant à croître linéairement. Cet empilement va alors évoluer en formant une sphère de plusieurs µm par courbure des lamelles cristallines[51,52]. Il est important de noter que sous faible vitesse de refroidissement, définie lors de la mise en forme de l'échantillon PEEK, et de la présence ou non d'une étape de recuit, des lamelles cristallines isolées peuvent

apparaitre en plus des sphérolites. Un taux de cristallinité plus important est alors observé[43,51].

- Échelle macromoléculaire :

La fusion du PEEK correspond à la fusion des lamelles cristallines et intervient à une température qui peut être déterminée par l'apparition d'un pic endothermique sur un thermogramme DSC (Figure I.13). L'aire de ce pic correspond à l'énergie qu'il faut fournir à l'échantillon pour fondre la totalité des cristaux.

La température de cristallisation (Tc), quant à elle, apparait sur un thermogramme sous la forme d'un pic exothermique (Figure I.13) dont l'aire représente la quantité d'énergie dégagée par l'échantillon lors de sa cristallisation.

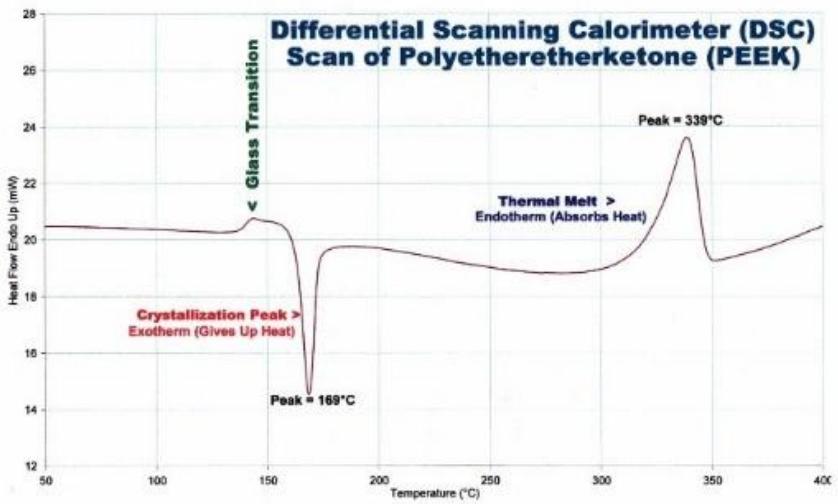

Figure I.13 : Thermogramme DSC typique d'un matériau PEEK[53].

I.A.4 Composites à matrice polymère thermoplastique thermostable pour allégement de structure

I.A.4.a Introduction

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (ayant une forte capacité d'adhésion), l'objectif étant de possèder des performances supérieures à celles des éléments pris séparément. Il existe une grande variété de matériaux composites tels que :

- Les composites à matrices organiques (CMO) qui représentent les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle ;
- Les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température pour des applications aérospatiales, nucléaires et militaires ;

- Les composites à matrices métalliques (CMM) qui intéressent les concepteurs des industries automobiles, électroniques et de loisir pour leur capacité à répondre à des exigences mécaniques spécifiques.

Les CMO sont généralement constitués de deux composants (matrice et charges), une matrice qui assure la cohésion de la structure et le transfert de charges vers les renforts qui eux, assurent la tenue mécanique. Le renfort peut être soit de type particulaire, soit de type fibreux[16,26,27] :

- Les charges particulaires telles que le noir de carbone ou la silice sont fréquemment utilisées pour les élastomères. On utilisera préférentiellement des charges minérales comme le talc, la wollastonite ou encore des billes de verre pour renforcer les thermoplastiques. La contribution de ces particules à la résistance mécanique du composite est beaucoup plus faible que celle des renforts fibreux. Cependant, les charges particulaires induisent moins de phénomènes d'anisotropie.
- Les fibres qui contribuent à la rigidité et à la ténacité du composite. Pour profiter du pouvoir renforçant des fibres, il est nécessaire d'ajuster leur quantité et leur orientation suivant la direction de sollicitation.

La principale motivation pour utiliser des matériaux polymères renforcés par des fibres pour la réalisation de structures, pour les pièces en aéronautique par exemple, est le gain de masse apporté tout en conservant d'excellentes caractéristiques mécaniques. Ce type de matériau présente un faible coût, une densité nettement plus faible et une quasi-insensibilité à la fatigue en comparaison aux matériaux métalliques[5,54]. De manière générale, les polymères renforcés par des fibres présentent une résistance mécanique, une rigidité, une résistance à la rupture, une résistance à l'abrasion, aux chocs, à la corrosion et à la fatigue élevées[54].

Les fibres de renforcement les plus utilisées sont les fibres de verre et les fibres de carbone. Il existe une grande variété de fibres spécialement développées pour des applications spécifiques qui ne sont pas détaillées dans ce manuscrit comme les fibres d'aramide ou encore des fibres de polyéthylène de très haute masse molaire (UHMWPE) qui sont utilisées dans des applications de protection balistique.

Dans la suite de cette partie, l'accent est mis sur les composites PEEK / fibres de carbone dont le potentiel a déjà été largement identifié dans la littérature.

I.A.4.b Composites PEEK / fibres de carbone

Les fibres de carbone représentent aujourd'hui l'une des solutions les plus efficaces pour améliorer les propriétés mécaniques des polymères. Ces fibres désignent, en général, des fibres issues du PolyAcryloNitrile (PAN). Comme l'illustre la Figure I.14, le polymère est étiré, oxydé sous une contrainte en traction entre 200 °C et 300 °C sous air, puis, est pyrolisé sous gaz inerte à 1600 °C et transformé en couches graphitiques orientées parallèlement à l'axe des fibres. L'étirage rend les fibres de carbone très anisotropes ; le module d'Young dans le sens des fibres E (180 - 500 GPa) est 28 fois supérieur au module dans la direction perpendiculaire des fibres. Cette anisotropie est également

visible sur le coefficient de dilatation thermique qui varie entre -0,1 et -1,5·10^{-6} K^{-1} dans le sens des fibres et est égal à 15·10^{-6} K^{-1} dans le sens transverse. De plus, elles possèdent une faible densité (1,6 à 2,0 g·cm^{-3}), sont résistantes à la corrosion et sont bonnes conductrices électriques et thermiques[26,55]. À noter que la variation des paramètres de fabrication (température, temps, etc…) permet d'obtenir des fibres aux caractéristiques différentes : haut module d'élasticité ou module d'élasticité intermédiaire, haute résistance à la traction, etc…

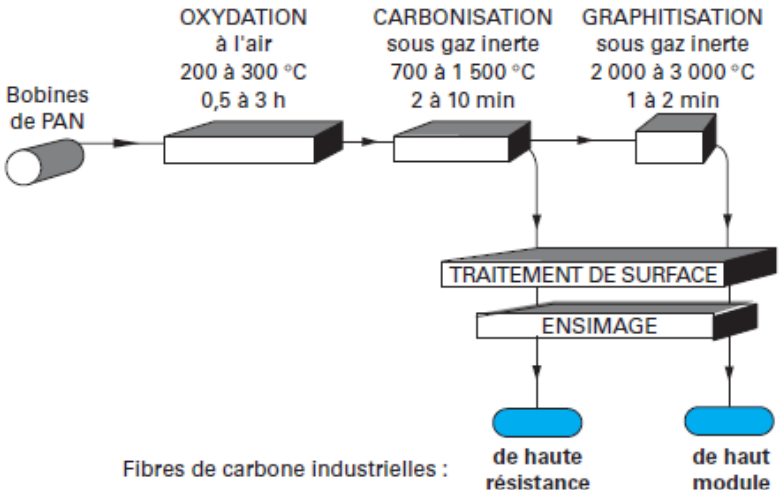

Figure I.14 : Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN[55]

L'introduction de fibres de carbone dans une matrice PEEK provoque une augmentation du module de traction et de la contrainte à la rupture mais ces composites présentent, en contrepartie, une ductilité plus faible comme le montre le Tableau I-5.

	KetaSpire® KT-820 NT	**KetaSpire® KT-820 NT + Fibres de carbone 30 %$_{mass.}$**
Contrainte à la rupture (MPa)	76	209
Module d'Young (GPa)	3,8	19,0
Élongation à la rupture (%)	17,0	2,2

Tableau I-5 : Propriétés en traction à 23 °C d'un PEEK non chargé et d'un PEEK chargé à 30 % en masse de fibres de carbone. D'après[32].

Un paramètre important à prendre en compte pour ces fibres est le facteur de forme qui est le rapport de la longueur de la fibre sur son diamètre. En effet, plus la fibre est longue et continue (>> 6 mm), et donc possède un facteur de forme élevé, plus elle est capable de supporter une forte contrainte mécanique. On privilégiera cependant des fibres dites courtes (< 1 mm) pour mettre en forme de manière plus aisée des composites avec un faible taux de renforts (20 - 30 %$_{vol}$)[56]. La fraction volumique de la charge est un paramètre déterminant. Des fractions volumiques élevées de fibres ont un effet renforçant plus important que de faibles fractions volumiques mais sont plus difficiles à mettre en œuvre. La Figure I.15 résume la relation entre la longueur, la fraction volumique et la technique de mise en forme des composites à base de fibres de carbone. Il apparait qu'une très large gamme de matériaux composites peut être élaborée en adaptant la technique de mise en forme de la fibre :

courtes ou longues dispersées aléatoirement dans un plan ou dans un volume, alignées, tissées ou bobinées selon une ou plusieurs directions de l'espace (composites unidirectionnels ou composites multidirectionnels).

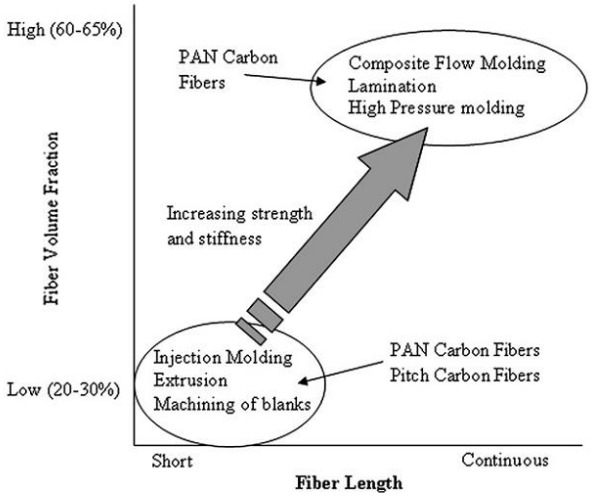

Figure I.15 : Relation entre longueur, fraction volumique des fibres de carbone et mise en forme des composites associés à ces fibres[27].

Afin de transmettre efficacement les contraintes de la matrice polymère vers la fibre lors d'une sollicitation mécanique, la fibre doit subir un ensimage pour permettre la bonne compatibilité chimique entre les deux constituants. Les composants de l'ensimage sont choisis pour être compatibles avec les matrices polymères et n'avoir aucune influence néfaste sur les propriétés physiques ou chimiques du matériau composite. Dans la grande majorité des cas, les solutions d'ensimage commercialisées compatibles avec le PEEK le sont aussi avec d'autres thermoplastiques thermostables (PolyEtherImide - PEI, PolyEtherSulfone - PES, PEKK, …)[26,57], mais leur nature et composition sont bien souvent gardées secrètes par les fabricants de fibres de carbone. La Figure I.16 montre un composite PEEK renforcé de fibres courtes après un test de traction observé au microscope électronique à balayage (MEB).

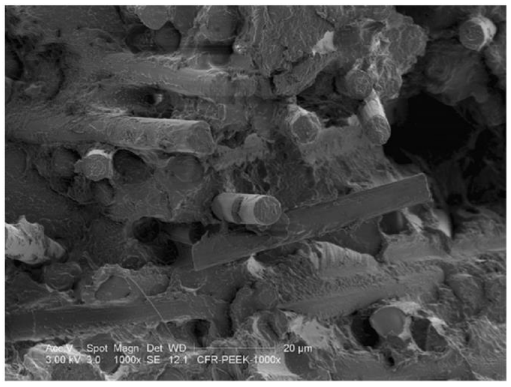

Figure I.16 : Micrographie MEB d'un composite PEEK renforcé de fibres courtes de carbone après un test de traction[27].

Une forte liaison interfaciale fibre / matrice est observée puisque le PEEK a tendance à enrober la fibre ; des fibres « lisses » témoigneraient d'une faible résistance interfaciale entre le PEEK et la fibre de carbone[27]. Cette image MEB présente néanmoins des empreintes témoignant du déchaussement de fibres, ce qui indique une résistance à l'interface plus faible que la cohésion du polymère.

I.B Mise en forme des polymères par métallurgie des poudres

I.B.1 Introduction

Très souvent les procédés de mise en œuvre conventionnelle des polymères nécessitent un passage à l'état fondu (semi-cristallin) ou très fluide (amorphe) (Partie I.A.3.b.ii). On peut citer comme exemples l'injection, l'extrusion ou encore le calandrage, qui sont largement utilisés dans l'industrie plasturgique[38,58,59]. Ces procédés de transformation ont la particularité d'être constitués de trois étapes identiques (Figure I.17) :

- La fusion des poudres ou des granulés pour obtenir un état suffisamment fluide et homogène ;
- La mise en forme à l'état fondu par écoulement sous pression à travers une filière ou dans un moule ;
- Le refroidissement avec éventuellement des opérations d'étirage, soufflage, …

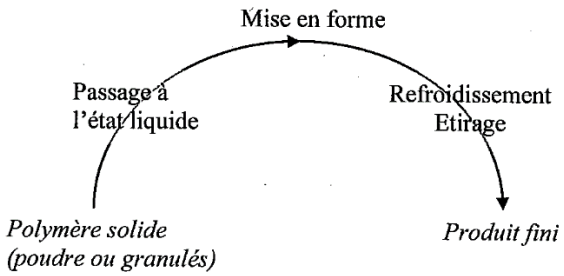

Figure I.17 : Processus général de mise en forme des polymères[38].

Le succès de la mise en forme des polymères thermoplastiques est dû en grande partie à leur capacité à être transformés rapidement et de façon économique par moulage par injection ou extrusion. Toutefois, pour certains polymères notamment ceux à très haute masse molaire[60], les techniques de mise en forme traditionnelles peuvent présenter plusieurs inconvénients. En effet, la viscosité est si importante à l'état fondu qu'il est très difficile de les mettre en forme. De plus, le passage à l'état fondu est susceptible de générer divers autres problèmes tels que des dégradations causées par une température élevée, des problèmes de retrait lors du refroidissement et de la cristallisation pour les polymères semi-cristallins compte tenu de l'écart de densité entre phases amorphes et cristallines et des dégradations ou réticulations sous oxygène appelées thermo-oxydantes[26].

Les limitations décrites auparavant ont conduit la recherche vers des procédés alternatifs, non conventionnels pour la mise en forme des polymères. Parmi eux, les procédés de la métallurgie des poudres (MdP), appliqués classiquement aux céramiques et métaux, se présentent comme des candidats de choix.

L'approche MdP a été appliquée à la mise en forme dès les années 70 du polytétrafluoroéthylène (PTFE), du polychlorure de vinyle (PVC) ainsi que du *« ultra-high molecular weight polyethylene »* (UHMWPE) par compaction à froid suivie d'un traitement thermique de frittage[61-66]. Le frittage par pressage à chaud est, quant à lui, utilisé dans l'industrie pour mettre en forme le UHMWPE. En effet, celui-ci ne peut pas être mis en œuvre par injection ou extrusion à cause de sa forte viscosité à l'état fondu induite par sa très forte masse molaire. Les applications restent cependant limitées car le temps de mise en œuvre par pressage à chaud est long (plusieurs heures)[67,68].

Les polymères comme le PI ou le PEEK (Partie I.A.3.b.ii) présentent une température de mise en forme et une viscosité élevées, le pressage à chaud reste l'un des seuls moyens d'élaboration pour obtenir des pièces massives au niveau industriel. Cependant, les procédés moins conventionnels, issus de la MdP, peuvent également être appliqués à la mise en forme de ces polymères : le frittage naturel, la compaction grande-vitesse, le frittage laser ou encore le frittage FAST (Field Assisted Sintering Technique). Nous allons maintenant présenter les grandes lignes de ces différentes techniques.

I.B.2 Compression à froid et frittage naturel des polymères

Cette technique de mise en forme aussi appelée « Solid State Processing » a été l'une des premières étudiée et rapportée dans la littérature[64-66,69-87]. Elle est particulièrement appropriée pour des polymères dont la Tf élevée, rend difficile la mise en œuvre. On peut citer à titre d'exemple le PTFE, les PAEK ou des polymères à très haute masse molaire comme l'UHMWPE. Cette approche présente également un intérêt non négligeable puisque l'addition de stabilisants, de plastifiants dans des polymères comme le polyoxyde de phénylène (PPO) ou le polychlorure de vinyle (PVC) est facilitée[88].

Cette mise en forme comprend deux grandes étapes, une compaction à froid et un traitement thermique, comme illustré sur la Figure I.18.

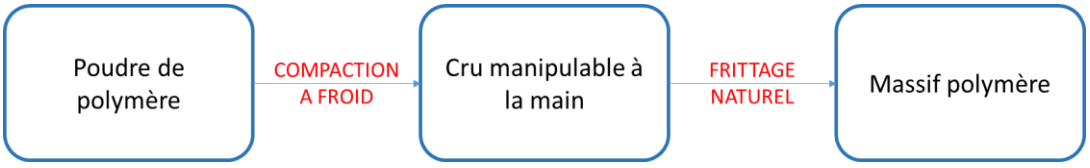

Figure I.18 : Représentation schématique de la mise en forme par « solid state processing ».

L'étape de compaction consiste à appliquer une pression sur la poudre polymère. Pendant cette compaction, il se produit un réarrangement des particules, des déformations élastiques et dans certains cas plastiques. Tout ceci permet d'augmenter la surface de contact entre les particules ce qui

va faciliter la diffusion des chaînes à leurs interfaces. À la fin de cette étape, le matériau obtenu appelé « cru » est suffisamment cohésif pour être manipulé à la main.

De nombreux auteurs se sont intéressés au rôle joué par la pression appliquée et par la vitesse d'application de cette pression lors de l'obtention du cru. Cependant, la faible cohésion de ce dernier n'a permis que peu de caractérisations, les auteurs se contentant généralement de mesurer la densité et la dureté. Par exemple, Bigg[75] a rapporté que la densité du PPO variait de 0,978 pour une pression de 138 MPa à 1,05 pour 689 MPa. Crawford et Paul[69] ont montré que la résistance en traction après frittage était fortement liée à la vitesse d'application de la pression lors la mise en forme de PVDC. Effectivement, la valeur de la résistance en traction doublait pour une vitesse d'application de la pression passant de 0,1 à 20 MPa·s^{-1}.

De leur côté, Radhakrishnan[82] ainsi que Jog[89] ont étudié l'influence de la phase de compaction sur la cristallinité du PPS. Dans l'ensemble, le taux de cristallinité des massifs tend à décroitre avec l'intensité de la pression en suivant la relation :

$$Cp = Ci - \beta P^{\alpha} \qquad (1)$$

avec C_i le taux de cristallinité de la poudre initiale, C_p le taux de cristallinité du massif, P la pression appliquée et des coefficients d'ajustements empiriques α et β qui sont intrinsèques à la poudre utilisée.

Radhakrishnan et al.[82] expliquent la diminution du degré de cristallinité lors de la phase de compaction avec l'augmentation de la pression par le fait que des déformations plastiques, ainsi que des processus de recristallisation de la poudre se dérouleraient à des températures beaucoup plus basses que la Tc et, par conséquent, donneraient lieu à l'augmentation du taux de la phase amorphe dans le matériau.

L'étape de frittage consiste en un traitement thermique du comprimé, obtenu selon un programme bien défini (temps, température de frittage, vitesse de montée et descente). C'est une étape très importante, pendant laquelle se produit la coalescence des particules[90], l'objectif étant de consolider et densifier au maximum la matière grâce à un cycle de temps-température. La vitesse de refroidissement joue un rôle très important sur les propriétés et la qualité finale de la pièce pour les polymères semi-cristallins. En effet, la cristallisation intervient lors de cette étape et la microstructure va être fortement conditionnée par la vitesse de refroidissement[60]. La majorité des travaux issus de la littérature indique que les polymères ont été chauffés bien au-delà de leur Tg pour les amorphes (T>>Tg) ou de leur Tf pour les semi-cristallins (T>Tf) afin de permettre aux particules voisines d'établir un contact intime par déformation ou écoulement visqueux et de coalescer par diffusion des chaînes à travers l'interface. L'emploi du terme « frittage » apparait alors discutable au vu de sa définition[91], mais est tout de même employé dans la littérature, par abus de langage, car même à l'état fondu, la diffusion des macromolécules est très lente pour les polymères de très forte masse molaire et la coalescence des particules de poudre n'est pas instantanée[60].

Concernant l'étape de traitement thermique de frittage, de très nombreux auteurs traitent de l'influence de la température, du temps de maintien à cette température et de la taille des particules sur la densité et les propriétés mécaniques du matériau final. C'est notamment le cas de Brink et al.[85] qui se sont intéressés plus particulièrement au PEEK. Pour une taille de particules de 15 µm, les auteurs ont travaillé dans une gamme de température allant de 350 °C à 380 °C, soit de 16 à 46 °C de plus que la Tf, pendant 12 à 30 min. Un échantillon fritté à une température de 360 °C appliquée pendant 30 min présentait une contrainte maximale de 100 MPa, comparable donc aux valeurs rapportées dans la littérature pour des PEEK élaborés avec les techniques conventionnelles (cf. partie I.A.3.b.i). Il est donc intéressant de remarquer que même si la Tf du PEEK est dépassée, cette technique de frittage montre son potentiel pour produire un matériau PEEK à des températures inférieures à celles nécessaires avec le moulage par injection ou l'extrusion.

I.B.3 Fabrication additive par « Selective Laser Sintering » (SLS)

La Fabrication Additive (AM pour « Additive Manufacturing ») fait référence à un ensemble de technologies utilisées pour produire des pièces finies par dépôts successifs de couches grâce à un logiciel de conception assistée par ordinateur (CAO). Parmi ces techniques, un procédé de frittage laser appelé SLS pour « *Selective Laser Sintering* » permet la réalisation d'objets complexes. Le principe général est décrit sur la Figure I.19.

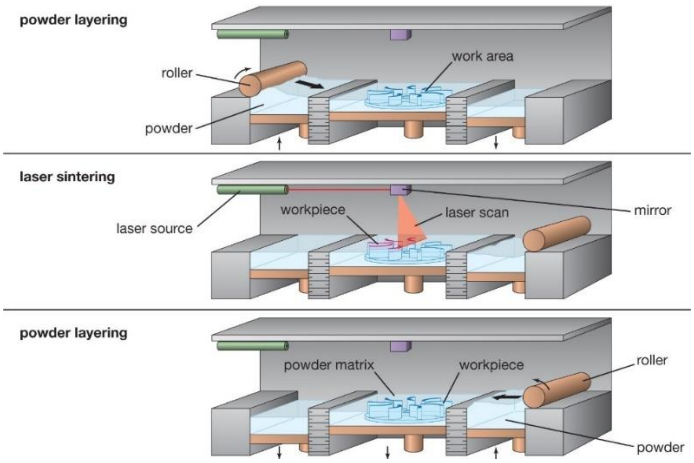

Figure I.19 : Représentation schématique de consolidation par Selective Laser Sintering (SLS)[92].

La machine est composée d'une chambre de consolidation présentant trois plateaux, un central pour la consolidation et deux autres de chaque côté fournissant la poudre, d'un puissant laser et d'un rouleau pour étaler la poudre. En début de cycle, le piston central de fabrication est à sa position la plus haute. Les pistons fournissant la poudre sont, quant à eux, à leur point le plus bas. Grâce au rouleau, une fine couche de poudre est étalée sur la zone de construction, et le laser fritte le lit de poudre de façon à prendre la forme donnée par la coupe 2D du modèle CAO. Entre les couches, la plate-forme sur laquelle la pièce est construite est abaissée par un incrément prédéterminé et une

autre couche de poudre est étalée sur celle précédemment frittée. La poudre qui n'a pas été consolidée par le laser sert à soutenir les couches suivantes. Le processus se répète ensuite jusqu'à ce que la pièce soit terminée. À la fin de la construction, les pièces sont retirées du support de base et nettoyées de la poudre non frittée qui les entoure[93].

Le principal avantage de cette technique est la capacité à fabriquer des pièces avec une plus grande complexité de forme par rapport aux procédés traditionnels. De plus, l'absence de moule permet d'éviter les problèmes liés à l'extraction de la pièce et conduit à une diminution des coûts de production[94]. Cependant, dans le cas des polymères, divers sortes de problèmes peuvent apparaitre tels que la porosité de surface, la finition grossière ou encore la déformation significative des pièces[93,95]. De plus, la vitesse élevée à laquelle le laser passe sur la poudre ne permet pas toujours une coalescence suffisante des particules pour atteindre une bonne cohésion du matériau et ainsi permettre, à l'échelle macroscopique, une consolidation totale[95]. Dans ce cas, un pré-chauffage du lit de poudre est nécessaire pour permettre une coalescence des particules plus rapide lors du passage du laser. Les polymères ont été les premiers[96] et sont toujours les matériaux les plus largement employés par le procédé SLS. Un large panel de polymères tel que le polycarbonate[97,98], le polystyrène[99] et le polyamide[93,100] ont été fréquemment utilisés en tant que matière première. Plus récemment, des travaux publiés ont montré la faisabilité du frittage des poudres de PEEK[101,102] ou PEKK[103,104].

Enfin, on peut encore citer d'autres études qui ont porté sur l'élaboration de composites polyamide/alumine[105], de matériaux à gradient de fonctionnalité (FGM) polyamide-11/silice[106] ou encore de particules de polyamide enrobées de molybdène[107].

I.B.4 Compaction Grande Vitesse (CGV)

Au cours des dernières années, un nouveau procédé de frittage appliqué aux polymères et appelé Compaction Grande Vitesse (CGV) (ou encore « *High-Velocity Compaction* » en anglais), est apparu.

La CGV peut être décrite en trois étapes (Figure I.17). Tout d'abord, la matrice est remplie (a) avec la poudre du matériau à densifier. Ensuite, le poinçon supérieur est positionné dans la matrice et un pré-compactage statique est appliqué pendant quelques secondes. Le poinçon supérieur est ensuite impacté une à plusieurs fois à une fréquence donnée par un bélier de masse connue, propulsé hydrauliquement à grande vitesse (b). Les paramètres suivants sont contrôlés : l'énergie, la fréquence et le nombre d'impacts. La cohésion des particules est obtenue grâce aux impacts de haute énergie qui favorisent un contact intime des grains de poudre et génèrent une augmentation locale de la température. Dans un troisième temps, la pièce est éjectée par la descente de la matrice (c).

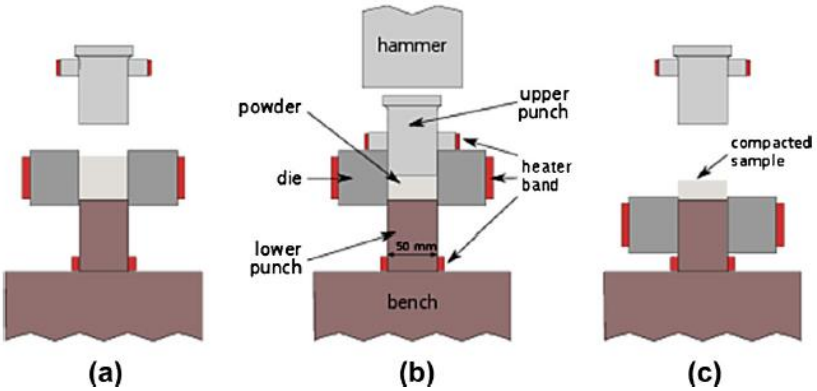

Figure I.20 : Étapes de la compaction à grande vitesse[108].

Ce procédé a été appliqué avec succès à l'élaboration de polymères massifs comme en témoignent les travaux d'Azhdar et al.[109-111] visant la consolidation de polymères thermoplastiques comme le polyamide-11 (PA11) et les travaux de Jauffrès et al. sur l'UHMWPE et le polyoxyméthylène (POM)[112-117]. Les très bonnes propriétés mécaniques du POM massif (module d'Young de 3 GPa et contrainte au seuil d'écoulement de 70 MPa) en font un matériau très apprécié pour des pièces mécaniques de type engrenages, galets, fixations de ski, etc. En effet, le POM est difficilement mis en forme par injection à cause de sa forte cristallinité et d'un important écart de masse volumique entre phases cristallines ($\rho_c \approx 1{,}50$ g/cm^3) et amorphes ($\rho_a \approx 1{,}20$ g/cm^3), provoquant de nombreux défauts (retrait, retassures, etc…) lors du refroidissement dans le moule d'injection. De plus, le POM se dégrade rapidement au-dessus de son point de fusion (178 °C). Lors du frittage par CGV, ces problèmes sont atténués puisque les impacts sur la poudre de POM conduisent à des phénomènes de fusion / recristallisation uniquement au niveau des interfaces des particules comme présenté sur la Figure I.21.

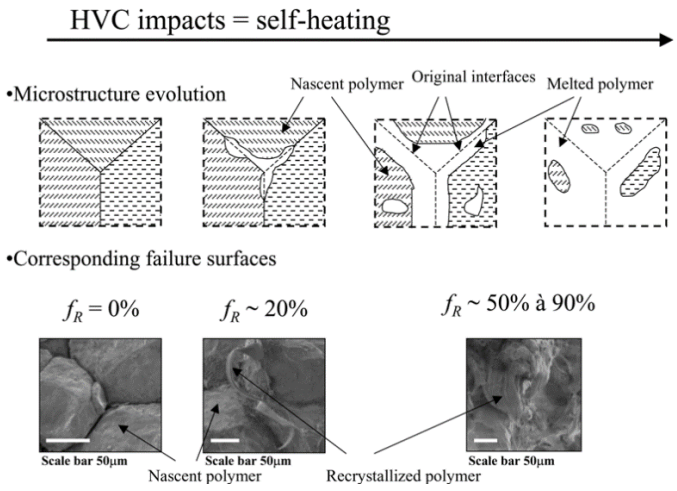

Figure I.21 : Mécanismes de fusion et recristallisation du POM lors des impacts par CGV[113].

La température augmente progressivement par auto-échauffement avec le nombre d'impacts grâce au frottement entre les particules. Cette augmentation de température est fonction de l'énergie apportée au système. Si cette énergie est très importante, elle se traduit localement aux interfaces

poudre-poudre par la fusion partielle de la matière. Cette spécificité de la CGV offre la possibilité de contrôler la portion « fondue » de la poudre, la cristallinité et, par conséquent, les propriétés mécaniques du matériau fritté. Dans la littérature, il a été rapporté que la fraction n'ayant pas atteint la Tf dans le matériau fritté se comporte comme un renfort qui améliore les propriétés mécaniques du fritté comme dans le cas des poudres d'UHMWPE[114,115].

Néanmoins, même si les matériaux présentent des modules plus élevés que par pressage à chaud, une perte de ductilité est observée[108,116]. Celle-ci est expliquée selon certains auteurs par la présence de défauts résiduels provoqués par des soudures incomplètes entre les particules pouvant contribuer à l'initiation d'une rupture prématurée du matériau[101,106].

Le deuxième avantage principal de la CGV est le temps de mise en œuvre puisque quelques minutes sont suffisantes pour atteindre les propriétés optimisées contrairement au pressage à chaud pour lequel il faut compter plusieurs heures. Par exemple, dans les travaux de thèse de Jauffres[112], un cycle comprenant 100 impacts pour l'UHMWPE, pour une température de mise en forme d'environ 120 °C, a été réalisé en moins de 3 min.

Les principaux mécanismes de consolidation identifiés par Jauffres et al.[113] lors de l'application de ce procédé, pour les polymères semi-cristallins, sont l'interdiffusion des chaînes pendant la fusion créant des enchevêtrements ainsi que des phénomènes de co-cristallisation, représentés schématiquement sur la Figure I.22.

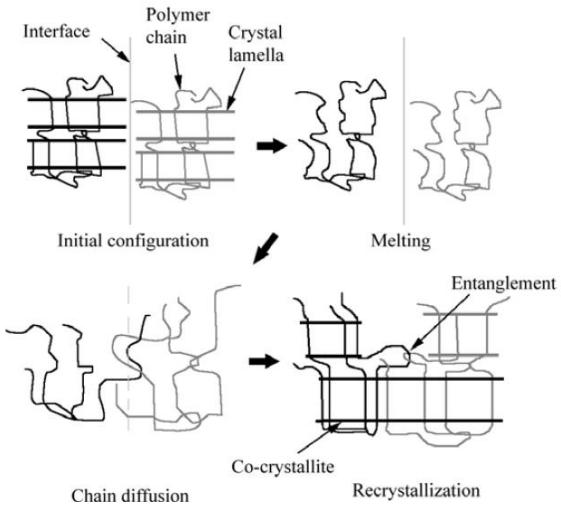

Figure I.22 : Mécanismes d'interdiffusion de chaînes et de recristallisation du POM lors des impacts par CGV[113].

I.B.5 Frittage assisté par courant électrique

I.B.5.a Introduction

La méthode de frittage dite activée par courant électrique est connue sous plusieurs appellations, notamment « Spark Plasma Sintering » (SPS) ou encore « Pulsed Electric Current Sintering » (PECS). Elle fait partie de la famille des frittages assistés par champs, de type « FAST » (Field Assisted Sintering Technique). Le nom le plus couramment utilisé reste le terme « SPS » issu de la théorie controversée[118] selon laquelle des arcs électriques ou des décharges de plasma apparaitraient entre les particules de la poudre lorsque celles-ci sont traversées par un courant électrique pulsé. À la différence d'un frittage dit « conventionnel » tel que le pressage à chaud (*Hot Pressing : HP*) ou le pressage isostatique à chaud (*Hot Isostatic Pressing : HIP*) qui utilise la chaleur du four afin de fournir l'énergie nécessaire au frittage, le SPS utilise de fortes densités de courant pulsé (de l'ordre de 10^9 A.m^{-2}) sous faible tension (une dizaine de volts) pour fournir cette énergie thermique par effet Joule. L'originalité de cette technique repose sur le fait de combiner un chauffage local de l'outillage et l'échantillon avec l'application d'une charge[119,120]. En conséquence, il est possible de limiter les temps de traitement par rapport aux méthodes conventionnelles puisque le chauffage très local du SPS permet une très grande réactivité du système. Ainsi, l'ajustement précis d'un large panel de paramètres tels que la vitesse de refroidissement du système, permet de contrôler finement la microstructure des matériaux densifiés comme la taille de grains pour les métaux ou les céramiques pour atteindre des propriétés mécaniques, physiques ou optiques optimisées.

I.B.5.b Principe du procédé SPS

L'équipement de frittage SPS peut être décomposé en 3 parties comme le montre la Figure I.23 :

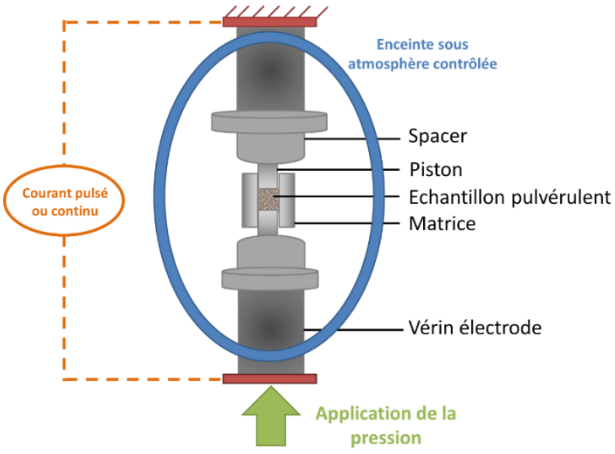

Figure I.23 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du SPS de l'ISL (Courtoisie de M. Mondet – ISL).

- L'outillage, dans lequel la poudre à fritter est introduite, se compose d'une matrice et de deux pistons. À chaque extrémité, une pièce appelée « spacer » est placée et permet la liaison entre les vérins et les pistons pour le transfert du courant électrique et de la pression uniaxiale. Avec l'appareil SPS de l'ISL utilisé tout au long de cette thèse, le courant entre dans le système par le piston du haut, avant de traverser l'ensemble de l'outillage, alors que la pression est appliquée par la partie basse ; la partie haute restant fixe.
- Le système de chauffage est composé de deux électrodes (vérins métalliques refroidis par circulation d'eau) reliées à un générateur électrique. On trouve également une chambre sous atmosphère contrôlée, dont les parois sont refroidies, ainsi qu'un dispositif de contrôle de température (pyromètres ou thermocouples) et de mesure du déplacement du piston. Un vérin hydraulique permet, quant à lui, l'application d'une charge uniaxiale.
- Le dernier bloc de l'équipement SPS comprend le contrôleur qui permet l'automatisation du système et la gestion des consignes. Une commande PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée) régule en permanence le courant électrique ainsi que la pression des vérins pour suivre la température et la force consignées par l'utilisateur.

I.B.5.c Consolidation de matériaux base polymère par SPS

I.B.5.c.i *Polymère seul*

Très peu de travaux ont été rapportés dans la littérature concernant le frittage de matériaux polymères par la technologie SPS. Parmi eux, une catégorie de polymères amorphes ; la famille des PI a été le plus largement étudiée[9,121-123]. Omori et al.[121] ont été les premiers auteurs à rapporter la faisabilité de consolider un PI thermodurcissable par SPS. Lors de cette étude, l'influence de la pression et de la température de frittage sur la densité et certaines propriétés mécaniques a été étudiée. L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le Tableau I-6. À noter que pour tous les essais, le temps de maintien à la température de frittage a été fixé à 5 min. Une pression de 147 MPa a ainsi été nécessaire pour obtenir un PI thermodurcissable totalement dense avec un module élastique élevé, déterminé par une technique basée sur le temps de réflexion d'une impulsion ultrasonique dans le matériau. Cette étude de faisabilité a, par ailleurs, montré que le polymère était partiellement carbonisé pour des températures supérieures à 300 °C pour des pressions comprises entre 9,8 MPa à 29,4 MPa et à partir de 230 °C pour une pression de 39,2 MPa.

Pression (MPa)	**9,8**	**19,6**	**29,4**	**39,2**					**147**
Température (°C)	**380**	**290**	**290**	**200**	**215**	**230**	**250**	**290**	**200**
Masse volumique (g·cm^{-3})	1,06	1,27	1,33	1,29	1,34	1,35	1,37	1,38	1,44
Module d'Young (GPa)	1.45	3,00	3,15	2,65	3,17	3,16	3,33	4,64	4,40

Tableau I-6 : Influence de la pression et de la température sur les propriétés du PI[121].

Récemment, les travaux issus de la thèse de Schwertz ont rapporté la consolidation par SPS de deux polymères thermoplastiques et thermostables : le PI et le PEEK[9,122,123]. Dans ces travaux, les

auteurs ont mis en place une procédure permettant d'obtenir des échantillons frittés homogènes dans le volume[122]. De plus, ils ont évalué l'influence de la température, de la pression, du temps de maintien et de la vitesse de refroidissement sur la masse volumique et les propriétés mécaniques en compression d'un échantillon cylindrique de PI thermoplastique de 30 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur. Un PI haute performance avec des propriétés mécaniques avancées et contrôlées a été élaboré (module en compression $E_{compression}$ = 3,43 GPa, contrainte maximale σ_{max} = 738 MPa et élongation maximale ε_{max} = 61,8 % en valeurs nominales) avec les paramètres de frittage suivants : 350 °C sous 40 MPa et 5 min de maintien. Ces propriétés mécaniques sont légèrement supérieures à celles du même grade de PI élaboré par pressage à chaud qui présente un module $E_{compression}$ de 3,25 GPa, une contrainte maximale σ_{max} de 620 MPa et élongation maximale ε_{max} de 58 %. Les auteurs ont souligné le fait qu'il ne fallait que quelques minutes pour atteindre ces propriétés mécaniques avec une densité maximale (densité relative de 99,6 %). Ils ont également observé que la vitesse de refroidissement, dans la gamme étudiée, n'était pas un paramètre significatif contrairement à la température, la pression appliquée et le temps de maintien. Enfin, un changement d'échelle a également été rapporté dans ces travaux en vue d'évaluer les propriétés en traction du PI[9]. Un échantillon de 80 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur a ainsi été élaboré avec des propriétés mécaniques en traction comparables à celles d'un PI élaboré par pressage à chaud (Figure I.24).

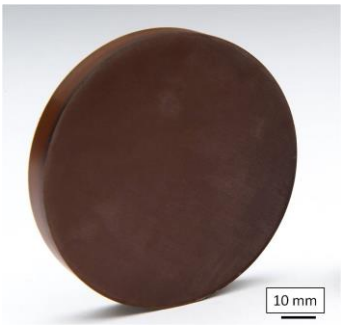

Figure I.24 : Photographie d'un comprimé de PI thermoplastique fritté par SPS[9].

Concernant le PEEK, un seul article[122] issu de la thèse de Schwertz[9] a rapporté la faisabilité de fritter du PEEK par SPS. Un PEEK dense a été obtenu en quelques minutes à une température bien plus basse que la Tf du matériau (200 °C) sous une pression uniaxiale de 40 MPa. Les propriétés mécaniques en compression ont été évaluées et se sont révélées remarquables compte tenu des conditions d'élaboration ($E_{compression}$ = 3,01 GPa, σ_{max} = 144 MPa et ε_{max} = 31,4 % en valeurs nominales). Ces propriétés sont comparables à celles d'un PEEK produit par les techniques conventionnelles comme le pressage à chaud ou le moulage par injection, pour lesquelles la température (380 - 400 °C) et le temps d'élaboration (plusieurs heures dans certains cas) sont nettement plus élevés[124].

Des études supplémentaires ont démontré la faisabilité de mettre en forme d'autres polymères thermoplastiques par SPS. L'étude de Lahlali et al.[125] a montré l'efficacité du frittage flash pour élaborer un PTFE difficile à fritter par les techniques conventionnelles comme le pressage à chaud. Les auteurs ont étudié l'influence de la vitesse de montée en température sur les propriétés en flexion du PTFE en fixant la température de frittage à 350 °C, le temps de maintien à 1 min et la pression à 25

MPa. Un comportement ductile pour les échantillons chauffés très rapidement (200 °C·min^{-1}) a été rapporté (ε_{max} = 15 %). En revanche, pour les échantillons chauffés plus lentement (100 °C·min^{-1}), un comportement fragile a été observé sans zone plastique mais avec un module élevé ; E = 1,5 GPa comparé à 0,5 GPa pour un chauffage à 200 °C·min^{-1}. Ce changement de comportement mécanique n'a pas été expliqué par les auteurs.

De la même manière, Deplancke et al.[126-128] ont élaboré par frittage un polyéthylène très haute masse molaire (UHMWPE) en adaptant une machine de Gleeble pour permettre un frittage SPS comme la Figure I.25 l'illustre. Ces deux études ont montré la faisabilité de consolider le PTFE ou le UHMWPE avec des temps de mise en œuvre très inférieurs aux techniques conventionnelles : seulement 1 min de maintien pour le PTFE et de 1 min à 15 min de maintien pour le UHMWPE.

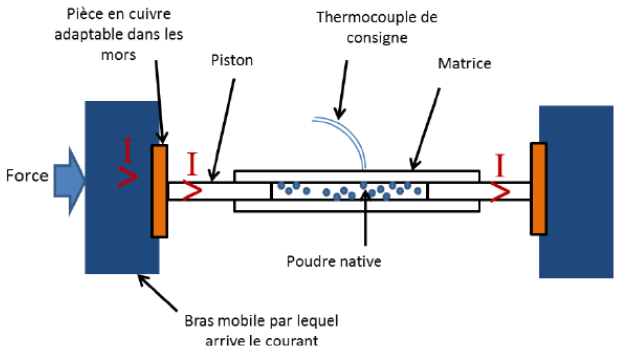

Figure I.25 : Schéma du montage de frittage SPS adapté à la machine de Gleeble[126].

I.B.5.c.ii *Assemblages multi-matériaux*

Au-delà des aspects évoqués précédemment, l'un des intérêts majeurs de la technologie SPS réside dans son potentiel d'assemblage de matériaux dissimilaires. En effet, de nombreuses études ont montré que cette technique apparaissait être prometteuse pour développer des assemblages de matériaux dissimilaires mais aussi des matériaux à gradients de fonctions (FGM)[129]. Alors qu'un nombre conséquent d'exemples d'assemblages de deux métaux ou encore un métal avec une céramique ont été rapportés dans la littérature, comme par exemple, le tungstène avec le cuivre[130] ou encore l'aluminium (Al) avec l'alumine[131], très peu d'études se sont intéressées au cas particulier de l'assemblage d'un polymère avec un métal.

Les premiers auteurs à s'être intéressés à l'élaboration d'assemblages polymère/métal par SPS ont été Omori et ses collaborateurs[13] en 1994 dans une étude visant l'obtention de matériaux FGM Al/PI thermodurcissable. Ces deux matériaux dissimilaires ayant des températures de consolidation différentes, une matrice au design particulier a été développée afin de créer un gradient de température (Figure I.26). La variation de l'épaisseur de la couronne de la matrice avait pour but de moduler localement la densité de courant et donc l'intensité du chauffage. De ce fait, l'Al a pu être fritté à une température d'environ 410 °C et le polymère à une température de 325 °C. Dans la configuration bicouche, les auteurs ont montré que des fissures apparaissaient dans le PI en raison de la différence des dilatations thermiques entre des deux matériaux à l'origine de la concentration de contraintes

résiduelles à l'interface. L'introduction de couches intermédiaires (jusqu'à quatre), composées de mélanges PI/Al de dilatations thermiques variables, a permis de limiter les contraintes interfaciales et de prévenir la formation de fissures.

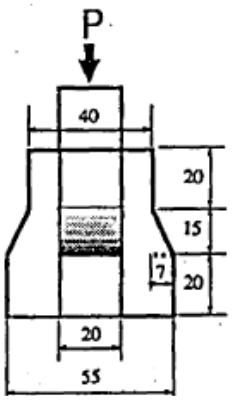

Figure I.26 : Design de la matrice utilisée pour élaborer le matériau FGM Al/PI[13].

En 1997, Omori et al.[14] ont utilisé la même approche pour fritter par SPS des FGM PI/cuivre ayant été préparés en empilant différentes couches intermédiaires de mélange de poudres Cu et PI thermodurcissables. La température de consolidation était d'environ 520 °C pour la couche de Cu et de 390 °C pour la couche de PI grâce, grâce à la géométrie particulière de la matrice[13] (Figure I.26) et la pression maximale était de 39,2 MPa. Trois couches ont été nécessaires pour réduire les contraintes thermiques entre le cuivre et le PI et obtenir des interfaces exemptes de fissures dans le composite FGM (Figure I.27). Les auteurs n'indiquent cependant pas la température atteinte dans chacune des couches lors du frittage SPS.

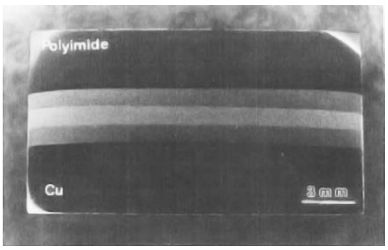

Figure I.27 : Image de microscopie optique d'un FGM PI/Cu avec trois couches d'intercalation avec 25, 50 et 75 % en masse de PI[14].

Un an plus tard, Omori et son équipe[132] ont à nouveau réalisé des matériaux FGM PI/Cu en chargeant le PI thermodurcissable avec du nitrure d'Al (AlN) en vue d'augmenter la conductivité thermique de ces matériaux à gradient de fonctions. De la même manière que lors de l'étude précédente[14], les auteurs ont repris la même procédure de frittage et la même géométrie de matrice. Cependant, en raison de la faible fluidité du PI et de son mouillage insuffisant des particules d'AlN, une étape de compression sous 245 MPa à la fin du cycle de chauffe a été réalisée. Des taux d'AlN variant de 40 à 90 % en volume ont été considérés. La conductivité la plus élevée (60 $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$) a été obtenue avec 60 % ou 70 % en volume d'AlN avec une consolidation sous 245 MPa (Figure I.28). Comme précédemment[13,14], des couches intermédiaires ont été nécessaires pour prévenir la formation de pores et de

fissures entre la couche PI chargé AlN et la couche Cu. À l'instar des études précédentes, la tenue mécanique des interfaces n'a pas été discutée et les auteurs se sont limités à décrire la présence ou non de fissures aux interfaces des assemblages à l'issue du cycle de frittage.

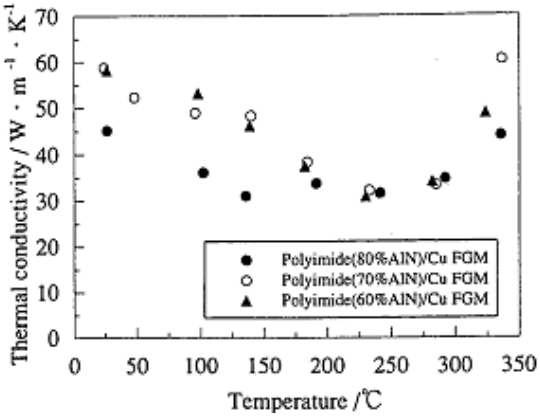

Figure I.28 : Conductivité thermique du FGM PI chargé AlN / Cu fritté sous 245 MPa[132].

Récemment, lors des travaux de thèse de Schwertz[9,133], des matériaux dissimilaires PI thermoplastique avec un Al pur ont été assemblés par la technologie de frittage SPS. Dans un premier temps, des composites bicouches ont été élaborés, mais la découpe des assemblages a généré des délaminations mettant en évidence la faiblesse de l'interface liée à des interactions faibles entre les deux matériaux (Figure I.29).

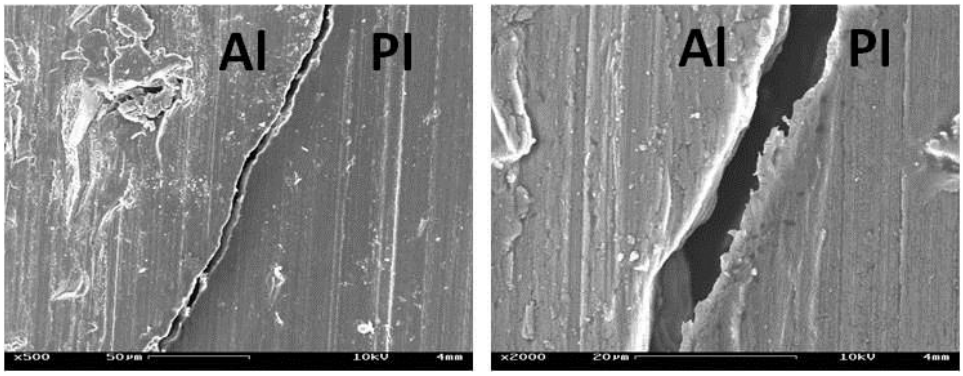

Figure I.29 : Micrographies MEB de l'interface du bicouche PI / Al[9].

De ce fait, plusieurs voies d'amélioration ont été envisagées, avec d'une part, la promotion d'une rugosité de surface importante et, d'autre part, la réduction de la différence de dilatation thermique entre les deux matériaux.

Plus précisément, un traitement d'anodisation sulfurique non colmatée a été appliqué à la surface d'un Al pré-fritté. Les micrographies MEB des échantillons métalliques traités ont révélé une forte rugosité mais un nombre limité de pores ont été observés, normalement caractéristiques de ce traitement. Après l'élaboration par frittage des assemblages PI/Al/PI, une délamination des deux couches de PI avec le comprimé d'Al a eu lieu, et ce, quel que soit le traitement d'anodisation testé. Ainsi, dans la perspective de la poursuite de ces travaux, l'auteur a suggéré de mettre en place un

autre traitement chimique comme une immersion directe dans un bain d'acide pouvant générer un autre type de rugosité de surface plus facilement contrôlable que l'anodisation sulfurique.

Parallèlement, l'introduction de couches intermédiaires, notamment celle avec un mélange PI+Al broyé 75/25 % en volume a permis d'obtenir une bonne aptitude à transférer les contraintes entre les couches (Figure I.30). La caractérisation des interfaces PI/PI+Al par des essais de clivages (Traction Compacte) a révélé une rupture ayant systématiquement lieu dans la couche de PI, témoignant d'une résistance supérieure de l'interface par rapport à celle du PI seul. En revanche, une rupture à l'interface entre les couches PI+Al/Al a eu lieu lors de l'usinage d'éprouvettes pour l'analyse mécanique et n'ont donc pas pu être caractérisées.

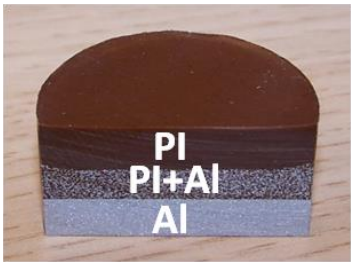

Figure I.30 : Matériau FGM PI/PI+Al/Al avec une couche intermédiaire constituée de PI+Al broyé à 75 % de PI et 25 % d'Al en volume[9].

Enfin, d'autres auteurs ont également appliqué le frittage SPS pour élaborer un multicouche base PI thermodurcissable dans le but d'améliorer leurs propriétés tribologiques[134,135] : un assemblage PI/PI + PTFE + diamant (Figure I.31) ou un assemblage PI/PI + Carbone, obtenus à 220 °C sous 50 MPa dans les deux cas. Pour ces assemblages, aucune fissure à l'interface n'a été rapportée entre le PI et les couches superficielles PI + PTFE + diamant ou PI + Carbone.

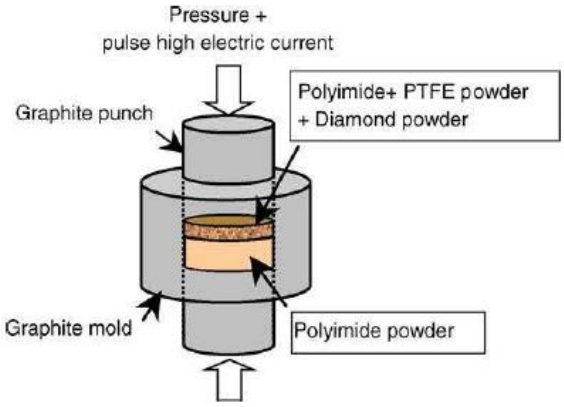

Figure I.31 : Assemblage multicouche PI/PI+diamant élaboré par SPS par Tanaka et al.[134].

I.C Théorie de frittage des polymères

I.C.1 Introduction

Comme cela a été rappelé précédemment (partie I.B), des techniques non conventionnelles, issues de la MdP ont été appliquées à la mise en forme de polymères avec succès. Ces procédés font intervenir, lors des étapes de densification / consolidation, des mécanismes de frittage qu'il convient de définir.

Le frittage peut être décrit comme la consolidation d'une poudre, obtenue grâce à un apport d'énergie (thermique, mécanique, laser...) mais sans fusion de tous ses constituants[91]. Pour les matériaux métalliques ou céramiques, les mécanismes de frittage sont principalement associés à l'évaporation-recondensation, la diffusion atomique en surface ou en volume, la déformation plastique par dislocation dans les matériaux cristallins et l'écoulement visqueux.

Lors des différentes étapes de frittage l'élimination partielle ou complète de la porosité est observée dans le matériau. La porosité (ρ) ainsi que la densité relative (p) peuvent être exprimées par l'équation 2 :

$$p = \frac{Vp}{Vt} = 1 - \frac{Vth}{Vt} = 1 - \rho \qquad (2)$$

Où V_p correspond au volume des pores, V_t est le volume total, V_{th} est le volume théorique du matériau dense et ρ la porosité.

Il existe deux types de frittage : en phase solide et en phase liquide. Le frittage en phase solide est généralement divisé en trois étapes comme illustré Figure I.32 :

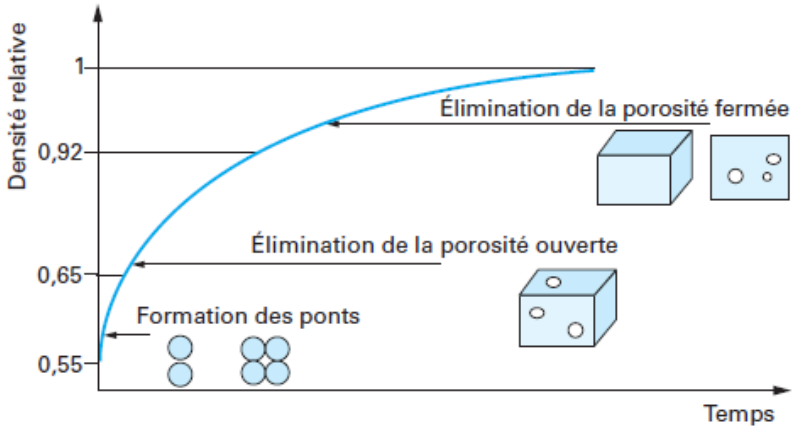

Figure I.32 : Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification[136].

Au début du frittage, on observe la formation de cous ou de ponts entre les particules qui augmentent la résistance mécanique du matériau avec une faible augmentation de la densité du com-

primé (0,55 à 0,65 de densité relative). La deuxième étape constitue la principale phase de densification (0,65 à 0,92 de densité relative) au cours de laquelle la porosité ouverte est éliminée peu à peu. Enfin, l'étape finale implique l'élimination des pores isolés à l'intérieur du solide (la porosité fermée) pour atteindre la densité maximale[136,137].

Contrairement au frittage en phase solide, le frittage en phase liquide implique qu'une partie des constituants soit liquide pendant l'opération. Favorisant les phénomènes de diffusion, ce type de frittage conduit à une soudure entre les différentes particules et à l'élimination plus aisée de la porosité[137,138].

Concernant les polymères, l'écoulement visqueux est considéré comme étant le mécanisme majeur du frittage[139]. Comme cela a déjà été rappelé dans la partie I.B.2, la majorité des travaux issus de la littérature nous indique que les polymères ont été mis en forme au-delà de leur Tg pour les polymères amorphes (T>>Tg) ou de la Tf pour les polymères semi-cristallins (T>Tf) afin de permettre aux particules voisines de coalescer. L'emploi du terme « frittage » tel qu'il est défini[80] semble donc inadapté et a d'ailleurs été remis en question par de nombreux auteurs[60,139-141]. Toutefois, il existe des techniques de frittage comme le frittage par CGV (partie I.B.4) ou par SLS (partie I.B.3) pour lesquelles le passage à l'état totalement fondu n'est pas nécessaire lors de la mise en œuvre.

Quoi qu'il en soit, que la mise en œuvre du polymère se fasse à l'état totalement fondu ou partiellement pour les polymères semi-cristallins ou dans un état fluide pour les amorphes, les mécanismes de frittage sont similaires puisque dans tous les cas, une grande mobilité des chaînes aux interfaces poudre-poudre est nécessaire.

Dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons uniquement aux phénomènes de frittage spécifiques aux polymères. Dans un premier temps et afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, il convient d'introduire la notion de dynamique macromoléculaire à travers les mouvements de diffusion des chaînes à l'état « fondu » (partie I.C.2). Puis, nous appliquerons ces notions dans le cas du frittage de polymère en rapportant les différentes étapes connues et admises dans la littérature (partie I.C.3).

I.C.2 Dynamique macromoléculaire

La description des mouvements des chaînes polymère est indispensable pour permettre de comprendre, dans la partie suivante, la diffusion des chaînes polymères à travers les interfaces des particules de poudre lors du frittage.

I.C.2.a Chaîne polymère

La chaîne macromoléculaire peut être représentée comme une pelote dans laquelle les unités monomères sont orientées de façon aléatoire. Il ne s'agit pas d'une conformation précise, mais d'une répartition statistique de formes pour toutes les chaînes dans une population de macromolécules.

Dans le cas des polymères amorphes ou des polymères semi-cristallins à l'état fondu, les chaînes sont donc sous forme de pelotes statistiques plus ou moins enchevêtrées[142]. La Figure I.33 représente la conformation d'une chaîne polymère dans une pelote statistique :

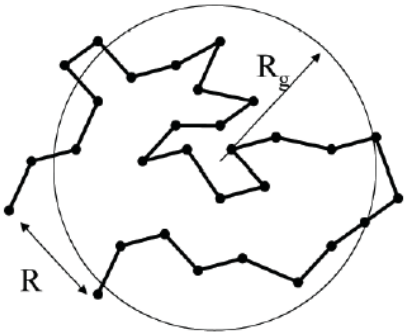

Figure I.33 : Représentation schématique de la conformation d'une chaîne macromoléculaire[126].

La distance R représente la distance entre les extrémités de la chaîne et R_g le rayon de giration qui se définit comme étant la moyenne quadratique des distances des motifs consécutifs par rapport au centre de gravité de la chaîne[143]. Le rayon de giration est donc directement lié à l'espace que la chaîne occupe et est utilisé en pratique pour exprimer la dimension des macromolécules.

I.C.2.b Mouvements macromoléculaires

I.C.2.b.i *Introduction*

La mise en forme des polymères se fait pour T >> Tg pour les amorphes, et T > Tf pour les semi-cristallins. Deux phénomènes sont propres aux polymères fondus :

- Le glissement de chaînes les unes par rapport aux autres pendant l'écoulement de la matière est dépendant de la taille des unités de répétition.
- La masse molaire des macromolécules M_w influence le comportement viscoélastique (la rhéologie) du polymère fondu[144].

Si on trace le logarithme de la viscosité newtonienne η_0 en fonction du logarithme de la masse molaire M_w d'un polymère, on observe un changement de pente et donc un changement de comportement à la masse molaire critique M_c dû à l'apparition d'enchevêtrements (Figure I.34). Cette masse est reliée à la masse entre enchevêtrements M_e par la relation : $M_c \approx 2M_e$. Si la masse d'une chaîne est inférieure à M_c, les chaînes non enchevêtrées sont uniquement gênées dans leur mouvement par leurs voisines. Les propriétés rhéologiques d'une chaîne vont donc être fortement modifiées par les enchevêtrements.

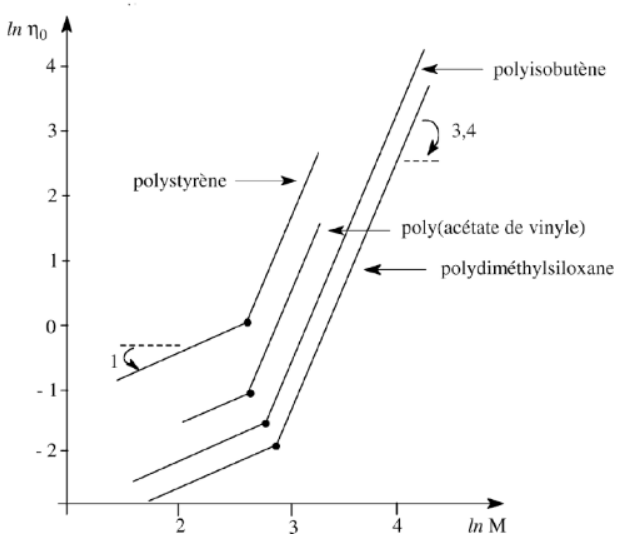

Figure I.34 : Variation de ln(η_0) en fonction de ln(M_w) pour différents polymères. La masse molaire critique Mc est représentée par ● [144].

De nombreuses études expérimentales ont montré que les chaînes adoptent deux modèles d'écoulement suivant la longueur de leurs chaînes :

- Le modèle de « Rouse » selon lequel les chaînes non enchevêtrées ($M_w<M_c$) vont suivre le modèle de l'écoulement libre ;
- Le modèle de reptation (modèle de « De Gennes ») dans lequel l'interprétation des propriétés viscoélastiques d'un polymère de haute masse molaire ($M_w>M_c$), passe par la prise en compte de la notion d'enchevêtrement.

I.C.2.b.ii *Modèle de Rouse*

Ce modèle correspond à un écoulement de chaînes libres dans le cas de chaînes courtes à faible masse molaire[145]. Il peut être décrit de la façon suivante : une macromolécule est segmentée en plusieurs sous-chaînes et chaque extrémité est représentée par une perle qui est reliée à ses voisines par des ressorts comme illustré Figure I.35 :

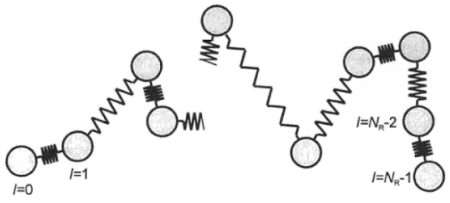

Figure I.35 : Chaîne de Rouse composée de N_r perles connectées pas des ressorts[146].

Les ressorts sont soumis à des frictions qui sont concentrées aux points de jonction. Dans ce modèle, la chaîne a la liberté de se déplacer dans toutes les directions, elle doit être assez longue pour être considérée comme gaussienne et les interactions entre les parties de la chaîne représentées par

des ressorts sont négligées. Les forces exercées sur chaque sous-chaîne sont : une force d'élasticité due aux deux ressorts adjacents , une force de frottement visqueux et une force aléatoire[146].

La force résultante sur chaque sous-chaîne est perpendiculaire à la chaîne conduisant à N modes coopératifs ayant chacun un temps de relaxation τ. Le temps de relaxation le plus long, appelé temps de Rouse décrit le temps mis par la chaîne pour se déplacer de R_g. τ_{Rouse} représente donc le mouvement de la chaîne dans son ensemble :

$$\tau_{\mathrm{Rouse}} = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \qquad (3)$$

avec ζ le coefficient de friction globale de la chaîne, k_B la constante de Boltzmann et T la température. N est le nombre de segments (et donc de monomères) ; $N = \frac{M_w}{M_0}$ avec M_w, la masse molaire massique du polymère et M_0, la masse molaire d'un monomère. Enfin, b est la longueur de Kuhn qui ne dépend que de la nature chimique de la chaîne.

Il est intéressant de remarquer que ce temps caractéristique est inversement proportionnel à la température ($\tau_{Rouse} \propto T^{-1}$), ce qui traduit le fait que plus la température est élevée, plus la mobilité des chaînes macromoléculaires sera grande et plus le temps de relaxation sera court. De plus, il est proportionnel au carré de la masse molaire de la chaîne ($\tau_{Rouse} \propto M_w^2$), ce qui explique que plus la chaîne est longue et plus elle met de temps à se déplacer de la distance R_g.

I.C.2.b.iii *Modèle de de Gennes : mouvements de reptation*

Dans le cas des très longues chaînes de polymère, le modèle généralement admis est celui de la reptation. Introduit par P.-G. de Gennes[147], ce modèle décrit la mobilité des chaînes macromoléculaires au-delà de la masse molaire critique M_c. Pour tenir compte du réseau permanent d'enchevêtrements entre les chaînes macromoléculaires qui sont dans l'impossibilité de se mouvoir librement, celles-ci sont considérées comme enfermées dans un tube de diamètre d_c, formé par les autres chaînes enchevêtrées (Figure I.36). Dans le modèle de De Gennes, la chaîne a donc un mouvement brownien dans un réseau fixe. La chaîne ne peut sortir du tube que par les bouts ; des portions du tube apparaissent et disparaissent au fur et à mesure que la chaîne bouge. Ces mouvements sont analogues à la locomotion des serpents d'où le terme « reptation »[144,148,149].

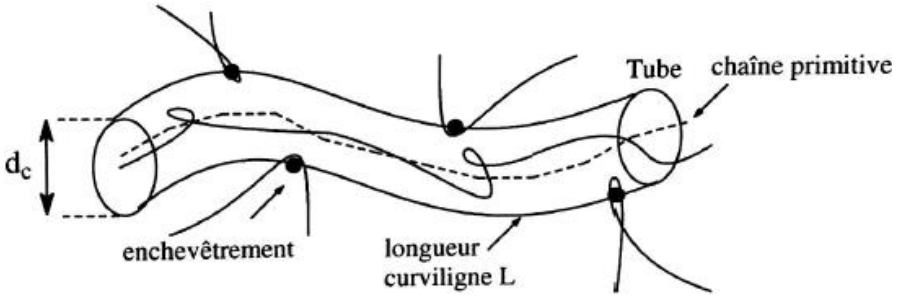

Figure I.36 : Chaîne polymère confinée dans un tube fictif à l'état fondu[144].

Au bout d'un certain temps de relaxation τ_{rep}, la chaîne renouvelle entièrement son tube. Ainsi τ_{rep} est le temps nécessaire à la chaîne pour sortir complètement de son tube initial et donc pour perdre totalement la mémoire de sa conformation initiale. Il est défini par :

$$\tau_{\mathrm{rep}} = \frac{\zeta N^3 b^4}{\pi^2 k_B T d_c^2} \qquad (4)$$

avec ζ le coefficient de friction global de la chaîne, k_B la constante de Boltzmann, T la température, N le nombre de segments, b est la longueur de Kuhn et d_c le diamètre du tube qui correspond aussi à la distance moyenne entre enchevêtrements.

Le temps de relaxation τ_{rep} dit de « reptation », varie en N^3 ce qui traduit le fait que plus un objet est grand, plus le nombre d'enchevêtrements par chaînes sera important et donc, plus il aura du mal à se mouvoir. Comme dans le modèle de Rouse, le temps de relaxation est inversement proportionnel à la température. Ainsi, une température élevée engendre une mobilité de chaînes macromoléculaires plus grande, donc un temps de relaxation plus court et vice versa ; c'est ce qu'on appelle la relation d'équivalence temps - température.

Doi et Edwards[149] ont complété les travaux de De Gennes en décrivant l'évolution du déplacement de la chaîne le long du tube par la moyenne quadratique du déplacement de la chaîne $\varphi_n(t)$. Cette théorie statistique a mis en évidence plusieurs échelles de temps décrivant les mouvements de la chaîne. Ainsi, les auteurs ont décrit les mouvements très locaux de portions de chaînes aux temps très courts, à un mouvement de la chaîne dans son ensemble au temps plus long.

Pour des temps inférieurs au temps de relaxation de Rouse, les chaînes ne sentent pas les contraintes du réseau et donc de son tube. De ce fait, elles se comportent comme des chaînes libres décrites par le modèle de Rouse (partie I.C.2.b.ii). Ces mouvements ne se font que sur une petite longueur comparable à la distance entre deux enchevêtrements. Ensuite, pour des temps plus longs, la chaîne commence à sentir le confinement du tube. La chaîne commence à pouvoir bouger dans son ensemble, par les bouts, le long du tube qui reste fixe. Enfin, pour des temps supérieurs au temps de reptation, la chaîne sort de son tube initial et un nouveau tube est créé.

Bien évidemment, tous ces phénomènes sont aussi dépendants de la température à travers la relation suivante :

$$\varphi_n(t,T) \propto (Tt)^{\gamma} \qquad (5)$$

Avec l'exposant γ qui change en fonction de l'échelle de temps considérée.

Le modèle de Rouse est suffisant pour décrire le comportement viscoélastique des polymères dont la masse est inférieure à la masse critique M_c, ou, des polymères de plus grandes masses aux temps courts ($<\tau_{Rouse}$). Au-delà de la masse critique Mc, le modèle de Rouse n'est plus valable et il est nécessaire d'utiliser le modèle de reptation. Ces deux approches ont une dépendance différente vis-à-vis de la masse molaire du polymère.

I.C.3 Application du frittage aux polymères

I.C.3.a Introduction

Le frittage de poudres de polymères implique la diffusion de chaînes à travers l'interface (« cicatrisation des interfaces ») des particules, processus qui peut être décrit en deux étapes[150-152] :

- La première étape est l'étape de densification de la poudre associée aux contacts intimes des particules (mouillage), à la formation du cou de frittage et à la coalescence des grains. Les polymères étant des matériaux généralement plus ductiles que les matériaux céramiques et métalliques, les contacts intimes des particules peuvent se faire aisément sous pression. Ainsi, la suppression de la porosité ne témoigne pas d'une quelconque diffusion des chaînes entre les particules et donc n'est pas gage d'une bonne cohésion dans le matériau. Cette première étape sera décrite dans la section I.C.3.b suivante.
- La deuxième étape est la diffusion ou l'interdiffusion des chaînes à travers l'interface particule-particule conduisant à la cohésion du matériau[153]. La qualité du frittage est définie par la distance d'interpénétration des chaînes au travers de l'interface. À ce stade, le polymère est nécessairement fondu pour les semi-cristallins ou à une température T supérieure à la Tg pour les amorphes[151]. Les mécanismes de diffusion mis en jeu sont alors décrits en utilisant la dynamique moléculaire détaillée précédemment et appliquée pour la cicatrisation des interfaces dans la partie I.C.3.c ci-après.

I.C.3.b Coalescence de particules de polymère

Dans le cas des polymères, bien que les mécanismes mis en jeu soient différents, les étapes du frittage décrites dans la section introductive I.C.1, notamment avec la Figure I.32, sont conservées lorsque les particules de poudre sont en contact à des températures élevées[59] :

- Dans un premier temps, la formation des ponts entre les particules ou cous de frittage avec peu de densification (Figure I.37) ;
- Puis, une étape de densification qui va conduire à l'élimination de la porosité interparticulaire.

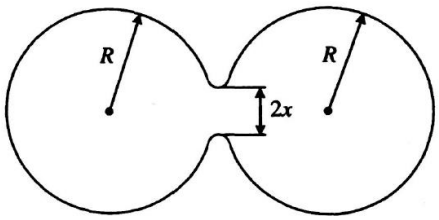

Figure I.37 : Schématisation de la coalescence de deux particules de polymères avec R le rayon des particules et x le rayon du cou de frittage formé[59].

La coalescence des particules est régie par un mouvement de matière commençant au niveau de la zone de contact. Le cou formé s'étend ainsi entre les deux particules avec un mécanisme d'écoulement visqueux comme il l'a déjà été rappelé dans la partie I.C.1. Les forces capillaires agissant dans la région du cou vont permettre d'agrandir le rayon du cou. À noter que la température locale dans la zone de contact va fortement influer sur la vitesse de la coalescence des particules[59].

Initialement, le modèle de Frenkel[154] (équation 6) a été développé pour modéliser les grandes étapes de frittage des céramiques et des métaux. Toutefois, dans les années 70, ce modèle a été appliqué avec succès pour décrire et modéliser la coalescence du PMMA[139,155] .

$$\frac{x^2}{R} = \frac{3\gamma t}{2\eta} \qquad (6)$$

avec x le rayon du cou, R le rayon de la particule, γ la tension de surface, t le temps de contact et η la viscosité.

Ainsi, l'équation 6 est utilisée pour prédire la durée de frittage et le temps au bout duquel $\frac{x}{R} = 1$ en fonction des paramètres intrinsèques de la poudre utilisée (taille des particules, énergie de surface et viscosité) pour une température de frittage donnée. La Figure I.38 ci-dessous affiche les différentes séquences de la coalescence d'un PMMA par microscopie optique[155].

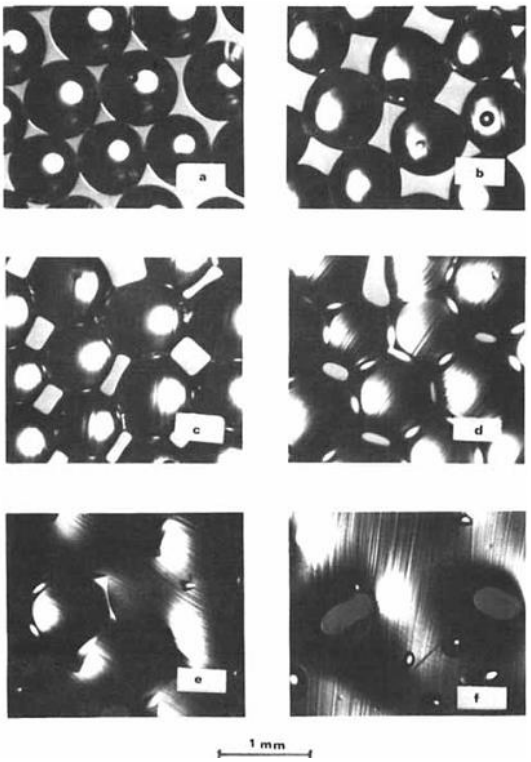

Figure I.38 : Coalescence de sphères de PMMA à 203 °C à : (a) 15 min, (b) 35 min, (c) 65 min, (d) 95 min, (e) 150 min, (f) 200 min[155].

Cependant, de nombreuses corrections ont été apportées à ce modèle pour tenir compte de l'influence de la viscoélasticité[77] et de l'organisation structurale et morphologique des polymères

semi-cristallins[77,156,157]. En effet, la coalescence des polymères diffère des autres familles de matériaux. Premièrement, les polymères fondus présentent des propriétés viscoélastiques complexes sur un large intervalle de temps et de température. Deuxièmement, le contact intime (ou mouillage) entre les surfaces polymères résultant de l'écoulement, de la déformation des particules et donc de la coalescence des particules n'est pas suffisant pour assurer la cohésion entre les particules. Le recouvrement des propriétés massiques dans la zone interfaciale nécessite la diffusion de chaînes à travers l'interface (« cicatrisation » de l'interface) et l'enchevêtrement des macromolécules provenant de part et d'autre de cette interface. La durée de ce processus peut s'étendre à plusieurs heures suivant la rigidité, la longueur de la chaîne et la température du frittage.

I.C.3.c Diffusion des chaînes au travers d'une interface polymère-polymère

Comme discuté dans la section précédente, la coalescence des particules de polymères comprenant la formation de cous suivie de la densification du matériau ne permet pas, à elle seule, un retour aux propriétés mécaniques du matériau massique au niveau des interfaces. En effet, les mécanismes de diffusion basés sur la dynamique moléculaire, détaillée précédemment, doivent être appliqués pour le frittage des polymères. C'est pourquoi, les mécanismes de frittage des polymères peuvent être considérés analogues à ceux concernant la cicatrisation des fissures dans un polymère[150].

Pour de longues chaînes, le concept de la reptation a permis de décrire avec succès les résultats expérimentaux de cicatrisation de fissures[158-160] (Figure I.39).

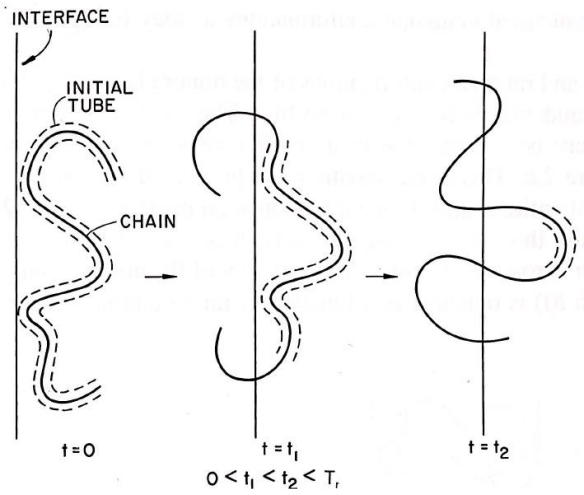

Figure I.39 : Diffusion d'une chaîne à travers une interface par des mouvements de reptation[159].

Les études menées par Wool et al.[159,161,162] expliquent que la consolidation maximale est obtenue lorsque l'on ne peut plus distinguer d'interface à l'échelle moléculaire. La distance d'interpénétration moyenne χ de chaîne à travers l'interface polymère-polymère a été définie par la relation :

$$\chi = R_g \sqrt{\frac{t}{\tau_{rep}}} \qquad (7)$$

avec R_g le rayon de giration des chaînes, t le temps de mise en contact des interfaces à l'état fondu et τ_{rep} le temps de reptation.

Dans la partie I.C.2.b.iii, les deux caractéristiques importantes du concept de la reptation ont été introduites : l'équivalence temps-température sur la mobilité des chaînes et la cinétique de reptation dépendante de la masse molaire du polymère (dépendance en M_w^3).

Pour l'équivalence temps-température, on peut aisément montrer, en combinant les équations 4 et 7, que la distance d'interpénétration d'une chaîne χ pendant le processus de cicatrisation varie aussi en $(T \cdot t)^{\gamma}$, où T et t représentent respectivement la température et le temps. La conclusion est donc la même que pour la théorie de reptation : le temps et la température jouent un rôle équivalent lors de la consolidation des interfaces par ré-enchevêtrement. On s'attend alors à ce que le taux de ré-enchevêtrement dans la région interfaciale soit également proportionnel à $(T \cdot t)^{\gamma}$. En fonction de l'échelle de temps, γ peut prendre la valeur de 1/2 ou 1/4 (si t est supérieur ou inférieur à τ_{rep}) comme l'indiquent Wool[159] et Bousmina[153] (Figure I.40). Les propriétés mécaniques des interfaces polymères cicatrisées vont dépendre principalement de la densité de ré-enchevêtrements dans la zone interfaciale[158-160]. Par conséquent, les propriétés mécaniques des matériaux frittés doivent évoluer de la même façon avec l'augmentation du temps ou de la température de frittage.

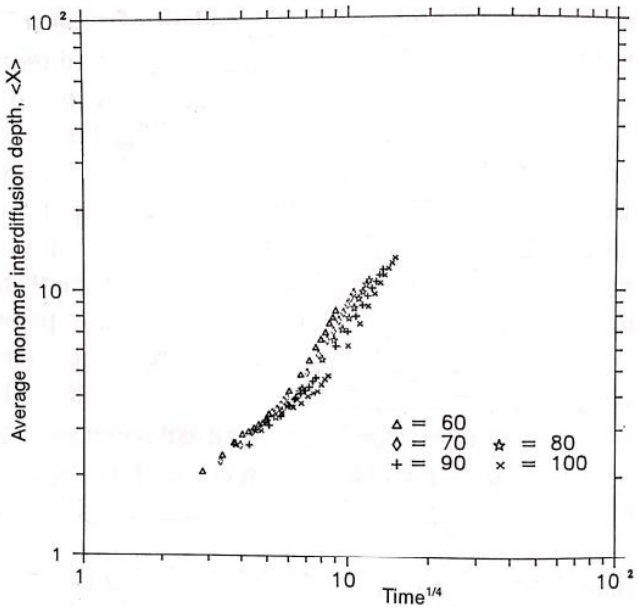

Figure I.40 : Profondeur moyenne (<χ>) de diffusion d'un monomère en fonction du temps à la puissance 4 pour un polymère avec différentes masses molaires. Ici $<\chi> \alpha\ t^{1/4}$ lorsque $t<\tau_{rep}$ et $<\chi> \alpha\ t^{1/2}$ lorsque $t>\tau_{rep}$[159].

Toujours d'après l'équation 7, lorsque $t = \tau_{rep}$, χ devient égal à R_g ; les chaînes sont alors totalement ré-enchevêtrées et l'interface a disparu. Autrement dit, au bout d'un temps supérieur ou égal au temps de reptation, la consolidation des interfaces est optimale, en considérant bien évidemment que la coalescence des particules soit parfaite (partie I.C.3.b).

En ce qui concerne la dépendance à la masse molaire du polymère, plus récemment, Wool[163,164] prédit que la fracture par désenchevêtrements des chaînes de polymères amorphes ou semi-cristallins ne se produit que pour une gamme de masse molaire allant de M_c à $8M_c$ (masse molaire critique définie dans la section I.C.2.b.i). En d'autres termes, la chaîne n'aurait besoin que de diffuser d'une distance de $8M_c$ le long du son tube de reptation pour que la soudure soit complète.

Enfin, pour les polymères semi-cristallins, il peut exister en plus un autre moyen de consolider l'interface : la cocristallisation des chaînes après interdiffusion et refroidissement[165,166]. Ce phénomène consiste en la croissance de nouvelles lamelles cristallines à travers l'interface de deux particules de poudre (Figure I.41). Les études récentes sur la compaction à grande vitesse du UHMWPE et du POM ont même montré qu'un temps de diffusion très court était suffisant pour donner une bonne ductilité aux poudres frittées[108,113,114]. Ce résultat proviendrait de la présence à la fois d'un réseau d'enchevêtrement et d'un réseau cristallin à l'interface particule-particule.

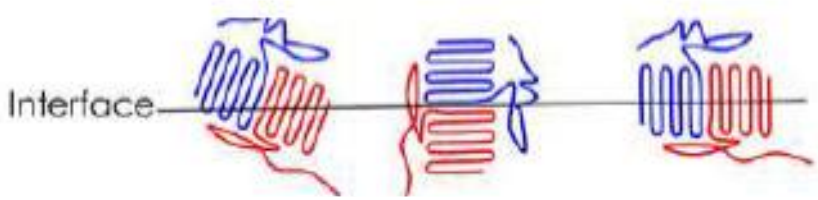

Figure I.41 : Schéma de principe de la consolidation de l'interface par cocristallisation[127]. Les chaînes en bleu et rouge représentent deux chaînes provenant de particules différentes.

En ce qui concerne les travaux sur la cicatrisation des fissures de PEEK, seul un faible nombre d'études a été rapporté dans la littérature[167-169]. Dans tous les cas, une bonne cicatrisation à l'interface a été observée uniquement pour des températures supérieures à la Tf du PEEK. Davies et ses collaborateurs[169] ont notamment étudié la cicatrisation des fissures dans des composites fibres de carbone / PEEK. Une pression de 1,4 MPa a été appliquée pendant 5 min à différentes températures et ils ont montré qu'à partir de 370 °C, soit une température bien supérieure à la Tf, une récupération complète des propriétés mécaniques à l'interface était observée. Les auteurs[169] ont expliqué ce résultat par le fait que le PEEK étant un polymère semi-cristallin, la cicatrisation à des températures de quelques degrés au-dessus de Tg ne peut pas être possible. En effet, contrairement aux polymères amorphes, les polymères semi-cristallins présentent un très faible nombre de chaînes orientées aléatoirement capables de diffuser à travers l'interface. Cet effet est d'autant plus marqué que le polymère présente un haut degré de cristallinité.

I.D Adhésion polymère-métal

I.D.1 Introduction

Les matériaux multifonctionnels (transparents, conducteurs, magnétiques,..) sont de plus en plus recherchés dans l'industrie car ils permettent de limiter le nombre de matériaux et conduisent

généralement à une réduction globale de la masse de la pièce[170]. Plus particulièrement, le recours aux matériaux composites combinant les propriétés des différents constituants est une solution largement employée. En contrepartie, une attention particulière doit être apportée aux problématiques liées aux interfaces développées dans ces composites.

Dans le cas particulier de cette étude, l'objectif est de développer des assemblages polymère/métal combinant la résistance mécanique et la rigidité du métal à la faible densité du polymère. Les assemblages mécaniques entre un polymère et un métal (rivetage, vissage, …) conduisent à une augmentation de la masse et à une concentration de contrainte lors de la sollicitation de la pièce. Les assemblages collés, quant à eux, présentent un troisième corps qui est susceptible de limiter l'utilisation en température de l'assemblage pour des raisons de dilatations thermiques différentes et de dégradation thermique. Ces travaux de thèse se proposent alors de réaliser un assemblage direct ; c'est-à-dire sans colle, ni adhésif, entre un polymère thermoplastique thermostable (PI ou PEEK) et un alliage d'aluminium AA7020 (Al AA7020) afin de s'affranchir des problèmes évoqués précédemment.

Dans cette partie, la problématique de la résistance de l'interface entre le polymère et l'Al sera traitée en présentant brièvement, dans un premier temps, les différentes théories de l'adhésion. Puis, les traitements de surface de l'Al seront évoqués. Enfin, les différents tests mécaniques d'adhérence pour caractériser les assemblages multicouches seront identifiés. Bien que les travaux issus de la littérature traitent pratiquement exclusivement d'assemblages collés, les théories de l'adhésion, les traitements de surface de l'Al ou encore les tests d'adhérence (hors élastomère) restent applicables à l'étude présentée dans ce manuscrit.

I.D.2 Théories de l'adhésion

Historiquement, les modèles classiques de l'adhésion sont l'ancrage mécanique, la diffusion de chaînes à l'interface de deux polymères, l'adsorption physique, la réaction chimique de surface, le mouillage et les interactions électrostatiques. Néanmoins, aucune de ces théories ne permet d'expliquer à elle seule le phénomène d'adhésion car celui-ci résulte de la combinaison de nombreux modèles élémentaires[171]. Le processus d'adhésion d'un polymère sur un métal se déroule en plusieurs grandes étapes qui font intervenir différents modèles. Ces derniers peuvent être divisés en deux grandes familles : le modèle mécanique et les modèles chimiques et physico-chimiques. Le Tableau I-7 regroupe l'ensemble de ces modèles d'adhésion et présente leur échelle d'action.

Modèles classiques de l'adhésion		**Échelle d'action**
Mécanique		Microscopique
Électrostatique		Macroscopique
Diffusion		Moléculaire
Adsorption/Réaction de surface	Mouillabilité	Moléculaire
	Liaison chimique	Atomique
	Acide-base	Moléculaire
	Couche de faible cohésion	Moléculaire

Tableau I-7 : Modèles classiques de l'adhésion avec leurs échelles d'action. D'après [172].

I.D.2.a Ancrage mécanique

Selon la théorie de l'adhésion mécanique[173], l'adhérence se produit par l'ancrage de l'adhésif ou du polymère dans les pores, les cavités et autres irrégularités de surface du substrat. La rugosité de surface joue donc un rôle essentiel sur le développement de l'interface. En effet, dans le cas d'une surface rugueuse, la surface spécifique ou apparente est très différente de la section plane considérée[174]. Le polymère doit être en contact intime avec la surface du substrat pour ne pas piéger de bulles d'air dans les porosités qui induiraient des concentrations de contraintes et fragiliseraient l'interface[175]. Il apparaît alors nécessaire de maitriser la rugosité de surface afin d'autoriser un mouillage idéal du polymère. Ce concept de rugosité optimum a été illustré dans la littérature (Figure I.42)[176].

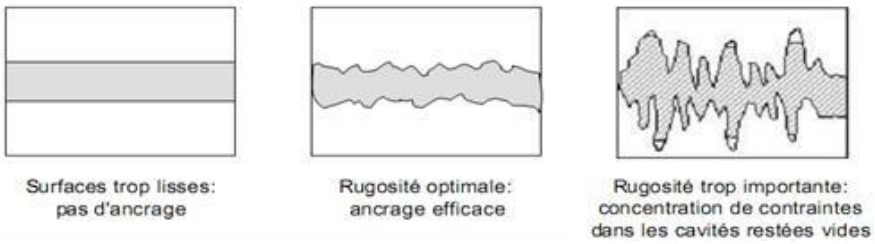

Figure I.42 : Influence de la rugosité de surface des substrats sur l'ancrage mécanique[176].

I.D.2.b Modèles chimiques et physico-chimiques

La théorie de l'ancrage mécanique n'est cependant pas suffisante pour expliquer à elle seule l'adhésion entre deux surfaces. En effet, d'autres mécanismes concomitants interviennent. Par exemple, dans le cas de l'abrasion, il a été montré que plusieurs phénomènes se produisaient : ancrage mécanique, formation d'une surface nettoyée et/ou hautement réactive. Ces phénomènes induisent des modifications physiques et physico-chimiques de la surface et sont responsables de l'augmentation de la force d'adhésion[177]. Il convient alors d'introduire les autres modèles susceptibles d'intervenir parallèlement au mécanisme d'ancrage mécanique :

- Le mouillage : Cette théorie propose que l'adhésion résulte du contact moléculaire intime de deux matériaux et des forces de surface qui se créent entre eux. Les interactions de van der Waals et acide-base sont impliquées majoritairement. Pour qu'un adhésif mouille une surface, sa tension superficielle doit être inférieure à l'énergie de surface du substrat. La mouillabilité est caractérisée par l'étalement d'une goutte à la surface du substrat et peut être mesurée par goniométrie. Lorsque l'angle de contact est grand (à gauche sur la Figure I.43), les molécules du liquide préfèrent développer des interactions entre elles plutôt qu'avec le substrat ; le mouillage est donc mauvais. À l'inverse, un angle de contact faible (à droite sur la Figure I.43) indiquera des interactions fortes entre les molécules du liquide et le substrat. Dans tous les cas, la formation d'un assemblage passe par une étape de contact d'une matière de faible viscosité (polymère ou adhésif) avec un solide (substrat) et donc, une bonne adhésion doit passer par un bon mouillage ; c'est une condition préliminaire nécessaire mais qui n'est pas suffisante[171].

Figure I.43 : Angle de contact d'une goutte d'eau sur un alliage d'Al pour différents traitements de surface. À gauche, le mouillage est mauvais et à droite le mouillage est bon[178].

- La diffusion de chaînes polymère : La théorie suggère que l'adhésion se crée par le biais de l'interdiffusion de chaînes entre l'adhésif et le substrat. Cette théorie concerne uniquement l'adhésion d'un adhésif polymère avec un substrat lui aussi polymère. Le mécanisme de diffusion est alors régi par la reptation des chaînes de polymères et la zone interfaciale est appelée interphase d'une épaisseur typique de 10 à 1000 Å. Il s'agit d'une zone de transition avec des propriétés mécaniques différentes de celles des deux matériaux en contact[172,179].
- L'adhésion physique : Ce type d'adhésion comprend plusieurs théories : l'adsorption et le modèle électrostatique. Avec les forces d'adsorption, l'adhésion s'explique par l'existence de liaisons physiques faibles de type "Van der Waals" ou de type acide-base de Lewis (liaisons "hydrogène") entre le substrat et l'adhésif[180]. Dans le modèle électrostatique, l'adhésion est due à l'existence de forces attractives présentes entre deux matériaux de natures différentes avec un transfert de charges électriques lors du contact conduisant à la formation d'une double couche électrique à l'interface[181].
- La théorie des couches de faible cohésion : Cette théorie permet de décrire la rupture des interfaces. Dans le cas d'une forte cohésion d'assemblage, la rupture n'a généralement pas lieu à l'interface, mais dans une couche voisine comme l'explique pour la première fois Bikermann en 1967[182]. Cette couche de faible cohésion constitue une zone de transition et présente un gradient de propriétés puisqu'elle est due à la présence d'imperfections provenant de la mise en œuvre (bulles d'air, poussière, molécules de faible masse migrant vers l'interface, …) et à la discontinuité entre les deux phases.

  L'adhésion chimique : Les liaisons chimiques covalentes ou ioniques ont une énergie de liaison plus importante (plusieurs centaines de $kJ \cdot mol^{-1}$) que celle intervenant dans l'adhésion physique (dizaine de $kJ \cdot mol^{-1}$). Par conséquent, la résistance à la rupture des assemblages, obtenus par formation de liaisons chimiques, est plus élevée. Néanmoins, il a été observé que lorsque le nombre de liaisons chimiques augmente dans une zone de contact, la force d'adhésion passe par un maximum puis diminue[183,184]. Cette inversion de tendance, rapportée par Basin et al.[183] ou encore Schultz et al.[184], est expliquée par le fait qu'une augmentation excessive du nombre de liaisons chimiques dans la zone interfaciale induit des concentrations de contraintes mécaniques avec la formation d'une couche de faible cohésion et peut finalement conduire à une diminution de la force d'adhérence.

I.D.3 Traitements de surface de l'aluminium

Après avoir passé en revue les différents modèles de l'adhésion entre un adhésif et une surface, il convient maintenant de détailler les techniques majeures de traitement de surface des métaux,

et plus particulièrement de l'Al, permettant une augmentation de la résistance interfaciale vis-à-vis d'un adhésif.

I.D.3.a Nettoyage et dégraissage

L'objectif majeur de cette première étape quasi-systématique est d'enlever les différentes couches d'impuretés (oxydes hydratés, eau absorbée, contaminants divers, poussières, graisses, …) présentées sur la Figure I.44. Cette figure illustre ces différentes couches qu'il est possible de rencontrer à la surface d'un métal. En l'absence de cette étape, le polymère déposé risque de se mélanger avec les impuretés pour créer une couche de faible cohésion[172].

Figure I.44 : Représentation des différentes couches d'impuretés présentes à la surface du métal[185].

Cette étape repose généralement sur l'utilisation de vapeurs de solvants chlorés ou d'une solution alcaline. Par exemple, l'immersion d'une pièce en Al pendant une durée de 10 min à une température comprise entre 70 et 82 °C dans une solution consituée de métasilicate de sodium, de la soude caustique et du dodécylbenzène sulfonate de sodium est souvent rapportée dans l'industrie[185]. On élimine ainsi les derniers contaminants et une partie des oxydes, les derniers restants étant dissous et éliminés par les traitements chimiques.

I.D.3.b Traitements mécaniques

Les deux principaux traitements mécaniques appliqués à la surface d'un Al sont, d'une part, l'abrasion et d'autre part, le sablage. Lors de ces traitements, une topographie particulière est créée à la surface du substrat en vue d'augmenter la surface de contact et l'ancrage mécanique avec le polymère.

Tout d'abord, l'abrasion, qui correspond au ponçage au moyen de revêtements abrasifs, permet d'éroder la couche d'oxyde superficielle et de créer de la rugosité[172]. La deuxième technique est le sablage. Il se fait par projection de particules de corindon (ou d'alumine) de taille contrôlée à grande vitesse[186]. Premièrement, les couches d'oxyde fragiles vont être éliminées pour en former d'autres

par oxydation dans l'atmosphère. Deuxièmement, la rugosité va aussi être augmentée par la déformation de la surface après impact des particules. Slătineanu et al.[187] ont notamment étudié la rugosité de surface d'un Al en faisant varier les paramètres de sablage tels que le diamètre des particules, la distance entre la pièce d'Al et la tête de projection et l'angle du jet de particules sur la surface pour une durée totale de sablage de 30 s. Pour des particules de diamètre de 1,6 µm, en plaçant la pièce à 40 mm et pour un angle de 90 °, ils ont montré que la rugosité était la plus marquée en comparaison avec toutes les autres conditions. Enfin, Harris et al.[188] ont signalé qu'un sablage pouvait augmenter l'énergie de surface et la rendait plus réactive. Par exemple, l'alliage d'Al AA5251, considéré dans cet article, avait une énergie de surface de 50 $mJ \cdot m^{-2}$ pour une surface non traitée et une énergie de 68 $mJ \cdot m^{-2}$ pour une surface traitée par sablage sur laquelle les particules projetées étaient essentiellement de l'alumine. Cependant, l'inconvénient majeur de ce traitement est le risque de contamination. En effet, des particules ou des fragments de particules du sablage restent souvent incrustées à la surface et sont difficiles à éliminer avant collage[185]. Pour y remédier, un nettoyage aux ultrasons est souvent utilisé[189].

I.D.3.c Traitements chimiques et électrochimiques

Les traitements chimiques pour un Al viennent soit en complément, soit en substitution des traitements mécaniques. Ils ont pour but de créer une nouvelle couche réactive solide sur laquelle l'adhésif adhérera fortement[185,190].

Le traitement chimique, appelé « décapage chimique », peut être un traitement dit « FPL » (Forest Products Laboratory) ou un traitement oxydant nommé « P2 » qui donnent des couches d'oxydes solides et fortement réactives. Pour le traitement FPL, le bain se compose d'acide sulfurique et de bichromate de sodium. Étant donné l'interdiction du chrome VI par la règlementation REACH à compter de septembre 2017, d'autres solutions de traitement chimique d'efficacité équivalente ont été développées sans chrome VI comme le traitement P2. Il consiste en l'immersion des pièces d'Al dans un bain composé d'acide sulfurique et de sulfate ferrique[172,185,191]. La Figure I.45 montre les micrographies d'une surface d'Al attaquée par une solution FPL ou P2.

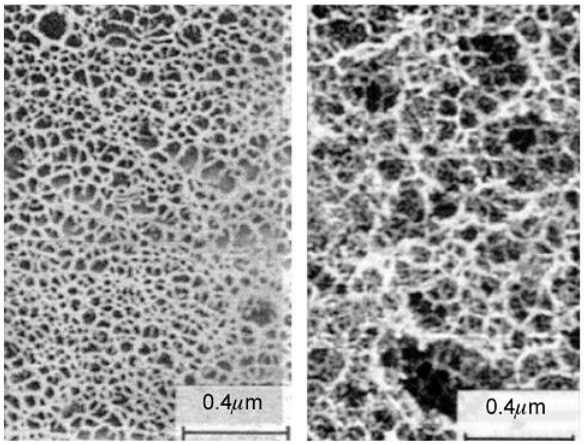

Figure I.45 : Micrographies MEB de surfaces d'Al ayant subi une immersion dans un bain P2 (à gauche) ou FPL (à droite). D'après [191].

Une anodisation de la surface d'Al peut également être effectuée. Ce procédé a pour but de créer une couche d'oxyde poreuse réactive d'épaisseur variable suivant la solution d'anodisation et les paramètres d'anodisation. Pour l'Al, il existe des anodisations à l'acide chromique, l'acide oxalique, l'acide sulfurique ou à l'acide phosphorique[186,190,192]. Une partie du film d'alumine produit à la surface de l'Al qui joue le rôle d'anode est dissout par l'acide. La porosité nanométrique alors générée va, comme pour le décapage chimique, augmenter la surface de contact entre le polymère et le substrat d'Al.

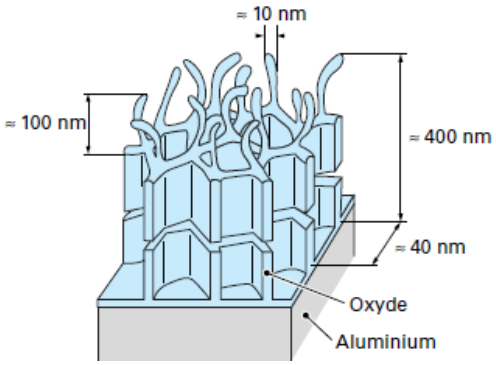

Figure I.46 : Représentation schématique de la couche d'oxyde formée à la surface d'un Al après anodisation à l'acide phosphorique[185].

I.D.3.d Promoteurs d'adhésion

Des primaires d'adhésion peuvent aussi être utilisés pour déposer un film à la surface de l'Al. Ces composés remplissent plusieurs rôles[172,193] comme :

- L'amélioration du mouillage avec l'adhésif ;
- La modification des propriétés de l'adhésif pour améliorer la résistance à l'interface ;
- La protection de la surface de l'adhérent de l'oxydation après le cycle de traitement chimique ;
- La protection contre la corrosion.

Les primaires comme les organo-silanes, qui sont les promoteurs les plus répandus, possèdent un groupement organo-fonctionnel qui réagit avec l'adhésif et un groupement hydrosoluble qui va se lier avec l'oxyde de l'Al par des liaisons hydrogène[194] ou covalentes[195]. Suivant le type de groupement organo-fonctionnel choisi, une réaction chimique peut se produire et une interpénétration des chaînes polymères du primaire et de l'adhésif peut également être observée[196]. La Figure I.47 représente de façon schématique un organo-silane greffé sur une surface d'Al.

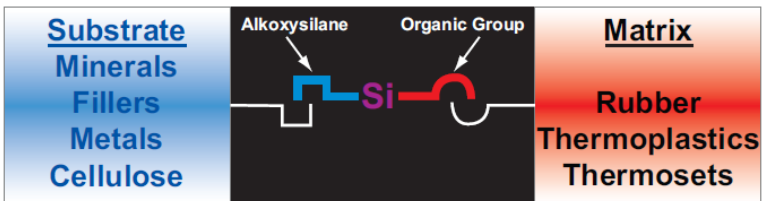

Figure I.47 : Représentation schématique du fonctionnement d'un organo-silane[193].

I.D.3.e Autres traitements

Il existe d'autres traitements de surface de l'Al permettant d'augmenter la réactivité de surface. On peut, par exemple, citer le traitement par plasma qui peut se faire en appliquant une décharge de courant entre deux électrodes sous atmosphère généralement constituée d'argon ou d'oxygène. Le champ électrique excite le gaz de la chambre de traitement et certaines molécules sont ionisées. Des atomes vont alors se greffer sur la surface et vont la rendre plus active[172,197,198].

Enfin, le traitement laser permet de texturer la surface en générant une rugosité dont les dimensions et la géométrie peuvent être maîtrisées. Le traitement au laser d'une surface d'Al améliore la résistance à l'interface avec un adhésif par rapport aux échantillons non-traités[199,200]. Par exemple, Spadaro et al.[200] ont utilisé un traitement avec un laser Nd-YAG sur une surface d'un alliage d'Al AA2024. Les auteurs montré que les valeurs d'énergie de rupture avec une résine époxy étaient légèrement supérieures à celles observées pour des traitements mécaniques, chimiques ou électrochimiques.

I.D.4 Tests mécaniques d'adhérence d'un assemblage

L'évaluation de l'adhérence entre deux matériaux se fait généralement par l'étude de la formation d'une fissure et de sa propagation à l'interface. Celle-ci se produit généralement à partir d'un défaut initial (porosité, microfissures, etc.) qui sert d'amorce et se propage ensuite en suivant un chemin de moindre énergie.

Il existe trois modes de sollicitation d'un assemblage collé liés aux trois modes de déformation fondamentaux (Figure I.48)[201] : le clivage par ouverture (mode I), le cisaillement longitudinal (mode II) et le cisaillement transversal qui correspond à un glissement dans la direction parallèle au front de la fissure (mode III).

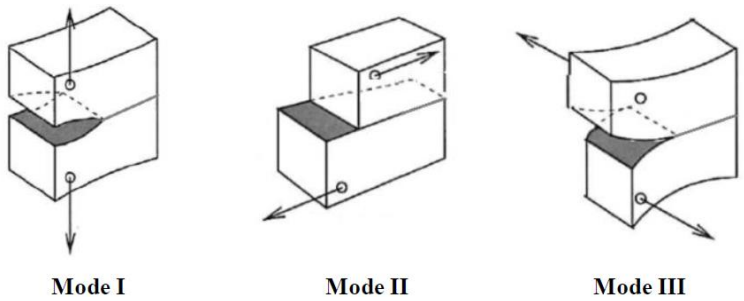

Figure I.48 : Les trois différents modes de déformations fondamentaux[202].

Les essais d'adhérence permettent de mesurer la résistance d'une interface. Ces essais sont dépendants de la nature et du comportement de l'assemblage. Les principaux tests d'adhérence pour un multicouche sont brièvement décrits ci-après :

- Essai de traction direct (ISO 6922[203]) : Cette méthode permet de déterminer la résistance à la rupture d'un joint d'adhésif lorsqu'il est soumis à un effort de traction (mode I - Figure I.49). La méthode peut être appliquée à tous les types d'adhésifs et exige des supports rigides capables de supporter les efforts appliqués pendant toute la durée de l'essai. Ce sont des essais peu coûteux qui sont simples à réaliser dans un laboratoire mais dont le caractère reproductible est faible compte tenu de très importants phénomènes de concentration de contraintes.

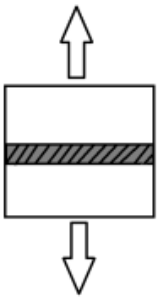

Figure I.49 : Essai de traction direct pour un assemblage collé[202].

- Essai de clivage (ASTM D 3762[204], ISO 15107[205], ISO 10354[206], ISO 13586[207]) : Cette méthode permet de déterminer la ténacité à la rupture des assemblages dans le mode I dans des conditions définies. L'ouverture de l'assemblage peut se faire soit par insertion d'un coin au niveau de l'interface (test de clivage en coin - Figure I.50 c) lorsque la fissure à l'équilibre est considérée, soit par traction de part et d'autre de l'assemblage (tests DCB ou TDCB - Figure I.50 a et b) lorsque la propagation de la fissure est considérée. Ce sont des essais simples à mettre en place et peu couteux[208].

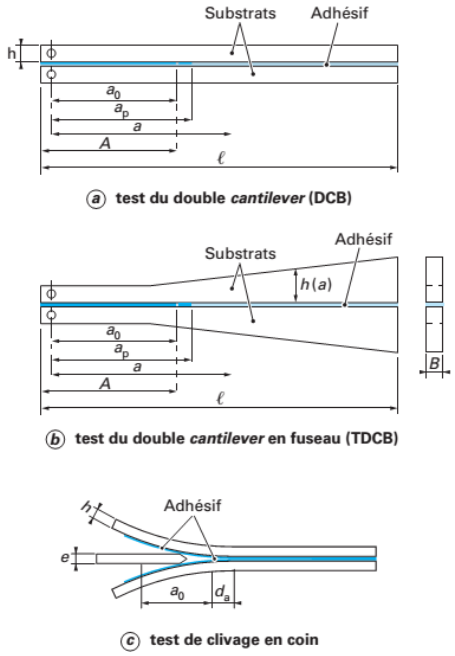

Figure I.50 : Différents essais de clivage[208].

- Essai de pelage (ISO 8510[209]) : Il s'agit de tirer sur un adhésif adhérent directement à un substrat ou via un joint de colle et de mesurer la force nécessaire au décollement (mode I). Cet essai n'est réalisable que sur des revêtements suffisamment souples.
- Essai de cisaillement (ISO 4587[210]) : Ce test permet de déterminer la résistance au cisaillement (mode II) des assemblages de matériaux rigides. Ce sont des essais simples à mettre en place (Figure I.51) mais qui nécessitent la réalisation d'éprouvettes de géométries spécifiques. Il existe des tests de cisaillement en compression comme sur la Figure I.51 et également des tests de cisaillement en traction

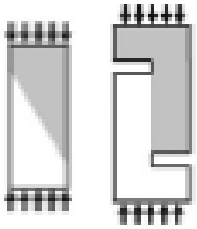

Figure I.51 : Essais de cisaillement par compression[202].

- Essais de mode mixte (ISO 14679[211], NF P94-422[212]) : Le test de flexion 3 points ou encore les essais dits « brésilien » permettent de faire varier la mixité modale et donc de déterminer la ténacité de la rupture des assemblages dans les différents modes. Cependant, les géométries des échantillons qu'il faut obtenir et l'interprétation des résultats restent complexes.

Conclusion du Chapitre 1

La première partie de ce premier chapitre nous a permis d'introduire les polymères thermoplastiques thermostables et, plus particulièrement, le PEEK qui sera très largement utilisé tout au long de ces travaux de thèse. Ces propriétés de thermostabilité font qu'il est un candidat évident pour des applications d'allègement de structure. Par ailleurs, les techniques de mises en forme conventionnelles du PEEK, sa cristallinité et ses composites à base de fibres de carbone ont été étudiés lors de cette première partie.

Dans un deuxième temps, et en réponse aux difficultés de mise en forme de ce type de polymère, des procédés non-conventionnels issus de la métallurgie des poudres comme alternative aux procédés classiquement employés en plasturgie ont été introduits. Ces techniques reposant sur les mécanismes de frittage ont été étudiées dans la littérature pour la mise en forme des polymères. L'attention s'est portée plus particulièrement sur le procédé SPS pour les polymères thermoplastiques thermostables. Ces différentes études ont montré l'influence des paramètres de frittage et des caractéristiques des poudres de départ sur les propriétés mécaniques des matériaux frittés. Certains auteurs ont indiqué des temps très courts suffisants pour mettre en œuvre les polymères et il a été montré que quelques-unes des techniques évoquées avaient été utilisées avec succès pour la réalisation d'assemblages multicouches polymères – céramiques ou encore polymère – métal. Enfin, les procédés de frittage appliqués au PEEK, bien que très peu rapportés dans la littérature, ont montré tout leur potentiel pour le mettre en forme en s'affranchissant des problématiques associées aux techniques classiquement utilisées.

À travers ces études sur les techniques issues de la MdP appliquées aux polymères, il ressort que l'influence des propriétés à l'interface particule-particule n'est que très peu explorée. De ce fait, la troisième partie s'est alors intéressée à la théorie de frittage des polymères pour permettre de comprendre les mécanismes de diffusion des chaînes à travers les interfaces. Ces mécanismes, qui peuvent être considérés comme analogues aux phénomènes de cicatrisation des fissures dans les polymères, ont nécessairement besoin d'une température supérieure à la Tf (semi-cristallins) ou bien supérieure à la Tg (amorphe) pour être activés.

Enfin, la dernière partie consacrée à l'adhésion polymère-métal a permis de passer en revue les différentes théories de l'adhésion. Ensuite, les préparations et les traitements de surface de l'Al existant dans la littérature ont été considérés dans le cadre d'un assemblage collé ou bien direct. En dernier lieu, plusieurs tests d'adhérence classiquement utilisés pour caractériser l'interface d'un assemblage ont été présentés brièvement.

Chapitre II. Matériaux et méthodes expérimentales

Introduction du Chapitre 2

Ce chapitre 2 est consacré à la présentation des matériaux et des méthodes expérimentales. Il introduit, dans un premier temps, les matériaux de départ utilisés pour les différentes études de ces travaux de thèse. Plus particulièrement, les propriétés des polymères thermoplastiques thermostables (PEEK et PI) sous forme pulvérulente, les fibres de carbones et de l'alliage d'aluminium (Al AA7020) massif y sont détaillées.

La deuxième partie est consacrée, quant à elle, à la procédure complète de frittage pour les matériaux PEEK, les polymères chargés en fibres de carbone et les assemblages multicouches polymère/métal.

Enfin, dans la troisième et dernière partie, les méthodes d'analyse utilisées au cours de cette étude sont introduites et discutées. Elles concernent principalement les essais mécaniques, les techniques d'observations structurales et les analyses thermiques.

II.A Matériaux

II.A.1 Polyétheréthercétone (PEEK)

La poudre commerciale de polyétheréthercétone (PEEK) utilisée tout au long de cette thèse provient de la société Solvay (Belgique). Le lot de poudre utilisé est identique à celui de la thèse de M. Schwertz (2014)[9]. La Figure II.1 présente la distribution volumique de la taille des particules de la poudre déterminée par granulométrie laser (BECKMAN COULTER, modèle LS230) en utilisant de l'éthanol comme fluide porteur. Cette distribution volumique montre que la taille des particules est comprise entre 10 et 150 µm et centrée autour de 36 µm.

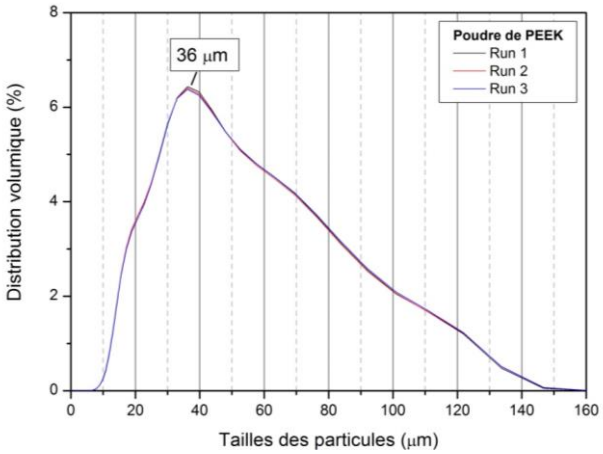

Figure II.1 : Distribution volumique de la taille des particules de la poudre de PEEK commerciale (Solvay, KT820 FP)[9].

Des observations structurales complémentaires, par MEB, rapportées Figure II.2, ont permis de mettre en évidence le fait que ces particules se présentent sous la forme sphérique de tailles proches que celles déterminés par granulométrie laser (Figure II.1). Ces particules semblent elles-mêmes composées de plus petits grains élémentaires reliés entre eux par des fibrilles comme le montre la micrographie MEB à droite sur la Figure II.2.

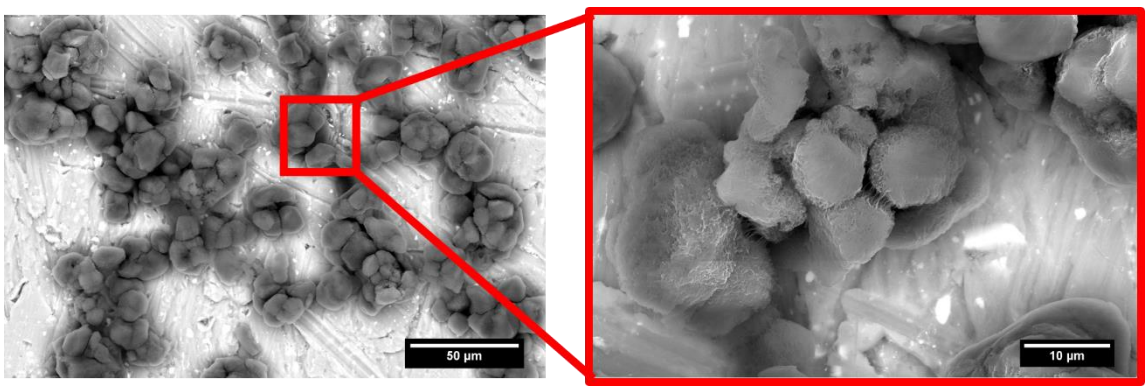

Figure II.2 : Images MEB de la poudre native de PEEK commerciale.

Les données du fournisseur indiquent une masse volumique de la poudre égale à 1,31 g.cm^{-3}, sa Tg environ égale à 150 °C et sa Tf autour de 340 °C. L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la poudre, réalisée dans le cadre de l'étude de sa cristallinité lors du Chapitre 4, confirme que sa Tg se situe autour de 150 °C. Le pic de fusion se situe autour de 335 °C et son degré de cristallinité est environ égal à 46 %.

II.A.2 Polyimide (PI)

La poudre commerciale de polyimide thermoplastique (PI), utilisée pour réaliser les assemblages multicouches, est commercialisée par la société Evonik GmbH (Allemagne) sous le nom P84 NT UF. Les analyses par granulométrie laser (Figure II.3) ainsi que les clichés MEB (Figure II.4) permettent de mettre en évidence le fait que les particules primaires sont réparties selon deux populations de tailles distinctes avec des pics centrés à 3,5 µm et 41 µm. Selon le fournisseur, la densité du PI est de 1,38 g·cm^{-3} et la température Tg est environ égale à 320 °C, bien qu'aucun signal associé ne soit visible sur le thermogramme DSC. Le PI ne possède pas de Tf du fait de son caractère amorphe.

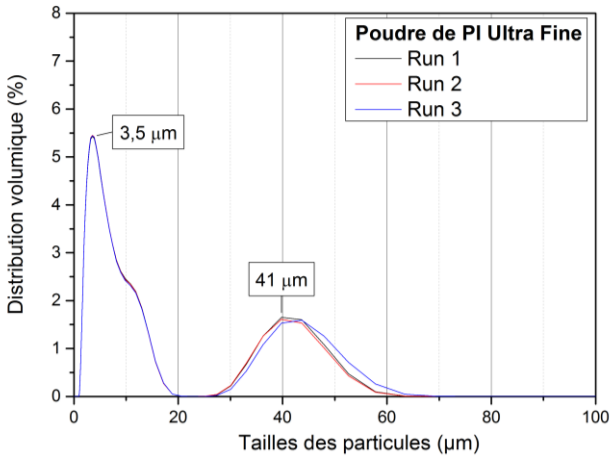

Figure II.3 : Distribution volumique de la taille des particules initiales de la poudre de PI commerciale (Evonik, P84 NT UF).

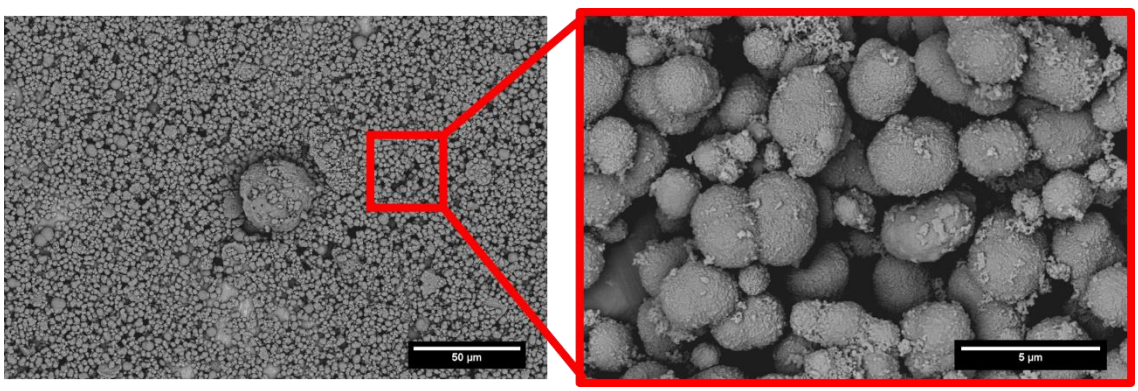

Figure II.4 : Images MEB de la poudre native de PI commerciale (Evonik, P84 NT UF).

II.A.3 Alliage d'aluminium

II.A.3.a Massif fritté AA7020

Des massifs d'alliage d'aluminium AA7020 (Al AA7020) ont été utilisés dans cette étude pour la réalisation des assemblages multicouches polymère/métal. Ces massifs ont été obtenus par frittage SPS de poudre atomisée (D50 = 22,55 µm) d'Al AA7020 provenant de la société TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG (Allemagne).

La poudre commerciale a été broyée pendant 10 h à l'aide d'un broyeur de haute énergie, puis frittée selon les conditions définies dans les travaux de Queudet et al.[213,214] réalisés au sein de l'ISL : un frittage sous 80 MPa, à 500 °C avec un temps de maintien de 10 min à cette température. Le massif d'Al totalement dense obtenu présente une masse volumique de 2,9 g·cm^{-3}.

II.A.3.b Préparations de surface

II.A.3.b.i *Polissage*

Les échantillons d'Al utilisés sont cylindriques (ø = 30 mm, h = 10 mm). Afin d'avoir un état de surface reproductible, des étapes de polissage ont été réalisées avant les étapes de traitement de surface à l'aide d'une polisseuse EcoMetr300 Pro de la marque BUEHLER selon les étapes présentées sur le Tableau II-1.

Étapes	Surface	Rotation tête (tr/min)	Rotation plateau (tr/min)	Force (N)	Temps (min)	Jet d'eau
1	P800 SiC	60	200	10	4	Avec
2	P1000 SiC	60	200	10	4	Avec
3	P1200 SiC	60	200	10	4	Avec
4	Policloth / Al_2O_3 5 µm	60	150	12	2	Sans

Tableau II-1 : Étapes de polissage de la surface de l'Al AA7020.

II.A.3.b.ii *Attaque chimique*

Après avoir été préalablement polie, la surface sur laquelle l'assemblage doit être réalisé est immergée dans une solution d'acide chlorhydrique à température ambiante, maintenue sous agitation magnétique. Les différents paramètres d'attaque seront discutés en détail dans le Chapitre 5. Les échantillons sont ensuite immédiatement rincés à l'eau, puis à l'éthanol avant d'être plongés dans une cuve à ultrasons, immergés dans l'éthanol, pendant 5 min.

II.A.3.b.iii *Greffage du promoteur d'adhésion*

Le promoteur d'adhésion retenu pour l'étude est le disodium 12-(o-hydroxylamine) dodécyl-phosphonate (Figure II.5) produit par SiKémia (France) sous le nom commercial SIK7703-50.

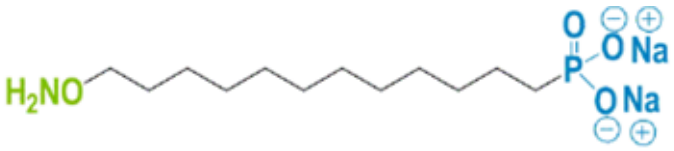

Figure II.5 : Molécule de disodium 12-(o-hydroxylamine) dodécylphosphonate utilisée comme agent de couplage[215] pour ces travaux de thèse.

Cet organophosphore est composé de deux fonctions chimiques : la fonction phosphonate, permettant le greffage de l'agent de couplage sur la couche d'oxyde naturel d'Al (alumine ou hydroxyde) et la fonction hydroxylamine permettant la formation d'une liaison de type oxime avec les fonctions cétone de polymères PI ou PEEK. Comme pour l'attaque chimique, les différents paramètres de greffage seront discutés en détail dans le Chapitre 5.

II.A.4 Fibres de carbone

Les fibres de carbone utilisées ont été fournies par la société Apply Carbon (France). Ce sont des fibres de provenances diverses (fibres de haut module, haute ténacité, …) d'environ 7 µm de diamètre. Elles ont été broyées afin d'atteindre une longueur comprise entre quelques dizaines de µm et 300 µm avec une distribution hétérogène comme le montre la micrographie MEB sur la Figure II.6. Les fibres ont ensuite subi une étape d'ensimage dont la formulation n'a pas été précisée pour améliorer leur compatibilité avec les thermoplastiques PEEK et PI. La micrographie MEB sur la Figure II.6 montre que ces fibres présentent une distribution très hétérogène de leurs longueurs.

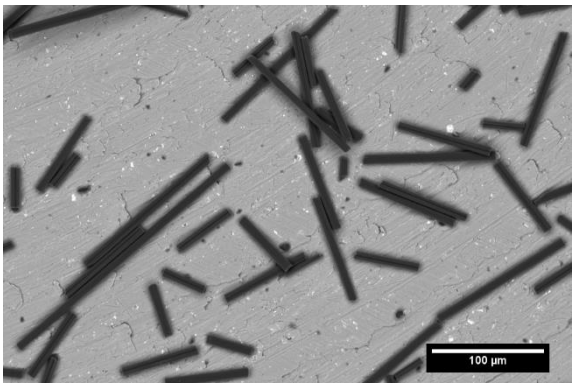

Figure II.6 : Image MEB des fibres de carbone broyées.

II.A.5 Mélange polymère – fibres de carbone

En ce qui concerne les composites PEEK ou PI renforcés avec des fibres de carbone utilisés dans les assemblages, leur préparation repose sur un mélange en milieu liquide. Plus précisément, les fibres ont été mélangées avec le polymère dans 100 ml d'éthanol sous ultrasons à la fréquence de 50

Hz (NEY-ULTRAsonik 19H) pendant 60 min. Des proportions massiques de 1 à 10 % ont été considérées. Le mélange, contenu dans un récipient, a ensuite été placé dans une étuve (Memmert UFE 500) à 80 °C jusqu'à évaporation totale du solvant. La Figure II.7 résume les étapes conduisant à l'obtention des composites.

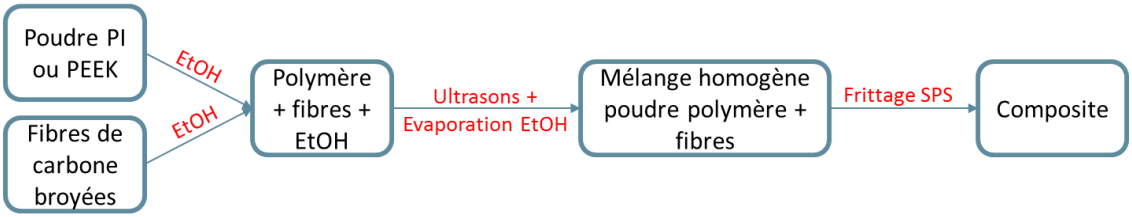

Figure II.7 : Représentation schématique de la préparation des polymères renforcés par des fibres de carbone.

II.B Frittage SPS

Tous les matériaux élaborés par frittage dans ces travaux : polymères, Al, composites ou assemblages multicouches ont été obtenus à l'aide d'une machine de frittage SPS HP D 125 de FCT Systeme GmbH (Rauenstein, Allemagne). Les conditions de frittage utilisées telles que la température de frittage, la pression uniaxiale (valeur et vitesse de montée), le temps de maintien et la température d'application de la pression seront détaillées et discutées dans les Chapitre 3, 4 et 5 pour les différents matériaux.

Figure II.8 : Machine de frittage SPS HP D 125 de FCT Systeme GmbH (Rauenstein, Allemagne).

La régulation de la température est faite grâce à un thermocouple de type K, placé à 2 mm de la surface latérale de l'échantillon via un trou creusé dans la matrice. Les cycles de frittage ont été réalisés sous vide primaire (≈ 0,1 mbar) et la vitesse de montée en température a été fixée à 10 °C/min. Au cours de l'expérimentation, la position du piston inférieur est enregistrée ; le suivi du déplacement permet de déterminer la variation d'épaisseur, et donc de volume de l'échantillon.

Pendant les essais SPS, la pression uniaxiale visée est appliquée à une vitesse et une température données. À la fin du temps de maintien à la température maximale, l'échantillon est refroidi à une vitesse de 10 °C/min jusqu'à 150 °C puis, la pression uniaxiale est abaissée jusqu'à 14 MPa et la température ambiante est atteinte à l'issue d'une étape de refroidissement non contrôlée.

Dans le cas de l'élaboration des assemblages multicouches PEEK/Al et PI/Al, un frittage en deux étapes a été considéré étant donnée la différence de température de consolidation des matériaux polymères et de l'Al AA7020. Tout d'abord, des comprimés d'Al de 30 mm de diamètre ont été frittés selon le cycle de frittage détaillé dans la partie II.A.3.a. Puis, les éventuels traitements de surface ont été réalisés sur les frittés d'Al. L'échantillon a, ensuite, été inséré dans la matrice et la quantité de poudre de PI ou PEEK nécessaire a été versée dessus. L'ensemble a été fritté avec le cycle de frittage du polymère pour former des multicouches PI/Al ou PEEK/Al dans lesquels chacune des couches possède une épaisseur de 10 mm.

II.C Méthodes d'analyses

II.C.1 Mesure de densité

La masse volumique des matériaux après frittage a été déterminée par la méthode d'Archimède à température ambiante dans l'éthanol à partir de l'équation :

$$\rho = \rho_{eth} \times \frac{m_s}{m_s - m_h} \qquad (8)$$

Avec ρ_{eth} la masse volumique de l'éthanol connue à la température de la mesure, m_s et m_h, les masses du matériau pesées respectivement dans l'air et dans l'éthanol.

II.C.2 Rhéologie des poudres

Le comportement rhéologique des poudres a été étudié à l'aide d'un rhéomètre à poudre FT4 provenant de la société Freeman Technology (Royaume-Uni). Trois tests ont été réalisés au total et chaque test a été effectué trois fois sur chaque poudre. Avant chaque test, la poudre a été conditionnée afin de garantir le même état initial pour tous les essais. Les différents tests comprennent :

- Le test de stabilité et d'écoulement pour mesurer la densité, la stabilité et l'énergie nécessaire pour déplacer la poudre ;
- Le test de consolidation pour mesurer la densité et l'énergie nécessaire pour déplacer la poudre après 50 tapements effectués manuellement sur le récipient dans lequel la poudre est contenue ;
- Le test de compressibilité pour mesurer la densité et l'énergie nécessaire après l'application d'une charge de 15 kPa.

II.C.3 Essais mécaniques

II.C.3.a Compression quasi-statique

Les essais en compression en conditions quasi-statiques ont été conduits sur des éprouvettes de 5 mm de diamètre et 5 mm de hauteur prélevées dans les frittés de diamètre de 30 mm selon trois positions illustrées sur la Figure II.9 : quatre éprouvettes pour l'extrême bord (A), quatre pour le bord (B) et une pour le centre (C). Pour tous les échantillons frittés du Chapitre 4, la position B à gauche a été réservée aux différentes caractérisations DRX, DSC, SAXS et MEB. Pour les composites renforcés avec des fibres de carbone, les positions des prélèvements seront spécifiées au cours du Chapitre 5.

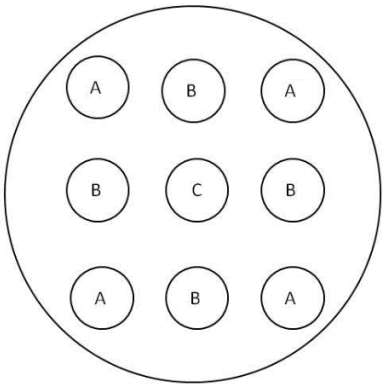

Figure II.9 : Zones de prélèvement des éprouvettes de compression dans un fritté de 30 mm de diamètre.

Les essais en compression ont été réalisés avec une presse quasi-statique Instron (5500 K9400) avec une vitesse de déplacement de la traverse de 1 mm/min en suivant la norme ISO 604 : 2002[216].

La partie suivante présente les hypothèses posées ainsi que les équations correspondantes pour la détermination des propriétés en compression. On peut exprimer la déformation ε_n et la contrainte σ_n nominales suivant les équations :

$$\varepsilon_n = \frac{\Delta L}{L_0} \qquad \text{et} \qquad \sigma_n = \frac{F}{S_0} \qquad (9)$$

avec L_0 la hauteur initiale de l'échantillon (5 mm), ΔL la variation de hauteur de l'échantillon pendant l'essai, F la force appliquée et S_0 la surface initiale d'application de la force.

Les calculs de la déformation vraie et de la contrainte vraie découlent directement de l'équation (9) en faisant l'hypothèse de l'incompressibilité dans le domaine plastique du matériau (conservation du volume dans ce domaine) :

$$\varepsilon_{vr} = \ln(1 + |\varepsilon_n|) \qquad \text{et} \qquad \sigma_{vr} = \sigma_n(1 + 2\upsilon \times \varepsilon_n) \qquad (10)$$

où υ, le coefficient de Poisson est pris égal à 0,38[124].

Le module en compression (E_{comp}) a été calculé par régression linéaire des données expérimentales dans la gamme de déformation allant de 0,01 % à 0,03 % pour éviter les erreurs d'acquisition au début de la mesure et à la déformation visco-plastique. Le module en compression (E_{comp}), la contrainte au seuil d'écoulement (σ_{se}) ainsi que la déformation maximale (ε_{max}) ont été déterminés sur les courbes de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie tracées grâce à l'équation 10. La Figure II.10 montre les grandeurs mécaniques déterminées grâce aux courbes $\sigma_{vr} = f(\varepsilon_{vr})$.

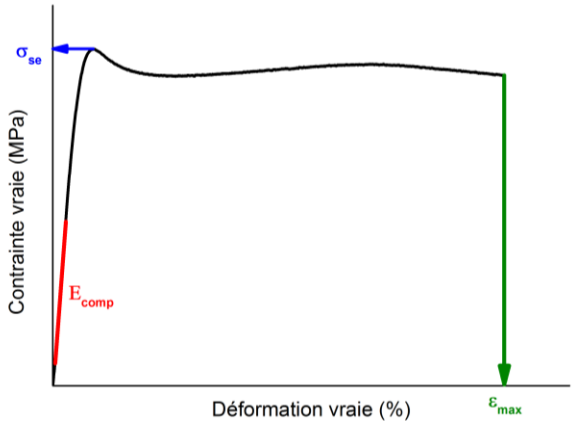

Figure II.10 : Courbe typique de compression quasi-statique d'un PEEK fritté.

II.C.3.b Traction plane quasi-statique

Les essais de traction plane ont été conduits sur des éprouvettes de PEEK prélevées dans des frittés de 80 mm de diamètre et 10 mm de hauteur. Des éprouvettes de traction plane ont été découpées dans le sens transverse à l'application de la pression lors du frittage SPS comme le montre la Figure II.11 sur laquelle la tranche des éprouvettes est visible. La géométrie et les dimensions des éprouvettes de traction plane sont détaillées sur la Figure II.12.

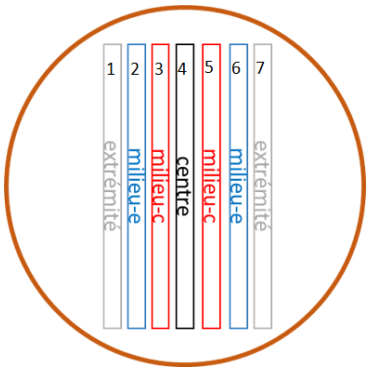

Figure II.11 : Schéma de prélèvement des éprouvettes de traction dans un PEEK fritté de 80 mm de diamètre.

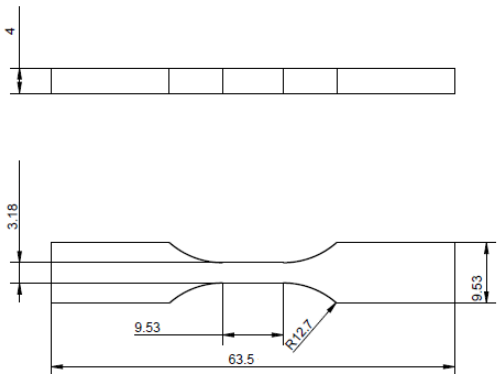

Figure II.12 : Schéma des éprouvettes de traction prélevées dans un fritté diamètre 80 mm.

Les essais mécaniques en traction quasi-statique ont été effectués avec une machine Instron 5500 K9400. La variation de dimension de la zone utile a été mesurée avec un extensomètre de type « Clip-On » jusqu'à la fin de la zone élastique et par le déplacement de la traverse pour la zone plastique. Les essais ont été conduits à une vitesse de déplacement de la traverse de 1 mm/min en suivant la norme ASTM D638-10[217]. Le module en traction (E_{trac}), la contrainte au seuil d'écoulement (σ_{max}) ainsi que la déformation maximale (ε_{max}) ont été déterminés avec les courbes de contrainte vraie en fonction de la déformation vraie (Figure II.13). Comme pour les courbes de compression, les valeurs de contraintes et de déformations vraies ont été calculées grâce aux équations 9 et 10.

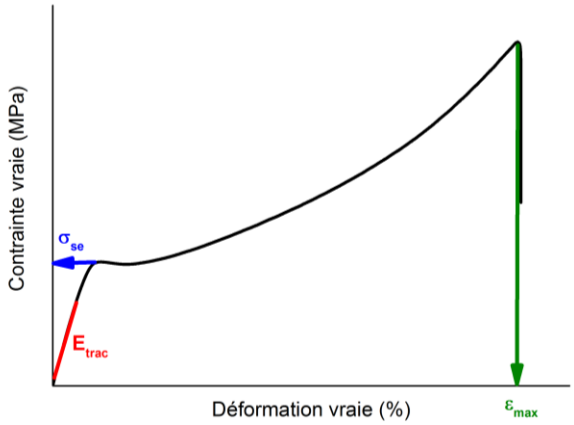

Figure II.13 : Courbe typique de traction quasi-statique d'un polymère PEEK.

II.C.3.c Traction compacte

Des tests de clivage, appelés test de traction compacte (TC), dérivés des essais « Double Cantilever Beam » (DCB) ont été menés afin d'évaluer la qualité de l'interface des assemblages multicouches polymère / Al. La Figure II.14 détaille la géométrie et les dimensions des éprouvettes de traction compacte. L'amorce de la fissure est placée à l'interface entre le polymère et l'Al.

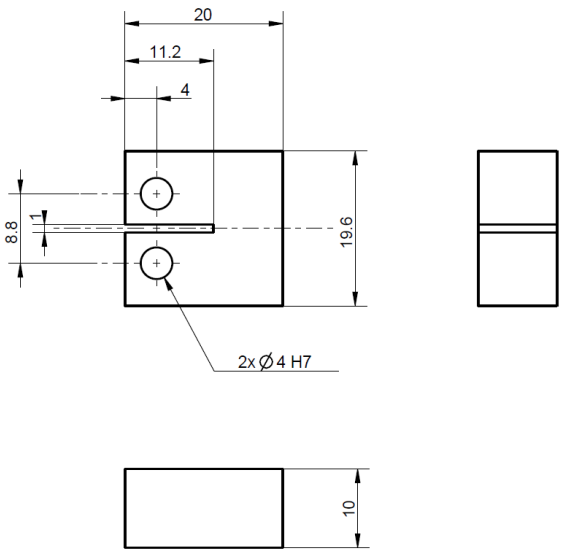

Figure II.14 : Schéma des éprouvettes de traction compacte.

Les essais ont été conduits à une vitesse de déplacement de la traverse de 10 mm/min conformément à la norme internationale ISO 13586[207].

La résistance des assemblages a donc été évaluée avec le calcul du facteur critique d'intensité de contrainte (K_{IC}).

K_{IC} est calculé en utilisant la formule suivante tirée de la norme :

$$K_{IC} = f(a/w) \cdot \frac{F}{h \cdot \sqrt{w}} \qquad (11)$$

où F est la force nécessaire à l'initiation de la propagation de la fissure qui est donnée par la courbe force-déplacement de l'essai de traction compacte (Figure II.15), h l'épaisseur de l'échantillon (10 mm), w la largeur (16 mm) et f(a/w) le facteur géométrique de calibration, qui dépend de la longueur initiale de la fissure (a).

Cette constante f(a/w) est calculée grâce à l'équation 12 :

$$f(a/w) = f(x) = \frac{(2+x)}{(1-x)^{3/2}} \cdot (0{,}886 + 4{,}64x - 13{,}32x^2 + 14{,}72x^3 - 5{,}6x^4) \qquad (12)$$

Avec dans notre cas, a = 7,2 mm, d'où a/w = 0,45 et donc f(a/w) = 8,34.

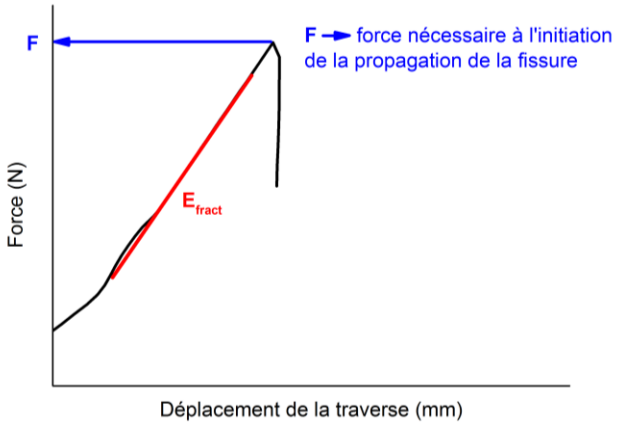

Figure II.15 : Courbe typique de traction compacte d'un assemblage polymère / Al fritté.

II.C.4 Observations microstructurales

II.C.4.a Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage NOVA NANOSEM 450 de FEI qui peut travailler en mode pression variable (P<200 Pa) a été utilisé tout au long de ces travaux de thèse. Pour garantir une bonne qualité d'image en limitant l'accumulation des charges à la surface, les échantillons polymères ont été métallisés au préalable avec du platine par pulvérisation cathodique effectuée avec un métaliseur (DESK II TSC). Les échantillons ont été collés sur un support grâce à une pâte graphite et de la laque d'argent a été appliquée de la surface jusqu'au support métallique pour favoriser l'évacuation des charges sur la surface à observer.

II.C.4.b Microscopie optique

Les observations des surfaces d'Al après attaque chimique ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique de marque Nikon EPIPHOT 300.

II.C.4.c Diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées grâce à un diffractomètre DRX D8 Advance de la marque Bruker. Les mesures ont été effectuées avec un pas de 0,02 ° et un temps de 1 s à chaque pas. Une source au cuivre avec un rayonnement Kα = 1,54 Å et un détecteur LynxEye avec une fente de 0,5 ° ont été employés.

Avant l'exploitation des diffractogrammes, la contribution de Cu-$K_{\alpha 2}$ et le fond continu ont été soustraits de manière numérique par le logiciel EVA.

II.C.4.d Diffusion des rayons X aux petits angles

Les mesures de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont été conduites sur un diffractomètre développé par Molecular Metrology (Elexience en France) qui utilise un générateur Rigaku Micromax 007HF avec une anode tournante en cuivre. La longueur d'onde du faisceau incident est de λ = 1,54 Å. Ce diffractomètre utilise une collimation ponctuelle et un détecteur à gaz bidimensionnel. La distance entre l'échantillon et le détecteur a été fixée soit à 1,5 m, pour explorer le domaine de vecteurs de diffusion : 0,01 < q < 0,15 $Å^{-1}$, ou soit à 0,7 m, afin d'explorer un domaine de vecteurs de diffusion plus étendu : 0,01 < q < 0,32 $Å^{-1}$. Le vecteur de diffusion est défini par $q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\frac{\theta}{2})$, où λ est la longueur d'onde du faisceau incident et θ, l'angle de diffusion. La résolution en q est d'environ 0,005 $Å^{-1}$. Des cellules sans fenêtres de Mica ont été utilisées comme porte-échantillons. Les épaisseurs des échantillons étaient comprises entre 0,6 et 0,9 mm, ce qui permet d'éviter les phénomènes de diffusion multiple.

Pour certains échantillons, des expériences de diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) ont été réalisées. Elles utilisaient le même diffractomètre mais avec des plaques d'imagerie au Phosphore comme détecteur. Ces plaques étaient placées à 0,06 m de l'échantillon, ce qui a permis d'explorer également le domaine de vecteurs de diffusion, 0,05 < q < 3,5 $Å^{-1}$.

Dans certains cas, les données ont été traitées pour avoir les diffractogrammes RX SAXS en échelle absolue. Toutes les données ont été traitées selon la procédure standard pour la diffusion isotrope de rayons X aux petits angles. Après avoir fait la moyenne radiale, les spectres ont été corrigés du bruit de fond électronique du détecteur, de la cellule vide, de l'absorption et de l'épaisseur des échantillons. Une source de ^{55}Fe a été utilisée pour la correction du facteur géométrique (angle solide) et de l'efficacité des cellules du détecteur. Un échantillon de Behenate d'argent a, quant à lui, été employé pour calibrer l'échelle des valeurs de q. La normalisation au flux de rayons X incident a été réalisée en utilisant l'eau ou le Lupolen comme échantillon standard. Les données pouvaient ainsi être mises à l'échelle absolue (intensités diffusées par unité de volume en cm^{-1}). Les données de diffraction WAXS ont été mises à l'échelle absolue en superposant les intensités diffusées avec celles mesurées par SAXS après les différentes corrections.

II.C.4.e Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie XPS est une technique spécialement adaptée à l'analyse chimique des surfaces. Cette technique a permis d'analyser la surface des fibres de carbone et les substrats d'Al après les différents traitements. Les analyses XPS ont été menées sur un spectromètre de type VG SCIENTA SES-2002. La surface analysée est d'environ 8 mm^2 et la pression de base dans la chambre d'analyse est comprise entre 10^{-6} et 10^{-7} Pa.

La décomposition des spectres XPS s'effectue avec le logiciel spécifique CasaXPS en utilisant des composantes à profil Gaussien-Lorentzien (70 % - 30 %) et des largeurs à mi-hauteur (FHWM) quasi équivalentes au sein d'un même pic. La composition de surface exprimée en % atomique est

déterminée en intégrant l'aire des pics de chaque élément, en tenant compte de la fonction de transmission du spectromètre, du libre parcours moyen des électrons et des facteurs de sensibilité de Scofield relatifs à chaque atome et transition.

II.C.5 Analyses thermiques

II.C.5.a Calorimétrie différentielle à balayage

La DSC a permis de déterminer les transitions de phase des différents PEEK frittés et le taux de cristallinité (χ_c). Ce dernier a été calculé à partir de la relation suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \qquad (13)$$

en considérant ΔH_f, l'enthalpie de fusion déterminée par intégration du pic de fusion de la courbe DSC et ΔH_f^0, l'enthalpie de fusion pour un PEEK 100 % cristallin, prenant la valeur de 130 J/g[43].

Ces caractérisations thermiques ont été réalisées avec un appareil METTLER TOLEDO, modèle DSC1, à une vitesse de 10 °C/min pour les cycles de montée et de descente en température sous un balayage d'atmosphère inerte (azote).

II.C.5.b Dilatométrie

Un dilatomètre modèle DIL 402 PC de marque NETZSCH a été utilisé afin de mesurer les dilatations thermiques des composites PI ou PEEK renforcés avec des fibres de carbone ainsi que celle de l'Al utilisé pour la réalisation des assemblages. Afin de se rapprocher le plus possible des conditions de frittage SPS, les mesures ont été réalisées sous vide dynamique avec une montée et descente en température de 10 °C/min.

Conclusion du Chapitre 2

Ce deuxième chapitre a permis d'introduire les matériaux de départ utilisés dans cette étude pour la réalisation des assemblages multicouches, à savoir : les poudres des polymères thermoplastiques thermostables (PEEK et PI), les fibres de carbone et l'Al AA7020 massif. La connaissance des propriétés des matériaux pulvérulents est l'une des clés qui va permettre l'identification des paramètres importants de frittage du PEEK dans le chapitre 3, la compréhension d'une partie des phénomènes liés aux frittages dans le chapitre 4 et enfin, l'adoption d'une stratégie adéquate pour l'élaboration des assemblages multicouches dans le chapitre 5.

D'autre part, les cycles de frittage SPS permettant d'élaborer les matériaux polymères, les composites à matrice polymère consolidés ou encore les assemblages multicouches ont été exposées dans ce chapitre.

Enfin, les moyens de caractérisation mécanique (essais de compression, traction et traction compacte) et toutes les techniques d'analyse microstructurale et thermique ont été identifiées et détaillées dans ce chapitre.

Chapitre III. Étude de l'influence des paramètres de frittage SPS sur les propriétés mécaniques du PEEK

Introduction du Chapitre 3

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des paramètres de frittage SPS sur les propriétés mécaniques finales du polyétheréthercétone (PEEK). Dans un premier temps, l'objectif est d'identifier et de mettre en place les gammes de travail des paramètres clés de frittage permettant d'obtenir un matériau PEEK massif aux propriétés comparables à celles d'un PEEK élaboré par un procédé conventionnel. Pour cela, le comportement de la poudre sous charge sera étudié et une réflexion sur la construction d'un plan d'expérience sera menée.

Dans un second temps, des mesures de masse volumique des PEEK frittés par la technique SPS seront combinées à leurs caractérisations mécaniques et microstructurales au moyen d'un plan d'expérience afin de mettre en évidence les relations structures – propriétés mécaniques de ces matériaux.

III.A Identification des paramètres clés de frittage

III.A.1 Comportement de la poudre sous charge

Avant de déterminer les conditions SPS permettant d'obtenir des propriétés mécaniques optimales et homogènes au sein d'un échantillon de PEEK fritté, des essais préliminaires ont été menés visant à comprendre le comportement de la poudre lorsqu'elle est soumise à une pression constante lors de l'élévation de la température. Ces essais de type dilatométrie sous charge ont été réalisés en appliquant la pression à température ambiante (environ 20 °C) avec une rampe de montée en pression de 10 MPa·min^{-1}. Ensuite, l'échantillon est chauffé jusqu'à 340 °C avec une rampe de montée en température de 10 °C·min^{-1}. Au cours de l'expérimentation, la position du piston inférieur est enregistrée, le suivi du déplacement permettant de déterminer la variation d'épaisseur, et donc de volume, de l'échantillon. Étant donné que l'ensemble pistons – matrice – spacers se dilate aussi sous l'effet de la température lors de l'essai, la contribution de la dilatation de l'outillage est donc comprise dans le déplacement enregistré. Néanmoins, des essais de dilatation de l'outillage seul ont montré que cette contribution restait faible sur la gamme de température considérée en comparaison avec les valeurs enregistrées lors d'un essai de dilatométrie sous charge d'un échantillon PEEK (Figure III.1). C'est pourquoi, pour la suite du manuscrit, les courbes brutes sans correction seront directement présentées. La température de fin de densification a été définie comme la température à laquelle le retrait se stabilise comme présenté Figure III.1 pour une pression de 30 MPa.

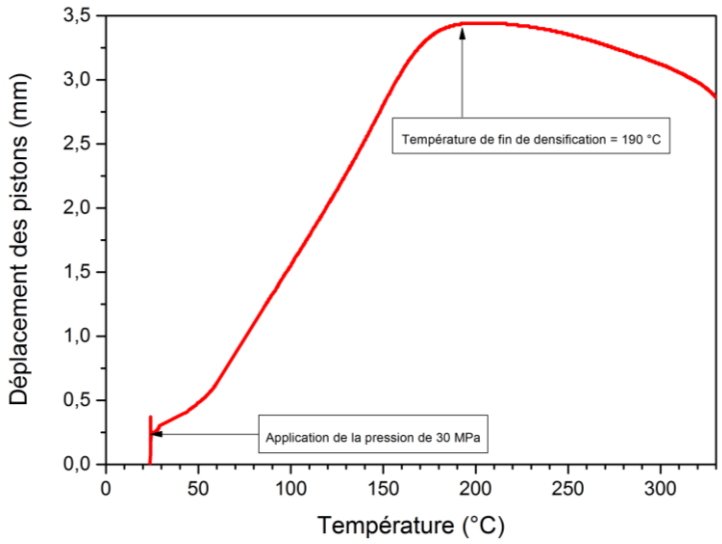

Figure III.1 : Courbe de dilatométrie sous charge par SPS d'une poudre PEEK pour une pression uniaxiale de 30 MPa.

La courbe sur la Figure III.1 affiche un comportement très différent par rapport aux courbes dilatométriques des autres familles de matériaux conventionnellement mis en forme par frittage comme les céramiques ou les métaux. Classiquement, pour ces matériaux, la courbe de retrait lors du frittage SPS présente trois grandes zones :

- Zone I : un début de courbe avec une dilatation de l'ensemble outillage – poudre ;
- Zone II : une partie intermédiaire avec un retrait correspondant à la densification du matériau ;
- Zone III : après la température de fin de densification, la dilatation de l'ensemble matériau fritté - outillage est de nouveau constatée.

Ici, cette description n'est pas valable. En effet, la poudre de PEEK a une capacité telle à se déformer que même pour une pression aussi faible que 30 MPa, le retrait correspondant à la densification du matériau apparaît déjà ; les particules de poudre se réarrangent et le matériau se densifie dès la température ambiante lors de l'application de la pression.

Les températures de fin de densification ont été déterminées pour des pressions de 12, 30, 40 et 150 MPa. Les points expérimentaux sont regroupés sur la Figure III.2 ci-dessous.

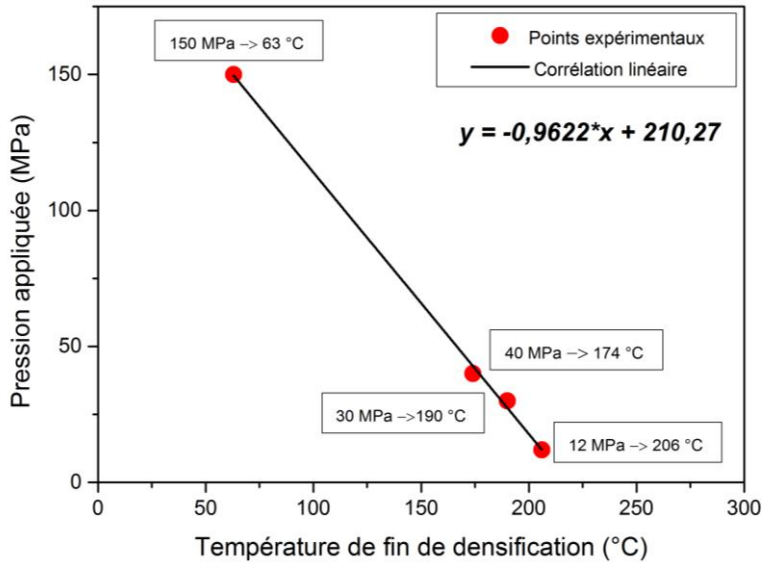

Figure III.2 : Températures de fin de consolidation de la poudre PEEK en fonction de la pression appliquée lors des essais de dilatométrie sous charge par SPS.

La Figure III.2 montre qu'une relation linéaire existe entre la pression appliquée lors d'un essai de frittage SPS et la température de fin de densification pour la poudre PEEK utilisée. Un coefficient directeur de 0,96 (R^2 = 0,998) a été déterminé pour cette droite. Une relation linéaire a déjà été montrée pour le PI dans les travaux de thèse de Schwertz[9]. La pente présentait une valeur de 0,91 (R^2 = 0,991) proche de la valeur obtenue dans ces travaux sur le PEEK. La valeur de cette pente semble être directement liée aux propriétés visco-élastiques de la poudre et donc à la capacité de la poudre à se déformer sous contrainte mécanique.

Pour le PEEK, d'après la Figure III.2, le retrait serait inexistant à partir d'une pression de 191 MPa appliquée à température ambiante (20 °C) : le matériau se dilaterait tout au long de l'essai. D'ailleurs, sur la courbe dilatométrique d'un essai réalisé à 250 MPa, non présentée ici, aucune température de fin de densification n'a pu être mesurée. Lors de cet essai, le déplacement mesuré ne corres-

pondait finalement qu'à la dilatation thermique de l'outillage et de l'échantillon. Pour de telles pressions, la partie du retrait correspondant à la densification du matériau et faisant intervenir les phénomènes de frittage est alors masquée.

Comme expliqué dans le Chapitre 1 (section I.C.3), la mise en contact intime des grains de poudre et la suppression de la porosité ne préjugent pas de la qualité de la cohésion du matériau qui est directement associée à la résistance de l'interface entre les particules de poudre. Ce sont les paramètres tels que la distance d'interpénétration des chaînes polymères aux interfaces entre les grains et/ou la co-cristallisation interfaciale qui sont liés à la résistance interparticulaire. Ces essais préliminaires confirment cependant le rôle essentiel de la pression appliquée sur le comportement au frittage du PEEK et soulignent également l'intérêt de prendre en compte le couplage des effets pression-température.

III.A.2 Construction du plan d'expériences

Lors des premiers essais de frittage du PEEK réalisés par Schwertz[9], l'importance de la température et de la pression uniaxiale sur les propriétés mécaniques finales d'un PEEK fritté par SPS a été montrée. De plus, dans le chapitre 1 (section I.C.3.a), il a été démontré que le temps jouait un rôle essentiel sur la diffusion des chaînes entre deux particules de poudre et sur la cohésion du matériau final. Enfin, la partie précédente (III.A.1) a souligné l'intérêt de prendre en compte les différents couplages entre les paramètres, notamment le couple pression-température. C'est pourquoi, un plan d'expériences a été élaboré en considérant l'influence des paramètres de frittage suivants : la température maximale, la pression appliquée, le temps de maintien à la température maximale, ainsi que leurs interactions sur la masse volumique, la microstructure et les propriétés mécaniques en compression du PEEK.

Le Tableau III-1 regroupe les différents paramètres et leurs valeurs associées dans la gamme définie pour réaliser le plan d'expérience (niveaux). La gamme de température explorée va de 140 à 250 °C. Les valeurs de pression et de temps de maintien ont été sélectionnées de manière à avoir une large gamme explorée avec deux extrêmes et une valeur intermédiaire.

Facteurs étudiés	Unité	Gamme de travail	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4
A : Température maximale	°C	140 - 250	140	180	200	250
B : Pression uniaxiale	MPa	40 - 150	40	100	150	-
C : Temps de maintien	min	5 - 60	5	20	60	-

Tableau III-1 : Facteurs et leurs différents niveaux considérés pour le plan d'expériences de frittage du PEEK.

Les facteurs pression (B) et temps de maintien (C) sont étudiés avec trois niveaux et la température maximale de frittage est, quant à elle, étudiée avec quatre niveaux. Toute l'analyse et l'exploitation des données ont été réalisées grâce au logiciel Design-Expert® (version 8, State-Ease®) avec

la méthode de réponse surfacique (RSM) pour une optimisation de procédé. Pour chaque facteur, le modèle utilisé sera précisé dans la section III.B.

Les valeurs de la gamme de température explorée apparaissent très faibles au vu des températures nécessaires pour mettre en forme le PEEK au moyen des techniques conventionnelles (370-400 °C). Schwertz[9] a montré au cours de ses travaux qu'une température aussi basse que 200 °C permettait d'obtenir un PEEK avec des propriétés mécaniques à la rupture plus élevées que celles rapportées dans la littérature. Par conséquent, le choix de la gamme de travail s'est porté entre une température légèrement inférieure à la Tg du PEEK (140 °C) jusqu'à une température de 100 °C inférieure à la Tf (250 °C). La Figure III.3 regroupe, sur la courbe thermomécanique du PEEK, les gammes de travail en température pour la technique de frittage SPS utilisées pour cette étude et pour les techniques conventionnelles.

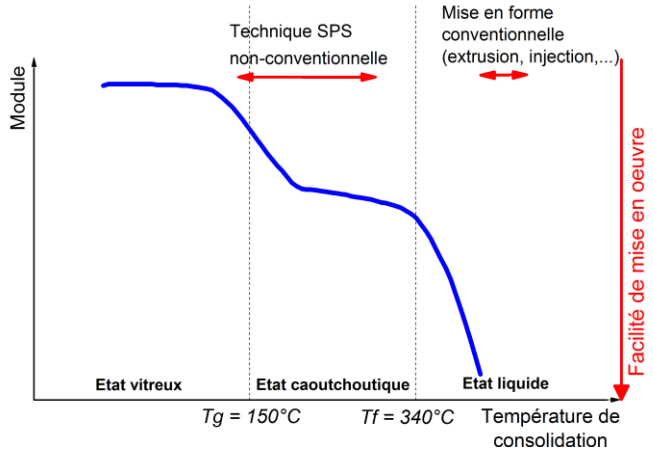

Figure III.3 : Courbe thermomécanique du PEEK avec la gamme de températures explorées au cours de cette étude de frittage par SPS et la gamme de températures classiquement utilisées lors de la mise en forme par les techniques conventionnelles.

Les réponses étudiées pour ce plan d'expériences sont la densité (1) et le comportement mécanique en compression : le module en compression E (2), la contrainte au seuil d'écoulement σ_{se} (3) et la déformation maximale en compression ε_{max} (4). Le plan d'expériences ainsi réalisé est composé de 17 expériences. Tous les paramètres du cycle SPS testés dans le plan d'expérience, ainsi que les résultats associés, sont présentés dans le Tableau III-2. Les essais en compression ont été réalisés comme décrit dans le Chapitre 2 (section II.C.3.a) avec 9 essais de compression pour chaque échantillon fritté. Toutes les éprouvettes ont présenté les mêmes propriétés mécaniques quelle que soit leur position dans l'échantillon, traduisant une grande homogénéité dans le volume. Les valeurs correspondant aux réponses 2, 3 et 4 reportées dans le tableau ci-dessous représentent donc la moyenne des 9 éprouvettes testées en compression. À noter que toutes les valeurs des réponses ont été arrondies au chiffre significatif grâce au calcul de l'écart-type.

Essais	Facteurs			Réponses			
	A : Température [°C]	B : Pression [MPa]	C : Temps de maintien [min]	1 : Densité	2 : E [GPa]	3 : σ_{se} [MPa]	4 : ε_{max} [%]
1	140	40	5	1,24	1,92	78	18
3		100	5	1,29	2,09	88	56
8		100	20	1,29	2,36	97	70
14		100	60	1,29	2,31	92	60
4		150	5	1,29	2,02	83	53
11		150	20	1,30	2,13	86	70
15		150	60	1,30	2,62	85	60
2	180	40	5	1,30	2,50	114	22
12		40	60	1,30	2,50	119	36
9		100	20	1,30	2,49	111	70
5		150	5	1,30	2,13	94	66
10	200	100	20	1,30	2,25	111	41
16		150	60	1,30	2,63	115	70
7	250	40	20	1,31	2,74	134	43
13		40	60	1,31	2,75	133	41
6		150	5	1,31	2,62	122	37
17		150	60	1,31	2,69	130	61

Tableau III-2 : Essais SPS effectués dans le cadre du plan d'expériences du frittage du PEEK.

III.A.3 Calculs relatifs à l'analyse de la variance (ANOVA) et test de Fisher

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil statistique permettant de déterminer l'influence des facteurs et de quantifier leur contribution pour une réponse visée. Le test de Fisher (test F) permet l'identification des effets des interactions entre les facteurs, en calculant les valeurs de F et p.

La méthode de l'ANOVA à plusieurs facteurs peut être appliquée à notre plan d'expériences selon la méthode issue des travaux de Fisher[218]. Si l'on considère une ANOVA à deux facteurs A et B ayant a et b modalités ou niveaux pour une réponse étudiée, pour chaque couple de niveaux (A, B), on a un échantillon $E_{ij} (i \in [1; a] \; et \; j \in [1; b])$.

III.A.3.a Calcul de la moyenne

Soit $\bar{y}$ représentant la valeur moyenne des mesures :

$$\bar{y} = \frac{1}{ab}\sum_{i=1}^{b}\sum_{j=1}^{a} y_{ij}\ ;\ \bar{y}_i = \frac{1}{a}\sum_{j=1}^{a} y_{ij}\ ;\ \bar{y}_j = \frac{1}{b}\sum_{i=1}^{b} y_{ij}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{a}\sum_{i=1}^{a} \bar{y}_i = \frac{1}{b}\sum_{j=1}^{b} \bar{y}_j \qquad (14)$$

Avec y_{ij} la (i,j)-ième interaction entre A et B.

III.A.3.b Calcul de la somme des carrés

$$\sigma^2 = \frac{SS}{df} \qquad (15)$$

où σ^2 est la variance, *SS* est la somme totale du carré des déviations par rapport à la moyenne des mesures de la réponse, *df* le degré de liberté ($n_{expériences} - 1$)

$$SS = \sum_{i=1}^{b}\sum_{j=1}^{a}\left(y_{ij} - \bar{y}\right)^2 = SSA + SSB + SSE \qquad (16)$$

avec SSA la somme du carré des déviations correspondant au facteur A, SSB la somme du carré des déviations correspondant au facteur B et SSE la somme du carré des erreurs. SSA, SSB et SSE sont obtenus grâce aux équations de Fisher[218].

III.A.3.c Test de Fisher

Soit le calcul de la moyenne des sommes du carré des déviations (MS) :

$$MSA = \frac{SSA}{a-1}; MSB = \frac{SSB}{b-1}; MSE = \frac{SSE}{(a-1)(b-1)} \qquad (17)$$

Le facteur de variabilité F est défini comme étant le rapport de la variabilité entre les groupes avec la variabilité à l'intérieur du groupe (variance MSE) qui suit la distribution de Fisher–Snedecor[218] :

$$F(A) = \frac{MSA}{MSE}; F(B) = \frac{MSB}{MSE} \qquad (18)$$

Pour un niveau donné α, le facteur A a un effet significatif sur les résultats si :

$$F(A) > F(\alpha)\left(a-1, (a-1)(b-1)\right) \qquad (19)$$

Cette méthode est appliquée à chaque facteur et la probabilité $P(F > F(\alpha))$ est appelée valeur *p*.

Dans notre cas, le test de Fisher a été réalisé pour un niveau de significativité de 5 %, correspondant donc à un niveau de confiance supérieur à 95 % ($p < 0,05$).

III.A.3.d Coefficient de corrélation

Le coefficient de corrélation R^2 indique comment un modèle, 2FI ou linéaire, modèles qui seront définis dans la partie suivante, permet d'expliquer les données expérimentales. R^2 peut être déterminé par :

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SS} \qquad (20)$$

Landis et Koch[219] ont proposé le tableau suivant (Tableau III-3) pour interpréter le coefficient de corrélation afin de montrer le bon accord ou non du modèle choisi avec les données expérimentales.

corrélation	Coefficient de corrélation
Très bonne	>|0,81|
bonne	|0,61|- |0,8|
moyenne	|0,41|- |0,6|
médiocre	|0,21|- |0,4|
mauvaise	|0,0|- |0,2|

Tableau III-3 : Échelle d'interprétation de Landis et Koch pour la valeur de R^2.

III.B Influences des paramètres SPS sur les propriétés finales du matériau

III.B.1 Influence des paramètres de frittage sur la densité

Toutes les valeurs de densité indiquées dans le Tableau III-2 se situent dans la gamme allant de 1,29 à 1,31, très proches de ou égales à celle théorique indiquée par le fournisseur (d=1,31). Seul le premier essai (n°1) qui a été réalisé dans les conditions les plus critiques : température inférieure à la Tg (140 °C), basse pression (40 MPa) et faible temps de maintien (5 min), présente une valeur de densité sensiblement plus basse de 1,24. Le modèle 2FI, prenant en compte les effets des facteurs A, B, C et de leurs interactions AB, AC, BC a été appliqué sur la densité. Le test de Fisher utilisé sur les résultats expérimentaux pour la densité (Tableau III-4) montre que le seul facteur où la valeur de p est inférieure à 0,05 est la température (facteur A). Par conséquent, ce paramètre semble être prédominant pour l'obtention d'un matériau PEEK dense dans la masse.

Facteur et interactions	F	p	Contribution (%)
A - Température	13,04	0,0041	100
B - Pression	3,51	0,0878	-
C – Temps de maintien	0,67	0,4315	-
AB	3,06	0,1078	-
AC	1,09	0,3179	-
BC	0,85	0,3765	-

Tableau III-4 : Test de Fisher appliqué aux mesures de densité des échantillons PEEK frittés.

Cependant, le modèle 2FI appliqué aux mesures de densité présente un coefficient de corrélation R^2 égal à 0,70. Cette valeur reflète le fait qu'environ 70 % de la variance est expliquée à travers cette régression. La dispersion n'est donc pas totalement expliquée et résolue par ce modèle car d'autres facteurs peuvent contribuer de manière significative à l'évolution de la densité comme le facteur « Pression » dont la valeur p est très proche de la valeur seuil (0,05).

Si l'on considère le graphique de réponse 2D RSM (Figure III.4) représentant les courbes d'isoréponses de l'évolution de la densité en fonction de la température (A) et de la pression appliquée (B) pour un temps de maintien fixé à 5 min, on observe que le paramètre B joue un rôle significatif sur l'évolution de la valeur de densité. En se plaçant à une température constante comprise entre 140 et 250 °C, la densité augmente régulièrement avec l'augmentation de la pression. Ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle la pression contribue de manière significative à l'évolution de la densité. Cependant, un échantillon fritté de PEEK est « totalement » dense (d = 1,31) à partir de 222 °C sous la pression la plus élevée (150 MPa) ou à 248 °C sous la plus basse (40 MPa) comme l'indique la Figure III.4. Cela traduit la prépondérance de la contribution de la température maximale appliquée par rapport à celle de la pression appliquée.

Enfin, il est à noter que la tendance illustrée sur la Figure III.4, est la même que celle rapportée dans les travaux de Omori et al.[121] et Schwertz et al.[9,123] sur, respectivement, un PI thermodurcissable et un PI thermoplastique.

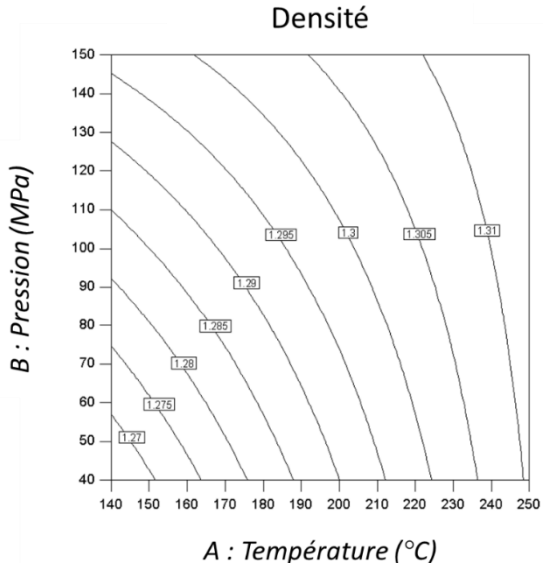

Figure III.4 : Évolution de la densité du PEEK en fonction de la température et de la pression pour un temps de maintien fixé à 5 min.

III.B.2 Influence des paramètres de frittage sur les propriétés mécaniques en compression

Pour tous les échantillons, même ceux consolidés à une température très basse, inférieure à la Tg du PEEK, les hautes valeurs des réponses des propriétés mécaniques en compression E, σ_{se} et ε_{max} (Tableau III-2) montrent une forte cohésion des échantillons frittés. À notre connaissance, c'est la première étude avec les travaux de Schwertz et al.[122], basée sur l'application d'une technique issue de la métallurgie des poudres pour la consolidation d'un polymère qui montre la possibilité de le mettre en forme en-dessous de la Tf et à des températures aussi basses que la Tg.

Le modèle 2FI, tenant compte des effets de A, B, C et des interactions AB, AC, BC a été appliqué pour le module de compression (E) et pour la contrainte au seuil d'écoulement (σ_{se}) comme présenté dans le Tableau III-5. La température (A) se présente comme étant le paramètre qui exerce le plus d'influence sur la valeur du module en compression et sur la contrainte au seuil d'écoulement avec des contributions respectivement égales à 81 % et 94 %. Cependant, le deuxième paramètre significatif est différent suivant le cas : le temps de maintien (C) contribue pour 19 % à la valeur du module alors que pour la contrainte, les 6 % restants sont attribués à la contribution de la pression.

Concernant la déformation à la rupture en compression, le modèle 2FI s'est révélé inadapté pour appliquer l'analyse de la variance car aucune valeur de p n'est apparue inférieure à 0,05. Le modèle linéaire, prenant en compte uniquement les effets de A, B et C a donc été retenu. La pression semble être le seul paramètre contribuant à la valeur de ε_{max} comme le montre le Tableau III-5.

	Module en compression (modèle 2FI)			Contrainte au seuil d'écoulement (modèle 2FI)			Déformation à la rupture (modèle linéaire)		
Facteurs et interactions	F	p	Contribution (%)	F	p	Contribution (%)	F	p	Contribution (%)
A	25,25	0,0004	81	86,75	< 0,001	94	1,00	0,3349	-
B	0,12	0,7308	-	5,18	0,0439	6	12,22	0,0040	100
C	6,01	0,0321	19	2,45	0,1459	-	2,13	0,1681	-
AB	1,54	0,2409	-	0,00	0,9965	-	-	-	-
AC	3,29	0,0972	-	0,21	0,6568	-	-	-	-
BC	2,25	0,1613	-	0,01	0,9070	-	-	-	-

Tableau III-5 : Test de Fisher appliqué aux mesures mécaniques en compression des échantillons PEEK frittés. (A – Température ; B – Pression ; C – Temps de maintien).

L'évolution du module en compression en fonction de la température et du temps de maintien est représentée sur la Figure III.5, pour une pression fixée à 150 MPa. Les augmentations de la température de 140 à 250 °C et du temps de maintien de 5 à 60 min entraînent l'augmentation linéaire du module en compression jusqu'à une valeur maximale de 2,6 GPa. Selon ces courbes, il existe donc une relation d'équivalence temps – température ; une température élevée peut compenser un faible temps de maintien et, inversement, une température basse peut être compensée par un long temps de maintien.

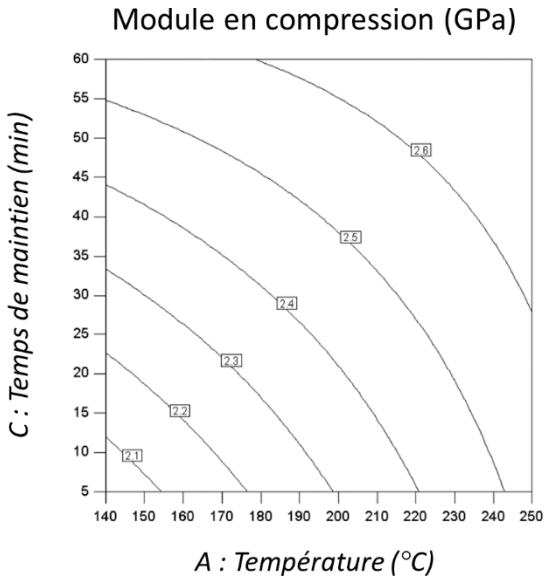

Figure III.5 : Évolution du module en compression du PEEK en fonction de la température et du temps de maintien pour une pression fixée à 150 MPa.

Les évolutions des trois réponses mécaniques étudiées au travers de ce plan d'expériences : E (Figure III.6), σ_{se} (Figure III.7), ε_{max} (Figure III.8), ont été tracées en fonction de la pression appliquée et de la température maximale de frittage.

D'une part, en s'intéressant au module en compression (E), même si la température et le temps de maintien semblent être, selon le modèle 2FI, les facteurs les plus influents, il est intéressant de remarquer qu'une pression élevée est néfaste pour l'obtention de valeurs élevées de module en compression. D'ailleurs, cette tendance est d'autant plus marquée que la pression exercée est élevée comme montré sur la Figure III.6.

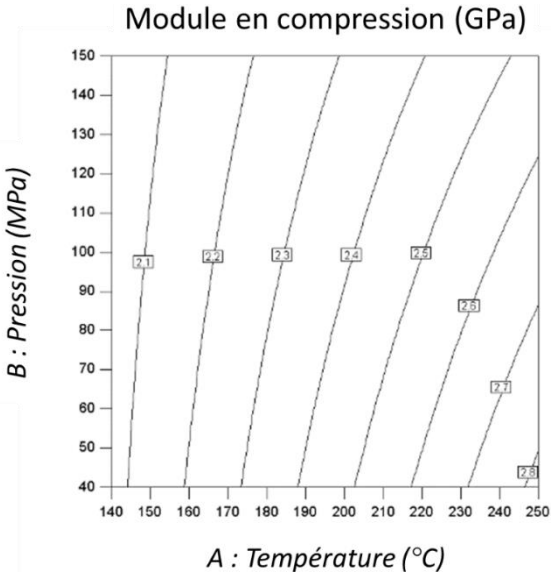

Figure III.6 : Évolution du module en compression du PEEK en fonction de la température et de la pression pour un temps de maintien fixé à 5 min.

Sur la Figure III.7 où l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement est représentée en fonction de la température et de la pression, cette même tendance est constatée. Les courbes d'iso-réponses correspondantes montrent qu'une augmentation de la pression pour une même température est néfaste sur les valeurs de σ_{se}.

De nombreuses études révèlent que la pression joue un rôle important sur la mobilité des chaînes macromoléculaires. En effet, plusieurs auteurs ont mis en évidence via des mesures de Tg qu'une augmentation de la pression bloquait les chaînes macromoléculaires, entrainant une baisse de leur mobilité[220-224]. Dans notre cas, l'hypothèse suivante peut être émise : la pression appliquée lors d'un essai SPS induit les mêmes conséquences que celles rapportées dans la littérature, à savoir, un blocage des chaînes macromoléculaires, une limitation de l'interdiffusion des chaînes polymères et donc une moindre cohésion de l'échantillon. Cette perte de mobilité pourrait expliquer les diminutions de la contrainte au seuil d'écoulement et du module observées lorsque la pression augmente. Ainsi, consolider le PEEK à haute température est nécessaire pour contrebalancer l'effet négatif d'une forte pression, et par conséquent, avoir une mobilité de chaînes équivalente à celle que l'on atteint à plus basse pression. Par ailleurs, dans les travaux de thèse de Schwertz[9] sur un PI thermoplastique, le rôle néfaste joué par la pression a déjà été rapporté, notamment sur les propriétés ultimes en compression.

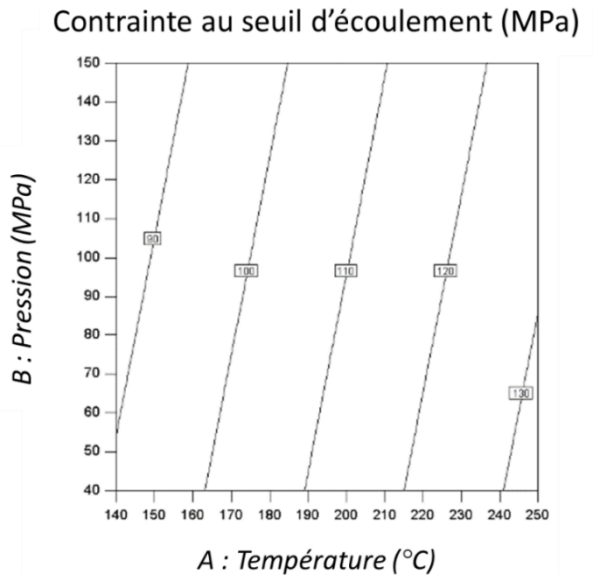

Figure III.7 : Évolution de la contrainte au seuil d'écoulement en compression du PEEK en fonction de la température et de la pression pour un temps de maintien fixé à 5 min.

En revanche, sur la Figure III.8 décrivant l'évolution de la déformation à la rupture (ε_{max}) en fonction de la température et de la pression pour un temps de maintien fixé à 5 min, on s'aperçoit que pour une température donnée et constante dans la gamme explorée allant de 140 à 250 °C, ε_{max} augmente lorsque la pression augmente. La valeur maximale est atteinte avec la pression maximale (150 MPa) et la température la plus basse (140 °C). Contrairement à E et σ_{se}, une haute pression appliquée pendant la mise en forme par frittage améliorerait la ductilité des échantillons consolidés.

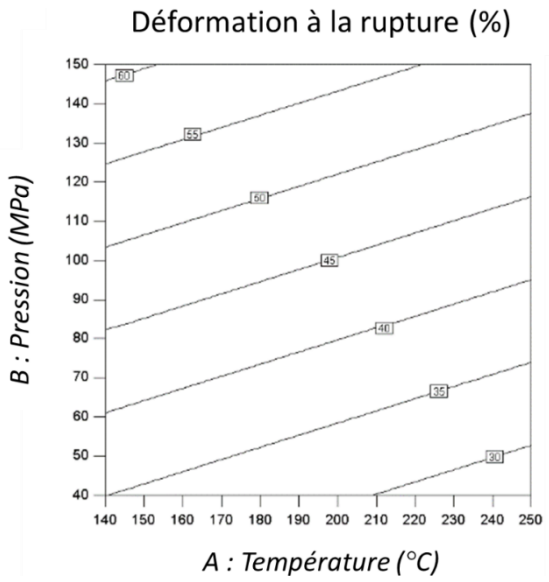

Figure III.8 : Évolution de la déformation à la rupture en compression du PEEK en fonction de la température et de la pression pour un temps de maintien fixé à 5 min.

La pression semble jouer un rôle complexe sur les propriétés mécaniques finales du PEEK fritté. D'un côté, bien que la gamme de pression explorée soit quelque peu éloignée de celle de la présente étude, Reilly et Kamel[83,84] ont signalé l'amélioration de la cohésion des poudres compactées en appliquant une forte pression à froid sur des échantillons PEEK. Avec une compaction de 100 MPa sur une poudre chargée à 10 % en nickel, les échantillons compactés présentaient une densité relative de 75 % et une force de rupture d'environ 4 MPa. En revanche, avec une compaction de 300 MPa sur la même poudre et les autres paramètres maintenus constants, les échantillons compactés présentaient une densité relative de 90 % et une force de rupture d'environ 12 MPa. Les auteurs ont émis l'hypothèse que des déformations plastiques des particules surviennent avec l'application de la pression. L'ancrage mécanique entre les particules de poudre permet le transfert des contraintes entre les particules et donnant lieu à des déformations plastiques. Ce mécanisme conduirait à une augmentation significative de la cohésion des échantillons avec l'augmentation de la pression.

D'un autre côté, les effets négatifs dus à la pression sur la résistance des interfaces polymère-polymère ont, quant à eux, été observés par Wool et ses collaborateurs[161,162]. Ces travaux traitaient de l'évaluation mécanique par traction compacte de l'interface entre deux surfaces d'un même polystyrène qui ont été remises en contact à 115 °C pendant 30 min après une fracture initiale. Les auteurs ont montré que si une pression minimale (0,3 MPa) est nécessaire pour favoriser le contact intime des deux surfaces et la cicatrisation de l'interface, augmenter cette pression ne conduisait pas à une énergie de rupture de l'interface plus élevée. Au contraire, les auteurs ont mis en évidence le fait qu'à des pressions très élevées, la Tg du PS augmentait d'environ 20 °C tous les 100 MPa. Ils ont alors émis l'hypothèse que l'énergie de rupture à l'interface pouvait diminuer si la température et/ou le temps de contact restaient inchangés.

Le coefficient de corrélation R^2 pour E et σ_{se} avec le modèle 2FI est respectivement de 0,83 et 0,92. Environ 83 % de la variance de E est expliquée à travers cette régression. De plus, plus de 90 %

de la variance pour σ_{se} peut être décrite par ce modèle. Ces valeurs élevées indiquent que les résultats expérimentaux sont presque tous expliqués et résolus par le modèle 2FI. Un faible coefficient de corrélation pour l'analyse de ε_{max} est atteint (0,55), ce qui signifie que d'autres facteurs, non considérés dans ce modèle, comme la température d'application de la pression, peuvent contribuer de manière significative à la valeur de la ductilité.

Les propriétés mécaniques les plus élevées en termes de compression ont été obtenues par deux cycles SPS différents avec, d'une part, une température de 250 °C, une pression de 40 MPa, un temps de maintien de 20 min (essai n° 7) et d'autre part, avec une température de 250 °C, une pression de 150 MPa et un temps de maintien de 60 min (essai n°17). Ils présentent respectivement les propriétés mécaniques en compression suivantes : E = 2,75 GPa, σ_{se} = 134 MPa, ε_{max} = 43 % (essai n° 7) et E = 2,70 GPa, σ_{max} = 130 MPa, ε_{max} = 61 % (essai n° 17). L'échantillon PEEK issu de l'essai n°17 possède une ductilité supérieure à celui issu de l'essai n° 7 mais le temps de cycle SPS est plus long. Ces valeurs sont supérieures aux données du fournisseur sur un PEEK produit par moulage par injection[32] et sont comparables aux valeurs issues de la littérature[124]. La Figure III.9, présente les différents comportements mécaniques en compression pour un PEEK moulé par injection et un PEEK fritté par SPS :

- Élaboré par moulage par injection à 400 °C (données extraites du document technique du fournisseur[32]) ;

- Élaboré par frittage SPS (Essai n°7). La courbe de compression représentée sur la Figure III.9 correspond à celle la plus proche de l'allure moyenne des 9 essais réalisés.

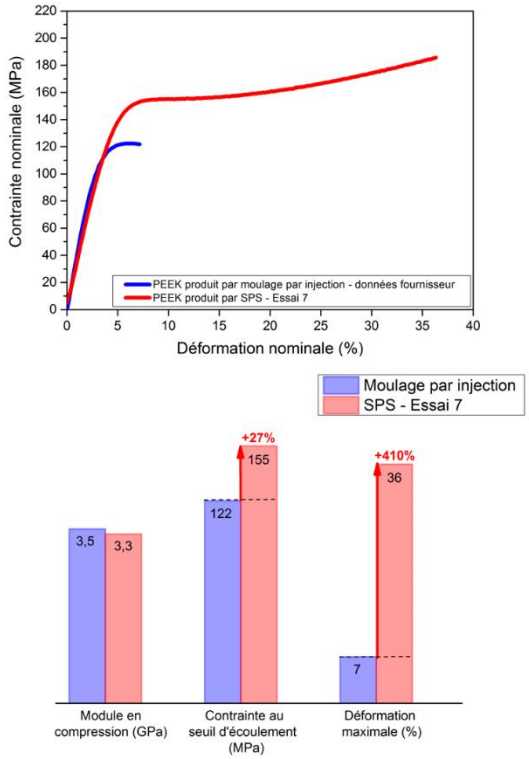

Figure III.9 : Comparaison des propriétés mécaniques en compression de trois échantillons PEEK : un moulé par injection et deux frittés par SPS.

À partir de la Figure III.9, il semble donc que les propriétés en compression des échantillons produits par SPS sont globalement supérieures à celles des échantillons obtenus par un moulage par injection. Seul le module en compression semble très légèrement plus élevé pour le procédé conventionnel.

Des analyses MEB ont été effectuées (Figure III.10) sur des faciès de rupture d'éprouvettes de PEEK après les tests de compression afin de corréler la microstructure des polymères frittés avec leurs propriétés mécaniques.

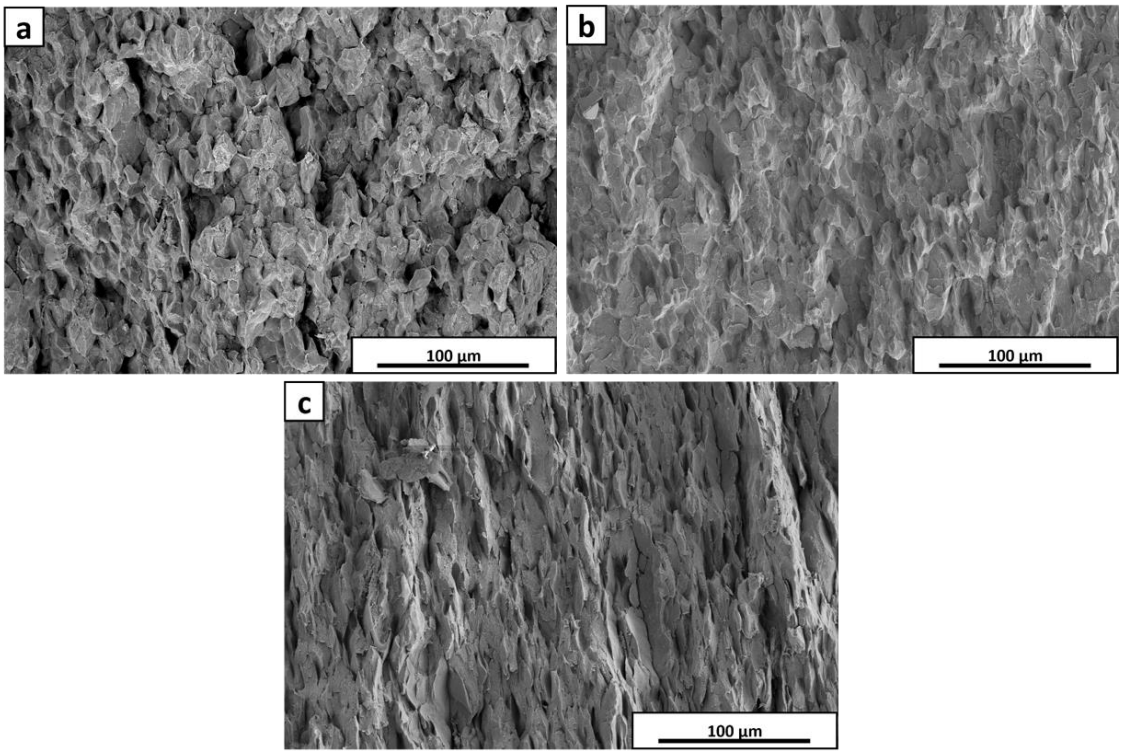

Figure III.10 : Faciès de rupture observées au MEB après les tests de compression pour différents PEEK frittés avec 60 min de temps de maintien, à 180 °C sous 40 MPa (a), à 250 °C sous 40 MPa (b) et sous 150 MPa (c).

La micrographie de l'échantillon fritté à 180 °C sous 40 MPa (Figure III.10a) montre que la structure initiale de la poudre du PEEK est préservée et que les joints entre les particules sont bien marqués. À 250 °C, sous la même pression (Figure III.10b), l'hypothèse selon laquelle la mobilité des chaînes apparait suffisante pour cicatriser les interfaces entre les particules de polymère a été émise précédemment. Ce phénomène entrainerait une augmentation de E et σ_{se}. Sur la Figure III.10b, les particules semble s'arranger de manière plus compacte et une porosité apparait, a priori, plus faible comparée à celle de l'échantillon fritté à 180 °C.

L'effet de la pression sur les micrographies des échantillons PEEK frittés est illustré en comparant deux échantillons frittés à la même température (250 °C) mais avec des pressions différentes : 40 MPa (Figure III.10b) et 150 MPa (Figure III.10c). Les interfaces entre les particules sont distinctes dans les deux cas, mais les joints des particules sont plus marqués pour le PEEK fritté à 150 MPa alors que la microstructure sous 40 MPa semble d'une grande homogénéité, d'aspect « lisse ». Comme cela a

déjà été indiqué pour les résultats mécaniques du plan d'expérience, l'application d'une forte pression de 150 MPa limite l'interdiffusion des chaînes polymères et donc la cohésion de l'échantillon PEEK.

Enfin, les particules de ces échantillons observés au MEB apparaissent déformées, particulièrement pour l'échantillon fritté sous forte pression (Figure III.10c). Ses particules semblent alignées perpendiculairement à l'axe d'application de la pression SPS. Cette déformation de la forme initiale peut résulter à la fois de la force appliquée lors des essais SPS et également des tests de compression.

Conclusion du Chapitre 3

Un plan d'expérience combiné à l'analyse de la variance a permis d'identifier les paramètres de frittage influençant de façon significative sur les propriétés mécaniques finales : la température et le temps de maintien pour le module, la température et la pression pour la limite d'élasticité et la pression pour la déformation à la rupture.

Grâce au procédé d'élaboration par SPS, un matériau PEEK avec des propriétés mécaniques avancées (E = 2,75 GPa, σ_{se} = 134 MPa et ε_{max} = 43 %) a été produit à 250 °C, sous 40 MPa et avec un temps de maintien de 20 min. Par ailleurs, un PEEK élaboré par SPS à 250 °C, sous 150 MPa et avec un temps de maintien de 60 min, a présenté un module en compression et une contrainte au seuil d'écoulement très proches des valeurs maximales mais avec une ductilité légèrement supérieure. Par comparaison, ces propriétés mécaniques sont plus élevées que celles d'un PEEK élaboré par moulage par injection. Alors que les procédés de mise en forme tels que le moulage par pressage à chaud, le moulage par injection et le frittage naturel nécessitent des températures élevées (supérieures à Tf) et quelques heures de traitement dans certains cas, la technique de frittage SPS montre tout son potentiel pour mettre en forme par frittage le PEEK avec des propriétés modulables à basse température et dans des temps très courts.

L'analyse de la variance sur les propriétés mécaniques du PEEK corrélée avec l'observation de sa microstructure a permis de mettre en évidence la double influence jouée par la pression appliquée au cours du frittage. La ductilité augmente lorsque la pression augmente, alors que le module et la contrainte au seuil d'écoulement diminuent. La pression est responsable de mécanismes complexes qui se produisent lors du frittage. Ces mécanismes semblent étroitement liés à la dynamique des chaînes macromoléculaires et vont être étudiés en détail dans le chapitre qui suit.

Chapitre IV. Études des phénomènes liés au frittage du PEEK

Introduction du Chapitre 4

Dans le chapitre précédent, la technique de frittage SPS a montré tout son potentiel pour la mise en forme du PEEK en dessous de sa température de fusion (Tf). La pression appliquée est apparue être un paramètre influençant fortement les propriétés mécaniques du PEEK. D'une part, l'augmentation de la pression a favorisé la ductilité des échantillons frittés : une déformation à la rupture maximale a été atteinte en combinant pression élevée et température basse. En revanche, l'application d'une forte pression s'est révélée défavorable pour l'obtention d'un module et d'une contrainte au seuil d'écoulement élevés et ce, d'autant plus que la température d'élaboration était haute.

Suite aux résultats du Chapitre 3, un certain nombre de questions demeurent sans réponse. Comment expliquer des propriétés mécaniques en compression si élevées malgré un frittage en dessous de la Tf ? Quels sont les mécanismes de frittage mis en jeu lors de la consolidation SPS ? Et enfin, quel rôle joue la pression uniaxiale sur la microstructure et l'organisation cristalline du PEEK ? Ce chapitre a pour ambition d'apporter des éléments de réponses à ces questions.

Dans la première partie de ce chapitre, l'influence de la pression appliquée sur les mécanismes de frittage sera évaluée selon une approche à deux échelles : l'une, au niveau de l'interface entre les particules, et l'autre, au niveau de l'évolution de la mobilité globale des chaînes, déterminée grâce à des essais de dilatométrie sous charge. Sur la base de ces études, des mécanismes de frittage, en accord avec les observations, pourront alors être proposés.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la cristallinité des matériaux PEEK élaborés par SPS. Plus précisément, l'influence des paramètres de frittage sur la cristallinité sera discutée sur la base d'analyses DRX, SAXS et DSC.

Enfin, dans une troisième partie, l'anisotropie structurale induite par l'application de la pression uniaxiale au cours de l'élaboration sera abordée. Cette anisotropie sera caractérisée par des tests de traction quasi-statique et son influence sur les propriétés mécaniques sera évaluée.

IV.A Mécanismes de consolidation du PEEK

Afin de faciliter la compréhension de la partie IV.A, les conditions SPS pour les différents échantillons considérés dans cette partie sont résumées dans le Tableau IV-1. Seuls les essais de frittages correspondant aux mesures de dilatométrie sous charge n'apparaissent pas dans ce tableau et seront détaillées dans la partie IV.A.2.

	Conditions SPS				
Nom des échantillons	**Température** [°C]	**Pression appliquée** [MPa]	**Température d'application de la pression** [°C]	**Temps de maintien à la température de frittage** [min]	**Remarques**
PEEK A	250	17	20	5	-
PEEK B	20	250	20	5	Le cycle correspond à une compaction à froid
PEEK C	250	250	250	5	Faible pression (17 MPa) jusqu'à 250 °C
PEEK D	250	250	20	5	-
PEEK E	20 + 250	250 + 17	20 + 20	5 + 5	Compaction à froid (PEEK B) suivie d'une montée en température sous une faible pression de 17 MPa (PEEK A)
PEEK F	175	100	175	5	Faible pression (17 MPa) jusqu'à 175 °C
PEEK G	215	100	215	5	Faible pression (17 MPa) jusqu'à 215 °C
PEEK H	250	250	20	5	Pression appliquée avec une vitesse 110 MPa·min^{-1}
PEEK I	250	250	20	5	Pression appliquée avec une vitesse 110 MPa·min^{-1} **Poudre issue du cas A**
PEEK J	250	250	20	5	Pression appliquée avec une vitesse 110 MPa·min^{-1} **Poudre issue du cas B**
PEEK K	250	250	20	5	Pression appliquée avec une vitesse 110 MPa·min^{-1} **Poudre issue du cas C**

Tableau IV-1 : Résumé de conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des PEEK étudiés dans la partie IV.A.

Les différents cycles présentés dans le Tableau IV-1 se limitent à une température de 250 °C comme dans le Chapitre 3 et balayent une gamme de pression allant de 17 à 250 MPa. Le temps de maintien a été fixé à 5 min pour tous les essais. De plus, plusieurs températures d'application de la pression ont également été sélectionnées afin d'étudier son influence sur les mécanismes de consolidation du PEEK.

Les trois poudres considérées dans les trois dernières lignes du tableau, correspondent à trois traitements différents qui seront plus largement développés dans la section IV.A.4. Ces différentes poudres ont été frittées selon le même cycle SPS:

- Cas A pour la poudre non traitée ;
- Cas B pour la poudre traitée thermiquement sous vide à 200 °C pendant 12 h ;
- Cas C pour la poudre ayant subi le même traitement thermique que pour le cas B, suivi d'une immersion dans l'éthanol pendant 12 h avant son étuvage.

IV.A.1 Augmentation de la cohésion du matériau sous pression

Il a été montré dans le Chapitre 3, que l'augmentation de la pression uniaxiale favorisait la ductilité du matériau obtenu, traduisant une amélioration de la cohésion du fritté. Afin d'évaluer l'effet de la pression au niveau des zones interparticulaires de la poudre, les propriétés mécaniques de deux échantillons élaborés suivant deux cycles SPS différents ont été comparées :

- Température élevée et très faible pression appliquée : PEEK A fritté à 250 °C sous 17 MPa,
- Très basse température et forte pression : PEEK B fritté à 20 °C et sous 250 MPa.

Les courbes de compression quasi-statique obtenues pour chacun des deux échantillons sont présentées sur la Figure IV.1.

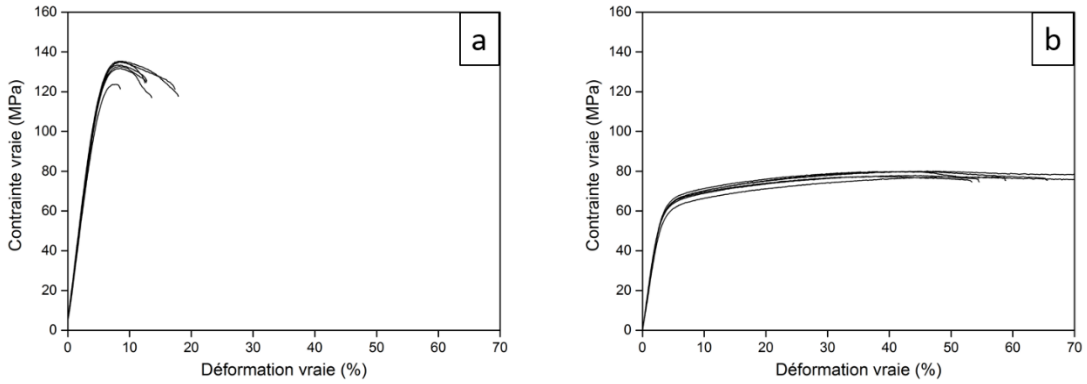

Figure IV.1 : Courbes de compression quasi-statique obtenues sur les échantillons frittés à 250 °C sous 17 MPa (PEEK A – Figure IV.1 a) et à 20 °C sous 250 MPa (PEEK B – Figure IV.1 b).

Les matériaux présentent des comportements mécaniques très différents. Le PEEK A est caractérisé par une contrainte au seuil d'écoulement élevée (132 ± 5 MPa). En contrepartie, le matériau présente un comportement fragile puisque les éprouvettes rompent juste après la zone élastique, dans la zone d'adoucissement plastique, à un taux de déformation environ égal à 15 %. Par ailleurs, une ductilité très élevée (déformation à la rupture supérieure à 70 % pour la moitié des échantillons) et donc une meilleure cohésion entre les particules a été atteinte pour le PEEK B, élaboré sous haute pression et à température ambiante.

Lors de la mise en forme par SPS, il n'est pas nécessaire d'atteindre la Tf pour obtenir un échantillon dense. Pour le PEEK A, la température maximale reste d'ailleurs très inférieure à la Tf, de

quasiment 100 °C. Sa très faible déformation à la rupture traduit donc une faible cohésion du matériau. Pour l'échantillon PEEK B, la cohésion supérieure au PEEK A, caractérisée par une très grande ductilité en compression, semble alors étonnamment élevée.

Dans la littérature[167-169], les travaux traitant de la cicatrisation de deux surfaces PEEK indiquent que pour l'obtention de propriétés similaires à celles d'un échantillon massif, en sollicitant l'interface en traction, un passage à l'état fondu est nécessaire. Pourtant, dans les échantillons PEEK de ces études, plus de 60 % du matériau se trouve dans l'état amorphe et acquièrent, théoriquement, de la mobilité dès le dépassement de la Tg. Au regard des résultats de la littérature, cette mobilité semble alors insuffisante même pour une température comprise entre la Tg et la Tf. Le dépassement de la Tf semble être une condition obligatoire pour permettre une cicatrisation complète entre deux surfaces PEEK.

En considérant que la cicatrisation à l'interface de deux surfaces fait intervenir les mêmes mécanismes que lors du frittage entre deux particules (cf. section I.C.3 du Chapitre 1), et suite aux résultats observés sur les PEEK A et B, l'hypothèse suivante peut être proposée. Le réarrangement des particules pendant l'application de la pression entraîne des phénomènes de friction à la périphérie (ou surface) des particules. Cette friction induirait un chauffage ponctuel très important qui dépasserait localement la Tf du polymère, et qui conduirait à une plus grande mobilité des chaînes en surface des particules comparée à celle des chaînes à l'intérieur. La diffusion des chaînes macromoléculaires aux interfaces entre les particules, comme expliqué dans la partie I.C.3.c, serait alors possible et conduirait à une meilleure cohésion de l'échantillon fritté. Ainsi, une amélioration de la ductilité a été observée lorsqu'une pression élevée est appliquée (PEEK B) et ce même si l'échantillon a été élaboré à plus basse température. Au centre des particules, le phénomène est fortement atténué et l'élévation de la température due à la friction est négligeable. L'application d'une forte pression conduirait donc à une réduction de la mobilité globale des chaînes se traduisant par une diminution de la contrainte maximale ainsi que du module en compression comme mis en évidence dans le Chapitre 3. Ce dernier point sera discuté en détail dans la section IV.A.2.

Si l'élévation de la valeur de la pression est un facteur important à considérer, la température d'application de celle-ci joue également un rôle prédominant sur la cohésion du matériau. Pour mettre son influence en évidence, le comportement en compression des échantillons PEEK C et PEEK D a été rapporté sur la Figure IV.2. Les conditions d'élaboration de ces deux échantillons ne diffèrent que par la température d'application de la pression : le PEEK D est obtenu avec une pression appliquée à température ambiante alors que pour le PEEK C, la pression n'est appliquée qu'après avoir atteint la température maximale de 250 °C.

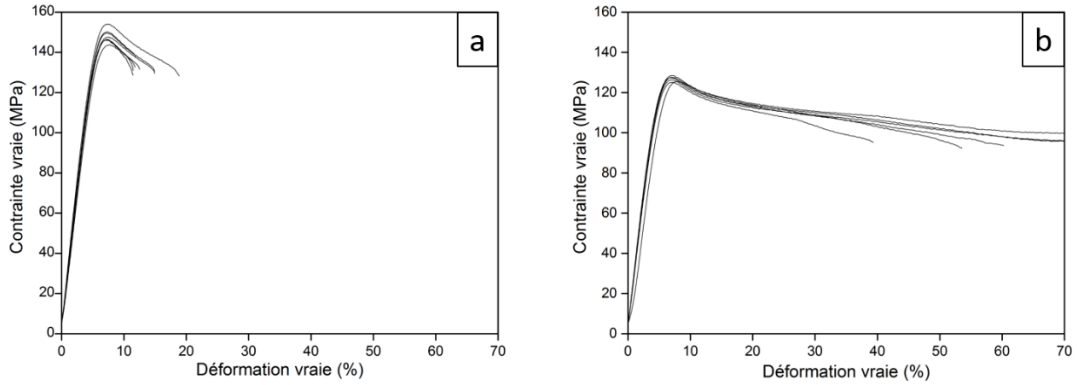

Figure IV.2 : Courbes de compression contrainte-déformation pour des échantillons frittés à 250 °C, avec un temps de maintien de 5 min, sous 250 MPa appliqués à 250 °C (PEEK C – Figure IV.2 a) ou à 20 °C (PEEK D - Figure IV.2 b).

Les comportements mécaniques associés à ces deux échantillons sont très différents malgré des valeurs de pression appliquée identique. Lorsque la pression est appliquée à température élevée, ici 250 °C, le PEEK C présente une contrainte au seuil d'écoulement de 148 ± 3 MPa avec un comportement fragile. En effet, toutes les éprouvettes ont rompu pour une déformation comprise entre 10 % et 20 %, à la sortie de la zone élastique dans la zone d'adoucissement plastique. En revanche, le PEEK D, pour lequel la pression a été appliquée à la température ambiante, affiche une contrainte au seuil d'écoulement plus faible (127 ± 1 MPa) mais possède un comportement plus ductile ; la moitié des éprouvettes de compression présente une déformation maximale supérieure à 70 %.

Ces différences de comportement mécanique peuvent s'expliquer par le fait que la pression a été appliquée alors que le polymère se trouvait dans des états rhéologiques différents. D'un côté, l'application a été réalisée à une température supérieure à la Tg (PEEK C). Le polymère est alors dans un état plutôt « mou » ou caoutchoutique, les particules pouvant se déformer facilement sous la pression uniaxiale du SPS. Ainsi, les effets de friction et donc les échauffements locaux seraient de faible ampleur et par conséquent, la cohésion entre les particules non optimale. D'un autre côté, pour le PEEK D, lors de l'application de la pression, les particules étaient encore à l'état vitreux ou « rigide » ($T < Tg$). Les phénomènes de friction et les échauffements locaux interviendraient et donneraient lieu, in fine, à une cohésion accrue.

Afin de confirmer ces hypothèses, des micrographies MEB de faciès de rupture des échantillons PEEK C et D ont été réalisées après fracture à température ambiante juste à la suite de leur élaboration (Figure IV.3).

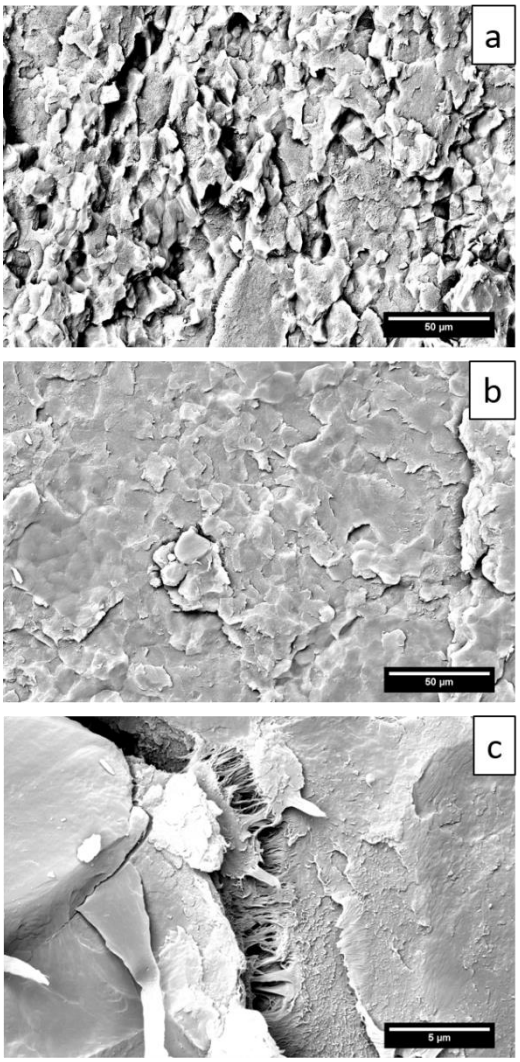

Figure IV.3 : Micrographies MEB de faciès de rupture de PEEK frittés à 250 °C, avec un temps de maintien de 5 min, sous 250 MPa appliqués à 250 °C (PEEK C - Figure IV.3 a) ou à 20 °C (PEEK D - Figure IV.3 b et c).

La micrographie MEB du PEEK C (Figure IV.3a) montre que la structure initiale de la poudre native est encore visible et que les joints des particules sont particulièrement bien identifiables. La cicatrisation ou soudure entre les particules semble être incomplète. En revanche, sur la micrographie du PEEK D (Figure IV.3b), les contours des particules sont nettement moins marqués. Cette observation MEB confirme l'hypothèse selon laquelle la mobilité des chaînes a été suffisante pour permettre leur diffusion à travers les interfaces conduisant à une augmentation de la cohésion par rapport au PEEK C. Toujours sur le même échantillon PEEK D, la Figure IV.3c illustre une zone de forte déformation locale avec la présence de fibrilles. Celles-ci sont localisées à l'interface entre deux particules initiales différentes provenant du transfert de contrainte d'une particule à l'autre. Bien que la cohésion de cet échantillon soit supérieure à celle du PEEK C, la présence des fibrilles aux interfaces montre que la cicatrisation reste incomplète entre particules voisines. Ainsi, les phénomènes d'enchevêtrement des chaînes aux interfaces semblent rester plus faibles que dans la masse et requièrent des durées de contact entre les particules plus longues et des températures de frittage plus élevées.

En se basant sur les observations précédentes et en poussant le raisonnement, il a été envisagé une condition d'élaboration combinant une compaction à froid sous forte pression suivie d'un traitement thermique de frittage sous basse pression jusqu'à la température maximale. Ainsi, l'échantillon posséderait à la fois une contrainte au seuil d'écoulement élevée et un comportement ductile. Un tel échantillon a été fritté puis testé mécaniquement (PEEK E). Les courbes de contrainte-déformation en compression sont présentées sur la Figure IV.4.

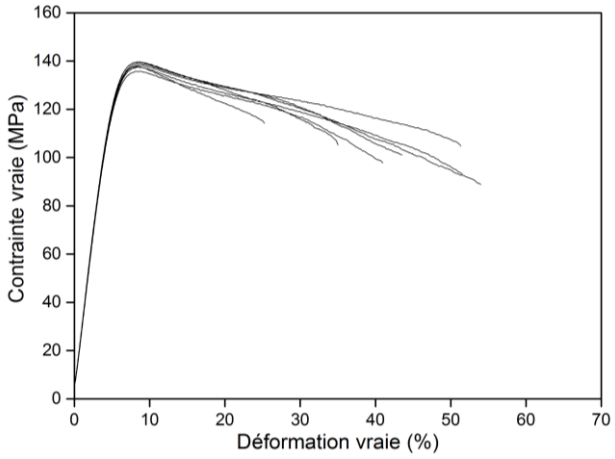

Figure IV.4 : Courbes de contrainte – déformation en compression des 8 éprouvettes prélevées dans le PEEK E, fritté avec une compaction à froid sous 250 MPa suivie d'un traitement thermique de frittage à 250 °C sous 17 MPa avec un temps de maintien de 5 min.

Le matériau obtenu présente une contrainte au seuil d'écoulement de 138 ± 1 MPa et un allongement à la rupture de 43 ± 10 %. Ces propriétés sont en bon accord avec les prévisions et viennent conforter les hypothèses émises précédemment. Il est ainsi possible de trouver des conditions d'élaboration permettant de combiner une résistance mécanique et une ductilité élevées.

IV.A.2 Perte de mobilité des chaînes sous pression

Dans la section précédente IV.A.1, il a été établi que l'application d'une forte pression à basse température permettait une augmentation de la cohésion du PEEK et que ce phénomène était lié à une élévation de la température localisée aux interfaces particule-particule. Pour autant, il a été montré que, si l'application de la pression se faisait à haute température, aucun bénéfice n'était observable sur la ductilité. Par ailleurs, dans le Chapitre 3, l'analyse du plan d'expérience a révélé que la contrainte au seuil d'écoulement était affectée par l'application d'une forte pression. Cette constatation est d'ailleurs en accord avec celles de la section précédente et s'expliquerait par une mobilité plus faible des chaînes au cœur des particules, la pression figeant le système.

Ce phénomène a largement été rapporté dans la littérature. En effet, de nombreux auteurs ont étudié l'effet de la pression sur la mobilité des chaînes polymères[220-225]. Une augmentation de la pression tend à bloquer les chaînes d'un polymère et donc à augmenter sa Tg. Une relation empirique

entre la Tg d'un polymère et la pression appliquée a d'ailleurs été proposée par Andersson et Andersson[224] :

$$T_g(P) = Tg_0(1 + \frac{k_2}{k_3}P)^{\frac{1}{k_2}} \qquad (21)$$

Où Tg_0 représente la Tg du polymère lorsqu'aucune pression externe n'est appliquée, k_2 et k_3 sont des paramètres d'ajustement.

Pour les faibles pressions, l'évolution de la Tg en fonction de la pression appliquée peut être considérée comme linéaire avec un coefficient directeur donnée par :

$$Pente_{(Pmin)} = \lim_{P\to 0}\left(\frac{dT_g}{dP}\right) = \frac{Tg_0}{k_3} \qquad (22)$$

Pour observer l'élévation de la température Tg sous l'action de la pression uniaxiale appliquée lors d'un frittage SPS du PEEK, des essais de dilatométrie sous différentes pressions ont été menés.

Afin que le signal du déplacement des pistons associé au changement de pente de la dilatation thermique avec le passage de la Tg, ne soit pas masqué par celui correspondant aux phénomènes de frittage et de la coalescence du polymère, ces essais ont été réalisés sur des échantillons préalablement frittés. Un cycle de frittage optimisé a donc été réalisé (Chapitre 3) : mise en forme à 250 °C sous 150 MPa et avec un temps de maintien de 1 h. Ce premier cycle permet d'enlever la contribution des phénomènes de friction qui pourraient avoir lieu à la périphérie des particules. Après refroidissement complet, les échantillons ont subi un deuxième cycle de chauffe jusqu'à 260 °C à 10 °C·min^{-1} sous différentes pressions (17, 30, 60, 100, 150, 200 et 250 MPa). La procédure suivie pour ces essais est schématisée sur la Figure IV.5. La variation de volume mesurée lors de cette deuxième montée en température est donc directement liée à la variation de mobilité des chaînes traduite par le passage de la Tg puisque les phénomènes de frictions aux interfaces sont supprimés lors de la première montée.

Figure IV.5 : Procédure appliquée pour les mesures de dilatométrie sous charge.

La Figure IV.6 présente un exemple de courbe, enregistrée lors d'un essai de dilatation sous charge, représentant le déplacement du piston en fonction de la température sous une pression de 60 MPa lors de la deuxième montée en température. Deux tangentes peuvent être tracées (en rouge) représentant les deux pentes qui correspondent aux dilatations thermiques linéaires avant et après la Tg. Le point d'inflexion de la courbe a donc été considéré comme étant la Tg apparente pour la pression considérée. Cette méthodologie a été appliquée pour chaque valeur de pression considérée.

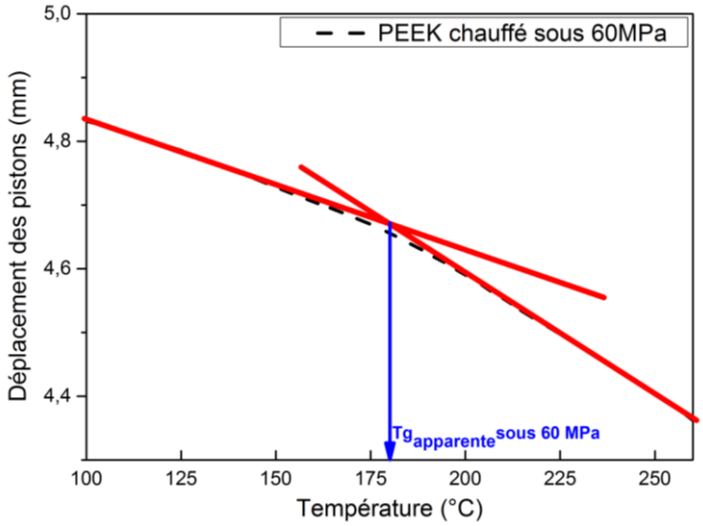

Figure IV.6 : Courbe de déplacement des pistons enregistrée lors d'un essai dilatométrique SPS sous une pression uniaxiale de 60 MPa.

Pour la gamme de pression considérée, les valeurs de Tg apparentes en fonction de la pression appliquée sont regroupées sur la Figure IV.7. Parallèlement, la relation empirique d'Andersson (Équation 21) a été appliquée aux résultats expérimentaux et la courbe correspondante a été représentée sur la Figure IV.7.

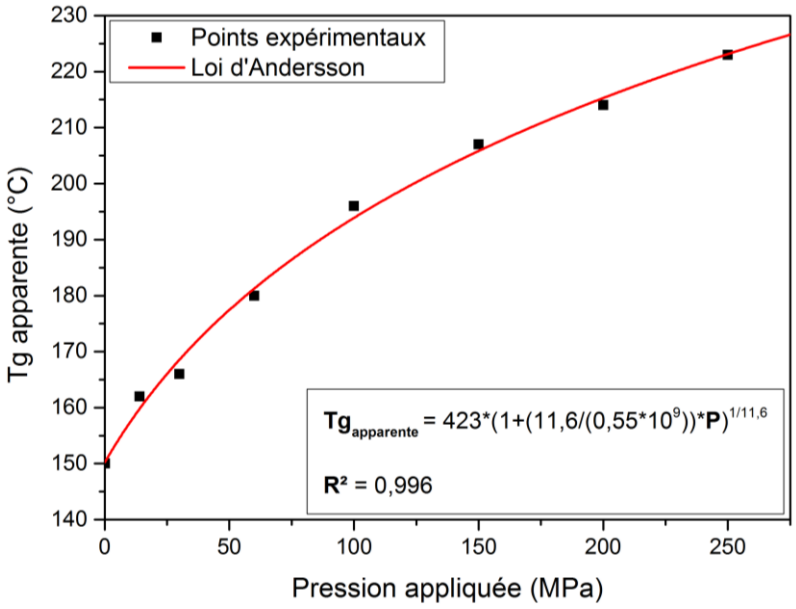

Figure IV.7 : Évolution de la Tg apparente en fonction de la pression uniaxiale appliquée pendant les essais de dilatométrie par SPS du PEEK.

La Tg apparente croit lorsque la pression appliquée augmente avec une très bonne corrélation avec la loi d'Andersson (R^2=0,996). En considérant l'équation 21, Tg_0 est égale à 423 K (150 °C) ce qui est proche de la valeur obtenue par DSC sur la poudre initiale (cf. Chapitre 2), k2 et k3 sont respectivement égaux à 11,6 (sans unité) et 0,55 GPa. La pression appliquée lors des essais de frittage SPS

entraîne une perte énorme de la mobilité des chaînes. En effet, pour la pression maximale considérée de 250 MPa, une augmentation de la Tg apparente de l'ordre de 70 °C est enregistrée. La perte de mobilité des chaînes conduit à une forte limitation des mouvements d'interdiffusion pouvant expliquer la diminution de la contrainte au seuil d'écoulement rapportée dans le chapitre précédent. Pour rappel, nous avons vu dans le Chapitre 3 qu'un échantillon PEEK fritté à 180 °C avec un temps de maintien fixé à 5 min et sous 150 MPa possède une contrainte au seuil d'écoulement de 20 MPa inférieure à celle de l'échantillon fritté sous seulement 40 MPa.

Pour évaluer l'influence du passage de la Tg apparente pendant les cycles de frittage sur les propriétés mécaniques du PEEK, deux échantillons (PEEK F et G) ont été frittés selon deux cycles bien distincts rapportés dans le Tableau IV-1. Grâce à la loi d'Andersson représentée sur la Figure IV.7, une Tg apparente de l'ordre de 195 °C est déterminée pour une pression appliquée de 100 MPa. Il convient donc de définir deux cycles de frittage pour lesquels la température au cours de la mise en forme, i) est maintenu en-deçà de la Tg apparente, et ii) dépasse la valeur de la Tg apparente calculée. Le premier cas est représenté par le PEEK F ayant subi un traitement thermique à pression minimale jusqu'à 175 °C (Tg - 20 °C) puis une pression de 100 MPa à la température maximale. Le PEEK G, correspondant au deuxième cas, a été chauffé jusqu'à 215 °C (Tg + 20 °C) avant que la pression ne soit appliquée. Dans les deux cas, la pression a été appliquée à la température maximale de frittage afin d'éviter au maximum les phénomènes de friction. Par conséquent, même dans le cas de l'échantillon PEEK F, la Tg (162 °C à 17 MPa) est dépassée très brièvement (< 2 min) et de seulement quelques degrés.

Ces deux cycles de frittage sont représentés Figure IV.8 et les courbes de contrainte-déformation associées à ces deux échantillons sont regroupées Figure IV.9.

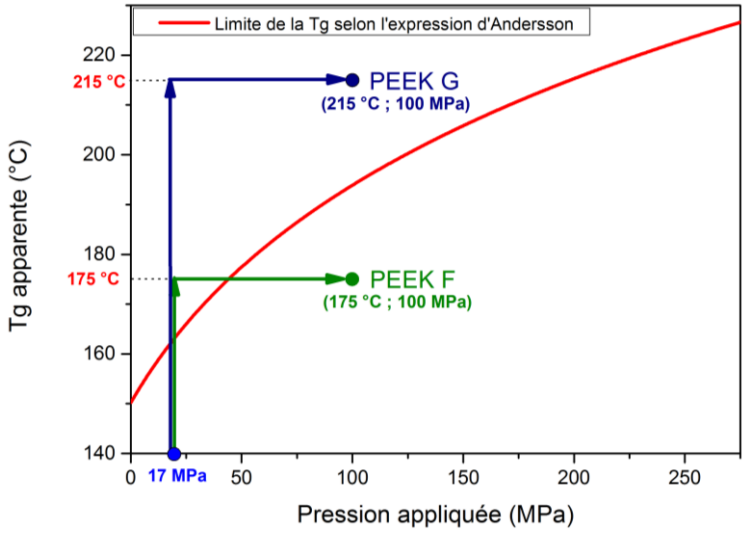

Figure IV.8 : Représentation schématique des cycles SPS pour les frittages à 175 °C (PEEK F) et à 215 °C (PEEK G)

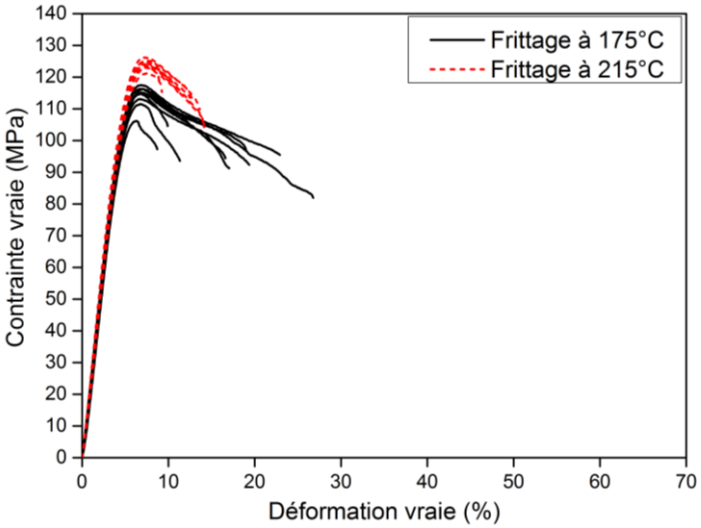

Figure IV.9 : Courbes de contrainte-déformation en compression des PEEK ayant subi un cycle de frittage sous 100 MPa à 175 °C (PEEK F) et 215 °C (PEEK G).

La première remarque qui peut être faite concerne l'augmentation d'environ 10 % de la contrainte au seuil d'écoulement pour le PEEK G par rapport au PEEK F. Un effet significatif est ainsi obtenu sur les propriétés mécaniques du PEEK lorsque la température de frittage est supérieure à la Tg. Cette observation corrobore le fait que le passage de la Tg apparente est essentiel pour la mobilité des chaînes, un effet étant constaté malgré des temps très courts.

D'autre part, des valeurs très basses de déformation maximale de l'ordre de 16 ± 5 % pour le PEEK F et de 12 ± 2 % pour le PEEK G sont observées. Ces résultats sont en accord avec ceux de la section précédente (IV.A.1), selon lesquels la pression appliquée à la température maximale de frittage ne permet pas d'obtenir une cohésion maximale entre les particules et donc une consolidation maximale du polymère. Pour rappel, ce manque de cohésion est lié au caractère « caoutchoutique » des particules de poudre à cette température qui ne conduit pas à un phénomène important de friction et un échauffement local significatif.

IV.A.3 Discussion sur les mécanismes de frittage

Sur la base des résultats obtenus dans les sections précédentes (IV.A.1 et IV.A.2), un double mécanisme a été établi.

Tout d'abord, l'hypothèse d'un mécanisme interparticulaire a été proposée. Lorsqu'une pression élevée est appliquée, les échauffements locaux dus à la friction augmentent la mobilité des chaînes en périphérie des particules. Ces chaînes vont pouvoir diffuser à travers les interfaces particule-particule en suivant le modèle de reptation (cf. section I.C.3.c), créant des ponts et conduisant à une augmentation de la cohésion du matériau final. Lors d'une sollicitation mécanique, la contrainte est transférée des interfaces interparticulaires au cœur de celles-ci et de hautes valeurs de déformations maximales sont atteintes. Ce mécanisme est d'autant plus important que la température, lors

de l'application de la pression, est faible, puisque l'état vitreux des particules favorise les phénomènes de friction.

Parallèlement, un deuxième effet de la pression à l'échelle globale des particules se superpose. Dans ce cas, la pression appliquée a pour effet de bloquer les chaînes, conduisant à une augmentation de la Tg et réduisant donc la mobilité des macromolécules. Cet effet est accentué au centre des particules où les échauffements locaux dus à l'effet de la friction sont vraisemblablement fortement atténués.

Comme cela vient d'être expliqué, l'effet de la friction est certainement un phénomène très local affectant seulement l'extrême périphérie des particules. Par conséquent, la fusion des cristallites et la recristallisation dans la masse ne doivent pas avoir lieu. Pour confirmer cette hypothèse, un essai complémentaire (PEEK H) a été réalisé. Le cycle comprend l'application très rapide (110 MPa.min^{-1}) d'une forte pression de 250 MPa à 20 °C afin de stimuler au maximum l'effet de friction, suivie d'une montée en température jusqu'à 250 °C. Le degré de cristallinité pour cet échantillon a été déterminé en utilisant l'enthalpie de fusion à partir de la courbe DSC. Ce taux est égal à 44,5 %, ce qui est très proche de la poudre native (46 %). Cette préservation de la cristallinité initiale confirme qu'aucune fusion dans la masse des échantillons ne se produit pendant les cycles SPS. Ainsi, le passage au-dessus de la Tf grâce à la friction est un phénomène très local et ne concerne que la périphérie des particules.

IV.A.4 Conformation des bouts de chaînes

IV.A.4.a Hypothèse

Lors de la compaction à froid, l'élévation de la température due à l'effet de la friction doit être un phénomène de courte durée puisque la chaleur se dissipe rapidement par conduction thermique. Une diffusion rapide des chaînes entre les particules dans ces conditions n'est possible que si la conformation des chaînes le permet. Les résultats précédents tendent à indiquer que la poudre initiale présente un grand nombre de bouts de chaîne disponibles en périphérie permettant une interdiffusion rapide des chaînes entre les particules.

Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle la conformation des chaînes joue un rôle très important, l'idée a été de la modifier via différents traitements de poudre et de regarder leur influence sur les propriétés mécaniques. Notons que les chaînes de polymères PEEK se terminent par un groupement hydroxyaryle, résultant de l'utilisation d'hydroquinones lors de la synthèse, qui rendent les bouts de chaînes du PEEK très polaires (groupements fonctionnels -OH)[226]. Par conséquent, trois états de la poudre ont été envisagés et préparés comme il est décrit dans le Tableau IV-1 et schématisé sur la Figure IV.10.

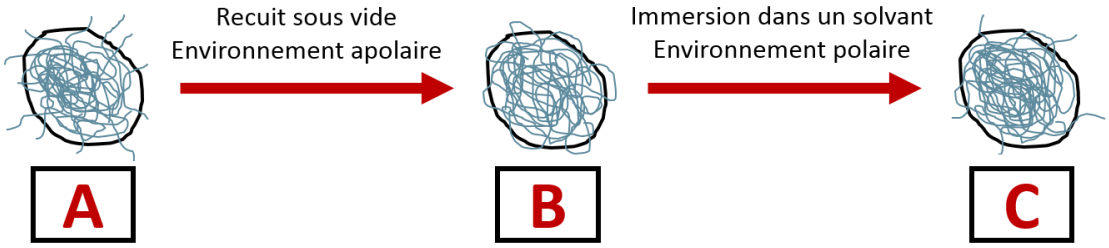

Figure IV.10 : Schémas des différentes configurations des bouts de chaînes pour les particules de poudre de PEEK avant frittage.

Le cas A, représente une particule de poudre initiale sans traitement pour laquelle l'hypothèse d'un grand nombre de chaînes disponibles à la périphérie a été émise. Pour le cas B, le recuit dans un environnement apolaire, à 200 °C sous vide pendant 12 h, a pour effet de forcer les bouts de chaînes à se replier vers l'intérieur de la particule ; cette configuration est donc défavorable pour la diffusion des chaînes entre les particules lors de la mise en forme. Enfin, dans le cas C, une immersion supplémentaire dans un solvant polaire, composé d'éthanol, pendant 12 h est effectuée dans le but de restituer partiellement ou totalement la conformation de départ. Lavielle et Schultz[227,228] ont déjà rapporté ce phénomène lorsqu'ils ont immergé, dans un solvant polaire (eau), des films de PE, sur lesquels des groupements carboxyles avaient été greffés via un acide acrylique. Les groupements fonctionnels polaires, initialement repliés vers l'intérieur du film, se sont peu à peu réorientés vers l'extérieur au cours de l'immersion dans le solvant polaire.

IV.A.4.b Comportement mécanique des différentes poudres frittées

Comme il a été rapporté dans le Tableau IV-1, les poudres issues des cas A, B et C ont été frittées dans les mêmes conditions. Le cycle comprend une température de frittage à 250 °C sous une pression de 250 MPa. La pression a été appliquée très rapidement à 20 °C (110 MPa·min^{-1}) afin de maximiser les phénomènes de friction pour les échantillons obtenus respectivement à partir des poudres issues des cas A, B et C. Ainsi, les échantillons PEEK I, J et K ont été testés et comparés en compression quasi-statique. Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV-2.

PEEK fritté avec la poudre initiale issue du cas :	Propriétés mécaniques		
	Module en compression E (GPa)	Contrainte au seuil d'écoulement σ_{max} (MPa)	Déformation maximale ε_{max} (%)
A (PEEK I)	2,4 ± 0.1	124 ± 5	71 ± 30
B (PEEK J)	N'a pas pu être déterminé → Trop fragile		
C (PEEK K)	2,3 ± 0.5	90 ± 24	10 ± 5

Tableau IV-2 : Propriétés mécaniques d'échantillons de PEEK frittés selon plusieurs configurations de la poudre initiale.

Les propriétés mécaniques obtenues sur les éprouvettes de compression issues du PEEK I se sont révélées comparables à celles rapportées précédemment avec notamment une ductilité élevée comme pour l'échantillon PEEK D et comme la majorité des échantillons du Chapitre 3 frittés sous

forte pression. Les éprouvettes du PEEK J n'ont pas pu être usinées en raison de leur grande fragilité traduisant une très faible cohésion du matériau. Enfin, certaines éprouvettes issues du PEEK K ont pu être usinées et caractérisées en compression. Les propriétés mécaniques sont apparues beaucoup plus faibles que celles mesurées pour le PEEK I avec notamment une déformation à la rupture médiocre.

Au travers des caractérisations mécaniques des échantillons de PEEK pour lesquels un traitement sur la poudre initiale a été réalisé, les hypothèses émises sur la conformation des bouts de chaînes en périphérie des particules semblent se confirmer. La conformation des bouts de chaînes semble défavorable pour l'interdiffusion avec les chaînes des autres particules pour le PEEK J. Pour le PEEK K, une partie seulement des bouts de chaîne a pu récupérer sa conformation initiale comme en témoigne les propriétés mécaniques inférieures au PEEK I de référence. Cette récupération seulement partielle est probablement à attribuer au solvant utilisé et au temps d'immersion non optimisé.

IV.A.4.c Rhéologie des poudres

Les différences en termes de comportement mécanique observés entre les échantillons issus des trois différents traitements de poudre indiquent une diversité de conformations des bouts de chaînes à la surface des particules. C'est pourquoi, une étude a été menée afin de déterminer les paramètres rhéologiques des différentes poudres. Le but de ces essais est de mettre en évidence des différences de comportements rhéologiques entre les poudres. Des éléments essentiels quant à la conformation des chaînes à la surface des particules pourraient être extraits en comparant les différents traitements.

Deux types d'essais ont été réalisés : les essais dits de stabilité et les essais de comportement à la compaction comprenant les tests de consolidation et de compressibilité comme introduit dans la section II.C.2. Deux poudres ont été comparées : la poudre issue du cas A (sans traitement) et celle issue du cas B (recuit sous vide à 200 °C pendant 12 h). Ces deux cas ont été sélectionnés pour les tests rhéologiques puisque leurs comportements mécaniques sont les plus éloignés.

IV.A.4.c.i *Tests de stabilité*

Les tests de stabilité permettent de déterminer trois paramètres rhéologiques :

- L'indice de stabilité ou « Stability Index » (SI) qui donne une indication sur la stabilité de la poudre étudiée et permet de s'assurer que les particules ne s'agglomèrent ou ne se ségrégent après le passage de l'arbre d'agitation,
- L'énergie d'écoulement ou « Basic Flowability Energy » (BFE) est l'énergie nécessaire pour déplacer la poudre dans la phase de descente de l'arbre d'agitation,
- L'énergie spécifique ou « Specific Energy » (SE) est l'énergie nécessaire pour déplacer la poudre dans la phase de montée de l'arbre d'agitation.

L'ensemble des valeurs de ces paramètres pour les deux poudres est regroupé dans le Tableau IV-3.

Paramètres	Cas A	Cas B
SI – Stability Index	1,05 ± 0,06	1,11 ± 0,06
BFE - Basic Flowability Energy	66 ± 1 [mJ]	76 ± 1 [mJ]
SE – Specific Energy	6,7 ± 0,2 [mJ/g]	6,4 ± 0,1 [mJ/g]

Tableau IV-3 : Paramètres rhéologiques des tests de stabilité des poudres issues des cas A et B.

Les indices de stabilité (SI), tous deux proches de 1, montrent que les poudres étudiées sont stables, c'est-à-dire, sans phénomènes d'agglomération, de ségrégation ou d'attrition tout au long du test. L'énergie BFE est environ 15 % plus élevée dans le cas B signifiant que l'écoulement des particules est plus difficile pour cette poudre. La compaction de la poudre joue un rôle important puisqu'elle est déterminée lors de la descente de l'arbre d'agitation qui comprime les particules. Les phénomènes de friction sont favorisés lorsque les particules sont très proches les unes des autres, c'est-à-dire, lorsque le réarrangement sous application de la pression est important. L'énergie d'écoulement (BFE) sera alors élevée comme pour le cas B.

L'énergie spécifique donne une réelle idée de la cohésion entre des particules non soumises à des contraintes mécaniques. Contrairement à la mesure du BFE où la compression peut contribuer de manière significative à l'énergie de l'écoulement mesurée, la valeur de SE est déterminée lors de la phase de remontée de l'arbre d'agitation ; il n'y a alors plus de contribution de la compression. La poudre issue du cas A (sans traitement) possède une valeur supérieure de SE : 6,7 $mJ \cdot g^{-1}$ et seulement 6,4 $mJ \cdot g^{-1}$ pour le cas B. En général, la valeur de SE dépend fortement de la morphologie des particules mais des analyses MEB des deux types de poudres n'ont révélé aucune distinction de formes ou de distribution de tailles des particules. La différence des valeurs de SE pourrait donc provenir d'un nombre différent de bouts de chaînes disponibles à la surface des particules. Pour le cas A, les bouts de chaînes polaires (groupements OH) peuvent interagir avec ceux des autres particules en formant des liaisons de type hydrogène. Ces liaisons augmenteraient les interactions physiques entre les particules. Pour le cas B, toujours selon l'hypothèse avancée dans la partie IV.A.4.a, un nombre moins conséquent de bouts de chaînes serait disponible à la surface. Par conséquent, il y aurait moins d'interactions entre les particules se traduisant par une plus faible valeur de SE.

IV.A.4.c.ii *Comportement à la compaction*

Toujours dans le but de mettre en évidence des différences entre les deux poudres, des mesures de densité ont également été effectuées à l'aide du rhéomètre à poudre. Trois situations ont été considérées :

- Après conditionnement (CBD),
- Après 50 tapotages (BD tap),
- Après compression sous 15 kPa (CPS 15 kPa).

Les valeurs obtenues dans les deux cas de figure retenus pour chaque situation sont regroupées dans le Tableau IV-4 ci-dessous. L'énergie CE (« Consolidated flow Energy ») est l'énergie nécessaire pour déplacer la poudre lors de l'agitation après les 50 tapotages.

Paramètres	Cas A	Cas B
Densité CBD	0,32 [g/mL]	0,38 [g/mL]
Densité BD tap	0,40 [g/mL]	0,48 [g/mL]
Densité CPS 15 kPa	1,41 [g/mL]	1,70 [g/mL]
CE - Consolidated flow Energy	365 ± 72 [mJ]	447 ± 74 [mJ]

Tableau IV-4 : Paramètres rhéologiques du comportement à la compaction des poudres issues des cas A et B.

De manière générale, les deux poudres présentent des évolutions de densités similaires. Assez logiquement, celle après conditionnement (CBD) est toujours la plus faible quelle que soit la poudre considérée. La séquence de tapotages permet d'améliorer la densité de 30 % tandis que l'application d'une pression joue un rôle très important avec des densités quatre à cinq fois supérieure à celle obtenues après conditionnement (CBD). Si l'on compare maintenant les valeurs obtenues pour les deux poudres, des différences notables apparaissent avec des densités environ 20 % supérieures pour la poudre traitée (cas B) dans les trois situations considérées. Les particules de poudres issues du cas B présentent donc une meilleure capacité à s'auto-organiser. Selon l'hypothèse initiale, ces résultats s'expliquent par le fait que les bouts de chaînes sont repliés vers l'intérieur de la particule et donc aucune interaction de type hydrogène ne gêne le réarrangement entre les particules. Ces résultats sont en accord avec la comparaison des valeurs du BFE des deux poudres. La Figure IV.11 schématise le comportement des poudres issues des cas A et B lors des différents tests de comportement à la compaction au rhéomètre à poudre. Avec les bouts de chaînes orientés vers l'extérieur des particules et les interactions hydrogène, les particules du cas A occupent un volume plus important que celles du cas B, conduisant donc à une densité plus faible.

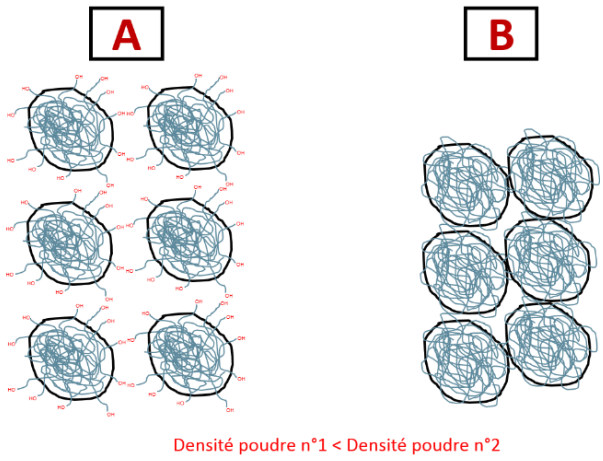

Figure IV.11 : Schémas représentant les poudres issues du cas 1 et du cas 2 lors des différentes prises de densité au rhéomètre à poudre.

La valeur de CE, est, comme attendu, bien plus élevée que l'énergie BFE. D'après le Tableau IV-4, la valeur de CE est plus élevée de 22 % pour le cas B, c'est-à-dire que plus d'énergie doit être

apportée au système pour pouvoir déplacer la poudre traitée thermiquement. Lorsque les particules d'une poudre sont bien réarrangées, ce qui semble se vérifier pour le cas B comme illustré sur la Figure IV.11, la friction entre les particules augmente avec l'application de la pression et l'énergie d'écoulement sera alors élevée. La conclusion est d'ailleurs la même qu'à l'issue des mesures de BFE.

IV.A.4.d Conclusion

À la suite des conclusions sur les mécanismes de frittage du PEEK, l'hypothèse d'un nombre important de bouts de chaînes disponibles en périphérie des particules pour la poudre initiale a été émise. Cette conformation permettrait une interdiffusion facilitée des chaînes entre deux particules lors de la consolidation SPS.

Pour confirmer cette hypothèse, trois poudres ont été considérées afin de faire varier la conformation des chaînes : une poudre non traitée utilisée pour les frittages SPS jusqu'alors (cas A), une poudre ayant subi un traitement thermique à 200 °C dans un milieu apolaire (cas B) et une poudre ayant été immergée dans un solvant polaire à la suite du traitement thermique (cas C). Les propriétés mécaniques des échantillons frittés à partir des différentes poudres ont été évaluées et ont révélé des comportements très distincts. Dans le cas B, la découpe des éprouvettes était impossible due à la trop faible cohésion de l'échantillon fritté. Concernant le cas C, une partie des propriétés mécaniques a été restituée avec, néanmoins, des plus faibles contraintes au seuil d'écoulement et déformation maximale que celles mesurées pour le cas A.

Les caractérisations rhéologiques sur les poudres issues des cas A et B ont montré que le traitement thermique sous environnement apolaire a une influence sur le comportement de la poudre. Le cas B présente une plus grande capacité à se compacter et se densifier, ce qui semble traduire le fait qu'à la périphérie des particules de poudre non traitée (cas A), les bouts de chaînes orientés vers l'extérieur ne permettent pas un réarrangement aussi parfait que pour les particules de la poudre traitée pour laquelle les bouts de chaînes sont repliés vers l'intérieur des particules.

Ces différents résultats semblent confirmer l'hypothèse des bouts de chaînes émise dans la section IV.A.4.a. Les particules de poudre non traitée possèdent un grand nombre de bouts de chaînes disponibles à la périphérie des particules. La configuration est favorable pour l'interdiffusion rapide des chaînes avec celles des autres particules lors du frittage SPS. Pour la poudre traitée thermiquement, le recuit dans un environnement apolaire oblige les bouts de chaînes à se replier vers l'intérieur de la particule ; la configuration est donc défavorable pour l'interdiffusion rapide des chaînes avec celles des autres particules lors du frittage. Après immersion dans un solvant polaire, un nombre conséquent de bouts de chaînes est revenu à la périphérie des particules avec un retour partiel de la cohésion du matériau après consolidation SPS.

Cependant, il n'est pour l'heure pas possible de caractériser quantitativement le nombre de bouts de chaînes disponible à la surface des particules des différentes poudres considérées. Un marqueur chimique greffé au niveau des bouts de chaînes permettrait de donner des informations sur la conformation des chaînes selon le cas considéré.

IV.B Influence du frittage SPS sur la cristallinité du PEEK

Dans la partie précédente IV.A, l'influence de la pression et de sa température d'application sur la mobilité des chaînes à la fois au centre et à la périphérie des particules a été étudiée grâce aux mesures de Tg sous pression uniaxiale, aux caractérisations mécaniques et aux analyses MEB d'échantillons frittés. D'une part, il a été mis en évidence que la Tg apparente augmente avec l'augmentation de la pression témoignant d'une perte globale de mobilité des chaînes en particulier à l'intérieur des particules. D'autre part, l'apparition de phénomènes de friction entre les particules, lors de l'application de la pression, conduirait à un échauffement local. Ce dernier favoriserait la mobilité des chaînes à la périphérie des particules, ce qui se traduirait par des phénomènes d'interdiffusion de chaînes et améliorerait la cohésion au sein du matériau. Cet effet a été observé plus particulièrement pour les échantillons frittés sous forte pression appliquée à basse température. Des phénomènes de friction de plus grande ampleur surviendraient lorsque les particules sont rigides à basse température. Enfin, il a été montré que le degré de cohésion des PEEK frittés serait lié à la disponibilité des bouts de chaînes à la surface des particules.

Les mécanismes identifiés permettraient de maintenir le degré de cristallinité maximale, semblable à celui de la poudre commerciale de PEEK car aucune fusion dans la masse des échantillons n'intervient. Néanmoins, si le taux de cristallinité du matériau n'est pas affecté lors du frittage SPS, des modifications de la cristallinité ne sont pas à exclure. Plus précisément, l'application d'une pression uniaxiale pourrait induire une orientation préférentielle. Cette dernière hypothèse sera évaluée en considérant les éventuelles évolutions de la cristallinité en fonction des paramètres de mise en forme par frittage.

Comme pour la partie IV.A, l'ensemble des conditions d'obtention des échantillons pulvérulents ou frittés sont regroupées dans le Tableau IV-5.

Noms des échantillons	Conditions SPS				Remarques
	Température [°C]	Pression appliquée [MPa]	Température d'application de la pression [°C]	Temps de maintien à la température de frittage [min]	
Poudre 1	-	-	-	-	Pas de traitement
Poudre 2	-	-	-	-	Traitement thermique à 80 °C sous vide pendant 2 h
Poudre 3	-	-	-	-	Traitement thermique à 200 °C sous vide pendant 12 h
PEEK A	250	17	20	5	-
PEEK B	20	250	20	5	Compaction à froid
PEEK C	250	250	250	5	Faible pression pendant la montée en température (17 MPa)
PEEK D	250	250	20	5	-
PEEK E	20 + 250	250 + 17	20 + 20	5 + 5	Compaction à froid suivie d'une montée en température sous une faible pression de 17 MPa
PEEK I	250	250	20	5	Pression appliquée avec une vitesse 110 $MPa.min^{-1}$
PEEK J	250	250	20	5	Pression appliquée avec une vitesse 110 $MPa.min^{-1}$ Poudre ayant subi un séchage à 200 °C sous vide pendant 12 h (Poudre 3)
PEEK L	250	250	20	5	Pression appliquée avec une vitesse 110 $MPa.min^{-1}$ Échantillon fritté ayant subi un post traitement de recuit à 200 °C sous vide pendant 12 h
PEEK M	140	250	140	5	Faible pression pendant la montée en température (17 MPa)
PEEK N	250	250	201,5	5	Faible pression jusqu'à 201 °C (17 MPa)
PEEK O	-	-	-	-	Plaque de PEEK élaborée en chauffant la poudre à 350 °C à 10 $°C.min^{-1}$ sans pression appliquée dans une étuve à pression atmosphérique avec 1 h de palier

Tableau IV-5 : Conditions expérimentales réalisés pour les PEEK frittés par SPS dans la partie IV.B.

Trois poudres ont été considérées : la poudre brute (Poudre 1) et deux poudres traitées thermiquement : l'une traitée à 80 °C sous vide pendant 2 h (Poudre 2) et l'autre à 200 °C sous vide pendant 12 h (Poudre 3).

Les différents échantillons frittés ont subi des cycles d'élaboration différents afin d'étudier l'influence de la pression sur la cristallinité du matériau final. C'est pourquoi, deux pressions extrêmes

ont été sélectionnées pour mettre en forme les matériaux frittés : 17 MPa et 250 MPa. La température d'application de la pression est, selon les cycles, soit de 20 °C, soit de 250 °C ou pendant la phase de montée en température dans le cas du PEEK N. Pour ce dernier échantillon, la pression a été appliquée à 201 °C, soit 20 °C en-dessous de la Tg apparente pour une pression de 250 MPa, déterminée à partir de la Figure IV.7 (section IV.A.2).

Tous les cycles se limitent à une température de 250 °C comme précédemment. Le PEEK B n'a pas subi de traitement thermique de frittage mais une simple compaction à froid tandis que pour le PEEK M, la température de frittage a été limitée à 140 °C ; 10 °C en-dessous de la Tg théorique du matériau. Enfin, pour tous les échantillons, le temps de maintien a été fixé à 5 min.

IV.B.1 Influence du frittage SPS sur les transitions de phases et sur le taux de cristallinité du PEEK

Des analyses DSC sous balayage d'azote ont été menées sur les échantillons frittés rapportés dans le Tableau IV-5. Les cycles thermiques ont été réalisés en 3 étapes :

- Une 1ère montée en température de 20 °C à 500 °C, à 10 °C.min^{-1} avec une stabilisation de la température pendant 2 min avant le refroidissement ;
- Un refroidissement de 500 °C à 20 °C, à 10 °C.min^{-1} ;
- Une 2ème montée en température identique à la 1ère montée.

La Tg est déterminée grâce au point d'inflexion lorsqu'il est identifiable. La Tf peut aussi être mesurée ainsi que l'enthalpie de fusion (ΔH_f) afin de calculer le taux de cristallinité (χ_c). La deuxième montée est donc effectuée après effacement de l'histoire thermique du PEEK.

L'étape de refroidissement, quant à elle, permet d'estimer la température de cristallisation (Tc), ainsi que son enthalpie ΔH_c.

Pour tous les thermogrammes DSC, les différentes lignes de base ont été soustraites pour une plus grande lisibilité des courbes.

IV.B.1.a Poudre brute

Les courbes DSC de la poudre brute sont rassemblées sur la Figure IV.12 :

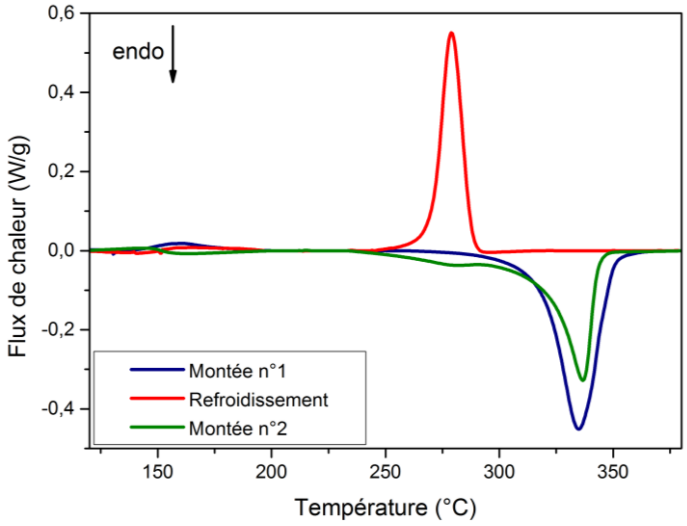

Figure IV.12 : Thermogrammes DSC de la poudre brute (Poudre 1) de PEEK.

Lors de la première montée, la poudre brute présente un signal exotherme à 160 °C environ, au voisinage immédiat de la Tg théorique du polymère. Ce signal pourrait être attribué à une relaxation des parties amorphes du PEEK. Le pic endotherme de fusion est centré autour de 335 °C comme indiqué par le fournisseur. Une légère différence entre le pic de fusion de la première et celui de la seconde montée en température a été identifiée. Lors de la première montée, ΔH_f, est de 59,9 $J \cdot g^{-1}$ correspondant à un χ_c de la poudre initiale de 46 %. Lors de la seconde montée, après le cycle de refroidissement, la valeur de ΔH_f est significativement plus faible (35,4 $J \cdot g^{-1}$). Le χ_c associé est donc nettement plus faible (27 %). De plus, le thermogramme associé à la deuxième montée présente un épaulement nettement visible à plus basse température. L'asymétrie de l'endotherme de fusion correspond à une distribution large de la température de fusion que l'on peut attribuer à la présence de cristallites de tailles et/ou de structures différentes.

Enfin, lors du refroidissement, le pic exothermique, caractéristique de la cristallisation, est situé à 279 °C avec une enthalpie de cristallisation, ΔH_c, de 40,8 $J \cdot g^{-1}$. La courbe correspondant à la deuxième montée montre un signal caractéristique de la Tg situé à 152 °C.

IV.B.1.b Comparaison entre les poudres 1, 2 et 3

Les thermogrammes des trois poudres (poudre 1, 2 et 3) ont été comparés sur la Figure IV.13 et la Figure IV.14, représentant respectivement les thermogrammes DSC obtenus lors de la première montée en température et lors du refroidissement combiné à la seconde montée.

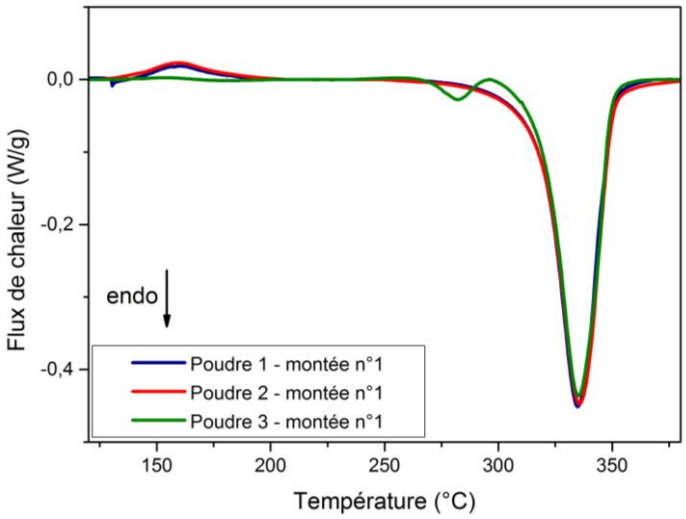

Figure IV.13 : Thermogrammes DSC de la première montée en température pour les trois différentes poudres (poudres 1, 2 et 3) de PEEK.

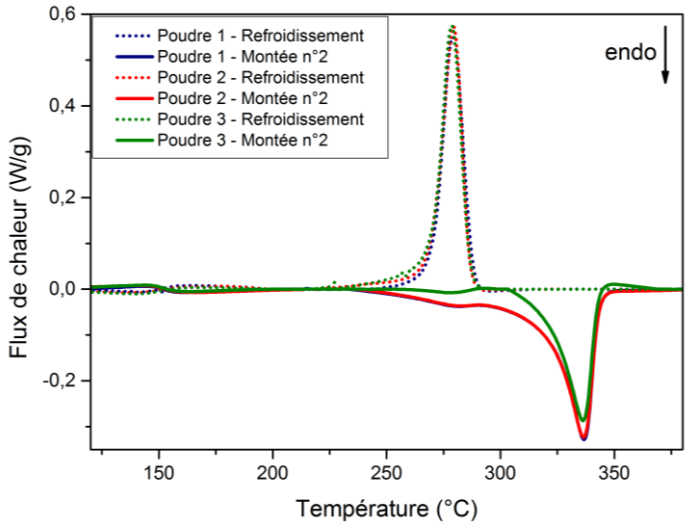

Figure IV.14 : Thermogrammes DSC du refroidissement et de la deuxième montée en température pour les trois différentes poudres (poudres 1, 2 et 3) de PEEK.

Le Tableau IV-6, rassemble les valeurs caractéristiques déterminées par DSC lors de la première montée en température pour les différentes poudres considérées.

Échantillon	Montée n°1						
	"Pré-pic" de fusion			Pic de fusion principal			Xc Total (%)
	Tf1 (°)	ΔHf1 (J/g)	(%) (%)	Tf2 (°)	ΔHf2 (J/g)	Xc2 (%)	
Poudre 1	-	-	-	335	59,9	46,1	46,1
Poudre 2	-	-	-	336	59,8	46,0	46,0
Poudre 3	282	2,0	1,5	335	57,2	44,0	45,6

Tableau IV-6 : Valeurs caractéristiques de Tf, ΔHf et χ_c, calculées à partir des thermogrammes des différentes poudres, lors de la première montée en température.

La première constatation qui peut être faite à partir du Tableau IV-6 est la similitude des valeurs de χ_c pour les trois poudres considérées. Les températures des traitements thermiques des poudres 2 et 3, inférieures à la Tf du PEEK, n'ont donc pas influencé le χ_c de la poudre.

De plus, les courbes DSC, correspondant aux poudres 1 et 2 (Figure IV.13 et Figure IV.14), se superposent quasi-exactement. Un séchage ou un recuit à une température inférieure à la Tg (80 °C) ne semble influencer ni les transitions de phases (Tg et Tf), ni le χ_c initial de la poudre de PEEK.

En revanche, un traitement à 200 °C sous vide pendant 12 h conduit à un thermogramme différent. Lors de la première montée en température (Figure IV.13), le signal proche de la Tg n'est que de très faible amplitude. De plus, un petit pic endotherme apparait vers 282 °C juste avant celui associé à la fusion du PEEK nommé « pré-pic » de fusion dans le Tableau IV-6. Ce type de signal a déjà été largement rapporté dans la littérature et son interprétation a fait l'objet d'un nombre conséquent d'études. Ces dernières ont permis d'observer le pic endothermique supplémentaire lors de recuit. La température associée à ce « pré-pic » endothermique est légèrement supérieure à la température du recuit[229-237]. Deux théories ont été avancées pour interpréter ce « pré-pic ».

Un premier groupe de chercheurs[231,237] a proposé un mécanisme de fusion-recristallisation *(« melt-recrystallization mechanism »)*. Le « pré-pic » endotherme serait dû à la fusion des lamelles cristallines initiales formées lors de la cristallisation isotherme. Lorsque la température augmente, les lamelles cristallines initiales fondent et recristallisent ce qui induit un pic de fusion plus important pendant le cycle de montée en température. L'apparition du second pic serait alors due à la fusion des lamelles plus épaisses recristallisées. Le comportement exothermique de la recristallisation n'est pas détecté par DSC lors de la montée en température puisque l'aire associée à la cristallisation exothermique est inférieure à celle de la fusion endothermique.

La seconde hypothèse, radicalement différente, avance que les deux pics endothermiques seraient dus à deux morphologies cristallines différentes. Marand et al.[229] associent ce phénomène à la présence de cristaux primaires et de cristaux secondaires correspondant à l'épaississement des lamelles cristallines. Huo et al.[238] ont introduit pour la première fois la notion de « phase amorphe-rigide » ou RAF (pour « Rigid-Amorphous Fraction ») grâce à des mesures de relaxation diélectrique du PEEK pour différentes conditions de recuit. Cette phase se situerait entre les lamelles cristallines et les parties amorphes du PEEK. Les portions amorphes de chaînes concernées restent alors rigides au-

delà de la Tg. Cette hypothèse semble celle aujourd'hui admise par la communauté scientifique[239]. D'ailleurs, un rapprochement avec des études menées sur le PE peut être fait. Des analyses par spectroscopie Raman ont permis d'identifier et de quantifier la phase amorphe-rigide pour différents types de PE[240,241].

Le Tableau IV-7, rassemblant les valeurs caractéristiques déterminées par DSC lors de la descente en température et de la deuxième montée pour les différentes poudres, ainsi que la Figure IV.14, montrent qu'il existe très peu de différences lors du refroidissement pour les échantillons pulvérulents. Le pic exothermique est situé à 279 °C avec une enthalpie de cristallisation, ΔH_c, très légèrement inférieure à 40 $J \cdot g^{-1}$ pour les trois cas. Cependant, lors de la deuxième montée, des différences apparaissent encore entre la poudre 3 et les deux autres. Un épaulement sur le pic endothermique de fusion est clairement identifiable (Figure IV.14) pour les poudres 1 et 2 tandis que pour la poudre 3, cet épaulement est quasiment inexistant. Il correspond, selon toute vraisemblance, au pic endothermique post-fusion déjà observé lors de la première montée pour la poudre 3. Le thermogramme de cette dernière montre également ce pic endothermique lors de la deuxième montée mais de manière beaucoup moins marqué que lors de la première. Enfin, le taux cristallin de la poudre 3 lors de la deuxième montée en température est légèrement inférieur (24,6 %) à ceux déterminés pour les poudres 1 et 2 (environ 27 %).

Échantillon	***Refroidissement***		***Montée n°2***			
	Tc (°C)	***ΔHc (J/g)***	***Tg (°C)***	***Tf (°)***	***ΔHf (J/g)***	***Xc (%)***
Poudre 1	279	37,9	153	337	35,4	27,2
Poudre 2	279	38,6	153	337	35,4	27,3
Poudre 3	279	38,9	153	336	31,9	24,6

Tableau IV-7 : Valeurs caractéristiques de Tg, Tc, ΔHc, Tf, ΔHf et χ_c, calculées à partir des thermogrammes des différentes poudres, lors du refroidissement et de la deuxième montée en température.

IV.B.1.c Comparaison entre les essais SPS

IV.B.1.c.i *Première montée en température*

L'ensemble des valeurs caractéristiques déterminées par DSC lors de la première montée en température sur les PEEK élaborés par frittage SPS et les différentes poudres avant frittage est regroupé dans le Tableau IV-8. Les valeurs de Tg pour certains thermogrammes étant difficilement déterminables lors de la première montée en température, elles ne figurent pas dans ce tableau.

Échantillon	T (°C)	P (MPa)	T d'application de P (°C)	Montée n°1						Xc Total (%)
				"Pré-pic" de fusion			Pic de fusion principal			
				Tf1 (°)	ΔHf1 (J/g)	(%) (%)	Tf2 (°)	ΔHf2 (J/g)	Xc2 (%)	
Poudre 1	-	-	-	-	-	-	335	59,9	46,1	46,1
Poudre 2	-	-	-	-	-	-	336	59,8	46,0	46,0
Poudre 3	-	-	-	282	2,0	1,5	335	57,2	44,0	45,6
PEEK A	250	17	20	264	1,9	1,5	338	59,8	46,0	47,5
PEEK B	20	250	20	-	-	-	339	55,3	42,5	42,5
PEEK C	250	250	250	263	1,5	1,1	337	59,2	45,5	46,7
PEEK D	250	250	20	-	-	-	339	52,4	40,3	40,3
PEEK E	20 puis 250	250 puis 17	20\20	264	1,6	1,2	340	59,0	45,4	46,6
PEEK I	250	250	20	-	-	-	339	57,8	44,5	44,5
PEEK J	250	250	20	≈ 275	< 1	< 0,5	341	55,4	42,6	42,6
PEEK L	250	250	20	280	2,7	2,1	339	54,1	41,6	43,6
PEEK M	140	250	140	-	-	-	338	53,4	41,0	41,0
PEEK N	250	250	201,5	-	-	-	339	54,9	42,2	42,2
PEEK O	-	-	-	-	-	-	343	42,1	32,4	32,4

Tableau IV-8 : Valeurs caractéristiques de Tf, ΔHf et χ_c, calculées à partir des thermogrammes des PEEK frittés, lors de la première montée en température.

La première remarque concerne le χ_c initial relativement élevé des échantillons PEEK élaborés par SPS. Ce taux compris entre 41 % et 47,5 % est largement supérieur à ceux observés pour les PEEK élaborés par les techniques conventionnelles de plasturgie dont la valeur ne dépasse généralement pas 30 % (voir la partie I.A.3.b.iii). Cette particularité s'explique par le fait qu'en ne dépassant pas 250 °C, soit environ 100 °C en-dessous du maximum du pic endothermique associé à la fusion du PEEK lors de sa mise en forme par SPS, le χ_c reste proche de celui de la poudre brute. Il est intéressant de noter également que les fortes pressions appliquées n'ont guère d'influence sur le χ_c. Cependant, les échantillons PEEK A, fritté sous 17 MPa tout au long du cycle, et PEEK C fritté sous 17 MPa pendant la montée en température puis sous 250 MPa à 250 °C, possèdent un χ_c total légèrement plus élevé (46,7 - 47,5 %) que les échantillons frittés sous 250 MPa tout au long du cycle SPS (PEEK D, I, J et L) pour lesquels les valeurs sont comprises entre 40,3 % et 44,5 %. Pour comparaison, le PEEK O a été élaboré par fusion de la poudre brute dans une étuve à 350 °C pendant 1 h et possède un χ_c beaucoup plus faible (≈ 32 %) se rapprochant de celui couramment observé pour des PEEK issus des techniques conventionnelles d'élaboration.

Lors de la première montée en température, il est intéressant de remarquer que tous les échantillons considérés peuvent être classés en deux groupes selon les caractéristiques de leurs thermogrammes :

- Un premier groupe d'échantillons, ne possède pas de signal clairement associé à la Tg mais présente un petit pic endothermique comme observé pour la poudre 3 et annoté « Pré-pic » de fusion dans le Tableau IV-8.

- Un second groupe d'échantillons affiche un signal exotherme de même nature que lors de la première montée en température de la poudre 1, se situant suivant l'échantillon considéré, entre 150 °C et 203 °C. Cependant, seul le pic principal de fusion est observé pour ce groupe.

La Figure IV.15 présente les thermogrammes du PEEK A et du PEEK I représentatifs des deux groupes décrits auparavant.

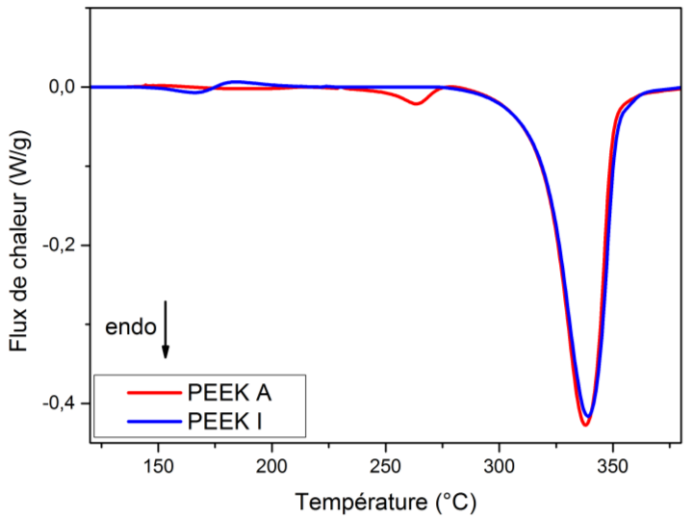

Figure IV.15 : Thermogrammes DSC du PEEK A et du PEEK I lors de la première montée en température

La présence du pré-pic endothermique de fusion tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle il existerait une zone cristalline distincte nommée phase « amorphe-rigide » ou interfaciale se situant entre les lamelles cristallines classiques et les portions amorphes du PEEK (section IV.B.1.b). En effet, le « pré-pic » endothermique devrait apparaitre pour tous les échantillons frittés quelles que soient les conditions de mise en forme si le mécanisme de fusion-recristallisation était opérant comme proposée par la première hypothèse. Ce pic correspondrait donc à une portion de chaînes de polymère possédant une organisation moins parfaite que les lamelles cristallines puisque la Tf de ces cristaux est inférieure à celle des lamelles cristallines.

La présence de cette « phase amorphe-rigide » est dépendante des conditions de frittage du PEEK. En examinant de plus près les conditions d'élaboration, il apparaît que les échantillons de PEEK possédant le « pré-pic » endothermique, ont subi le traitement thermique de frittage sous très faible pression (17 MPa) quelle que soit la pression appliquée à la température maximale ; 250 MPa (PEEK C) ou en restant à 17 MPa (PEEK A et E). Le PEEK L qui a subi un recuit à 200 °C pendant 12 h après le frittage, possède lui-aussi le petit pic endothermique. La montée lente en température (10 °C·min^{-1}) sous faible pression, a permis aux chaînes macromoléculaires de se réarranger en étant pratiquement libres de toute contrainte mécanique. Plusieurs auteurs ont déjà montré qu'entre la Tg et la Tf comme c'est le cas ici, les segments de chaînes de PEEK dans la zone amorphe sont suffisamment mobiles pour permettre une réorganisation, une croissance lamellaire et une augmentation globale de la perfection des cristallites[231,242]. Dans notre cas, ce réarrangement pourrait conduire à la croissance de la zone intermédiaire entre les parties cristallines et amorphes dans laquelle le repliement des chaînes

est suffisamment net et ordonné pour donner naissance à une zone pseudo-cristalline, dont la signature est visible sur les thermogrammes DSC. Dans la littérature, ces pics endothermiques sont également attribués à un vieillissement physique de la phase amorphe contrainte[243]. Cette relaxation structurale dans les polymères peut être décrite comme la transformation progressive des conformations de chaînes les moins stables en conformations plus stables. La mobilité macromoléculaire en serait fortement affectée. Un des effets du vieillissement par relaxation structurale conduirait à une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement (σ_{se}) du matériau. Cette conséquence a déjà été observée lors de la section précédente (partie IV.A) qui montrait une augmentation de σ_{se} pour les échantillons qui étaient élaborés par SPS à basse pression pendant le cycle de montée en température.

Concernant le second groupe d'échantillons, présentant un signal visible entre 150 °C et 203 °C et seulement le pic principal de fusion, la pression a été appliquée systématiquement à une température inférieure à la Tg. Ce groupe concerne donc les échantillons qui ont été élaborés à 250 °C sous 250 MPa appliqué à 20 °C (PEEK D, I et J) ou à 140 °C (PEEK M) et l'échantillon mis en forme par une simple compression à froid (PEEK B). Pour le PEEK N, concerné lui aussi par la présence du signal associé à la Tg, l'application de la pression a été réalisée au cours du cycle de montée en température, à 201 °C soit 20 °C en-dessous de la Tg apparente pour une pression de 250 MPa. Les thermogrammes, focalisés sur la gamme de température [100 °C – 350 °C], sont présentés Figure IV.16 afin de mettre en évidence le signal caractéristique de ces échantillons. Le thermogramme de la poudre brute est aussi présenté sur la Figure IV.16 pour avoir la référence du signal correspondant à la Tg.

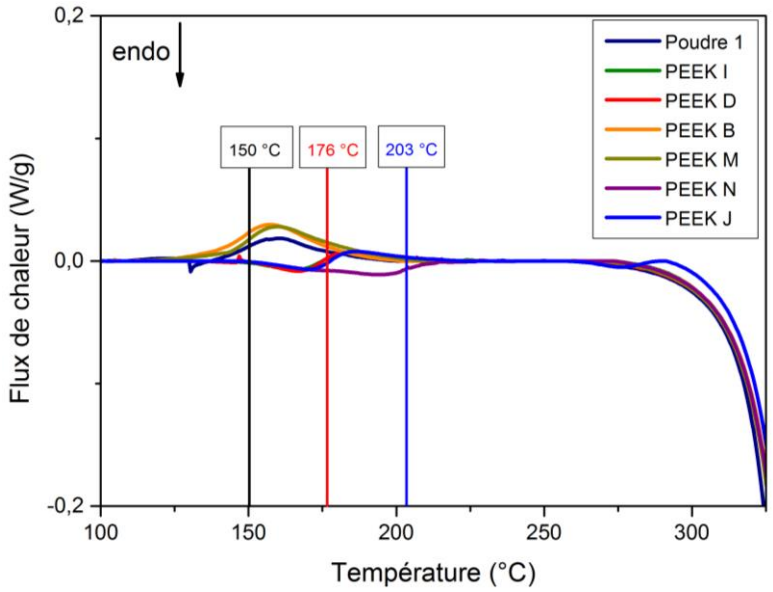

Figure IV.16 : Thermogrammes DSC des PEEK B, D, I, J, M, N et de la poudre 1 lors de la première montée en température.

Sur la Figure IV.16, trois groupes d'échantillons se démarquent :

- Le premier groupe concerne la poudre 1 et les échantillons consolidés en-dessous de la Tg (PEEK B et M). Ils possèdent une valeur du signal se situant à environ 150 °C comme le signal classiquement attribué à la Tg dans la littérature.
- La deuxième famille est composée d'échantillons mis en forme à 250 °C avec une pression de 250 MPa appliquée dès 20 °C (PEEK D, I et J). Ils présentent un signal se situant à 176 °C.
- Enfin, le PEEK N, élaboré à 250 °C, pour lequel l'application de la pression s'est effectuée à 201 °C, possède également le signal mais à température plus élevée (203 °C).

Une hypothèse peut être proposée pour expliquer ce phénomène, en se basant sur les observations de la Figure IV.7 de la partie IV.A.2 où la Tg apparente et donc, la mobilité des chaînes, est fonction de la pression appliquée.

Pour les échantillons PEEK B et M consolidés sous un chargement de 250 MPa, la Tg apparente déterminée sur la Figure IV.7 serait proche de 221 °C soit bien au-delà des températures d'élaboration respectivement de 20 °C et 140 °C. Par conséquent, la mobilité des chaînes dans ces conditions est supposée être très limitée et aucune relaxation structurale n'a pu s'opérer. Le signal visible sur les deux thermogrammes peut être considéré comme analogue à la Tg théorique pour les PEEK B et M et donc similaire à celui de la poudre brute.

Pour les PEEK D, I et J, si la pression exercée est la même, la température de frittage supérieure de 27 °C à la Tg apparente déterminée précédemment, autorise une plus grande mobilité des chaînes conduisant à un réarrangement microstructural dans les parties amorphes (déplacements des chaînes, alignements des chaînes, …). Lors du refroidissement, la pression de 250 MPa est restée appliquée jusqu'à 150 °C figeant les parties amorphes et les réarrangements associés. Les portions de chaînes des parties amorphes se sont donc retrouvées dans un état contraint. Lors de la première montée en température en DSC, les contraintes ont pu se relaxer à une température supérieure à la Tg du PEEK, 176 °C pour ces échantillons. À noter que pour le PEEK J, le « pré-pic » endothermique de fusion est observable, traduisant la présence d'une petite partie de la phase amorphe-rigide créée pendant le traitement thermique de la poudre 3 et qui a dû être conservée après le cycle SPS.

Enfin, le PEEK N a subi une montée en température jusqu'à 200 °C sous 17 MPa. Selon la Figure IV.7, la Tg apparente se situe autour de 161 °C. Lorsque l'échantillon a subi la montée en pression, les chaînes de la partie amorphe, suffisamment mobiles à cette température, ont pu se réarranger avant que la forte pression ne soit appliquée. De plus, comme pour les PEEK D, I et J, la mobilité des chaînes de la partie amorphe à 250 °C sous 250 MPa, a permis aux portions amorphes de l'échantillon de se réarranger de nouveau et le refroidissement sous cette forte pression a figé le système. Il en découle l'apparition du signal dû à la relaxation structurale de la partie amorphe à une température de 203 °C, supérieure à celle enregistrée pour les PEEK D, I et J.

IV.B.1.c.ii *Refroidissement et deuxième montée en température*

L'ensemble des valeurs caractéristiques issues des différents thermogrammes lors du refroidissement et de la deuxième montée en température des PEEK élaborés par frittage SPS, ainsi que les valeurs associées aux différentes poudres, est regroupé sur le Tableau IV-9.

Échantillon	T (°C)	P (MPa)	T d'application de P (°C)	Refroidissement		Montée n°2			
				Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tg (°C)	Tf (°)	ΔHf (J/g)	Xc (%)
Poudre 1	-	-	-	279	37,9	153	337	35,4	27,2
Poudre 2	-	-	-	279	38,6	153	337	35,4	27,3
Poudre 3	-	-	-	279	38,9	153	336	31,9	24,6
PEEK A	250	17	20	279	39,4	153	337	34,3	26,4
PEEK B	20	250	20	282	36,8	151	336	27,1	20,9
PEEK C	250	250	250	279	39,1	152	337	34,3	26,4
PEEK D	250	250	20	282	38,6	151	337	29,6	22,7
PEEK E	20\250	250\17	20\20	279	41,0	152	337	33,2	25,6
PEEK I	250	250	20	277	39,9	153	337	36,3	27,9
PEEK J	250	250	20	277	40,4	153	337	34,7	26,7
PEEK L	250	250	20	280	39,6	152	337	36,0	27,7
PEEK M	140	250	140	280	39,7	152	336	35,7	27,5
PEEK N	250	250	201,5	279	41,9	152	337	33,1	25,5
PEEK O	-	-	-	287	40,0	153	337	30,9	23,8

Tableau IV-9 : Valeurs caractéristiques de Tg, Tc, ΔHc, Tf, ΔHf et χ_c, calculées à partir des thermogrammes des PEEK frittés, lors du refroidissement et de la deuxième montée en température.

Les thermogrammes des échantillons frittés et du PEEK O qui a subi une fusion sont regroupés sur la Figure IV.17. Tout d'abord, en ce qui concerne le refroidissement, la quasi-superposition de l'ensemble des signaux obtenus sur les PEEK élaborés par SPS, est observée. Pour tous ces échantillons, le pic de cristallisation se situe entre 279 et 282 °C avec une enthalpie de cristallisation d'environ 40 $J \cdot g^{-1}$. Le comportement du PEEK O qui a subi une fusion est en revanche légèrement différent. Si l'enthalpie de cristallisation est la même que pour les PEEK frittés, le pic de cristallisation est observé à plus haute température (287 °C). Cette différence indique que l'organisation cristalline est probablement différente de celle des PEEK élaborés par frittage SPS. Le signal de la Tg est similaire pour tous les PEEK étudiés avec une valeur située autour de 150 °C. Pour les échantillons PEEK D, I, J et N, la relaxation structurale due aux réarrangements dans les parties amorphes (déplacements des chaînes, alignements des chaînes, …) n'apparait plus sur les thermogrammes. La fusion lors de la première montée en température a permis d'effacer l'histoire thermique du PEEK et les contraintes mécaniques auxquelles ces échantillons ont été soumis.

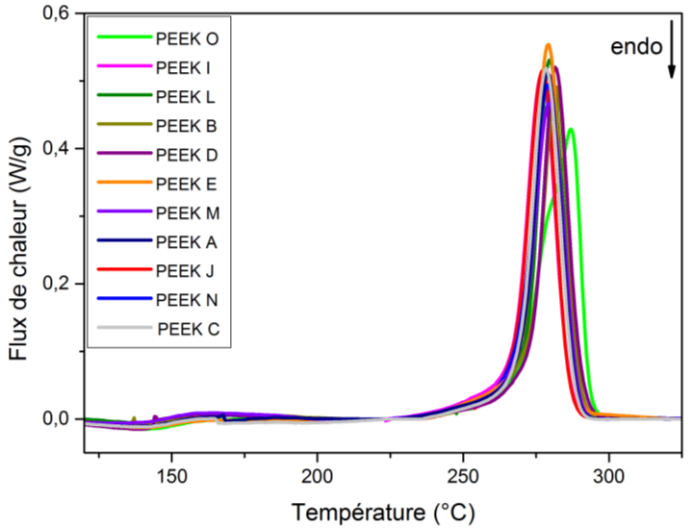

Figure IV.17 : Thermogrammes DSC des PEEK frittés obtenus lors du refroidissement.

La Figure IV.18 rassemble les thermogrammes obtenus lors de la deuxième montée pour l'ensemble des échantillons concernés par cette étude. Tous ces thermogrammes peuvent être quasiment superposés. Le signal associé à la Tg se situe systématiquement entre 151 et 153 °C et l'épaulement sur le pic endothermique de fusion, déjà clairement identifié sur les poudres dans la partie IV.B.1.b, est dans tous les cas observable. Comme évoqué précédemment, cet épaulement pourrait correspondre à la partie amorphe-rigide du PEEK dont l'apparition aurait comme origine la montée lente en température lors des analyses DSC (10 °C·min^{-1}).

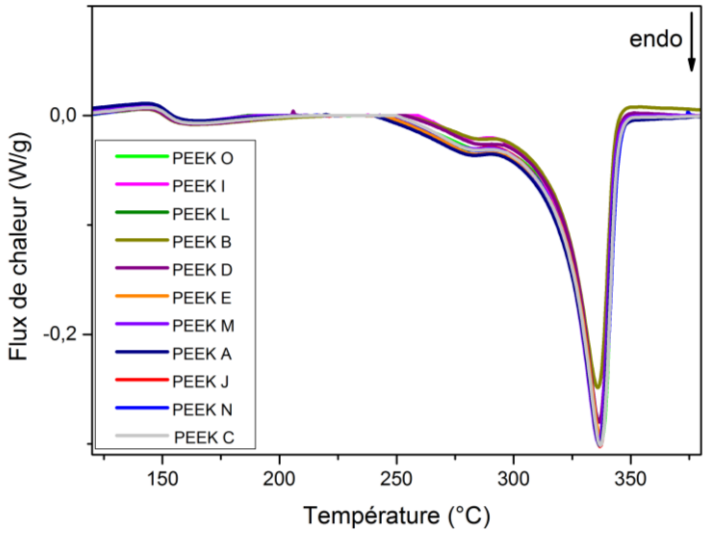

Figure IV.18 : Thermogrammes DSC des PEEK frittés obtenus lors de la deuxième montée.

IV.B.2 Influence du frittage SPS sur l'organisation cristalline du PEEK

L'étude par calorimétrie a mis en évidence le χ_c très élevé des échantillons PEEK obtenus par SPS (supérieur à 40 %). Cependant, si les taux sont relativement homogènes, des différences apparaissent dans la structure cristalline, avec notamment dans certaines conditions de frittage l'apparition d'une phase amorphe – rigide. La pression et sa température d'application semblent jouer un rôle prédominant sur l'état cristallin, qu'il convient d'étudier de façon plus approfondie. Pour ce faire, l'effet de ces deux paramètres sur la structure cristalline sera analysé dans la section suivante sur la base de mesures DRX et SAXS.

IV.B.2.a Mesures DRX

IV.B.2.a.i *Comparaison entre les poudres brute et traitées*

Des analyses DRX (Figure IV.19) ont été menées sur les Poudres 1, 2 et 3 utilisées lors de ces travaux. Ces poudres ont été comparées les unes aux autres en normalisant les intensités de leurs diffractogrammes RX par rapport à la réflexion du plan cristallin le plus intense (110). Plusieurs auteurs ont déjà montré que l'intensité du pic correspondant au plan cristallin (110) est la plus importante et donc que cette direction est la plus favorable à la croissance cristalline. Ce plan fait un angle de 52,7° avec l'axe (b) comme représenté sur la Figure IV.20.

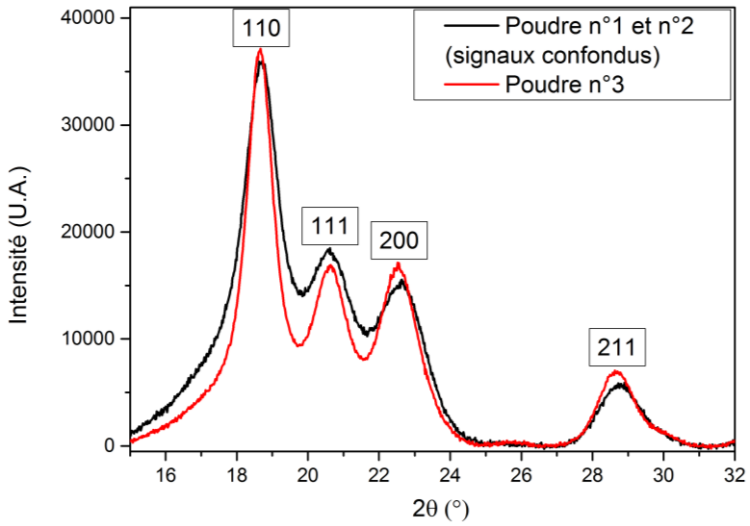

Figure IV.19 : Diffractogrammes RX des poudres 1, 2 et 3 de PEEK.

De manière générale, les trois cas considérés présentent des spectres assez similaires avec d'une part la présence d'un halo amorphe et de 4 pics de diffraction principaux caractéristiques du polymère aux angles 2θ : 18,8 °, 20,7 °, 22,9 ° et 28,9 °. Ces pics correspondent respectivement aux réflexions des plans cristallins (110), (111), (200) et (211) de la maille élémentaire orthorhombique du cristal de PEEK représentée sur la Figure IV.20[27,42,43,46]. Ces diffractogrammes RX confirment que le pic correspondant au plan cristallin (110) est bien plus intense que les autres pics.

Dans la littérature, l'axe (b) de la maille cristalline du PEEK est aligné le long du rayon de la sphérolite. L'axe (c) est alors aligné avec le squelette du polymère, perpendiculairement au sens de la longueur des lamelles et au rayon de la sphérolite comme l'illustre la Figure I.12 du Chapitre 1[27,244].

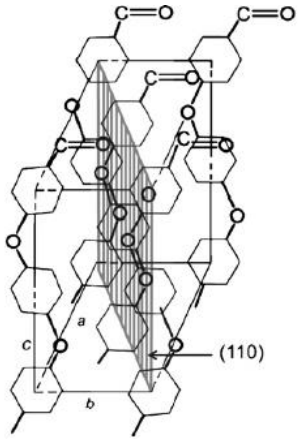

Figure IV.20 : Plan cristallin (110) représenté sur la maille élémentaire orthorhombique d'un cristal PEEK[44].

La Figure IV.19 révèle une superposition exacte des signaux des poudres 1 et 2. Comme cela a déjà été montré lors des analyses DSC (partie IV.B.1.b), un séchage pendant 2 h à une température très inférieure à la Tg (80 °C) n'affecte en rien la cristallinité (taux cristallin et structure cristalline) de la poudre de départ. En revanche, des différences apparaissent lorsque l'on compare la poudre 3 aux deux autres. Si les intensités des pics des différents plans cristallins sont quasi équivalentes les largeurs à mi-hauteur sont plus faibles pour la poudre 3 et le halo amorphe sous les pics pour cette poudre est plus faible. La largeur des pics de diffraction étant dépendante de la taille des cristaux et du désordre interne[27,45], les pics plus étroits de la poudre 3 seraient le signe d'une meilleure organisation de la structure cristalline. Ces observations semblent liées aux thermogrammes DSC, présentés dans la partie IV.B.1.b, sur lesquels la phase amorphe-rigide n'est identifiable que pour la poudre 3.

IV.B.2.a.ii *Comparaison entre les échantillons frittés*

La Figure IV.21 présente les diffractogrammes RX de cinq échantillons PEEK frittés et de la poudre brute de référence (poudre 1). Les éprouvettes des PEEK frittés ont été prélevées et analysées suivant la direction de l'application de la pression lors du cycle SPS. Les échantillons ont été comparés les uns aux autres en normalisant les intensités de leurs diffractogrammes RX par rapport à la réflexion du plan cristallin (110) censé être le plus intense comme pour la partie précédente traitant des poudres.

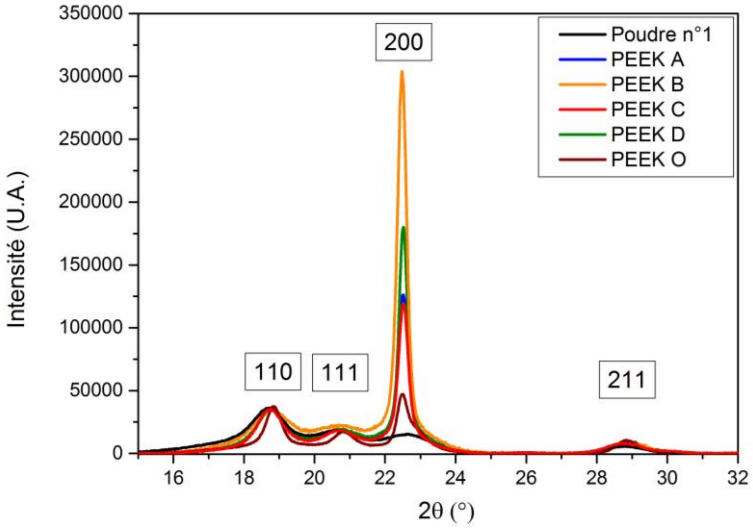

Figure IV.21 : Diffractogrammes RX de différents échantillons de PEEK frittés prélevés dans la direction parallèle à la direction d'application de la pression lors du cycle SPS.

Si les échantillons considérés présentent tous des spectres avec les pics de diffraction caractéristiques du PEEK, une augmentation de l'intensité relative du pic correspondant au plan (200) des PEEK frittés par rapport à la poudre brute est tout de même observée. Cette augmentation d'intensité semble dépendre des conditions SPS mises en œuvre et plus particulièrement de la pression et de sa température d'application. Les pics du plan (200) des échantillons PEEK A et PEEK C présentent tous deux une intensité équivalente mais sensiblement inférieure à celles des autres échantillons frittés. Ces deux échantillons ont subi une montée en température sous faible pression (17 MPa), et bien qu'une pression de 250 MPa à 250 °C ait été appliquée pour le PEEK C, elle ne semble pas avoir affecté l'intensité du pic (200). En revanche, une nette augmentation est observée pour le PEEK D qui a subi une pression de 250 MPa pendant tout son cycle de mise en forme. Enfin, le diffractogramme du PEEK B, consolidé après une simple compression à froid de 250 MPa, présente la plus forte intensité du pic. Il semblerait donc que plus la pression SPS est élevée et plus elle est appliquée à basse température, plus l'intensité du pic correspondant au plan (200) est intense. Pour le PEEK O qui a subi une fusion sans application de pression, l'intensité du pic (200) est bien moins élevée que pour ses homologues issus de frittages et est équivalente à celle correspondant au plan (110).

Schwertz[9], lors de ces travaux de thèse, avait comparé les diffractogrammes de la poudre brute avec un échantillon fritté par SPS à 200 °C sous 100 MPa appliquée à 150 °C et avec un temps de maintien de 5 min. Il avait montré que l'intensité du pic (200) était plus élevée dans le cas de l'échantillon fritté mais restait inférieure à l'intensité du pic (110). Dans notre cas, pour une faible pression de 17 MPa, l'intensité du pic (200) est déjà supérieure à celle correspondant au plan (110). Cette variation d'intensité d'intensité que l'on retrouve uniquement pour le plan (200) témoigne d'une orientation et organisation cristalline préférentielle des cristaux selon ce plan qui coupe l'axe (a) de la maille cristalline en son milieu. L'hypothèse de la déformation de la forme des structures sphéroli-

tiques lors du frittage peut être émise, comme illustré sur les schémas de la Figure IV.22. Les sphérolites ainsi formés après frittage conduisent à une orientation des lamelles cristallines suivant la direction normale à l'application de la pression SPS.

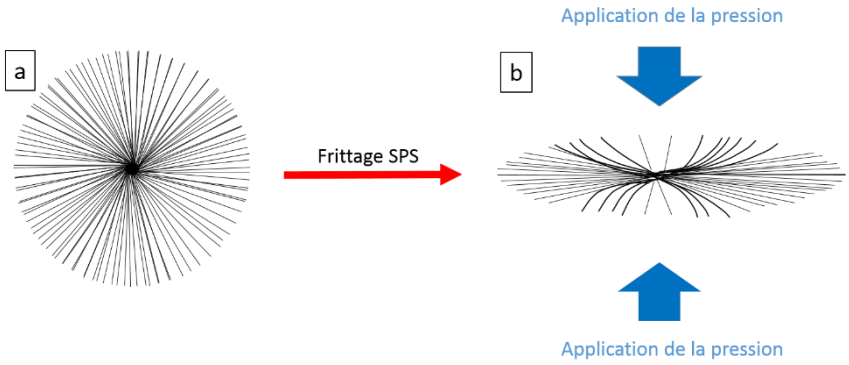

Figure IV.22 : Schématisation d'un sphérolite : (a) dans la poudre brute de PEEK, (b) après frittage SPS.

À l'inverse, lors d'analyses DRX d'un PEEK dans la direction normale à celle d'application de la pression lors du frittage SPS, Schwertz a montré que plus la pression appliquée sur un échantillon de PEEK fritté est élevée, plus l'intensité du pic (200) diminue. Ainsi, pour un échantillon fritté à 200 °C et sous une pression de 100 MPa, le pic (200) s'est révélé significativement plus intense suivant la direction d'application de la pression que selon la direction normale. Cette observation confirmerait l'hypothèse de la déformation des sphérolites lors du frittage SPS. L'alignement des lamelles cristallines perpendiculairement à la direction d'application de la pression défavoriserait la diffraction selon le plan (200).

IV.B.2.b Mesures au SAXS

IV.B.2.b.i *Estimation de la périodicité des lamelles cristallines*

Dans les sections précédentes, l'influence du traitement SPS sur le χ_c du PEEK a été étudiée et des premiers éléments de réponses sur l'organisation cristalline du polymère après frittage ont été mis en évidence. Lors du Chapitre 1, la morphologie cristalline du PEEK avait été décrite comme étant lamellaire d'épaisseur de quelques nanomètres. La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) est la mieux adaptée pour la caractérisation de la structure lamellaire. Elle permet en particulier de déterminer la longue période L_p (distance moyenne de périodicité à l'intérieur d'un empilement de lamelles)[245]. C'est dans le but de déterminer ce paramètre que des échantillons PEEK massifs et pulvérulents ont été étudiés par SAXS.

Afin de déterminer la taille des structures lamellaires des échantillons frittés, des analyses SAXS ont été réalisées sur les échantillons PEEK A, B, C, I, J, L et O ainsi que les poudres 1, 2 et 3 du Tableau IV-5 (Figure IV.23). Les courbes de cette figure sont relativement brutes car les fluctuations de densité n'ont pas été au préalable soustraites et les intensités diffusées ne sont présentées qu'en unité arbitraire.

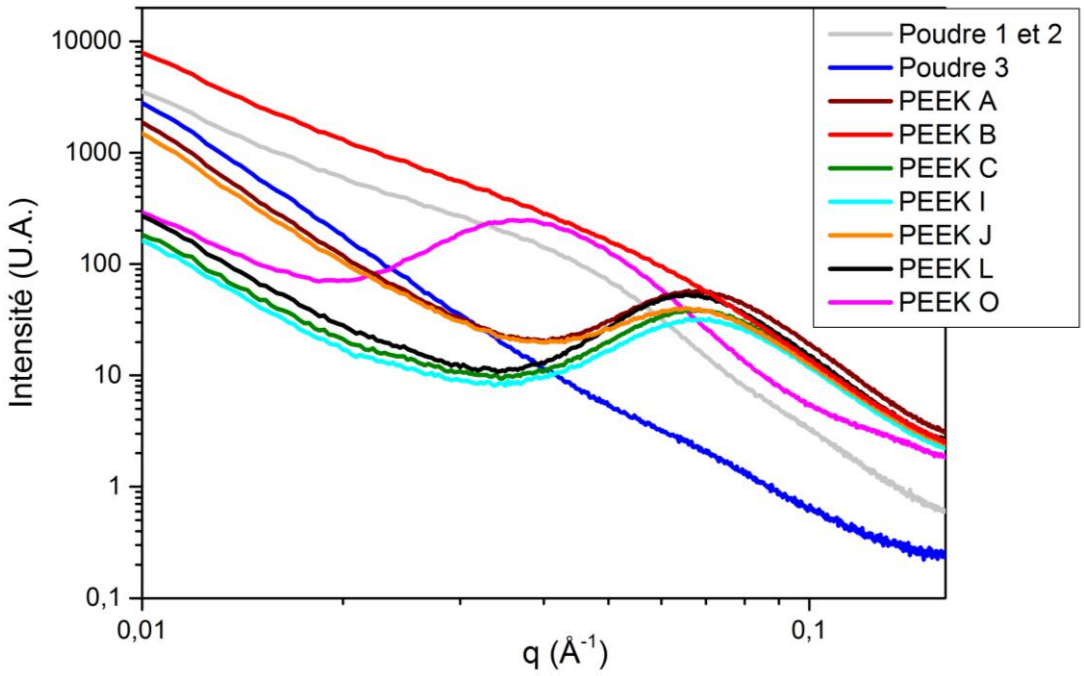

Figure IV.23 : Diffractogrammes SAXS (non corrigés des fluctuations de densité) pour différents échantillons PEEK.

Les maxima, ou pics de corrélation, observés sur la Figure IV.23 correspondent au premier pic de Bragg d'une structure lamellaire, comme cela a été vérifié avec d'autres expériences pour lesquelles la résolution spatiale était plus grande. Ce pic à la position dans l'espace réciproque, q*, est reliée à la périodicité moyenne des empilements de lamelles (L_p) comprenant l'épaisseur de la lamelle cristalline (e) et l'épaisseur de la couche amorphe interlamellaire (cf. Figure I.11). On peut déterminer la valeur de la périodicité moyenne des lamelles avec la loi de Bragg[245]:

$$L_p \approx \frac{2\pi}{q*} \qquad (23)$$

Sur la Figure IV.23, on distingue trois groupes d'échantillons avec des profils SAXS différents :

- Le premier groupe concerne tous les PEEK frittés, excepté le PEEK B qui n'a pas subi de traitement thermique (compression à froid au SPS). La position du pic, q*, varie très légèrement d'un échantillon à un autre dans le domaine 0,065 < q* < 0,071 Å^{-1}, ce qui implique une périodicité moyenne de l'empilement lamellaire dans le domaine 89 < L_p < 97 Å.
- Pour l'échantillon fondu (PEEK O), le pic est à une autre position, q* = 0,038 Å^{-1}, ce qui correspond à une périodicité moyenne double, L_p = 166 Å. Cette valeur est en adéquation avec les données de la littérature pour des PEEK mis en forme après fusion du polymère[245].
- Enfin, pour le troisième groupe d'échantillons qui concerne les poudres (1, 2 et 3) ainsi que le PEEK B, le pic n'est pas clairement observé. La forte microporosité (présence de nombreux vides) de ces échantillons pourrait masquer le signal associé à la périodicité de la structure lamellaire. Néanmoins, on observe un épaulement, pour le PEEK B et les poudres 1 et 2, au environ de la même position que le maximum du PEEK O (q* = 0,038 Å^{-1}).

Ainsi, les échantillons de PEEK frittés (premier groupe) possèdent une périodicité des lamelles cristallines beaucoup plus faibles que celles présentes dans les poudres et le PEEK ayant subi une fusion (deuxième groupe). Cette différence de structure cristalline n'est valable qu'à partir du moment où, pendant le frittage SPS, l'application d'une pression est couplée à un traitement thermique de frittage ; une simple consolidation à froid (PEEK B) ne permet pas ce changement d'organisation.

IV.B.2.b.ii *Estimation d'un taux de cristallinité*

La faction volumique (ϕ_{vc}) de la partie cristalline des échantillons PEEK peut être déterminée grâce aux expériences SAXS. Cette fraction ne correspond pas tout à fait χ_c, déterminé en DSC, qui est une fraction massique. Pour mesurer ϕ_{vc}, les mesures réalisées section IV.B.2.b.i nécessitaient d'être mises à l'échelle absolue et corrigées des fluctuations de densité. Cette correction a, en particulier, été effectuée pour les échantillons PEEK B, I, J, L et O.

Le calcul de l'invariant de Porod Q_p, permet d'évaluer la fraction volumique de la partie cristalline via la relation 24 :

$$Q_p = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty q^2 I(q)dq = \Delta\rho^2\phi_{vc}(1-\phi_{vc}) \qquad (24)$$

Si q est le vecteur de diffusion en cm^{-1} ; I(q), l'intensité diffusée en cm^{-1} ; $\Delta\rho$, la différence des densités longueur de diffusion des parties cristalline et amorphe, $(\rho_c - \rho_a)$ en cm^{-2} ; ϕ_{vc}, la fraction volumique des parties cristallines dans l'échantillon (cristallinité définie comme un rapport de volume) ; alors, l'invariant de Porod est en cm^{-4}.

Pour déterminer l'invariant de Porod, l'intensité diffusée I(q) ne doit provenir que des fluctuations de concentration associées à la structure lamellaire. Avant d'intégrer le produit $q^2I(q)$ pour obtenir l'invariant de Porod, deux corrections doivent donc être faites :

- La première concerne la soustraction au signal SAXS d'une contribution fortuite des fluctuations de densité ; celles-ci devant être négligeables dans le domaine des petits angles ($q < 0.6$ $Å^{-1}$). Le choix de soustraire une constante associée à la plus petite valeur de l'intensité diffusée a été fait et est inspiré de la méthode dite « du point loin » utilisée en diffusion aux petits angles. Dans le cas présent, cette valeur correspond à l'intensité I(q) pour un vecteur de diffusion q voisin de 0,5 $Å^{-1}$. Elle est indiquée par une flèche noire sur la Figure IV.24, représentant le diffractogramme X (SAXS + WAXS) du PEEK L. C'est en fait une valeur par excès des fluctuations de densité qui est considérée et soustraite de l'intensité diffusée mesurée.
- La deuxième est relative à la soustraction de la contribution des porosités (microvides présents dans les zones amorphes des échantillons) à l'intensité diffusée. Aux très faibles valeurs de q, les remontées de l'intensité diffusée, juste avant le pic de Bragg sont attribuées à l'existence de microbulles d'air dans la partie amorphe. Cette contribution est de la forme $\frac{A}{q^4}$ et correspond à la loi d'échelle caractéristique de Porod relative aux interfaces air-polymère amorphe des porosités. Le préfacteur A de cette loi d'échelle a alors été déterminé en utilisant

les valeurs les plus fiables de q et de I(q) correspondant à une des plus faibles valeurs de q explorées avec l'expérience (ce point est indiqué par la flèche en bleu sur la Figure IV.24).

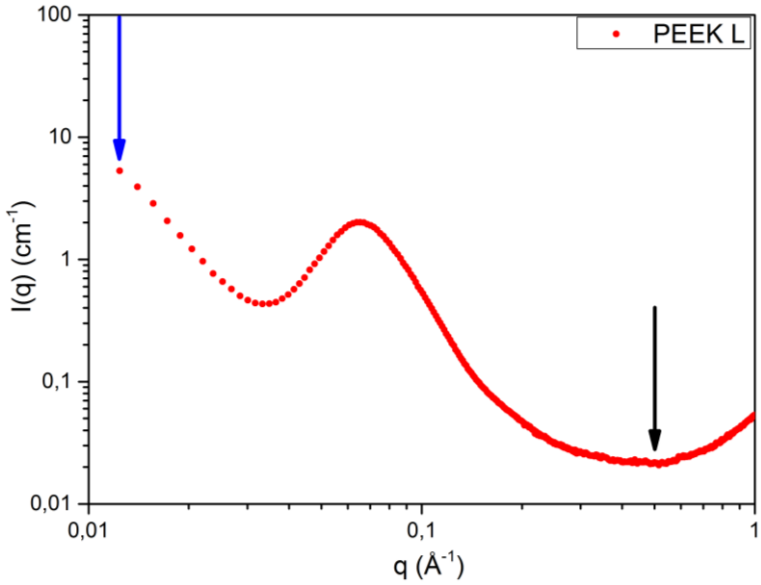

Figure IV.24 : Diffractogramme RX SAXS corrigé de l'échantillon PEEK O.

La densité de longueur de diffusion, ρ en cm^{-2}, d'un diffuseur élémentaire est définie par :

$$\rho = \frac{a}{v} N_A \qquad (25)$$

Où a (cm) est la longueur de diffusion du diffuseur élémentaire (monomère ou motif de répétition du PEEK) ; v ($cm^3 \cdot mol^{-1}$), son volume molaire ; N_A ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}), le nombre d'Avogadro.

Z étant le nombre d'électrons du diffuseur élémentaire, la longueur de diffusion, a en cm, de celui-ci pour les rayons X est donné par :

$$a = 0{,}282\ 10^{-12}\ Z \qquad (26)$$

Les densités de longueur de diffusion des parties cristalline et amorphe du PEEK sont données dans le Tableau IV-10 :

Partie du PEEK	Densité ($g.cm^{-3}$)	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Volume molaire ($cm^3.mol^{-1}$)	Z	a (10^{-12} cm)	ρ (10^{10} cm^{-2})
cristalline	1,400[42]	288,31	205,936	150	42,3	12,3694
amorphe	1,265[42]	288,31	227,913	150	42,3	11,1767

Tableau IV-10 : Principales caractéristiques des parties amorphe et cristalline du PEEK.

Le contraste entre parties cristalline et amorphe du PEEK est donc : $\Delta\rho^2 = 1{,}4225\ 10^{20}$ cm^{-4}. En utilisant la définition (24) et en intégrant les courbes $q^2 I(q)$ sur l'ensemble des valeurs de q explorées du domaine des petits angles, après les corrections de I(q) décrites précédemment, les invariants de Porod, Q_p, peuvent être déterminés pour les échantillons PEEK B, I, J, L et O. Les fractions volu-

miques cristallines, ϕ_{vc}, sont alors évaluées en résolvant une équation du second degré (seconde partie de la relation 24). Les résultats présentés dans le Tableau IV-11 suggèrent que les valeurs obtenues pour les Invariants de Porod donnent des fractions volumiques peu réalistes. En effet, dans certains cas (PEEK B et L), elles conduisent à des nombres imaginaires pour ϕ_{vc}. De plus, les ϕ_{vc} pour les PEEK I et J apparaissent très faibles, respectivement 19 % et 23 % correspondant à des χ_c de 21 % et 25 %. Pour rappel, en DSC, un χ_c de l'ordre de 45 % avait été déterminé pour ces échantillons. En revanche, pour le PEEK O, la valeur de ϕ_{vc} est de 30 % correspondant à un χ_c de 32 % et est exactement celle obtenue en DSC pour cet échantillon.

Échantillon	Q_p (10^{19} cm^{-4})	ϕ_{vc}
PEEK B	9,09	Pas de solution
PEEK I	2,15	0,19
PEEK J	2,50	0,23
PEEK L	3,61	Pas de solution
PEEK O	2,98	0,30

Tableau IV-11 : Valeurs de Q_p et ϕ_{vc} pour quelques échantillons PEEK considérés.

IV.B.2.b.iii *Estimation d'une surface spécifique des interfaces entre les parties cristallines et amorphes*

L'intensité diffusée varie en q^{-4} dans le domaine asymptotique de la diffusion SAXS, en pratique au-delà de la première raie de Bragg (q > 0,06 Å-1). Cette décroissance en q^{-4} est caractéristique de l'existence d'interfaces. C'est la loi bien connue de Porod qui permet de quantifier la quantité d'interfaces entre parties cristalline et amorphe, via le rapport $\frac{S}{V}$, où S est l'aire totale des interfaces et V, le volume total de l'échantillon. La loi de Porod s'écrit :

$$\lim_{q\to\infty} q^4 I(q) = 2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V} \qquad (27)$$

I(q) (cm^{-1}), est l'intensité diffusée par unité de volume ; $\Delta\rho^2$ (cm^{-4}), la différence des densités de longueur de diffusion entre les deux hases séparées par des interfaces (phase cristalline - phase amorphe) ; S (cm^2), l'aire totale des interfaces ; V (cm^3), le volume total de l'échantillon.

C'est à partir de la représentation de « Porod » (q^4I(q) versus q), que l'on détermine la quantité $2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V}$. Elle correspond en effet, à la hauteur du plateau que l'on observe dans cette représentation aux grandes valeurs de q. La Figure IV.25 présente un exemple de cette représentation pour le PEEK L.

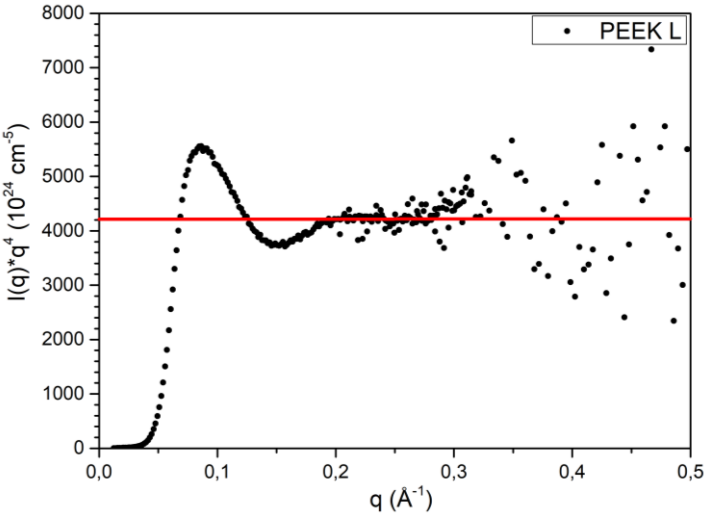

Figure IV.25 : Représentation de Porod de l'intensité diffusée SAXS pour l'échantillon PEEK L.

De surcroît, lorsque l'on fait l'hypothèse d'un empilement sans défauts des lamelles des sphérolites, on a :

$$\frac{S}{V} = \frac{2}{L_p} \qquad (28)$$

L_p est la période de l'empilement des lamelles cristallines.

L'ensemble des valeurs de $2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V}$, $\frac{S}{V}$ et L_p pour les échantillons PEEK B, I, J, L et O sont présentées dans le Tableau IV-12.

Échantillon	$2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V}$ (10^{24} cm^{-5})	$\frac{S}{V}$ (Å^{-1})	L_p (Å)
PEEK B	6000	0,067	30
PEEK I	2500	0,028	72
PEEK J	2650	0,030	67
PEEK L	4200	0,047	43
PEEK O	1600	0,018	112

Tableau IV-12 : Surfaces spécifiques des interfaces déterminées par SAXS et périodes des empilements lamellaires idéaux qui leur sont reliées.

L'accord avec les mesures faites à partir des positions du premier pic de Bragg en utilisant la relation 23 (section IV.B.2.b.i) n'est pas parfait, même si les valeurs obtenues pour un empilement idéal à partir des surfaces spécifiques sont du même ordre de grandeur. Cet écart résulte probablement des incertitudes expérimentales pour la détermination de $\frac{S}{V}$ et surtout de la validité de la relation 28 pour des empilements lamellaires avec défauts.

IV.B.2.b.iv *Estimation d'une épaisseur des lamelles cristallines par diffusion WAXS*

On peut estimer la taille des cristallites en utilisant la largeur des raies de Bragg relatives à la structure interne des lamelles cristallines, c'est-à-dire des raies observées par diffusion WAXS. On utilise pour cela la formule de Scherrer[246] en supposant que le cristal d'une lamelle est quasi parfait.

En considérant une raie associée aux plans réticulaires (hkl), la formule de Scherrer relie la dimension, ou l'extension, du cristal (E) dans la direction normale de ces plans à la largeur de la raie de Bragg (largeur à mi-hauteur) associée à ces plans (Δq). La formule de Scherrer s'écrit :

$$E = \frac{2\pi}{\Delta q} \qquad (29)$$

La largeur à mi-hauteur de la raie de Bragg, Δq, est en fait, la largeur corrigée de la résolution expérimentale ΔQ_R. Pour connaître celle-ci, un échantillon standard de Tricosane a été utilisé (poudre constituée de nombreux grains de cristal parfait). La largeur des raies de Bragg du Tricosane est uniquement reliée à la résolution expérimentale du diffractomètre. La largeur vraie de la raie de Bragg associée aux plans réticulaires (hkl), notée Δq, se déduit de la largeur mesurée ΔQ via la relation :

$$\Delta Q^2 = \Delta q^2 + \Delta {Q_R}^2 \qquad (30)$$

Ce qui conduit à :

$$\Delta q = \sqrt{\Delta Q^2 - \Delta {Q_R}^2} \qquad (31)$$

Cette formule permet d'évaluer la profondeur des lamelles cristalline (E) dans les directions normales aux plans (110), (200) et (211) associés respectivement aux 1er, 3ème et 5ème raies de Bragg des diagrammes WAXS des films de PEEK étudiés. La Figure IV.26 présente un exemple de diffractogramme WAXS (PEEK O) avec les différentes raies de Bragg considérées. Les autres raies ne sont pas suffisamment séparées les unes des autres pour accéder facilement à leurs largeurs.

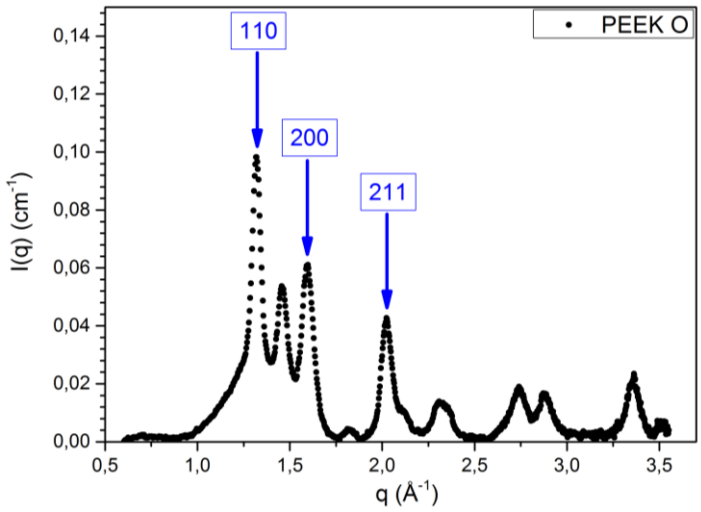

Figure IV.26 : Diffractogramme WAXS pour l'échantillon PEEK O.

En considérant la Figure I.9 et la Figure I.12 du Chapitre 1, représentant la maille élémentaire d'un cristal de PEEK et la schématisation du repliement des chaînes pour former les lamelles, il apparait que le plan (200) est orienté parallèlement à la direction des lamelles. En d'autres termes, la direction normale de ce plan coupe perpendiculairement les lamelles cristallines. Ainsi, l'évaluation de la largeur à mi-hauteur du pic associé à ce plan conduit directement à l'épaisseur des lamelles cristallines (e) via la formule de Scherrer. Dans les autres directions, les valeurs de E devraient être plus grandes que pour le plan (200) comme cela est schématisé sur la Figure IV.27.

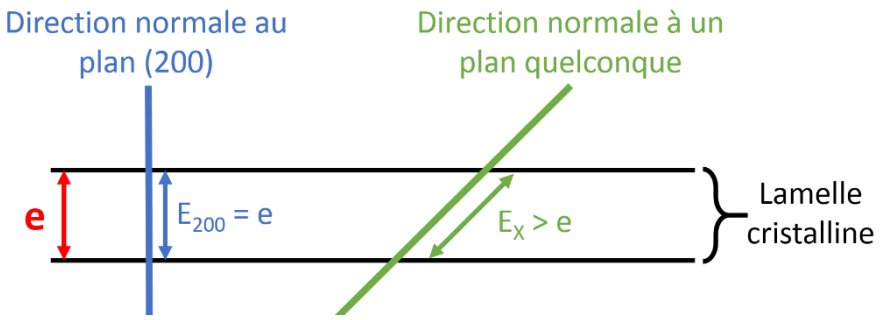

Figure IV.27 : Représentation schématique de la profondeur de lamelle traversée par la direction normale au plan (200) et celle associée à un plan quelconque.

Le Tableau IV-13 rassemble les différentes valeurs de E, déterminées via la formule de Scherrer, dans les directions normales aux plans (110), (200) et (211) pour les échantillons PEEK B, I, J, L et O. La raie associée au plan (200) n'est pas suffisamment isolée pour déterminer la largeur à mi-hauteur des échantillons PEEK B, I et J.

Plan	Échantillon	ΔQ (Å^{-1})	Δq (Å^{-1})	**E (Å)**
(110)	PEEK B	0,154	0,147	**43**
	PEEK I	0,140	0,132	**48**
	PEEK J	0,113	0,103	**61**
	PEEK L	0,096	0,084	**74**
	PEEK O	0,069	0,052	**122**
(200)	PEEK B, I et J	-	-	**-**
	PEEK L	0,120	0,111	**56**
	PEEK O	0,123	0,115	**55**
(211)	PEEK B	0,118	0,111	**57**
	PEEK I	0,113	0,105	**60**
	PEEK J	0,120	0,113	**56**
	PEEK L	0,096	0,087	**72**
	PEEK O	0,068	0,054	**116**

Tableau IV-13 : Valeurs de ΔQ, Δq et E pour certains pics de Bragg et plans réticulaires de différents échantillons PEEK.

Les valeurs de E associées au plan (200), qui indiquent l'épaisseur (e) des lamelles cristallines, apparaissent similaires (en rouge dans le Tableau IV-13) quelles que soit l'élaboration du polymère : ayant été fondu (PEEK O) ou consolidé par SPS (PEEK L). Ces épaisseurs sont du même ordre de grandeur que celles proposées dans la littérature[43,49]. De surcroit, le rapport $\frac{e}{Lp}$ correspond à la fraction volumique ϕ_{vc} de la phase cristalline. En reprenant les valeurs de Lp pour le PEEK O (166 Å) et le PEEK L (95 Å), déterminées dans la section IV.B.2.b.i, on trouve des valeurs de ϕ_{vc} respectivement égales à 33 % et 59 %. Bien que la valeur pour le PEEK O soit du proche de ce qui avait été trouvé en DSC, celle pour le PEEK L est surévaluée. Néanmoins, ces résultats montrent que le degré de cristallinité pour un échantillon fritté est supérieur et sont un bon accord avec les résultats en DSC (section IV.B.1.c.i)

Pour les deux autres raies de Bragg du Tableau IV-13, les valeurs de E_{110} et E_{211} sont plus élevées entre le PEEK O et les échantillons frittés. Ces résultats semblent révéler que la longueur des lamelles cristallines et donc les dimensions des sphérolites sont supérieures dans le cas du PEEK O.

IV.B.2.c Conclusion

L'étude basée sur l'influence des conditions de frittage sur la cristallinité des échantillons PEEK a été réalisée par le biais d'analyses DSC, DRX, SAXS et WAXS. Plusieurs observations fondamentales quant à la structure cristalline ont ainsi pu être faites.

Tout d'abord, le frittage SPS tend à conserver le χ_c élevé des poudres initiales. Le traitement thermique associé à l'élaboration du PEEK n'engendre pas de fusion dans la masse des particules et n'affecte donc pas le χ_c natif. De plus, selon les paramètres de frittage, les échantillons consolidés obtenus possèdent, soit la phase amorphe-rigide située entre les zones amorphes et cristallines, soit une partie amorphe sous contrainte ne se relaxant qu'à des températures supérieures ou égale à la Tg.

Ensuite, la pression et sa température d'application associée lors de la consolidation SPS induisent une orientation et une organisation cristalline particulière. Une hypothèse basée sur la déformation de la forme des structures sphérolitiques lors du frittage a été émise. La pression appliquée conduirait, après frittage, à une orientation des lamelles cristallines suivant la direction normale à l'application de la pression SPS.

Enfin, les échantillons PEEK frittés possèdent une valeur de périodicité des lamelles cristallines beaucoup plus faibles que celle dans les poudres et dans un PEEK ayant subi une fusion. Cependant, les échantillons présentent une épaisseur de lamelles cristallines similaires bien que la dimension des sphérolites semble plus faible pour un PEEK fritté que pour un échantillon qui a été fondu. Cette différence de structure n'est observée qu'à partir du moment où l'application d'une pression est couplée à un traitement thermique pendant la mise en forme.

IV.C Changement d'échelle des échantillons frittés

IV.C.1 Anisotropie structurale

Dans la section IV.B.2 précédente, il a été mis en évidence que la pression uniaxiale appliquée pendant le traitement SPS génère une organisation cristalline préférentielle du PEEK. De plus, les fortes pressions lors du frittage, pourraient également déformer les particules primaires de poudre et rendre les propriétés mécaniques du matériau anisotrope. D'ailleurs, les images MEB présentées dans le Chapitre 3 et précédemment dans le Chapitre 4 ont révélées des particules allongées de forme oblongue (cf. Figure IV.3a et Figure III.10).

Dans le but d'évaluer l'effet de cette anisotropie générée par les conditions d'élaboration et plus particulièrement par la pression appliquée durant les cycles SPS sur les propriétés mécaniques, un échantillon PEEK diamètre 30 mm a été fritté et testé en compression quasi-statique selon deux directions : parallèlement (direction longitudinale) et perpendiculairement (direction transverse) à la direction de chargement SPS. L'échantillon choisi est le PEEK D puisqu'il a été produit sous haute pression appliquée dès le début du cycle (250 MPa ; 250 °C) générant potentiellement une anisotropie très forte. Trois éprouvettes cylindriques de hauteur et de diamètre 5 mm ont été prélevées dans la direction longitudinale et trois éprouvettes dans la direction transverse comme illustré sur la Figure IV.28.

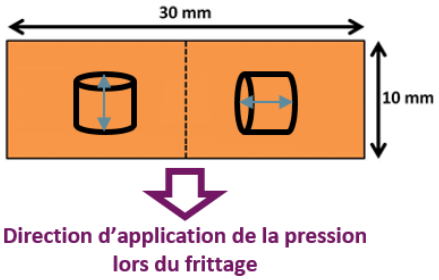

Figure IV.28 : Directions de prélèvement des éprouvettes (ø = 5 mm, h = 5 mm) de compression dans un échantillon fritté (ø = 30 mm, h = 10 mm).

Les courbes de contrainte-déformation en compression obtenues sont présentées sur la Figure IV.29 :

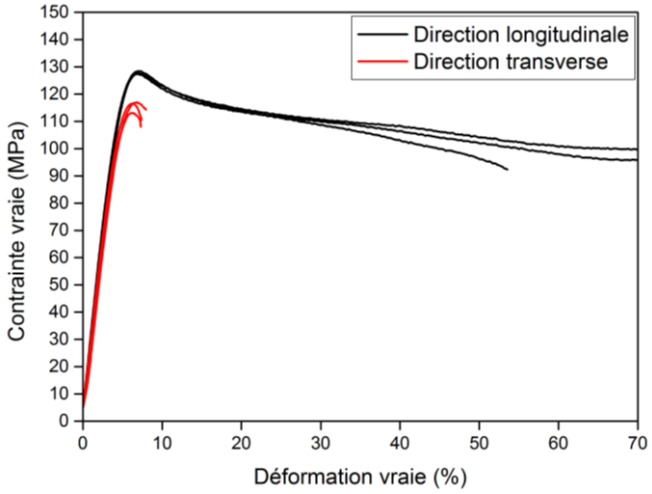

Figure IV.29 : Courbes de contrainte-déformation en compression d'un PEEK D dans lequel les éprouvettes ont été prélevées selon la direction longitudinale (en noir) et celle transverse (en rouge).

Les courbes révèlent des comportements radicalement différents selon la direction de prélèvement des échantillons. Plus précisément, les éprouvettes prélevées dans la direction longitudinale sont caractérisées par un comportement ductile avec deux éprouvettes dépassant les 70 % de déformation à la rupture. En revanche, pour l'autre direction, une fragilité du polymère est observée, caractérisée par une rupture des éprouvettes à la fin de la zone élastique. De plus, la contrainte au seuil d'écoulement apparait aussi plus faible dans cette direction.

L'hypothèse selon laquelle l'anisotropie serait induite par une déformation des particules lors de l'application de la pression est illustrée sur la Figure IV.30. Deux cas de figure ont été considérés lors d'une sollicitation mécanique par compression quasi-statique : la configuration où l'éprouvette a été prélevée dans la direction longitudinale (cas A) et l'autre dans la direction transverse (cas B). Bien que les phénomènes de friction soient favorisés par les conditions d'élaboration retenues, avec l'ap-

plication de la pression à basse température, la profondeur de diffusion des chaines polymères à travers les interfaces de particules est supposée être faible puisque la température et le temps de contact sont limités.

Lorsque l'axe de la sollicitation mécanique est le même que celui d'application de la pression (Figure IV.30a), les particules, déjà déformées au cours de la mise en forme selon l'axe transverse, se compriment encore davantage avec peu de phénomènes de cisaillements entre les particules. Ainsi de nombreuses particules sont toujours interconnectées par les chaines (en noir) et une déformation à la rupture élevée est observée. Lors d'une sollicitation dans le sens transverse (Figure IV.30b), la forme allongée des particules va favoriser leur glissement les unes le long des autres durant la sollicitation mécanique. Ce comportement va conduire à la rupture des connexions entre les particules initiées pendant le frittage (en rouge). Il en découle alors un comportement fragile et des propriétés mécaniques globalement plus faibles que suivant l'axe longitudinal comme en témoignant les courbes contrainte-déformation de la Figure IV.29.

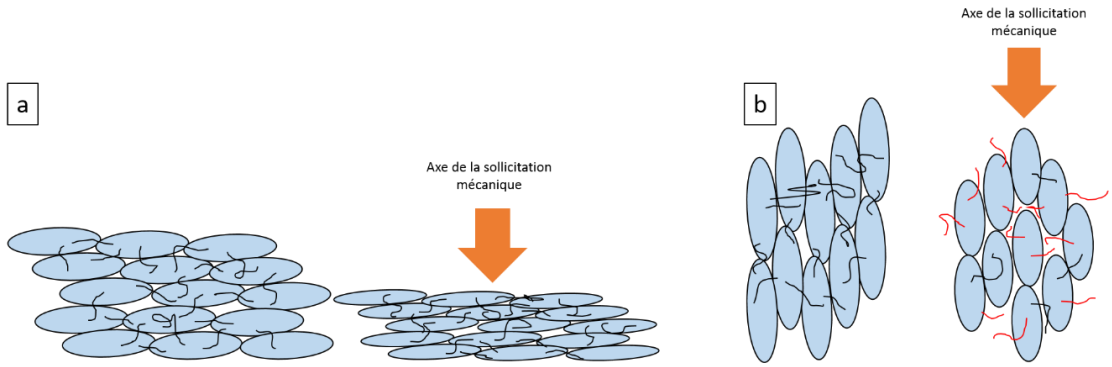

Figure IV.30 : Schématisation de l'organisation des particules dans un matériau fritté et de son comportement lors d'un essai de compression quasi-statique pour une éprouvette prélevée dans la direction (a) longitudinale et (b) transverse. Les formes oblongues en bleu représentent les particules de poudre déformées lors de la consolidation par SPS.

Bien évidemment, les observations précédentes et les hypothèses émises ne sont valables que dans le cas d'échantillons pour lesquels la profondeur de diffusion des chaînes à travers les particules est faible ; c'est-à-dire pour des températures d'élaboration éloignées de la fusion. Les connexions sont ainsi facilement rompues lors d'une sollicitation selon la direction transverse. Vraisemblablement, pour des températures égales ou supérieures à la Tf du PEEK (≥ 350 °C), la profondeur de diffusion des chaînes sera augmentée et l'anisotropie mécanique du polymère sera fortement atténuée.

IV.C.2 Essais préliminaires de changement d'échelle

Dans le but de confirmer les hypothèses sur l'anisotropie mécanique des échantillons PEEK frittés par SPS, des essais de traction ont été envisagés. Le prélèvement d'éprouvettes de traction plane n'étant possible que dans des comprimés frittés de plus grandes dimensions, un changement

d'échelle a été réalisé. Les plaques frittées obtenues possèdent un diamètre de 80 mm pour une épaisseur de 10 mm.

Dans un premier temps, afin de valider le changement d'échelle, les propriétés mécaniques d'un échantillon de diamètre 30 mm, élaboré selon le cycle de frittage précédemment identifié dans le Chapitre 3, ont été comparées à celles d'un échantillon de diamètre 80 mm obtenu dans les mêmes conditions. Le cycle sélectionné, qui avait été considéré dans le Chapitre 3 comme étant le plus adapté pour obtenir les propriétés mécaniques en compression les plus élevées a été appliqué : élaboration à 250 °C, sous 40 MPa et avec un temps de maintien de 20 min. Huit éprouvettes de compression ont été prélevées dans cet échantillon selon la direction longitudinale : quatre au centre et quatre à la périphérie. Les propriétés mécaniques du matériau PEEK ainsi produit ont été évaluées : E = 2,81 ± 0,05 GPa, σ_{se} = 132 ± 1 MPa et ε_{max} = 40 ± 6 %. Les très faibles écarts relatifs montrent la bonne homogénéité des propriétés mécaniques quelle que soit la position de prélèvement des éprouvettes. De plus, les valeurs sont très proches de l'échantillon PEEK de diamètre 30 mm qui, pour rappel, était caractérisé par les propriétés suivantes : E = 2,75 ± 0,02 GPa, σ_{se} = 134 ± 2 MPa et ε_{max} = 43 ± 13 %. Bien qu'une légère augmentation du module en compression ainsi qu'une légère diminution de la contrainte au seuil d'écoulement et de la déformation à la rupture soient perceptibles pour le matériau PEEK de diamètre 80 mm, les propriétés des deux matériaux sont quasiment similaires.

Le changement d'échelle validé, des essais de traction ont été conduits sur le matériau élaboré selon les mêmes conditions que présentées dans le paragraphe précédent. Les éprouvettes de traction ont été prélevées dans le sens transverse (cf. Chapitre 2, section II.C.3.b), soit dans la direction identifiée comme critique. Toutes les éprouvettes ont rompu dans la zone plastique avec seulement quelques MPa (< 5 MPa) de contrainte maximale témoignant d'une grande fragilité selon cette direction.

Afin d'augmenter la profondeur de diffusion des chaînes à travers les interfaces particule-particule et donc de réduire la fragilité du matériau dans la direction transverse, l'influence d'une température de frittage supérieure a été considérée. Un échantillon PEEK de diamètre 80 mm a ainsi été élaboré à une température de 300 °C, soit juste avant le début du pic principal de fusion visible en DSC pour éviter une diminution de χ_c. Compte tenu des observations et conclusions issues de l'étude sur les mécanismes de consolidation du PEEK section IV.A, les autres paramètres du cycle retenus sont les suivants : compaction à froid sous 250 MPa pour favoriser les échauffements locaux, une montée en température sous faible pression (2 MPa) pour promouvoir la diffusion des chaînes à travers les interfaces particule-particule, un temps de maintien à 300 °C pendant 1 h sous faible pression, une compression à chaud sous 250 MPa pendant 5 min et un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Les éprouvettes de traction issues de cet échantillon, prélevées selon la configuration présentée dans le Chapitre 2, ont été caractérisées et les courbes de contraintes vraies - déformations vraies sont regroupées sur la Figure IV.31 :

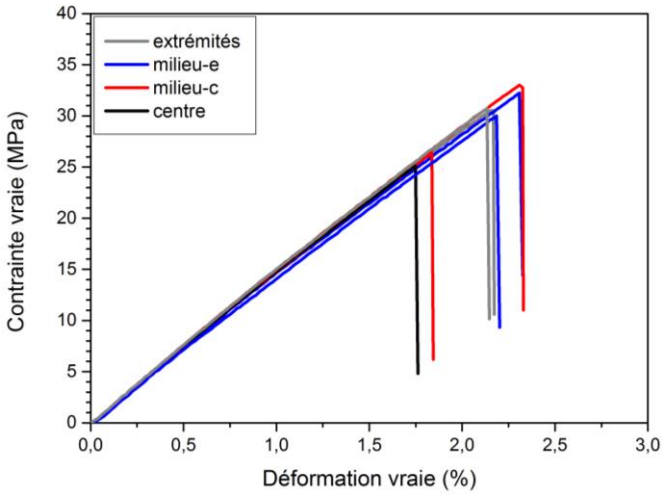

Figure IV.31 : Courbes de traction associées aux éprouvettes prélevées dans un échantillon de 80 mm de diamètre élaboré à 300 °C.

Au vu des courbes sur la Figure IV.31, les propriétés mécaniques en traction du matériau fritté à 300 °C apparaissent indépendantes de la position des éprouvettes et sont les suivantes : E = 1,49 ± 0,03 GPa ; σ_{max} = 30 ± 3 MPa et ε_{max} = 2,10 ± 0,22 %. Les éprouvettes ont rompu systématiquement dans la zone élastique mettant toujours en évidence la faible cohésion entre les particules.

Pour comparaison, les propriétés en traction ont également été évaluées sur quatre éprouvettes prélevées dans une plaque injectée dont deux dans la direction d'injection et deux dans la direction transverse. Cette plaque est d'origine commerciale élaborée à 400 °C à partir du même grade de poudre PEEK que celui utilisé tout au long de ces travaux de thèse. La Figure IV.32 rassemble les courbes de traction associées à ces éprouvettes pour lesquelles E = 1,27 ± 0,02 GPa ; σ_{max} = 107 ± 2 MPa et ε_{max} = 121 ± 12 %.

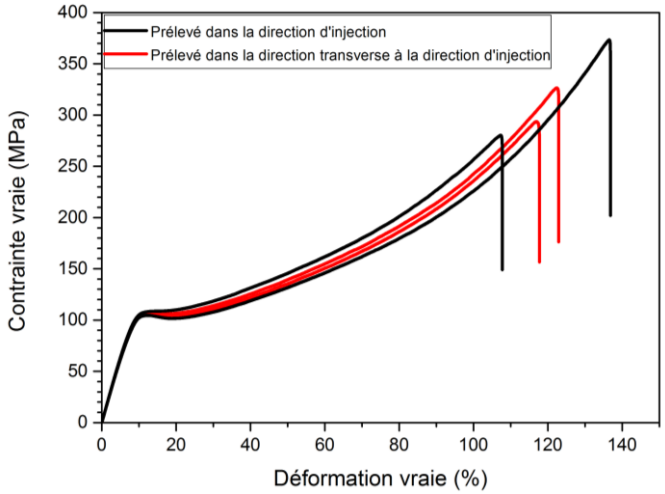

Figure IV.32 : Courbes de traction associées aux éprouvettes prélevées dans une plaque élaborée par moulage par injection provenant du fournisseur.

Le comportement du matériau injecté est extrêmement ductile (ε_{max} > 100 %) par rapport au matériau fritté qui présente un comportement très fragile. La contrainte au seuil d'écoulement, ou la contrainte maximale est plus de trois fois supérieure dans le cas de la plaque injectée. Seul le module est légèrement supérieur pour l'échantillon fritté, ce qui peut s'expliquer par le χ_c plus élevé par rapport à la plaque injectée (> 40 % contre ≈ 30 %). La Figure IV.33, représente une éprouvette de traction issue de la plaque injectée et une éprouvette du matériau fritté après leurs tests. Cette figure illustre la différence de comportement mécanique avec une striction très importante de la zone utile dans le cas de la plaque issue du moulage par injection et une rupture sans déformation irréversible de la zone utile pour l'échantillon issu du frittage SPS.

Figure IV.33 : Photographie des éprouvettes de traction pour (a) un PEEK issu d'une plaque injectée et (b) un PEEK fritté par SPS à 300 °C.

Les faciès de rupture après les essais de traction pour les deux éprouvettes présentées Figure IV.33, sont rassemblés sur la Figure IV.34.

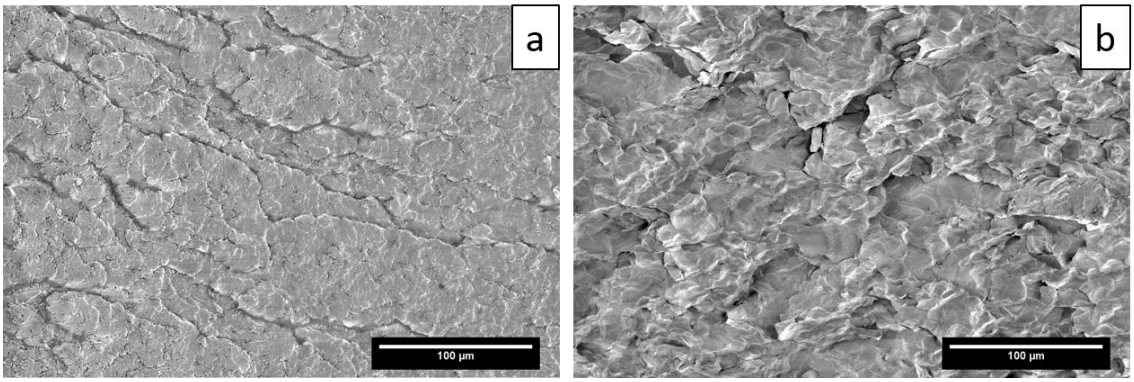

Figure IV.34 : Micrographies MEB de faciès de rupture après les essais de traction des éprouvettes issues (a) de la plaque injectée et (b) du PEEK fritté à 300 °C.

Les deux micrographies MEB montrent des faciès de rupture très différents. Pour l'éprouvette issue de la plaque injectée, la microstructure ne montre aucune particule ou grain puisque la matière

a été fondue. En revanche, pour l'éprouvette issue du PEEK fritté de diamètre 80 mm, le mode de rupture est nettement différent. Le faciès de rupture de cet échantillon révèle les particules initiales et une rupture interparticulaire. Ce faciès indique que la diffusion des chaînes aux interfaces particule-particule n'a pas été suffisante dans les conditions d'élaboration retenues.

Pour conclure, il a été montré que le transfert des conditions d'élaboration d'un échantillon de diamètre 30 mm à celui d'un diamètre 80 mm conduit à des propriétés mécaniques en compression similaires. Néanmoins, les propriétés mécaniques en traction sont très en deçà de celles d'une plaque injectée et ce constat a été expliqué par le fait que la cohésion entre les particules n'est pas optimale dans le cas du matériau fritté. Aussi, pour augmenter la cohésion des échantillons de diamètre 80 mm, trois solutions ont été envisagées :

- Augmenter la température du traitement thermique de frittage pour se rapprocher de la Tf du PEEK et ainsi favoriser la mobilité des chaînes et la diffusion de celles-ci à travers les interfaces particule-particule.
- Élaborer un composite PEEK avec des fibres de carbone. Ce type de charge possède une très grande rigidité pouvant générer des phénomènes de friction plus intenses entre une fibre et une particule de PEEK qu'entre deux particules. Les échauffements locaux générés à la surface des fibres favoriseraient les interactions entre la molécule d'ensimage et les chaînes de PEEK, améliorant ainsi la cohésion globale du matériau. De plus, ces fibres conductrices pourraient, lors du passage du courant SPS, générer un échauffement local au niveau de leurs surfaces par effet Joule. Ce phénomène favoriserait de nouveau, les interactions fibre – matrice et de manière plus globale, la cohésion du matériau.
- Rajouter un matériau compatible chimiquement avec le PEEK pouvant jouer le rôle d'aide au frittage. Une poudre de PolyEtherImide (PEI) a été considérée puisque ce polymère amorphe possède une Tg très inférieure aux températures d'élaboration du PEEK. Le PEI pourrait alors s'écouler vers les zones intermédiaires, entre les particules de PEEK, lors de l'élaboration. Les chaînes de PEI, alors très mobile, interdiffuseraient avec les chaînes de PEEK en surface des particules, et consolideraient les interfaces ce qui permettrait de gagner en cohésion après refroidissement du matériau.

  Ces trois solutions ont été explorées et sont détaillées ci-après.

IV.C.3 Frittage à plus hautes températures

L'influence d'une température de frittage supérieure à 300 °C a été considérée. Deux températures ont été testées : 330 °C et 350 °C. Les autres conditions d'élaboration restent identiques à celles appliquées pour la consolidation d'un échantillon fritté de diamètre 80 mm avec une température maximale de 300 °C : compaction à froid sous 250 MPa, une montée en température sous faible pression (2 MPa), un temps de maintien à la température maximale pendant 1h sous faible pression puis une compression à chaud sous 250 MPa pendant 5 min et enfin un refroidissement sous 250 MPa jusqu'à la température ambiante. Néanmoins, pour l'échantillon fritté à 350 °C, la forte pression à

cette température a conduit, lors de l'essai, à l'expulsion du polymère hors de la matrice. Pour cette raison, un deuxième frittage à 350 °C a été effectué sous une pression limitée de 30 MPa.

Les échantillons de PEEK obtenus aux deux températures de frittage ont été caractérisés en traction plane et les courbes obtenues sont regroupées sur la Figure IV.35. Les valeurs des propriétés en traction sont rapportées dans le Tableau IV-14.

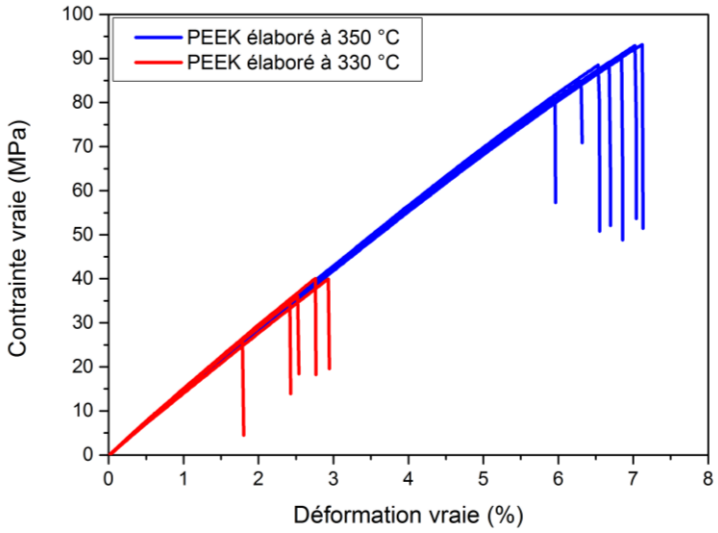

Figure IV.35 : Courbes de traction associées aux éprouvettes prélevées dans un échantillon fritté à 330 °C (en rouge) et à 350 °C (en bleu).

Échantillon	E (GPa)	σ_{se} (MPa)	ε_{max} (%)
PEEK moulé par injection (rappel)	1,27 ± 0,02	106 ± 2	121 ± 12
PEEK élaboré par frittage à 300 °C (rappel)	1,49 ± 0,03	30 ± 3	2,10 ± 0,22
PEEK élaboré par frittage à 330 °C	1,48 ± 0,04	36 ± 6	2,48 ± 0,45
PEEK élaboré par frittage à 350 °C	1,44 ± 0,02	89 ± 4	6,64 ± 0,41

Tableau IV-14 : Comparaison des propriétés mécaniques moyennes en traction (E, σ_{max}, ε_{max}) en fonction du procédé d'élaboration et de la température de mise en forme par frittage SPS.

La température maximale de frittage semble jouer un rôle très important sur la consolidation des matériaux frittés. Si peu d'améliorations des propriétés mécaniques sont observées entre 300 °C et 330 °C, en revanche, le frittage à 350 °C (proche de la Tf) conduit à une augmentation drastique des propriétés mécaniques en traction. Bien que cet échantillon présente toujours un comportement fragile, avec une rupture à la fin de la zone élastique, la valeur de σ_{se} est proche de celle d'une plaque injectée et le module E est même supérieur.

La Figure IV.36 montre les faciès de rupture des éprouvettes issues des échantillons frittés à 330 °C et 350 °C.

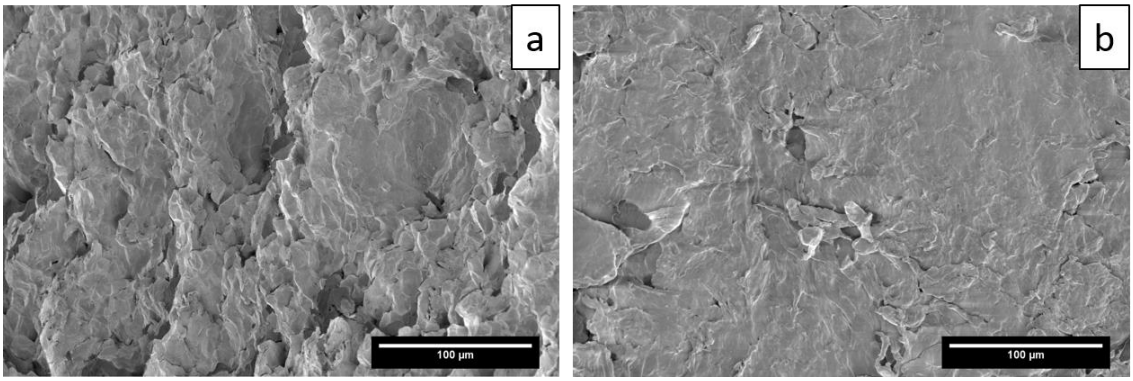

Figure IV.36 : Micrographies MEB de surfaces fracturées après les essais de traction des éprouvettes issues (a) du PEEK fritté à 330 °C et (b) du PEEK fritté à 350 °C.

D'un côté, l'échantillon fritté à 330 °C présente un faciès de rupture similaire à celui du PEEK fritté à 300 °C (Figure IV.34b). Les particules initiales visibles indiquent une faible cohésion du matériau avec une rupture interparticulaire. En revanche, pour le PEEK fritté à 350 °C, la surface de fracture apparait plus « lisse » avec l'absence de contours de particules nets. Cette microstructure proche de celle du PEEK injecté (Figure IV.34a) traduit une diffusion des chaînes entre les particules plus marquée que pour les PEEK frittés à plus basses températures. Ces observations sont en accord avec les comportements mécaniques présentés sur la Figure IV.35.

Compte tenu des températures d'élaboration très proches de la Tf du PEEK, une fusion partielle pourrait avoir lieu. Dans ce cas, le χ_c devrait être affecté. Des analyses DSC ont alors été effectuées sur ces échantillons ainsi que sur la plaque injectée. Les thermogrammes sont regroupés sur la Figure IV.37.

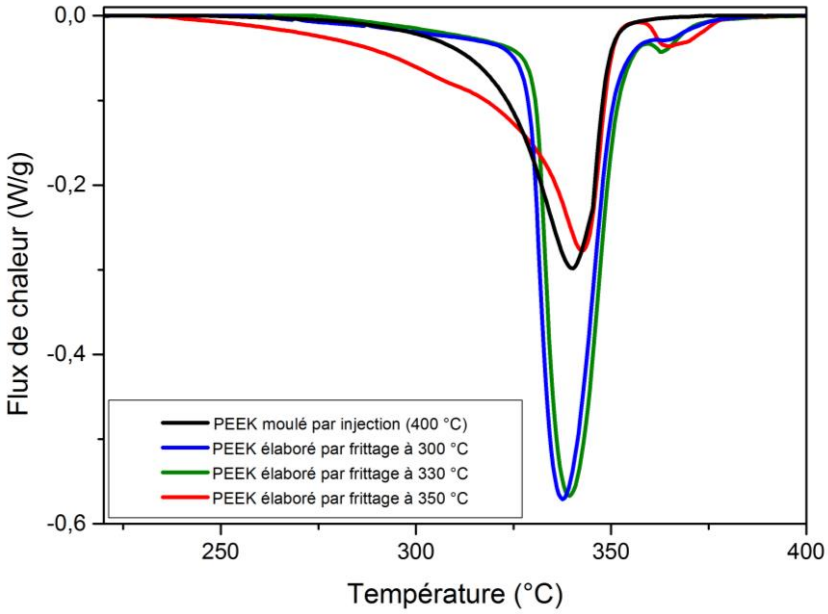

Figure IV.37 : Thermogrammes DSC des PEEK diamètre 80 mm frittés à 300 °C, 330 °C et 350 °C ainsi que du PEEK moulé par injection, obtenus lors de la montée en température. Les pics endothermiques sont dirigés vers le bas des thermogrammes.

Deux configurations différentes sont à noter sur les courbes DSC. Les PEEK élaborés par frittage à 300 °C et 330 °C présentent un pic endothermique de fusion intense témoignant de taux cristallins élevés évaluées respectivement à 42 % et 41 %. Ces valeurs sont comparables aux degrés de cristallinité des matériaux élaborés à 250 °C (section IV.B.1.c.i). Comme attendu, le χ_c est plus faible pour le PEEK moulé par injection ainsi que pour celui élaboré par frittage à 350 °C (≈ 29 % pour les deux échantillons). Le dépassement du point de fusion pour ces deux échantillons a conduit à une perte de cristallinité par rapport au matériau pulvérulent initial.

Un pic endothermique de faible intensité est identifié à une température supérieure au pic endothermique principal de fusion, pour les échantillons mis en forme à 350 °C, 330 °C et très légèrement pour l'échantillon fritté à 300 °C. Dans la suite du manuscrit ce pic sera nommé « post-pic ». Dans la littérature, à notre connaissance, aucune communication ne fait référence à un tel pic endothermique après le pic principal de fusion du PEEK. Trois hypothèses peuvent être émises pour expliquer son origine :

1) Il pourrait correspondre à la fusion des cristallites de chaînes dégradées après la mise en forme par SPS avec la combinaison d'une pression élevée et d'une température de frittage proche du point de fusion du PEEK.
2) Il pourrait provenir de la fusion d'une autre structure cristalline avec une maille élémentaire différente.
3) Il pourrait être associé à la présence de cristaux extrêmement bien organisés à haut point de fusion. Avec l'application d'une forte pression à une température proche de la fusion, les chaînes, très mobiles, se seraient réorganisées de façon très ordonnée. Le refroidissement,

toujours sous haute pression, aurait figé le système et des cristaux aux chaînes très bien organisées à point de fusion élevés auraient été ainsi obtenus.

La première hypothèse peut être écartée puisque lors d'une deuxième montée en température en DSC des échantillons considérés (non présentée ici), le post-pic n'est plus visible. Si le polymère avait été dégradé pendant l'élaboration, le pic serait toujours visible lors de la deuxième montée en température.

Pour vérifier la validité de la deuxième hypothèse, des analyses DRX ont été menées sur les échantillons de diamètre 80 mm afin de confirmer l'apparition d'une autre structure cristalline. La Figure IV.38 rassemble les diffractogrammes RX des PEEK consolidés par SPS à 300 °C, 330 °C, 350 °C ainsi que de la plaque injectée.

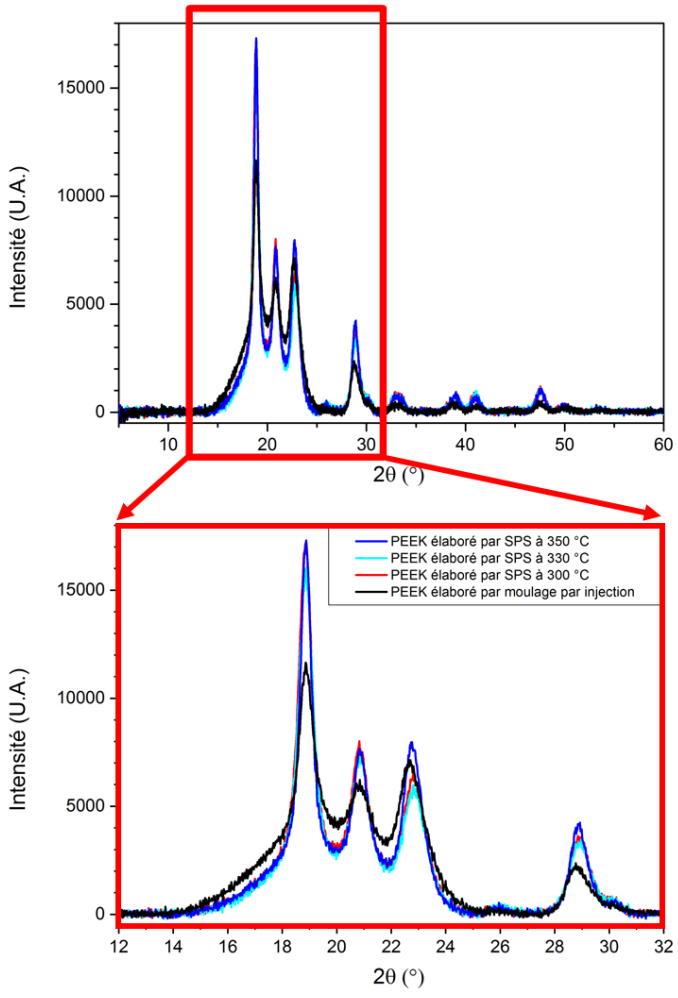

Figure IV.38 : Diffractogrammes RX de différents échantillons PEEK de diamètre 80 mm et d'une plaque moulée par injection.

Tout d'abord, tous les DRX des frittés sont similaires. De plus, comparé au PEEK obtenu par injection, aucun pic de diffraction supplémentaire n'est visible. Seuls les pics de diffraction correspondant à la maille élémentaire orthorhombique apparaissent. La seconde hypothèse est donc réfutée.

La troisième et dernière hypothèse concernant la présence de cristaux extrêmement bien organisés semble donc être la plus probable. Sur la Figure IV.38, la résolution et l'intensité des pics pour les trois échantillons frittés sont quasi-identiques. En revanche, des disparités apparaissent entre les frittés et l'échantillon moulé par injection. Pour ce dernier, les pics de diffraction présentent une intensité globale plus faible et une largeur plus importante, ainsi qu'un halo amorphe, situé sous les trois pics entre 16° et 24°, également plus marqué. Dans la littérature, la largeur et l'intensité des pics de diffraction donnent des informations sur l'organisation cristalline du système ; des pics plus fins et plus intenses sont les témoins d'un système cristallin plus parfait[27,45]. Les échantillons issus de frittages auraient donc une cristallinité mieux définie et des cristaux mieux organisés que l'échantillon issu de la technique conventionnelle. À noter que contrairement aux échantillons de diamètre 30 mm frittés à une température de 250 °C ou compactés à froid, l'intensité du pic correspondant au plan (200) situé à $2\theta \approx 18{,}8$ ° n'est pas la plus élevée. Le pic (110) est le plus intense, comme dans le cas des poudres ou des échantillons issus des techniques conventionnelles[27,42,43,46], puisque les échantillons ont été analysés sans direction privilégiée.

Des analyses complémentaires permettant de confirmer l'hypothèse des cristaux mieux organisés pourraient être réalisées dans de prochains travaux. Plus précisément, des mesures de spectroscopie Raman pourraient être envisagées car elles permettraient notamment de dissocier et quantifier les phases amorphes-rigides comme cela a été réalisé dans le cas du PE[240,241]. Des mesures de relaxations diélectriques du PEEK pourraient également être effectuées comme conduites par Huo et Cebe[238] qui avaient quantifier la phase amorphe-rigide du PEEK grâce à cette technique.

IV.C.4 Composites PEEK / fibres de carbone

Couramment dans la littérature, un moyen envisagé pour améliorer les propriétés mécaniques du polymère consiste en l'ajout de renforts en fibres de carbone (cf. Chapitre 1, section I.A.4.b). Dans cette étude, avec le cas particulier du procédé SPS, l'utilisation de tels renforts pourrait apporter d'autres avantages. Tout d'abord, la rigidité du carbone pourrait amplifier les phénomènes de friction aux interfaces fibre – particule lors de l'application de la pression uniaxiale. La friction générerait alors des échauffements locaux favorisant les interactions entre la molécule d'ensimage de la fibre et les macromolécules de PEEK, améliorant donc la cohésion globale du composite. De plus, l'ajout de fibres de carbone pourrait rendre le polymère conducteur électrique. Lors du passage du courant dans le polymère chargé pendant les cycles SPS, des échauffements au niveau des surfaces des fibres pourraient être générés par effet Joule. Ce phénomène favoriserait aussi les interactions fibre – matrice et la cohésion globale du composite.

L'élaboration d'un échantillon PEEK de diamètre 80 mm chargé avec 10 % en masse (≈ 8 % en volume) en fibres de carbone a alors été envisagée. Ce taux permettrait d'atteindre très largement le

seuil de percolation[247]. Un cycle de frittage, similaire à celui réalisé pour le PEEK consolidé à 330 °C non chargé, a été utilisé. La discussion concernant l'influence des conditions d'élaboration sur l'orientation des fibres et leurs répartitions dans la matrice polymère sera abordée dans le Chapitre 5. La Figure IV.39 rassemble les courbes contrainte – déformation des éprouvettes issues de cet échantillon ainsi que celles d'un échantillon non chargé élaboré dans les mêmes conditions pour comparaison. Le Tableau IV-15, quant à lui, regroupe les valeurs moyennes des propriétés mécaniques de ces échantillons.

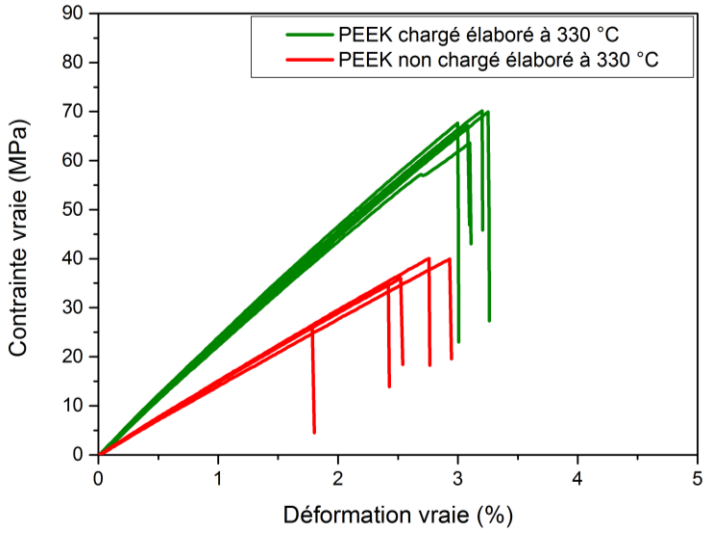

Figure IV.39 : Courbes de traction associées aux éprouvettes prélevées dans un échantillon élaboré à 330 °C non chargé (en rouge) et chargé avec 10 % en masse de fibres de carbone (en vert).

Échantillon	E (GPa)	σ_{se} (MPa)	ε_{max} (%)
PEEK non chargé élaboré par frittage à 330 °C	1,48 ± 0,04	36 ± 6	2,48 ± 0,45
PEEK chargé avec 10 % en fibres de carbone élaboré par frittage à 330 °C (rappel)	2,34 ± 0,07	68 ± 2	3,13 ± 0,10

Tableau IV-15 : Comparaison des propriétés mécaniques moyennes en traction (E, σ_{max}, ε_{max}) pour un chargé ou non chargé élaboré à 330 °C et un PEEK non chargé élaboré à 350 °C.

La Figure IV.39 révèle que les deux échantillons présentent des comportements mécaniques différents. Charger le polymère avec des fibres de carbone permet d'augmenter significativement les valeurs du module (+ 58 %) et de la contrainte au seuil d'écoulement (+ 88 %) par rapport à son état non chargé et consolidé à la même température. Dans la littérature ce constat est classiquement établi comme l'illustre le Tableau I-5 du Chapitre 1. En revanche, le chargement du PEEK fritté avec des fibres de carbone ne permet pas d'augmenter significativement la déformation à la rupture. Ainsi, à l'issue de cet essai préliminaire, l'utilisation de ce type de renforts ne semble pas résoudre le problème de cohésion des PEEK frittés. Des essais complémentaires pourraient être menés à l'avenir, avec notamment l'utilisation d'un taux de charge plus élevé pour générer plus d'échauffements locaux, afin de confirmer ce premier résultat et écarter cette piste totalement.

IV.C.5 Frittage d'un mélange PEEK / PEI

La dernière solution considérée lors de ces travaux de thèse pour tenter de remédier au problème de cohésion du matériau PEEK, a été d'introduire un polymère amorphe, le PolyÉtherImide (PEI) miscible en toute proportion avec une Tg largement inférieure à la Tf du PEEK. L'objectif est d'utiliser le PEI comme une aide au frittage. Lorsque la température d'élaboration sera supérieure à la Tg du PEI, il est attendu que ses chaînes suffisamment mobiles à cette température s'écoulent dans les zones intermédiaires, entre les particules de PEEK. Au refroidissement, après interdiffusion des chaînes de PEI avec celles de PEEK à la surface des particules, les interfaces seraient consolidées.

L'analyse DSC de la poudre de PEI a montré que sa Tg se situe aux alentours de 217 °C. À cette température, les chaînes de ce polymère sont donc potentiellement assez mobiles pour permettre de consolider les particules de poudres du PEEK.

L'élaboration de deux échantillons PEEK de diamètre 80 mm chargés avec des taux de 10 % et 30 % en masse de PEI, a été envisagée. Ces forts taux ont été choisis pour permettre qu'une quantité suffisante de PEI vienne s'écouler dans les zones interparticulaires. Le cycle de frittage SPS utilisé est le même que celui sélectionné pour le PEEK élaboré à 330 °C, à l'exception près, qu'une pression de seulement 30 MPa a été appliquée pour éviter l'expulsion du polymère hors de la matrice. Un autre essai à 350 °C avait été réalisé mais, malheureusement, une quantité trop importante de matière avait été éjectée hors de l'outillage SPS pendant l'essai et l'exploitation de l'échantillon a été impossible.

Ces premiers essais PEEK-PEI ont été frittés et caractérisés mécaniquement (Figure IV.40 et Tableau IV-16). Les courbes de traction du matériau chargé avec 10 % en masse en PEI ne figurent pas sur la Figure IV.40 afin de ne pas la surcharger ; les courbes étant quasiment superposables à celles du matériau chargé à 30 % en PEI.

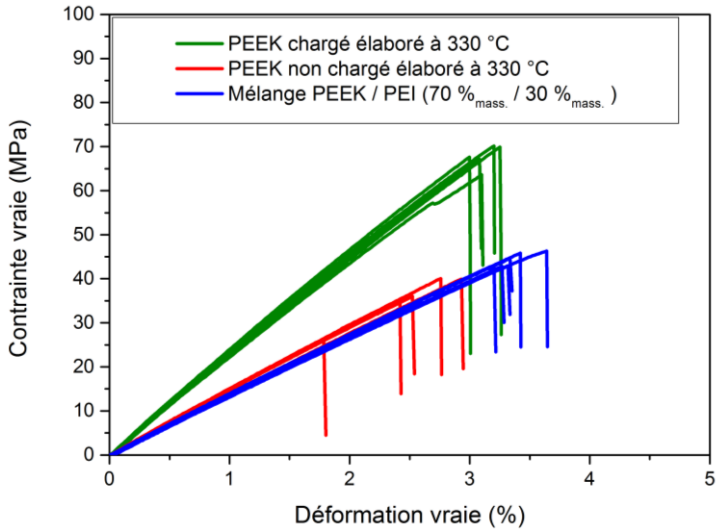

Figure IV.40 : Courbes de traction associées aux éprouvettes prélevées dans un échantillon élaboré à 330 °C non chargé (en rouge), chargé avec 10 % en masse de fibres de carbone (en vert) et d'un mélange composé de 30 % en masse en particules de PEI (en bleu).

Échantillon	E (GPa)	σ_{se} (MPa)	ε_{max} (%)
PEEK non chargé élaboré par frittage à 330 °C (rappel)	1,48 ± 0,04	36 ± 6	2,48 ± 0,45
PEEK chargé avec 10 % en fibres de carbone élaboré par frittage à 330 °C (rappel)	2,34 ± 0,07	68 ± 2	3,13 ± 0,10
Alliage PEEK / PEI (90 % / 10 %) élaboré par frittage à 330 °C	1,40 ± 0,02	41 ± 2	3,15 ± 0,09
Alliage PEEK / PEI (70 % / 30 %) élaboré par frittage à 330 °C	1,39 ± 0,02	44 ± 1	3,36 ± 0,15

Tableau IV-16 : Comparaison des propriétés mécaniques moyennes en traction (E, σ_{max}, ε_{max}) pour tous les échantillons à base de PEEK élaborés à 330 °C.

Sur le Tableau IV-16, il apparait que les propriétés mécaniques pour les deux taux de PEI considérées sont identiques. L'ajout de PEI permet une légère amélioration de ε_{max} par rapport au PEEK non chargé élaboré à la même température. Cette légère amélioration pourrait trouver son origine dans la meilleure cohésion de cet échantillon comparé à un non chargé. Cependant, le gain de propriétés mécaniques est plus faible que pour un PEEK chargé en fibres de carbone comme le montre le Tableau IV-16.

Rappelons enfin que la faible pression d'élaboration (30 MPa) ne permet peut-être pas d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques. La conception d'une matrice plus étanche lorsqu'une forte pression est appliquée pourrait permettre de travailler à des pressions aussi élevées que 250 MPa pour ce mélange tout en limitant l'éjection du polymère et ainsi gagner en cohésion.

IV.C.6 Propriétés en compression des échantillons de diamètre 80 mm

En parallèle des caractérisations en traction, tous les échantillons de PEEK de diamètre 80 mm étudiés dans la partie IV.C ont été testés en compression quasi-statique. Pour chaque échantillon fritté, les deux directions de prélèvement des éprouvettes, illustrées sur la Figure IV.28, ont été considérées. L'échantillon élaboré par frittage à 300 °C a été caractérisé seulement dans la direction parallèle à l'application de la pression SPS ; des problèmes d'usinage ayant été constatés dans la direction transverse. La Figure IV.41 réunit les différents comportements en compression des échantillons étudiés. Pour plus de lisibilité, uniquement deux courbes contrainte – déformation sont représentées pour chaque échantillon : une courbe représentant le comportement dans la direction parallèle et une courbe dans la direction perpendiculaire. Le Tableau IV-17, quant à lui, rassemble l'ensemble des valeurs caractéristiques en compression de ces échantillons avec leur écart relatif respectif.

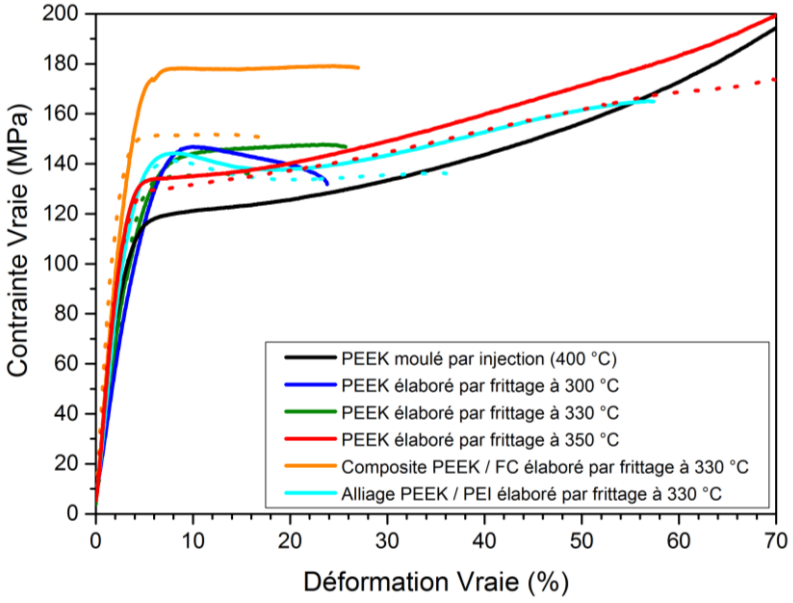

Figure IV.41 : Comportements mécaniques en compression des différents PEEK frittés de diamètre 80 mm étudiés dans la partie IV.C ainsi que du PEEK élaboré par moulage par injection. En trait plein, l'éprouvette a été prélevée dans la direction longitudinale et en trait pointillé dans la direction transverse.

Échantillon	Direction de prélèvement	E (GPa)	σ_{se} (MPa)	ε_{max} (%)
PEEK moulé par injection	-	4,18 ± 0,12	120 ± 3	> 70
PEEK élaboré par frittage à 300 °C	parallèle	2,69 ± 0,03	146 ± 2	27 ± 5
PEEK élaboré par frittage à 330 °C	parallèle	3,29 ± 0,09	144 ± 1	27 ± 2
	perpendiculaire	3,55 ± 0,07	134 ± 2	17 ± 3
PEEK élaboré par frittage à 350 °C	parallèle	4,50 ± 0,29	135 ± 1	> 70
	perpendiculaire	4,73 ± 0,14	130 ± 1	> 70
Composite PEEK / FC élaboré par frittage à 330 °C	parallèle	5,02 ± 0,24	177 ± 2	31 ± 6
	perpendiculaire	6,83 ± 0,40	152 ± 1	16± 2
Alliage PEEK / PEI élaboré par frittage à 330 °C	parallèle	3,70 ± 0,04	145 ± 1	56 ± 2
	perpendiculaire	4,14 ± 0,03	139 ± 3	23 ± 20

Tableau IV-17 : Comparaison des propriétés mécaniques moyennes en compression (E, σ_{se}, ε_{max}) pour les différents PEEK frittés de diamètre 80 mm étudiés dans la partie IV.C et du PEEK élaboré par moulage par injection.

Les échantillons frittés par SPS présentent des valeurs de résistances maximales en compression nettement supérieures à celle de l'échantillon obtenu par moulage par injection. Cette constatation est en totale opposition avec les résultats de traction quasi-statique puisque les propriétés mécaniques de la plaque injectée étaient supérieures à celles des échantillons frittés, même pour celui consolidé à une température de 350 °C.

En se focalisant sur l'influence de la température d'élaboration sur les propriétés mécaniques en compression, il apparait que l'échantillon fritté à seulement 300 °C présente une contrainte σ_{se} supérieure de 22 % dans le sens longitudinal par rapport à la plaque injectée. Plus globalement, un PEEK consolidé entre 300 °C et 350 °C, non chargé, présente un σ_{se} compris entre 130 MPa et 146 MPa

quelle que soit la direction considérée contre seulement 120 MPa pour l'échantillon injecté. Concernant le module en compression, seul l'échantillon fritté à 350 °C, pour un PEEK non chargé, présente des valeurs supérieures dans les deux directions par rapport au PEEK injecté qui a un module égal à 4,18 GPa. Enfin, la ductilité apparait plus faible pour les échantillons frittés sauf pour celui consolidé à la température de 350 °C qui présente une déformation à la rupture qui n'a pas pu être déterminée par les essais en compression tout comme le PEEK issu de la plaque injectée.

L'ajout de PEI aux PEEK consolidé à 330 °C ne conduit pas à des réels gains sur les propriétés en compression (σ_{max} et E) par rapport à un PEEK non chargé et consolidé à la même température, mise à part une amélioration de la ductilité (ε_{max}) dans les deux directions. En revanche, le PEEK chargé avec des fibres de carbone présente, quant à lui, une nette amélioration des propriétés. Avec des modules de 5,02 GPa et de 6,83 GPa dans les directions respectivement longitudinale et transverse, le PEEK chargé surpasse largement le PEEK non chargé consolidé à 330 °C (≈ 3,5 GPa) et le PEEK issu de la technique conventionnelle (4,18 GPa). De même, la contrainte au seuil d'écoulement est nettement meilleure pour le PEEK chargé avec une valeur de 177 MPa dans la direction parallèle et 152 MPa dans celle perpendiculaire contre 144 MPa et 134 MPa pour le PEEK fritté non chargé. En revanche, aucune amélioration notable sur les propriétés à la rupture n'est à signaler pour le PEEK chargé comparé à un non chargé ; les valeurs de ε_{max} sont similaires dans les deux cas.

À noter que la déformation à la rupture du PEEK moulé par injection dépasse les 70 %. Cette valeur est bien supérieure à celle rapportée par le fournisseur[32] qui est de seulement 7 % pour un test de compression similaire (cf. Figure III.9).

En conclusion, lors de sollicitations mécaniques en compression, la consolidation par frittage SPS apparait être une alternative de mise en forme du PEEK vis-à-vis des techniques conventionnelles de la plasturgie. La résistance maximale du polymère produit par SPS est supérieure à celle d'un polymère issu du moulage par injection. Un échantillon PEEK fritté à une température de 350 °C présente même un module supérieur et une ductilité équivalente.

Conclusion du Chapitre 4

L'objectif du quatrième chapitre était d'étudier les phénomènes liés au frittage du PEEK en identifiant le rôle joué par les paramètres d'élaboration, d'une part sur les mécanismes mis en jeu pendant le frittage SPS, et d'autre part sur la cristallinité.

Des mécanismes de frittage du PEEK liés au rôle joué par la pression uniaxiale ont été proposés. D'un côté, l'application d'une pression élevée induirait des échauffements locaux aux interfaces particule-particule augmentant la mobilité des chaînes dans ces zones. La diffusion des chaînes aux interfaces serait ainsi favorisée et conduirait à une augmentation de la cohésion entre les particules. Cet effet a été évalué comme étant d'autant plus important que l'application de la pression est effectuée à basse température, lorsque les particules sont à l'état vitreux. Dans le même temps, un deuxième effet de la pression à l'échelle globale des particules a été identifié. La pression appliquée a pour effet d'augmenter la Tg du polymère et donc de réduire la mobilité des chaînes. Ce phénomène toucherait principalement le centre des particules là où les échauffements locaux dus à l'effet de la friction sont quasiment inexistants. Enfin, des caractérisations mécaniques en compression, ainsi que des analyses au rhéomètre à poudre ont permis d'obtenir des informations concernant la conformation des bouts de chaînes à la surface des particules de la poudre initiale. En effet, ces dernières possèderaient un grand nombre de chaînes disponibles en périphérie permettant l'interdiffusion rapide des chaînes aux interfaces des particules.

La deuxième partie de ce chapitre concernait l'influence des conditions de frittage sur la cristallinité des échantillons PEEK. Bien que le frittage SPS préserve le χ_c des poudres initiales, des analyses DSC, DRX et SAXS ont montré des différences majeures dans la structure cristalline des échantillons frittés. Selon les conditions d'application de la pression, les échantillons possèdent soit une phase amorphe-rigide située entre les zones amorphes et cristallines, soit une partie amorphe sous contrainte ne se relaxant qu'à des températures supérieures ou égale à la Tg. De plus, la pression appliquée semble conduire à la déformation des structures sphérolitiques en orientant les lamelles cristallines suivant une direction préférentielle et conduisant à une anisotropie structurale. Une autre particularité du frittage SPS a été observé lors d'analyses SAXS. Les échantillons PEEK frittés possèderaient une périodicité des lamelles cristallines plus faible, ainsi que des sphérolites plus petits par rapport aux échantillons de poudres et aux PEEK ayant subi une fusion. Enfin, sur certains thermogrammes DSC d'échantillons PEEK de diamètre 80 mm, un pic endothermique supplémentaire (« post-pic ») a été observé à des températures supérieures à celles du pic principal de fusion. Ce pic supplémentaire concerne vraisemblablement la présence de cristaux extrêmement bien organisés à haut point de fusion. Une étude complémentaire pourrait être menée afin de connaître précisément les conditions d'obtention de ces cristaux et de leurs influences sur les propriétés mécaniques finales du matériau.

Les problématiques de changement d'échelle ont été traitées dans une troisième partie afin de réaliser des essais de traction. L'anisotropie des propriétés mécaniques, constatée sur les échantillons issus de frittage, conduit à une cohésion médiocre dans la direction transverse à l'application de

la pression. Une augmentation de la température d'élaboration ainsi que le chargement du PEEK avec des fibres de carbone ou avec un polymère jouant le rôle d'aide au frittage ont été les solutions envisagées pour augmenter les propriétés mécaniques en traction. Augmenter la température de mise en forme jusqu'à une valeur proche de la Tf, a permis de se rapprocher des propriétés mécaniques en traction d'une plaque injectée. Toutefois, avec un mode de sollicitation en compression, les propriétés du PEEK fritté par SPS se sont révélées supérieures à celles de l'échantillon moulé par injection, quelles que soient la direction de prélèvement et les conditions d'élaboration SPS. Lors de sollicitations mécaniques en compression, l'élaboration par frittage SPS apparait alors être une alternative de mise en forme aux techniques courantes de plasturgie.

Notons pour finir qu'un procédé d'élaboration mis en place par l'ISL, le DCRS (« Dynamic Compaction Resistance Sintering »), pourrait offrir la possibilité de compléter l'approche fondamentale établie au cours de ce chapitre. Ce dispositif de frittage FAST permet d'effectuer une ou plusieurs compactions dynamiques à un moment donné du cycle thermique. Ces impacts pourraient favoriser la friction entre les particules de poudres et générer des échauffements locaux de plus grande ampleur par rapport à une application de pression quasi-statique comme par le procédé SPS. Les mécanismes de consolidation se rapprocheraient alors de ceux mis en jeu dans le cas de la mise en forme du POM ou encore du PE par la technologie CGV[112].

Chapitre V. Assemblage de matériaux dissimilaires par SPS composé d'un alliage d'aluminium et de polymères thermoplastiques thermostables

Introduction du Chapitre 5

Au cours des chapitres 3 et 4, la mise en œuvre du PEEK par frittage SPS a été étudiée. Dans ces chapitres, il était primordial d'avoir pu étudier de façon précise le comportement du polymère seul en fonction des paramètres d'élaboration afin d'anticiper et de cibler une gamme de travail potentielle dans laquelle les propriétés du polymère restent élevées. Le Chapitre 5 est consacré à la réalisation d'assemblages polymère / métal et, plus précisément, de multicouches PEEK / aluminium (PEEK / Al) ainsi que PI / aluminium (PI / Al) au moyen de la même technologie.

Dans un premier temps, les challenges de l'association entre deux matériaux dissimilaires ont été identifiés et une stratégie basée sur deux aspects principaux a été mise en place :

- les interactions chimiques à l'interface métal / polymère,
- la réduction de la dilatation thermique du polymère pour atténuer les contraintes interfaciales.

Le premier aspect est abordé via une étude basée sur différents traitements de surface de l'Al avec une attaque chimique et un greffage d'un promoteur d'adhésion. Le second aspect s'intéresse à l'insertion de renforts en fibres de carbone aussi bien pour les matrices PEEK que PI.

Enfin, les différents assemblages obtenus, présentant une tenue mécanique suffisante, seront testés mécaniquement. Ces tests permettront d'évaluer l'adhérence des couches créées lors de la mise en forme des assemblages par SPS.

V.A Stratégie d'élaboration des assemblages

V.A.1 Problématiques liés à l'élaboration des assemblages

Les premiers essais d'assemblages polymère / métal, menés dans le cadre de la thèse de Schwertz[9] ont mis en évidence une faiblesse importante de l'interface obtenue par frittage SPS. Pour rappel, les différents systèmes bicouches qui ont été testés comprenaient soit un PI pré-fritté, soit sous forme pulvérulente avec une plaque d'Al AA1050 solide qui n'avait subi aucun traitement de surface. Des observations de l'interface créée avaient révélé qu'aucun contact intime entre les deux matériaux n'avait été créé. Une double approche a alors été mise en place afin d'augmenter la résistance à l'interface.

Tout d'abord, partant du principe que l'adhérence de l'assemblage est uniquement assurée par l'ancrage mécanique du polymère dans les aspérités du métal, l'influence d'un traitement d'anodisation à la surface de l'Al a été considéré. Cette anodisation sulfurique non colmatée, sensée générer de nombreux pores, augmenter la rugosité de surface et par conséquent induire une résistance interfaciale plus élevée, n'a pas eu l'effet escompté. Une délamination spontanée entre les deux couches après démoulage a été observée avec transfert d'un film d'Al à la surface du PI. Le traitement d'anodisation standard, appliqué pour un matériau fritté à microstructure ultrafine, a conduit à une forte attaque des joints de grains et s'est donc révélé inadapté.

Parallèlement, Schwertz a également considéré que cette faible résistance était liée à une différence de dilatation thermique entre les deux matériaux constituant l'assemblage ($21 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1} pour l'Al contre environ $4 \cdot 10^{-3}$ °C^{-1} au voisinage de la Tg pour le PI) générant des contraintes à l'interface. Une couche intermédiaire composée de PI et d'Al, avec une dilatation thermique médiane, a été préparée et insérée afin d'augmenter la résistance de l'assemblage. La caractérisation des interfaces PI/PI+Al a révélé une rupture ayant systématiquement lieu dans la couche de PI, attestant d'une interface créée dont la résistance est plus importante que celle du PI seul. En revanche, l'interface PI+Al/Al n'a pas pu être caractérisée mécaniquement car des séparations entre les couches ont eu lieu lors des découpes d'éprouvettes.

Les premiers essais d'assemblages PI / Al par la technologie SPS réalisés par Schwertz ont permis de faire ressortir des premiers points durs à considérer pour assembler ces deux matériaux dissimilaires. Si l'approche considérée apparait pertinente et méthodique afin de diminuer la dilatation du polymère et d'augmenter l'ancrage mécanique, ces premiers travaux doivent être poursuivis et affinés.

V.A.2 Approche considérée pour créer une haute résistance à l'interface

L'approche générale utilisée dans ces travaux pour créer des assemblages polymère/métal n'est pas radicalement différente de celle proposée par Schwertz. Cependant, il a été fait le choix d'utiliser des techniques différentes qui sont explicitées ci-après.

V.A.2.a Frittage en deux étapes

Un frittage en deux étapes s'avère nécessaire compte tenu de la différence de température de consolidation entre l'Al AA7020 et les polymères PI et PEEK. Dans un premier temps, la poudre d'Al AA7020 a été frittée à 500 °C selon le protocole décrit dans le Chapitre 2 (section II.A.3.a).

Dans un second temps, à la suite des différents traitements de surface (section V.A.2.b), la poudre de polymère (PI ou PEEK) a été déposé sur le métal puis consolidé par SPS. Le cycle optimisé du PI déterminé par Schwertz et al[123] a été utilisé, à savoir : un frittage à 350 °C, sous 40 MPa appliqués à 250 °C et avec un temps de maintien de 5 min à la température maximale. Pour le PEEK, le frittage a été réalisé à 300 °C, sous 100 MPa appliqués à 300 °C et avec un temps de maintien de 20 min à la température maximale. La température de frittage pour le PEEK a été limitée à 300 °C pour éviter de détériorer le promoteur d'adhésion (section V.B.2). En revanche, cette limitation de la température n'est pas prise en compte pour le PI puisqu'à 300 °C, la cohésion du matériau est bien trop faible[9].

V.A.2.b Établissement d'interactions et diminution de la différence des dilatations thermiques entre les deux matériaux de l'assemblage

Afin de palier au problème des faibles interactions entre le polymère et le métal, deux types de traitement de surface de l'Al AA7020 ont été sélectionnés. Dans un premier temps, une attaque chimique à base d'une solution acide a été testée afin de générer une porosité de surface facilitant un ancrage mécanique du polymère sur l'Al. Dans un deuxième temps, un primaire d'adhésion a été greffé à la surface du métal pour favoriser la compatibilité chimique à l'interface.

En parallèle, une étude sur l'incorporation de fibres de carbone dans le polymère a été réalisée. Leur introduction dans le PI ou PEEK conduit à une diminution globale de la dilatation du polymère renforcé. Ainsi, les contraintes à l'interface de l'assemblage seront réduites et une meilleure adhérence entre les couches pourra être atteinte.

L'ensemble de la stratégie utilisée pour l'amélioration de la cohésion de l'interface est résumée sur la Figure V.1.

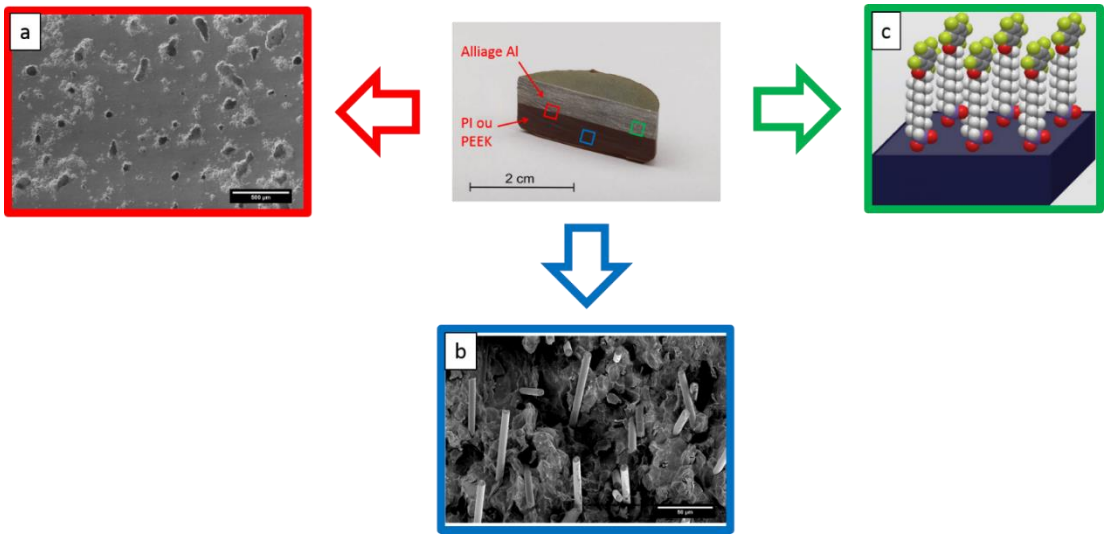

Figure V.1 : (a) Micrographie MEB de surface de l'Al AA7020 qui a subi une attaque chimique à l'acide chlorhydrique, (b) Micrographie MEB de fibres de carbone dans une matrice PI, (c) Schéma d'un agent de couplage greffé sur un substrat métallique (www.sikemia.com).

Dans les sections suivantes, la mise en place des conditions de l'attaque chimique en surface de l'Al (V.B.1), de greffage du primaire d'adhésion (V.B.2) et du renforcement des polymères par les fibres de carbone (V.C) sera explicitée.

V.B Traitements de surface de l'aluminium

V.B.1 Attaque chimique à l'acide chlorhydrique

V.B.1.a Objectifs

Une manière d'améliorer l'ancrage mécanique des polymères sur un substrat est de développer sa porosité superficielle. L'Al étant un métal chimiquement réactif, une méthode qui consiste à l'immerger dans un milieu acide réactif a été sélectionnée. L'acide chlorhydrique (HCl) a été retenu et les équations bilan des réactions chimiques susceptibles de se produire sont présentées ci-dessous[248] :

$$2Al + 6H^+ + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H_2$$
$$Al_2O_3 + 6H^+ + 6Cl^- = 2AlCl_3 + 3H_2O \quad (32)$$
$$2Al + 6H^+ + 6Cl^- = 2AlCl_3 + 3H_2$$

Lors de ce type d'attaque, ce sont les ions chlorures qui permettent la formation de pores à la surface de l'Al[249]. De manière générale, à la surface d'un métal ou d'un alliage métallique, il existe de nombreuses zones avec une énergie de surface élevée telles que les joints de grains, la frontière entre les phases des éléments d'alliage et les divers défauts de surface. Le degré d'attaque et, par

conséquent, la rugosité de la surface souhaitée peut être contrôlé en ajustant le temps d'attaque et la concentration en acide[250].

Étant donné que les particules primaires des poudres de polymères (PEEK et PI) ont un diamètre de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, l'objectif de cette attaque chimique est de générer à la surface de l'Al une porosité homogène constituée de pores de diamètres de l'ordre de 50 à 100 µm, pour une profondeur de quelques dizaines de micromètres. Une telle rugosité de surface permettrait, en effet, une pénétration par les particules de polymère.

V.B.1.b Étude préliminaire

Des essais préliminaires ont été réalisés en suivant le protocole fourni par Liu et al.[248] sur un alliage d'Al (5B02) de coulée. Après les étapes de polissage décrites dans le Chapitre 2 (section II.A.3.b.i), l'une des deux surfaces planes d'un échantillon fritté de l'Al AA7020 cylindrique (ø = 30 mm, h = 10mm) a été immergée dans une solution HCl de 4 mol·L^{-1} pendant 10 min à température ambiante. Après rinçage et séchage, la surface attaquée a été observée par MEB. La Figure V.2 présente une surface polie et une surface obtenue après attaque.

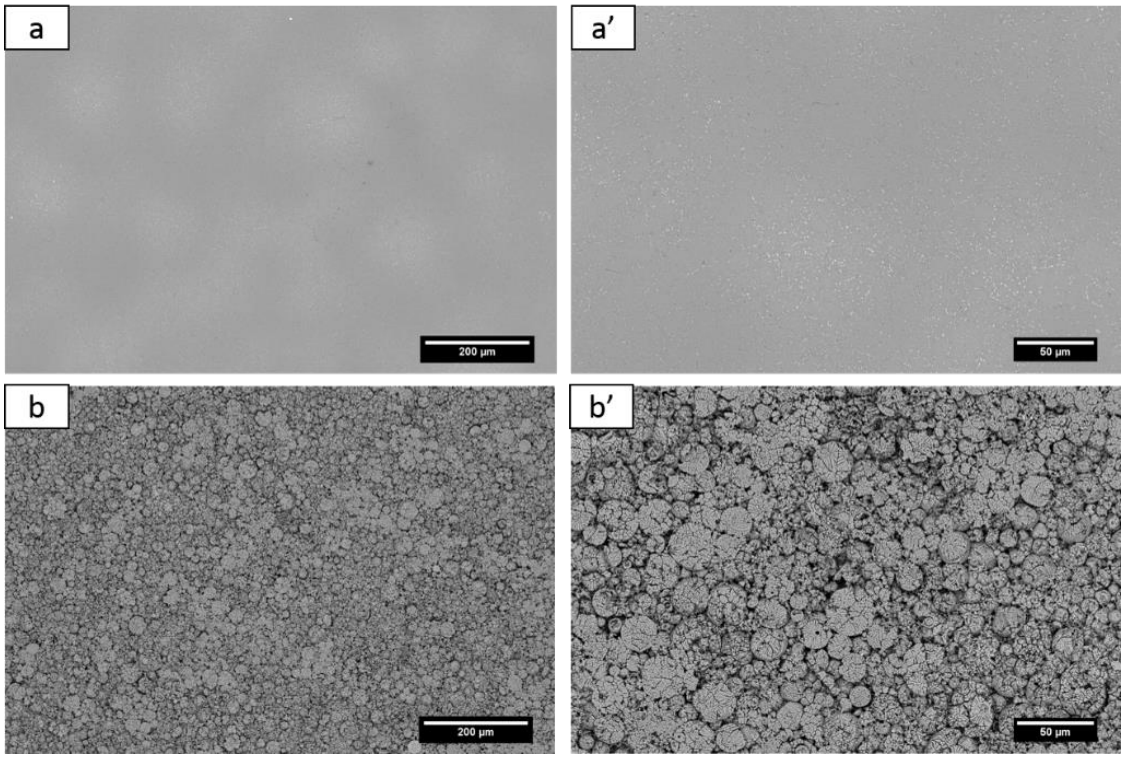

Figure V.2 : Comparaison par imagerie MEB de l'état de surface de l'Al AA7020 (a) et (a') après polissage, (b) et (b') après attaque HCl (4 mol.L^{-1}) pendant 10 min à température ambiante.

Il apparait que l'acide attaque en priorité les joints de grain faisant apparaitre des zones de particules sphériques de tailles comprises entre 5 µm et 30 µm. La comparaison avec la poudre d'Al observée au MEB, permet de déduire que ces particules sont bien celles de départ. L'attaque ciblerait majoritairement les défauts entre les particules initiales, c'est pourquoi, sur la Figure V.2, les surfaces

obtenues après attaques présentent une rugosité marquée. Dans une moindre mesure, les joints de grains sont également attaqués.

Ces observations sont différentes de celles des travaux de Liu et al.[248], pour 10 min d'attaque à la même concentration, car seule une petite partie de la surface d'Al avait été attaquée avec quelques cavités dispersées à la surface. À titre de comparaison et pour valider la méthode, l'attaque a également été effectuée sur la surface d'un alliage AA7020 de coulée qui a subi le même protocole d'attaque chimique. Contrairement à son homologue fritté, la surface de l'alliage de coulée a pu être observée par microscopie optique et révèle une attaque peu marquée. La différence de comportement est directement liée au moyen d'élaboration et, par conséquent, à la microstructure du métal attaqué.

Un assemblage constitué d'une couche de PI et de l'échantillon d'Al fritté et attaqué, a été élaboré par frittage SPS. L'interface n'a pas résistée au démoulage comme le montre la Figure V.3, témoignant de la grande fragilité du matériau bicouche obtenu.

Figure V.3 : Photographie illustrant la délamination, après démoulage de la matrice SPS, du PI (à gauche) et de l'Al attaqué à l'acide chlorhydrique (4 mol.L^{-1}) pendant 10 min à température ambiante (à droite).

Une fine couche d'aspect métallique est observée à la surface du PI après rupture de l'assemblage, attestant qu'un transfert d'Al a eu lieu. Ce résultat tend à indiquer que la couche superficielle obtenue après attaque a été fragilisée comme rapporté par Schwertz[9] lors de l'anodisation de l'Al.

Le challenge réside dans la création d'une rugosité de surface suffisante pour permettre l'ancrage mécanique du polymère tout en gardant la couche superficielle résistante. Pour cela, une optimisation des conditions de l'attaque a été mise en place. Ainsi, des concentrations comprises entre 0,6 et 1,2 mol·L^{-1} et des temps compris entre 30 s et 20 min suivant la concentration ont été sélectionnés, afin de rendre l'attaque moins agressive et plus homogène en surface.

V.B.1.c Influence des paramètres d'attaque sur la porosité de surface

L'influence du temps d'attaque a été étudiée dans un premier temps. Pour une concentration donnée (1,2 mol·L^{-1}), 4 temps d'attaque ont été considérés : 120 s (2 min), 210 s (3,5 min), 330 s (5,5 min) et 360 s (6 min). Les surfaces de ces échantillons ont été observées au microscope optique (Figure V.4).

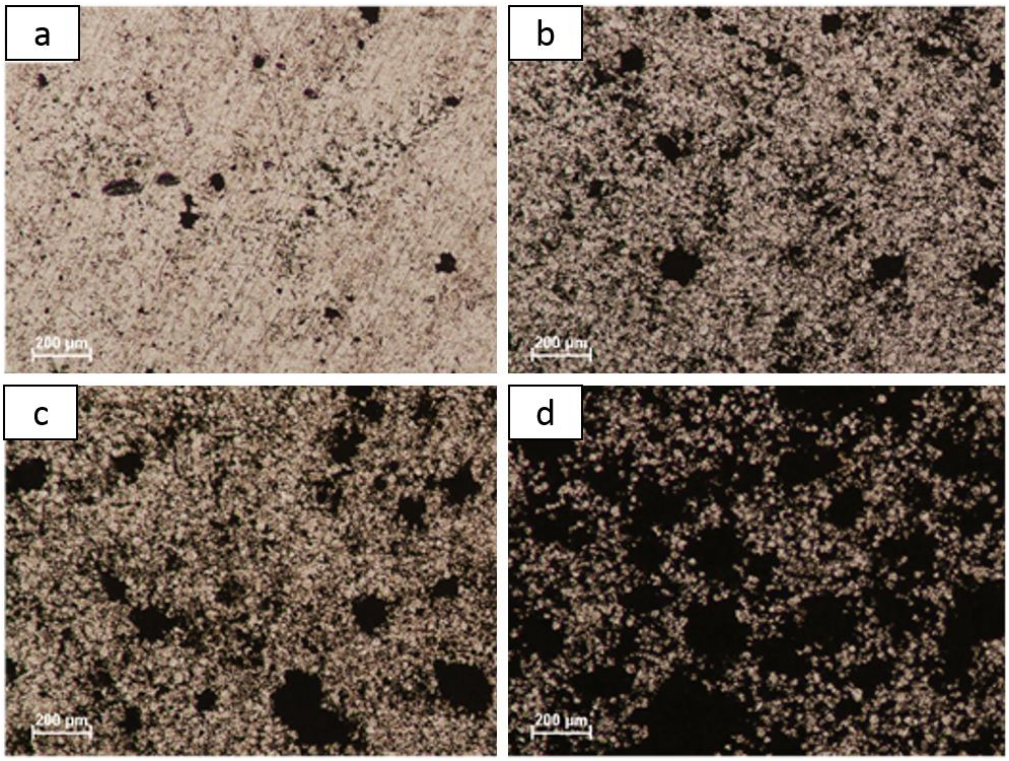

Figure V.4 : Images en MO (5x) de la porosité de surface d'échantillons d'Al attaqués par une solution d'acide chlorhydrique à la concentration 1,2 mol·L^{-1} pendant (a) 120 s, (b) 210 s, (c) 330 s, (d) 360s.

Il apparait qu'avec l'augmentation du temps d'attaque, le nombre de cavités augmente et leur taille croit. L'attaque chimique est peu active jusqu'à 330 s (Figure V.4.a, b et c), puis les effets s'intensifient avec les joints des particules affectés (Figure V.4.b) pour conduire à une surface rugueuse et fragile (Figure V.4.d).

Néanmoins, l'attaque chimique avec une concentration de 1,2 mol·L^{-1} conduit à la formation d'une surface attaquée inhomogène avec une forte disparité de la concentration de pores ou de cavités en fonction des zones. En jouant sur les concentrations et les temps d'attaque, l'homogénéité pourrait être meilleure. Une équivalence temps - concentration d'attaque semble pouvoir être atteinte au regard des images en MO de la Figure V.5 représentant plusieurs surfaces d'Al attaquées avec des couples concentration - temps d'attaque différents. Sur les clichés, la densité et le diamètre des cavités semblent similaires d'un échantillon à un autre et se révèlent en accord avec le cahier des charges de départ. Une longue attaque chimique peut compenser une faible concentration en HCl (Figure V.5.a), ou l'inverse, une forte concentration, un faible temps d'attaque (Figure V.5.c).

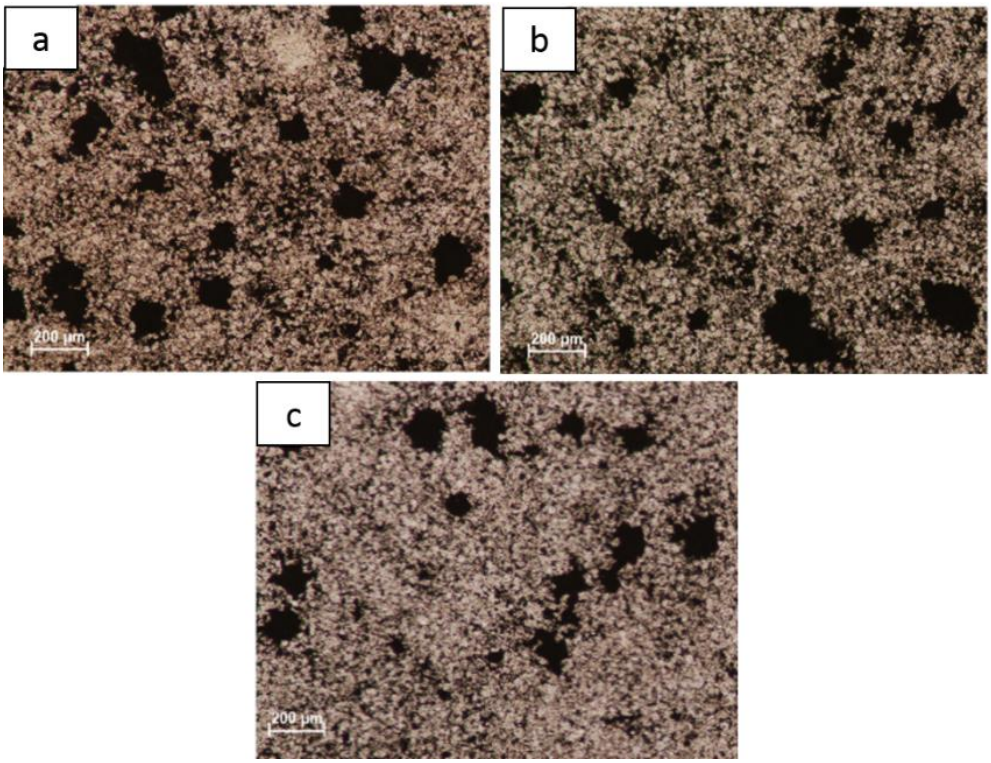

Figure V.5 : Images en MO (5X) de la porosité de surface d'échantillons d'Al attaqués par une solution d'acide chlorhydrique à la concentration (a) 0,6 mol·L^{-1} pendant 1200 s (20 min), (b) 1,2 mol·L^{-1} pendant 240 s (4 min), (c) 2,4 mol·L^{-1}pendant 60 s (1 min).

Une augmentation de la concentration de HCl conduit à une diminution de l'homogénéité de la distribution en taille et en nombre des pores sur l'ensemble de la surface attaquée. Pour l'échantillon attaqué par une solution HCl à 2,4 mol.L^{-1} pendant 60 s, même si la Figure V.5.c donne une représentation réaliste d'une grande partie de sa surface, il n'était pas rare de trouver des zones plus ou moins attaquées comme le montre Figure V.6.

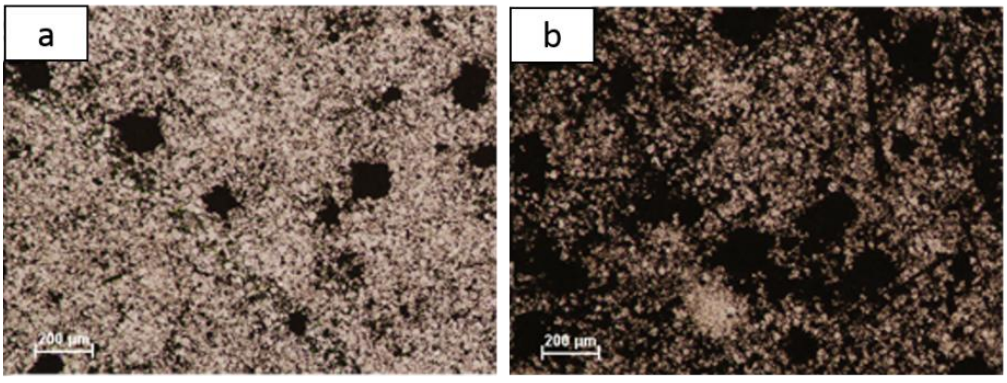

Figure V.6 : Images en MO (5X) de la porosité de surface d'un échantillon d'Al, dans différentes zones, attaqué par une solution d'acide chlorhydrique à la concentration 2,4 mol.L^{1} pendant 60 s (1 min).

Suite à ces observations, l'attaque chimique avec une concentration de 0,6 mol·L^{-1} pour un temps d'attaque de 20 min a été sélectionnée. Cette attaque sera appelée attaque « standard » dans

la suite de ce chapitre. Les concentrations inférieures impliquaient un temps d'attaque trop long pour être mis en pratique et celles supérieures généraient une trop grande inhomogénéité de porosité de surface.

Un cliché en MO d'une coupe transverse (Figure V.7), d'un échantillon qui a subi une attaque standard, révèle la profondeur de la surface de l'attaque. Bien qu'aucun pore ne soit représenté, les joints des particules apparaissent affectés jusqu'à environ 60 - 70 µm de profondeur.

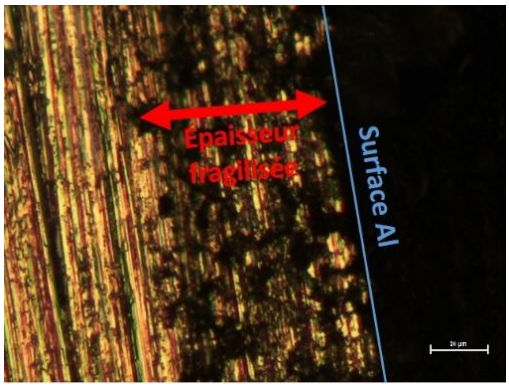

Figure V.7 : Image en MO d'une coupe transversale de la surface d'un échantillon d'Al attaqué à l'acide chlorhydrique à la concentration 0,6 mol.L^{-1} pendant 1200 s (20 min).

C'est pourquoi, en parallèle à l'attaque standard, afin de moduler l'état de surface de l'Al et éviter la couche superficielle fragile, une attaque avec d'autres conditions optimisées a été mise en place. Cette attaque sera appelée attaque « optimisée » dans la suite du manuscrit. Les images MEB de la Figure V.8 montrent les différents états de surface de l'Al après une attaque standard (Figure V.8a) et après une attaque optimisée (Figure V.8b et c).

Après la procédure d'attaque optimisée, les pores générés à la surface de l'Al AA7020 possèdent un diamètre de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de µm, comme le montre la Figure V.8b et c, ce qui est conforme à l'objectif fixé au départ. De plus, l'attaque optimisée permettrait de marquer d'avantage la porosité en augmentant la profondeur des pores. Les clichés des coupes transverses en MO sur la Figure V.9, illustrent ce gain de profondeur.

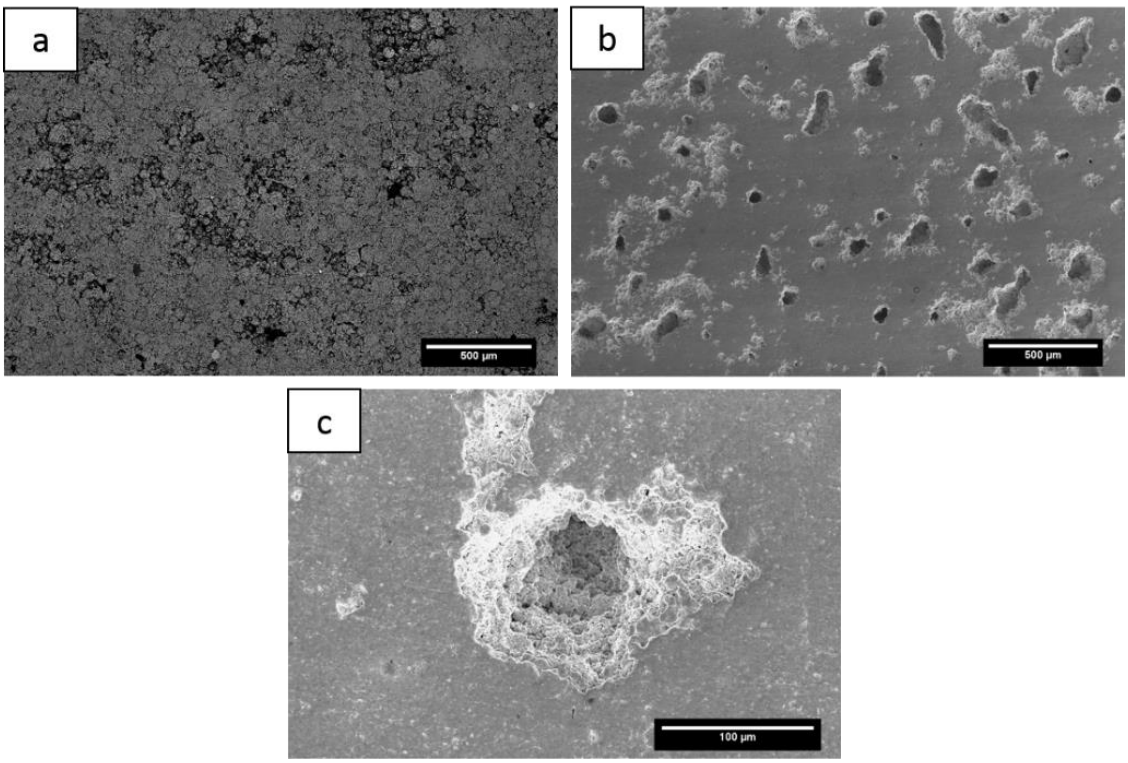

Figure V.8 : Images MEB de l'état de surface de l'Al attaquée, (a) avec le protocole standard, (b) et (c) avec le protocole optimisé.

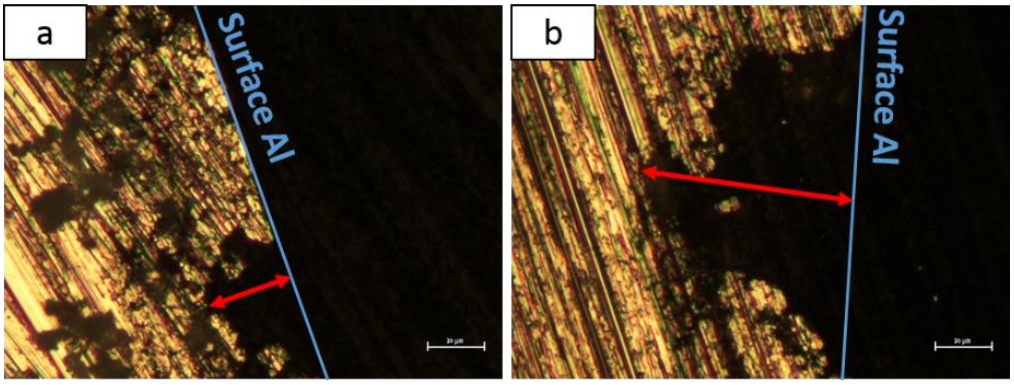

Figure V.9 : Images en MO de coupes transversales de la surface d'Al attaquée (a) avec le protocole standard, (b) avec le protocole optimisé.

Pour l'attaque standard, le pore présente une profondeur d'environ 20 µm, alors que l'autre pore, obtenu après l'attaque optimisée, a une profondeur d'environ 70 µm. Ces observations sont à corréler avec l'aspect global de l'état de surface des images MEB de la Figure V.8 pour lequel les pores de cet échantillon apparaissent bien plus profonds que pour l'attaque standard.

Pour la suite du manuscrit, il sera indiqué à chaque fois, le type d'attaque chimique considéré.

V.B.2 Greffage d'un agent de couplage

V.B.2.a Objectifs

L'adhésion chimique entre les couches polymère et métal à l'interface de l'assemblage a été considérée via l'utilisation d'un agent de couplage. Celui utilisé dans cette étude est une molécule présentant deux fonctions pouvant se lier par des liaisons covalentes respectivement avec la surface de l'alliage et avec celle du polymère.

L'objectif de cette partie est de parvenir à former un film homogène et continu d'agent de couplage sur la surface de l'alliage en optimisant les paramètres gouvernant son greffage.

V.B.2.b Présentation du promoteur d'adhésion utilisé

Le promoteur d'adhésion utilisé dans ces travaux est le disodium 12-(o-hydroxylamine) dodécylphosphonate (Figure V.10). Il est composé de deux fonctions chimiques : la fonction phosphonate (en bleu) et la fonction hydroxylamine (en vert) :

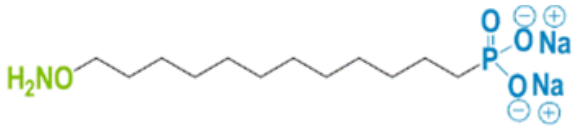

Figure V.10 : Molécule de disodium 12-(o-hydroxylamine) dodécylphosphonate utilisée comme agent de couplage[215] pour ces travaux de thèse.

La fonction phosphonate, forme basique de l'acide phosphonique (PA) (Figure V.11a) permet l'adhésion de l'agent de couplage sur la couche d'oxyde naturel d'Al, ou alumine (Al_2O_3), présente à la surface de l'Al. Selon le fournisseur la température limite d'utilisation du promoteur, une fois greffé à la surface, est de 300 °C. La fonction hydroxylamine (Figure V.11b) permet, quant à elle, l'adhésion avec les polymères PI ou PEEK via la formation d'une liaison de type oxime par condensation avec les fonctions cétone présentes sur les squelettes des macromolécules.

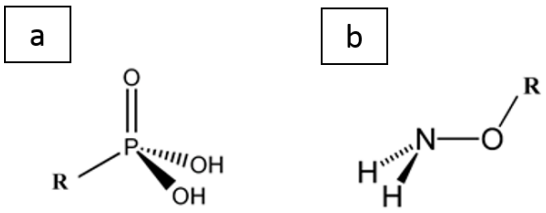

Figure V.11 : Structure générale d'un (a) groupement phosphonique et (b) groupement O-hydroxylamine.

Les mécanismes d'accroche du promoteur d'adhésion avec la surface du métal et avec le PI ou PEEK sont à considérer à plusieurs niveaux.

Il est connu que la couche d'alumine qui recouvre la surface du métal se charge positivement dans un solvant polaire tel que l'eau,. Les molécules d'acide phosphonique (PA) sont alors attirées grâce aux interactions ioniques jusqu'à ce qu'elles soient suffisamment proches pour entraîner une réaction de condensation. Un film mince d'agent de couplage sur la surface oxydée du métal est ainsi formé. Contrairement aux organosilanes qui sont les agents de couplage les plus couramment utilisés et qui peuvent former des films poreux et fragiles, composés de plusieurs couches, les organophosphates ont l'avantage de ne former qu'une seule couche non poreuse. De plus, parmi les différentes possibilités de liaisons chimiques entre le PA et l'oxyde métallique présentées sur la Figure V.12, il a été montré dans la littérature que la fonction PA est plus susceptible de former des liaisons covalentes bidentées ou tridentées plus stables que des liaisons monodentées.[251,252]

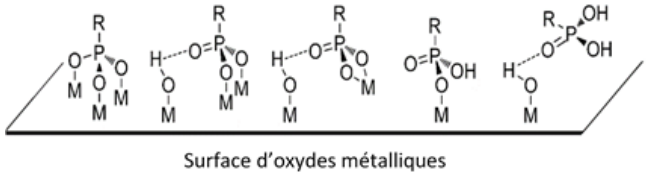

Figure V.12 : Représentation schématique des différentes possibilités de liaison entre le PA et l'oxyde métallique. D'après[252].

En outre, le mécanisme de greffage sur la surface oxydée est dépendant de la température, du PH, de la concentration en PA et de la nature du solvant.[251] Selon le diagramme de Pourbaix de l'Al (Figure V.13), il existe un domaine de stabilité de l'alumine défini par une gamme de pH comprise entre 2,6 et 12,6. Donc suivant les conditions expérimentales, une réaction de dissolution - précipitation de sels métalliques d'acide phosphonique peut être en compétition avec la réaction de condensation si la concentration en acide est trop importante et que le pH descend en dessous de 2,6 (Figure V.14).[251,252]

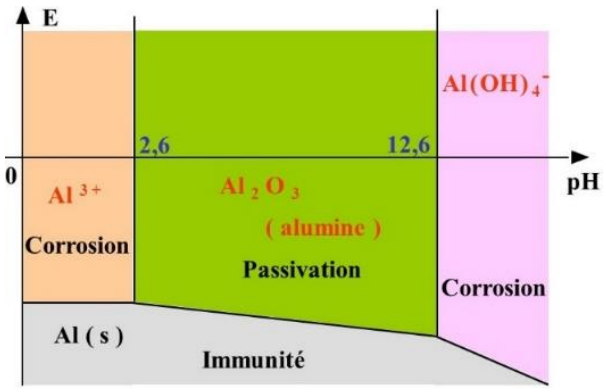

Figure V.13 : Diagramme de Pourbaix de l'Al[253].

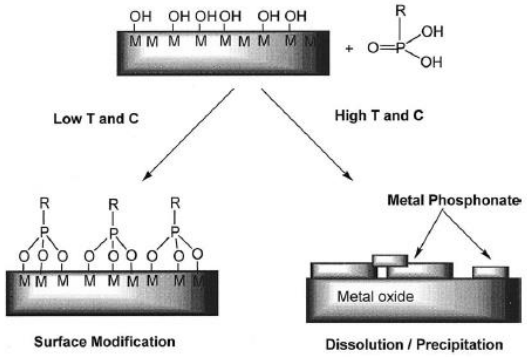

Figure V.14 : Illustration de la compétition entre la modification de surface et la réaction de dissolution précipitation[251].

La fonction hydroxylamine, quant à elle, réagit avec les fonctions cétones du PEEK et du PI pour former une liaison oxime selon une réaction de condensation présentée Figure V.15.

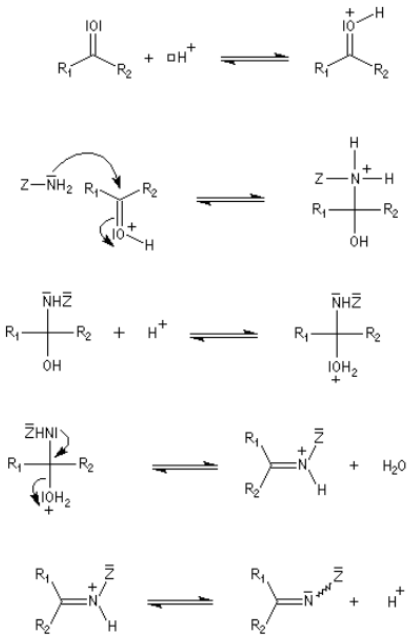

Figure V.15 : Réaction de condensation entre une O-hydroxylamine (Z = O-R) et une cétone menant à la formation d'une liaison de type oxime[254].

Bien que cette réaction soit industriellement réalisée par voie liquide et catalysée par la pyridine, une étude a montré qu'il était possible de produire cette réaction par voie sèche avec un rendement relativement faible (15%) à température ambiante[255]. Cette spécificité est d'un intérêt majeur dans notre cas, puisque cette réaction sera réalisée pendant l'étape de frittage SPS de l'assemblage, c'est à dire par voie sèche.

Les paramètres de frittage ayant été définis et optimisés au préalable, aucune optimisation de la réaction de l'hydroxylamine avec le polymère n'est possible lors de cette étude. Pour la réalisation des assemblages avec le PI, la température d'élaboration est de 350 °C, soit 50 °C au-dessus de la

température limite d'utilisation du promoteur. Pour ces assemblages, il est donc possible qu'une dégradation du promoteur survienne pendant la mise en forme. Seuls les paramètres gouvernant le mécanisme d'adhésion du PA à la surface de l'alliage peuvent être optimisés (section V.B.2.c).

V.B.2.c Mise en place du protocole de greffage

V.B.2.c.i *Quantification de la couche d'oxyde*

Comme nous venons de le voir, le greffage du promoteur d'adhésion sur l'Al ne peut se faire qu'en présence d'une couche d'oxyde. Cette couche est naturellement présente à la surface et une méthode simple pour déterminer son épaisseur a été mise en place par Strohmeier[256] grâce à des analyses XPS. Les signaux correspondant à l'oxyde d'Al et à l'Al métallique sont visibles sur le spectre XPS haute résolution Al 2p. Le pic situé à une énergie de liaison de 75 eV est caractéristique de l'oxyde, tandis que le pic aux alentours de 72 eV est caractéristique de l'Al métallique. L'épaisseur de la couche d'oxyde est alors donnée par l'expression suivante :

$$d\ (\text{Å}) = \lambda_0\ sin\theta\ \ln\left(\frac{N_m\lambda_m}{N_0\lambda_0}\frac{I_0}{I_m} + 1\right) \qquad (33)$$

Où I_m et I_0 sont les intensités (i.e. aires des pics) des pics XPS correspondant respectivement au métal et à l'oxyde, N_m et N_0 les densités de volume des atomes du métal respectivement dans le métal et dans l'oxyde, λ_m et λ_0 les libres parcours moyens inélastiques des photoélectrons (en Å) et θ, l'angle de collecte des électrons formé entre le détecteur et la surface analysée (dans notre cas, $\theta = 90°$).

L'équation 33 peut alors être simplifiée comme suit :

$$d\ (\text{Å}) = 28 \ln\left(1{,}4\ \frac{I_0}{I_m} + 1\right) \qquad (34)$$

En prenant λ_m et λ_0 égaux à 26 Å et 28 Å pour une source RX produisant un rayonnement monochromatique Al Kα. Le ratio N_m/N_0, compris entre 1,3 et 1,5, dépend de la présence d'autres éléments et du taux d'humidité. Dans notre cas, en s'appuyant sur les données de la littérature, une valeur de 1,5 a été choisie[256,257].

L'estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde après l'attaque chimique optimisée a été réalisée en la comparant à celle d'un Al poli. Les deux échantillons ont été laissés à l'air libre pendant 3 h après leurs différents traitements puis stockés sous vide jusqu'à leur analyse par XPS. La Figure V.16 présente les spectres XPS haute résolution Al 2p des surfaces de l'échantillon poli (Figure V.16a) et de l'échantillon attaqué (Figure V.16b). Le pic à 76 eV correspond à de l'oxyde et le pic aux alentours de 73 eV correspondent à l'Al métallique.

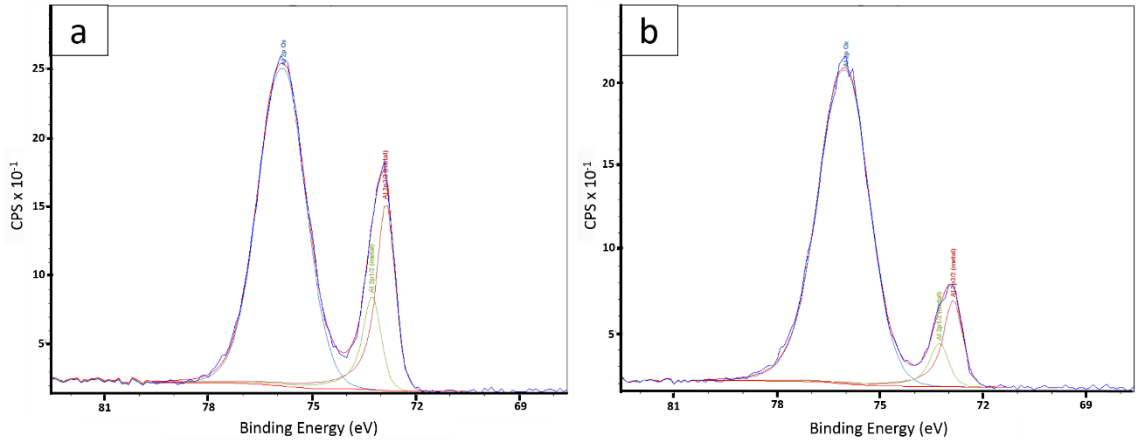

Figure V.16 : Spectres XPS haute résolution Al (2p) d'une surface d'Al (a) polie, (b) ayant subi l'attaque optimisée.

Si les pics correspondant à l'oxyde sont presque d'intensité équivalente dans les deux cas, le pic correspondant à l'Al métallique est environ deux fois moins intense dans le cas de l'échantillon ayant subi l'attaque chimique. À partir des différentes aires des pics de la Figure V.16, l'épaisseur de la couche d'oxyde peut être estimée en utilisant l'équation 34. Le Tableau V-1 regroupe les valeurs d'épaisseur calculées.

Échantillon	Intensité des pics(en %)		Estimation épaisseur couche oxyde (Strohmeier[256])
	Al (2p) - Oxyde	Al (2p) - Métal	
Al AA7020 fritté et poli (référence)	67,3	32,7	38 Å
Al AA7020 fritté, poli et ayant subi le protocole d'attaque optimisée	82,1	17,9	56 Å

Tableau V-1 : Estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde selon la méthode de Strohmeier[256].

L'épaisseur de la couche d'oxyde est supérieure pour l'échantillon ayant subi l'attaque par rapport à l'échantillon poli de référence. Dans tous les cas, cette épaisseur semble suffisante pour permettre un greffage optimal puisque selon les recommandations du fournisseur, une épaisseur de seulement 10 Å serait nécessaire.

V.B.2.c.ii *Tests de greffage dans deux acides*

Les échantillons d'Al AA7020 à traiter ont été polis et attaqués chimiquement par une solution d'acide chlorhydrique suivant les conditions de l'attaque optimisée. Ces échantillons ont été ensuite plongés dans une solution aqueuse comprenant un acide et l'agent de couplage à la concentration de 10^{-2} mol·L^{-1} sous agitation magnétique pendant une heure selon les recommandations du fournisseur. Toujours selon ces recommandations, un pH proche de 1 doit être ajusté dans la solution de greffage. Cependant, d'après le diagramme de Pourbaix (Figure V.13), à pH = 1, l'alumine n'est pas stable et risque d'être attaquée. C'est pourquoi, deux acides, l'acide acétique et l'acide nitrique, ont été retenus

afin de moduler la valeur du pH. Les greffages en utilisant ces deux acides ont été comparés par rapport à leur rendement du taux de greffage. Les quantités d'acide ont été ajustées pour avoir un pH = 4 pour la solution d'acide acétique et un pH = 1 pour la solution d'acide nitrique.

La caractérisation du greffage du promoteur sur les échantillons d'Al pour les deux solutions utilisées a été réalisée par XPS. La Figure V.17 montre les spectres de survol XPS de la surface d'Al pour les deux cas envisagés.

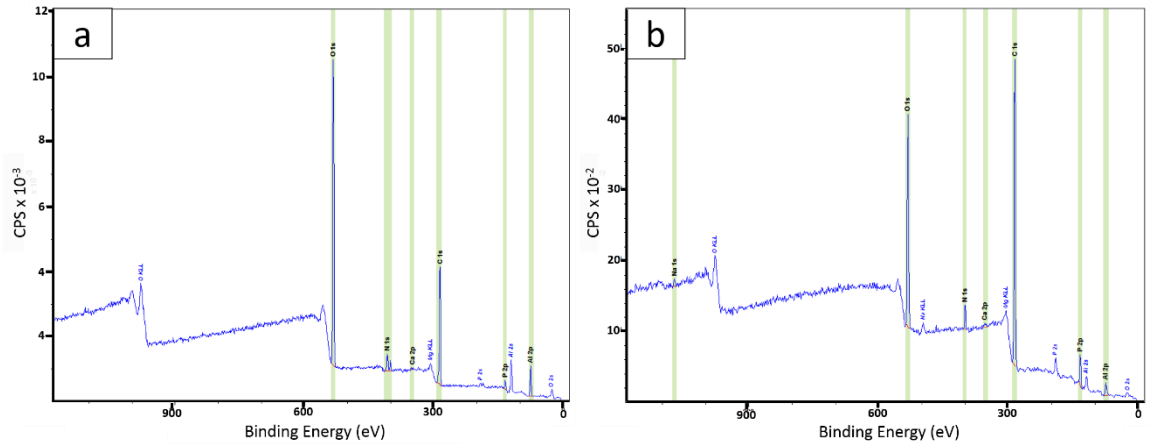

Figure V.17 : Spectres de survol XPS de la surface d'Al pour laquelle le greffage a eu lieu (a) dans une solution d'acide nitrique à pH = 1, ou (b) dans une solution d'acide acétique à pH = 4.

Les deux spectres révèlent la présence à la fois d'atomes d'azote et de phosphore à la surface des deux échantillons d'Al. Ces deux éléments chimiques figurent dans les groupements fonctionnels de l'organophosphore : l'azote dans le groupement hydroxylamine et le phosphore dans la fonction phosphonate. Par conséquent, les deux cas considérés ont permis le greffage de l'agent de couplage. Il convient maintenant de déterminer pour quel acide et donc pour quelle valeur de pH, le greffage a été le plus efficace. Le Tableau V-2 regroupe les différentes quantifications des atomes (en pourcentage atomique) à la surface des deux échantillons d'Al à partir des différents spectres XPS haute résolution.

Échantillons	Quantification des atomes (en % atomique)					
	Al (2p)	C (1s)	N (1s)		O (1s)	P (2p)
			Issu de NO_3^-	Issu de C-0-NH2		
Al avec greffage dans de l'acide nitrique (pH = 1)	13,9	39,3	2,64	1.72	40,5	1,8
Al avec greffage dans de l'acide acétique (pH = 4)	5,5	65,8	0,0	3,5	20,6	4,6

Tableau V-2 : Quantification élémentaire des principaux atomes présents à la surface des deux échantillons d'Al à partir des différents spectres XPS hautes résolutions.

Lors de la quantification, seuls les atomes d'azote provenant des groupements hydroxylamine doivent être pris en compte. Les atomes d'azote des ions nitrate présents à la surface de l'un des échantillons proviennent du greffage réalisé dans de l'acide nitrique comme mis en évidence par le spectre XPS haute résolution N (1s) (Figure V.18).

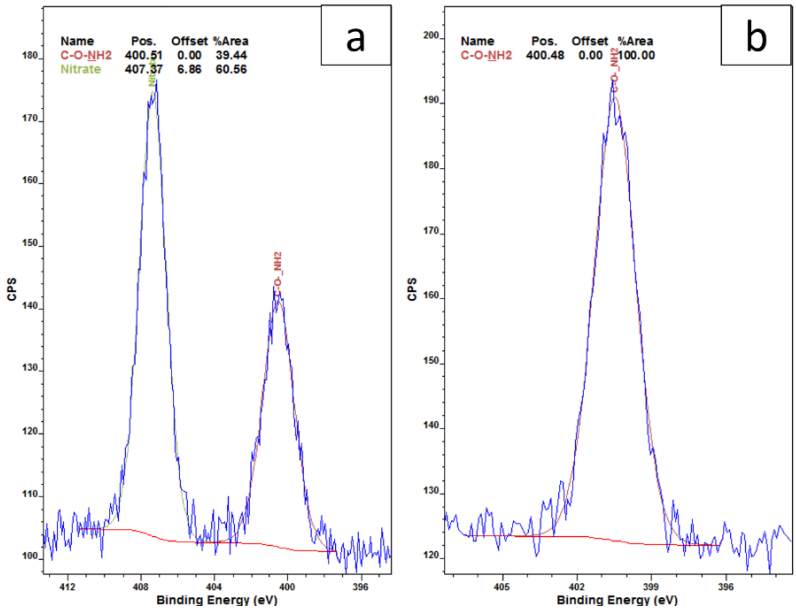

Figure V.18 : Spectres XPS haute résolution N (1s) de la surface de d'Al pour laquelle le greffage a eu lieu (a) dans une solution d'acide nitrique à pH = 1, ou (b) dans une solution d'acide acétique à pH = 4.

Sur la Figure V.18a, une très grande partie des atomes d'azote provient d'ions nitrate (énergie de liaison située à 407,4 eV) suite au greffage dans l'acide nitrique. La totalité de ces ions n'a pas pu être enlevée au rinçage. Pour le greffage dans de l'acide acétique (Figure V.18b), tous les atomes d'azote proviennent de la fonction hydroxylamine (énergie de liaison située à 400,5 eV).

Les données rassemblées dans le Tableau V-2 indiquent qu'une solution à base d'acide acétique est plus adaptée pour le greffage de l'agent de couplage. En effet, les quantités d'atomes d'azote, provenant de groupements hydroxylamine, et d'atomes de phosphore sont plus de deux fois supérieures dans le cas du greffage dans une solution d'acide acétique. De plus, les atomes de carbone, qui pourraient provenir du long squelette carboné de la molécule d'organophosphore, sont, quant à eux, pratiquement deux fois plus nombreux par rapport à un greffage dans une solution d'acide nitrique. Enfin, les atomes d'Al sont nettement moins présents à la surface pour un greffage dans une solution d'acide acétique. Il semblerait donc que pour cet acide, le promoteur recouvre de manière continue la surface analysée et la détection des atomes d'Al est donc, en partie, masquée ; la limite de profondeur de détection de l'analyse XPS étant de 10 nm.

À travers ces différents éléments, il peut être conclu qu'un greffage à pH = 4 est plus efficace malgré les recommandations du fournisseur. Néanmoins, aucune donnée n'indique si le rendement maximum de greffage a été atteint pour cette solution. Dans la littérature, afin d'améliorer le rendement et la cinétique de la réaction de condensation de PA avec un oxyde métallique, des alcools, comme par exemple, le 2-propanol, ont été mélangés à l'eau[258]. De plus, le greffage du promoteur assisté par ultrasons améliorerait la qualité du film et réduirait le temps nécessaire au dépôt de la molécule.

Dans la partie V.D, des assemblages issus des deux configurations de greffage (pH = 1 ou pH = 4) ont été élaborés et les interfaces des assemblages correspondant ont été caractérisées mécaniquement afin de vérifier l'efficacité des deux protocoles.

V.C Composites polymères – fibres de carbone

V.C.1 Objectifs

Dans la partie V.A.1, il a été évoqué que la différence de coefficient de dilatation thermique, entre le métal et les polymères, était probablement à l'origine de contraintes interfaciales de cisaillement pendant l'étape de frittage SPS conduisant à une faible résistance de l'assemblage.

Pour atténuer cette différence de dilatation thermique, les massifs de polymère ont été renforcés avec des fibres de carbone ensimées. Ces dernières ont été utilisées pour leur faible coefficient d'expansion thermique, permettant via leur adhésion au polymère, de diminuer la dilatation globale des composites ainsi obtenus[55]. De plus, comme en témoignent les nombreux articles publiés dans la littérature (Chapitre 1, section I.A.4.b), l'utilisation des fibres de carbones permet de renforcer mécaniquement le matériau polymère qui est le moins performant de l'assemblage[55]. Cependant, une mauvaise répartition des fibres et/ou une proportion massique trop importante peuvent entraîner la détérioration des propriétés mécaniques des polymères renforcés.

L'influence des fibres de carbones sur la dilatation thermique des composites a été observée par dilatométrie et leur effet sur les propriétés mécaniques a été contrôlé par compression quasi-statique. Trois proportions massiques de fibres de carbone ont été étudiées : 1 %, 5 % et 10 %. Les mélanges ont été réalisés selon le protocole détaillé dans la partie II.A.5 du Chapitre 2.

La charge uniaxiale appliquée lors de l'étape de frittage induit probablement un alignement préférentiel des fibres comme en témoigne la forte anisotropie mécanique en compression d'un échantillon PEEK de diamètre 80 mm fritté renforcé par des fibres de carbone (Chapitre 4, section IV.C.6). C'est pourquoi, les éprouvettes de compression cylindriques (ø = 5mm, h = 5mm), ont été prélevées selon deux directions (Figure V.19) : suivant la direction d'application de la pression lors de l'étape de frittage et suivant la direction perpendiculaire à l'application de cette pression. Dans la suite de ce chapitre, ces directions de prélèvement seront référencées respectivement comme « direction longitudinale » et « direction transverse ».

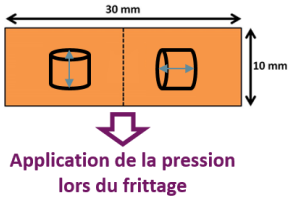

Figure V.19 : Directions de prélèvement des éprouvettes (ø = 5 mm, h = 5 mm) de compression dans un échantillon fritté (ø = 30 mm, h = 10 mm).

Pour les différentes caractérisations envisagées, les éprouvettes ont été prélevées selon le schéma sur la Figure V.20 : trois éprouvettes de compression quasi-statique dans la direction longitudinale (QS-L), trois éprouvettes de compression quasi-statique dans la direction transverse (QS-T), une éprouvette d'analyse au dilatomètre dans la direction longitudinale (QS-L), une éprouvette d'analyse au dilatomètre dans la direction transverse (QS-T) et une éprouvette pour les observations MEB dans les directions longitudinale et transverse (MEB L+T).

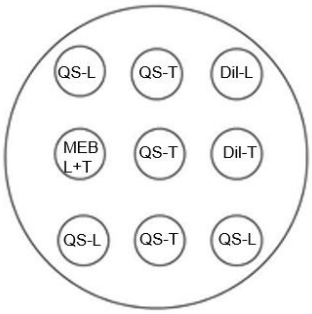

Figure V.20 : Zones de prélèvement des éprouvettes d'analyses dans les composites frittés de 30 mm de diamètre.

Les conditions de frittage sont décrites dans la section V.A.2.a. Ici, le choix a été fait de garder les cycles optimisés des polymères non chargés. Pour le PI, le cycle avait été déterminé lors des travaux de thèse de Schwertz[9]. Pour le PEEK, le cycle retenu, dans un premier temps, a été celui optimisé au cours du Chapitre 3 : 250 °C, 40 MPa et 20 min de temps de maintien. Cependant, des problèmes de consolidation lors des découpes des éprouvettes sont apparus et il a été décidé d'augmenter la température de frittage jusqu'à 300 °C en conservant les autres paramètres de frittage.

V.C.2 Répartition des fibres dans les matrices polymères et adhésion fibres – matrices

Afin de contrôler la répartition des fibres de carbone dans les différentes matrices, plusieurs clichés MEB des faciès de rupture à froid des composites ont été réalisés pour différents taux de charges. Les images annotées a, b, c ou d représentent les vues selon la direction longitudinale et les images annotées a', b', c' ou d' se réfèrent aux vues selon la direction transverse comme le montre la Figure V.21.

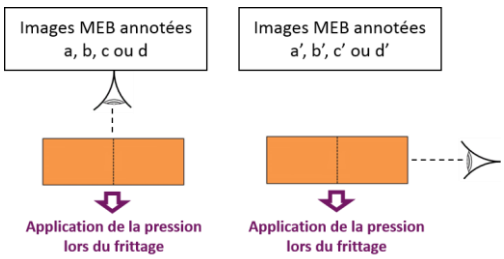

Figure V.21 : Schémas représentant les différentes vues pour les clichées MEB de la répartition des fibres dans les matrices polymère.

V.C.2.a Répartition des fibres dans la matrice PI

La Figure V.22 présente les clichés MEB des composites PI / fibres de carbone obtenus par SPS avec des taux de charges de 0 %, 1 %, 5 % et 10 % massique.

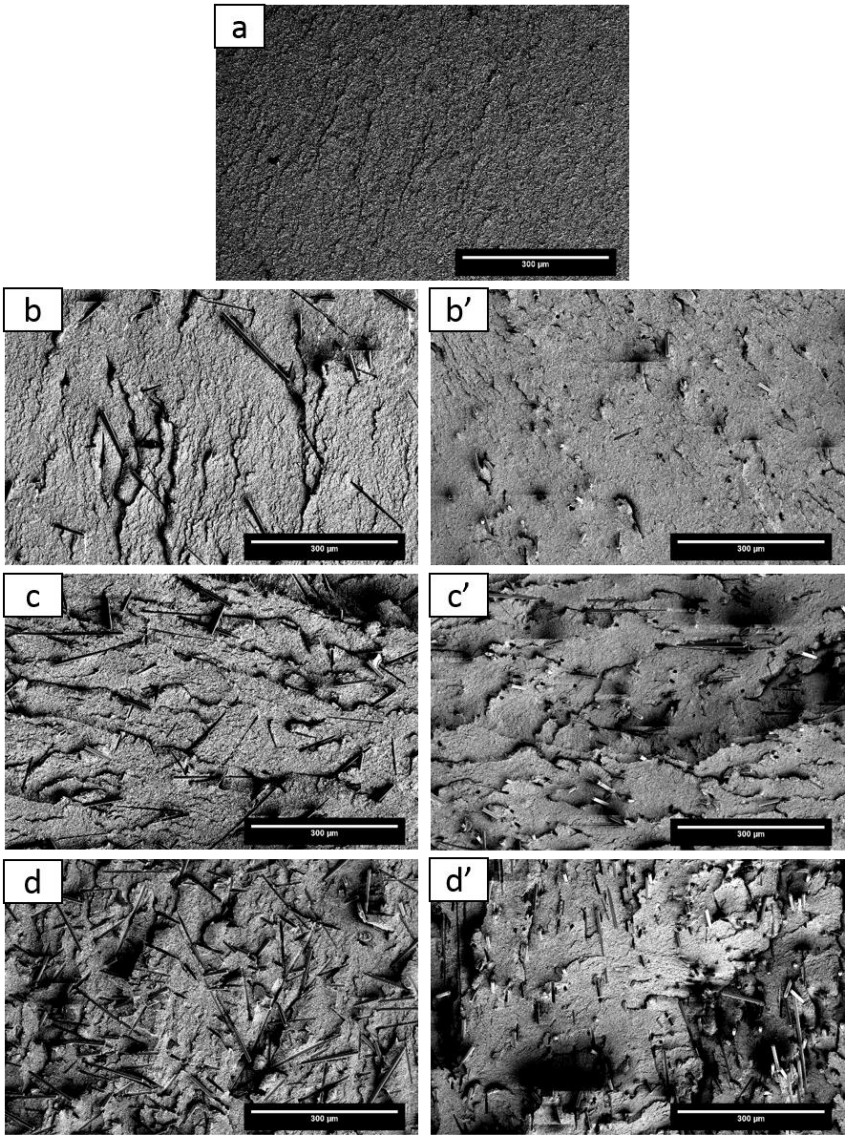

Figure V.22 : Faciès de rupture au MEB d'un PI (a) non chargé / (b) et (b') chargé à 1 $\%_m$ / (c) et (c') chargé à 5 $\%_m$ / (d) et (d') chargé à 10 $\%_m$.

La microstructure des composites avec la matrice PI révèle une répartition homogène des fibres pour toute la gamme de taux de renfort étudiée. La méthode expérimentale de mélange de la poudre de PI avec les fibres, détaillée dans le Chapitre 2 (section II.A.5), montre son efficacité à bien disperser les renforts dans la matrice polymère. De plus, les particules de poudre initiales ne sont pas identifiables quel que soit le taux de charge ce qui témoigne d'une bonne cohésion. Le cycle de frittage SPS du PI semble donc également adapté à la réalisation des composites et permet par ailleurs, un enrobage complet du polymère autour de la fibre.

Un alignement préférentiel des fibres selon l'axe transverse a été mis en évidence, ce qui pourrait se traduire par une anisotropie des propriétés mécaniques et thermiques de ces composites. Des caractérisations mécaniques et des analyses dilatomètriques ont été conduites dans les sections V.C.3 et V.C.4 afin de confirmer ou non cette hypothèse et ce, pour les différents taux de charges considérés.

V.C.2.b Répartition des fibres dans la matrice PEEK

La Figure V.23 présente les microstructures d'un PEEK de référence sans charge et des composites PEEK / fibres de carbone pour des taux de charge compris entre 1 % et 10 % en masse.

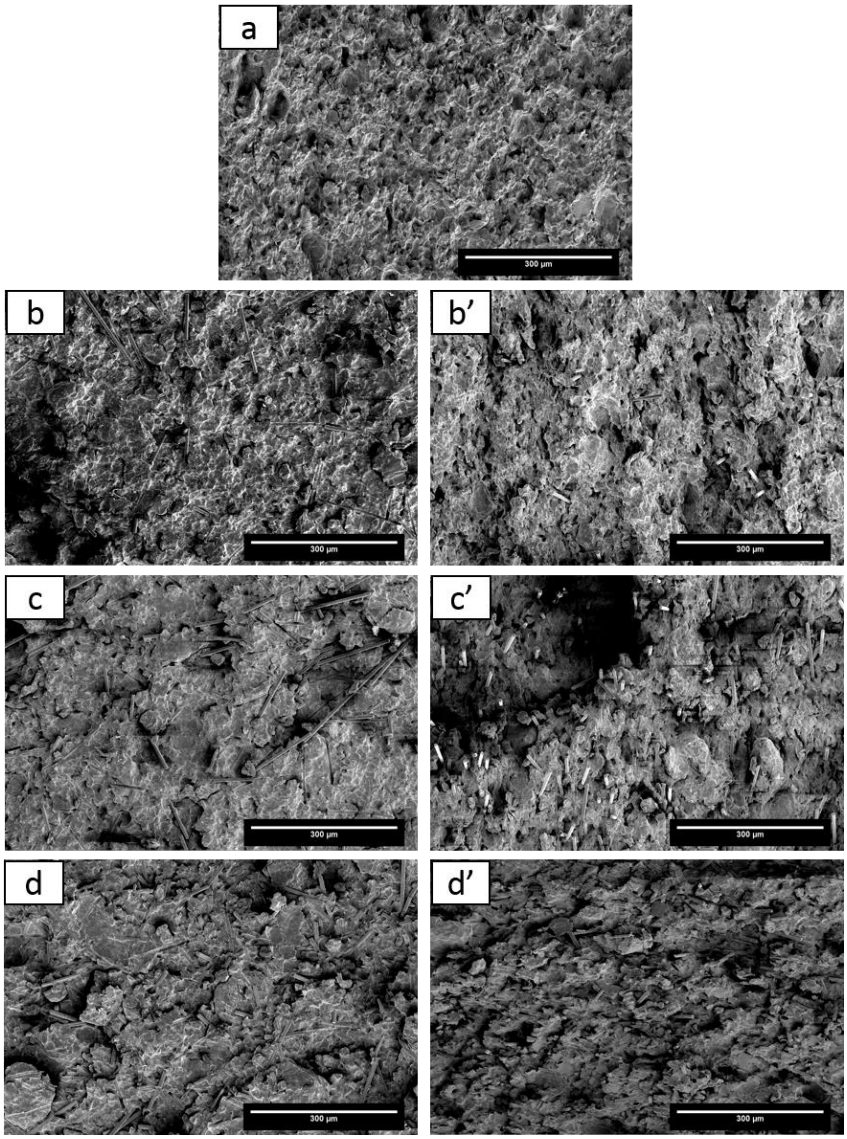

Figure V.23 : Faciès de rupture au MEB d'un PEEK (a) sans charge, (b), (b') chargé à 1 $\%_w$, (c), (c') chargé à 5 $\%_w$ et (d), (d') chargé à 10 $\%_w$.

De la même manière que pour les composites à matrice PI, une direction préférentielle des fibres selon l'axe transverse est observée. Les clichés MEB de la Figure V.23 montrent une répartition

homogène des fibres dans la matrice quel que soit le taux de charges comme pour les composites à base de PI.

Cependant, les particules de poudre initiales sont clairement identifiables, et ce, même pour un matériau non chargé. De plus, l'enrobage du polymère autour de la fibre est partiel. Les conditions de frittage SPS pour la réalisation de ces composites ne semblent donc pas tout à fait adaptées, ce qui pourrait conduire à la fragilisation du composite et à de mauvaises propriétés mécaniques même pour un faible taux de charge.

Comme pour le PI, les caractérisations mécaniques et les analyses au dilatomètre dans les sections V.C.3 et V.C.4, pourront confirmer ces hypothèses.

V.C.2.c Adhésion fibre – matrice

D'autres clichés MEB de faciès de rupture des composites à matrice PI et PEEK ont été réalisés à plus fort grossissement afin de déterminer la qualité de l'adhésion fibres – matrice (Figure V.24 et Figure V.25).

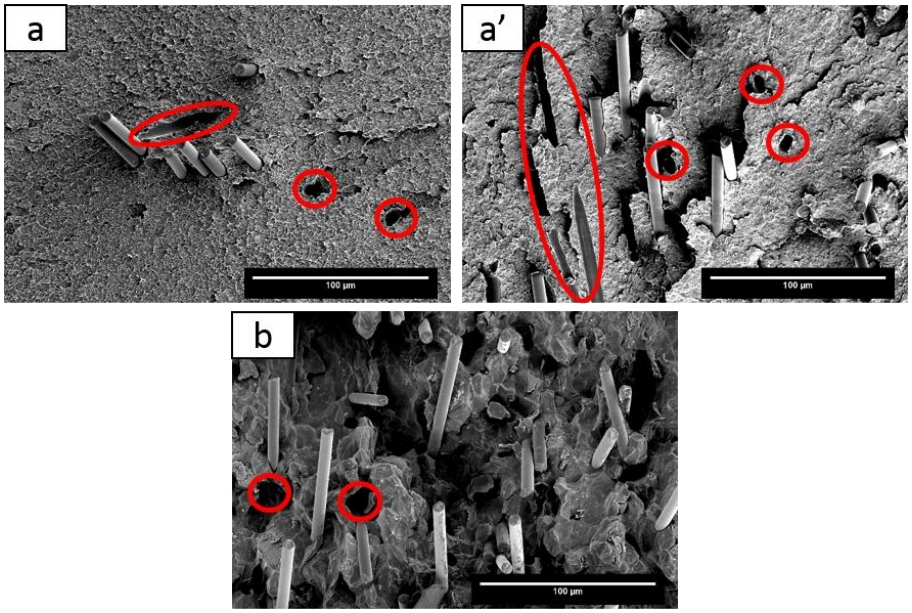

Figure V.24 : Faciès de rupture au MEB, en vue transverse, de composites chargés à 5 $\%_w$ à matrice PI (a et a'), PEEK (b).

Sur les images MEB de la Figure V.24, de nombreux déchaussements de fibres (entourés en rouge) apparaissent, ce qui témoigne d'une adhésion seulement partielle du polymère sur les fibres. Un ensimage mal adapté ou encore incomplet de la fibre peut être à l'origine de ces zones de fragilité. La Figure V.25, présentant sous fort grossissement deux fibres du composite PI chargé à 5 %, montre de nombreux points d'accroche de la matrice sur les fibres, tandis que sur d'autres zones, les fibres apparaissent lisses sans interaction apparente à la surface. Le greffage de l'agent d'ensimage pourrait donc être seulement partiel à la surface des fibres. Une autre raison à cette adhésion partielle pourrait

être liée à des problématiques de cinétique, le cycle SPS étant relativement court notamment dans la gamme de température dans laquelle l'adhésion ensimage avec le polymère va se produire.

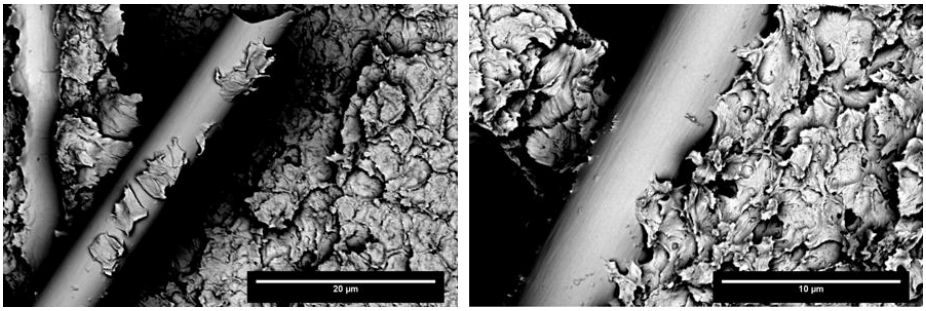

Figure V.25 : Faciès de rupture au MEB, en vue transverse, de composites chargés à 5 $\%_w$ à matrice PI.

Partant de ces observations, des analyses par XPS ont été menées afin de quantifier la surface des fibres concernée par l'ensimage et d'obtenir des informations sur la composition chimique de cette molécule.

Une première analyse du spectre XPS haute résolution C (1s) des fibres ensimées a révélée des zones ensimées pour lesquelles des effets de charge dus au caractère isolant de l'ensimage (au-delà de 286 eV) ont été observés, ainsi que des zones non (ou très peu) ensimées laissant apparaître le pic C-sp2 (284,6 eV) caractéristique de la fibre vierge. Ainsi, l'ensimage ne recouvre pas totalement la surface des fibres ce qui expliquerait l'adhésion seulement partielle avec la matrice.

La quantification de la zone ensimée et la détermination des fonctions chimiques de la molécule d'ensimage utilisée peuvent être abordées à partir de l'analyse du spectre XPS haute résolution C (1s) des fibres ensimées dont le signal des fibres non traitées aura été enlevé (Figure V.26).

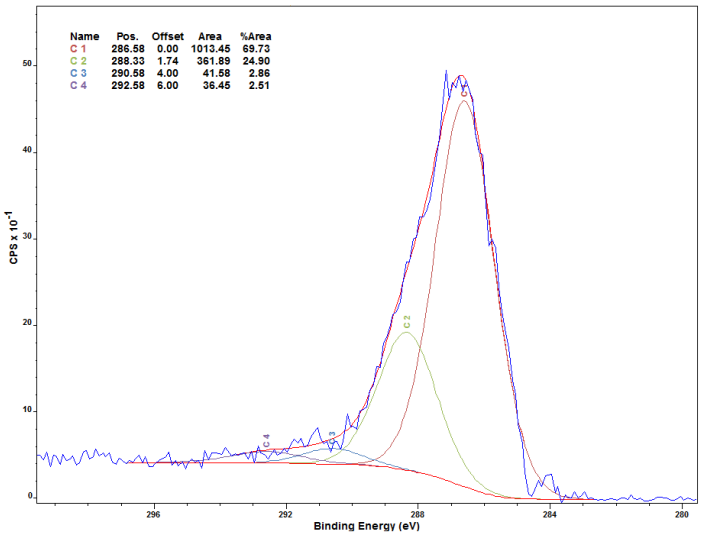

Figure V.26 : Spectre XPS haute résolution C (1s) de fibres ensimées dans lequel a été soustrait le spectre des fibres non ensimées.

Le pic (en bleu), correspondant au signal du carbone, a pu être déconvolué en quatre types de liaison carbone différentes : C1, C2, C3 et C4 (en marron, vert, bleu et violet sur la Figure V.26). Leurs contributions sont données dans le Tableau V-3.

Nom du pic	Correspondance de la liaison carbone	Énergie de liaison (eV)	Intensité du pic (% aire)	% Atomique dans l'ensimage	Aire totale de l'ensimage (%)
C 1	C-C (Csp2 + éventuellement Csp3)	286,58	25,20	69,73	36,1
C 2	C-OR (éther ou alcool)	288,33	9,00	24,90	
C 3	COOR (ester ou acide)	290,58	1,03	2,86	
C 4	cycles aromatiques	292,58	0,91	2,51	

Tableau V-3 : Contribution des différentes liaisons carbone présentes dans l'ensimage.

En faisant l'hypothèse que la molécule d'ensimage ne contienne que des liaisons mettant en jeu des atomes de carbone, toutes les fonctions chimiques de cette molécule peuvent être quantifiées à partir du spectre de la Figure V.26. Ainsi, la molécule d'ensimage possèderait une chaîne carbonée, puisqu'un quart des liaisons carbone est attribué aux liaisons C-C. De plus, la molécule devrait posséder des groupements éther ou alcool (9 % en pourcentage atomique) et, dans une moindre mesure, des groupements esters ou des cycles aromatiques.

Enfin, le retranchement du spectre des fibres non traitées a permis de déterminer la proportion surfacique de recouvrement de la fibre. Seulement 36 % de la surface des fibres est recouverte par la molécule d'ensimage. Il convient, maintenant, de caractériser le comportement mécanique pour savoir si l'ajout des fibres permet tout de même une amélioration ou si une étude plus approfondie de l'ensimage doit être effectuée.

V.C.3 Propriétés mécaniques des composites

V.C.3.a Composite PI chargé en fibres de carbone

La Figure V.27 présente les différentes courbes contrainte-déformation dans les directions longitudinales et transverses du PI et de ses composites chargés à 1 %, 5 % et 10 % massiques en fibres de carbone.

Les polymères PI renforcés en fibres de carbone présentent des courbes contrainte-déformation dans la direction longitudinale et transversale quasiment superposables, confirmant l'homogénéité des propriétés des composites dans le volume.

À noter aussi que la dénomination des directions longitudinale et transverse est faite selon l'axe d'application de la pression du SPS, comme mentionné précédemment. Cependant, compte tenu de l'orientation des fibres dans les composites, observée dans la section V.C.2, ces directions sont donc inversées à l'orientation des fibres dans les éprouvettes pour les essais en compression.

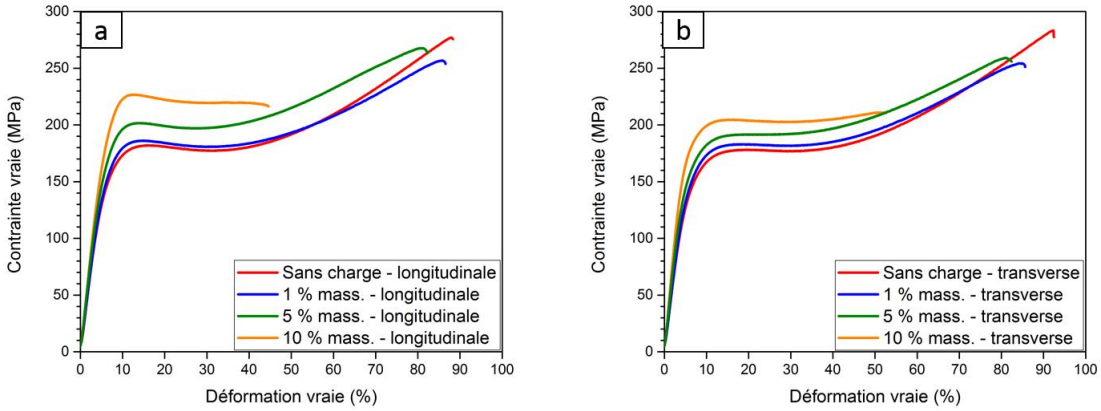

Figure V.27 : Courbes de compression quasi-statique des composites PI chargés à différents taux de fibres de carbone et pour lesquels des éprouvettes ont été prélevées (a) dans la direction longitudinale et (b) dans la direction transverse.

La Figure V.28 rassemble les propriétés mécaniques de ces composites : module, contrainte au seuil d'écoulement et déformation maximale, qui ont été extraites des courbes de compression quasi-statique.

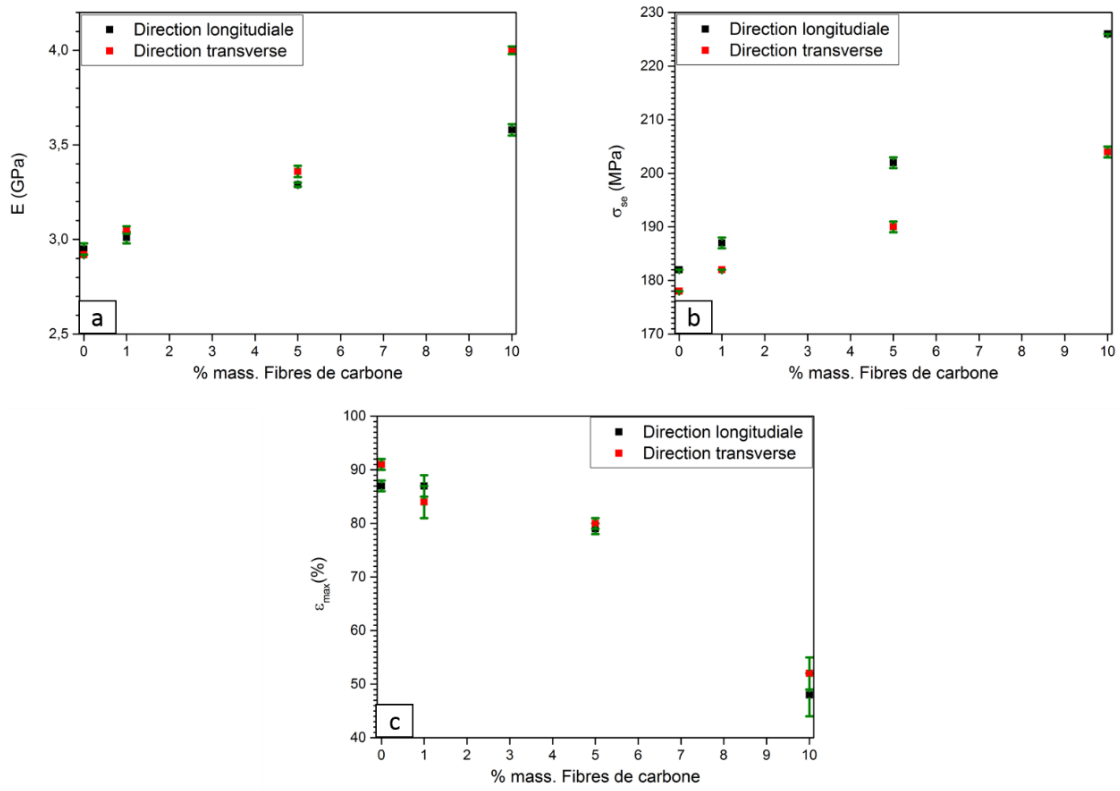

Figure V.28 : Propriétés mécaniques en compression des composites PI chargés en fibres de carbone suivant la direction de prélèvement des éprouvettes : (a) module en compression, (b) contrainte au seuil d'écoulement et (c) déformation maximale.

La première observation qui peut être faite à partir des Figures Figure V.27 et Figure V.28 précédentes est la similitude des propriétés mécaniques dans les deux directions considérées pour le

polymère non chargé : E ≈ 2,95 GPa, σ_{se} ≈ 180 MPa et ε_{max} ≈ 90 %. Pour de faibles taux de charges, le module augmente linéairement de la même façon pour les deux directions. Puis pour un chargement à 10 %, le module dans la direction transverse devient significativement supérieur, soit 4,0 GPa contre 3,6 GPa.

Concernant σ_{se}, les valeurs augmentent aussi de plus en plus avec le taux de charges quelle que soit la direction considérée. Cependant, la contrainte est supérieure dans la direction longitudinale et l'écart entre les deux directions est de plus en plus marqué avec l'augmentation du pourcentage massique de fibres (Figure V.27), indiquant une influence du taux de charge différent.

Enfin, la ductilité des éprouvettes reste similaire indépendamment de l'axe considérée. Pour des taux de chargement faibles (1 et 5 %), la valeur de ε_{max} reste proche de celle d'un polymère non chargé (≈ 90 % de déformation). En revanche, pour un taux supérieur en fibres (10 %), la déformation maximale chute d'environ 40 % dans les deux directions en lien avec la faible déformabilité des fibres.

En conclusion, ces composites PI renforcés par des fibres de carbone, une amélioration globale des propriétés mécaniques (E et σ_{se}) avec l'augmentation du taux de charge est observée, et ce, dans les deux directions. Néanmoins, la fragilité de ces matériaux croît avec le taux de fibres. Ce comportement est classiquement observé pour tous les composites polymères renforcés avec des fibres puisque, en autres, lorsque le taux de charge augmente, la quantité d'interfaces fibres-matrices augmente dans le même temps, créant de nombreux points de rupture potentiels lors d'une sollicitation mécanique[55].

V.C.3.b Composite PEEK chargé en fibres de carbone

La Figure V.29 présente les courbes issues des essais de compression quasi statique des PEEK chargés en fibres de carbone.

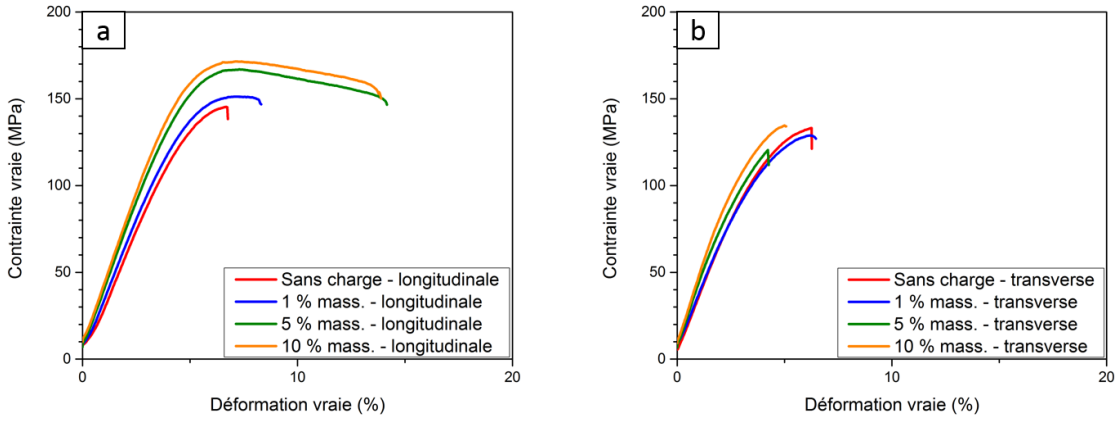

Figure V.29 : Courbes de compression quasi-statique des composites PEEK chargés à différents taux de fibres de carbone et pour lesquels des éprouvettes ont été prélevées (a) dans la direction longitudinale et (b) dans la direction transverse.

La Figure V.30, rassemble les propriétés mécaniques des composites PEEK – fibres de carbone telles que le module, la contrainte au seuil d'écoulement et la déformation maximale qui ont été extraites des courbes de contrainte-déformation.

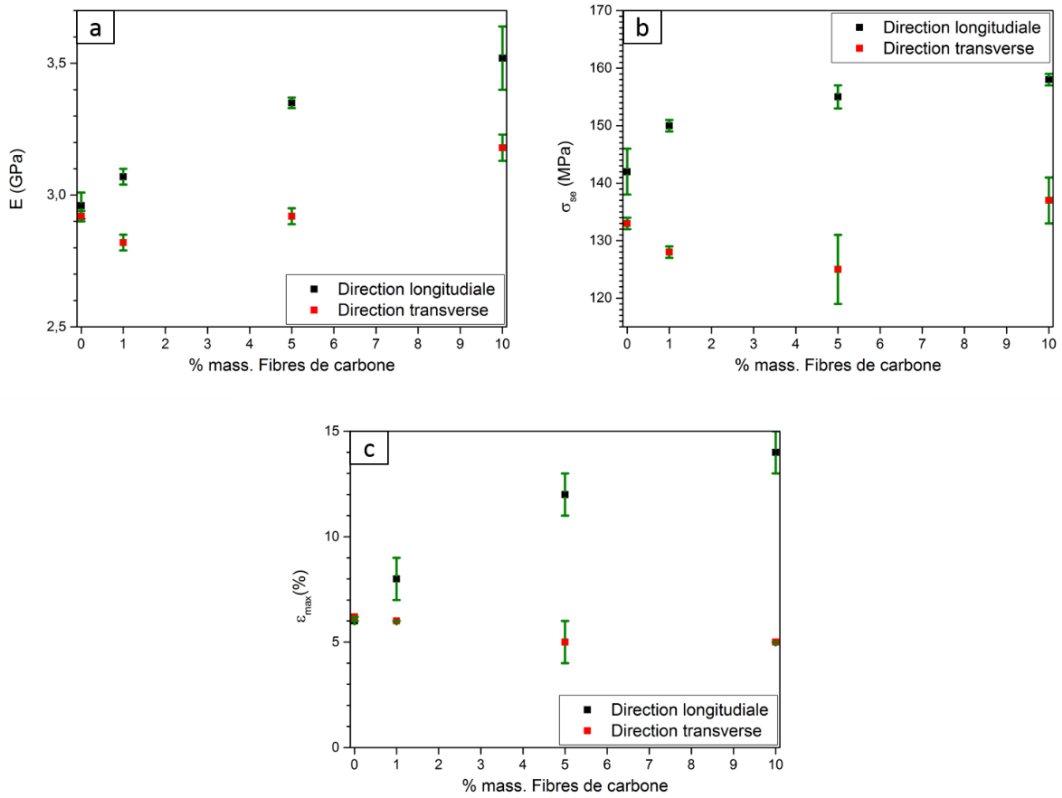

Figure V.30 : Propriétés mécaniques en compression des composites PEEK chargés en fibres de carbone suivant la direction de prélèvement des éprouvettes : (a) module en compression, (b) contrainte au seuil d'écoulement et (c) déformation maximale.

Les allures des courbes présentées Figure V.29 mettent en évidence une déformation à la rupture très faible (entre 5 % et 14 %) par rapport au PI et aux composites à base de PI, et ce pour toutes les éprouvettes considérées. Ce comportement est caractéristique d'une très grande fragilité. Ceci est confirmé par le manque de cohésion global des PEEK chargés comme il est possible d'observer sur les clichés MEB (Figure V.23), révélant la structure initiale des particules de poudre due à une diffusion incomplète des chaînes au travers des interfaces particule-particule.

Concernant le module en compression, il augmente avec l'élévation du taux de charge dans la direction longitudinale en passant de 2,95 GPa pour un polymère non chargé à 3,5 GPa pour un chargement à hauteur de 10 %. Dans la direction transverse, le module est légèrement inférieur à celui d'un polymère non chargé pour de faibles taux de charge. Ce n'est que pour un taux de 10 % qu'il redevient légèrement supérieur par rapport à un polymère non chargé.

Sans charge, les σ_{se} sont différents : 133 MPa pour la direction transverse et 142 MPa pour la direction longitudinale. Cet écart croît avec le taux de charge puisque dans le sens longitudinal, la valeur de σ_{se} augmente tandis qu'elle diminue légèrement dans la direction transverse. Il n'y a que

pour un taux de 10 % que la valeur est légèrement supérieure comparé à un non chargé dans la direction transverse.

Enfin, les éprouvettes sont fragiles quelle que soit la direction et le taux de charge. Une valeur de ε_{max} d'environ 6 % est déterminée pour les matériaux non chargés, tandis qu'à forts taux de charges, dans la direction longitudinale, une légère amélioration de la ductilité est remarquée (12 à 14 %). Le comportement mécanique des composites PEEK / fibres de carbone, dans les deux directions, traduit une grande faiblesse de l'interface fibre – matrice.

Finalement, bien que présentant une grande fragilité, ce type de composite montre une amélioration globale de toutes les propriétés mécaniques étudiées avec l'augmentation du taux de charge, dans la direction longitudinale. Cependant, cette évolution n'est pas clairement marquée dans la direction transverse ; ce n'est que pour des taux de 10 % massique en fibres que les composites montrent une légère augmentation de leurs propriétés mécaniques.

V.C.4 Dilatation des composites

Les dilatations du polymère et du métal sont très différentes, comme évoqué dans la section V.A.1. Lorsque ces deux matériaux sont assemblés, des contraintes à l'interface sont générées, ce qui limite la résistance. Afin d'identifier un taux de charge pour lequel le composite possèderait une dilatation proche de celle de l'Al AA7020, des analyses de dilatométrie ont été réalisées sur les composites chargés en fibres.

La Figure V.31 présente les comportements en dilatométrie, des composites à base de PI et de PEEK, pendant la phase de chauffe et de refroidissement à 10 °C·min^{-1}. Le comportement de l'ensemble des échantillons PI / fibres de carbone durant la phase de refroidissement étant similaire, seule la courbe du PI chargé à 10 % dans la direction longitudinale a été représentée pour ne pas surcharger la Figure V.31.

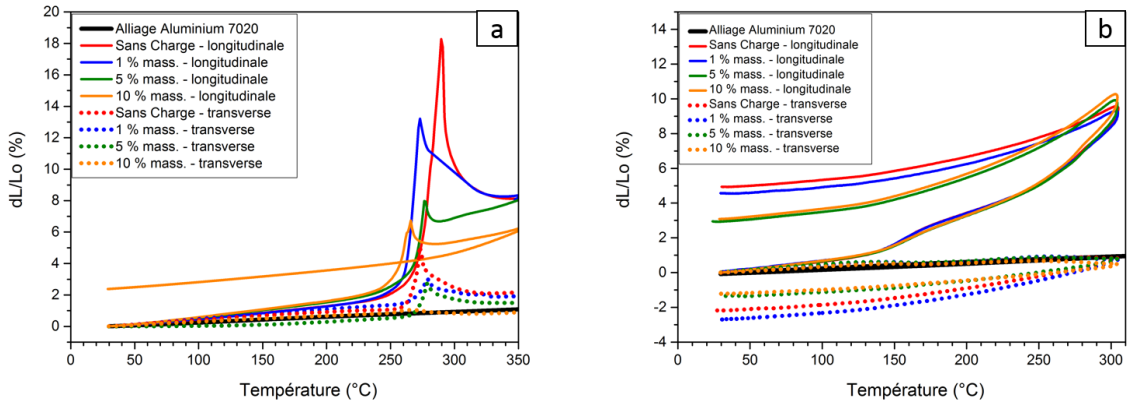

Figure V.31 : Courbes dilatométriques des composites : (a) à matrice PI et (b) à matrice PEEK.

Sur la Figure V.31a, les courbes correspondant aux composites à matrice PI présentent un pic de dilatation entre 250 °C et 300 °C. Ce pic pourrait être lié au passage de la Tg du polymère qui est

pourtant à plus haute température, aux alentours de 320 °C. Dans la direction longitudinale, l'échantillon non chargé peut même se dilater jusqu'à 18 % au maximum du pic. Avec l'augmentation du taux de charge, la dilatation réduit fortement jusqu'à 7 % pour le composite renforcé avec 10 % en fibres.

Durant la phase de refroidissement, le pic de dilatation n'apparait plus sur les courbes et la dilatation est quasiment linéaire jusqu'à la température ambiante. Ce comportement pourrait s'expliquer par le fait qu'après le frittage SPS, les matériaux à base de PI possèdent de fortes contraintes internes générées par la pression lors du frittage. Lors de la montée en température au dilatomètre, ces contraintes sont relâchées lorsque la mobilité des macromolécules est suffisante.

Dans la direction transverse, le pic de dilatation est moins marqué même pour le PI non chargé. La pression uniaxiale du frittage SPS semble alors générer des contraintes internes préférentiellement dans la direction longitudinale. La dilatation est très proche de celle de l'Al pour un chargement à 10 % en fibres de carbone dans la direction transverse. Les fibres de carbone permettent donc de limiter la formation de contraintes internes et l'effet est d'autant plus marqué pour des taux de charge élevés.

Concernant les composites à matrice PEEK (Figure V.31b), les fibres de carbones n'ont aucun effet sur la dilatation des échantillons lors de la montée en température quelle que soit la direction considérée. Pour la direction transverse, la dilatation de tous les échantillons est quasi-équivalente à celle de l'Al AA7020. Lors de la descente en température, le retrait (dilatation négative) des échantillons est tel, qu'à la fin de l'essai la longueur des éprouvettes est inférieure à celle initiale. Cet effet est pourtant moins marqué pour les taux de fibres élevés (5 % et 10 %). Ce comportement peut provenir du fait que les échantillons à base de PEEK, n'étaient pas totalement consolidés après le frittage SPS, et qu'ils se densifient et se consolident lors des cycles thermiques au dilatomètre.

Dans la direction longitudinale, deux changements de pente des courbes de dilatation apparaissent au niveau de la Tg (150°C) et aux alentours de 250 °C. Le second pourrait être corrélé au prépic endothermique observé par DSC pour certains échantillons PEEK dans le Chapitre 4. Lors de la descente en température, les échantillons à forts taux de fibres ont tendance à se rapprocher de leurs tailles initiales. À température ambiante dL/Lo est environ égal à 3 % pour ces échantillons contre 4 à 5 % pour l'échantillon de référence et celui chargé à 1 % en fibres. De manière générale, les composites à matrice PEEK ont une dilatation nettement inférieure lors de la montée en température comparée à un composite à matrice PI.

V.C.5 Conclusion

L'élaboration par frittage SPS de deux familles de composites a été considérée dans cette étude, ceux à matrice PI et ceux à matrice PEEK. En considérant les problématiques d'assemblages polymère / métal, l'objectif était de limiter la dilatation thermique des polymères pour se rapprocher de celle de l'Al tout en augmentant les propriétés mécaniques des polymères considérés. L'influence de l'ajout de trois pourcentages massiques en fibres de carbone ont été étudiées (1 %, 5 %, 10 %).

Les observations par MEB des composites à matrice PI ont révélé une répartition homogène des fibres dans la matrice et leur orientation préférentielle selon l'axe transverse. Les particules de poudre initiale n'ont pas été identifiables par MEB ce qui traduit un enrobage complet du polymère autour des fibres. Néanmoins, quelques déchaussements de fibres ont été observés. L'hypothèse d'un recouvrement partiel des fibres de carbone par l'agent d'ensimage, à l'origine de ces déchaussements ponctuels, a été confirmée grâce à des analyses XPS. Ces dernières ont permis de constater que les fibres n'avaient environ que 36 % de leur surface recouverte par la molécule d'ensimage. De plus, ces composites ont montré une amélioration globale des propriétés mécaniques en compression avec l'augmentation du taux de charge, excepté pour la déformation à la rupture. Enfin, les caractérisations au dilatométre ont montré que plus le taux de charge était élevé, plus la dilatation diminuait, se rapprochant de celle de l'Al.

Concernant les composites à matrice PEEK, ils présentent également une distribution homogène des fibres dans la matrice polymère et leur orientation préférentielle génère une très forte anisotropie. Les analyses au MEB ont révélé que les particules de poudre initiales étaient identifiables traduisant une consolidation partielle entre les particules et conduisant à un enrobage partiel du polymère autour de la fibre. Ces observations expliqueraient la fragilité de ces matériaux et des dilatations similaires quel que soit le taux de charge. Néanmoins, les caractérisations mécaniques du PEEK chargé à 10 % en fibres ont montré une amélioration significative des propriétés mécaniques. De plus, les analyses au dilatomètre réalisées sur ce matériau ont révélé une dilatation moins prononcée lors du refroidissement.

À partir de ces résultats, les composites renforcés à 10 % en masse en fibres de carbone pour le PEEK et le PI ont été retenus pour réaliser les assemblages multicouches polymère / Al.

V.D Évaluation de la résistance mécanique de l'interface – Tests d'adhérence par Traction Compacte

Dans cette partie, les assemblages PI / Al et PEEK / Al ont été élaborés suivant la procédure de frittage présentée dans la partie V.A.2.a. Différents traitements de surface de l'Al AA7020 en fonction des échantillons ont été considérés. À noter que la résistance de l'interface des assemblages a été comparée à la résistance du polymère chargé en fibres de carbone lui-même. Ce test donne une valeur de résistance de référence maximale à atteindre correspondant à la ténacité du polymère considéré.

V.D.1 Effets du traitement de surface sur l'adhérence des assemblages PI / Al

Dans un premier temps, un essai de traction compacte (TC) a été mené sur une éprouvette PI de référence chargé avec 10 % en fibres de carbone. L'éprouvette a été prélevée suivant la direction longitudinale de l'échantillon fritté à partir des conditions optimisées du PI.

La courbe force/déplacement obtenue lors de l'essai mécanique de type TC du PI chargé est présentée sur la Figure V.32. Les valeurs d'E_{fract}, F et K_{IC}, obtenues à partir de cette courbe, ont été déterminées à partir des équations présentées dans le Chapitre 2.

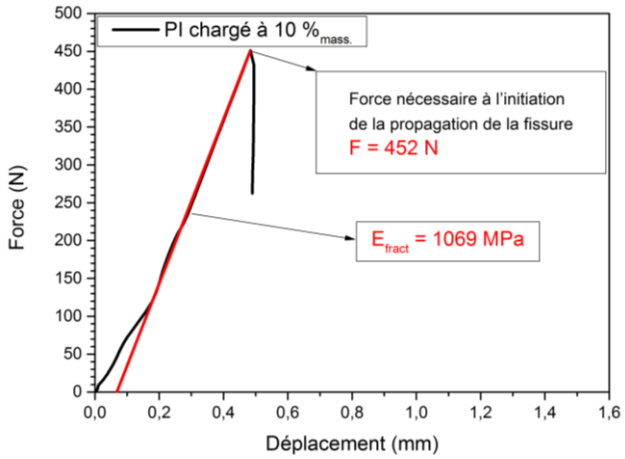

Figure V.32 : Courbe force/déplacement obtenue à partir d'un essai de traction compacte d'une éprouvette de PI chargée avec 10 % en masse en fibres de carbone.

L'échantillon PI chargé présente une résistance à la propagation de la fissure de 452 N. La valeur du module d'élasticité mesuré pendant l'essai TC, E_{fract}, est légèrement supérieure à 1 GPa. Il en résulte donc une valeur de K_{IC} de 2,98 MPa.m$^{1/2}$ qui est plus élevée que celles rapportées dans la littérature pour un PI non chargé[9,259], comprises entre 1 et 2,8 MPa·m$^{1/2}$. La valeur obtenue est du même ordre de grandeur que celles d'autres polymères rigides, non chargés, tels que les résines époxy, le polycarbonate ou le polyamide[260].

Des assemblages multicouches à base de PI chargé avec un taux de 10 % en masse en fibres de carbone ont été produits. Pour ce faire, différents traitements de surface sur l'alliage d'Al ont été appliqués. Ainsi, quatre systèmes d'assemblages ont été considérés : un avec l'alliage traité selon le protocole d'attaque standard, un autre traité selon le protocole optimisé et les deux autres concernent les alliages pour lesquels le promoteur d'adhésion a été greffé dans les deux acides à la suite du protocole d'attaque optimisée.

Les éprouvettes de TC des assemblages préparées à partir d'un greffage du promoteur sur l'Al, quelle que soit la nature de l'acide utilisé pour le greffage, n'ont pas pu être testées car la séparation des deux couches a été systématiquement observée lors de la découpe. Le fournisseur du promoteur indiquait une température maximale d'utilisation d'environ 300 °C. La température d'élaboration des bicouches était de 350 °C ; température nécessaire pour consolider convenablement le PI. C'est pourquoi, il est fort probable que la molécule de greffage ait été dégradée pendant le cycle SPS créant une zone de faible cohésion à l'interface entre le polymère et l'Al et conduisant à la délamination des deux couches. Des conditions d'élaboration alternatives devront être mises en place en veillant à ne pas dépasser la température de dégradation du promoteur d'adhésion. Les paramètres tels que le temps de maintien ou la pression appliquée devront être ajustés afin de consolider suffisamment le PI lors de l'élaboration de l'assemblage par SPS.

Pour les deux autres systèmes considérés, les observations macroscopiques (Figure V.33a) révèlent l'existence d'une interface cohésive, qui a résisté à l'usinage des éprouvettes. Afin de vérifier et de quantifier la qualité de l'adhésion, des essais mécaniques en traction compacte (TC) ont été menés (Figure V.33b). Chaque couche présente une épaisseur de 10 mm.

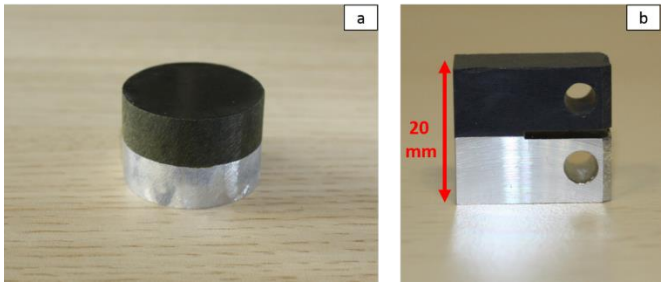

Figure V.33 : Photographies (a) d'un assemblage et (b) d'une éprouvette de Traction Compacte PI chargé en fibres de carbone / Al.

L'interface PI / Al des deux assemblages pour lesquels l'Al a été attaqué selon le protocole standard ou optimisé, a été observée par MEB (Figure V.34). Les deux bicouches présentent des interfaces similaires lors des observations MEB. Ces clichés montrent qu'un contact intime existe entre les deux couches. Néanmoins, sur certaines zones localisées, des brèches apparaissent à l'interface (micrographie de droite sur la Figure V.34), pouvant potentiellement être des points d'initiation de rupture lors d'une sollicitation mécanique.

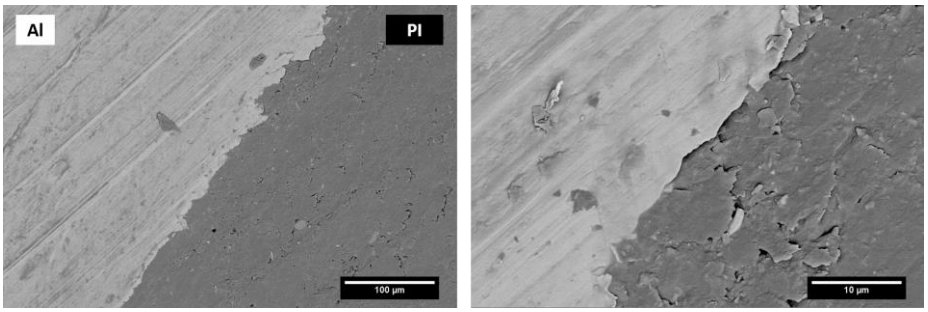

Figure V.34 : Micrographies MEB de l'interface entre les couches PI et Al.

La Figure V.35 présente les courbes force – déplacement correspondant à un assemblage pour lequel la surface d'Al a subi l'attaque chimique standard et l'autre se rapporte à un assemblage pour lequel la surface de l'Al a subi le protocole d'attaque optimisée. Le Tableau V-4 donne les valeurs de F, d'E_{fract} et K_{IC} issues des courbes de traction compacte.

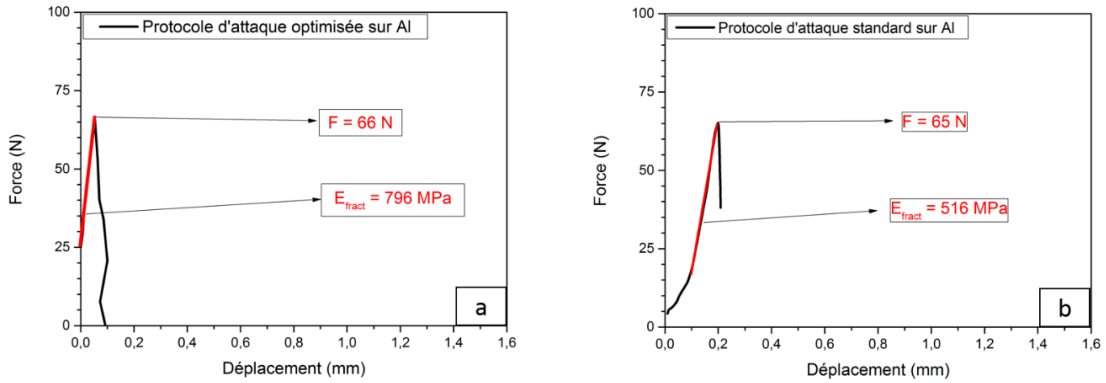

Figure V.35 : Courbe force/déplacement obtenue à partir d'un essai de traction compacte d'un assemblage de PI chargée avec 10 % en masse en fibres de carbone / Al traité selon le protocole d'attaque (a) optimisée et (b) standard.

Informations sur les échantillons	Force (N)	E_{fract} (MPa)	K_{IC} (MPa.m$^{1/2}$)
Échantillon PI chargé (Figure V.32)	452	1069	2,98
Bicouche avec Al attaqué selon le protocole optimisé d'attaque chimique sans greffage	66	796	0,44
Bicouche avec Al attaqué selon le protocole d'attaque chimique standard sans greffage	65	516	0,43
Bicouche avec Al attaqué selon le protocole optimisé + greffage (quel que soit l'acide utilisé)	-	-	-

Tableau V-4 : Valeurs de F, d'E_{fract} et K_{IC} déterminées à partir des essais CT d'éprouvettes d'assemblages PI / Al, élaborés par frittage SPS.

Les valeurs des forces maximales, des modules et des facteurs critiques d'intensité de contrainte extraites des courbes force-déplacement des assemblages sont toutes bien en-deçà de celles de l'échantillon de référence. La capacité de l'interface à transférer les contraintes entre les différentes couches du matériau est donc encore limitée.

Les faciès de rupture de la surface d'Al des éprouvettes précédemment testées, ont été caractérisés par MEB. La Figure V.36 présente un pore typique observé dans le cas de l'assemblage pour lequel l'Al a été attaqué selon le protocole optimisé.

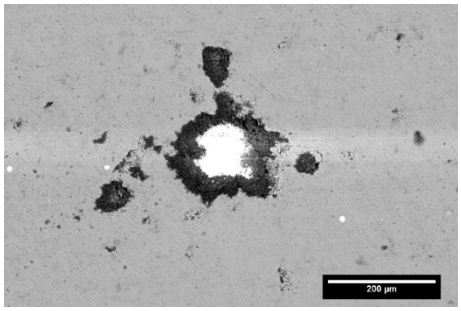

Figure V.36 : Image MEB de la surface de l'Al AA7020 après fracture par traction compacte d'un assemblage PI / Al pour lequel l'Al a été attaqué selon le protocole optimisé.

Cette micrographie révèle une rupture à l'interface sans transfert de matière du PI à la surface d'Al. Seules les porosités semblent contenir des particules de PI (en blanc sur la Figure V.36). À l'inverse, pour l'échantillon avec l'attaque standard, la microstructure de la surface d'Al est proche de celle représentée sur la Figure V.8a sans particule de polymère incrusté dans les pores. On peut alors en déduire que l'ancrage mécanique du PI sur la surface d'Al intervient lorsque l'attaque optimisée est appliquée.

Les deux bicouches testés présentent, selon le Tableau V-4, des valeurs de F et donc K_{IC} très proches. Cependant, le module est bien supérieur pour l'éprouvette pour lequel l'Al a subi une attaque optimisée. La porosité, très marquée à la suite de l'optimisation, semble contribuer à améliorer l'ancrage mécanique et donc l'adhérence entre les deux couches par rapport à une porosité moins profonde. Néanmoins, d'autres assemblages devront être élaborés pour confirmer ces premières observations.

V.D.2 Effets du traitement de surface sur l'adhérence des assemblages PEEK / Al

Dans un premier temps, comme pour les assemblages à partir du PI, des essais de traction compacte (TC) ont été menés sur des éprouvettes chargées avec 10 % en fibres. Dans ce cas, étant donnée la grande anisotropie constatée lors des caractérisations mécaniques en compression des composites à matrice PEEK (section V.C.3.b), les éprouvettes de TC ont été prélevées suivant la hauteur d'un échantillon fritté de diamètre 80 mm et d'épaisseur 20 mm (direction longitudinale) ainsi que suivant le diamètre des échantillons (direction transverse). Cinq éprouvettes ont pu être prélevées dans les deux directions considérées. Les courbes force/déplacement qui correspondent à ces éprouvettes sont présentées sur la Figure V.37. Les valeurs de E_{fract}, F et K_{IC}, obtenues à partir de ces courbes, sont regroupées dans le Tableau V-5.

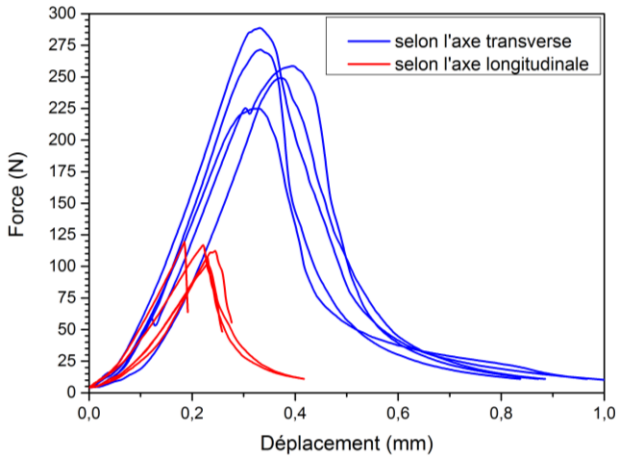

Figure V.37 : Courbes force/déplacement obtenues à partir des essais de traction compacte sur des éprouvettes de PEEK chargé avec 10 % en masse en fibres de carbone, prélevées selon l'axe transverse (en bleu) ou l'axe longitudinal (en rouge).

Échantillons	Direction	Force (N)	E_{fract} (MPa)	K_{IC} (MPa.m$^{1/2}$)
1	Transverse	249	1054	1,64
2		271	1176	1,79
3		222	1008	1,46
4		259	1065	1,71
5		288	1168	1,90
Moyenne		**258 ± 25**	**1094 ± 74**	**1,70 ± 0,16**
1'	Longitudinale	120	732	0,79
2'		117	602	0,77
3'		106	625	0,70
4'		102	699	0,67
5'		112	610	0,74
Moyenne		**111 ± 7**	**654 ± 58**	**0,73 ± 0,05**

Tableau V-5 : Valeurs de F, de E_{fract} et K_{IC} déterminées à partir des essais CT d'éprouvettes de PEEK de référence chargé avec 10 % en masse en fibres de carbone, élaborés par frittage SPS.

Dans un premier temps, il est à noter la faible disparité des valeurs dans une direction considérée. Ce résultat met en évidence la bonne reproductibilité des tests de traction compacte. En parallèle, une forte anisotropie est observée : les éprouvettes prélevées selon les directions longitudinale et transverse présentent des valeurs de F, de E_{fract} et K_{IC} très différentes.

La force maximale, la ténacité et le module de ces matériaux sont plus importants pour les échantillons prélevés suivant la direction transverse. Cette observation est à l'opposé des propriétés mécaniques en compression présentés dans la section V.C.3.b. Ces essais de compression, pour lesquels le mode de sollicitation est très différent de celui en TC, avaient montré une plus grande résistance à la rupture du PEEK chargé dans la direction longitudinale.

Tous ces composites considérés présentent une forte anisotropie, avec des valeurs très différentes de K_{IC} et E_{fract}, respectivement 133 % et 67 %, supérieures dans le cas des échantillons prélevés selon l'axe transverse comparés à ceux prélevés selon l'axe longitudinale. Ces différences de propriétés mécaniques selon la direction considérée peuvent être dues à la forme oblongue des particules de poudre, comme déjà expliqué dans la section IV.C.1 du Chapitre 4. La faible distance d'interpénétration des chaînes entre les particules favorise, lors d'une sollicitation en traction, la rupture des connexions initiées entre les particules pendant le frittage. À l'inverse, lorsqu'une sollicitation en compression était effectuée, les particules, déjà déformées dans l'axe transverse, se comprimaient encore davantage avec peu de ruptures de connexions entre les particules

Les valeurs de F, E_{fract} et K_{IC}, des échantillons prélevés selon la direction longitudinale sont celles de la configuration de référence, puisque c'est dans cette direction que les éprouvettes issues des assemblages sont usinées.

Les valeurs de K_{IC}, de 1,70 MPa.m$^{1/2}$ ou 0,73 MPa.m$^{1/2}$ suivant la direction considérée sont inférieures à celles généralement rapportées dans la littérature pour un PEEK non chargé[261] qui est égale à environ 3 MPa.m$^{1/2}$. Des composites stratifiés ou unidirectionnels avec un taux de fibres de carbone autour de 60 % en volume possèdent, quant à eux, une valeur de K_{IC} comprise entre 2 et 5.7 MPa.m$^{1/2}$ suivant la direction considérée[261,262]. Le manque de cohésion de ces composites, observé précédemment, pourrait expliquer des valeurs de K_{IC} plus faibles que celles de la littérature.

Des assemblages multicouches PEEK chargé avec un taux de 10 % en masse en fibres de carbone ont ensuite été élaborés et les éprouvettes de TC usinées (Figure V.38). Il s'agit d'assemblages avec différents traitements de surface appliqués à l'Al : un assemblage pour lequel l'Al a seulement été attaqué chimiquement avec le protocole optimisé, deux assemblages pour lesquels l'Al a été attaqué avec le même protocole avant le greffage de l'agent d'ensimage à pH=1 (acide nitrique) ou pH=4 (acide acétique).

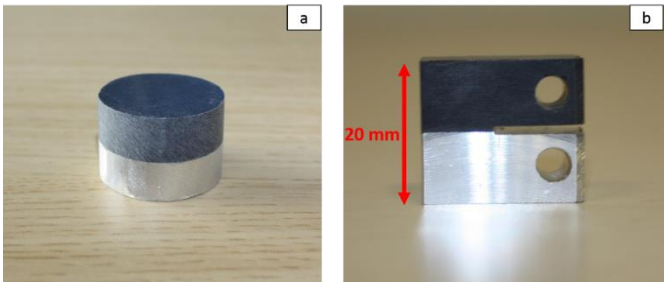

Figure V.38 : Photographies (a) d'un assemblage et (b) d'une éprouvette de Traction Compacte PEEK chargé en fibres de carbone / Al.

Comme précédemment, l'interface PEEK / Al a été examinée par MEB (Figure V.39). Ces images révèlent que le contact entre les deux matériaux est très intime. Sur le cliché à fort grossissement (à droite sur la Figure V.39), l'adhésion entre les deux couches ne semble pas assurée uniquement par l'ancrage mécanique puisqu'aucune brèche à l'interface n'est observée. En effet, des interactions chimiques doivent vraisemblablement contribuer au bon contact entre le polymère et le métal.

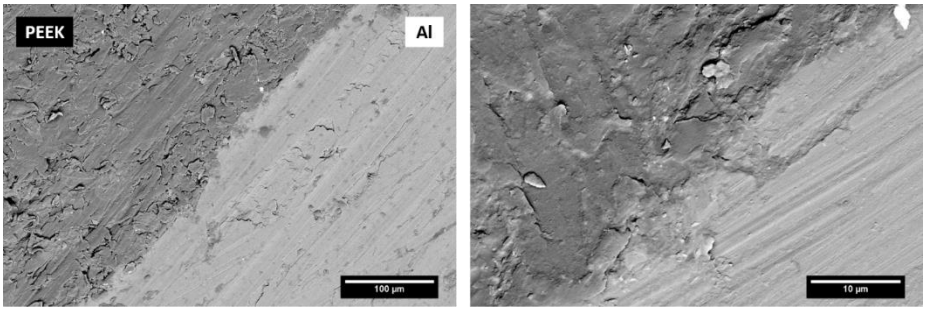

Figure V.39 : Micrographies MEB de l'interface entre les couches PEEK et Al.

La Figure V.40 présente les courbes force/déplacement associées aux éprouvettes des assemblages considérés et le Tableau V-6 regroupe les valeurs de F, d'E_{fract} et K_{IC} issues des courbes de TC.

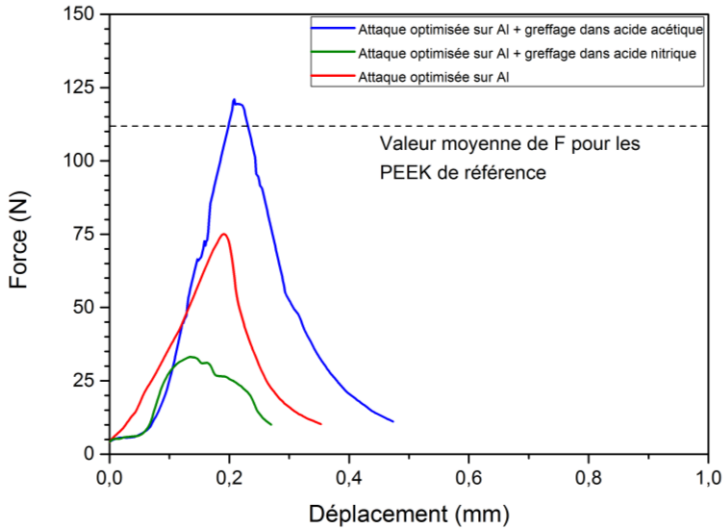

Figure V.40 : Courbes force/déplacement obtenues à partir d'essais de traction compacte d'assemblages de PEEK chargé avec 10 % en masse en fibres de carbone / Al traité selon l'attaque optimisée (en rouge) et avec le promoteur greffé sous pH = 1 (en vert) ou sous pH = 4 (en bleu).

Configuration	Prélèvement	Force (N)	E_{fract} (MPa)	K_{IC} (MPa.m$^{1/2}$)
PEEK chargé de référence	Hauteur	111	654	0,73
PEEK – Al avec attaque chimique optimisée		75	420	0,49
PEEK – Al attaqué + promoteur acide acétique		119	873	0,78
PEEK – Al attaqué + promoteur acide nitrique		33	565	0,23

Tableau V-6 : Valeurs de F, d'E_{fract} et K_{IC} déterminées à partir des essais CT pour les assemblages PEEK chargé avec 10 % en masse en fibres de carbone / Al pour différents traitements de surface de l'Al.

Pour la configuration PEEK / Al ayant subi l'attaque chimique, la propagation de la fissure est initiée pour une force de 75 N, correspondant à une valeur de K_{IC} de 0,49 MPa.m$^{1/2}$. Ces valeurs, plus faibles que pour des éprouvettes de référence, montrent que si une résistance interfaciale est observée pour cette configuration, l'ancrage mécanique à lui seul ne suffit pas pour obtenir une résistance aussi élevée que pour celle du matériau de référence. La Figure V.41 montre l'état de surface de l'Al après l'essai de traction compacte. La rupture à l'interface du système bicouche confirme que la résistance de l'interface est inférieure à celle de cohésion du polymère chargé. La Figure V.41 permet, néanmoins, d'observer un fort ancrage mécanique puisque chaque pore est colmaté par le PEEK chargé.

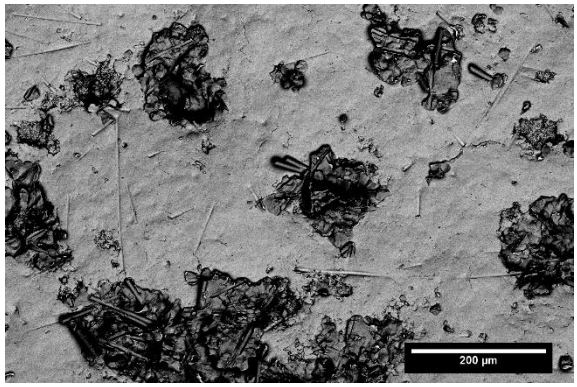

Figure V.41 : Observation MEB de l'état de la surface d'Al après l'essai de traction compacte de l'assemblage pour lequel l'Al a subi l'attaque chimique optimisée.

Les valeurs associées au bicouche PEEK / Al attaqué selon la procédure optimisée avec à la suite un greffage sous pH = 1 (acide nitrique) sont inférieures à l'assemblage PEEK / Al ayant seulement subi une attaque chimique optimisée. Le greffage dans l'acide nitrique pourrait créer une couche de faible cohésion à l'interface provoquée par des résidus de greffage comme les nitrates déjà identifiés par XPS (section V.B.2.c.ii) qui réduiraient considérablement la résistance interfaciale.

Enfin, l'assemblage PEEK / Al attaqué et avec un greffage à pH = 4 (acide acétique), présente une forte résistance. La propagation de la fissure est initiée pour une force de 119 N qui correspond à une valeur de K_{IC} de 0,78 MPa.m$^{1/2}$. Ces valeurs sont équivalentes à celles du PEEK chargé de référence et correspondent donc aux valeurs limites que l'on peut obtenir pour ce type d'assemblage. De plus, le module E_{fract} est égal à 873 MPa, soit une valeur supérieure à celle observée sur le PEEK de référence. La Figure V.42 montre que si la fracture pour cet assemblage s'initie à l'interface, elle se propage dans le polymère témoignant de la résistance supérieure de l'interface par rapport à la cohésion du PEEK chargé en fibres de carbone.

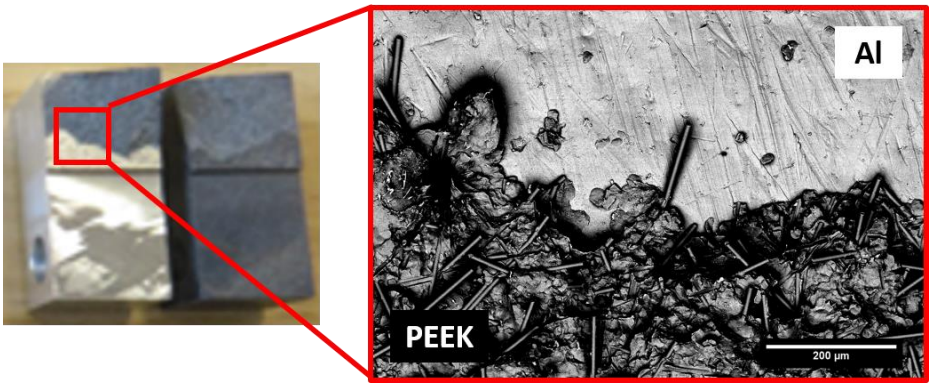

Figure V.42 : Observation MEB de la zone transition entre la fracture qui s'est propagée à l'interface puis dans le PEEK chargé lors de l'essai de traction compacte de l'assemblage pour lequel le greffage a été effectué dans une solution à pH = 4.

À noter qu'une différence importante entre les 3 configurations d'assemblages PEEK / Al par rapport aux PI / Al se situe au niveau de l'allure des courbes force/déplacement. Pour les PI / Al (Figure V.35), la rupture se fait de façon brutale, avec une chute quasi-immédiate des valeurs de la force après

avoir atteint son maximum. Pour les configurations PEEK / Al, cette chute est plus progressive (Figure V.40) présentant même une pente similaire à celle suivie lors de la montée en charge pour la meilleure configuration testée (en bleu sur la Figure V.40). La rupture est donc plus ductile et l'interface entre le PEEK et l'Al permet donc de mieux transférer les contraintes d'une couche vers l'autre.

Enfin, comme pour les assemblages PI / Al, d'autres assemblages PEEK / Al devront être élaborés et testés selon les mêmes conditions pour vérifier la reproductibilité des premières observations.

V.D.3 Voies d'amélioration pour la résistance des assemblages

Suite aux premiers résultats encourageants issus des différentes configurations d'assemblages testées, plusieurs voies d'amélioration pourraient être envisagées dans le futur afin d'augmenter la résistance interfaciale.

Dans un premier temps, les problématiques associées aux conditions de mise en forme des deux familles de composites considérées sont différentes. D'une part, pour les assemblages PI / Al, la température d'élaboration trop élevée (350 °C) dégrade le promoteur d'adhésion et ne permet pas son utilisation à l'heure actuelle. D'autre part, pour les assemblages PEEK / Al, la faible cohésion observée dans la couche du polymère renforcé rend les multicouches fragiles lorsqu'ils sont testés par TC. Dans les deux cas, une étude complète sur l'optimisation des conditions d'élaboration devra être mise en place avec une approche similaire à celle utilisée lors du Chapitre 3. Les conditions d'élaboration alternatives devront, d'un côté, veiller à ne pas dépasser la température de dégradation du promoteur d'adhésion et, de l'autre côté, permettre une cohésion satisfaisante dans la couche PI ou PEEK. Les paramètres tels que le temps de maintien, la pression appliquée ou encore la température d'application de la pression devront ainsi être ajustés.

Ensuite, la création d'une porosité de surface de l'Al différente en termes de taille et de profondeur de pore, pourrait être envisagée. Cette approche devra être plus rapide à mette en place pour éviter la répétition des étapes qui alourdissent le protocole. Des traitements plasma ou au laser pourront être envisagés puisque ces traitements permettent de créer une rugosité importante (de l'ordre du µm à plusieurs dizaines de µm) et de greffer des atomes à la surface pour améliorer, par exemple, la compatibilité avec un promoteur en formant de nouveaux oxydes non poreux[197,198,200].

De plus, une seconde montée en température au SPS de l'assemblage sous faible pression pourrait être envisagée. En effet, comme le montre la Figure V.43 des dilatations de composites PI chargé en fibres de carbone nettement plus faibles sont observées lors du second cycle en température quelle que soit la direction considérée. Ainsi, les contraintes thermiques générées lors de l'élaboration par SPS se relaxent lors du premier cycle en dilatométrie et les dilatations lors de la seconde montée sont plus faibles. Une seconde montée en température sous faible pression lors de l'élabora-

tion pourrait permettre de relaxer les contraintes thermiques et ainsi réduire de manière plus marquée la différence de dilatation thermique ; les contraintes de cisaillement à l'interface y seraient moins importantes.

.

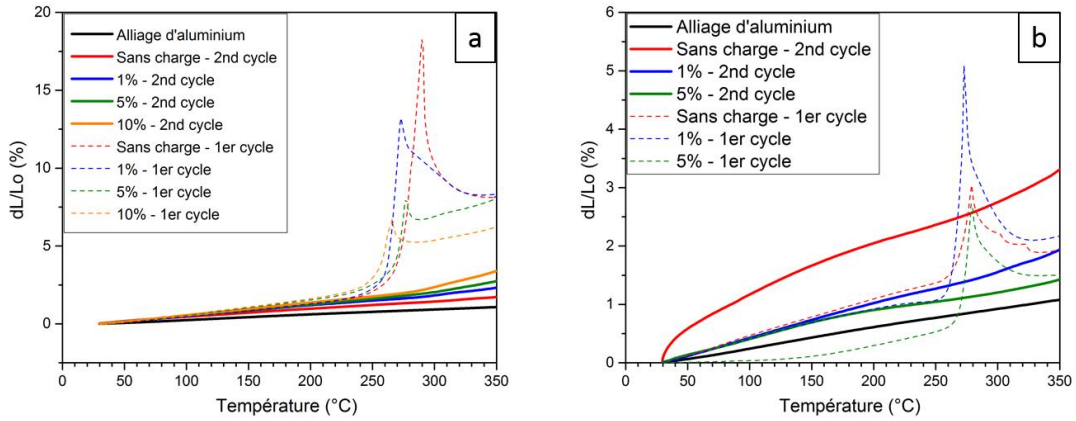

Figure V.43 : Courbes dilatométriques des composites PI chargé en fibres de carbone avec deux montées en température successive dans le sens (a) longitudinal et (b) transverse à l'application de la pression lors du frittage SPS.

Par ailleurs, les greffages du promoteur sur l'Al pourraient être optimisés : travailler avec différents acides, différents temps de greffage, à différentes concentrations, avec un autre solvant et sous ultrasons comme évoqué précédemment dans la section V.B.2.c.ii. De plus, la température exacte de dégradation du promoteur lors de l'élaboration devra être connue précisément en sondant plusieurs températures dans la gamme allant de 300 °C à 350 °C afin d'optimiser correctement les conditions de mise en forme des deux types assemblages.

Conclusion du Chapitre 5

Au cours de ces travaux, une stratégie d'élaboration d'assemblages multicouches PI / Al et PEEK / Al comprenant trois étapes a été mise en place.

Dans un premier temps, un protocole d'attaque chimique à la surface de l'Al par une solution d'acide chlorhydrique a été considéré et optimisé. Une surface poreuse homogène et cohésive avec des pores de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre et de profondeur a ainsi pu être obtenue, permettant la pénétration des particules de poudres de polymère et ainsi un ancrage mécanique plus élevé.

Ensuite, le greffage d'un agent de couplage à la surface du métal après l'attaque chimique optimisée a été réalisé. La présence de cette molécule à la surface du métal permet une meilleure compatibilité chimique avec la couche du polymère. Le greffage a été testé dans deux différents acides avec un pH égal à 1 ou bien égal à 4. Des analyses XPS ont montré qu'un taux de greffage plus élevé était obtenu pour une solution à base d'acide acétique (pH = 4).

Parallèlement, une étude sur l'influence de l'intégration de fibres de carbone sur les propriétés thermiques et mécaniques des composites a été réalisée. Des analyses par dilatométrie et par compression quasi-statique, ont permis de déterminer la proportion massique en fibres permettant de réduire la différence de dilatation entre l'alliage métallique et les polymères, tout en renforçant les propriétés mécaniques de ces derniers. Des analyses XPS ont montré que seule une partie des fibres était recouverte par l'agent d'ensimage. Un taux de 10 % en masse en fibres de carbone a ainsi été sélectionné pour renforcer le PI et le PEEK et pour l'élaboration des bicouches.

La résistance interfaciale des assemblages multicouches a été testée au moyen d'éprouvettes de traction compacte. Pour les bicouches PI / Al, une rupture à l'interface s'est produite avec des valeurs de résistance inférieures à un PI chargé de référence. Pour les assemblages PEEK /Al, lors de la rupture, le transfert d'une couche de PEEK sur l'Al a pu être observé pour un traitement par attaque chimique optimisée et avec un greffage du promoteur. La valeur du facteur critique d'intensité de contrainte s'est avérée similaire à celle d'un PEEK de référence chargé ; une résistance interfaciale au moins équivalente à la cohésion du matériau PEEK chargé a ainsi été observée. Si le chargement des polymères en fibres de carbone et la création d'une porosité à la surface de l'Al apparaissent être des étapes fondamentales pour la création d'une forte résistance à l'interface, le greffage du promoteur, quant à lui, permet d'obtenir une résistance interfaciale supérieure à la cohésion du matériau polymère.

Les travaux d'Omori[13] et de Schwertz[9] concernant la réalisation de composites multicouches à partir de polymère thermostable et d'un Al ont montré la nécessité d'utiliser des couches intermédiaires afin de diminuer la différence de dilatation aux interfaces et de relaxer les contraintes résiduelles. Tous les assemblages réalisés lors de ces travaux ne nécessitent pas de troisième couche puisque ce sont les fibres de carbone intégrées dans la matrice polymère qui réduisent la différence

de dilatation thermique à l'interface. Néanmoins, d'autres assemblages devront être élaborés à la suite de ces travaux pour confirmer toutes ces observations et pour apporter plus de statistique et de reproductibilité aux premiers résultats.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse s'inscrivaient dans une optique d'allègement de structure appliquée plus particulièrement au domaine des transports. L'objectif final visé tout au long de cette étude a été de développer un matériau multifonctionnel constitué d'un polymère et d'un métal assemblés au moyen d'une technique issue de la métallurgie des poudres, le procédé de frittage « Spark Plasma Sintering » dit SPS. Le matériau bicouche ainsi constitué combinerait à la fois les propriétés mécaniques du métal et la faible densité du polymère. La démarche scientifique de ces travaux de recherches a comporté deux grands axes. Le premier concernait l'étude approfondie de la consolidation d'un polymère thermoplastique thermostable semi-cristallin (PEEK) par la technologie SPS. Le second, quant à lui, s'est intéressé à la réalisation des assemblages multicouches par ce même procédé.

Un état de l'art a permis de mettre en évidence le faible nombre de travaux portant sur la consolidation de matériaux polymères et sur la réalisation d'assemblages multicouches polymère – métal par SPS. Ces différentes études ont montré l'influence des paramètres de frittage et de la granulométrie des poudres de départ sur les propriétés mécaniques des polymères frittés. Si les publications concernant la consolidation du polyimide sont les plus fournies, certains travaux ont révélé la faisabilité de mettre en forme le PTFE ou encore le UHMWPE grâce à la technologie SPS. Pour le PEEK, le seul article issu de la littérature a montré qu'il était possible de l'élaborer par SPS avec un temps plus court et une température moins élevée qu'avec les techniques conventionnelles, et ce, tout en présentant des propriétés mécaniques en compression similaire. Néanmoins, ces travaux ont révélé un réel manque de compréhension des mécanismes mis en jeu au cours du frittage.

Dans un premier temps, une approche basée sur la réalisation d'un plan d'expérience combiné à l'analyse de la variance, a permis d'identifier les paramètres de frittage influençant de façon significative les propriétés mécaniques finales du PEEK. Il est apparu que la température et le temps de maintien étaient les paramètres les plus significatifs pour le module en compression, la température et la pression pour la limite d'élasticité et seulement la pression pour la déformation à la rupture. Grâce à cette approche, un matériau PEEK produit à 250 °C, sous 40 MPa et avec un temps de maintien de 20 min, a été obtenu avec comme propriétés mécaniques : E = 2,75 GPa, σ_{se} = 134 MPa et ε_{max} = 43 %. L'augmentation de la pression et du temps de maintien à 60 min, a permis d'obtenir un PEEK présentant un module en compression et une contrainte au seuil d'écoulement très légèrement inférieurs mais avec une ductilité supérieure. Ces propriétés mécaniques en compression se sont avérées plus élevées que celles de PEEK élaborés par moulage par injection. Cette tendance a par ailleurs été confirmée après un changement d'échelle des matériaux frittés. Bien que les propriétés en traction des polymères obtenus par SPS soient inférieures à celles d'échantillons mis en forme par moulage par injection, les caractérisations mécaniques en compression ont révélées des valeurs de résistances maximales ainsi que, dans certains cas, des valeurs de modules plus hautes. La consolidation par frittage SPS apparait donc être une alternative de mise en forme pour des pièces industrielles soumises à des sollicitations mécaniques en compression.

L'analyse du plan d'expérience a montré que la pression jouait un rôle complexe sur les propriétés mécaniques des PEEK frittés. Un mécanisme de frittage à deux niveaux lié au rôle joué par la pression

uniaxiale a alors été proposé. D'une part, l'application d'une pression élevée induirait des échauffements locaux aux interfaces des particules augmentant la mobilité des chaînes dans ces zones. Une augmentation de la cohésion a été observée lorsqu'une pression élevée est appliquée à basse température, au moment où l'effet de friction est le plus intense. Ce mécanisme est possible seulement si les particules de poudre initiale possèdent un grand nombre de chaînes disponibles en surface, favorisant leur interdiffusion rapide aux interfaces des particules. D'autre part, dans le même temps, l'augmentation de la pression uniaxiale tend à accroitre la Tg du polymère en contraignant les chaînes macromoléculaires, ce qui a pour effet de réduire la mobilité des chaînes au centre des particules.

Par ailleurs, si le procédé d'élaboration SPS ne nécessite pas la fusion dans la masse des matériaux, permettant de préserver la cristallinité de la poudre initiale, la structure cristalline du PEEK est, quant à elle, fortement dépendante des paramètres de frittage. Selon les conditions de pression, les PEEK frittés peuvent posséder soit une zone dite « amorphe-rigide » située entre les parties amorphes et cristallines, soit une zone amorphe sous contrainte ne se relaxant qu'à des températures supérieures ou égales à la Tg. La pression appliquée pendant le cycle de frittage semble conduire à la déformation des sphérolites en orientant les lamelles cristallines. Des différences d'épaisseurs de ces lamelles ont été notées entre les échantillons frittés par rapport à celles présentes dans les poudres initiales et dans les PEEK ayant subi une fusion comme dans le cas des techniques de mise en forme conventionnelles. L'existence d'un pic endothermique supplémentaire en DSC a été révélée pour certains échantillons de diamètre 80 mm produits à des températures supérieures à 300 °C. Un tel pic n'a, à notre connaissance, jamais été rapporté dans la littérature et concerne vraisemblablement la présence de cristaux extrêmement bien organisés à haut point de fusion.

Enfin, une stratégie d'élaboration, par la technologie SPS, des assemblages multicouches PI / Al et PEEK / Al a été mise en place. Tout d'abord, un protocole d'attaque chimique de la surface de l'Al, à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique a permis d'obtenir une surface poreuse homogène et cohésive permettant d'ancrer mécaniquement le polymère à l'Al lors de la réalisation des assemblages. Le greffage d'un agent organo-phosphore après attaque, s'est révélé être une étape déterminante pour améliorer l'adhésion des assemblages PEEK / Al grâce à une meilleure compatibilité chimique à l'interface entre les deux couches. En parallèle, le chargement de la couche de polymère avec des fibres de carbone a permis, d'une part, d'augmenter les propriétés mécaniques des composites et, d'autre part, de réduire la différence de dilatation entre l'alliage métallique et les polymères.

Parmi toutes les configurations des assemblages PEEK / Al évaluées par essai de rupture de type traction compacte, le protocole suivant a présenté la meilleure aptitude à transférer les contraintes entre le PEEK et l'Al : utilisation du protocole d'attaque chimique optimisée à l'acide chlorhydrique de la surface métallique, puis greffage du promoteur dans une solution d'acide acétique et intégration de 10 % en masse en fibres de carbone dans la matrice PEEK. La caractérisation de l'interface PEEK / Al pour cette configuration a révélé une rupture dans la couche PEEK, confirmant la création d'une interface dont la résistance est au moins aussi importante que celle du PEEK chargé seul. Néanmoins, une faible cohésion des particules de poudre a été observée dans la couche du polymère renforcé.

Concernant l'interface PI /Al, elle a montré une faible résistance, inférieure à celle du PI chargé, quelle que soit la configuration envisagée. Pour ce type d'assemblage, la température d'élaboration trop élevée a dégradé le promoteur d'adhésion et son utilisation s'est avérée inefficace.

Dans des travaux futurs, des analyses de diffusion des neutrons (SANS) seront réalisées, tout d'abord, pour renforcer les observations faites au SAXS (périodicité des lamelles cristallines, tailles des lamelles, etc.). De surcroit, le domaine de vecteurs de diffusion exploré sera plus large ($0{,}001 < q < 0.5$ $Å^{-1}$) permettant, par conséquent, d'obtenir des indications concernant la microporosité et son état de dispersion dans le polymère. La cohésion du matériau étant liée à cette microporosité, les informations extraites des diffractogrammes SANS pourraient permettre d'en savoir plus sur le comportement des polymères frittés.

Des analyses complémentaires pourraient être menées afin de connaître précisément la nature des cristaux engendrant le pic endothermique supplémentaire (« post-pic de fusion »), observé à des températures supérieures à celles du pic de fusion principal en DSC. Une campagne de frittage SPS d'échantillons PEEK couplée à des analyses par DSC et par spectroscopie Raman, permettraient de connaître précisément les conditions d'obtention de ces cristaux et leurs influences sur les propriétés mécaniques finales du matériau.

Pour pallier la faible cohésion du composite PEEK chargé en fibres de carbone, une optimisation des paramètres d'élaboration pour ce type de composite pourrait être effectuée avec une démarche par plan d'expériences, similaire à celle utilisé pour le polymère non chargé (Chapitre 3).

Enfin, une étude pour améliorer la cohésion entre le PI et l'Al pourra être entreprise, en mettant en place, notamment, un greffage adapté aux conditions d'élaboration du PI ou bien encore en les ajustant en veillant à ne pas dépasser la température de dégradation de la molécule organo-phosphore.

VALORISATION DES TRAVAUX

Publications

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M., "Consolidation by spark plasma sintering (SPS) of polyetheretherketone", *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 134, 23.

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M., "Élaboration de composites multicouches polymère/métal par la technologie « Spark Plasma Sintering » ", Proceedings des Journées Annuelles de la SF2M, 25-27 octobre 2016, Albi (France).

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M. J., "Pressure effects on PolyEtherEtherKetone sintering mechanisms", *Eur. Polym. J.,* soumission prévue en 2018.

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M. J., "Influence of sintering parameters on PolyEtherEtherKetone crystallinity", soumission prévue en 2018.

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M. J., "Spark Plasma Sintering technology applied to the development of polymer-metal multilayer assembly", soumission prévue en 2018.

Communications par affiche

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M., « Development of polymer/metal multilayer composites by Spark Plasma Sintering technology ». 4th Budding Science Colloquium, 24-25/06/2015, Saint-Louis (France).

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M., « Élaboration d'un composite multicouche polymère/métal par la technologie "Spark Plasma Sintering" ». JADH 2015, 27/09/2015 au 02/10/2015, Najac (France).

Communications orales

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M., « Consolidation of Polyetheretherketone by Spark Plasma Sintering ». ISL Scientific Symposium, 09/03/2016, Saint-Louis (France).

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M., « Consolidation of Polyetheretherketone by Spark Plasma Sintering ». 5th Budding Science Colloquium, 23/06/2016, Saint-Louis (France).

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M., « Consolidation of Polyetheretherketone by Spark Plasma Sintering ». The 4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (IC-CMTP4), 05/10/2016, Miskolc-Lillafüred (Hongrie)

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M., « Élaboration d'assemblages multicouches polymère/métal par la technologie « Spark Plasma Sintering » ». Journées annuelles de la SF2M 2016, 26/10/2016, Albi (France).

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M., « Development of polymer/metal multilayer composites by "Spark Plasma Sintering" (SPS) technology ». 6th Budding Science Colloquium, 21/06/2017, Saint-Louis (France).

Sébileau, J.-C.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Vallat, M.-F.; Carradò, A.; Nardin, M., « Development of polymer/metal multilayer composites by "Spark Plasma Sintering" (SPS) technology ». European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes 2017 (EUROMAT 2017), 21/09/2017, Thessalonique (Grèce).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. *Commission européenne - Objectifs et stratégies climatiques - Une économie sobre en carbone à l'horizon 2050*. Consulté le 27/09/2017 sur https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en
2. *Communiqué IATA : Le G8 favorise une approche mondiale sectorielle pour l'aviation et souhaite un partenariat pour l'environnement entre les gouvernements et les entreprises*. Consulté le 05/12/2017 sur http://www.iata.org/pressroom/pr/Pages/2009-07-09-01.aspx
3. *Groupement des Industries Françaises Aéronautique et Spatiales (GIFAS) - Réduire la consommation de kérosène des avions*. Consulté le 27/09/2017 sur https://www.gifas.asso.fr/fichiersPDFen/NEWS/ENVIRONMENT/2-Roeduire_la_consommation_de_koerosoene.pdf
4. *PSA Peugeot Citroën - Stratégie Matériaux Automobile pour les années à venir* Consulté le 27/09/2017 sur http://www.sra.asso.fr/sites/default/files/PDF/1_PSA_0.pdf
5. Cinquin, J. *Techniques de l'Ingénieur;* **2002**, Ref. AM5645.
6. *Boeing 787 Dreamliner Materials Pictorial*. Consulté le 05/12/2017 sur http://www.modernairliners.com/boeing-787-dreamliner/boeing-787-dreamliner-specs/
7. *Carbon fiber-based materials for lightweight construction*. Consulté le 05/12/2017 sur https://www.sglgroup.com/cms/international/innovation/carbon-in-mobility/index.html?__locale=en
8. Verchere, D. *Techniques de l'Ingénieur;* **2011 (validé le 26/04/2017)**, Ref. M5810 v5811
9. Schwertz, M. *Technologie Spark Plasma Sintering (SPS) appliquée aux composites polymère/métal pour allègement de structure.;* **2014**, Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace (France).
10. Binétruy, C. *Techniques de l'Ingénieur;* **2008**, Ref. AM5141 v5141
11. Harhash, M.; Sokolova, O.; Carradó, A.; Palkowski, H. *Composite Structures;* **2014**, 118, Supplement C, 112-120.
12. Palkowski, H.; Carradò, A. *Key Engineering Materials;* **2016**, 684, 323-334.
13. Omori, M. *3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials;* **1994**, 1, 667-671.
14. Omori, M.; Okubo, A.; Kang, G. H.; Hirai, T. *Functionally Graded Materials 1996;* **1997**, 1, 767-772.
15. Kausch, H. H.; Heymans, N.; Plummer, C. J.; Decroly, P.; Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques et Physiques; *Presses polytechniques et universitaires romandes*, **2001**.
16. Carrega, M.; Matériaux polymères; *Dunod*, **2007**.
17. Young, R. J.; Lovell, P. A.; Introduction to Polymers, Third Edition; *CRC Press*, **2011**.
18. *Encyclopédie Universelle - Fracademic : Polymères thermostables* **2012**. Consulté le 13/02/2017 sur http://encyclopedie_universelle.fracademic.com/16612/POLYM%C3%88RES_-_Polym%C3%A8res_thermostables
19. Dubois, J.-C.; Rabilloud, G. *Techniques de l'Ingénieur;* **1995**, Ref. e1855.
20. Trotignon, J. P.; Verdu, J.; Dobraczynski, A.; Piperaud, M.; Matières plastiques: structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation; *AFNOR*, **2006**.
21. Solvay. *EpiSpire® HTS Product Data*; **2014**. Consulté le 13/02/2016 sur http://www.solvay.us/en/print.html?tcmURI=tcm:182-221811
22. Evonik. *Polyimide P84NT technical brochure* Consulté le 13/02/2017 sur http://www.p84.com/product/p84/en/products/polyimide-powder/pages/default.aspx
23. Kovacs, A. J. *Journal of Polymer Science;* **1958**, 30, 121, 131-147.
24. Bernard Le Neindre; Cancouet, P. *Techniques de l'Ingénieur;* **2009**, Ref. K497 v1,
25. Zoller, P.; Kehl, T. A.; Starkweather, H. W.; Jones, G. A. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics;* **1989**, 27, 5, 993-1007.
26. Ehrenstein, G. W.; Montagne, F.; Matériaux polymères: structure, propriétés et applications; *Hermès Science Publications*, **2000**.
27. Kurtz, S. M.; PEEK Biomaterials Handbook; *William Andrew Publishing*, **2012**.
28. Johnson, R. N.; Farnham, A. G.; Clendinning, R. A.; Hale, W. F.; Merriam, C. N. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry;* **1967**, 5, 9, 2375-2398.
29. Pardos, F. *Techniques de l'Ingénieur;* **2012**, Ref. am3395.
30. Giraud, I. *Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / Fibres de carbone;* **2011**, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (France).

31. Wyart, D. *Techniques de l'Ingénieur;* **2014**, Ref. 0978.
32. Solvay. *KetaSpire® PEEK Technical Brochure (version 1.3)*; **2014**. Consulté le 26/06/2017 sur http://www.solvayultrapolymers.com/en/design-and-processing/index.html
33. Villoutreix, J.; Acetarin, J.-D. *Techniques de l'Ingénieur;* **1998** Ref. AM3394 v3391.
34. Füzesséry, S. *Techniques de l'Ingénieur;* **1995**, Ref. a3395.
35. Schwitalla, A. D.; Abou-Emara, M.; Spintig, T.; Lackmann, J.; Müller, W. D. *Journal of Biomechanics;* **2015**, 48, 1, 1-7.
36. Liao, K. *Experimental Techniques;* **1994**, 18, 5, 33-38.
37. AEROPLAST, G.; *Pièces PEEK* Consulté le 22/02/2017 sur http://www.aeroplast.fr/pieces-peek/
38. Agassant, J.-F.; Avenas, P.; Sergent, J.-P.; Vergnes, B.; Vincent, M.; Mise en forme des polymères : Approche thermomécanique de la plasturgie. 4ème édition; *Lavoisier - Tech & Doc*, **2014**.
39. Lee, W. I.; Talbott, M. F.; Springer, G. S.; Berglund, L. A. *Journal of Reinforced Plastics and Composites;* **1987**, 6, 1, 2-12.
40. Talbott, M. F.; Springer, G. S.; Berglund, L. A. *Journal of Composite Materials;* **1987**, 21, 11, 1056-1081.
41. Sarasua, J. R.; Remiro, P. M.; Pouyet, J. *Polymer Composites;* **1996**, 17, 3, 468-477.
42. Dawson, P. C.; Blundell, D. J. *Polymer;* **1980**, 21, 5, 577-578.
43. Blundell, D. J.; Osborn, B. N. *Polymer;* **1983**, 24, 8, 953-958.
44. Kurtz, S. M.; Devine, J. N. *Biomaterials;* **2007**, 28, 32, 4845-4869.
45. Gedde, U. W.; Polymer physics; *Kluwer Academic Publ.*, **2001**.
46. Hay, J. N.; Langford, J. I.; Lloyd, J. R. *Polymer;* **1989**, 30, 3, 489-493.
47. Waddon, A. J.; Keller, A.; Blundell, D. J. *Polymer;* **1992**, 33, 1, 27-33.
48. Fischer, E. W. *Pure and Applied Chemistry;* **1978**, 50, 11-1, 1319-1341.
49. Wang, J.; Alvarez, M.; Zhang, W.; Wu, Z.; Li, Y.; Chu, B. *Macromolecules;* **1992**, 25, 25, 6943-6951.
50. Zinet, M. *Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques;* **2010**, Thèse de Doctorat, INSA Lyon (France).
51. Chen, M.; Chen, J.-Y. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics;* **1998**, 36, 8, 1335-1348.
52. Lovinger, A. J.; Hudson, S. D.; Davis, D. D. *Macromolecules;* **1992**, 25, 6, 1752-1758.
53. *Intertek Plastics Technology Laboratories. Heat of Fusion / Crystallization / Melting Point / Glass Transition by DSC (Differential Scanning Calorimeter).* Consulté le 27/02/2017 sur http://www.ptli.com/testlopedia/tests/DSC-d3417-more.asp
54. Jose, J. P.; Joseph, K.; Advances in Polymer Composites: Macro- and Microcomposites – State of the Art, New Challenges, and Opportunities; *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, **2012**.
55. Dupupet, G. *Techniques de l'Ingénieur;* **2008**, Ref. am5134.
56. Hyer, M. W.; White, S. R.; Stress Analysis of Fiber-reinforced Composite Materials; *DEStech Publications, Incorporated*, **2009**.
57. Chung, D. D. L.; Carbon Fiber Composites; *Butterworth-Heinemann*, **1994**.
58. Haudin, J.-M. *Techniques de l'Ingénieur;* **2015**, Ref. AM3121 v3121.
59. Tadmor, Z.; Gogos, C. G.; Principles of Polymer Processing; *Wiley*, **2006**.
60. M. Narkis; Rosenzweig, N.; Polymer Powder Technology; *Wiley*, **1995**.
61. Crawford, R.; Solid phase pompaction of polymeric powders *Springer Netherlands*, **1986**.
62. Palmer, H. K.; Rowe, R. C. *Powder Technology;* **1974**, 10, 4–5, 225-230.
63. Palmer, H. K.; Rowe, R. C. *Powder Technology;* **1974**, 9, 4, 181-186.
64. Hambir, S. S.; Jog, J. P.; Nadkarni, V. M. *Polymer Engineering and Science;* **1994**, 34, 13, 1065-1069.
65. Zhao, Z. H.; Chen, J. N. *Composites Part B-Engineering;* **2011**, 42, 5, 1306-1310.
66. Halldin, G. W.; Kamel, I. L. *Polymer Engineering & Science;* **1977**, 17, 1, 21-26.
67. Kelly, J. M. *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews;* **2002**, C42, 3, 355-371.
68. Parasnis, N. C.; Ramani, K. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine;* **1998**, 9, 3, 165-172.
69. Crawford, R. J.; Paul, D. *Journal of Materials Science;* **1979**, 14, 11, 2693-2702.
70. Crawford, R.; Paul, D.; Adeebnia, Y. *European Polymer Journal;* **1980**, 16, 5, 401-405.
71. Crawford, R. J. *Polymer Engineering & Science;* **1982**, 22, 5, 300-306.
72. Crawford, R. J.; Paul, D. W. *European Polymer Journal;* **1981**, 17, 10, 1023-1028.
73. Crawford, R. J.; Paul, D. W. *Journal of Materials Science;* **1982**, 17, 8, 2267-2280.
74. Jayaraman, G. S.; Wallace, J. F.; Geil, P. H.; Baer, E. *Polymer Engineering & Science;* **1976**, 16, 8, 529-536.
75. Bigg, D. M. *Polymer Engineering & Science;* **1977**, 17, 9, 691-699.
76. Bellehumeur, C. T.; Bisaria, M. K.; Vlachopoulos, J. *Polymer Engineering & Science;* **1996**, 36, 17, 2198-2207.
77. Bellehumeur, C. T.; Kontopoulou, M.; Vlachopoulos, J. *Rheologica Acta;* **1998**, 37, 3, 270-278.

78. Truss, R. W.; Han, K. S.; Wallace, J. F.; Geil, P. H. *Polymer Engineering & Science;* **1980**, 20, 11, 747-755.
79. Hambir, S.; Jog, J. P. *Bulletin of Materials Science;* **2000**, 23, 3, 221-226.
80. Jebawi, K. A.; Sixou, B.; Séguéla, R.; Vigier, G.; Chervin, C. *Journal of Applied Polymer Science;* **2006**, 102, 2, 1274-1284.
81. Canto, R. B.; Schmitt, N.; De Carvalho, J.; Billardon, R. *Polymer Engineering & Science;* **2011**, 51, 11, 2220-2235.
82. Radhakrishnan, S.; Nadkarni, V. M. *Polymer Engineering & Science;* **1984**, 24, 18, 1383-1389.
83. Reilly, J. J.; Kamel, I. L. *Polymer Engineering & Science;* **1989**, 29, 20, 1456-1465.
84. Reilly, J. J.; Kamel, I. L. *Polymer Engineering & Science;* **1989**, 29, 20, 1446-1455.
85. Brink, A. E.; Jordens, K. J.; Riffle, J. S. *Polymer Engineering & Science;* **1995**, 35, 24, 1923-1930.
86. Vick, L. W.; Kander, R. G. *Polymer Engineering & Science;* **1998**, 38, 11, 1824-1837.
87. Vick, L. W.; Kander, R. G. *Polymer Engineering & Science;* **1998**, 38, 12, 1985-1996.
88. Jog, J. P. *Advances in Polymer Technology;* **1993**, 12, 3, 281-289.
89. Jog, J. P.; Lodha, A.; Nadakarni, V. M. *Advances in Polymer Technology;* **1991**, 11, 1, 41-52.
90. Hooper, R.; Macosko, C. W.; Derby, J. J. *Chemical Engineering Science;* **2000**, 55, 23, 5733-5746.
91. Godfroid, H. **1946**, Les Métaux en poudre comprimée dits "frittés" - Conférence prononcée, le 19 mars 1946 à la Société des ingénieurs de l'automobile.
92. *Encyclopedia Britannica. 3D printing* **2016**. Consulté le 10/04/2017 sur https://global.britannica.com/technology/3D-printing
93. Goodridge, R. D.; Tuck, C. J.; Hague, R. J. M. *Progress in Materials Science;* **2012**, 57, 2, 229-267.
94. Bourell, D. L.; Materials Issues in Rapid Manufacturing; *John Wiley & Sons, Ltd*, **2006**.
95. Bourell, D. L.; Watt, T. J.; Leigh, D. K.; Fulcher, B. *Physics Procedia;* **2014**, 56, 147-156.
96. Kruth, J. P.; Wang, X.; Laoui, T.; Froyen, L. *Assembly Automation;* **2003**, 23, 4, 357-371.
97. Gibson, I.; Cheung, W. L.; Ho, H. C. H. *Industrial and Engineering Chemistry Research;* **2003**, 42, 9, 1850.
98. Berzins, M.; Childs, T. H. C.; Ryder, G. R. *CIRP Annals - Manufacturing Technology;* **1996**, 45, 1, 187-190.
99. Yang, J.; Shi, Y.; Shen, Q.; Yan, C. *Journal of Materials Processing Technology;* **2009**, 209, 4, 1901-1908.
100. Caulfield, B.; McHugh, P. E.; Lohfeld, S. *Journal of Materials Processing Technology;* **2007**, 182, 1–3, 477-488.
101. Schmidt, M.; Pohle, D.; Rechtenwald, T. *CIRP Annals - Manufacturing Technology;* **2007**, 56, 1, 205-208.
102. Tan, K. H.; Chua, C. K.; Leong, K. F.; Cheah, C. M.; Cheang, P.; Abu Bakar, M. S.; Cha, S. W. *Biomaterials;* **2003**, 24, 18, 3115-3123.
103. Peyre, P.; Rouchausse, Y.; Defauchy, D.; Régnier, G. *Journal of Materials Processing Technology;* **2015**, 225, 326-336.
104. Dumoulin, E. *Fabrication additive de pièces en polymères thermoplastiques hautes performances et en polyamide 12 par le procédé de frittage sélectif par laser;* **2014**, Thèse de Doctorat, Mines Paris-Tech (France).
105. Deckers, J.; Kruth, J. P.; Shahzad, K.; Vleugels, J. *Cirp Annals-Manufacturing Technology;* **2012**, 61, 1, 211-214.
106. Chung, H.; Das, S. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing;* **2008**, 487, 1-2, 251-257.
107. Bai, P. K.; Wang, W. F. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China;* **2007**, 17, 3, 543-547.
108. Doucet, N.; Lame, O.; Vigier, G.; Dore, F.; Seguela, R. *European Polymer Journal;* **2013**, 49, 6, 1654-1661.
109. Azhdar, B.; Stenberg, B.; Kari, L. *Polymer Testing;* **2005**, 24, 7, 909-919.
110. Azhdar, B.; Stenberg, B.; Kari, L. *Polymer Testing;* **2006**, 25, 8, 1069-1080.
111. Azhdar, B.; Stenberg, B.; Kari, L. *Polymer Testing;* **2006**, 25, 1, 114-123.
112. Jauffrès, D. *Polymères à hautes performances mécaniques élaborés par Compaction Grande Vitesse : mécanismes de frittage et relations procédé/microstructure/propriétés mécaniques;* **2007**, Thèse de Doctorat, INSA Lyon (France).
113. Jauffres, D.; Lame, O.; Vigier, G.; Dore, F.; Douillard, T. *Acta Materialia;* **2009**, 57, 8, 2550-2559.
114. Jauffres, D.; Lame, O.; Vigier, G.; Dore, F. *Polymer;* **2007**, 48, 21, 6374-6383.
115. Jauffres, D.; Lame, O.; Vigier, G.; Dore, F.; Fridrici, V. *Journal of Applied Polymer Science;* **2008**, 110, 5, 2579-2585.
116. Jauffres, D.; Lame, O.; Vigier, G.; Dore, F.; Chervin, C. *Journal of Applied Polymer Science;* **2007**, 106, 1, 488-497.
117. Jauffres, D.; Lame, O.; Vigier, G.; Dore, F. *Macromolecules;* **2008**, 41, 24, 9793-9801.
118. Hulbert, D. M.; Anders, A.; Andersson, J.; Lavernia, E. J.; Mukherjee, A. K. *Scripta Materialia;* **2009**, 60, 10, 835-838.
119. Munir, Z. A.; Anselmi-Tamburini, U.; Ohyanagi, M. *Journal of Materials Science;* **2006**, 41, 3, 763-777.

120. Munir, Z. A.; Quach, D. V.; Ohyanagi, M. *Journal of the American Ceramic Society;* **2011**, 94, 1, 1-19.
121. Omori, M.; Okubo, A.; Gilhwan, K.; Hirai, T. *Journal of Materials Synthesis and Processing;* **1997**, 5, 4, 279-282.
122. Schwertz, M.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Carradò, A.; Vallat, M.-F.; Nardin, M. *Journal of Applied Polymer Science;* **2014**, 131, 18, 9389-9394.
123. Schwertz, M.; Ranque, P.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Carradò, A.; Vallat, M.-F.; Nardin, M. *Journal of Applied Polymer Science;* **2015**, 132, 9, n/a-n/a.
124. Rae, P. J.; Brown, E. N.; Orler, E. B. *Polymer;* **2007**, 48, 2, 598-615.
125. Lahlali, H.; Mdarhri, A.; El Haouzi, F.; El Aboudi, I.; El Azhari, M.; Lamé, O.; Fabregue, D.; Bonnefont, G. *Verres, Céramiques & Composites;* **2015**, 4, 2, 5-8.
126. Deplancke, T. *Approche des mécanismes de frittage du UHMWPE : étude du comportement mécanique à l'état solide et à l'état fondu;* **2013**, Thèse de Doctorat, INSA Lyon (France).
127. Deplancke, T.; Lame, O.; Rousset, F.; Aguili, I.; Seguela, R.; Vigier, G. *Macromolecules;* **2014**, 47, 1, 197-207.
128. Deplancke, T.; Lame, O.; Rousset, F.; Seguela, R.; Vigier, G. *Macromolecules;* **2015**, 48, 15, 5328-5338.
129. Guillon, O.; Gonzalez-Julian, J.; Dargatz, B.; Kessel, T.; Schierning, G.; Räthel, J.; Herrmann, M. *Advanced Engineering Materials;* **2014**, 16, 7, 830-849.
130. Tang, X.; Zhang, H.; Du, D.; Qu, D.; Hu, C.; Xie, R.; Feng, Y. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials;* **2014**, 42, 193-199.
131. Morin, C. *Elaboration par frittage flash de composés céramique/métal pour la protection balistique;* **2012**, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne (France).
132. Omori, M.; Okubo, A.; Hirai, T. *Journal of The Japan Society of Powder and Powder Metallurgy;* **1998**, 45, 3, 216-219.
133. Schwertz, M.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Carradò, A.; Vallat, M.-F.; Nardin, M. *Powder Metallurgy;* **2015**, 58, 2, 87-90.
134. Tanaka, A.; Umeda, K.; Takatsu, S. *Wear;* **2004**, 257, 11, 1096-1102.
135. Tanaka, A.; Umeda, K.; Yudasaka, M.; Suzuki, M.; Ohana, T.; Yumura, M.; Iijima, S. *Tribology Letters;* **2005**, 19, 2, 135-142.
136. Bernache-Assollant, D.; Bonnet, J.-P. *Techniques de l'Ingénieur;* **2005**, Ref. AF6620 V1,
137. Bouvard, D.; Métallurgie des poudres; *Hermes Science Publications*, **2002**.
138. German, R. M.; Sintering Theory and Practice; *Wiley*, **1996**.
139. Kuczynski, G.; Neuville, B.; Toner, H. P. *Journal of Applied Polymer Science;* **1970**, 14, 8, 2069-&.
140. *Définition du mot "frittage" dans Le Grand Larousse*; **1987**.
141. Mazur, S.; Plazek, D. J. *Progress in Organic Coatings;* **1994**, 24, 1, 225-236.
142. Flory, P. J. *Journal of Chemical Physics;* **1949**, 17, 303-310.
143. Etienne, S.; David, L.; Introduction à la physique des polymères; *Dunod*, **2002**.
144. Fontanille, M.; Gnanou, Y.; Chimie et physico-chimie des polymères; *Dunod*, **2014**.
145. Rouse, P. E. J. *Journal of Chemical Physics;* **1953**, 21, 7, 1272-1280.
146. Strobl, G. R.; The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior; *Springer Berlin Heidelberg*, **2013**.
147. Gennes, P. G. D. *The Journal of Chemical Physics;* **1971**, 55, 2, 572-579.
148. de Gennes, P. G.; Scaling Concepts in Polymer Physics; *Cornell University Press*, **1979**.
149. Doi, M.; Edwards, S. F.; The Theory of Polymer Dynamics; *Clarendon Press*, **1988**.
150. Kim, Y. H.; Wool, R. P. *Macromolecules;* **1983**, 16, 7, 1115-1120.
151. Jud, K.; Kausch, H. H.; Williams, J. G. *Journal of Materials Science;* **1981**, 16, 1, 204-210.
152. Wool, R. P.; O'Connor, K. M. *Journal of Applied Physics;* **1981**, 52, 10, 5953-5963.
153. Bousmina, M.; Qiu, H.; Grmela, M.; Klemberg-Sapieha, J. E. *Macromolecules;* **1998**, 31, 23, 8273-8280.
154. Frenkel, J. *Journal of Physics;* **1945**, 9, 5, 385-391
155. Narkis, M. *Polymer Engineering & Science;* **1979**, 19, 13, 889-892.
156. Hornsby, P. R.; Maxwell, A. S. *Journal of Materials Science;* **1992**, 27, 9, 2525-2533.
157. Torres, F. G.; Cubillas, M. L.; Quintana, O. A. *Polymers & Polymer Composites;* **2006**, 14, 5, 503-513.
158. Jud, K.; Kausch, H. H.; Williams, J. G. *Journal of Materials Science;* **1981**, 16, 1, 204-210.
159. Wool, R. P.; Polymer Interfaces : Structure and Strength; *Hanser Publishers*, **1995**.
160. Gennes, P. G. D.; Physics of Polymer Surfaces and Interfaces : CHAPTER 3 – Mechanical Properties of Polymer Interfaces; *Butterworth - Heinemann*, **1992**.
161. Wool, R. P.; Willett, J. L.; McGarel, O. J.; Yuan, B. L. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society;* **1987**, 194, 175-POLY.

162. Wool, R. P.; Yuan, B. L.; McGarel, O. J. *Polymer Engineering and Science;* **1989**, 29, 19, 1340-1367.
163. Wool, R. P. *Comptes Rendus Chimie;* **2006**, 9, 1, 25-44.
164. Wool, R. P. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics;* **2005**, 43, 2, 168-183.
165. Yuan, B. L.; Wool, R. P. *Polymer Engineering & Science;* **1990**, 30, 22, 1454-1464.
166. Xue, Y. Q.; Tervoort, T. A.; Rastogi, S.; Lemstra, P. J. *Macromolecules;* **2000**, 33, 19, 7084-7087.
167. Cantwell, W. J.; Davies, P.; Jar, P.-Y.; Richard, H.; Kausch, H. H. *Journal of Materials Science Letters;* **1989**, 8, 9, 1035-1039.
168. Lee, W. I.; Springer, G. S. *Journal of Composite Materials;* **1987**, 21, 11, 1017-1055.
169. Davies, P.; Cantwell, W.; Kausch, H. H. *Journal of Materials Science Letters;* **1989**, 8, 11, 1247-1248.
170. Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Physical and Chemical Properties of Nano-Sized Metal Particles; *John Wiley & Sons, Inc.*, **2005**.
171. Nardin, M.; Schultz, J.; Theories and Mechanisms of Adhesion; *CRC Press*, **2003**.
172. Ebnesajjad, S.; Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition); *William Andrew Publishing*, **2014**.
173. McBain, J. W.; Hopkins, D. G. *The Journal of Physical Chemistry;* **1925**, 29, 2, 188-204.
174. Ebnesajjad, S.; Handbook of Adhesives and Surface Preparation; *William Andrew Publishing*, **2011**.
175. Cognard, P. *Techniques de l'Ingénieur;* **2002**, Ref. bm7615

176. Monternot, M.; Monternot, H.; Guide du collage; *Centre Technique des Industries Mécaniques*, **1978**.
177. Harper, C. A.; Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites; *McGraw-Hill*, **2002**.
178. Zain, N. M.; Ahmad, S. H.; Ali, E. S. *International Journal of Adhesion and Adhesives;* **2014**, 55, 0, 43-55.
179. Voyutskii, S. S.; Vakula, V. L. *Journal of Applied Polymer Science;* **1963**, 7, 2, 475-491.
180. Sharpe, L. H.; Schonhorn, H.; Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints; *American Chemical Society*, **1964**.
181. Derjaguin, B. V.; Smilga, V. P. *Journal of Applied Physics;* **1967**, 38, 12, 4609-4616.
182. Bikerman, J. J. *Industrial & Engineering Chemistry;* **1967**, 59, 9, 40-44.
183. Basin, V. E. *Progress in Organic Coatings;* **1984**, 12, 3, 213-250.
184. Schultz, J.; Lavielle, L.; Carre, A.; Comien, P. *Journal of Materials Science;* **1989**, 24, 12, 4363-4369.
185. Cognard, P. *Techniques de l'Ingénieur;* **2003**, Réf. : BM7620 V7621.
186. Critchlow, G. W.; Brewis, D. M. *International Journal of Adhesion and Adhesives;* **1996**, 16, 4, 255-275.
187. Slătineanu L.; Potârniche Ş.; Coteaţă M.; Grigoraş I.; Gherman L.; Negoescu F. *Proceedings in Manufacturing Systems;* **2011**, 6, 2, 69-74.
188. Harris, A. F.; Beevers, A. *International Journal of Adhesion and Adhesives;* **1999**, 19, 6, 445-452.
189. Davis, J. R.; Handbook of Thermal Spray Technology; *ASM International*, **2004**.
190. G. Ramarathnam; M. Libertucci; Sadowski, M. M.; North, T. H. *Welding Journal;* **1992**, 71, 12, 483-490.
191. Dillard, D. A.; Pocius, A. V.; Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications; *Elsevier Science*, **2002**.
192. Safrany, J.-S. *Techniques de l'Ingénieur;* **2008**, Ref. m1630.
193. Materne T.; De Buyl F.; Witucki G.; *Organosilane Technology in Coating Applications : Review and Perspectives*; **2004**. Consulté le 26/06/2017 sur http://www.academia.edu/10140050/Organosilane_Technology_in_Coating_Applications_Review_and_Perspectives
194. Abel, M. L.; Allington, R. D.; Digby, R. P.; Porritt, N.; Shaw, S. J.; Watts, J. F. *International Journal of Adhesion and Adhesives;* **2006**, 26, 1–2, 2-15.
195. Rattana, A.; Hermes, J. D.; Abel, M.-L.; Watts, J. F. *International Journal of Adhesion and Adhesives;* **2002**, 22, 3, 205-218.
196. Hong, S. G.; Boerio, F. J. *The Journal of Adhesion;* **1995**, 49, 1-2, 133-149.
197. Sperandio, C.; Bardon, J.; Laachachi, A.; Aubriet, H.; Ruch, D. *International Journal of Adhesion and Adhesives;* **2010**, 30, 8, 720-728.
198. Prysiazhnyi, V.; Svoboda, T.; Dvořák, M.; Klíma, M. *Surface and Coatings Technology;* **2012**, 206, 19–20, 4140-4145.
199. Dodiuk, H.; Buchman, A.; Kenig, S.; Rotel, M.; Zahavi, J.; Reinhart, T. J. *The Journal of Adhesion;* **1993**, 41, 1-4, 93-112.
200. Spadaro, C.; Sunseri, C.; Dispenza, C. *Radiation Physics and Chemistry;* **2007**, 76, 8–9, 1441-1446.
201. Irwin, G. R. *J. Appl. Mech.;* **1957**, 24, 361-364.

202. Ktari, R. *Mécanismes et modélisations de dégradation et décollement des interfaces de couches de chaussées;* **2016**, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (France).
203. Norme ISO 6922 : Adhésifs -- Détermination de la résistance en traction des joints à bout; **1987**.
204. Norme ASTM D 3762 : Standard Test Method for Adhesive-Bonded Surface Durability of Aluminum (Wedge Test); **2003**.
205. Norme ISO 15107 : Adhésifs -- Détermination de la résistance au clivage de joints collés; **1998**.
206. Norme ISO 10354 : Adhésifs - Caractérisation de la durabilité des assemblages collés par adhésif structural - Essai de clivage au coin; **1992**.
207. Norme ISO 13586 : Plastiques - Détermination de la ténacité à la rupture (GIC et KIC) - Application de la mécanique linéaire élastique de la rupture (LEFM); **2000**.
208. Jacques-Alain Petit; Yves Baziard; Valérie Nassiet; Bouchra Hassoune-Rhabbour *Techniques de l'Ingénieur;* **2006**, Ref. BM7667 V7661.
209. Norme ISO 8510 : Adhésifs - Essai de pelage pour un assemblage collé flexible-sur-rigide **1990**.
210. Norme ISO 4587 : Adhésifs - Détermination de la résistance au cisaillement d'assemblages collés rigide sur rigide à recouvrement simple; **2003**.
211. ISO 14679 : Adhésifs - Détermination des caractéristiques d'adhésion par une méthode de flexion à trois points; **1997**.
212. Norme NF P94-422 : Roches - Détermination de la résistance à la traction - Méthode indirecte - Essai brésilien; **2001**.
213. Queudet, H.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Guyon, J.; Ghanbaja, J.; Allain, N.; Gaffet, E. *Materials Science and Engineering: A;* **2017**, 685, 227-234.
214. Queudet, H.; Lemonnier, S.; Barraud, E.; Ghanbaja, J.; Allain, N.; Gaffet, E. *Materials Science and Engineering: A;* **2017**, 685, 71 – 78.
215. SiKémia. *Coupling agents catalog*; **2015**. Consulté le 26/06/2017 sur www.sikemia.com/catalogueA.php
216. Norme ISO 604 : Plastiques - Détermination des propriétés en compression; **2002**.
217. Norme ASTM D638 - 10 : Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics; **2010**.
218. Fisher, R.; Statistical methods for research workers; *New York: Hafner Publishing Company*, **1973**.
219. Landis, J. R.; Koch, G. G. *Biometrics;* **1977**, 33, 1, 159-174.
220. Jones Parry, E.; Tabor, D. *Journal of Materials Science;* **1973**, 8, 10, 1510-1516.
221. Sauer, J.; Pae, K. *Colloid and Polymer Science;* **1974**, 252, 680-685.
222. Schneider, H. A.; Rudolf, B.; Karlou, K.; Cantow, H. J. *Polymer Bulletin;* **1994**, 32, 5-6, 645-652.
223. Bianchi, U. *The Journal of Physical Chemistry;* **1965**, 69, 5, 1497-1504.
224. Andersson, S. P.; Andersson, O. *Macromolecules;* **1998**, 31, 9, 2999-3006.
225. Sauer, J.; Pae, K.; Bhateja, S. *Journal of Macromolecular Science Physics;* **1973**, B8, 3-4, 631-654.
226. Shukla, D.; Negi, Y. S.; Uppadhyaya, J. S.; Kumar, V. *Polymer Reviews;* **2012**, 52, 2, 189-228.
227. Lavielle, L.; Schultz, J. *Journal of Colloid and Interface Science;* **1985**, 106, 2, 438-445.
228. Lavielle, L.; Schultz, J.; Sanfeld, A. *Journal of Colloid and Interface Science;* **1985**, 106, 2, 446-451.
229. Marand, H.; Alizadeh, A.; Farmer, R.; Desai, R.; Velikov, V. *Macromolecules;* **2000**, 33, 9, 3392-3403.
230. Wei, C.-L.; Chen, M.; Yu, F.-E. *Polymer;* **2003**, 44, 26, 8185-8193.
231. Blundell, D. J. *Polymer;* **1987**, 28, 13, 2248-2251.
232. Buggy, M.; Carew, A. *Journal of Materials Science;* **1994**, 29, 8, 2255-2259.
233. Velikov, V.; Marand, H. *Journal of Thermal Analysis;* **1997**, 49, 1, 375-383.
234. Fougnies, C.; Damman, P.; Dosière, M.; Koch, M. H. J. *Macromolecules;* **1997**, 30, 5, 1392-1399.
235. Fougnies, C.; Damman, P.; Villers, D.; Dosière, M.; Koch, M. H. J. *Macromolecules;* **1997**, 30, 5, 1385-1391.
236. Chen, H.-L.; Porter, R. S. *Polymer;* **1993**, 34, 21, 4576-4578.
237. Lee, Y.; Porter, R. S. *Macromolecules;* **1987**, 20, 6, 1336-1341.
238. Huo, P.; Cebe, P. *Macromolecules;* **1992**, 25, 2, 902-909.
239. Wunderlich, B. *Progress in Polymer Science;* **2003**, 28, 3, 383-450.
240. Barron, D.; Birkinshaw, C. *Polymer;* **2008**, 49, 13, 3111-3115.
241. Lin, W.; Cossar, M.; Dang, V.; Teh, J. *Polymer Testing;* **2007**, 26, 6, 814-821.
242. Ballara, A.; Trotignon, J. P.; Verdu, J. *Journal of Materials Science Letters;* **1986**, 5, 7, 706-708.
243. Fayolle, B.; Verdu, J. *Techniques de l'Ingénieur;* **2016**, Ref. AM3150 V3151.
244. Kumar, S.; Anderson, D. P.; Adams, W. W. *Polymer;* **1986**, 27, 329.
245. Wang, W.; Schultz, J. M.; Hsiao, B. S. *Journal of Macromolecular Science, Part B;* **1998**, 37, 5, 667-682.
246. Guinier, A.; X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies; *Dover Publications Inc.*, **1994**.

247. Feller, J. F.; Guérin, S.; Urban, M. L. *Article de Conférence "Matériaux 2002";* **2002**, Consulté le 28/11/2017 sur https://www.researchgate.net/publication/235899346,
248. Liu, W.; Sun, L.; Luo, Y.; Wu, R.; Jiang, H.; Chen, Y.; Zeng, G.; Liu, Y. *Applied Surface Science;* **2013**, 280, 193-200.
249. Frankel, G. S. *Journal of the Electrochemical Society;* **1998**, 145, 6, 2186-2198.
250. Saleema, N.; Sarkar, D. K.; Paynter, R. W.; Chen, X. G. *ACS Applied Materials & Interfaces;* **2010**, 2, 9, 2500-2502.
251. Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. *Comptes Rendus Chimie;* **2003**, 6, 8, 1153-1164.
252. Queffélec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. *Chemical Reviews;* **2012**, 112, 7, 3777-3807.
253. *La corrosion - Diagramme de Pourbaix de l'alumiunm* Consulté le 21/08/2017 sur http://slideplayer.fr/slide/1843622/
254. *Cours de chimie Organique - G. Dupuis - Lycée Faidherbe de Lille - Aldéhydes & Cétones*. Consulté le 21/08/2017 sur http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/carbod.htm
255. Saikia, L.; Baruah, J. M.; Thakur, A. J. *Organic and Medicinal Chemistry Letters;* **2011**, 1, 1, 12.
256. Strohmeier, B. R. *Surface and Interface Analysis;* **1990**, 15, 1, 51-56.
257. Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. *Surface and Interface Analysis;* **1988**, 11, 11, 577-589.
258. McNatt, J. S.; Morgan, J. M.; Farkas, N.; Ramsier, R. D.; Young, T. L.; Rapp-Cross, J.; Espe, M. P.; Robinson, T. R.; Nelson, L. Y. *Langmuir;* **2003**, 19, 4, 1148-1153.
259. Hinkley, J. A.; Mings, S. L. *Polymer;* **1990**, 31, 1, 75-77.
260. Kausch, H.; Chapter 9: Molecular Chains in Heterogeneous Fracture; *Springer Berlin-Heidelberg*, **1978**.
261. Wang, Q.; Springer, G. S. *Journal of Composite Materials;* **1989**, 23, 5, 434-447.
262. Moore, D. R.; Seferis, J. C. *Pure and Applied Chemistry;* **1991**, 63, 11, 1609-1625.

Résumé

Les assemblages multicouches polymère-métal, combinant la faible densité du polymère à la résistance du métal, se présentent comme une solution à fort potentiel pour répondre aux problématiques d'allégement de structure dans le secteur des transports. Plus particulièrement, ces travaux s'intéressent à l'élaboration de multicouches basés sur l'utilisation de polymères thermoplastiques thermostables associés à un alliage d'aluminium via un procédé de la métallurgie des poudres appelé « Spark Plasma Sintering » (SPS).

Dans un premier temps, la mise en forme par SPS du polymère seul a été étudiée. Les influences des paramètres SPS tels que la température, la pression appliquée et le temps de maintien sur les caractéristiques structurales et les propriétés mécaniques du polyétheréthercétone (PEEK) ont été déterminées au moyen d'un plan d'expérience. Cette étude a permis de proposer des mécanismes de frittage et de mettre en évidence le rôle complexe joué par la pression sur la structure cristalline.

Ensuite, le développement des assemblages, sans colle, d'un polyimide ou PEEK associé avec l'aluminium a été considéré. Une approche expérimentale a été mise en place, dans le but d'améliorer l'adhésion entre les deux matériaux. Des traitements de surface appliqués à l'aluminium visant à augmenter l'ancrage mécanique et la compatibilité chimique ont été testés. Le renforcement du polymère afin de limiter sa dilatation thermique a également été abordé. Les contributions de chacun des facteurs sont discutées sur la base de mesures d'adhérence et de caractérisations microstructurales. Cette stratégie a permis d'obtenir des multicouches avec une forte résistance à l'interface.

Mots-clés : Frittage de polymère, Spark Plasma Sintering, Polyétheréthercétone, Polyimide, Assemblages polymère-métal

Abstract

Polymer/metal multilayer assemblies, combining the low density of the polymer with the strength of the metal, are considered to be of great interest for high-demand engineering applications, especially in the transportation industries where the lightweighting issues are predominant. Keeping this in mind, the present study deals with the development of this kind of assembly, using thermostable thermoplastic polymers associated with an aluminum alloy by means of a powder metallurgy process: the "Spark Plasma Sintering" (SPS) technology.

As the first part of this work, the sintering of the polymer was considered. The effects of SPS parameters such as temperature, pressure, and dwell time on mechanical properties of a PolyEtherEtherKetone (PEEK) were investigated thanks to a design of experiment. This study allowed to determine the mechanisms of polymer's consolidation and the intricate role of pressure on the PEEK crystallinity was examined with particular attention.

Then, the development of the assembly, without adhesive part, composed of both polymer (polyimide or PEEK) and aluminum alloy was considered. An approach was set up to improve the compliance between these dissimilar materials comprising: surface treatments on aluminum in order to enhance their mechanical anchoring and their chemical compatibility, as well as polymer reinforcement with the aim of reducing its thermal expansion. The efficiency of each solution is discussed based on microstructural and mechanical characterizations. This approach enabled to process multilayer assemblies with a significant strength at the interface.

Keywords: Polymer sintering, Spark Plasma Sintering, Polyetheretherketone, Polyimide, Polymer-metal assemblies