



Titre: Développement d'un nanocomposite conducteur pour le soudage
par résistance des composites thermoplastiques

Auteur: David Brassard
Author:

Date: 2020

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Brassard, D. (2020). Développement d'un nanocomposite conducteur pour le
soudage par résistance des composites thermoplastiques [Thèse de doctorat,
Citation: Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/5202/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/5202/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Martine Dubé, & Jason Robert Tavares
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement d'un nanocomposite conducteur pour le soudage par résistance
des composites thermoplastiques**

DAVID BRASSARD

Département de génie chimique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*
Génie chimique

Février 2020

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Développement d'un nanocomposite conducteur pour le soudage par résistance
des composites thermoplastiques**

présentée par **David BRASSARD**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Marie-Claude HEUZEY, présidente

Jason Robert TAVARES, membre et directeur de recherche

Martine DUBÉ, membre et codirectrice de recherche

Basil FAVIS, membre

Denis RODRIGUE, membre externe

DÉDICACE

*Pour toutes ces questions
en quête de réponses*

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier spécialement ma femme Marie-Pier Manseau pour son support, sa compréhension et son amour sans faille. Je veux aussi remercier Edmond et Simone de s'être occupés de me changer les idées lorsque j'étais en dehors de l'université et pour leur compréhension quand leur papa devait vraiment travailler.

Pour avoir cru en moi et pour m'avoir offert tous les conseils et le support qu'ils pouvaient m'offrir, je voudrais remercier Jason Robert Tavares et Martine Dubé. Pour ses conseils quand est venu le temps de parler de mélanges de polymères et de diffusion, merci à Nick Virgilio. Merci à Marie-Claude Heuzey pour notre collaboration pour le cours *Matériaux polymères*. Merci à Bruno Blais et à David Vidal pour les discussions du midi et pour leurs réponses à mes questions de modélisation.

Merci à tous mes collègues de laboratoire à Polytechnique : Wendell pour son éternelle bonne humeur, Hamed pour les parties d'échecs, Faezeh qui sait voir le meilleur côté des gens, Simon pour avoir amené plus de Linux au bureau, Alessio pour sa curiosité, Charles et Mélanie pour les compétitions de pâtisseries, Martin, Christina, Sergio, Alice, Somayeh et Ulrich.

Merci aussi à mes collègues hors Polytechnique : Vincent Rohart, Laurent Cormier, Louis-Charles Forcier, Nicolas Côté, Corentin Bobet, Félix Lessard, Adrien Métafiot.

Merci à tout le personnel de support du département de génie chimique : Daniel et Matthieu pour leurs innombrables services, Martine et Gino pour leur bonne humeur contagieuse, Claire, Richard, Sébastien, Anic, Robert, Alexandre, Carmen et Brigitte.

Merci aussi à Serge Plamondon et Nabil Mazeghrane de l'ÉTS.

Je veux remercier Brigitte Defoort, Guy Larnac et Philippe Briant d'ArianeGroup pour avoir cru en ce projet ainsi que pour le temps et le financement qu'ils y ont consacrés.

Je tiens finalement à remercier Mme Danièle Dumais et la Fondation Polytechnique pour la bourse Neil R. Mitchell & Danièle Dumais.

RÉSUMÉ

Le soudage par résistance est une méthode rapide et efficace pour joindre des pièces en composites thermoplastiques. En collaboration avec le partenaire industriel, ArianeGroup, ce projet a pour but de développer un élément chauffant nanocomposite pouvant servir à produire une jonction flexible en soudant des pièces de composite thermoplastique et d'élastomère thermoplastique. Le développement de ce joint flexible soudé a pour but de remplacer une jonction par adhésifs entre les réservoirs et les jupettes sur un lanceur de satellite. Le développement de ce joint a été réalisé en 4 étapes. Tout d'abord, il a été nécessaire de concevoir un nanocomposite conducteur aux propriétés adaptées pour servir d'élément chauffant durant le soudage par résistance. Par la suite, cet élément chauffant a été utilisé pour développer un procédé de soudage entre des adhérents en composite thermoplastique. Ensuite, une fenêtre d'opération a été établie afin d'améliorer notre contrôle du procédé ainsi que les performances des joints obtenus. Finalement, l'élément chauffant nanocomposite a été employé afin de développer un procédé de soudage avec un élastomère thermoplastique afin de former une jonction flexible.

Afin d'obtenir les propriétés électriques requises pour le soudage et après avoir évalué plusieurs compositions, un nanocomposite composé d'une matrice de polyétherimide (PEI) et d'une fraction massique de 10% de nanotubes de carbone a été sélectionné. En raison d'un manque de reproductibilité dans les résultats lorsque le contrôle du procédé était effectué en employant un voltage constant, un mode de contrôle à puissance constante a été développé et appliqué avec succès pour produire des jonctions soudées avec l'élément chauffant nanocomposite.

En utilisant les données recueillies durant les essais de soudage, un modèle par éléments finis a été développé afin de prévoir la distribution de température dans le joint et d'établir la fenêtre d'opération. Avec celle-ci, des essais complémentaires de soudage ont été réalisés et une résistance maximale de 24,9 MPa a été atteinte lors d'essais en simple cisaillement, soit une amélioration de 28% par rapport aux résultats précédents. Les températures atteintes dans le joint lors des essais de soudage sont cependant plus élevées que les températures traditionnellement nécessaires avec un élément chauffant en acier inoxydable et entraînent de la dégradation thermique dans le joint. Il est postulé que la forte fraction de nanotubes de carbone limite la mobilité des chaînes de polymère et retarde ainsi le soudage. De plus, la forte proportion de nanotubes réduit grandement la ductilité ainsi que la résistance du nanocomposite.

Les derniers travaux présentés se sont ensuite concentrés sur le développement d'un procédé de soudage pour produire une jonction flexible avec un élastomère thermoplastique. Après

des essais infructueux avec des élastomères SIS et SEBS, des résultats encourageants ont été obtenus lors d'essais de soudage isotherme avec l'élastomère PEI-siloxane dans une étuve sous vide et avec une presse chauffante. Malgré sa bonne stabilité thermique à température élevée, cet élastomère n'a pas réussi à produire une soudure rencontrant les cibles de performance d'ArianeGroup. Encore une fois, la température élevée du procédé et le manque de mobilité des chaînes pourraient être les causes de ces résultats négatifs.

Finalement, en se basant sur les résultats obtenus, des pistes de recherche sont proposées afin d'améliorer le procédé de soudage par résistance avec un élément chauffant nanocomposite.

ABSTRACT

Resistance welding is a quick and efficient way to join thermoplastic composite parts. In collaboration with the industrial partner, ArianeGroup, this project develops a nanocomposite heating element to produce a flexible junction by welding thermoplastic composite parts to a thermoplastic elastomer. This welded flexible joint will replace an adhesive bonded junction between the tanks and skirts of a satellite launcher. Development of this joint was done in 4 stages. First, it was necessary to develop a conductive nanocomposite with appropriate properties to serve as a heating element during resistance welding. This heating element then served to develop a resistance welding process between thermoplastic composite adherents. Following that, a process window was established to improve our control over the process and the performance of the joints. Finally, the nanocomposite heating element served to develop a resistance welding process with a thermoplastic elastomer to form a flexible joint.

To obtain the electrical properties required to serve as a heating element and after having evaluated many compositions, a nanocomposite composed of PEI and 10% weight fraction of MWCNT was selected. Due to the variability in the results obtained under constant voltage operation of the power source, a constant power control mode was developed and successfully applied to produce welded joints with the nanocomposite heating element.

By using the data acquired during welding experiments, a finite element model was developed to predict the temperature profile in the weld and to establish a window of operation. With this window of operation, supplementary welding tests were performed and a lap shear strength of 24.9 MPa was reached, an improvement of 28% over our previous results. The temperatures reached within the joint during welding experiments are, however, higher than temperatures traditionally necessary to obtain a weld with a stainless steel heating element, leading to thermal degradation. It is assumed that the high mass fraction of MWCNT limits the polymer chain's mobility and delays their diffusion. Furthermore, the high mass fraction of MWCNT reduces the ductility and strength of the nanocomposite.

The last portion of this work focusses on the development of a resistance welding process to produce flexible joints with a thermoplastic elastomer. After unsuccessful attempts with SIS and SEBS elastomers, encouraging results were obtained during isothermal welding tests in a vacuum oven and a hot press with a PEI-siloxane elastomer. Despite its good thermal stability at high temperature, welding tests with this elastomer did not produce joints meeting the performance targets of ArianeGroup. Once again, the elevated temperature during the process combined with the reduced mobility of the polymer chains could be the causes of

these negative results.

Finally, based on the results obtained, research topics to improve the resistance welding process with a nanocomposite heating element are proposed.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES FIGURES	xiv
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xix
LISTE DES SYMBOLES	xx
LISTE DES ANNEXES	xxiii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Éléments de la problématique	3
1.2 Plan de la thèse	3
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	5
2.1 Matériaux composites	5
2.1.1 Performances	6
2.1.2 Composites à matrice thermoplastique	7
2.1.3 Mise en forme	8
2.1.4 Jonction des pièces en composite	8
2.2 Compatibilité des mélanges de polymères	9
2.3 Reptation des polymères thermoplastiques	10
2.4 Soudage des composites à matrice thermoplastique	15
2.4.1 Soudage avec matériaux mixtes	22
2.5 Nanocomposites conducteurs	22
2.5.1 Nanotubes de carbone	23

2.5.2	Nanofibres de carbone	25
2.5.3	Graphène	25
2.5.4	Combinaison de charges	25
2.5.5	Méthodes de production des nanocomposites	26
2.5.6	Conductivité électrique des nanocomposites	28
2.5.7	Élément chauffant en assemblage de nanoparticules	32
2.6	Élastomères thermoplastiques	33
2.7	Enjeux scientifiques	35
CHAPITRE 3 OBJECTIFS DE LA RECHERCHE		36
3.1	Analyse des lacunes dans les connaissances actuelles	36
3.2	Objectifs	36
3.3	Cibles de performance	37
3.4	Éléments méthodologiques	37
3.4.1	Choix du polymère pour la matrice de l'élément chauffant nanocomposite	37
3.4.2	Conception de l'élément chauffant nanocomposite	38
3.4.3	Choix des charges conductrices	38
3.4.4	Méthode d'évaluation de la dispersion des charges	40
3.5	Contenu des chapitres 4 à 6	41
CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : RESISTANCE WELDING OF THERMOPLASTIC COM- POSITES WITH A NANOCOMPOSITE HEATING ELEMENT		42
4.1	Introduction	42
4.2	Abstract	42
4.3	Introduction	42
4.4	Methodology	45
4.4.1	Materials	45
4.4.2	Joule Heating of a Nanocomposite Heating Element	46
4.4.3	Welding Experiments	46
4.4.4	Characterization of welded joints	48
4.4.5	FTIR Analysis	48
4.5	Results and Discussion	48
4.5.1	Electrical Conductivity of the Nanocomposites	48
4.5.2	Micro-Mechanical Simulations of Joule Heating	48
4.5.3	Joule Heating of a Nanocomposite Heating Element	49
4.5.4	Welding Experiments	50
4.5.5	FTIR results	53

4.6	Conclusion	53
4.7	Acknowledgements	53
CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : MODELLING RESISTANCE WELDING OF THERMO- PLASTIC COMPOSITES WITH A NANOCOMPOSITE HEATING ELEMENT		54
5.1	Introduction	54
5.2	Abstract	54
5.3	Introduction	54
5.4	Methodology	57
5.4.1	Resistance welding finite element model	57
5.4.2	Material	61
5.4.3	Material characterization	62
5.4.4	Welding experiments	63
5.5	Results and discussion	64
5.5.1	Material characterization	64
5.5.2	Modelling results	65
5.5.3	Welding experiments	69
5.5.4	Nanocomposite tensile strength	71
5.5.5	Fractography	72
5.6	Conclusion	74
5.7	Acknowledgements	74
CHAPITRE 6 SOUDAGE D'UNE JONCTION FLEXIBLE		75
6.1	Étendue du problème	75
6.2	Méthodologie	75
6.2.1	Matériaux	76
6.2.2	Caractérisation de la stabilité thermique des élastomères et du nano- composite	76
6.2.3	Caractérisation mécanique des élastomères	77
6.2.4	Essais de soudage	77
6.2.5	Caractérisation mécanique des joints soudés	79
6.3	Résultats et analyse	85
6.3.1	Stabilité thermique du nanocomposite	85
6.3.2	Stabilité thermique de l'élastomère	85
6.3.3	Caractérisation mécanique de l'élastomère	86
6.3.4	Essais de soudage isotherme	87
6.3.5	Évaluation de la vitesse de dégradation thermique du PEI-siloxane . .	88

6.3.6	Essais de soudage par résistance	90
6.3.7	Vérification de la miscibilité du PEI-siloxane	94
6.4	Conclusion	95
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE		97
7.1	Autres travaux	97
7.1.1	Conception d'un système de soudage par résistance	97
7.1.2	Résistance de contact des électrodes	98
7.1.3	Analyse des porosités dans les joints	98
7.2	Synthèse des travaux	99
CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		101
8.1	Contributions originales	101
8.2	Limites et recommandations	102
RÉFÉRENCES		107
ANNEXES		127

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Évaluation expérimentale des temps de reptation et comparaison avec les résultats des modèles (traduit de [48])	14
Tableau 2.2	Résumé des méthodes de mélange (adapté de [125])	28
Table 4.1	Electrical results from the experimental validation, the current at 30 V could not be measured due to melting of the heating element	49
Table 4.2	LSS and fractography analysis reported as average values \pm standard deviation [164]	51
Table 5.1	Results for specific heat measurements	65
Table 5.2	Results for thermal conductivity measurement	65
Table 5.3	LSS tests results	70
Table 5.4	LSS tests results (continued)	71
Tableau 6.1	Essais de caractérisation mécanique de soudures multimatériaux . . .	92
Table B.1	Material properties, unless noted, the properties for PEI are taken from SABIC's technical documentation	137
Table B.2	Timescale for heat conduction	141
Table C.1	List of all specific heat used in the model	142
Table C.2	List of all thermal conductivity used in the model	143
Table C.3	List of all densities used in the model	143
Table C.4	List of electrical properties for the model	143

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	a) Schéma de la jonction flexible entre le réservoir et la jupette, b) emplacement des jonctions sur la fusée Ariane 6 (adaptée de [12], sous licence Creative Commons)	2
Figure 2.1	Comparaison des fibres utilisées pour les composites modernes (tirée de [15], reproduction avec autorisation)	6
Figure 2.2	Diffusion des chaines de polymères durant le soudage : a) état initial, b) mise en contact des faces, c) formation du contact intime entre les faces, d) diffusion des chaines de polymères au travers de l'interface et e) disparition de l'interface.	10
Figure 2.3	Procédés de soudage (adaptée de [56], reproduction avec autorisation)	15
Figure 2.4	Modules du PEEK et du PEI illustrant la plage de température du procédé de soudage avec un film amorphe (tiré de [48], reproduction avec autorisation)	16
Figure 2.5	Schéma du procédé de soudage par résistance avec identification des modes de conduction de chaleur	17
Figure 2.6	Fenêtre de puissance pour le procédé de soudage (tirée de [77], reproduction avec autorisation)	18
Figure 2.7	Schéma du phénomène de fuite de courant	21
Figure 2.8	Structure d'un nanotube de carbone (adaptée de [110], reproduction avec autorisation)	23
Figure 2.9	Effets simulés a) de la conductivité électrique intrinsèque des nanotubes, b) du facteur de forme des nanotubes, c) du niveau de courbure des nanotubes et d) du niveau d'agglomération sur la conductivité électrique des nanocomposites (tirée de [114], reproduction avec autorisation)	24
Figure 2.10	Conductivité électrique d'un nanocomposite de PEEK et de nanotubes de carbone (tirée de [137], reproduction avec autorisation)	29
Figure 2.11	Seuil de percolation minimal reporté et nombre d'articles publiés pour certains systèmes nanocomposites (tirée de [139], reproduction avec autorisation)	30
Figure 2.12	Comparaison entre les effets de la distribution et de la dispersion (tirée de [100], reproduction avec autorisation)	31
Figure 2.13	Exemple de structure pour un élastomère thermoplastique triblocs . .	33

Figure 2.14	Structures moléculaires de polymères : a) structure alternée, b) structure triblocs et c) Structure multiblocs	34
Figure 2.15	Exemple de structure pour un élastomère thermoplastique avec segments cristallins (image libre de droits)	34
Figure 3.1	Conductivité de mélanges de PEI et de particules conductrices	39
Figure 4.1	Resistance welding jig a) Resistance welding main components, b) Ceramic insulators [a], copper electrodes [b] and load cell [c] [164]	43
Figure 4.2	Thermocouples locations and measurements a) Location of the thermocouples during the welding process, b) Evolution of the temperature during the welding process at 350 kW m^{-2} for 120 s [164]	47
Figure 4.3	Thermography of a heating element during the experimental validation under a DC electrical field of 800 V m^{-1} [164]	50
Figure 4.4	Fracture surface of specimens welded at 350 kW m^{-2} with 1.5 mm clamping distance a) Cohesive failure with a thinner section in the middle [a] and adhesive failure on the sides [b] in a sample welded for 70 s, b) Mostly cohesive failure in a sample welded for 90 s [164]	52
Figure 5.1	Schematic view of the resistance welding process highlighting local thermal transport mechanisms [170]	55
Figure 5.2	Three-quarter section view of the geometry of the model highlighting the components of the model and location of the 0.1 mm air gaps [170]	57
Figure 5.3	Location of thermocouples during welding experiments	64
Figure 5.4	Validation curves for the model under various welding conditions with solid line representing experimental results, dotted lines for COMSOL results and colours assigned to each thermocouple locations [170] . . .	66
Figure 5.5	Temperature distributions after 900 and 120 seconds for respective power densities of 275 and 350 kW m^{-2} at the interface on top of the nanocomposite HE with clamping distances of 0.001, 1.3 and 2.0 mm [170]	67
Figure 5.6	Sensitivity analysis for the clamping distance showing the clamping distances resulting in optimal temperature distribution and the beginning of edge degradation as a function of power density [170]	68
Figure 5.7	Process window (grayed zone) based on the simulation results with optimal clamping distance, the lines represent the time to reach a local maximum temperatures of 370°C , 400°C and 440°C on the top surface of the nanocomposite in the model while the markers presents the single lap shear results from all the welding experiments [170]	69

Figure 5.8	SEM fractography of welded specimens showing : a) unstable crack propagation causing evenly spaced cracks in the nanocomposite, b) and c) ridges left on the opposing surface when cracks forms, d) fibre adherence to the nanocomposite HE, e) signs of localized thermal degradation, f) unstable crack propagation combined with thermal degradation [170]	73
Figure 6.1	Schéma de la jonction multimatériaux présentant les deux soudures	75
Figure 6.2	Schéma du procédé de soudage dans une étuve	77
Figure 6.3	Schéma du procédé de soudage à la presse chauffante	78
Figure 6.4	Schéma du procédé de soudage par résistance montrant les processus en une étape et en deux étapes	79
Figure 6.5	Géométries en simple cisaillement (SLS), en double cisaillement (DLS) et en quadruple cisaillement (QLS) évaluées pour les essais de caractérisation mécanique de la jonction flexible	80
Figure 6.6	Déformations et champ de contrainte pour un échantillon DLS 2 avec une couche d'élastomère de 15 mm d'épaisseur. Un plan de symétrie au milieu de l'élastomère est employé pour simplifier le modèle.	81
Figure 6.7	Analyse de l'effet de l'épaisseur de l'élastomère sur le champ de contrainte dans les échantillons DLS 3, avec un substrat en acier. Un plan de symétrie au milieu du substrat en acier est employé pour simplifier le modèle. Champs de contrainte pour des épaisseurs d'élastomère de a) 1 mm, b) 2 mm et c) 5 mm	83
Figure 6.8	Analyse de la rotation et du champ de contrainte dans les échantillons SLS 2, avec un substrat en acier. Champs de contrainte pour des épaisseurs d'élastomère de a) 1 mm, b) 2 mm et c) 5 mm	84
Figure 6.9	Résultats en TGA dans l'air pour le nanocomposite	85
Figure 6.10	Résultats en TGA dans l'air pour le PEI-siloxane	86
Figure 6.11	Résultats des essais de traction pour le PEI-siloxane	87
Figure 6.12	Essai de soudage dans une étuve sous vide à 280 °C pour l'élastomère PEI-siloxane présentant a) la préparation de l'échantillon, b) l'échantillon à la sortie de l'étuve et c) l'adhésion de l'élastomère sur le nanocomposite	88
Figure 6.13	Essai de soudage à la presse à 280 °C pour l'élastomère PEI-siloxane présentant a) l'échantillon à la sortie de la presse et b) l'adhésion de l'élastomère sur le nanocomposite	88

Figure 6.14	Évaluation de la stabilité thermique du PEI-siloxane à l'aide d'un mélangeur interne présentant a) l'évolution du couple pendant le mélange et b) l'état de dégradation de l'élastomère après 40 minutes	89
Figure 6.15	Essai de soudage d'un échantillon avec l'élastomère PEI-siloxane avec a) l'échantillon positionné dans le montage de soudage et b) le résultat de l'essai de soudage	90
Figure 6.16	Résultats des essais de soudage multimatériaux initiaux avec des paramètres de soudage à a) 260 kW m^{-2} pendant 60 s, b) 220 kW m^{-2} pendant 60 s, c) 180 kW m^{-2} pendant 180 s et d) 300 kW m^{-2} pendant 45 s	91
Figure 6.17	Faciès de rupture après un essai mécanique d'une soudure multimatériaux	92
Figure 6.18	Mécanisme de rupture de l'élastomère après une soudure multimatériaux	93
Figure 6.19	Faciès de rupture à la suite des essais mécaniques pour l'échantillon soudé avec un élément chauffant en acier inoxydable à une puissance de 220 kW m^{-2} pendant 45 s présentant a) le côté de l'élastomère et b) le côté du composite	94
Figure 6.20	Observation au microscope électronique à balayage d'un mélange composé de PEI et de 10% massique de PEI-siloxane	95
Figure 7.1	Effet de la pression sur la résistance de contact entre les électrodes de cuivre et le nanocomposite	98
Figure 7.2	Micrographies d'échantillons soudés ayant servi à l'analyse des porosités dans les joints présentant a) l'absence de porosités et b) la présence de porosités	99
Figure A.1	Résultats en TGA sous une atmosphère d'azote pour l'élastomère SIS commercial avec 22% de styrène : a) SIS vierge, b) SIS ayant subi un traitement d'hydrogénation (résultats obtenus pas Adrien Métafiot) .	129
Figure A.2	Résultats en TGA pour l'élastomère SEBS dans une atmosphère : a) d'air, b) d'azote (résultats obtenus pas Adrien Métafiot)	130
Figure A.3	Résultats en TGA isotherme pour l'élastomère SEBS dans l'air à : a) 200°C , b) 230°C (résultats obtenus pas Adrien Métafiot)	131
Figure A.4	Résultats en TGA isotherme pour l'élastomère SEBS sous une atmosphère d'azote à : a) 275°C , b) 290°C (résultats obtenus pas Adrien Métafiot)	132
Figure A.5	Essai de soudage dans une étuve sous vide à 260°C pour l'élastomère SEBS présentant : a) la préparation de l'échantillon, b) l'échantillon à la sortie de l'étuve et c) le pelage de l'élastomère	133

Figure A.6	Essai de soudage à la presse à 260 °C pour l'élastomère SEBS présentant : a) l'échantillon à la sortie de la presse et b) le pelage de l'élastomère	133
Figure B.1	Geometries of the representative elementary volume composed of MWCNT (dark region) and the insulating matrix (white region) a) Quarter view of the revolved 2D axisymmetric FEM simulating the Joule heating within a MWCNT, b) Geometry of the second FEM evaluating the effect of charge concentration at contact point, c) Geometry of the third FEM simulating Joule heating within the polymer matrix [164]	135
Figure B.2	Results of the FEM evaluating the heat generation within the MWCNT. The uniform temperature field is due to the short time constant for thermal diffusion in the model (see section B). a) uniform temperature field, b) heat generation field [164]	137
Figure B.3	Results of the FEM evaluating the effect of charge concentration and contact resistance. The uniform temperature field is due to the short time constant for thermal diffusion in the model (see section B) [164]	138
Figure B.4	Effect of the gap length on the heat generation (a,b) and temperature fields (c,d) in the case of heat generation within the polymer. The uniform temperature fields are due to the short time constant for thermal diffusion in the model (see section B). a) 0.1 nm gap, $9 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$, b) 8 nm gap, $5 \times 10^{10} \text{ V m}^{-1}$, c) 0.1 nm gap, $9 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$, d) 8 nm gap, $5 \times 10^{10} \text{ V m}^{-1}$ [164]	139
Figure B.5	Square packing micromechanic model [164]	140
Figure B.6	Raw FTIR spectra [164]	141

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviations	Français	Anglais
ADH	Rupture de l'adhésif	Adhesive failure
AFP	Déposition automatisée de fibres	Automated fibre placement
CF	Fibres de carbone	Carbon Fibre
COOH	Acide carboxylique	Carboxylic acid
DLS	Double cisaillement	Double lap shear
FEM	Modèle par éléments finis	Finite element model
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	Fourier-transform infrared spectroscopy
HE	Élément chauffant	Heating element
LFT	Rupture avec faible arrachage des fibres	Light-fiber-tear failure
LSS	Résistance en cisaillement	Lap shear strength
MWCNT	Nanotubes de carbone multiparois	Multi-Walled Carbon Nanotubes
PANI	Polyaniline	Polyaniline
PEEK	Polyétheréthercétone	Poly(ether ether ketone)
PEI	Polyétherimide	Polyetherimide
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle	Poly(methyl methacrylate)
QLS	Cisaillement quadruple	Quadruple lap shear
REV	Volume élémentaire représentatif	Representative elementary volume
SEBS	Polymère triblocs polystyrène-b-poly(éthylène-butylène)-b-polystyrène	Polystyrene-b-Poly(ethylene-r-butylene)-b-polystyrene triblock copolymer
SIS	Polymère triblocs polystyrène-b-polyisoprène-b-polystyrène	Polystyrene-b-polyisoprene-b-polystyrene triblock copolymer
SLS	Simple cisaillement	Single lap shear
SS	Acier inoxydable	Stainless steel
TGA	Analyse thermogravimétrique	Thermogravimetric analysis
TPC	Composite à matrice thermoplastique	Thermoplastic composite
UD	Unidirectionnel	Unidirectional

LISTE DES SYMBOLES

Symboles	Unité	Définition
A_s	$[m^2]$	Aire de la section du conducteur
a^*	$[]$	Paramètre géométrique
E	$[J]$	Énergie
\mathbf{E}	$[V m^{-1}]$	Densité du champ électrique
\mathbf{J}_e	$[A m^{-2}]$	Densité du courant d'électrons
\mathbf{J}	$[A m^{-2}]$	Densité de courant
\mathbf{n}_1	$[]$	Vecteur normal pointant vers l'extérieur du matériau 1
\mathbf{n}_2	$[]$	Vecteur normal pointant vers l'extérieur du matériau 2
\mathbf{n}	$[]$	Vecteur normal
\mathbf{q}	$[W m^{-2}]$	Flux de chaleur
∇T	$[K m^{-1}]$	Gradient de température
∇T_1	$[K m^{-1}]$	Gradient de température dans le matériau 1
∇T_2	$[K m^{-1}]$	Gradient de température dans le matériau 2
C_p	$[J kg^{-1} K^{-1}]$	Chaleur massique à pression constante
D_{ic}	$[]$	Degré de contact intime
d	$[m]$	Diamètre
g	$[m s^{-2}]$	Accélération due à la gravité terrestre
ΔG_m	$[J]$	Énergie libre de Gibbs
Gr_L	$[]$	Nombre de Grashof pour une plaque verticale
h_{conv}	$[W m^{-2} K^{-1}]$	Coefficient de convection
h	$[W m^{-2} K^{-1}]$	Conductance de contact thermique totale
H_c	$[Pa]$	Microdureté
h_c	$[W m^{-2} K^{-1}]$	Conductance de contact
h_g	$[W m^{-2} K^{-1}]$	Conductance du gaz interstitiel
I	$[A]$	Intensité du courant
k	$[W m^{-1} K^{-1}]$	Conductivité thermique
k_1	$[W m^{-1} K^{-1}]$	Conductivité thermique du matériau 1
k_2	$[W m^{-1} K^{-1}]$	Conductivité thermique du matériau 2
$k_{contact}$	$[W m^{-1} K^{-1}]$	Moyenne harmonique des conductivités des surfaces en contact
L	$[m]$	Hauteur
L	$[m]$	Moitié de la distance moyenne entre les particules

Symboles	Unité	Définition
L_c	[m]	Longueur caractéristique
l	[m]	Longueur du conducteur
$l(t)$	[m]	Longueur moyenne des chaînes mineures ayant traversé l'interface en fonction du temps
M	[kg mol ⁻¹]	Masse moléculaire
$m_{asp,1}$	[]	Pente moyenne des aspérités (rugosité) du matériau 1
$m_{asp,2}$	[]	Pente moyenne des aspérités (rugosité) du matériau 2
m_{asp}	[]	Pente moyenne des aspérités (rugosité) du matériau
Nu	[]	Nombre de Nusselt
n_1	[]	Nombre de moles du composant 1
n_2	[]	Nombre de moles du composant 2
P	[W]	Puissance
P_{app}	[Pa]	Pression appliquée
Pr	[]	Nombre de Prandtl
p	[MPa]	Pression de contact
Q_e	[W m ⁻³]	Source de chaleur électromagnétique
Q_j	[A m ⁻²]	Source de courant
R_m	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Constante universelle des gaz parfaits
R_e	[Ω]	Résistance
T	[K]	Température
T_s	[K]	Température de surface
T_∞	[K]	Température ambiante
t	[s]	Temps
t_c	[s]	Temps de contact
t_D	[s]	Constante de temps pour la diffusion thermique
t_r	[s]	Temps de reptation
V	[V]	Potentiel électrique
v_f	[]	Fraction volumique de fibres
w^*	[]	Paramètre géométrique
α	[m ² s ⁻¹]	Diffusivité thermique
β	[°C ⁻¹]	Coefficient d'expansion thermique de l'air
ε	[]	Émissivité de surface
ε_0	[F m ⁻¹]	Permittivité du vide
ε_r	[]	Permittivité relative
λ_{air}	[W m ⁻² K ⁻¹]	Conductivité thermique de l'air

Symboles	Unité	Définition
μ	[Pa s]	Viscosité dynamique
μ_{mf}	[Pa s]	Vicosité
ν	[m ² s ⁻¹]	Viscosité cinématique
ρ	[kg m ⁻³]	Densité
ρ_{ele}	[Ω m]	Résistivité électrique
σ	[S m ⁻¹]	Conductivité électrique
$\sigma_{asp,1}$	[m]	Hauteur moyenne des aspérités (rugosité) du matériau 1
$\sigma_{asp,2}$	[m]	Hauteur moyenne des aspérités (rugosité) du matériau 2
σ_{asp}	[m]	Hauteur moyenne des aspérités (rugosité)
σ_{SB}	[W m ⁻² K ⁻⁴]	Constante de Stefan–Boltzmann
ϕ_1	[]	Fraction volumique du composant 1
ϕ_2	[]	Fraction volumique du composant 2
χ_{12}	[]	Paramètre χ entre les composants 1 et 2
$\chi(t)$	[m]	Distance moyenne d'interpénétration des monomères en fonction du temps

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Matériaux élastomères alternatifs	127
Annexe B	Informations complémentaires au chapitre 4	135
Annexe C	Informations complémentaires au chapitre 5	142

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Même si on ne les voit pas, les satellites artificiels sont essentiels à la société moderne. Ils permettent d'acquérir des données scientifiques importantes dans des domaines tels que l'astronomie [1], l'étude des plaques tectoniques et des volcans [2], la climatologie [3], le suivi de l'état des glaciers [4] ou l'analyse de l'état de l'atmosphère [5]. Également, ils ont de nombreuses applications civiles telles que les prévisions météorologiques [6], la navigation [7], les télécommunications [8], l'agriculture [9] ou la mesure de l'étendue des désastres majeurs [10]. Qu'ils soient opérés par des entités gouvernementales ou privées, tous les satellites doivent être positionnés en orbite à l'aide de lanceurs de satellites. Ces derniers doivent garantir des niveaux de fiabilité très élevés et livrer avec une très grande précision les satellites sur les trajectoires convenues tout en minimisant les coûts.

Le potentiel commercial d'un lanceur de satellite est fortement lié au ratio entre la masse utile qu'il peut élever en orbite et sa masse. Afin d'optimiser ce ratio, il est nécessaire de sélectionner des matériaux offrant de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'un poids minimal. Les matériaux composites permettent d'atteindre ces deux buts en permettant de créer des pièces aux propriétés optimisées en fonction de l'application, et ce, tout en minimisant leur masse. Le développement d'une nouvelle génération de lanceurs en matériaux composites est justifié par des impératifs techniques ainsi qu'économiques. Cependant, la transition vers les matériaux composites pose de nombreux défis.

Dans la conception des lanceurs modernes, les réservoirs de carburant et de comburant agissent comme composants structurels et supportent le poids du lanceur et de la charge utile. Dans le cas d'Ariane 6, ces réservoirs ainsi que de nombreux composants en matériaux composites seront produits par déposition automatisée de fibres (AFP) ou par enroulement filamentaire avec une consolidation *in situ* au laser [11]. Les jupettes quant à elles agissent comme éléments de transition entre les sections et les étages du lanceur. Ainsi, le joint structurel entre une jupette et un réservoir (Fig. 1.1) doit supporter les forces rencontrées durant le décollage et est nécessaire au maintien de l'intégrité du lanceur. De plus, cette jonction doit être flexible, car, pendant le décollage, le diamètre des réservoirs change en fonction de leur pression interne résiduelle. Ces déformations doivent alors être absorbées par les joints avec les jupettes. L'emploi de jonctions flexibles permet également d'absorber une partie des vibrations causées lors du décollage et ainsi de minimiser les charges que doit supporter le chargement. Dans le cas d'assemblages de pièces en composite, une grande attention doit être portée aux jonctions entre les composants. Ces dernières sont généralement des points cri-

tiques pour la conception des structures. Dans ce cas particulier, la jonction entre la jupette et le réservoir présente des conditions d'opération particulièrement difficiles.

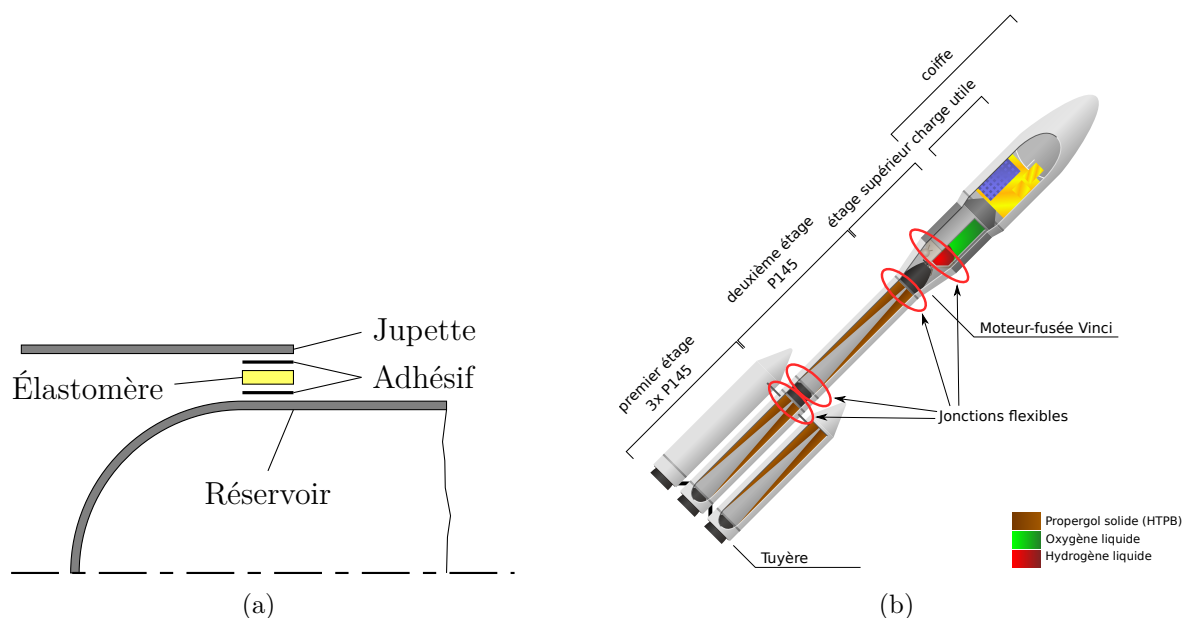


Figure 1.1 a) Schéma de la jonction flexible entre le réservoir et la jupette, b) emplacement des jonctions sur la fusée Ariane 6 (adaptée de [12], sous licence Creative Commons)

Une solution initiale employant des colles structurales et un élastomère réticulé permettait d'atteindre les requis de performance pour les lanceurs fabriqués en composites thermodurcissables. En raison de problèmes de sensibilité environnementale lors de la préparation des joints et de longs temps de mise en œuvre, ArianeGroup a décidé d'explorer la possibilité de passer aux composites à matrice thermoplastique. Tout d'abord, cette transition leur permettra d'accélérer les cadences de production et de tirer profit des propriétés des composites à matrice thermoplastique telles que leur plus grande résistance aux impacts et, dans certains cas, aux solvants. Ensuite, cette conversion leur permettra d'augmenter la robustesse du joint et d'éviter des problèmes liés au collage tels que de longs temps de réticulation et une grande sensibilité à la préparation des surfaces et aux contaminants. Afin de compléter cette transition vers des structures en composites à matrices thermoplastiques, il est nécessaire de développer une nouvelle solution.

L'objectif général des travaux présentés dans le cadre de cette thèse est de développer un procédé de soudage par résistance utilisant un nanocomposite conducteur comme élément chauffant pour joindre un adhérent en composite thermoplastique et un élastomère thermoplastique.

1.1 Éléments de la problématique

La production d'une jonction flexible entre des adhérents en composite thermoplastique nécessite l'obtention de soudures multiples avec des matériaux aux propriétés très différentes. Sur le plan des concepts, le processus de soudage s'apparente aux processus de formation des lignes de soudures lors de la fabrication par injection de pièces en polymère ou lors de l'injection subséquente d'un autre polymère pour produire un surmoulage.

Dans un premier temps, il sera nécessaire d'explorer les concepts associés au soudage tels que le développement du contact intime, la reptation et l'interdiffusion des chaînes de polymères. Une recension des écrits concernant le soudage des composites thermoplastiques permettra de bien cibler les paramètres clés à optimiser et d'établir des comparatifs avec les résultats qui sont obtenus.

En second lieu, pour la jonction avec l'élastomère, peu de réponses existent déjà dans la littérature scientifique. Il est donc nécessaire de développer une approche expérimentale progressive et méthodique pour résoudre cette portion du problème.

1.2 Plan de la thèse

À la suite de cette introduction, le chapitre 2 présentera l'ensemble des connaissances contenues dans les travaux publiés ayant rapport à la production de jonctions flexibles par soudage résistif. Cette section discutera tout d'abord des matériaux composites, des techniques de mise en forme ainsi que des paramètres propres au soudage. S'ensuivra une section à propos des nanocomposites conducteurs d'électricité. Le chapitre se terminera avec une courte discussion sur les élastomères thermoplastiques.

Par la suite, au chapitre 3, une analyse objective des écrits publiés permettra de cerner les limites de la connaissance actuelle et de définir plus particulièrement les objectifs de recherche.

Les chapitres 4 à 6 quant à eux présenteront les principaux travaux réalisés dans le cadre de cette thèse. Les sujets de ces chapitres seront directement en lien avec les objectifs précédemment présentés.

Le chapitre 7 traitera de travaux ayant été réalisés dans le cadre de cette thèse, mais ne figurant pas dans les thématiques abordées dans le cadre des travaux principaux présentés aux chapitres 4 à 6.

Le chapitre 8 mettra en valeur les contributions originales de ces recherches. Ce chapitre présentera une synthèse des principaux résultats positifs et négatifs. Il démontrera comment les travaux réalisés durant cette thèse ont permis d'avancer le niveau de connaissance par

rapport au soudage par résistance et à la production de jonction flexible. Ce chapitre portera également un regard critique sur les résultats obtenus en recherchant les limites d'applicabilité des nouvelles connaissances et se conclura par la suggestion de pistes pour de nouveaux projets de recherche.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Matériaux composites

Les matériaux structurels peuvent être divisés en 4 grandes classes : les métaux, les polymères, les céramiques et les verres, et les composites [13]. Un matériau composite est un assemblage solide d'au moins deux phases hétérogènes aux propriétés différentes dans le but d'obtenir un matériau aux propriétés différentes des phases isolées. Les phases restent distinctes et séparées dans le matériau final [14]. Ces mélanges permettent d'obtenir des matériaux sur mesure avec des propriétés ajustées selon le besoin de l'application. Il est ainsi possible de produire des matériaux plus légers, plus résistants aux sollicitations mécaniques, plus conducteurs, plus rigides, avec une meilleure tenue en température ou toute autre propriété visée.

Les matériaux composites modernes sont composés d'une matrice polymérique, métallique ou céramique, et d'un renfort sous forme de particules ou de fibres. Les matériaux composites sont divisés en catégories selon la nature des phases en présence. Si on exclut le béton, les composites à matrice polymérique représentent la majorité des composites produits industriellement. Comme matériaux de renforts utilisés, on retrouve une majorité de composites de fibres inorganiques telles que les fibres de verre ou les fibres de carbone et, dans une plus faible proportion, de composites à base de fibres polymériques telles que l'aramide (ex. : Kevlar, Nomex, etc.) ou le polyéthylène à très grande masse moléculaire (ex. : Dyneema, Spectra, etc.). Ces fibres sont sélectionnées pour leur très grande résistance spécifique et leur module de Young élevé. Les composites modernes utilisent une grande variété de fibres aux propriétés variées (Fig. 2.1). Les fibres sont disponibles commercialement sous la forme de fibres courtes, de rouleaux de fibres unidirectionnelles ou de toiles tissées.

En ce qui concerne la matrice, les développements initiaux des composites à matrice polymérique ont été réalisés avec des polymères thermodurcissables. Ces derniers ont été favorisés au départ en raison de la possibilité de les employer à l'état liquide à pression ambiante, avant la polymérisation, pour imprégner les fibres [16]. C'est pour cette raison qu'encore aujourd'hui les composites à matrice thermodurcissable occupent la majorité du marché des composites à matrice polymérique.

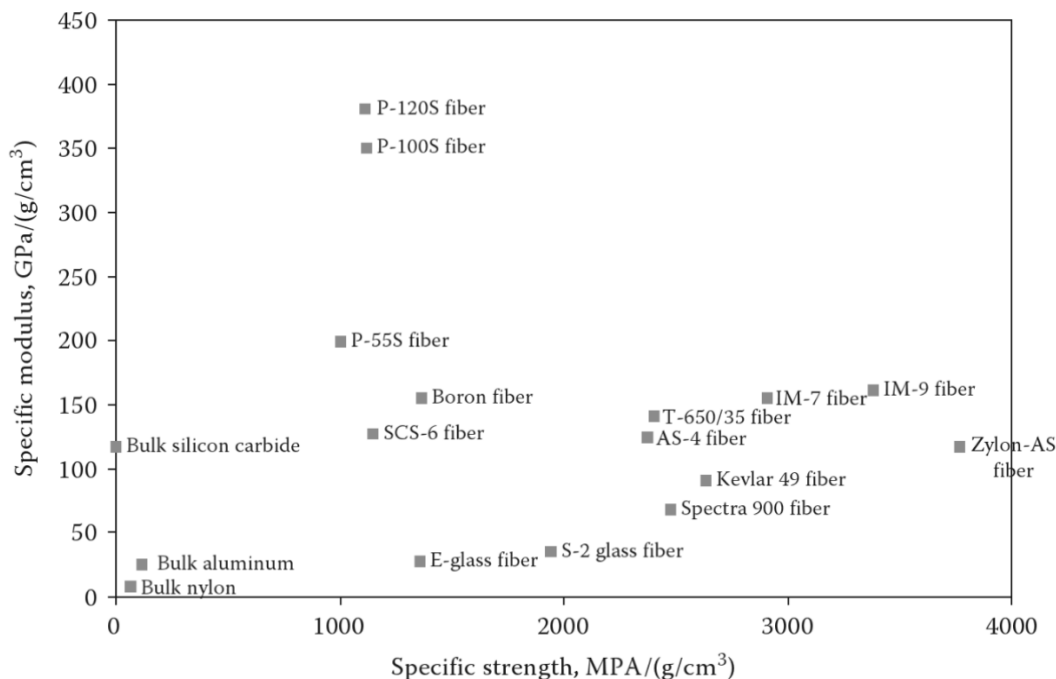


Figure 2.1 Comparaison des fibres utilisées pour les composites modernes (tirée de [15], reproduction avec autorisation)

2.1.1 Performances

Les performances mécaniques des composites proviennent de la combinaison des fibres et de la matrice qui les supportent. Malgré leur très faible densité, les fibres possèdent des modules d'élasticité et des résistances à la traction très élevés en comparaison avec les propriétés des matériaux traditionnels tels que les aciers alliés ou l'aluminium [17]. Cependant, les fibres offrent très peu de résistance à la compression dans leur axe en raison de leur géométrie et sont incapables de redistribuer la charge entre elles sans l'aide d'un support. En combinant les fibres rigides à une matrice leur offrant un support et permettant de transférer les charges, on obtient un matériau aux propriétés fortement dépendantes de l'orientation. Les matériaux composites à fibres continues sont très résistants face aux sollicitations orientées selon le sens des fibres, mais ils sont très sensibles aux sollicitations en dehors de cet axe. Une déviation de plus de 5° dans l'orientation de la force produit une forte dégradation des performances [17]. Il est donc important lors de la fabrication de conserver l'orientation des fibres afin d'obtenir des propriétés mécaniques optimales. De plus, même si chaque pli de composite est sensible aux sollicitations en dehors de son axe principal, il est possible de superposer une série de plis avec différentes orientations afin que le laminé composé possède de meilleures propriétés selon certains axes définis.

En ce sens, le développement de pièces en composite doit prendre en compte la nature directionnelle des propriétés des composites, puisqu'un impact sur les résultats sera observable lors de l'évaluation de la résistance aux chargements mécaniques. Néanmoins, la faible densité des matériaux composites permet de réduire le poids global des structures en maintenant les niveaux de performances.

Un autre avantage de la nature hétérogène des composites réside dans leur résistance à la propagation des fissures. Contrairement aux métaux qui n'offrent pas de frontières à la propagation des fissures, la présence de fibres au travers des fissures permet de maintenir une intégrité mécanique des pièces. Tandis que la matrice polymérique peut fissurer et se déformer pour absorber une partie de l'énergie de déformation, les fibres résistent encore un moment en ralentissant la vitesse de propagation des fissures [17].

2.1.2 Composites à matrice thermoplastique

Les composites à matrice thermoplastique ont commencé à être considérés sérieusement durant les années 1980 pour améliorer la durabilité et la résilience aux impacts à basse vitesse des composites [18]. Même si le marché continue d'utiliser en grande quantité les matrices therm durcissables, les compagnies aéronautiques telles qu'ArianeGroup convertissent de plus en plus leurs procédés de fabrication pour utiliser les composites thermoplastiques. Du côté de l'automobile également, afin de rencontrer les cibles de consommation de carburant américaines et européennes, les manufacturiers intègrent un volume croissant de composites à leurs produits afin d'en réduire la masse. Les composites à matrice thermoplastique occupent un rôle central dans cette transition [19].

En plus de leur plus grande résilience, les composites à matrice thermoplastique sont moins sensibles aux contaminants et à leur environnement que les composites à matrice therm durcissable, et ce, autant durant leur service ainsi que lors de leur mise en forme. Puisque les composites à matrice thermoplastique sont déjà totalement polymérisés, la présence de solvants ou de graisse n'affecte pas le processus de polymérisation [20]. Les composites thermoplastiques ont également une plus faible sensibilité à l'humidité. La polymérisation complète des matrices therm durcissables nécessite des durées de plusieurs heures suivies de traitements de cuisson, souvent à l'autoclave, pour terminer la réaction. La mise en forme à l'autoclave des composites à matrice therm durcissable, pour le domaine de l'aéronautique, nécessite une grande quantité d'énergie et d'espace. Les dimensions des autoclaves doivent être suffisantes pour contenir par exemple des pièces du fuselage ou encore des segments d'ailes. Même si la puissance requise pour chauffer une pièce en composites à matrice thermoplastique est plus élevée lors de sa mise en forme, la courte durée de cette opération réduit grandement les

besoins en énergie comparativement à celle nécessaire à la cuisson des composites thermodurcissables sur une longue durée. L'élimination du temps nécessaire à la polymérisation et à la cuisson permet de raccourcir grandement les temps de production et ainsi de multiplier la cadence de production. Finalement, puisque les thermoplastiques peuvent être refondus, il est possible de réparer les composants à la suite de fissures n'ayant pas cassé les fibres ou encore de les recycler en fin de vie utile.

2.1.3 Mise en forme

Contrairement aux composites à matrice thermodurcissable qui doivent être moulés directement à leur forme finale, les composites à matrice thermoplastique ont la possibilité d'être fondus à plusieurs reprises. Les différentes méthodes de mise en forme des composites à matrice thermoplastique sont principalement des variations quant aux méthodes de chauffe et de mise en place des matériaux.

Les principales méthodes de fabrication sont l'enroulement filamentaire, la déposition de ruban, le moulage par compression dans un moule rigide ou flexible, la mise en forme par diaphragme dans une presse ou en autoclave, l'emboutissage, le laminage, l'extrusion par tirage et le transfert de résine [18, 21].

La sélection d'une méthode de mise en forme repose sur le type de géométrie à réaliser, le type de fibre qui doit être utilisé et la nature du polymère. Par exemple, les procédés d'enroulement filamentaire ou encore de mise en forme par déposition de ruban ne permettent pas de fabriquer des composites avec des toiles tissées. Ces procédés ont la particularité d'employer des rubans de fibres unidirectionnelles déposés de façon linéaire. Il est cependant possible de changer la direction de déposition lors des passages subséquents pour obtenir un composite avec des couches orientées différemment. Dans le même ordre d'idées, le procédé de transfert de résine ne peut être appliqué qu'aux thermoplastiques pouvant être injectés sous forme de monomères qui polymériseront ensuite dans la pièce tels que le polyamide-6 anionique (APA-6) [22] ou certaines résines acryliques récemment développées [23, 24].

Notre partenaire industriel a développé un procédé d'enroulement filamentaire avec un chauffage par laser pour la fabrication des réservoirs [11]. Le procédé développé pour joindre les plaques de composites à l'élastomère devra donc être compatible avec ce type de pièces.

2.1.4 Jonction des pièces en composite

En raison de la nature directionnelle des propriétés des matériaux composites, la jonction effectuant le transfert de charge entre les composants mécaniques ne peut être conçue comme

pour les matériaux isotropes. Les jonctions entre pièces de composites présentent des discontinuités dans la structure même du matériau. De façon plus prononcée que pour les pièces réalisées à l'aide de matériaux isotropes, les jonctions représentent des zones critiques lors de la conception de structures en composite. En raison de la flexibilité des processus de mise en forme, il est possible de réduire le nombre de jonctions en produisant des composants aux géométries plus complexes. Parfois, une seule pièce en composite peut remplacer tout un assemblage de pièces et ainsi sauver des couts [25].

Les méthodes employées pour réaliser des jonctions entre les pièces en composite peuvent être classifiées en deux grandes catégories.

1. Les jonctions ponctuelles qui causent un transfert de charge qui peut être localisé en un point. Cette catégorie englobe les liaisons avec des rivets et le soudage point à point.
2. Les méthodes permettant plutôt un transfert de charge sur une surface. Cette seconde catégorie englobe des procédés tels que le collage ou le soudage.

Afin de favoriser un bon transfert des charges mécaniques, pour les applications structurelles où les pièces ne peuvent pas être combinées afin d'éliminer les jonctions, les joints de la seconde catégorie sont fortement conseillés [21].

Les composites thermdurcissables sont limités dans les options d'assemblage. Il est possible de les assembler par co-consolidation, collage ou assemblage mécanique à l'aide de boulons ou de rivets. Dans le cas des composites à matrice thermoplastique, un plus large éventail de méthodes de soudage s'ajoute aux méthodes déjà disponibles pour les composites thermdurcissables [21]. Puisque le collage de composites à matrice thermoplastique produit des joints moins résistants que pour les composites à matrice thermdurcissable — en raison de la nature des polymères [21] — et que les procédés de soudage sont moins sensibles aux contaminants, ces derniers sont préférés pour l'assemblage des composants.

2.2 Compatibilité des mélanges de polymères

Il est possible de valider la compatibilité des composants d'un mélange de polymères avec la théorie de Flory-Huggins, développée par Flory [26] et Huggins [27]. Ce modèle basé sur le comportement thermodynamique des solutions polymères prend en compte l'effet de la longueur des chaînes de polymères dans le calcul de l'entropie de mélange et du changement de l'énergie libre de Gibbs (ΔG_m). À partir de la constante universelle des gaz parfaits (R_m), de la température (T), des nombres de moles (n_1 et n_2) et des fractions volumiques (ϕ_1 et ϕ_2) des composants, on peut évaluer la relation entre la variation de l'énergie libre de Gibbs et le paramètre de Flory (χ_{12}), définissant l'affinité entre les composants, à l'aide de l'équation

suivante.

$$\Delta G_m = R_m T [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}] \quad (2.1)$$

La théorie de Flory-Huggins a initialement été développée pour les solutions de polymères dans un solvant, mais a été étendue à des mélanges binaires de polymères et d'autres combinaisons pouvant inclure des solvants [28–30]. On peut également utiliser le paramètre de Flory pour étudier la compatibilité et le comportement des copolymères [31]. Des facteurs de corrections entropiques prenant en compte l'architecture des polymères (structure linéaire, à branches ou en étoile) et leur degré de conformation ont également été développés pour améliorer le modèle [30]. Plus récemment, certains auteurs ont contesté la validité de ce paramètre pour proposer un nouveau critère (g) indépendant de la concentration et de la température [32–34].

2.3 Reptation des polymères thermoplastiques

La reptation des chaînes est un phénomène clé pour la compréhension de l'évolution du comportement mécanique des jonctions soudées. Pendant le procédé de soudage, lors de la mise en contact des faces à joindre, les chaînes de polymères mobiles diffusent entre les pièces et on observe progressivement une homogénéisation de la soudure et la disparition de la frontière entre les pièces (Fig. 2.2). Cette diffusion des chaînes se produit principalement en deux étapes.

1. Développement du contact intime entre les adhérents.
2. Interdiffusion des chaînes au travers de l'interface.

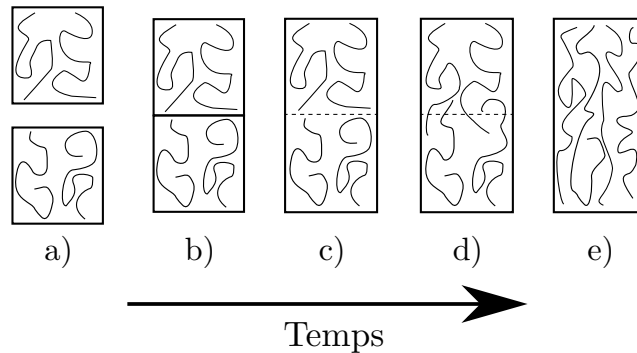


Figure 2.2 Diffusion des chaînes de polymères durant le soudage : a) état initial, b) mise en contact des faces, c) formation du contact intime entre les faces, d) diffusion des chaînes de polymères au travers de l'interface et e) disparition de l'interface.

Avant même que la diffusion des chaînes ne puisse prendre place, les faces en contact doivent atteindre un état de contact intime. Durant cette étape, les surfaces se conforment les unes aux autres, mais la diffusion des chaînes de polymères n'a pas encore débuté. La question de contact intime a été abordée très tôt dans le développement des composites à matrice thermoplastique en raison de la nécessité de consolider les couches lors de la fabrication des pièces. Les équations développées pour l'atteinte de cet état prennent en compte la rugosité de la surface à l'aide de paramètres géométriques (a^* et w^*), la pression de contact (P_{app}) et la viscosité de la matrice polymérique (μ_{mf}). Les premiers modèles simplifiaient la surface en une série de rectangles idéalisés d'aire constante, mais dont la hauteur et la largeur varient en fonction du temps [35]. En intégrant la variation de la pression et de la viscosité sur le temps depuis la mise en contact (t_c), on arrive à l'équation suivante décrivant le degré de contact intime (D_{ic}) [36] :

$$D_{ic} \approx \frac{1}{w^*} \left[a^* \int_0^{t_c} \frac{P_{app}}{\mu_{mf}} dt \right]^{\frac{1}{5}} \quad (2.2)$$

Les modèles basés sur des rectangles idéalisés sont incapables de prédire le comportement depuis des mesures directes de la rugosité des interfaces et nécessitent des paramètres d'ajustement obtenus à la suite d'essais en laboratoire [37]. Une autre génération de modèles tente plutôt de représenter la surface comme une série de rectangles de tailles diverses parfois semblables à une fractale dont les propriétés peuvent être reliées à des mesures de rugosité des surfaces [37, 38]. Dans ces modèles, le polymère est écrasé jusqu'à ce que tous les rectangles d'aire constante forment une frontière unique. À partir de données de rugosité, Yang et Pitchumani ont pu établir un modèle montrant une évolution rapide du critère de contact intime suivi d'un ralentissement à l'approche du plein contact [37]. Dans des conditions isothermes à 350 °C avec des pressions de 0,67 et 1,63 MPa, le contact intime est totalement atteint avec des temps respectivement de 100 s et de 40 s pour des laminés en Polyétheréthercétone (PEEK). Une hausse de la température ou de la pression diminue très rapidement le temps nécessaire pour atteindre la condition de contact intime [38].

La seconde étape du développement de la jonction entre les pièces est l'interdiffusion des chaînes au travers de l'interface. Ce phénomène se produit par un mouvement des chaînes de polymères au travers de l'interface entre un même polymère ou des polymères compatibles [39]. La reconfiguration des chaînes dans le polymère se produit par un phénomène de reptation et de mouvement brownien qui a été conceptualisé, pour les polymères fondus, assez tôt [40–43]. L'interdiffusion par transfert des chaînes de polymères au travers de l'interface peut se produire lorsque des polymères amorphes compatibles sont chauffés au-dessus de leur

température de transition vitreuse et qu'ils sont en contact [44, 45]. L'interdiffusion se produit par le mouvement stochastique de l'extrémité des chaînes entre deux pièces en contact et entraîne une reconfiguration des chaînes. Cette dernière entraîne également la formation d'enchevêtrements de chaînes au travers de l'interface [46]. La diffusion des chaînes entraîne la disparition progressive de la démarcation entre les pièces en contact. Le temps requis pour éliminer une fissure a été défini comme étant le temps nécessaire pour que les molécules adjacentes à la fissure diffusent à mi-chemin [45]. Selon la nature du polymère, son poids moléculaire, la température et la pression, le processus d'interdiffusion peut se produire en quelques minutes ou peut nécessiter plusieurs heures voire même des jours [45]. On nomme le temps de reptation (t_r) le temps que prend une chaîne de polymère pour quitter totalement sa configuration d'origine et atteindre une nouvelle configuration géométrique. Dans le cas d'une soudure où l'ensemble de la surface n'est pas à une température constante, l'interdiffusion commence à se produire progressivement dans les sections ayant déjà atteint le contact intime.

Le temps de reptation est un paramètre clé pour évaluer la vitesse du phénomène de diffusion des chaînes de polymères. Pour les polymères amorphes, on peut citer les travaux de Wool [46, 47]. Ces derniers traitent de l'évolution des propriétés mécaniques durant la phase de transition vers la diffusion complète des chaînes de polymères en condition isotherme. Il dénote entre autres que la quantité d'énergie nécessaire pour séparer des interfaces dépend de quatre paramètres : (1) le temps (t), (2) la température (T), (3) la pression (P_{app}) et (4) la masse moléculaire (M). Ce dernier paramètre est directement lié au temps de reptation tel que [40] :

$$t_r \approx M^3 \quad (2.3)$$

Wool introduit également plusieurs relations dynamiques décrivant le déplacement des chaînes de polymères en fonction du temps [46, 47]. Une première relation introduite est la longueur moyenne des chaînes mineures ayant traversé l'interface en fonction du temps ($l(t)$). Les chaînes mineures sont définies comme étant la section des chaînes ayant quitté le tube initial dans lequel la chaîne complète était initialement contenue. Les chaînes mineures débutent depuis l'extrémité des chaînes et croissent progressivement tout au long de la chaîne jusqu'à se rejoindre au milieu. On peut conceptualiser le mouvement des chaînes mineures comme étant un mouvement de marche aléatoire. À partir de la longueur moyenne des chaînes mineures, la distance moyenne d'interpénétration des monomères en fonction du temps ($\chi(t)$) peut être

évaluée. Ces deux paramètres évoluent selon deux échelles de temps distinctes.

$$l(t) \propto t^{1/2} M^{-1/2} \quad (2.4)$$

$$\chi(t) \propto t^{1/4} M^{-1/4} \quad (2.5)$$

L'impact de la température sur le temps de reptation peut être évalué à l'aide d'une équation d'Arrhenius où les paramètres A_r et B_r doivent être évalués expérimentalement [48, 49].

$$t_r = B_r \exp\left(\frac{A_r}{T}\right) \quad (2.6)$$

En condition isotherme et pour un temps de reptation donné, la résistance de la soudure (σ) évolue, en fonction du temps (t), de façon non linéaire où le degré d'interdiffusion (D_h) est estimé tel que [50] :

$$D_h(t) = \frac{\sigma}{\sigma_\infty} \propto \left(\frac{t}{t_r}\right)^{1/4} \quad (2.7)$$

Autrement, en définissant la résistance de la soudure à un temps infini (σ_∞) telles que [46] :

$$\sigma_\infty \propto M^{1/2} \quad (2.8)$$

et en observant que la résistance de la soudure évolue, pour des temps inférieurs au temps de reptation, telle que [46] :

$$\sigma \propto \left(\frac{t}{M}\right)^{1/4} \quad (2.9)$$

on obtient, pour la période où le temps (t) est inférieur au temps de reptation (t_r), une estimation de l'évolution de la résistance de la soudure [46] :

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} \propto t^{1/4} M^{-3/4} \quad (2.10)$$

D'autres chercheurs (tels que Bastien, Yang et Ageorges) ont développé des équations décrivant l'évolution d'une soudure pour tenir compte de conditions non isothermes en discrétisant les phénomènes de contact intime et d'interdiffusion en fonction du temps [48–50].

En se basant sur des données expérimentales provenant d'essais en condition isotherme réalisés dans le but d'estimer les temps de reptation en fonction de la température, Bastien a pu prévoir la résistance obtenue après un soudage en condition non isotherme, pour des jonctions entre des adhérents en polyétherimide (PEI) [48]. Les modèles développés par Bastien utilisent des critères développés par Wool, soit la longueur moyenne des chaînes mineures ayant traversé l'interface en fonction du temps ($l(t)$) et la distance moyenne d'interpénétration des monomères en fonction du temps ($\chi(t)$) [46]. Le modèle de Bastien basé sur la distance moyenne d'interpénétration obtient des temps de reptation du même ordre de grandeur que les temps de reptation évalués expérimentalement (Tab. 2.1). Le modèle basé sur la longueur des chaînes mineures ayant traversé l'interface donne des temps de reptation qui divergent des mesures expérimentales. Les résultats obtenus avec le paramètre d'interpénétration ont des marges d'erreur d'environ 20%, mais confirment la possibilité d'obtenir des soudages de qualité avec des temps de mise en forme courts.

Tableau 2.1 Évaluation expérimentale des temps de reptation et comparaison avec les résultats des modèles (traduit de [48])

Type d'essai	Température [°C]	Temps de reptation		
		Résultats expérimentaux [s]	Critère $\chi(t)$ [s]	Critère $l(t)$ [s]
Moulage à la presse	230	300 880	510 000	5 400 000
Essais de fluage	250	4 800	5 446	99 131
Mesures en rhéologie	270	1 - 8	81	2 437

Un modèle subséquent est parvenu à améliorer les prédictions de temps d'interdiffusion pour les conditions de variations rapides de température et permet d'évaluer avec plus de précision l'état d'une interface soudée [50]. Les équations de développement du contact intime et du phénomène d'interdiffusion ont été mises en application avec des résultats probants pour élaborer une fenêtre d'opération pour le soudage de composites à matrice thermoplastique [49].

La littérature n'est pas aussi développée en ce qui concerne les thermoplastiques semi-cristallins. Cependant, certains travaux ont permis de démontrer l'importance de la co-cristallinité et de la température sur la possibilité d'obtenir un soudage entre thermoplastiques semi-cristallins [51, 52]. Le taux de cristallinité a également un grand impact sur la possibilité de souder des pièces. Les cristaux présents dans les adhérents semi-cristallins affectent la facilité avec laquelle les chaînes de polymères peuvent migrer à l'interface [53]. Un taux de cristallinité élevé crée des entraves au déplacement des chaînes en dessous de la température de fusion tandis qu'un échantillon faiblement cristallin possède des zones amorphes qui

peuvent migrer et interdiffuser sous la température de fusion. Lors de la fusion des cristaux, la possibilité de former des cristaux en co-cristallinité qui unissent les deux phases est un facteur important à considérer [52, 54]. Plus la température est élevée, plus la soudure pourra se développer jusqu'à atteindre la résistance normale du polymère.

2.4 Soudage des composites à matrice thermoplastique

Les composites à matrice thermoplastique, contrairement aux composites à matrice thermodurcissable, ont la possibilité d'être fondus pour modifier leur forme. Cette particularité leur permet également d'être pliés ou emboutis pour former des géométries plus complexes à partir de plaques planes ou encore de les assembler par soudage. Lors du soudage, les pièces à joindre sont fondues ou chauffées à l'interface, pressées ensemble et finalement consolidées pour obtenir une seule pièce continue. L'absence de transition dans le matériau a ouvert la porte à la certification des pièces obtenues pour le domaine de l'aviation [55].

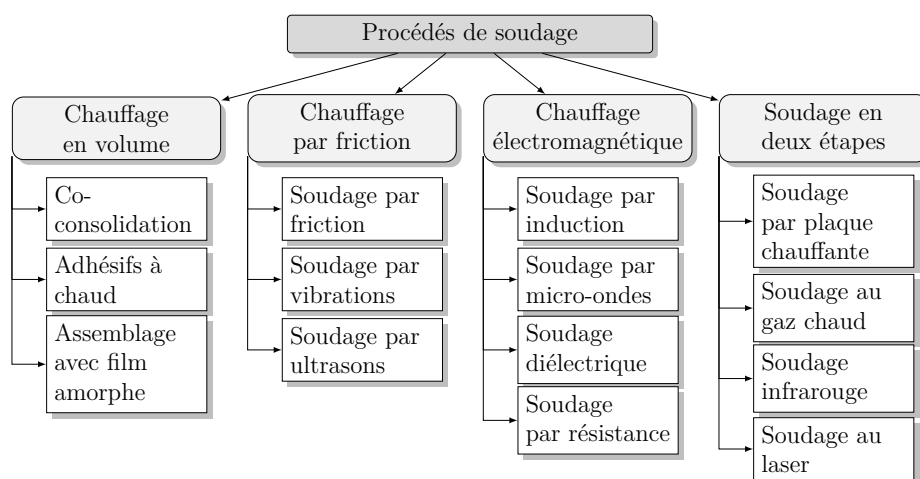


Figure 2.3 Procédés de soudage (adaptée de [56], reproduction avec autorisation)

De nombreux procédés existent pour souder des polymères. La source de chaleur employée est généralement l'élément différenciateur entre les procédés (Fig. 2.3). Il existe les procédés de chauffe en volume où les composants de l'assemblage sont chauffés en totalité. Ces procédés peuvent être réalisés entre autres dans un autoclave ou une presse chauffante. Un exemple de méthode de soudage dans cette catégorie est le procédé Thermabond qui utilise des films de polymères amorphes comoulés à la surface des adhérents en polymère semi-cristallin [57]. L'assemblage est chauffé dans une plage de température permettant la soudure du polymère amorphe, mais évitant la fonte du polymère semi-cristallin (Fig. 2.4). En raison de leur grande demande énergétique, les procédés de chauffe en volume sont généralement considérés comme

étant peu efficaces.

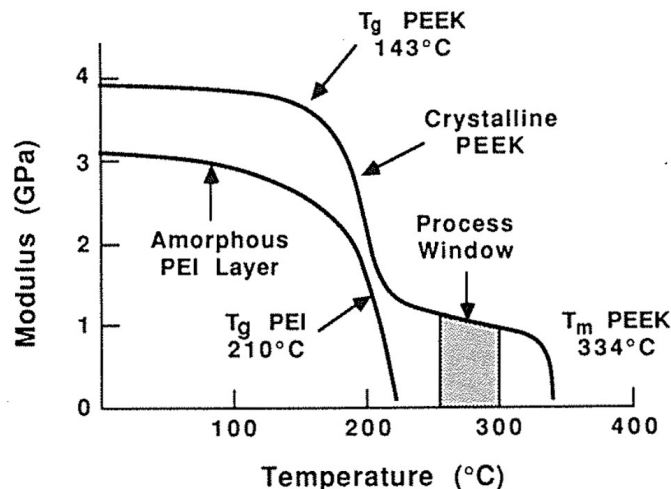


Figure 2.4 Modules du PEEK et du PEI illustrant la plage de température du procédé de soudage avec un film amorphe (tiré de [48], reproduction avec autorisation)

Une seconde famille regroupe les procédés produisant un chauffage par friction, vibration ou ultrasons [58, 59]. À l'aide d'un mouvement alternatif rapide, la friction entre les composants produit un échauffement local. Ce même effet peut également être obtenu à l'aide d'ultrasons en raison de l'hystérésis thermomécanique des matériaux. Ces méthodes pour joindre des composants sont rapides, mais peuvent induire un déplacement des fibres. Également, malgré ses très bonnes performances mécaniques [60], l'application du soudage par ultrasons peut être complexe pour les jonctions sur de longues distances lorsqu'une approche point par point est utilisée en raison de l'interaction entre les soudures successives [61]. Cependant, en modifiant l'outillage et en le déplaçant progressivement le long de la soudure, il est possible de produire des joints continus [62]. Une autre famille de procédés regroupe les méthodes où le processus de soudage se produit en deux étapes distinctes. Dans un premier temps, les faces à joindre sont chauffées à l'aide de plaques chauffantes, de laser, d'infrarouges ou encore de gaz chaud [63, 64]. En second lieu, les faces sont mises en contact pour obtenir la jonction. On peut également regrouper en une catégorie les procédés utilisant une source de chaleur électromagnétique. Dans cette famille, on retrouve le soudage par induction [65–67], le soudage par pertes diélectriques et par micro-ondes [68–70], et le soudage par résistance [71–74]. Les procédés de chauffe par induction, pertes diélectriques ou micro-ondes sont basés sur l'utilisation d'un champ électromagnétique alternatif. La différence entre ces procédés réside dans la fréquence du champ employé, allant des centaines de kHz en induction jusqu'au GHz pour le chauffage par micro-ondes. Finalement, le soudage par résistance utilise les pertes par résistance dans un conducteur électrique pour obtenir un chauffage local à l'aide de l'effet de

Joule. Il s'agit d'une méthode rapide, répétable et pouvant être aisément mise à l'échelle pour produire de plus grandes soudures. Le reste des travaux présentés dans cette thèse porteront sur le soudage par résistance.

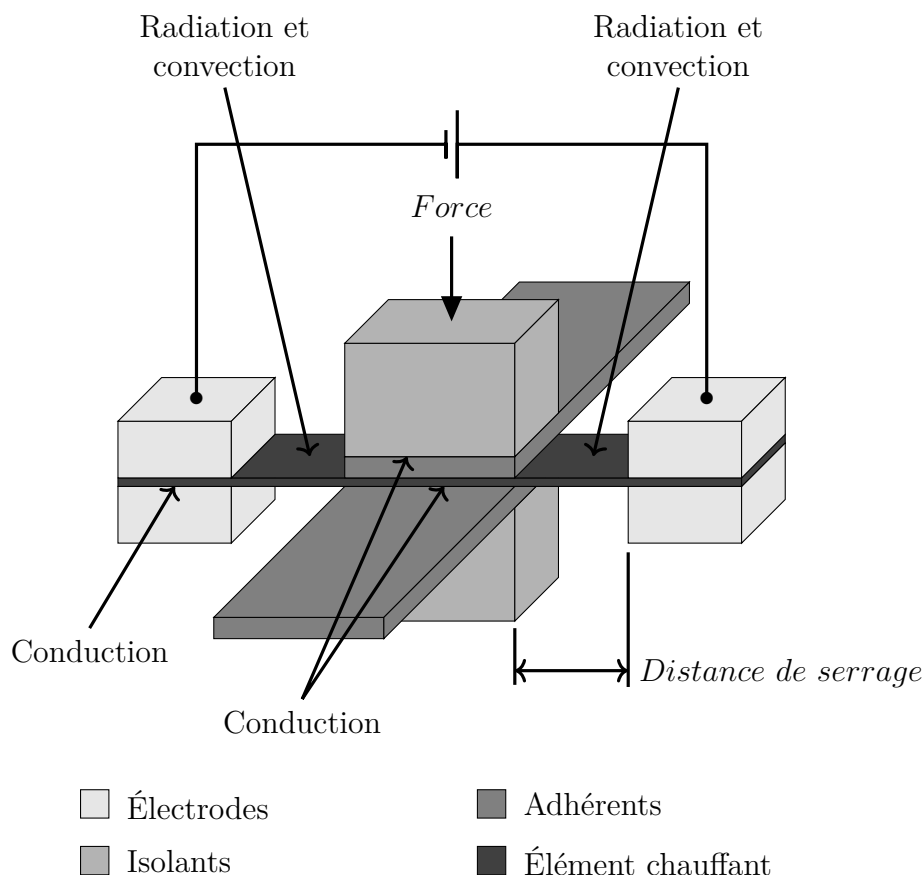


Figure 2.5 Schéma du procédé de soudage par résistance avec identification des modes de conduction de chaleur

Lors du soudage par résistance, un élément chauffant poreux est positionné entre les adhérents (Fig. 2.5). Généralement, des blocs isolants sont positionnés autour de la soudure pour réduire les pertes thermiques. Des électrodes sont fixées aux deux extrémités de l'élément chauffant à une distance variable du bord des adhérents, nommée «distance de serrage». Avant d'appliquer un courant dans le système et tout au long du procédé de soudage, une force est appliquée sur la zone à souder. Après un temps prédéterminé, la source électrique est arrêtée tout en maintenant la pression sur la soudure pendant le refroidissement. Une fois la soudure refroidie en dessous de la température de transition vitreuse des polymères, il est possible de retirer du montage l'assemblage obtenu. Il est à noter que l'élément chauffant reste captif de la soudure à la fin du procédé. La possibilité de produire des soudures continues en soudage par résistance a également été démontrée en laboratoire [75]. Les équations

de contact intime et d'interdiffusion en situation de soudage non isotherme ont été appliquées par Ageorges [49] et Colak [76] afin d'approximer théoriquement des fenêtres d'opération.

Si on fixe la géométrie du montage de soudage et le choix des matériaux, les principaux paramètres ayant une influence sur la qualité du joint sont (1) la puissance électrique, (2) le temps de soudage, (3) les effets de bords et les modes de conduction de chaleur, et (4) la pression appliquée sur la soudure. Globalement, il faut également tenir compte des propriétés des matériaux employés ainsi que de la géométrie des composants du montage.

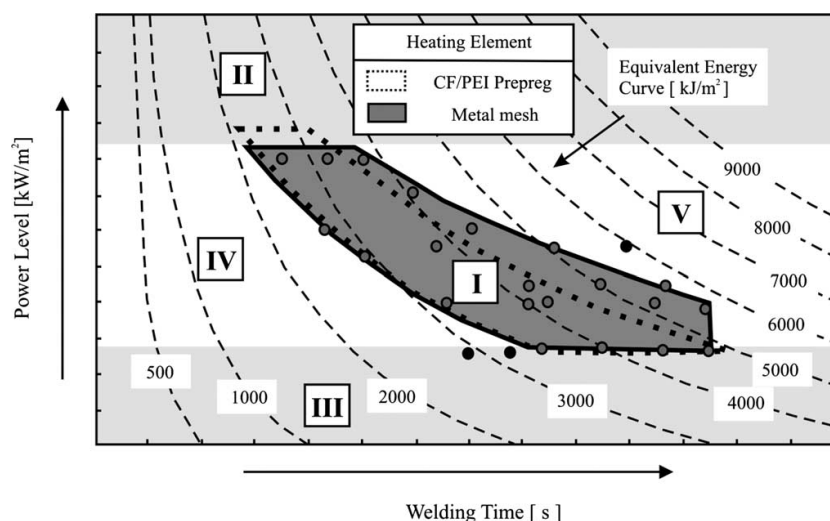


Figure 2.6 Fenêtre de puissance pour le procédé de soudage (tirée de [77], reproduction avec autorisation)

Afin d'optimiser la qualité de la soudure, la puissance électrique et le temps de soudage peuvent facilement être modifiés. La plage de puissance ainsi que l'énergie nécessaire (produit de la puissance et du temps) à la production d'une soudure satisfaisante sont documentées dans la littérature [78]. Lors de l'utilisation de grillages en acier inoxydable comme éléments chauffants, des puissances surfaciques allant de 80 à 150 kW m^{-2} permettent typiquement de produire des soudures satisfaisantes. D'autres auteurs (tels que Dubé) ont également utilisé des puissances allant jusqu'à 282 kW m^{-2} avec des temps plus courts [79]. Certains auteurs (tels que Arias) utilisent également de très fortes puissances pulsées de l'ordre de 600 kW m^{-2} avec un temps de repos de quelques secondes entre chaque pulsation afin d'obtenir une température plus uniforme dans la zone soudée et de réduire la quantité d'énergie requise [80]. Dans presque tous ces cas, les auteurs ont appliqué le courant en maintenant une tension constante ou en produisant une rampe de voltage. La résistance des éléments chauffants en acier inoxydable augmente lors de la chauffe entraînant une réduction de la puissance dissipée

dans le joint à plus haute température. La figure 2.6 présente une fenêtre de puissance de soudage en fonction du temps afin d'obtenir un soudage entre des pièces en composites avec un élément chauffant en acier inoxydable ou en composite de fibre de carbone avec une matrice en PEI. Ce graphique présente également des courbes d'énergie équivalente. On peut obtenir l'énergie produite en multipliant la puissance au temps d'application selon l'équation :

$$E = P \times t \quad (2.11)$$

où E est la quantité d'énergie en Joules, P est la puissance en Watts et t est le temps en secondes. On peut obtenir la puissance d'un élément chauffant de section constante, en fonction de ses propriétés électriques et de ses dimensions, à l'aide des équations suivantes. Dans ces équations, V est la tension en volts, I est l'intensité du courant en ampères, R_e est la résistance en Ω , L est la longueur en mètres du conducteur, A_s est l'aire de la section du conducteur en mètres carrés et ρ_{ele} est la résistivité en $\Omega \cdot \text{mètres}$.

$$P = V \times I \quad (2.12)$$

$$P = R_e \times I^2 \quad (2.13)$$

$$P = \frac{\rho_{ele} \times L}{A_s} I^2 \quad (2.14)$$

$$P = \frac{V^2}{\rho_{ele}} \frac{A_s}{L} \quad (2.15)$$

Il est possible de lier la résistivité (ρ_{ele}) d'un matériau à sa conductivité (σ) en Siemens par mètre à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{ele}} \quad (2.16)$$

Dans le cas des éléments pour le soudage résistif, ces équations sont simplifiées sous la forme suivante où l est la largeur en mètre du grillage et γ est la résistivité spécifique en Ω :

$$R = \gamma \frac{L}{l} \quad (2.17)$$

Pour utiliser l'équation 2.17, il est nécessaire de caractériser au préalable l'élément chauffant

afin de connaître sa résistance spécifique. Cette dernière équation pose également l'hypothèse d'un élément de composition relativement homogène. Les effets des dimensions des mailles ainsi que le diamètre des fils ont été étudiés dans la littérature. Il a été trouvé que le ratio entre le ratio d'aire ouverte et le diamètre du fil est un critère important pour le soudage avec un grillage métallique [81].

Les effets de bords et les modes de conduction de chaleur dépendent principalement de la géométrie du montage et de la nature des matériaux. Cependant, pour un montage de soudage donné, un contrôle limité de ces paramètres est parfois possible en modifiant la distance de serrage des électrodes. Comme indiqué à la figure 2.5, les pertes thermiques de l'élément chauffant changent de mode de transfert en fonction de leur position dans la soudure. Dans les zones où l'élément chauffant est positionné entre les adhérents composites ou lorsqu'il est en contact avec les électrodes, le transfert thermique se produit principalement par conduction. Dans les zones où l'élément chauffant est exposé (entre les bords des adhérents et les électrodes), les pertes thermiques se produisent plutôt par radiation et convection naturelle. Puisque ces derniers modes de transfert de chaleur sont moins efficaces, un certain contrôle de la température au bord du laminé est possible en ajustant la distance de serrage [82]. Il est impossible d'éliminer totalement ces effets de bord, mais il est possible de viser des paramètres de soudage qui en réduisent l'impact.

En ce qui concerne la pression appliquée sur la soudure, plusieurs chercheurs ont présenté l'effet de la pression sur la qualité des soudures obtenues. Pour les soudures de laminés avec une matrice en PEI, Ageorges a observé des signes de déconsolidation des laminés lorsqu'une faible pression, de l'ordre de 0,1 MPa, est employée [83]. Il a aussi noté le déplacement des fibres et un trop grand écoulement causé par la compression du laminé lorsqu'une pression supérieure à 1,6 MPa est employée. Il définit une plage de pression entre 0,2 et 1,6 MPa comme cible. Shi a observé quant à lui l'effet de la pression sur la formation de porosités et sur la déconsolidation pour des laminés de fibres de verre et PEI [84]. Les résultats ont démontré qu'une pression d'au moins 0,8 MPa est nécessaire pour éliminer les porosités à l'interface causées par l'humidité et la déconsolidation du laminé.

Un phénomène à surveiller lors du soudage résistif est la fuite de courant dans le corps des laminés de fibres de carbone. Ce phénomène peut se produire lorsque les bords de l'élément chauffant entrent en contact électrique avec les fibres de carbone du laminé et forment un circuit électrique parallèle à l'élément résistif [78, 85]. Ce nouveau circuit réduit le chauffage de la zone soudée, peut empêcher la soudure au centre du joint et peut dégrader le polymère aux bords [86]. On observe alors des zones chaudes aux bords des laminés et une zone froide au centre (Fig. 2.7). Plusieurs approches existent pour éliminer ce problème. Il est

possible d'ajouter une couche de fibre de verre isolante entre l'élément chauffant et le laminé [78]. Cette solution a le désavantage d'ajouter un élément étranger dans la zone soudée et d'augmenter l'épaisseur des joints. Il est également possible d'isoler le grillage métallique à l'aide d'un revêtement isolant [86, 87]. Ce revêtement empêche tout contact électrique entre les fibres et l'élément chauffant. Finalement, il est possible d'employer une couche d'un polymère possédant une température de mise en forme inférieure à la température de fonte du polymère de base [77].

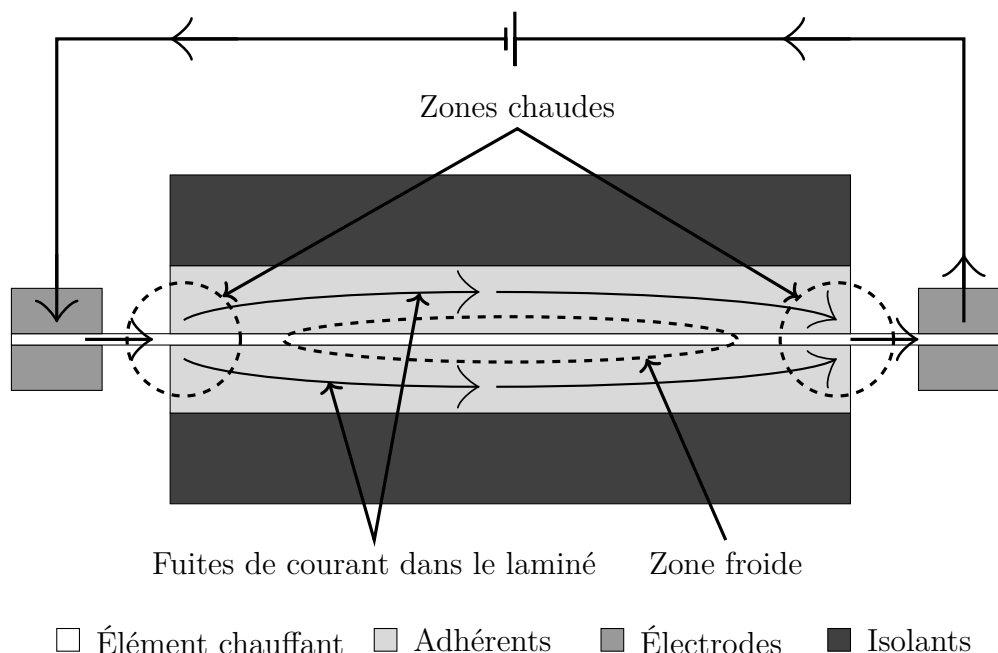


Figure 2.7 Schéma du phénomène de fuite de courant

Le soudage par résistance des composites thermoplastiques est généralement réalisé avec un élément chauffant en acier inoxydable ou encore en fibre de carbone. Initialement, il était naturel pour les chercheurs d'utiliser un élément chauffant en composite à fibres de carbone [71, 72, 83]. Cependant, des problèmes persistants étaient causés par la connexion électrique avec les fibres ainsi que par le manque de répétabilité dans les résultats obtenus et la mise à l'échelle [74]. Le passage à des éléments chauffants en acier inoxydable a permis d'améliorer grandement la répétabilité du procédé ainsi que sa capacité à être mis à l'échelle [78]. Par contre, dans certaines circonstances, le manque d'adhésion entre les éléments chauffants en acier inoxydable et la matrice peut être le point faible d'une soudure par résistance [75, 79, 81, 87, 88]. Également, les éléments chauffants métalliques pourraient causer une augmentation de l'écho radar [56].

2.4.1 Soudage avec matériaux mixtes

Les composites à matrice thermoplastique peuvent également être joints à d'autres matériaux. Plusieurs chercheurs ont développé des méthodes de soudage entre des adhérents thermoplastiques et métalliques. Les méthodes employées varient du soudage au point par friction [89], au soudage par ultrasons [90, 91] jusqu'à des combinaisons de soudage par laser avec un chauffage par induction [92]. Ce dernier exemple se démarque par une approche où l'adhérent métallique est texturé à l'aide d'un laser. Lors du soudage subséquent, le polymère vient remplir les porosités créées en surface pour obtenir un blocage mécanique entre les matériaux. Ce procédé a d'ailleurs fait l'objet d'une démonstration technologique visant à présenter une cellule de production automatisée pour des pièces du domaine de l'automobile [93].

En plus des métaux, il est possible dans certains cas de souder des adhérents en composites à matrice thermodurcissable. En employant une couche de polymère thermoplastique moulée avec le thermodurcissable lors de sa fabrication, Lionetto [94] et Fernandez Villegas [95] ont pu souder des composites thermoplastiques avec des pièces en époxy.

2.5 Nanocomposites conducteurs

Les nanocomposites sont définis par l'Office québécois de la langue française depuis 2005 comme :

Matériau[x] qui comporte[nt] deux ou plusieurs phases distinctes dont une au moins intègre des éléments qui possèdent une dimension pouvant varier entre 1 et 100 nanomètres.

Les nanocomposites sont constitués, au minimum, d'une matrice, souvent polymérique, et de particules de taille nanométrique. L'ajout de nanoparticules aux polymères permet entre autres de modifier leurs propriétés mécaniques [96], électriques [97], optiques [98] et thermiques [99, 100]. Les nanocomposites se retrouvent notamment dans des applications comme la protection contre la foudre et les interférences électromagnétiques, le dégivrage des surfaces, les capteurs et la cryptographie [101–108].

Les modifications des propriétés conférées par les nanoparticules sont dépendantes de leurs propriétés propres ainsi que de leur géométrie. Les propriétés exceptionnelles des nanoparticules proviennent en partie du ratio entre leur surface et leur volume. Elles exposent des surfaces spécifiques beaucoup plus importantes que tout autre matériau macroscopique.

En raison de leur excellente conductivité électrique, les nanoparticules à base de carbone sont utilisées dans ce projet. Les nanoparticules métalliques telles que les nanofibres d'argent ou

de cuivre n'ont pas été retenues au début du projet en raison de leur coût plus élevé et des faibles volumes disponibles commercialement. Pour cette raison, les prochaines sections de la revue de l'état des connaissances se concentrent sur les nanoparticules à base de carbone ainsi que sur leurs nanocomposites associés.

2.5.1 Nanotubes de carbone

Découverts accidentellement en 1991 [109], les nanotubes de carbone se retrouvent maintenant dans presque tous les domaines de la science des matériaux et de nouvelles applications leur sont trouvées régulièrement. Les nanotubes de carbone sont composés d'une structure régulière de feuilles graphitiques de carbone enroulées et jointes pour former un ou des tubes concentriques qui peuvent être refermés aux extrémités par des structures sphériques (Fig. 2.8). Généralement, leur diamètre varie entre 2 et 80 nm en fonction du nombre de couches et ils peuvent présenter des rapports de forme supérieurs à 1000.

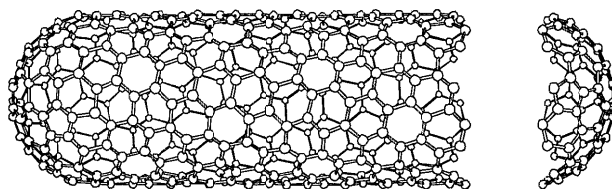


Figure 2.8 Structure d'un nanotube de carbone (adaptée de [110], reproduction avec autorisation)

On différencie les nanotubes à simple paroi des nanotubes à parois multiples où plusieurs tubes se forment de façon concentrique. Le comportement des nanotubes est fonction de l'angle d'hélice de la structure. Pour les nanotubes à simple paroi, on peut obtenir des nanotubes aux propriétés métalliques jusqu'à semi-conductrices avec des variations de cet angle [110]. Des traitements permettent de purifier les nanotubes et surtout de les séparer selon leur comportement [111]. Généralement, pour les nanotubes multiparois, l'angle d'hélice est moins bien contrôlé et varie d'une couche à l'autre. On obtient ainsi des nanotubes aux propriétés intermédiaires.

Les nanotubes de carbone ont des conductivités électriques allant jusqu'à $10 \times 10^6 \text{ S cm}^{-1}$ [112] et thermiques de l'ordre de $6600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [113]. Ces propriétés sont fortement dépendantes de l'orientation et de la présence de défauts dans la structure cristalline des nanotubes. Les modules de Young rapportés pour les nanotubes de carbone multiparois sont aux alentours de 2 TPa avec des résistances à la traction entre 11 et 63 GPa [103]. Les propriétés des

nanotubes de carbone en font d'excellents candidats pour la fabrication de nanocomposites.

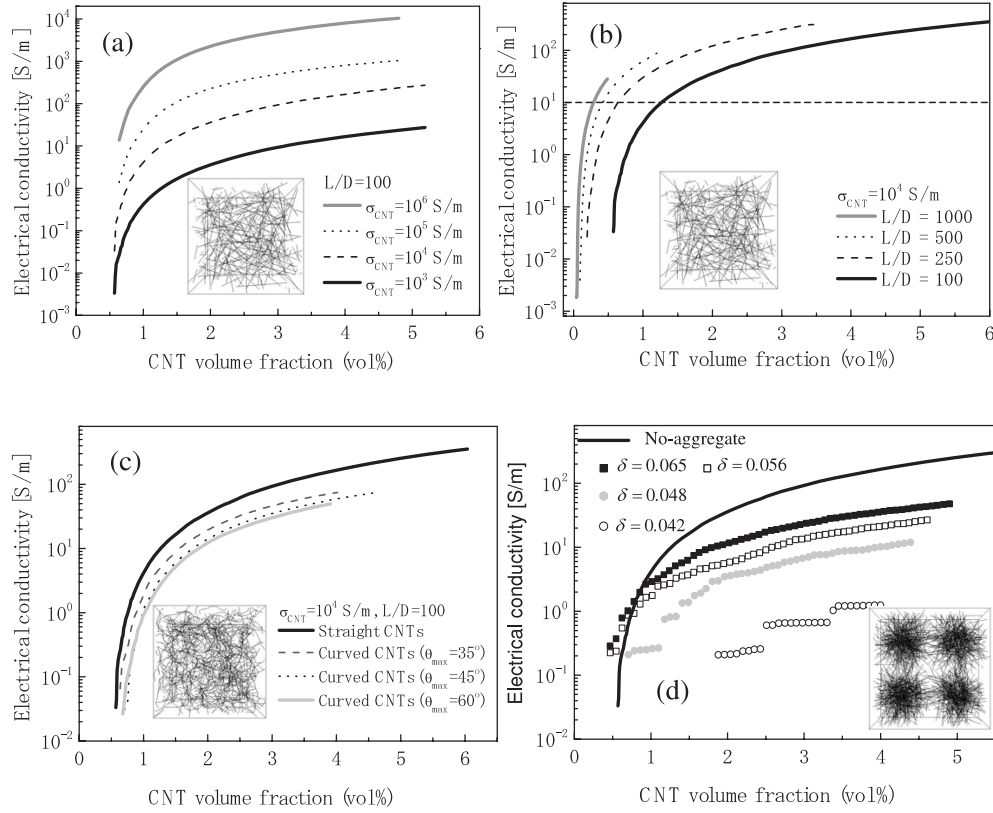


Figure 2.9 Effets simulés a) de la conductivité électrique intrinsèque des nanotubes, b) du facteur de forme des nanotubes, c) du niveau de courbure des nanotubes et d) du niveau d'agglomération sur la conductivité électrique des nanocomposites (tirée de [114], reproduction avec autorisation)

Les nanotubes de carbone sont principalement produits par décharge d'arc, par ablation laser, par déposition chimique en phase vapeur [112] ou à l'aide de torches au plasma [115]. Les nanotubes produits peuvent présenter des défauts de cristallinité tels que la présence de pentagones et d'heptagones ou encore des absences dans la structure régulière d'hexagones. Ces défauts affectent les propriétés, mais peuvent également être utilisés pour introduire des fonctionnalisations de surface.

Il est également nécessaire d'ajouter que la conductivité électrique intrinsèque des nanotubes, leur facteur de forme, leur courbure et leur niveau d'agglomération ont tous un impact sur la conductivité électrique des nanocomposites produits (Fig. 2.9). Un facteur de forme plus élevé permet d'obtenir une conductivité électrique plus élevée et un seuil de percolation plus bas en raison de la résistance électrique de contact non négligeable entre les nanotubes [114].

2.5.2 Nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbone partagent un bon nombre de similarités avec les nanotubes de carbone, mais à un coût beaucoup plus faible. Elles sont produites par déposition chimique en phase vapeur tout comme les nanotubes de carbone. Elles peuvent ensuite être graphitisées pour améliorer leur pureté et augmenter leur conductivité électrique [100]. La principale différence entre les nanotubes et les nanofibres se situe sur le plan de leur morphologie et de leur taille. Au lieu d'une structure tubulaire, les nanofibres ont généralement une structure semblable à des bols empilés pour former une série de couches. Ces couches superposées peuvent être distinctes ou liées ensemble en spirale [100]. Cette structure est différente des tubes circulaires qui composent les nanotubes. Également les diamètres des nanofibres sont légèrement plus grands que pour les nanotubes et se trouvent entre 70 et 200 nm. Les propriétés des nanofibres sont similaires à celles des nanotubes de carbone, mais avec un niveau de conductivité électrique réduit.

2.5.3 Graphène

Les nanoparticules de graphène possèdent la même structure hexagonale d'atomes de carbone que les parois des nanotubes de carbone. Cependant, au lieu de former un tube, les atomes forment des couches planes de l'épaisseur d'un seul atome de carbone. Ces plans atomiques se superposent pour former des plaquettes pouvant ensuite être séparées par exfoliation. Le graphène peut également être intégré à un polymère pour en augmenter la conductivité électrique [116–118].

2.5.4 Combinaison de charges

Certains auteurs ont tenté de démontrer la présence d'une synergie lorsque des charges de différents facteurs de forme ou de différentes tailles sont employées [118–122]. Selon les travaux de Kumar, avec une proportion constante de 0,5% de charges conductrices, la combinaison de nanoplaquettes de graphène et de nanotubes de carbone a obtenu une conductivité électrique supérieure à un nanocomposite composé uniquement de nanoplaquettes de graphène et légèrement supérieure à un nanocomposite avec uniquement des nanotubes de carbone [119]. Kumar attribue ces résultats au fait que les nanoplaquettes de graphène agiraient comme une protection des nanotubes durant la mise en forme par ultrasonification en leur permettant de conserver leur facteur de forme et ainsi leur contribution à l'augmentation de la conductivité du nanocomposite. Dans ses travaux sur des nanocomposites à matrice d'époxy avec de grandes concentrations de charges, Huang dénote quant à lui l'absence de synergie lorsque

le taux de renfort est supérieur à 30% [120]. Cependant, d'autres chercheurs présentent des résultats beaucoup plus mitigés [118, 121]. Ces derniers dénotent une augmentation de la conductivité lorsqu'une partie des charges de graphène ou de noir de carbone sont remplacées par des nanotubes de carbone. Cet effet peut être expliqué simplement par le facteur de forme des nanotubes de carbone qui est beaucoup plus avantageux pour obtenir un réseau percolé [122]. Ainsi, la combinaison de charges conductrices peut parfois être bénéfique, mais il n'existe pas de consensus scientifique quant à la méthode pour généraliser ces résultats.

2.5.5 Méthodes de production des nanocomposites

Pour tirer profit à l'échelle macroscopique des propriétés des nanomatériaux, il est nécessaire de les mélanger dans une matrice. Plusieurs méthodes permettent d'obtenir des mélanges avec les polymères thermoplastiques (Tab. 2.2).

Une première méthode est la dispersion des nanotubes dans un solvant [123]. Lors de cette procédure, les nanotubes sont mis en suspension métastable dans un solvant. Par la suite, des surfactants sont souvent utilisés pour stabiliser les dispersions de nanoparticules [124]. Cette méthode est appropriée pour les polymères solubles, les polymères à très faible viscosité et pour les monomères [125]. Pour obtenir une distribution homogène, il est nécessaire d'employer un générateur d'ultrasons afin de séparer les agglomérats de nanoparticules. On peut évaluer la contrainte en cisaillement (σ_s) à laquelle sont soumis les agglomérats à l'aide de l'équation suivante tenant compte de la viscosité (η) et de la vitesse de déformation ($\dot{\gamma}$) :

$$\sigma_s = \eta \dot{\gamma} \quad (2.18)$$

Le brassage dans un bassin à ultrasons ou à l'aide d'une sonde à ultrasons est une des seules méthodes procurant les contraintes nécessaires pour réduire les agglomérats de nanotubes à simple paroi dans des solvants à faible viscosité (contrainte de 100 MPa), mais elle peut également induire des dommages et raccourcir les tubes [124]. Cette méthode ne doit donc pas être employée sans considération des propriétés nécessaires pour l'application finale, puisque la réduction de la longueur des tubes et les traitements de surface peuvent affecter les propriétés finales [126–128]. Il est à noter que les contraintes nécessaires pour séparer des nanotubes multiparois sont beaucoup plus faibles et que d'autres méthodes peuvent les séparer sans induire autant de dommage à leur structure [124, 125]. Un nanotube simple paroi nécessite une contrainte approximative de 100 MPa tandis qu'un nanotube multiparois requiert approximativement 16 kPa [124]. Le mélange produit par la mise en suspension peut être employé directement si le solvant est par exemple le monomère d'un polymère thermodurcissable ou,

si le solvant utilisé peut dissoudre le polymère désiré, il est possible d'obtenir un composite homogène en évaporant le solvant pour conserver les nanoparticules ainsi que le polymère.

Une seconde méthode de production est le mélange à l'état fondu [125]. Cette méthode est particulièrement applicable aux polymères thermoplastiques. La viscosité résiduelle du polymère induit des efforts de cisaillement avec des contraintes suffisantes pour réduire les agglomérats de nanotubes multiparois (contraintes en cisaillement de 20 kPa) [124]. Ce brassage peut s'effectuer avec un mélangeur mécanique ou à l'aide d'une extrudeuse. Ces deux dernières techniques de brassage ont l'avantage de ne pas causer de dommages aux nanotubes [125]. De plus, la production de nanocomposites par extrusion offre l'avantage de pouvoir atteindre des taux de renfort très élevés [125].

Une autre technique pouvant s'appliquer aux polymères thermoplastiques est le broyage par boulets. Ce processus utilise les chocs et le brassage des billes métalliques dans un contenant fermé en rotation, et ce, dans le but de réduire en poudre les polymères ainsi que les agglomérats de nanotubes. Cette technique endommage les nanotubes, mais il est possible d'y introduire des composés chimiques pour fonctionnaliser les nanotubes afin de modifier leurs propriétés : par exemple, l'ajout de bicarbonate d'ammonium permet l'obtention de groupes fonctionnels amides et amines améliorant la conductivité électrique des nanotubes [125, 129].

Les solutions mentionnées précédemment visent à produire des nanocomposites à dispersion homogène dans l'ensemble de la structure. Il est également possible de produire des nanocomposites nanostructurés avec une ségrégation des nanocharges qui permet la création d'un réseau continu à une plus petite quantité de nanoparticules [130–135]. Cette technique permet d'offrir des composites avec une conductivité électrique beaucoup plus élevée. Lors de la fusion de ces polymères, il est cependant possible qu'une diffusion des nanocharges se produise et affecte drastiquement les propriétés électriques après le changement dans la nanostructure [68]. Ce comportement pourrait d'ailleurs être utilisé comme méthode pour contrôler la puissance dégagée lors du soudage.

Un des défis lors de la production des nanocomposites est de stabiliser la séparation des nanoparticules qui ont tendance à s'agglomérer. Cette stabilité peut être atteinte en augmentant l'affinité des nanoparticules avec la matrice d'accueil ou par répulsion entre elles. Ces effets peuvent être obtenus par une fonctionnalisation de la surface des nanotubes [136]. La fonctionnalisation peut affecter les propriétés macroscopiques des nanocomposites [128].

Tableau 2.2 Résumé des méthodes de mélange (adapté de [125])

Techniques	Facteurs		
	Endommagement des nanotubes	Types de matrice compatibles	Principaux paramètres
Ultrasonification	Oui	Polymère soluble, polymère ou oligomère à faible viscosité, monomère	Puissance et mode d'ultrasonification, durée
Broyage par boulets	Oui	Granules et poudre (polymère ou monomère)	Durée du broyage, vitesse de rotation, taille des boulets, ratio entre les boulets et les nanotubes
Extrusion	Non	Thermoplastiques	Température, géométrie et vitesse de rotation de la vis
Mélange par agitation	Non	Thermoplastiques, polymère soluble, polymère ou oligomère à faible viscosité, monomère	Taille et géométrie de l'agitateur, vitesse de rotation, temps de mélange

2.5.6 Conductivité électrique des nanocomposites

L'ajout de nanoparticules conductrices permet de transformer des polymères non conducteurs en nanocomposites conduisant l'électricité. Les principaux paramètres qui affectent la conductivité électrique des nanocomposites sont : la quantité de nanoparticules dispersées, leur nature, la qualité de la dispersion, la nature du polymère et les modifications de surface apportées aux nanoparticules.

Les variations de la conductivité électrique observées ne peuvent pas être expliquées par la simple loi des mélanges. À partir d'une certaine concentration, les nanotubes de carbone forment un réseau continu dans la matrice. Cette concentration est nommée seuil de percolation. En dessous du seuil de percolation, la conductivité du nanocomposite reste à peu près stable et ce dernier demeure isolant [137]. Lorsque le réseau est initialement formé, la conductivité électrique du nanocomposite change totalement et une augmentation très rapide de la conductivité électrique, de l'ordre de plusieurs décades, peut être observée. Par la suite, la conductivité du nanocomposite continue d'augmenter avec l'ajout de nanoparticules, mais avec une pente beaucoup plus faible. L'évolution de la conductivité électrique d'un nanocomposite suit trois régimes distincts qui sont fonction de la concentration en nanocharges conductrices. La figure 2.10 présente une courbe de conductivité électrique en fonction de la concentration en nanotubes de carbone multiparois dans une matrice de PEEK. Le facteur de forme [114], le niveau de dispersion, l'orientation des particules dans la matrice [138] et les traitements de surface sont des facteurs qui ont un impact direct sur le seuil de percolation.

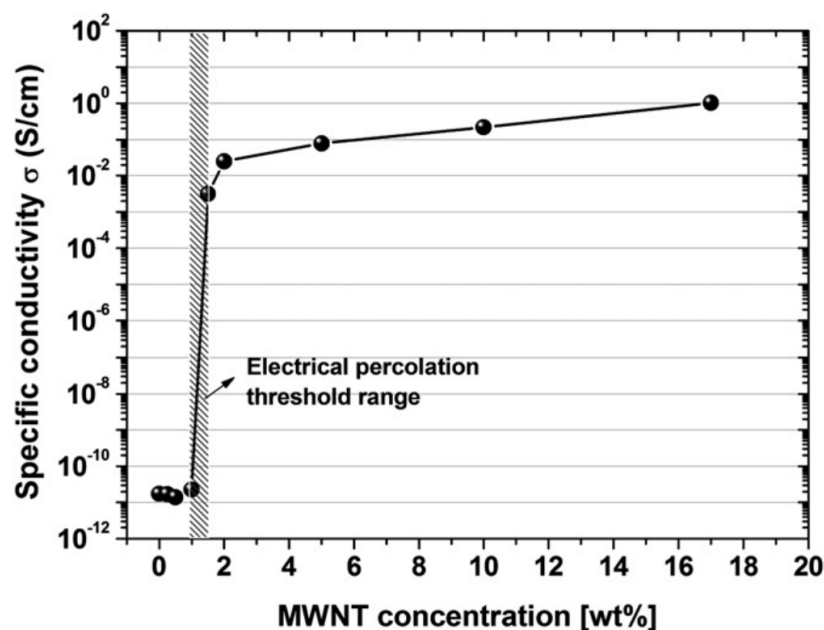


Figure 2.10 Conductivité électrique d'un nanocomposite de PEEK et de nanotubes de carbone (tirée de [137], reproduction avec autorisation)

La plupart des auteurs se concentrent sur la caractérisation du seuil de percolation. Peu de mesures de conductivité sont donc disponibles pour des concentrations élevées de nanotubes. Les plus grands gains en conductivité électrique peuvent être observés à des concentrations s'approchant du seuil de percolation. La réduction de la concentration en nanotubes permet d'ailleurs de réduire les coûts du matériau. Les auteurs rapportent des seuils de percolation variant entre 0,0021% à 15% [139]. Une portion des résultats publiés sont résumés à la figure 2.11.

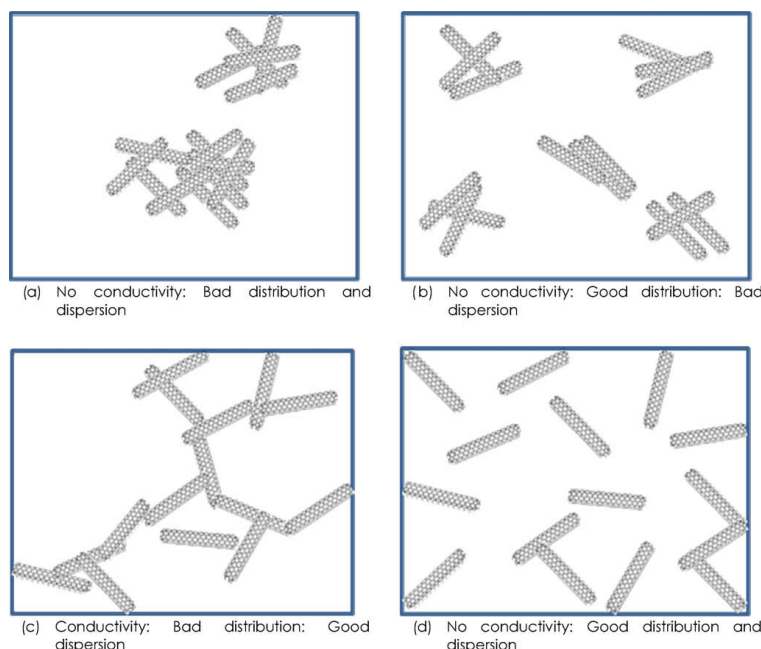


Figure 2.12 Comparaison entre les effets de la distribution et de la dispersion (tirée de [100], reproduction avec autorisation)

Également, une fois le seuil de percolation franchi, les conductivités obtenues augmentent moins rapidement que pourrait le suggérer la loi des mélanges. Certains travaux [141, 142] en sont venus à la conclusion que la conductivité électrique obtenue lors du mélange d'une matrice chargée en micro ou nanomatériaux est limitée par la résistance de contact élevée entre les particules. La dépendance envers la résistance de contact a également été rapportée par Li [140].

La fonctionnalisation des nanotubes est généralement employée pour faciliter leur dispersion, mais elle peut également affecter les propriétés électriques du nanocomposite. Certaines modifications vont entraîner une chute de la conductivité électrique tandis que d'autres vont permettre de réduire la résistance de contact.

Cette variation des effets selon les divers types de fonctionnalisation par rapport à la conductivité électrique est documentée dans la littérature scientifique. Par exemple, il a été démontré que la fonctionnalisation avec des groupes carboxyliques (COOH) produit une réduction très importante de la conductivité [143]. Dans cette dernière étude, même en quadruplant la quantité de nanotubes de carbone, les nanotubes fonctionnalisés présentaient une conductivité électrique encore inférieure aux nanotubes non traités. La fonctionnalisation avec des groupements amines (NH_2) produit également une réduction de la conductivité électrique [128]. Il est postulé que cette réduction est en partie due à la dégradation de la structure des

nanotubes nécessaire au dépôt des groupes fonctionnels, dégradation qui réduit la conductivité des nanotubes sans réduire la résistance de contact [144]. Même dans le cas de particules métalliques, l'ajout d'une fonctionnalisation à base du composé organique 1-octanethiol cause une baisse de la conductivité électrique [145]. Au contraire, le dépôt de particules d'argent a pour effet de permettre une réduction de la résistance de contact et ainsi d'augmenter la conductivité électrique [125, 146].

Les méthodes de fonctionnalisation par enroulement de polymères produisent généralement une réduction de la conductivité électrique [124, 127]. Vankayala a cependant obtenu une hausse de la conductivité en utilisant du polyaniline (PANI), un polymère conducteur, comme agent de revêtement des nanotubes [147]. En utilisant un polymère conducteur compatible avec les nanotubes de carbone et avec une matrice de polycaprolactame, l'auteur a pu réduire la résistance de contact tout en améliorant la dispersion des charges.

Les considérations quant à l'emploi d'un nanocomposite dans le cadre d'un procédé entraînant la fonte de la matrice polymère ne sont pas explorées dans la littérature. L'évolution et le maintien de la conductivité lors de la fonte sont des éléments encore inconnus. Dans le cas d'un réseau percolé par ségrégation de phases, la diffusion des particules conductrices lors de la fusion pourrait modifier grandement la conductivité électrique du nanocomposite.

2.5.7 Élément chauffant en assemblage de nanoparticules

Une autre façon d'employer les nanoparticules conductrices pour obtenir un élément chauffant est l'emploi d'un *buckypaper* ou d'un film de nanotubes alignés.

Le *buckypaper* peut être composé de plusieurs sortes de nanoparticules dont, entre autres, des nanotubes de carbone ou des nanofibres d'argent. Tout comme pour les nanocomposites, un *buckypaper* peut agir comme élément chauffant. D'ailleurs, plusieurs chercheurs ont déjà utilisé ce type de solution pour produire des éléments chauffants pouvant servir à dégivrer des surfaces [105, 148, 149]. Ces chercheurs ont utilisé autant des *buckypaper* de nanotubes de carbone que des feuilles de nanofibres d'argent combinées à un polymère conducteur.

Pour les films de nanotubes alignés, un film peut être obtenu en enroulant des nanotubes sur un mandrin ou un cadre depuis un substrat sur lequel une forêt de nanotubes a été produite par déposition chimique en phase vapeur. Yao a démontré la possibilité d'utiliser un tel film comme système de dégivrage léger pouvant être intégré dans une aile d'avion [150]. L'équipe de Russello vient quant à elle de publier un article dans lequel un film de nanotubes alignés est utilisé pour souder par résistance des échantillons de PEEK [151]. Dans ces travaux, un film de nanotubes positionné entre deux films de PEEK était placé entre les deux extrémités

de barreaux de PEEK. Une résistance en traction égale à 96% de celle d'un barreau sans soudure a été obtenue.

2.6 Élastomères thermoplastiques

Un second concept clé pour la réalisation d'une jonction flexible est en lien avec la nature des élastomères thermoplastiques. Les élastomères en général sont une famille de polymères dont la plage de température d'utilisation se situe au-dessus de la température de transition vitreuse. Au-delà de celle-ci, les polymères entrent en phase caoutchoutique et les chaînes peuvent commencer à se déplacer et à glisser les unes par rapport aux autres.

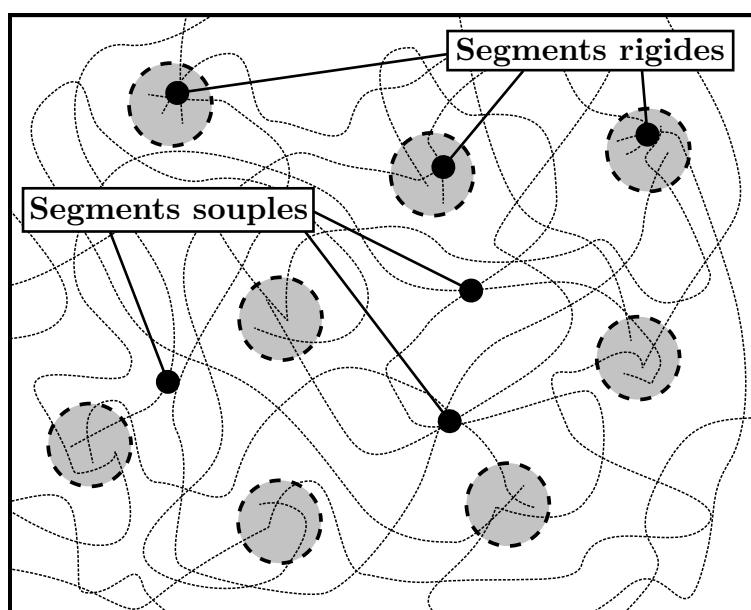


Figure 2.13 Exemple de structure pour un élastomère thermoplastique triblocs

Les élastomères commerciaux sont souvent obtenus par une réticulation partielle entre les chaînes de polymères, appelée vulcanisation dans le cas de la transformation du caoutchouc naturel, ayant pour but de bloquer une partie de la mobilité des chaînes sans pour autant leur retirer leur flexibilité. Les élastomères thermoplastiques obtiennent quant à eux ce comportement à l'aide de leur structure et de leur composition. Par l'emploi de segments de natures différentes, on obtient dans les élastomères thermoplastiques triblocs une structure où les terminaisons composées de segments rigides viennent se lier pour former des blocs à l'intérieur de la structure du matériau [152]. En raison de la faible miscibilité entre les deux polymères causée par une incompatibilité thermodynamique, on observe une ségrégation entre les différentes phases (Fig. 2.13) [31]. Les blocs rigides, composés de polymères qui sont utilisés sous

leur température de transition vitreuse, procurent le même effet que la réticulation entre les chaînes composées, dans leur portion centrale, d'un second polymère utilisé au-dessus de sa température de transition vitreuse [153]. Les blocs rigides sont également capables de fondre une fois chauffés. On peut ainsi remettre en forme l'élastomère.

Les élastomères thermoplastiques ont généralement des structures copolymères en triblocs (Fig 2.14(b)) ou multiblocs (Fig. 2.14(c)). Les élastomères copolymères triblocs ont des segments rigides aux deux extrémités. Ces dernières sont connectées au travers d'un réseau biphasique dans la structure de l'élastomère (Fig. 2.13). Contrairement aux élastomères triblocs, figés aux deux extrémités, les élastomères multiblocs utilisent l'enchevêtrement et l'interaction entre les chaînes souples et rigides pour maintenir leur intégrité. La présence de segments de polymères semi-cristallins au travers d'une chaîne amorphe permet aux segments cristallins de se lier pour bloquer l'écoulement de la structure (Fig. 2.15). Alternativement, dans certains cas, les segments cristallins peuvent également être des segments de polymères amorphes [153].

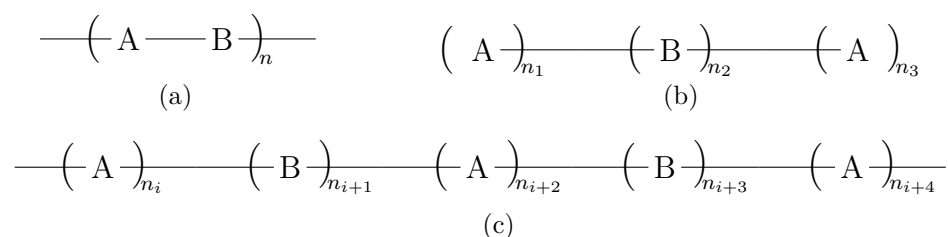


Figure 2.14 Structures moléculaires de polymères : a) structure alternée, b) structure triblocs et c) Structure multiblocs

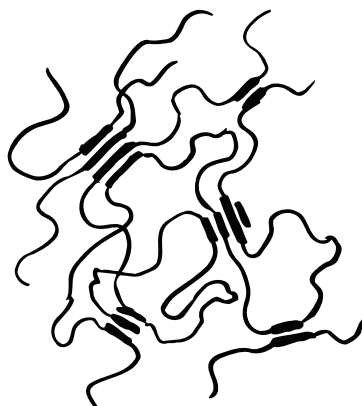


Figure 2.15 Exemple de structure pour un élastomère thermoplastique avec segments cristallins (image libre de droits)

En ce qui concerne la soudure des élastomères, très peu de références existent, encore moins en ce qui concerne le soudage entre des matériaux mixtes. Un article de Hollande documente le soudage par ultrasons de tissus imprégnés de polyuréthane thermoplastique, où les soudures présentent les fibres et l'élastomère comme étant deux phases distinctes l'une de l'autre sans diffusion entre celles-ci [154]. À ce jour, aucun article ne traite du soudage où se produit une diffusion de chaînes d'élastomère thermoplastique dans un autre polymère thermoplastique.

La solution actuellement employée par ArianeGroup pour les composites à matrice thermodurcissable ne requiert pas l'emploi d'un élastomère thermoplastique. Dans ce cas, puisqu'il n'est pas nécessaire de les souder ou de les fondre de nouveau, un élastomère conventionnel avec des chaînes réticulées peut rencontrer les requis techniques. Ainsi, un copolymère butadiène-acrylonitrile est présentement collé avec des colles époxydes. Les requis techniques du projet sont calqués sur les performances mécaniques de cette solution. Cependant, cette méthode présente plusieurs faiblesses. Tout d'abord, elle impose un temps de fabrication très long en raison du temps de réticulation de l'époxy. Ensuite, elle est très sensible à la présence de contaminants et nécessite une préparation de surface méticuleuse. Finalement, la solution employée n'est pas robuste, puisqu'elle ne produit pas des résultats totalement répétables en raison de sa sensibilité aux contaminants.

2.7 Enjeux scientifiques

La revue de la littérature a permis d'identifier une série d'enjeux scientifiques directement liés à cette thèse. Tout d'abord, en considérant le contexte du projet qui vise la réalisation d'une jonction entre un composite thermoplastique et un élastomère, il sera nécessaire de considérer la problématique de la compatibilité des polymères et de la diffusion des chaînes entre plusieurs matériaux dissimilaires.

Également, en considérant le nanocomposite qui sera employé pour le procédé de soudage par résistance, on peut cerner deux enjeux. En premier lieu, il y a une grande incertitude quant au comportement électrique d'un nanocomposite conducteur caractérisé à l'état solide une fois rendu à l'état fondu. On peut se questionner à savoir si les contacts entre les nanotubes seront maintenus durant la fonte ou si ces liaisons seront affectées et que la conductivité électrique sera perdue. En second lieu, lors de l'élaboration d'un nanocomposite conducteur, il peut devenir important de bien contrôler les processus de distribution et de dispersion des charges conductrices dans la matrice polymérique.

CHAPITRE 3 OBJECTIFS DE LA RECHERCHE

3.1 Analyse des lacunes dans les connaissances actuelles

Le procédé de soudure par résistance des composites thermoplastiques avec un élément chauffant en acier inoxydable est un procédé simple qui offre de bonnes propriétés mécaniques et qui peut facilement être mis à l'échelle. Sa faiblesse réside dans le manque d'interactions entre le polymère et l'élément chauffant. Celle-ci peut être contournée de deux façons : a) en effectuant des traitements de surface permettant d'augmenter l'adhésion entre la matrice et l'acier inoxydable ou b) en changeant la nature de l'élément chauffant. En ce qui concerne la première solution, des travaux de recherche sont en cours à l'École de technologie supérieure afin d'explorer cette option. Pour la seconde solution, un élément chauffant constitué d'un nanocomposite conducteur sera employé. Le polymère de la matrice de ce nanocomposite devra pouvoir diffuser au travers du polymère des adhérents et l'ajout de particules conductrices le rendra conducteur. Ainsi, le nanocomposite développé servira à la fois d'élément chauffant et offrira une zone riche en polymère pour produire une soudure. Bien entendu, la conductivité électrique du nanocomposite ne pourra certainement pas atteindre celle de l'élément chauffant en acier inoxydable. Sa plus faible conductivité fera en sorte que le nanocomposite aura une résistance électrique beaucoup plus élevée. Il sera alors possible de tirer parti de cette résistance pour utiliser le nanocomposite comme élément chauffant. Cette solution est inexplorée dans les articles précédemment publiés.

La possibilité de souder un élastomère thermoplastique avec un autre polymère rigide reste également inexplorée dans les écrits recensés. Dans le meilleur des cas, un mélange biphasique avec un élastomère et un autre polymère est utilisé dans une jonction, mais sans obtenir de diffusion entre les phases [154]. Aucun cas documenté de soudage mixte entre un élastomère et un autre polymère n'a été trouvé.

Ainsi, nous pouvons définir deux besoins de recherche : d'abord en ce qui concerne la production d'un élément chauffant nanocomposite permettant la soudure par résistance de composites thermoplastiques, ensuite en ce qui a trait à l'obtention d'une soudure mixte avec un élastomère.

3.2 Objectifs

En considérant l'ensemble des connaissances publiées et des besoins du partenaire industriel, voici la liste des objectifs sur lesquels se concentreront ces travaux.

1. Concevoir un élément chauffant nanocomposite conducteur en tenant compte des propriétés électriques et thermiques nécessaires au procédé de soudage par résistance.
2. Développer un procédé de soudage par résistance avec un élément chauffant nanocomposite entre deux adhérents en composite à matrice thermoplastique.
3. Établir une fenêtre d'opération pour le soudage par résistance avec un élément chauffant nanocomposite entre deux adhérents en composite à matrice thermoplastique.
4. Développer un procédé de soudage par résistance avec un élément chauffant nanocomposite entre un adhérent en composite à matrice thermoplastique et un adhérent en élastomère thermoplastique.

3.3 Cibles de performance

Afin d'évaluer l'atteinte des objectifs et pour aider à la sélection des matériaux, ArianeGroup a fourni des cibles de performance calquées sur les caractéristiques de la solution actuelle pour les composites à matrice thermodurcissable. Voici deux des principaux requis techniques concernant la jonction soudée.

1. Résistance en cisaillement supérieure à 14 MPa.
2. Rupture cohésive de l'élastomère.

3.4 Éléments méthodologiques

Avant de procéder au développement d'un élément chauffant nanocomposite, des essais préliminaires ont permis d'établir certains paramètres expérimentaux.

3.4.1 Choix du polymère pour la matrice de l'élément chauffant nanocomposite

Pour la matrice du nanocomposite, des essais initiaux ont démontré la possibilité d'employer du PEEK. Cependant, tôt dans la conception du projet, il a été remarqué que la résistance thermique de l'élastomère serait le facteur limitant du procédé de soudage multimatériaux. Afin de limiter la température du procédé de soudage, il a été décidé d'employer une matrice de PEI en raison de sa miscibilité avec le PEEK [155, 156]. De plus, en raison de l'impact de la masse moléculaire sur le temps de reptation des chaînes, il a été décidé d'employer un PEI à faible masse moléculaire pour maximiser les chances d'obtenir des jonctions soudées. Cette décision aura cependant un impact sur les résistances mécaniques obtenues lors des essais de caractérisation.

3.4.2 Conception de l'élément chauffant nanocomposite

Après avoir déterminé le polymère composant la matrice du nanocomposite, une cible de conductivité électrique a été établie. Cette cible a été définie de façon à limiter le voltage appliqué durant le procédé de soudage tout en considérant la puissance thermique devant être dégagée durant le procédé. L'équation 3.1 permet d'évaluer la conductivité électrique nécessaire (σ) pour dégager une puissance (P) définie en fonction de la géométrie du conducteur (l et A_s) et de la tension électrique (V).

$$\sigma = \frac{P \times \frac{l}{A_s}}{V^2} \quad (3.1)$$

En tenant compte des dimensions prévues de l'élément chauffant et pour une puissance surfacique de 350 kW m^{-2} , une application directe de cette formule permet de calculer qu'une conductivité électrique entre 45 et $1,8 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ est nécessaire afin de maintenir un voltage dans une plage entre 5 et 100 V. En raison des faibles conductivités électriques pouvant être obtenues pour des nanocomposites conducteurs, il a seulement été possible de développer des nanocomposites conducteurs avec une conductivité électrique s'approchant de la limite inférieure. Il a été décidé de viser une cible de conductivité électrique de 100 S m^{-1} pour l'élément chauffant nanocomposite. Cette cible se situe près des limites supérieures des mesures de conductivité électrique rapportées dans la littérature et est généralement peu explorée. Ce choix a un impact sur le voltage nécessaire lors du soudage. Une attention particulière a donc été portée afin de limiter les fuites de courant dans les adhérents.

3.4.3 Choix des charges conductrices

Sur le plan de la morphologie, le PEI du nanocomposite sert à tenir en place un réseau de charges conductrices qui à leur tour permettent d'atteindre la cible de conductivité nécessaire au procédé de soudage. Cette conception d'un élément chauffant n'est pas très éloignée de la conception conventionnelle qui emploie un grillage en acier inoxydable entre deux films de polymères. Dans ces deux cas, la matrice est présente pour fournir une zone riche en résine pour favoriser le soudage.

Afin d'atteindre la cible de conductivité électrique établie, plusieurs compositions de nanocomposites ont été évaluées. Tout d'abord, une évaluation des coûts a permis de déterminer que des nanocomposites conducteurs de PEI avec des nanofils d'argent auraient un coût de revient de l'ordre de 30 à 70\$ par gramme contre un coût d'environ 0,40\$ par gramme pour les nanocomposites avec des nanotubes de carbone à haute pureté. En raison de l'échelle

visée pour le procédé de soudage, les nanofibres d'argent ont été mises de côté vu leur coût trop élevé. Pour les nanofibres de cuivre, leur coût évalué entre 0,90 et 1,30\$ par gramme les rendait également plus coûteux que les charges à base de carbone.

Les charges conductrices évaluées lors des essais initiaux étaient des nanotubes de carbone multiparois avec une pureté de 99% et de 95% (produits par Raymor Industries), des nanofibres de carbone (grade PR-19-XT-LHT produites par Pyrograf Products inc.) ainsi que des nanoplaquettes de graphène (xGnP grade C-300 produites par XGSciences). Ces charges ont été mélangées à du PEI avec des fractions massiques allant jusqu'à 15%. La conductivité électrique des mélanges obtenus par extrusion a été évaluée à l'aide d'un système de mesure à 4 pointes. La figure 3.1 présente les résultats des mesures de conductivité électrique.

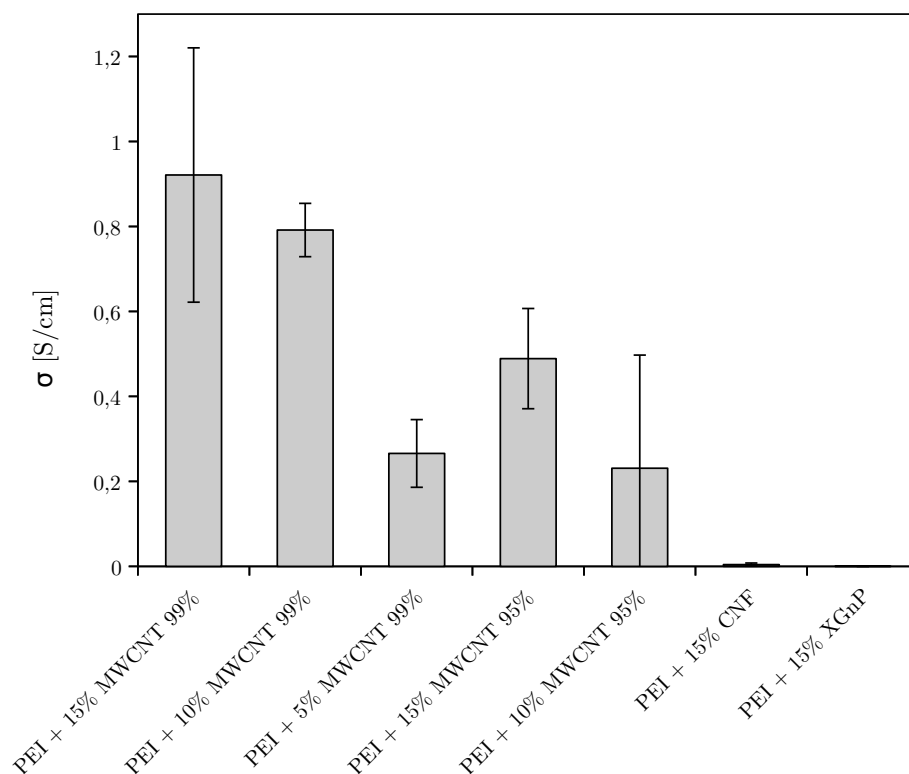


Figure 3.1 Conductivité de mélanges de PEI et de particules conductrices

La composition retenue pour le projet est un nanocomposite de PEI avec 10% massique de nanotubes de carbone avec une pureté de 99%. La fraction de nanotubes employée dépasse de beaucoup la fraction nécessaire pour atteindre le seuil de percolation. Le nanocomposite obtenu se trouve dans la portion presque linéaire de la courbe de conductivité électrique où l'ajout d'une grande quantité de charges est nécessaire pour obtenir une augmentation modeste de la conductivité électrique (Fig. 2.10). Les variations de la conductivité électrique

causées par le contrôle de la composition du nanocomposite sont moins prononcées dans cette portion de la courbe, puisque cette région ressemble à un plateau avec une faible pente contrairement à la variation brusque à proximité du seuil de percolation. L'emploi d'un nanocomposite avec une telle composition a pour but de préserver la conductivité électrique à l'état fondu en maximisant les possibilités de maintenir le réseau électrique percolé.

L'option d'employer un nanocomposite de PEI avec 15% massique de nanotubes de carbone avec une pureté de 99% a été considérée, mais rejetée en raison de la grande variabilité entre les mesures de conductivité. La variabilité observée peut s'expliquer par un plus grand niveau d'agglomération des nanotubes. Le mélange par extrusion, avec les paramètres employés, ne permettait pas de désagglomérer les nanotubes aussi efficacement qu'avec un mélange à 10% massique. Également, les nanocomposites obtenus avec 15% massique de nanotubes de carbone étaient beaucoup plus cassants en raison d'une grande réduction de leur ductilité. Un dernier élément ayant mené au rejet du mélange à 15% massique est le modeste gain en conductivité électrique obtenu malgré une augmentation de 50% de la quantité de nanotubes et du coût associé.

3.4.4 Méthode d'évaluation de la dispersion des charges

Comme discuté au chapitre 2, pour tirer profit des propriétés de conductivité électrique des nanoparticules, il est important de bien disperser les nanocharges tout en maintenant un certain niveau de contact. L'évaluation de l'état de dispersion peut être réalisée entre autres au microscope électronique à balayage ou avec un microscope à force atomique. Les images obtenues peuvent ensuite être analysées pour évaluer la dispersion. Des techniques existent même pour quantifier objectivement l'état de dispersion de particules [157, 158]. Le facteur de forme ou la morphologie des charges évaluées doivent également être considérés dans cette analyse [159, 160].

L'imagerie au microscope électronique à balayage a déjà été appliquée à l'analyse de dispersion de petites quantités de nanoparticules dans des polymères [99, 126, 136, 139, 161, 162]. Par contre, de façon pratique, pour des niveaux de charges très élevés, l'analyse de la dispersion de nanocharges devient rapidement impossible en raison de la difficulté à identifier correctement les nanoparticules individuelles. Dans le cadre de cette thèse, la production par extrusion à l'état fondu a été sélectionnée afin de tenter de minimiser les problèmes d'agglomération et de variation de la composition locale. Cependant, malgré le choix de ce moyen de production, il est probable que des agglomérats subsistent dans le nanocomposite en raison du taux élevé de nanotubes de carbone employé pour obtenir le niveau de conductivité désiré.

3.5 Contenu des chapitres 4 à 6

Le contenu des prochains chapitres est une application directe des objectifs établis. Le chapitre 4 présente un article traitant du développement d'un nanocomposite ainsi que la preuve de concept nécessaire pour démontrer la possibilité de l'utiliser comme élément chauffant lors d'un soudage par résistance. Le chapitre 5 présente ensuite un article traitant de l'amélioration des performances du procédé de soudage par résistance par l'emploi d'un modèle numérique par éléments finis, et ce, afin de cibler une fenêtre d'opération plus précise et d'augmenter la résistance mécanique des joints soudés. Puis, le chapitre 6 fait état des travaux ayant été menés afin de développer une jonction flexible intégrant un élastomère thermoplastique.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : RESISTANCE WELDING OF THERMOPLASTIC COMPOSITES WITH A NANOCOMPOSITE HEATING ELEMENT

4.1 Introduction

Cet article présente les travaux ayant mené au développement d'un élément chauffant nanocomposite pour le soudage résistif de composites thermoplastiques. La planification des travaux, la réalisation des expériences, l'analyse des résultats et la rédaction de cet article ont été réalisés par David Brassard. Martine Dubé et Jason Robert Tavares ont supervisé l'ensemble des travaux et ont contribué à la révision de l'article.

Auteurs : David Brassard, Martine Dubé et Jason Robert Tavares

Article publié dans la revue : *Composites Part B : Engineering*, Volume 165, 15 May 2019, pages 779-784

URL : <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.02.038>

Mots-clés : Resistance welding ; Polymer-matrix composites (PMCs) ; Thermoplastic resin ; Joints/joining

4.2 Abstract

In this study, we propose a new heating element (HE) for the resistance welding of thermoplastic composites. This HE is made of polyetherimide (PEI), rendered electrically conductive by the addition of 10% wt. multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) (conductivity of 0.79 S cm^{-1}). The new HE were successfully used to weld carbon fibre/poly(ether ether ketone) (CF/PEEK) laminates in a single lap shear configuration, leading to a lap shear strength of up to 19.6 MPa. Observations of the fracture surfaces revealed a cohesive failure mode within the nanocomposite HE and non-uniform heating over the weld area. It is believed that PEI/MWCNT HE present an interesting alternative to current HE, although more work is needed to improve the temperature homogeneity over the weld area.

4.3 Introduction

The current fierce competition in the space industry is putting a strong downward pressure on the launch cost of satellites. New processes and materials are needed to reduce launchers'

weight and cost. Fibre reinforced polymers are commonly used to achieve weight reduction. Currently, thermoset polymers dominate the market for composite matrices but thermoplastic composites (TPC) are attracting the attention of the industry [163] because of their higher impact resistance, increased production rates, superior recyclability and higher environmental resistance [20]. Moreover, a distinct advantage of thermoplastics over thermosets is their ability to be joined by welding instead of adhesive bonding or mechanical fastening.

Different welding processes have been developed for various applications and joint geometry. Resistance welding, induction welding and ultrasonic welding are a few of the processes used for joining TPC. To weld the adherents (i.e. the parts to be joined) through traditional resistance welding (Fig. 4.1a), heat is generated by a porous and electrically conductive heating element located at the weld interface and connected to a power source. An electrical current is applied to the heating element to generate heat. The connection between the power supply and the heating element is generally established by copper connectors that are clamped at a predetermined distance from the edges of the adherents (the so-called “clamping distance”). During the welding process, pressure is applied to the weld stack to achieve intimate contact and to promote autohesion during the melting and consolidation phases.

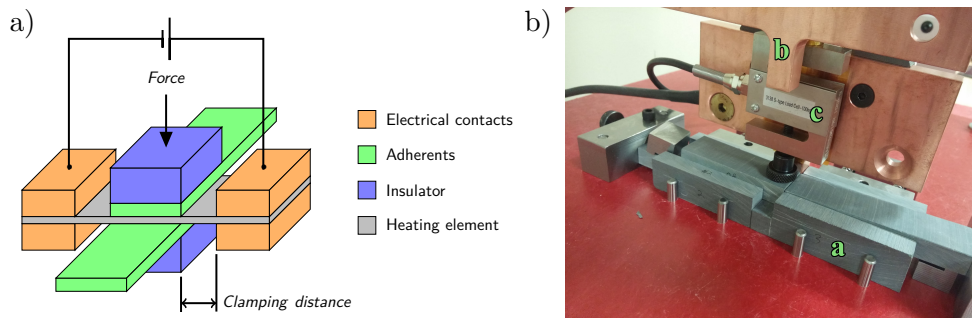


Figure 4.1 Resistance welding jig a) Resistance welding main components, b) Ceramic insulators [a], copper electrodes [b] and load cell [c] [164]

The first heating elements that were used for the resistance welding process were made of carbon fibre [71, 72, 83]. Poor weld reproducibility and problematic electrical connections between the electrodes and the carbon fibres caused scaling issues [74]. These shortcomings led to the use of stainless steel (SS) mesh heating elements that improved the consistency of the process [78].

The lap shear strength (LSS) obtained from single lap shear (SLS) specimens and failure modes are commonly reported to evaluate the performance of welded joints. For samples welded with SS heating elements under suboptimal conditions, adhesive failure (ADH) be-

tween the mesh and the polymer or between the polymer and the adherents is obtained. These failure modes can be accompanied by tearing of the mesh. Under good welding conditions, light-fiber-tear failure (LFT), often accompanied by mesh tearing, is observed [88]. Failure modes and LSS are dependent on the fibre nature and orientation within the adherents [165]. For materials with lower performances, such as glass fibre and polyetherimide (GF/PEI), failure occurs in the adherents, but for high performance and stiffer materials, such as uni-directional carbon fibre and poly(ether ether ketone) (CF/PEEK) laminates, damage occurs in the heating element with little to no damage to the adherents [166]. The variations in the failure modes indicate that poor adhesive bonding between the polymer and the SS mesh can be a limiting factor under certain circumstances [75, 79, 81, 87, 88]. An increase in the fraction of open area of the SS mesh, to a certain extent, improves LSS. Concurrently, some concerns were expressed regarding the weight penalty of SS meshes [77].

Players from the space industry are looking at alternative heating elements. Their target is a low-density material that is not affected by corrosion. A conductive polymer-based nanocomposite heating element, compatible with the adherents, could serve as that alternative and provide good interfacial bonding. Such nanocomposites are formed by dispersing conductive nanoparticles (typically metal or carbon) into a polymer matrix. The electrical properties of nanocomposites depend, among other things, on the intrinsic properties of the nanoparticles, their mass fraction, surface modifications, and the mixing method employed. This was illustrated by Bauhofer et al., who showed that the same kinds of particles can produce nanocomposites with widely different properties [139]. For applications such as resistance welding, we seek a conductivity sufficiently low to generate heat through the Joule effect but high enough to prevent current leakage through the adherents.

For traditional resistance welding of high performance TPC parts made of CF/PEEK, PEI is sometimes used to provide a resin-rich region at the weld interface. The miscibility of PEI in PEEK [156] also improves the bonding between the adherents to attain good mechanical performances. By using PEI for the matrix of the nanocomposite, we hypothesize that we could take advantage of that miscibility and obtain a nanocomposite heating element suitable for resistance welding of CF/PEEK laminates while welding at temperatures lower than the melting temperature of PEEK (in a similar way to the Thermabond process [57]). This novel heating element would be almost entirely miscible within the matrix of the composite and does not leave metallic elements within the weld. Furthermore, the MWCNT/PEI coefficient of thermal expansion is better matched with that of CF/PEEK composites than pure PEI with a metallic insert. Therefore, it is believed that thermal residual stress can be reduced by the use of this nanocomposite HE.

This article presents the development of this new heating element for resistance welding of TPC with a PEI-based conductive nanocomposite. Joule heating of the nanocomposite is validated with a sample heating element. This new heating element is then used to join CF/PEEK adherents and their mechanical performance is evaluated by single lap shear tests.

4.4 Methodology

4.4.1 Materials

Polymer and Nanocomposite

The polymer used for the heating element development was PEI (CAS 61128-46-9) pellets ordered from Sigma Aldrich. PEI pellets had a melt index of 18 g per 10 min at 337 °C with a mass of 6.6 kg. GPC/SEC measurements of the molecular weight for this PEI gave a M_n of 15.0 kg mol⁻¹ and a M_w of 21.6 kg mol⁻¹.

The conductive nanoparticles consisted of dry powdered MWCNTs, produced by combustion chemical vapour deposition (CCVD), purchased from Raymor Industries. They had outer diameters in the range of 10 to 20 nm, lengths from 1 to 12 µm and purity of at least 99%.

Initial batches of nanocomposites with 5%, 10% and 15% wt. of MWCNTs were produced with a DSM Xplore 5 cc twin-screw micro-compounder. Polymer pellets were introduced along with the MWCNTs and internally mixed by the recirculation circuit. The resulting extruded wire was cut into pellets that were mixed and fed a second time to produce a uniform mix for each batch. The pellets were hot-pressed to produce 1.6 mm thick flat samples to measure their electrical conductivity.

The electrical conductivity of the PEI nanocomposites, at 5%, 10% and 15% wt. of MWCNTs, was measured with the four-point probe technique. A probe manufactured by Jandel engineering was mounted on a resistivity test rig from A&M Fell Ltd. and connected to an acquisition system composed of a Keithley 220 programmable current source and a Hewlett Packard 34401A multimeter. The tungsten carbide probes had a diameter of 0.4 mm, a radius of 100 µm and a spacing of 1 mm.

The final batch of nanocomposite with 10% wt. of MWCNTs, for the manufacturing of the heating elements, was produced in a twin-screw extruder and processed at 340 °C. Polymer pellets were introduced along with the MWCNTs. The extruded wire was cut into small pellets, mixed thoroughly and fed back into the extruder two other times to obtain a uniform composition. The final wire was cut into pellets prior to further processing. Flat PEI nanocomposite heating elements, with a 10% mass fraction of MWCNTs, were pro-

duced by hot pressing pellets into 0.5 mm thick films and cutting them into rectangles of 12.7 mm \times 55 mm.

Composite

The TPC adherents were produced by compression moulding CF/PEEK pre-impregnated plies to form unidirectional (UD) composite laminates and cutting them to dimensions (25.4 mm \times 101.6 mm), with an abrasive saw, according to ASTM D5868 - 01(2014). In agreement with the supplier's recommendations, the stacks of plies were heated to 390 °C under a pressure of 0.25 MPa. The pressure was then increased to 1 MPa for 30 min to consolidate the laminate before cooling it back to room temperature in about 60 min. The pressure was maintained during the cooling phase.

4.4.2 Joule Heating of a Nanocomposite Heating Element

Prior to the welding tests, a simple validation of the heating elements was devised. A 0.5 mm thick PEI heating element was installed in the welding setup and connected to electrodes 25 mm spaced apart. A constant DC voltage was then applied for 45 s. A FLIR T420 infrared camera was used to record the surface temperature distribution once an electrical current was applied.

4.4.3 Welding Experiments

A computer-controlled resistance welding jig was built to weld single lap shear specimens with an overlap of 12.7 mm and a width of 25.4 mm (Fig. 4.1). Two copper electrodes were used to connect the power source to the nanocomposite heating element. Three pneumatic actuators applied constant pressure over the two electrodes and the welding zone, while the nanocomposite was kept between two composite adherents. The electrodes were connected to the heating element, on each side of the laminate (Fig. 4.1a) with the proper clamping distance for each test. Electrical power was supplied by a 10 kW programmable DC power source series XR from Magna-Power capable of providing up to 160 V and 60 A. The power source can be driven as a constant voltage source, constant current source or with custom power profiles. A modulation scheme was configured to allow the source to operate with a constant power output. In this mode of operation, the source adjusts its output current based on the voltage applied and keeps a constant power output, disregarding variations in the resistance of the heating element.

For the welding experiments, electrical parameters were set so as to closely mimic conditions

that are observed during traditional resistance welding of TPC. The initial voltage setting for constant voltage operation was calculated based on a specific power of 350 kW m^{-2} and the electrical resistance of the heating element.

Prior to welding, the surfaces of the adherents and the nanocomposite were cleaned with acetone. Once the heating element and adherents were installed in the welding jig, a contact pressure of 2.4 MPa was applied by the electrodes on the heating element, to minimize contact resistance. Over the weld area, a third actuator applied a constant pressure of 1 MPa during the whole welding process. It was previously demonstrated, for traditional resistance welding, that pressures close to 1 MPa are able to produce welds with good mechanical properties by promoting intimate contact, necessary for polymer chain diffusion at the interfaces, while preventing void formation due to excessive polymer flow out of the weld [79, 83, 88]. Type K thermocouples, located on the ceramic above the welded zone, monitored the temperature during the welding process (Fig. 4.2a). The thermocouples could not be installed directly on the nanocomposite heating element, as their presence altered the heat transfer mechanisms within the weld and Kapton® tape was not sufficient prevent electrical interference. The first thermocouple was located slightly off centre at 14 mm from the edge of the adherent at the centreline of the overlap. The second thermocouple was also located on the centreline, but 2.5 mm away from the edge of the adherent. These two locations served as proxy to approximate the temperature within the weld. Closer to the heating element, a higher temperature is expected. Aside from the operating mode for the power source, the clamping distance and the duration of the welding process were the main factors taken into account during the welding tests.

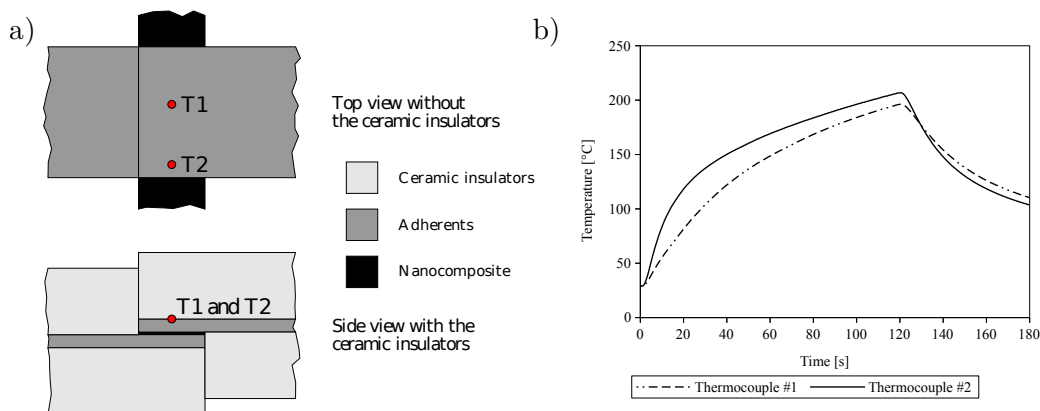


Figure 4.2 Thermocouples locations and measurements a) Location of the thermocouples during the welding process, b) Evolution of the temperature during the welding process at 350 kW m^{-2} for 120 s [164]

4.4.4 Characterization of welded joints

The LSS of each weld was evaluated with a SLS test as per ASTM D5868 – 01(2014) with an MTS Alliance RF/200 testing machine. Subsequently, fractography analysis was carried out with ImageJ. In this analysis, dividing the area of the welded zone by the total area gave the percentage of welded area. Both faces of the fractured specimens were evaluated to get an average measure for each sample. The failure modes obtained were classified and reported as per ASTM D5573 – 99(2012).

4.4.5 FTIR Analysis

FTIR spectra were collected to validate the absence of thermal degradation due to the welding process. A Nicolet iS5 FTIR Spectrometer equipped with an iD5 attenuated total reflectance (ATR) module was used to collect spectra from the virgin PEI pellets and PEI nanocomposite films before welding, and PEI nanocomposite on the fracture surfaces after SLS tests. Spectra for CF/PEEK adherents were also collected to serve as reference.

4.5 Results and Discussion

4.5.1 Electrical Conductivity of the Nanocomposites

The electrical conductivity of PEI nanocomposites with 5%, 10% and 15% wt. MWCNTs was 0.27 ± 0.08 , 0.79 ± 0.06 and $0.92 \pm 0.30 \text{ S cm}^{-1}$, respectively. It was decided that the marginal gain in conductivity between 10% and 15% wt. MWCNTs was not worth the increased cost and production problems associated with high particle loading (such as increased viscosity and brittleness). Thus, a PEI nanocomposite with 10% wt. MWCNTs was retained for manufacturing heating elements.

4.5.2 Micro-Mechanical Simulations of Joule Heating

During the initial development of the nanocomposite, finite element models were developed using COMSOL Multiphysics® to evaluate the contribution of the three main heating mechanisms inside the nanocomposite heating element (i.e. Joule heating of MWCNTs, from the concentration of charges at the contact points between MWCNTs and of the matrix between MWCNTs) and verify that the polymer will not undergo thermal degradation. A set of three continuum micromechanic models presenting different contact topologies were used to assess the relative contribution of each heating mechanism to the global heating phenomena within a conductive nanocomposite. The uniform temperature fields observed at the constituent

level led to the conclusion that under normal operating conditions, local thermal degradation should not occur within the nanocomposite during the welding process and that Joule heating is the dominant mode of heat generation. The complete methodology and results for these simulations are included as Supplementary Information.

4.5.3 Joule Heating of a Nanocomposite Heating Element

At the beginning of the Joule Heating tests, a uniform temperature field is observed in the nanocomposite (Fig. 4.3). For longer test durations, the copper electrodes are acting as heat sinks at the edges of the heating element causing a measurable temperature gradient (Fig. 4.3). It was possible to control the surface temperature of the heating element with a variation of the voltage (Tab. 4.1). The voltages applied during this test were limited to stay below the glass transition temperature of PEI at 217°C. These results validate the Joule heating behaviour of the nanocomposite heating element.

Table 4.1 Electrical results from the experimental validation, the current at 30 V could not be measured due to melting of the heating element

Voltage	Electric field	Maximum surface temperature	Current
[V]	[V m ⁻¹]	[°C]	[A]
10	400	44	0.10
15	600	97	0.16
20	800	155	0.23
25	1000	223	0.32
30	1200	>270	N/A

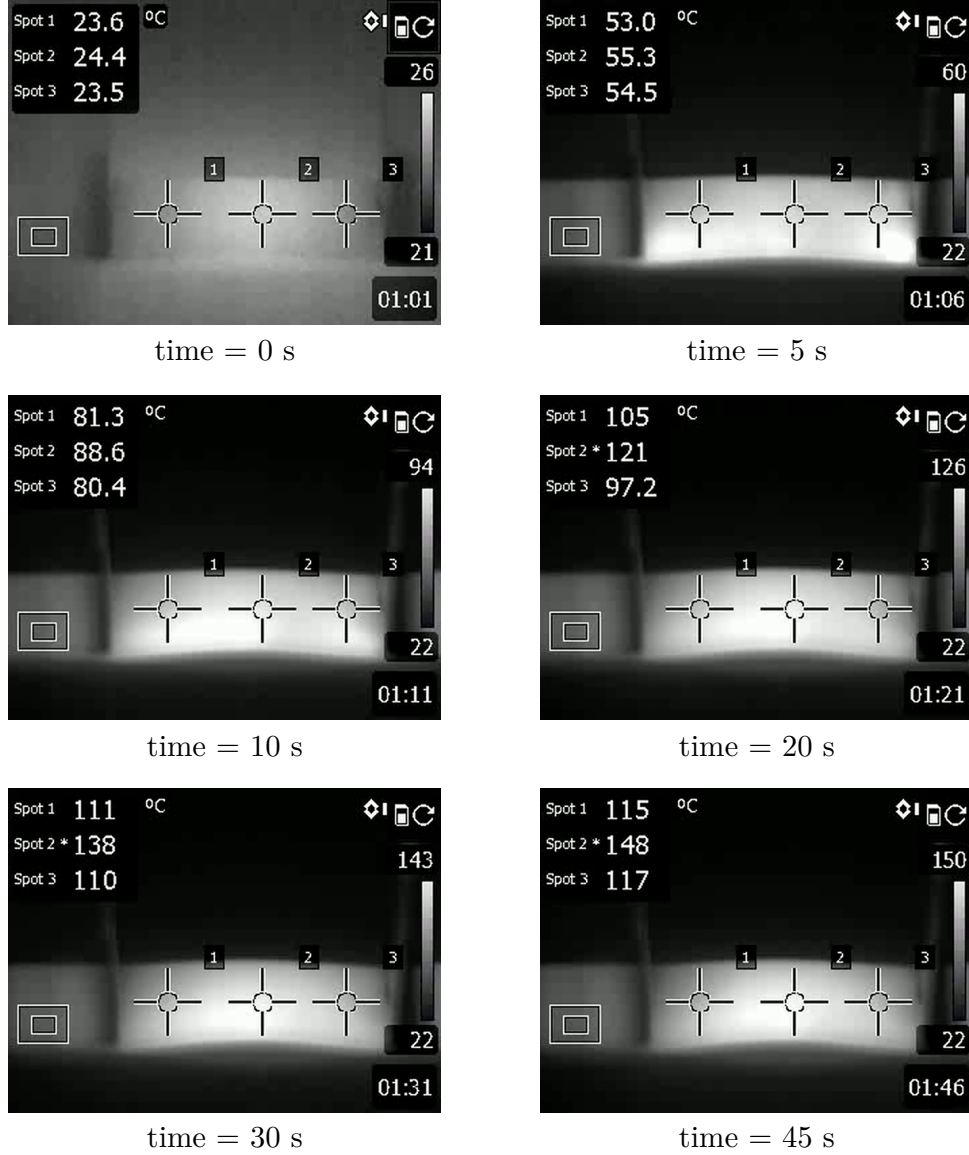


Figure 4.3 Thermography of a heating element during the experimental validation under a DC electrical field of 800 V m^{-1} [164]

4.5.4 Welding Experiments

Small geometric variations of the nanocomposite heating elements (thickness and width) introduced variations of the electrical resistance. Because of this variation, operation under constant voltage conditions achieved poor reproducibility between initial welding tests and was not investigated further. Operation under constant power yielded significant improvements in the consistency of welding results, avoiding the effect introduced by the heating element electrical resistance variation.

Constant power welding

Tests were carried out at a specific power of 350 kW m^{-2} with a constant pressure of 1 MPa on the weld. Clamping distances of 0, 1 and 1.5 mm and welding times of 60, 70, 90 and 120 s were investigated. Three samples were produced for each welding condition. The LSS along with the average fraction of welded areas are reported in Table 4.2.

Table 4.2 LSS and fractography analysis reported as average values \pm standard deviation [164]

Clamping distance [mm]	Values	Time [s]			
		60	70	90	120
0	LSS [MPa]				14.5 ± 1.3
	Welded area [%]				85 ± 2
1	LSS [MPa]				13.0 ± 4.4
	Welded area [%]				83 ± 7
1.5	LSS [MPa]	16.4 ± 7.8	18.6 ± 2.0	15.5 ± 3.8	19.6 ± 3.5
	Welded area [%]	57 ± 20	74 ± 10	87 ± 1	78 ± 2

Average LSS from 13 MPa up to 19.6 MPa were obtained. Longer weld times allowed the nanocomposite to melt and bind with the adherents over a larger fraction of the welded zone. From the conditions tested, applying current for 120 s with a clamping distance of 1.5 mm yielded the best LSS results.

Cohesive failure within the nanocomposite was the primary mode of failure observed for samples welded under constant power with UD composite adherents. Some adhesive failure on the edges of the heating element was also observed. Samples welded for 60 s with a clamping distance of 1.5 mm presented a higher fraction of adhesive failure. The zone where cohesive failure is observed had thinner width at the centre of the weld (Fig. 4.4a). For welding times of 90 s and longer, the thinner middle section is absent from the results and only cohesive failure of the nanocomposite is present (Fig. 4.4b).

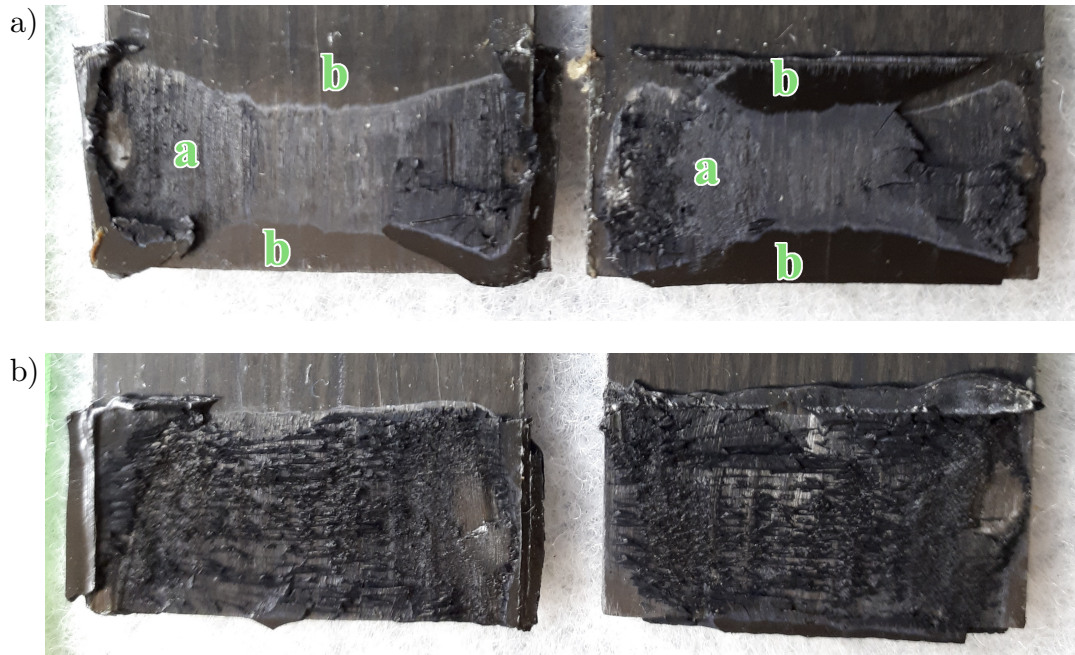


Figure 4.4 Fracture surface of specimens welded at 350 kW m^{-2} with 1.5 mm clamping distance a) Cohesive failure with a thinner section in the middle [a] and adhesive failure on the sides [b] in a sample welded for 70s, b) Mostly cohesive failure in a sample welded for 90s [164]

Temperature monitoring during the welding process of a sample with a clamping distance of 1.5 mm showed temperature variations between the centre and the edge of the weld (Fig. 4.2b). For this specimen, the edge effect resulted in a 10°C higher temperature on the top surface at the edge of the adherent, compared to the center. This difference was caused by a clamping distance that was too large. Models will be required to evaluate if the gradients in the weld are larger or smaller than the gradient from the thermocouples located at the top of the adherents. Nonetheless, the temperature gradient between the center and the edges was not large enough to lead to observable thermal degradation in the fractography results, either on the edges (from a too large clamping distances) or at the centre of the weld (from a too small clamping distances). It was previously demonstrated that the clamping distance has an important effect on the heat transfer at the edge of the weld [82].

Although the LSS obtained with the nanocomposite heating element are lower than the best results reported in the literature for traditional resistance welding, successful welds were obtained and key optimization parameters were identified for future work. A better understanding and control of those parameters will allow the production of higher performance joints. The key parameters are :

1. the reduced toughness of the nanocomposite due to the addition of a high fraction of MWCNTs,
2. the incomplete polymer melting in the welded zone due to edge effects and
3. the thinner middle section in the welded zone leading to stress concentration at the edge.

Tensile tests on dogbones made from the nanocomposite showed that the addition of 10% wt. fraction of MWCNTs caused a 40% reduction of the tensile strength compared to virgin PEI. Plasticizers could be used to reduce the negative impact of MWCNTs but the composition of the nanocomposite will need to be balanced so as to still provide a sufficient electrical conductivity. Improving the control of the welding process (clamping distance, time and power density) will reduce the temperature gradients within the welded zone and provide a better wetting over the whole surface of the joint.

4.5.5 FTIR results

When comparing the FTIR spectra of PEI nanocomposites before and after the welding process, no signs of degradation could be noted (see Supplementary Information). The characteristic peaks for CH_3 , CH and C=O in PEI were left unchanged by the welding process.

4.6 Conclusion

Through this work, we have demonstrated that a PEI/MWCNT-based nanocomposite heating element could be used for resistance welding of TPCs. An experimental validation using a PEI/MWCNT flat heating element subjected to a DC electric field showed uniform heating. Resistance welding using the PEI/MWCNT heating element in a custom-built welding jig joined CF/PEEK UD panels with LSS up to 19.6 MPa. Good bonding to the adherents is supported by the cohesive failure mode observed, and no important thermal degradation is measured by FTIR tests. Future work will focus on improving the temperature uniformity in the weld and improving the toughness of the nanocomposite heating element.

4.7 Acknowledgements

This work was supported by ArianeGroup and CREPEC. The authors also thank Prof. G.S. Patience for the use of the thermal imaging camera and Prof. D. Therriault for access to the microcompounder.

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : MODELLING RESISTANCE WELDING OF THERMOPLASTIC COMPOSITES WITH A NANOCOMPOSITE HEATING ELEMENT

5.1 Introduction

Cet article présente les travaux de modélisation du soudage résistif de composites thermoplastiques avec un élément chauffant nanocomposite. Ces travaux avaient pour but d’optimiser les performances mécaniques des joints et d’établir une fenêtre d’opération. La planification des travaux, la réalisation des expériences, l’analyse des résultats et la rédaction de cet article ont été réalisés par David Brassard. Martine Dubé et Jason Robert Tavares ont supervisé l’ensemble des travaux et ont contribué à la révision de l’article.

Auteurs : David Brassard, Martine Dubé et Jason Robert Tavares

Article soumis dans la revue : *Composites Part B : Engineering*

Date de soumission : 7 octobre 2019

Mots-clés : Resistance welding ; Finite element analysis (FEA) ; Thermoplastic resin ; Joints/joining

5.2 Abstract

Electrically conductive nanocomposite heating elements are being developed as a complement to traditional carbon fibre or stainless steel heating elements in resistance welding of thermoplastic composites. Here we present the development of a finite element model of the resistance welding process with these new heating elements, from which we establish a process window for high quality welded joints. The finite element model results were validated experimentally and a lap shear strength improvement of 28% is reported relative to previously published results. Fractography analysis of the broken joints revealed a thin-layer cohesive failure mode due to the brittleness of the nanocomposite heating elements.

5.3 Introduction

The use of thermoplastic composite (TPC) materials is rising [167] and these materials now find applications in wind turbine and aerospace industries [23]. Their short processing cycle, improved impact resistance, end-of-life recyclability and chemical stability [20] make

them good candidates for lightweight structural components compared to traditional thermoset resins. A major difference between thermosets and thermoplastics is the methods to join parts together: while adhesive bonding and mechanical assembly is the norm for thermoset composites, assemblies of TPCs are preferably produced by welding together individual components. This is achieved by localized heating of the weld zone through resistance, induction or ultrasonic welding. During resistance welding, the weld zone temperature increases via Joule heating of a resistive heating element (HE) located between the adherents [56, 72, 77, 88, 168, 169] (Fig. 5.1). This process offers good mechanical performance and short processing times of the order of minutes, and can be achieved with HE such as carbon fibre plies [72], stainless steel (SS) meshes [77, 88, 168] or, more recently, an electrically conductive nanocomposite polymer [169].

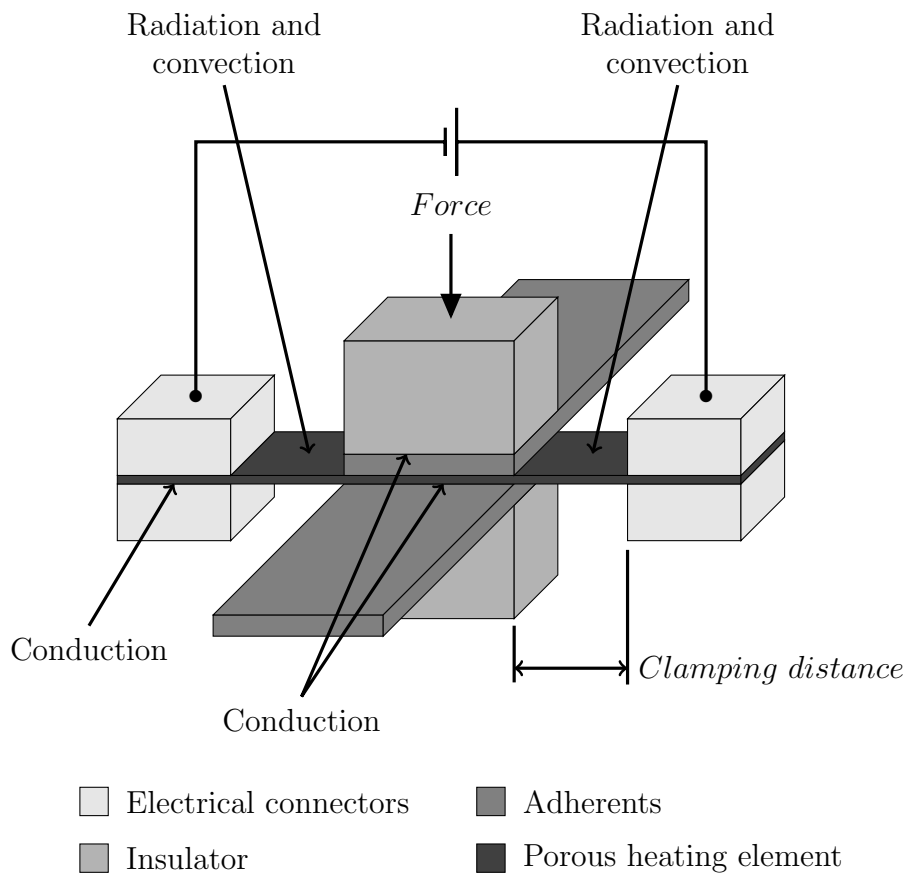


Figure 5.1 Schematic view of the resistance welding process highlighting local thermal transport mechanisms [170]

It was recently shown that an electrically conductive nanocomposite polymer HE can successfully weld unidirectional (UD) carbon fibre reinforced PEEK (CF/PEEK) composite adherents [169]. While this proof-of-concept illustrated how the new HE could complement

SS meshes and carbon fibre HE, the effects of the welding parameters on the weld quality were not thoroughly explored. The development of a processing window is needed to assess the full capabilities of the nanocomposite HE.

The main parameters controlling the resistance welding process are the power density (electrical power divided by the heating element area), duration, welding pressure, geometry of the components of the jig holding the adherents and the properties of the materials used as thermal insulators. Good control of the heating parameters is required to keep the heat-affected zone (HAZ) as close as possible to the bonding surfaces to avoid deconsolidation and fibre movements [77]. The power density and process duration affect the size and shape of the HAZ by controlling the rate and amount of energy dissipated within the weld, while pressure on the laminates prevents the formation of porosity from deconsolidation of the plies [84]. For a given welding jig configuration, the clamping distance and the dimensions and nature of the electrodes dictate edge effects, which are caused by the sharp transition in the heat dissipation mechanism of the HE from conduction in the weld and adherents to radiation and potentially convection outside the weld as illustrated in Fig. 5.1 [171]. Edge effects can have a strong impact on the temperature distribution within the weld. Inappropriate adjustment of the clamping distance may lead to incomplete welding or degradation at the edges [82]. Finally, the thermal properties and geometry of the insulators will have a strong impact on optimal processing parameters, making those parameters dependant on the design of the welding jig. Going from an experimental jig to a production setup requires careful considerations and a deep understanding of the welding process.

A process window that compounds all these effects cannot be obtained solely through physical experiments, because key processing information is unavailable. Namely, the inability to install thermocouples within the weld without disturbing the process limits the ability to measure the temperature at the interface when using a nanocomposite HE. However, information gained through preliminary experiments can be used to help developing a finite element model of resistance welding with a nanocomposite HE, which will in turn guide subsequent exploration of the welding parameters.

Therefore, this article presents the development and validation of a transient finite element model for resistance welding of thermoplastic composites with a nanocomposite HE. This model is subsequently used to predict good welding conditions and establish a processing window leading to improved mechanical performances.

5.4 Methodology

5.4.1 Resistance welding finite element model

A transient finite element model of the resistance welding process is developed with the COMSOL Multiphysics® software. The model evaluates the effects of welding parameters on the temperature distribution and profile in the joint over time with the goal of establishing a processing window leading to good weld quality and mechanical performance based on these results. This model evaluates the electrical field in the electrodes and nanocomposite HE, Joule heating of the nanocomposite HE, heat transfer in the solids, heat dissipation through convection and radiation and thermal contact conductance between critical components. The geometry of the components is detailed in Fig. 5.2. The gaps identified in the geometry were 0.1 mm.

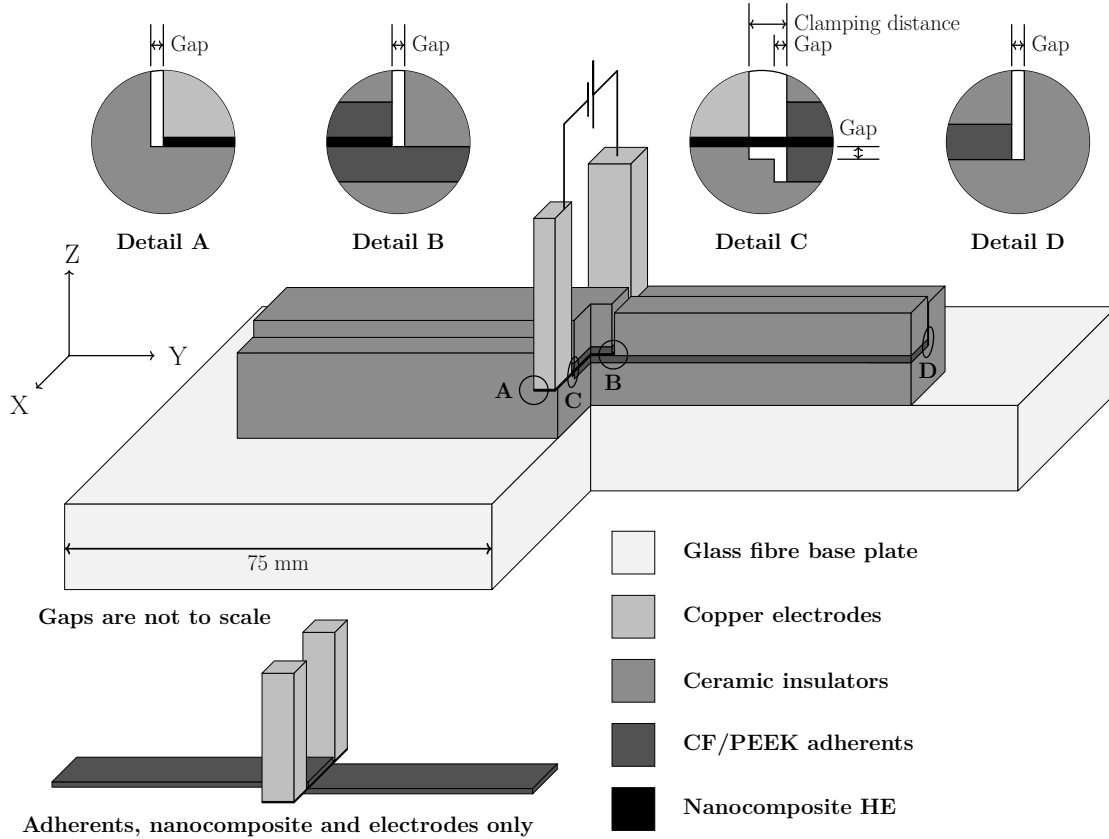


Figure 5.2 Three-quarter section view of the geometry of the model highlighting the components of the model and location of the 0.1 mm air gaps [170]

Electrical field evaluation

The model evaluates the electrical field in the nanocomposite HE and the electrodes. The resulting field is used to compute the Joule losses from current and electrical resistance. The constitutive rules for conservation of current and charges are imposed, with the application of the general equations 5.1 to 5.3 describing the electrical field within the nanocomposite HE and the copper electrodes. The equation of continuity (Eq. 5.1) defines that the divergence (∇) of the current density (\mathbf{J}) is equal to the current source (Q_j) (both expressed in A m^{-2}). Ohm's law (Eq. 5.2) defines that the current density (\mathbf{J}) is equal to the sum of imposed external current density (\mathbf{J}_e in A m^{-2}) and the product of the sum of the electrical conductivity (σ in S m^{-1}) and the product of the permittivity of vacuum (ε_0 in F m^{-1}) and the relative permittivity (ε_r a dimensionless value) as function of time with the electric field (\mathbf{E} in V m^{-1}). Finally, Eq. 5.3 defines the electric field (\mathbf{E} in V m^{-1}) as the negative of divergence (∇) of the electric potential (V in V).

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = Q_j \quad (5.1)$$

$$\mathbf{J} = \left(\sigma + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial}{\partial t} \right) \mathbf{E} + \mathbf{J}_e \quad (5.2)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad (5.3)$$

As in the laboratory experiment, a constant power input was applied to the top surface of an electrode as boundary condition. The top surface of the second electrode was set as a ground connection with an electrical tension of 0 V. The other outer edges of the nanocomposite and electrodes were considered as electrical insulators and their boundary conditions were defined as per equation 5.4 which defines that the current density perpendicular to the boundary is equal to 0.

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (5.4)$$

Heat transfer within solids

An energy balance (Eq. 5.5) with Fourier's law of heat conduction is calculated for all constituents of the model.

$$Q_e = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot -k \nabla T \quad (5.5)$$

The one-way coupling between the thermal and electrical components of the model is obtained through an electromagnetic heat source from resistive losses (Q_e). That heat source is defined (Eq. 5.6) as the product of the current density (\mathbf{J} in A m^{-2}) and the electric field (\mathbf{E} in V m^{-1}).

$$Q_e = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \quad (5.6)$$

The boundary layer thickness was evaluated with the Boussinesq approximation to confirm on which surfaces convective cooling boundary conditions should be considered. For $Pr > 0.6$, the thickness can be evaluated with Eq. 5.7 with the Grashof number for a specific length (Gr_L) defined as in Eq. 5.8 [172]. To confirm the validity of this equation, the Prandtl number (Pr) was evaluated with Eq. 5.9. Based on the properties of air, the boundary layer thickness was evaluated to be at least 5 mm thick for a specific length of 12.7 mm that is representative of the height of the section enclosed between the sides of the welded joint and the electrodes.

$$\delta = 5L \left(\frac{Gr_L}{4} \right)^{-1/4} \quad (5.7)$$

$$Gr_L = \frac{g\beta (T_s - T_\infty) L^3}{\nu^2} \quad (5.8)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (5.9)$$

Considering that the clamping distance (Fig. 5.2) is usually less than 2 mm, it is assumed that no convective cooling takes place in the gaps of the model and in the enclosed space between the sides of the composite and the electrodes. For the other outer surfaces of the model, natural convection described as in Eq. 5.10 is applied. The natural convection coefficient (h_{conv}) for vertical surfaces with $10^4 < Pr \ Gr < 10^9$ can be approximated with Eq. 5.11 at

$20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [172]. This value is applied as a constant in the model for all outer surfaces.

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = -h_{conv} (T_s - T_\infty) \quad (5.10)$$

$$h = \frac{0.59 \lambda_{air} (Pr Gr_L)^{0.25}}{L_c} \quad (5.11)$$

The surface temperature of the exposed sections of the nanocomposite is high enough that radiative cooling must be accounted for, as defined in Eq. 5.12. An emissivity of 1 was defined in the model as a first approximation.

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = \varepsilon \sigma_{SB} (T_\infty^4 - T_s^4) \quad (5.12)$$

The surfaces within the gaps of the model are considered to be thermally isolated to simulate imperfect contact between the insulator blocks.

Thermal contact conductance

Imperfect thermal contact between components is simulated with a thermal contact resistance that is inserted between the composite adherents and the ceramic insulators in the sections directly above and under the welded zone. The Cooper-Mikic-Yovanivich correlation [173] (Eq. 5.13 to 5.17) which is based on the surfaces roughness, the contact pressure and physical properties defines a thermal contact conductance coefficient (h_c). For the conductance of the interstitial gas (h_g), a value of $0.0262 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ was used to simulate air [174]. The total conductance coefficient (h) is then applied in the model as shown in Eq. 5.18 and 5.19.

$$h = h_c + h_g \quad (5.13)$$

$$h_c = 1.25 \times k_{contact} \frac{m_{asp}}{\sigma_{asp}} \left(\frac{p}{H_c} \right)^{0.95} \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{k_{contact}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right) \quad (5.15)$$

$$\sigma_{asp} = \sqrt{\sigma_{asp,1}^2 + \sigma_{asp,2}^2} \quad (5.16)$$

$$m_{asp} = \sqrt{m_1^2 + m_2^2} \quad (5.17)$$

$$-\mathbf{n}_1 \cdot (-k_1 \nabla T_1) = -h(T_2 - T_1) \quad (5.18)$$

$$-\mathbf{n}_2 \cdot (-k_2 \nabla T_2) = -h(T_1 - T_2) \quad (5.19)$$

5.4.2 Material

The matrix of the nanocomposite HE is composed of polyetherimide (PEI) (CAS 61128-46-9) pellets ordered from Sigma Aldrich. It has a melt index of 18 g per 10 min at 337 °C with a mass of 6.6 kg and its molecular weight is M_n of 15.0 kg mol⁻¹ and M_w of 21.6 kg mol⁻¹. To obtain a conductive nanocomposite, dry powdered MWCNTs, produced by combustion chemical vapour deposition (CCVD), purchased from Raymor Industries, were added to the PEI. They had outer diameters of 10 to 20 nm, lengths ranging from 1 to 12 μ m and purity of at least 99%.

The PEI pellets and 10% weight fraction of MWCNTs were fed and mixed together in a twin-screw extruder at 340 °C. The filament was cut into pellets, mixed and compounded two more times to obtain a uniform batch. Flat nanocomposite heating elements were then produced by hot-pressing the resulting PEI/MWCNT pellets to a film with a thickness of 0.65 mm. 12.7 mm wide and 55 mm long HE were cut from this film.

The TPC adherents were produced by compression moulding 16 plies of pre-impregnated CF/PEEK to form unidirectional (UD) laminates. The plies were heated to 390 °C under a pressure of 0.25 MPa, in agreement with the supplier's recommendations. The pressure was then increased to 1 MPa for 30 minutes and the laminates were finally cooled down to room temperature over approximately 60 minutes while maintaining the pressure. The laminates were then cut to dimensions (25.4 x 101.6 mm), according to ASTM D5868 - 01(2014), with a water jet cutting machine. The adherents were 2.1 mm thick.

12.7 mm thick soft unfired alumina silicate ceramic sheets served as thermal insulators. Blocks were cut with an abrasive saw and sanded to final dimensions. The ceramic insulator blocks are installed on a 25 mm thick 300 mm by 600 mm GPO3 glass fibre composite plate. The electrodes were machined from a 12.7 mm thick sheet of UNS C14500 phosphorous tellurium copper.

5.4.3 Material characterization

The properties of the copper electrodes were taken from COMSOL's database and the properties of the GPO3 glass fibre plate were taken from the supplier's information. For critical components, material properties were measured whenever possible. Tables summarizing all the material properties are presented in the Supplementary Information document.

Thermal and physical properties

The thermal conductivity of the nanocomposite, the TPC adherents (parallel and perpendicular to the fibres) and the ceramic insulators were measured at 20 °C intervals between 40 °C and 200 °C with the modified transient plane source (MTPS) method (ASTM D7984 - 16) using a C-Therm TCi Thermal Conductivity Analyzer in an environmental chamber. Simplified series of linear approximation fitted over the measured thermal conductivity values were used in the model instead of the raw data to smooth out the signal. Constant values of 0.27 and 400 W m⁻¹ K⁻¹ were used respectively for GPO3 and copper.

The specific heat (C_p) of the nanocomposite HE, the TPC adherents and the alumina silicate insulators were measured by modulated differential scanning calorimetry (MDSC) (ASTM E2716 - 09(2014)) with a TA Instruments Q2000. Measurements were obtained at 40 °C, at 10 °C below and above the glass transition and melting temperatures (when applicable) and at 400 °C. To account for the enthalpy of melting, an additional point was added for the TPC adherents at 343 °C (T_m). For the alumina silicate, a single measurement was taken at 97 °C. For the GPO3 and copper, constant values of 1260 and 385 J kg⁻¹ K⁻¹ were used, respectively.

The density as a function of temperature of the CF/PEEK adherents was taken from the literature [82] while the density at room temperature for the nanocomposite was measured (ASTM D792 - 13) to be 1320 kg m⁻³. The density of the alumina silicate ceramic was measured to be 2500 kg m⁻³ and a density of 1800 kg m⁻³ was taken from the supplier's information for GPO3. COMSOL's reported density of 8700 kg m⁻³ was used for the copper electrodes.

Electrical properties

The electrical conductivity of the nanocomposite was previously measured by the four-point method to be 0.8 S cm⁻¹ [169]. Its relative permittivity is estimated with the law of mixtures to be 4.3 based on the relative permittivity published in SABIC's documentation for ULTEM 1010 PEI and the reported value for MWCNTs [175].

Surface properties

The surface profile of TPC adherents was measured with a ContourGT 3D Optical Microscope from Bruker. Roughness (σ_{asp}) and average asperities slope (m_{asp}) were extracted from the profile with the software Gwyddion.

Mechanical properties

The tensile strength and elongation at break of the nanocomposite were measured from five specimens according to ASTM D638-14 with an Instron 3365 Universal Testing Systems and a 5 kN load cell. The LSS of each weld was evaluated with an MTS Alliance RF/200 testing machine as per ASTM D5868-01(2014) with the exception that samples had a nominal overlap length of 12.7 mm instead of 24.5 mm. SEM fractography analysis was performed on some specimens with a Hitachi TM3000.

5.4.4 Welding experiments

The welding experiments were conducted with a custom computer-controlled resistance welding jig. The nanocomposite HE was located between the two adherents in the welding zone with an overlap of 12.7 mm and a width of 25.4 mm. The electrical connection to the nanocomposite HE was achieved by two square-ended copper electrodes. Alumina silicate ceramic insulator blocks surrounded the adherents. A pressure of 2.4 MPa was applied by the copper electrodes on the nanocomposite HE to minimize contact resistance and a pressure of 1.0 to 1.4 MPa was applied on top of the welding zone. The clamping distance for each electrode was carefully adjusted with gauges. The copper electrodes were connected to a 10 kW programmable DC power supply series XR from Magna-Power capable of providing up to 160 V and 60 A. The power supply was set up to operate at a constant power output during each test. The power for each test was calculated based on the power density and the area of the nanocomposite between the electrodes, accounting for the area within the clamping distance in addition to the area within the weld. The power density, the clamping distance, the pressure on the weld and the time during which power is applied were varied during the experiments. Four K type thermocouples were located between the top adherent and the alumina silicate ceramic insulator block above the welding zone, as shown in Fig. 5.3, to serve as reference points to compare with the model. Thermocouples could not be located inside the weld as they were subject to electrical interferences, even when protected by Kapton® tape, and they altered the heat transfer mechanism leading to premature degradation.

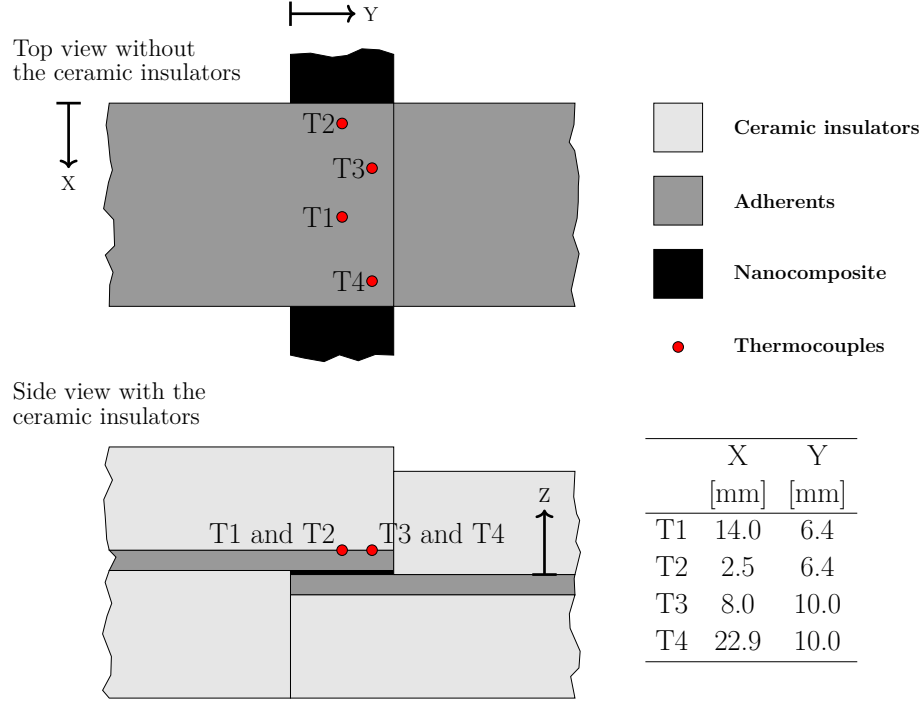


Figure 5.3 Location of thermocouples during welding experiments

5.5 Results and discussion

5.5.1 Material characterization

The C_p obtained by MDSC are presented at Table 5.1. The thermal conductivity as a function of temperature for CF/PEEK, the PEI/MWCNT nanocomposite and the alumina silicate are reported in Table 5.2. The asperities roughness σ_{asp} and asperities average slopes m_{asp} were measured respectively at $0.26 \mu\text{m}$ and 0.15 . The microhardness was set at 0.1 GPa in the model.

Table 5.1 Results for specific heat measurements

Temperature [°C]	CF/PEEK [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	PEI/MWCNT [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Alumina Silicate [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
40	926	1059	
97			975
139	1265		
159	1359		
207		1561	
227		1765	
310	1809		
343	2400		
360	1792		
399	1790	1955	

Table 5.2 Results for thermal conductivity measurement

Temperature [°C]	CF/PEEK Parallel [W m ⁻¹ K ⁻¹]	CF/PEEK Perpendicular [W m ⁻¹ K ⁻¹]	PEI/MWCNT [W m ⁻¹ K ⁻¹]	Alumina Silicate [W m ⁻¹ K ⁻¹]
20	2.25	0.55	0.41	
40			0.43	5.7
60			0.43	
110			0.46	
150			0.48	
200	3.02	0.73		

5.5.2 Modelling results

The model was first validated with experimental data. Four resistance welding experiments under different conditions served as references. The same welding conditions were reproduced by the model and the resulting validation curves are presented in Fig. 5.4. Initial modelling efforts neglected the electrical contact resistance between the electrodes and the nanocomposite and did not fit the observations. Upon further inspection, the contact electrical resistance was measured by subtracting the theoretical nanocomposite's HE electrical resistance to the total resistance of the welding setup between both electrodes measured with a handheld multimeter. The electrical contact resistance accounts for approximately 50% of the total electrical resistance of the setup. Reducing the power by 45% provided a good agreement with the experiments allowing for the model to explore the general behaviour of the welding process.

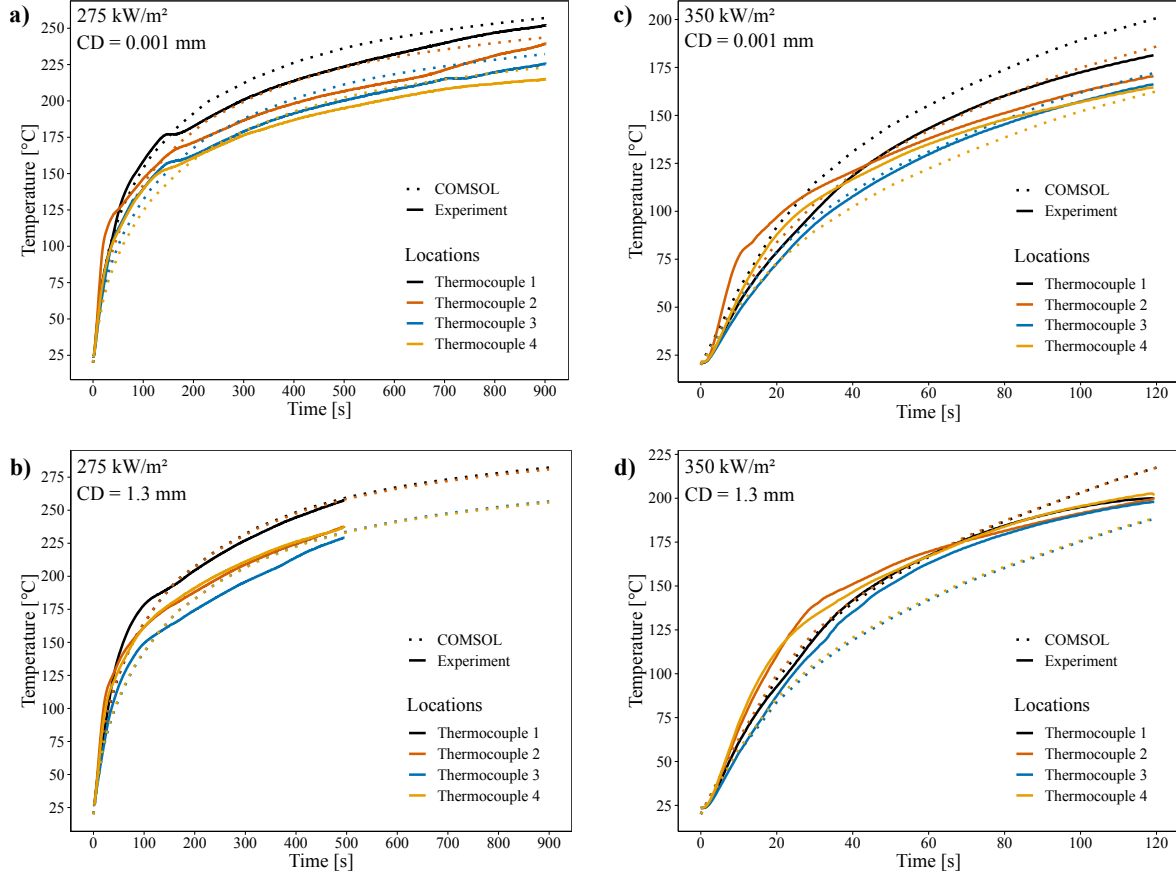


Figure 5.4 Validation curves for the model under various welding conditions with solid line representing experimental results, dotted lines for COMSOL results and colours assigned to each thermocouple locations [170]

As it was not possible to monitor the temperature directly at the weld interface without disturbing the thermal profile and affecting the results, the model offers us insight that could not be obtained from experiments. The temperature distribution along the length of the weld (x -axis) varies based on the clamping distance and power density, as previously reported [82] (Fig. 5.5). It can be controlled with a variation of the clamping distance but the profile across the width of the weld (y -axis) is mostly unaffected by the clamping distance. A cold edge (at $y = 0$ mm in Fig. 5.5) is always present at the top surface of the nanocomposite on the side where the adherent exits the weld due to edge effects caused by the high axial thermal conductivity of the carbon fibres in the UD TPC adherents. On the bottom surface of the nanocomposite, the cold edge is located on the mirror side of the weld (at $y = 12.7$ mm) due to the adherent leaving the weld on the other side (details in bottom sections of Fig. 5.2 and Fig. 5.3).

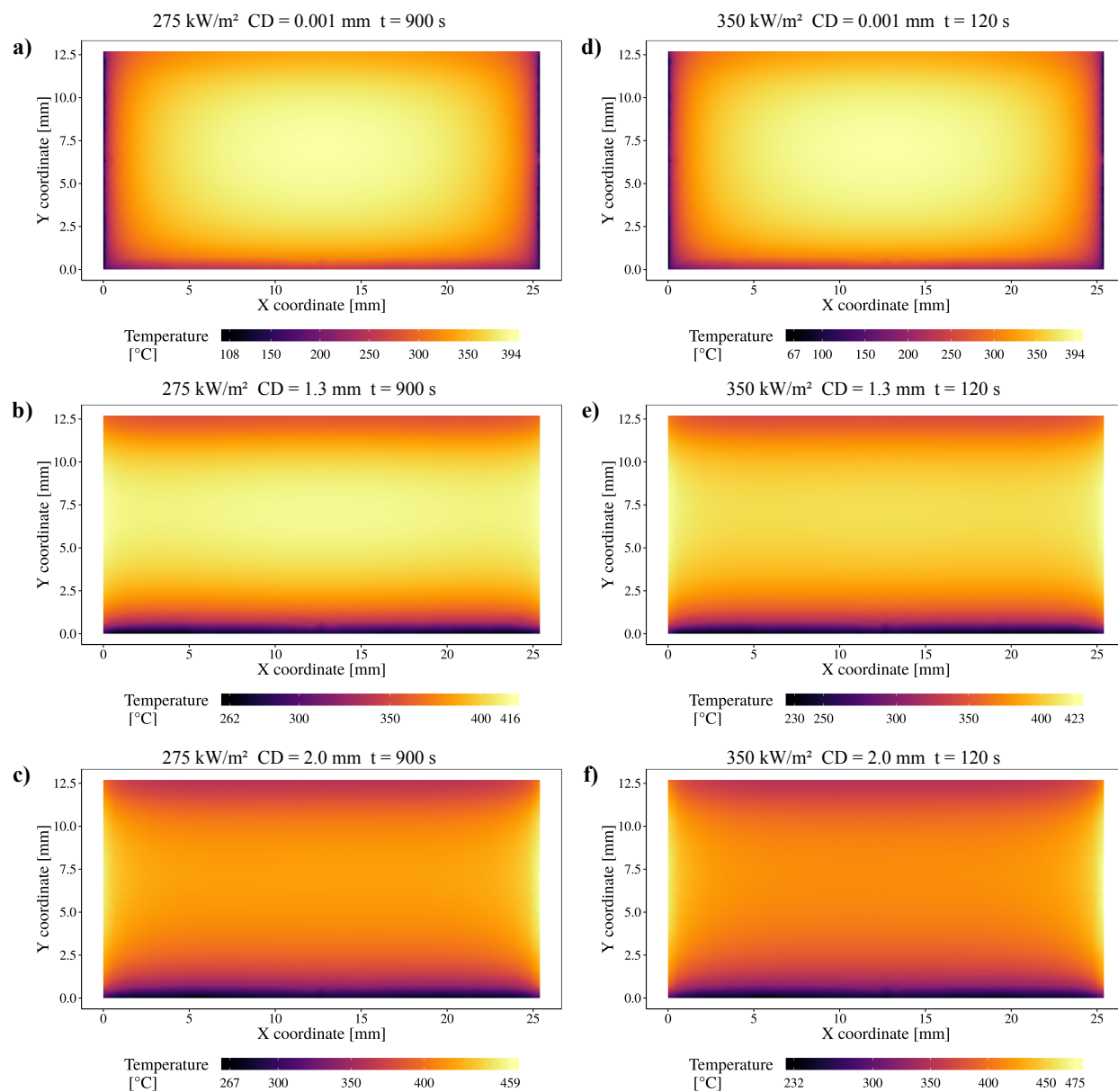


Figure 5.5 Temperature distributions after 900 and 120 seconds for respective power densities of 275 and 350 kW m⁻² at the interface on top of the nanocomposite HE with clamping distances of 0.001, 1.3 and 2.0 mm [170]

Simulations were performed to observe the temperature uniformity along the length of the weld (x -axis) to optimize the clamping distance and to evaluate the sensitivity of this parameter. The optimal clamping distance is the distance which minimizes the temperature difference between the centre of the weld and the maximum temperature at the edges. Polymer degradation at the edge begins when the clamping distance is too large. The clamping distances for both conditions vary almost linearly as a function of the power density over the experimental domain (Fig. 5.6). Additionally, an almost constant difference of 0.4 mm exists between the optimal clamping distance and the length causing thermal degradation at the edge. Thus, the dimensional tolerance for the location of the electrodes during the resistance welding with a nanocomposite HE process can be on the order of a few tenths of millimetres.

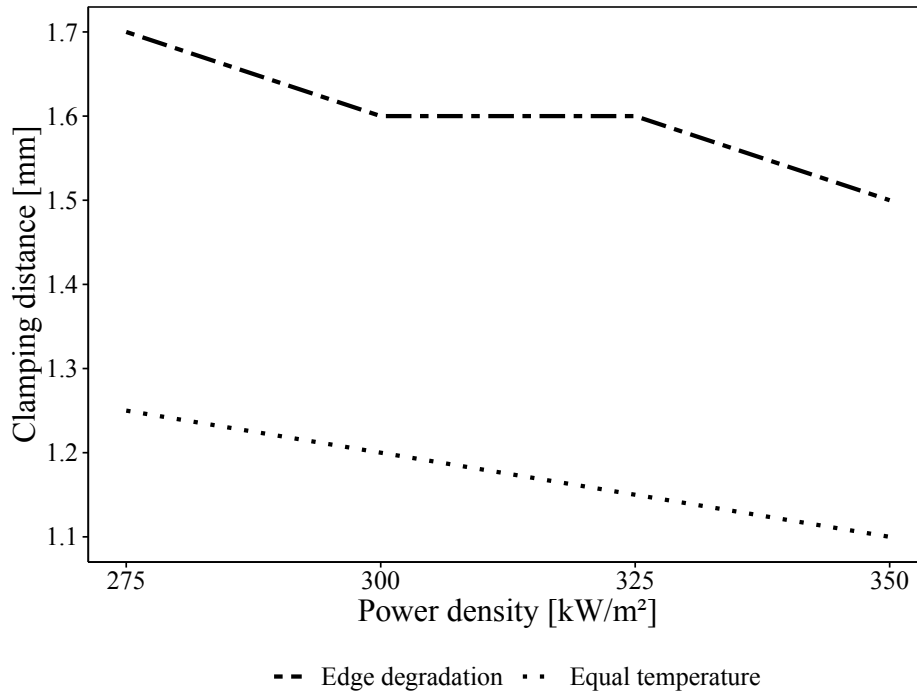


Figure 5.6 Sensitivity analysis for the clamping distance showing the clamping distances resulting in optimal temperature distribution and the beginning of edge degradation as a function of power density [170]

It is now possible to expand the scope of the analysis. The resulting process window (Fig. 5.7) presents the time required for the hottest point at the interface to reach 370 °C, 400 °C and 440 °C, 10 °C below the degradation temperature of PEI [176]. The temperature of the lower bound and the average temperature within the weld at that moment (approximately 390 °C) are higher than the reported temperatures required to obtain reptation times compatible with the resistance welding process for PEI/PEEK interfaces [48]. On the other hand, the addition

of a large fraction of MWCNT is limiting polymer chain mobility at lower temperatures [177, 178] and a higher temperature or more time is required to achieve similar diffusion of the chains. Additional welding experiments were conducted based on the suggested processing window and previous results to validate the model's results. The average single lap shear strength for all welded joints are presented in Fig. 5.7.

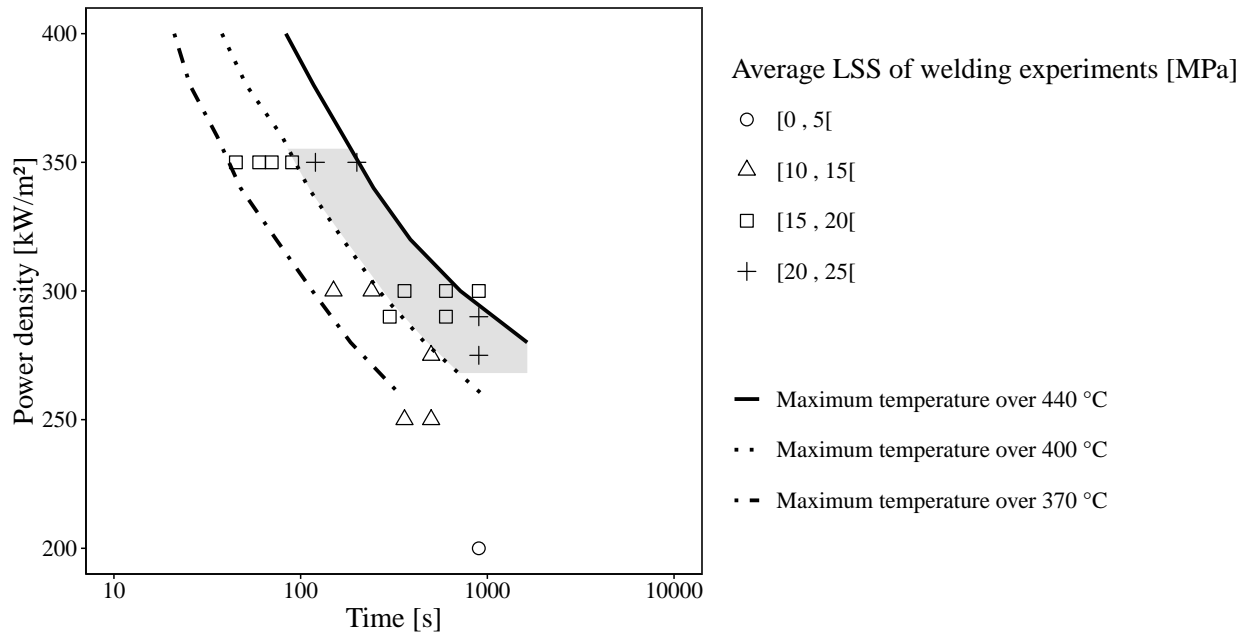


Figure 5.7 Process window (grayed zone) based on the simulation results with optimal clamping distance, the lines represent the time to reach a local maximum temperatures of 370 °C, 400 °C and 440 °C on the top surface of the nanocomposite in the model while the markers presents the single lap shear results from all the welding experiments [170]

5.5.3 Welding experiments

Current leakage in the composite adherents can be a problem for resistance welding of carbon fibre laminates at high power and it currently limits resistance welding with a nanocomposite HE to unidirectional adherents. The model pointed toward the possibility to produce welds at lower power and longer times to reduce the voltage difference along the length of the nanocomposite HE to minimize the risk of current leakage. Successful welding tests were performed with power densities as low as 250 kW m^{-2} (resulting LSS $\sim 14 \text{ MPa}$). These additional tests, along with previous results are included in Fig. 5.7 and in Table 5.3 and 5.4. The highest average LSS (24.9 MPa) was obtained at a power density of 350 kW m^{-2} , a clamping distance of 1.3 mm, a pressure of 1 MPa on the weld and a welding time of 120 s.

This LSS corresponds to a 28% improvement relative to previously published results, thanks to a better processing window predicted by the finite element model, with LSS ranging from 14.1 to 35.2 MPa. LSS results of joints welded using non-optimal sets of welding parameters are also presented in Table 5.3 and 5.4 [170]. A welding experiment at 200 kW m^{-2} during 900 s did not result in a successful weld.

Table 5.3 LSS tests results

Power density [kW m ⁻²]	Clamping distance [mm]	Pressure [MPa]	Values					Time [s]		
					45	60	70	90	120	150
300	1.2	1.0	LSS	[MPa]						14.9
			± S.D.							± 5.6
			Samples							3
350	0	1.0	LSS	[MPa]					15.2	
			± S.D.						± 1.7	
			Samples						4	
	1.0	1.0	LSS	[MPa]					13.0	
			± S.D.						± 4.4	
			Samples						3	
	1.1	1.0	LSS	[MPa]	17.4					21.0
			± S.D.		± 3.6					± 5.6
			Samples		3					3
	1.3	1.0	LSS	[MPa]					24.9	
			± S.D.						± 9.7	
			Samples						4	
	1.5	1.0	LSS	[MPa]		16.4	18.6	15.5	19.6	
			± S.D.			± 7.8	± 2.0	± 3.8	± 3.5	
			Samples			3	3	3	3	

Table 5.4 LSS tests results (continued)

Power density [kW m ⁻²]	Clamping distance [mm]	Pressure [MPa]	Values		Time [s]					
					240	300	360	500	600	900
200	0	1.0	LSS ± S.D. Samples	[MPa]						3.1 ± NA 1
250	0	1.0	LSS ± S.D. Samples	[MPa]	13.2 ± NA 1		14.1 ± NA 1			
275	0	1.0	LSS ± S.D. Samples	[MPa]						20.0 ± 2.7 4
	1.3	1.0	LSS ± S.D. Samples	[MPa]				24.3 ± NA 1		
290	0	1.0	LSS ± S.D. Samples	[MPa]						17.8 ± 2.2 4
		1.4	LSS ± S.D. Samples	[MPa]						21.4 ± 2.7 2
	1.2	1.0	LSS ± S.D. Samples	[MPa]		18.9 ± 7.0 3			17.7 ± 4.3 3	
300	0	1.0	LSS ± S.D. Samples	[MPa]	13.8 ± 3.8 3		17.7 ± 1.1 3			16.5 ± 0.7 3
	1.2	1.0	LSS ± S.D. Samples	[MPa]					19.4 ± 3.0 3	

5.5.4 Nanocomposite tensile strength

Due to the high loading of MWCNTs in the nanocomposite, it is expected that its ductility and tensile strength are impacted. Average tensile strength of 72.2 ± 19.4 MPa and elongation at break of $5.2 \pm 1.7\%$ were obtained from tensile tests on nanocomposite samples. During these tests, all samples had brittle failure mode without a ductile plateau. This can be contrasted to virgin properties of ULTEM 1010 (tensile strength of 110 MPa and 60% elongation) to show that the mechanical behaviour of the nanocomposite is severely affected by the 10% wt. loading of MWCNTs, which was also noticeable during the handling of the HE. The variability in the performances of the nanocomposite is in line with the variability observed in the LSS tests.

5.5.5 Fractography

Direct imaging of the fractured surfaces (Fig. 5.8) provided some insight on the failure modes of the welded joints. First, signs of unstable crack propagation due to the brittleness of the nanocomposite are clearly visible. Evenly spaced cracks in the matrix residues are visible on one face (Fig. 5.8a) and evenly spaced ridges are visible in the mirror matching face (Fig. 5.8b). A close look at those ridges (Fig. 5.8c) shows polymer well bonded to the composite substrate. Second, broken fibres can be seen embedded on top of nanocomposite residues still attached to opposing faces (Fig. 5.8d). Both of these observations are signs that the bonding between the nanocomposite and the composite adherents is not the weakest link. Signs of thermal degradation could be observed in Fig. 5.8e serving as an example of porosities left by vaporized polymer. Carbon fibres with no polymer attached to them or degraded polymer residues can be seen at other locations. Finally, when thermal degradation and unstable cracks combine in the same zone, a different failure mode can be observed where cracks form between adjacent porosities and through the nanocomposite (Fig. 5.8f).

The SEM observations, reduced tensile strength and low elongation at break of the nanocomposite combine to infer that the current limiting factor for resistance welding of thermoplastic composites with a nanocomposite HE is the nature of the nanocomposite itself. In traditional resistance welding, a compliant resin rich layer is present between the adherents and can dissipate energy through plastic deformation. With the current brittle nanocomposite, as soon as cracking occurs, cracks will propagate in an unstable fashion through the interface. Improvements to the process could come either by combining the brittle nanocomposite with an underlying compliant layer of material to produce a flexible joint or by modifying the composition of the nanocomposite to increase its ductility while maintaining its electrical conductivity.

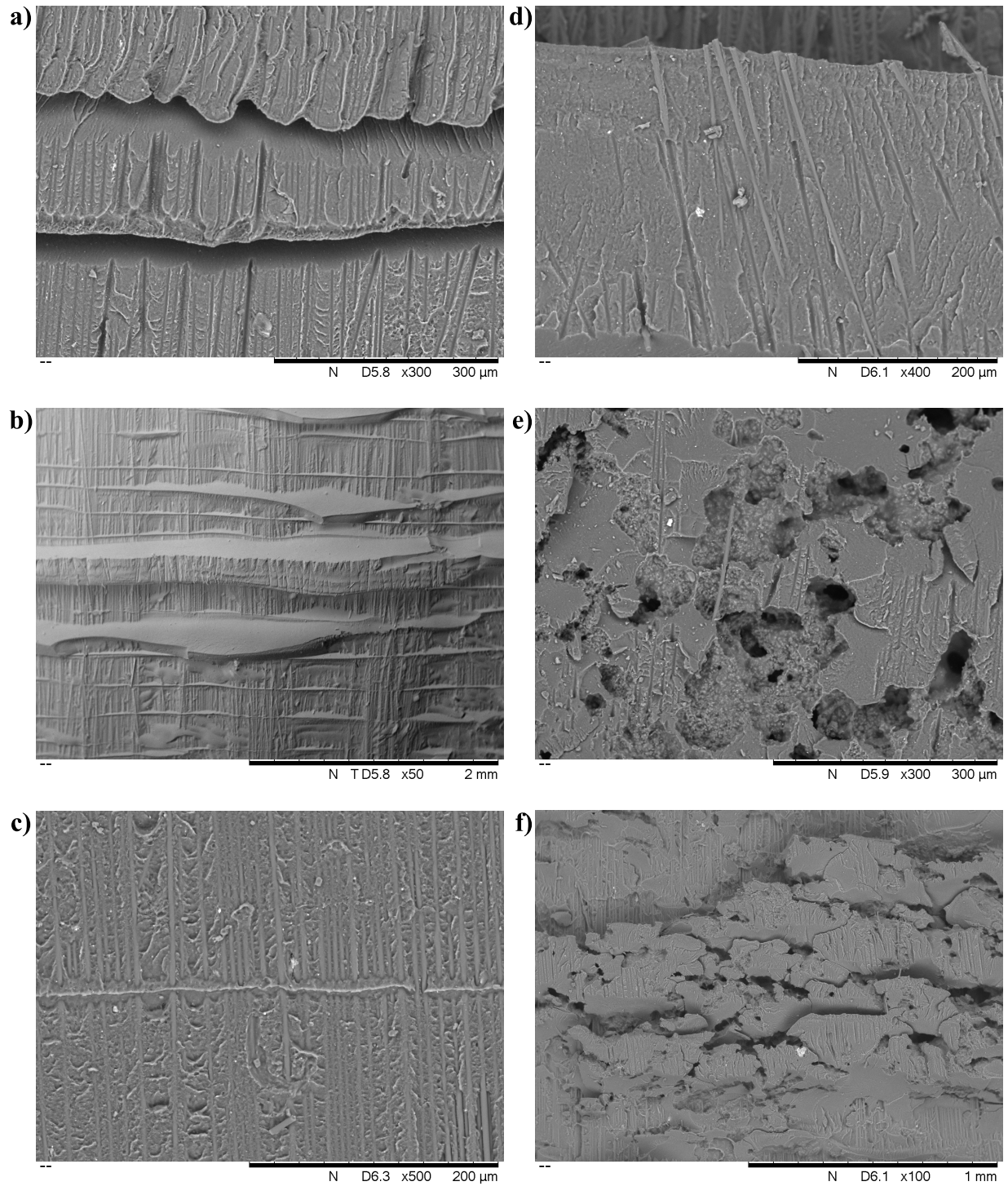


Figure 5.8 SEM fractography of welded specimens showing : a) unstable crack propagation causing evenly spaced cracks in the nanocomposite, b) and c) ridges left on the opposing surface when cracks forms, d) fibre adherence to the nanocomposite HE, e) signs of localized thermal degradation, f) unstable crack propagation combined with thermal degradation [170]

5.6 Conclusion

This work presented the development of a finite element model for the resistance welding of thermoplastic composites, using a nanocomposite heating element. The model allowed to establish a processing window leading to an improvement of up to 28% in the LSS of welded joints. Furthermore, the model and new experiments presented here increased our knowledge of the phenomena at play when welding using these newly developed HE. The model demonstrated the possibility to produce welds at lower power densities and this was validated experimentally. Finally, mechanical testing and fractography analysis of the nanocomposite HE highlighted its brittle nature which is currently the limiting factor in the mechanical strength of the welded joints. Future work will aim at producing a conductive nanocomposite with a higher ductility than the current solution or to bond the nanocomposite to a compliant intermediary layer.

5.7 Acknowledgements

This work was supported by ArianeGroup and CREPEC. The authors would also like to thank Vincent Rohart for his time and help for the SEM imaging and Prof. Philippe Pasquier for the thermal conductivity measurements.

CHAPITRE 6 SOUDAGE D'UNE JONCTION FLEXIBLE

Ce chapitre présente les travaux menés afin de produire une jonction flexible rencontrant les requis du cahier des charges d'ArianeGroup. La planification des travaux, la réalisation des expériences et l'analyse des résultats ont été menées par David Brassard sous la supervision de Jason Robert Tavares et Martine Dubé. Adrien Métafiot, durant son doctorat, a effectué la sélection des deux premiers élastomères ainsi que leur caractérisation thermique (voir Annexe A).

6.1 Étendue du problème

Les deux précédents chapitres de cette thèse se concentraient sur la réalisation d'une soudure entre un élément chauffant nanocomposite et un composite à matrice thermoplastique (Fig. 6.1). Cette partie du joint soudé constitue uniquement la moitié du joint structurel qui vise à être produit dans le cadre de ce projet. Pour terminer le joint, une seconde soudure, cette fois entre l'élément chauffant nanocomposite et un élastomère thermoplastique, doit être produite. Une fois la jonction obtenue, il est nécessaire d'en évaluer les performances afin de les comparer aux valeurs du cahier des charges d'ArianeGroup.

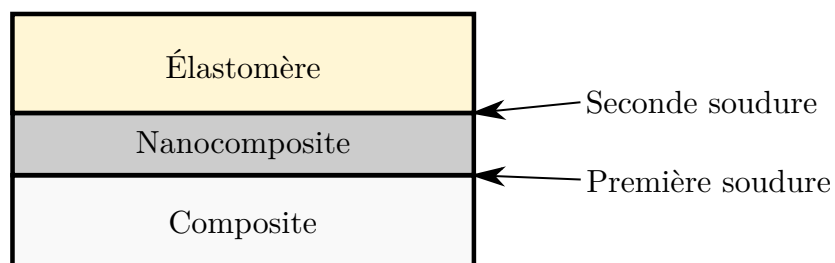


Figure 6.1 Schéma de la jonction multimatériaux présentant les deux soudures

Aucun exemple d'un type de soudure similaire n'a pu être répertorié lors de la revue de la littérature. Ainsi, en raison de la nature exploratoire de cette portion du projet, les travaux de caractérisation sont réalisés avec une approche progressive et méthodique.

6.2 Méthodologie

La première caractéristique à valider avant de réaliser le soudage est la stabilité thermique de l'élastomère. Il est nécessaire de vérifier que ce dernier pourra résister aux températures ren-

contrées lors du soudage sans se dégrader. Par la suite, des essais de caractérisation mécanique viennent valider les propriétés mécaniques de l'élastomère, ce dernier devant rencontrer les requis du cahier des charges. En parallèle à la caractérisation mécanique, des essais progressifs de soudage sont mis en œuvre pour valider la possibilité de souder le matériau choisi.

6.2.1 Matériaux

L'élastomère retenu est un copolymère multiblocs (Fig. 2.14(c)) de PEI et de polysiloxane produit par SABIC sous le nom commercial ULTEM STM1500 avec des segments successifs de longueur variables [153, 179]. Il est à noter que la nature exacte de la structure du PEI-siloxane est matière à caution. Hatui présente la structure comme un simple copolymère alterné (Fig. 2.14(a)) [180]. Toujours selon cet auteur, le PEI-siloxane serait miscible avec le PEI.

Les éléments chauffants ainsi que les adhérents en composite ont la même composition et ont été produits selon la même méthode que dans les chapitres 4 et 5.

6.2.2 Caractérisation de la stabilité thermique des élastomères et du nanocomposite

Des analyses thermogravimétriques (TGA) de l'élastomère ont été réalisées avec un appareil TA Instruments Q500. Tel qu'il est présenté dans la norme ASTM E2550 - 17, les échantillons ont été soumis à une rampe de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ jusqu'à une température de 800°C sous une atmosphère régulière.

Une seconde méthode plus sensible a été employée pour évaluer la stabilité thermique de l'élastomère. Les essais de TGA permettent de détecter la présence de dégradation lorsque la masse de l'échantillon change. Cependant, lorsque la dégradation se produit par une modification de la structure du polymère, par scission de chaînes ou par réaction entre celles-ci, une mesure de la masse peut être insensible à ce changement. Ainsi, une mesure indirecte de la viscosité durant un brassage à haute température a pu être réalisée pour certains matériaux en suivant l'évolution temporelle du couple lors de la production d'un mélange en condition isotherme, et ce, à l'aide d'un mélangeur interne Haake PolyLab OS. Cette mesure permet d'identifier le début d'un processus de dégradation de l'élastomère. Une méthode permettant de quantifier la dégradation serait de mesurer l'évolution de la masse moléculaire (M_n et M_w) du polymère avant le mélange et à divers moments du mélange.

6.2.3 Caractérisation mécanique des élastomères

Les propriétés mécaniques des élastomères sont validées à l'aide d'essais de traction. Les essais de traction ont été effectués avec un échantillon de type V selon la norme ASTM D638-14. Une plaque de 3,2 mm d'épaisseur a été produite par compression à chaud de granules. Les échantillons ont ensuite été découpés à l'aide d'un poinçon et d'une presse.

6.2.4 Essais de soudage

Les essais de soudage sont réalisés en étapes afin de maximiser la possibilité d'obtenir une diffusion des chaînes de polymères. Les premiers essais de soudage sont effectués sous vide dans une étuve chauffante (Fig. 6.2). Lors de ce test, un empilement d'échantillons de composite, de nanocomposite et d'élastomère est positionné dans l'étuve. Des poids sont ensuite ajoutés pour simuler la pression exercée lors du soudage. En raison de la taille de l'étuve et de l'échantillon ainsi que des poids disponibles, il a été impossible de maintenir en équilibre suffisamment de poids pour obtenir la même pression que dans le montage de soudage. L'échantillon est installé dans l'étuve avant le début du chauffage jusqu'à la température désirée.

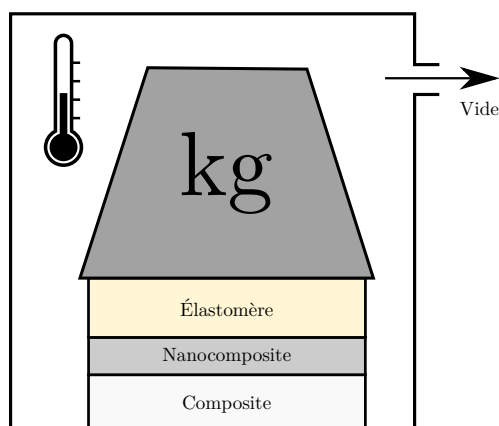


Figure 6.2 Schéma du procédé de soudage dans une étuve

La seconde méthode utilisée est un soudage dans une presse chauffante manuelle (Fig. 6.3). Durant ce test, un empilement symétrique en sandwich avec deux échantillons de composite et de nanocomposite ainsi qu'un échantillon d'élastomère au centre est positionné entre deux plaques métalliques. La presse est préchauffée à la température désirée avant d'insérer l'empilement. Lorsque les plateaux de la presse atteignent la température de consigne, une pression est appliquée sur l'empilement pour le consolider. Après 10 minutes, le chauffage de

la presse est arrêté et un ventilateur est utilisé pour accélérer le refroidissement du montage. Les échantillons sont retirés de la presse une fois qu'ils sont refroidis.

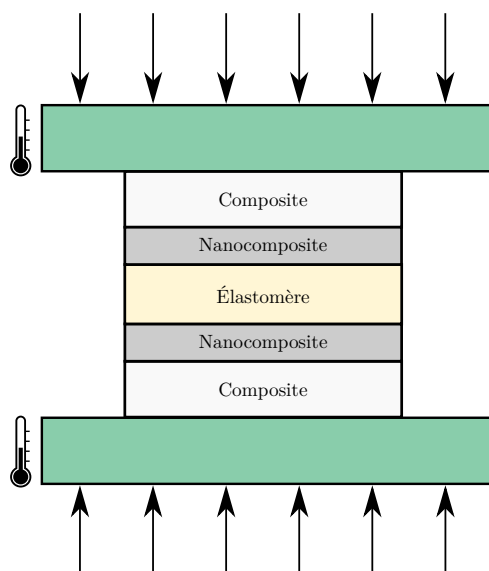


Figure 6.3 Schéma du procédé de soudage à la presse chauffante

À la suite des premiers résultats, la possibilité de souder l'élastomère a été évaluée à l'aide du montage de soudage. Dans ce dernier, une couche d'élastomère est déposée sur un élément chauffant nanocomposite reposant sur un adhérent en composite. L'empilement était déposé sur une céramique isolante avant qu'un autre morceau de céramique ne soit positionné au-dessus de la soudure. Les vérins étaient ensuite abaissés pour appliquer une pression sur la zone soudée ainsi que sur les électrodes en contact avec le nanocomposite. La quantité de courant et le voltage appliqués durant les essais de soudage ont été contrôlés afin de maintenir une puissance électrique surfacique constante tout au long de chaque test.

Deux modes de soudures distincts ont été évalués (Fig. 6.4).

1. Produire les soudures des deux côtés de l'élément chauffant nanocomposite en une seule étape. Ces essais visaient à produire une soudure multimatériaux complète entre le composite et le nanocomposite ainsi qu'entre l'élastomère et le nanocomposite en une seule étape.
2. Produire les soudures en deux étapes. Une première soudure est produite entre le composite et le nanocomposite. Une seconde soudure entre le nanocomposite et l'élastomère est ensuite produite en appliquant, de nouveau, un courant électrique dans le nanocomposite déjà soudé au composite. Ce second mode de soudage avait pour but d'employer des conditions d'opération différentes pour chaque combinaison de matériau.

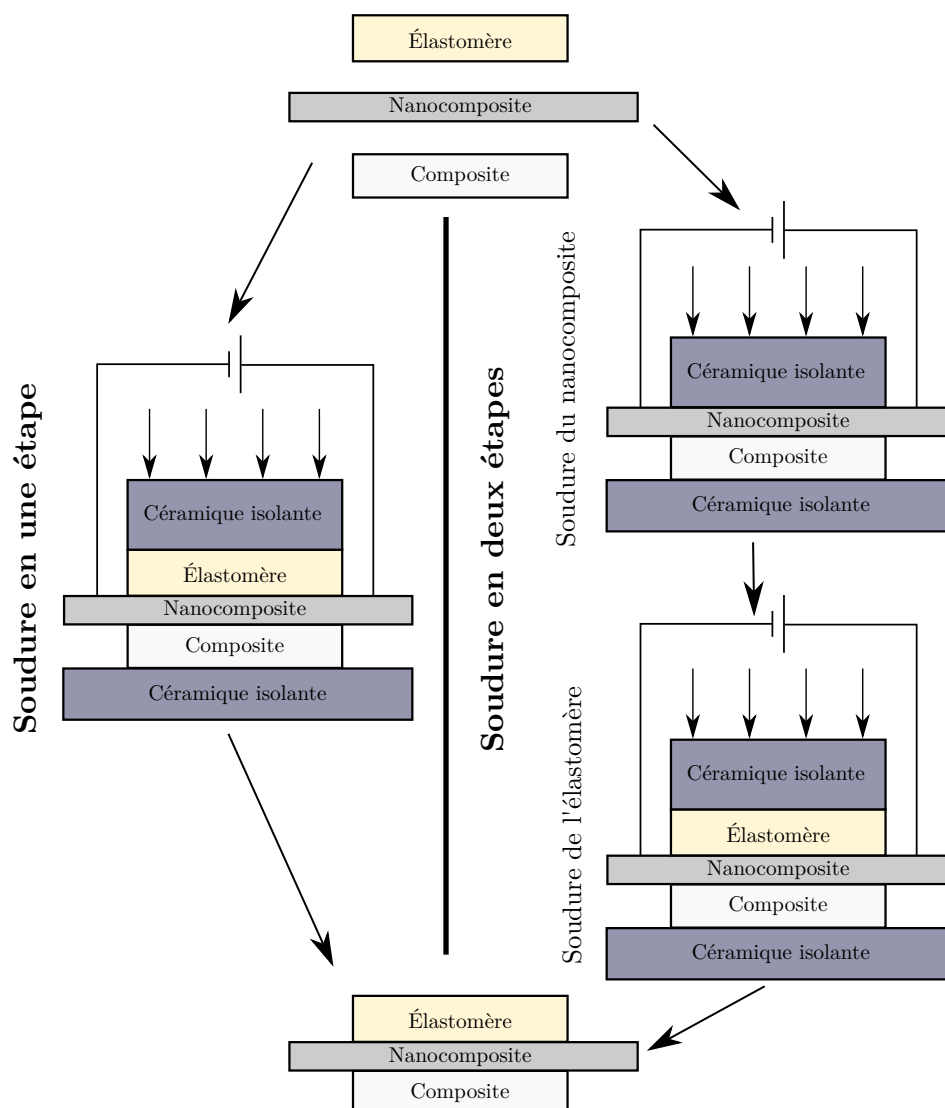


Figure 6.4 Schéma du procédé de soudage par résistance montrant les processus en une étape et en deux étapes

Lors du soudage des échantillons pour les essais de caractérisation mécanique, l'élément chauffant nanocomposite est positionné avec un retrait d'une distance d'environ 1 à 2 mm du bout de l'adhérent. L'élastomère est également positionné de façon à obtenir un retrait de 1 à 2 mm avec le bout de l'échantillon.

6.2.5 Caractérisation mécanique des joints soudés

La résistance des soudures a été évaluée selon leur géométrie. Les essais dans l'étuve ou sous presse n'avaient pas une géométrie propice à des essais de caractérisation mécanique. Dans

ces cas particuliers, la soudure était évaluée par pelage manuel du joint. Si nécessaire, des outils étaient utilisés pour tenter de décoller les faciès en contact. Après la séparation des faciès, une observation visuelle des joints, parfois suivie d'une observation au microscope optique, permet de juger de la qualité du joint.

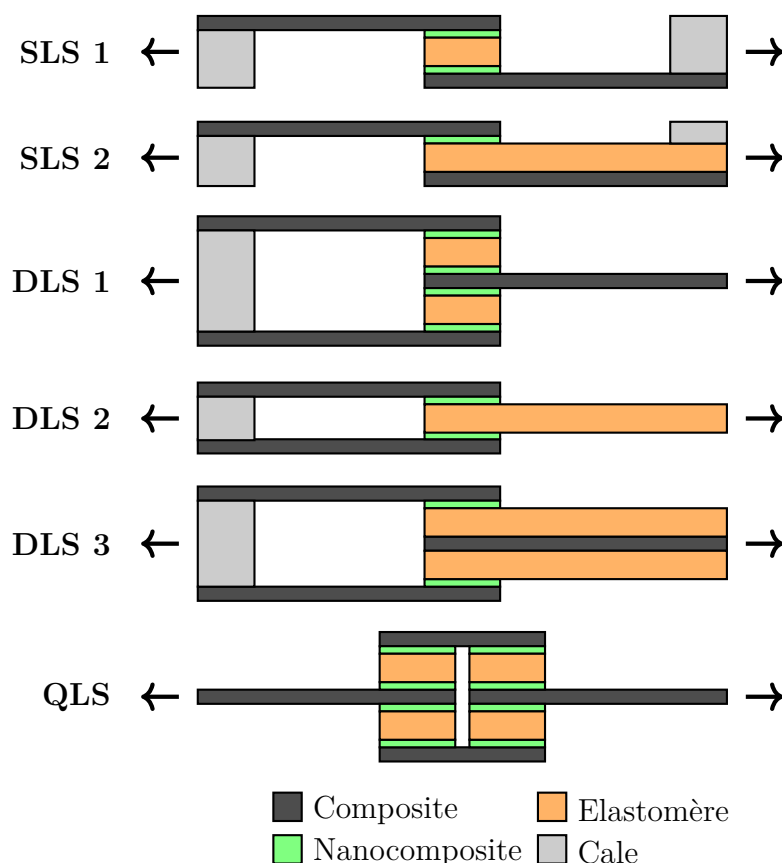


Figure 6.5 Géométries en simple cisaillement (SLS), en double cisaillement (DLS) et en quadruple cisaillement (QLS) évaluées pour les essais de caractérisation mécanique de la jonction flexible

Pour de déterminer la géométrie optimale des échantillons afin d'évaluer la résistance des joints soudés avec le montage de soudage par résistance, des modèles par éléments finis ont été développés. Plusieurs géométries d'échantillons comprenant des joints en simple cisaillement (SLS), des joints en double cisaillement (DLS) et des joints en quadruple cisaillement (QLS) ont été évaluées (Fig. 6.5). Avant de procéder à la modélisation, une analyse des capacités de production a déterminé que les joints évalués devraient autant que possible n'avoir qu'une seule soudure. Également, la solution retenue devait limiter la déformation en rotation du joint causée par l'épaisseur de l'élastomère.

Il a été jugé que les géométries DSL 1 et QLS n'étaient pas des solutions désirables en raison

du nombre de soudures à réaliser. De plus, la solution SLS 1, nécessitant 2 soudures et causant une déformation en rotation du joint, ne présentait aucun avantage par rapport à la solution SLS 2 qui ne nécessite qu'une seule soudure.

Des modèles par éléments finis ont été établis pour les solutions SLS 2, DLS 2 et DLS 3 dans le logiciel COMSOL Multiphysics®. Dans ces modèles, basés sur les propriétés des matériaux, une force était appliquée de façon à simuler un essai mécanique en simple ou en double cisaillement avec des échantillons fixés dans les mors d'une machine de traction. L'extrémité d'un des adhérents était fixée et l'extrémité de l'autre était soumise à un chargement dans l'axe de l'échantillon sans possibilité de se déplacer ou de se déformer dans une autre direction.

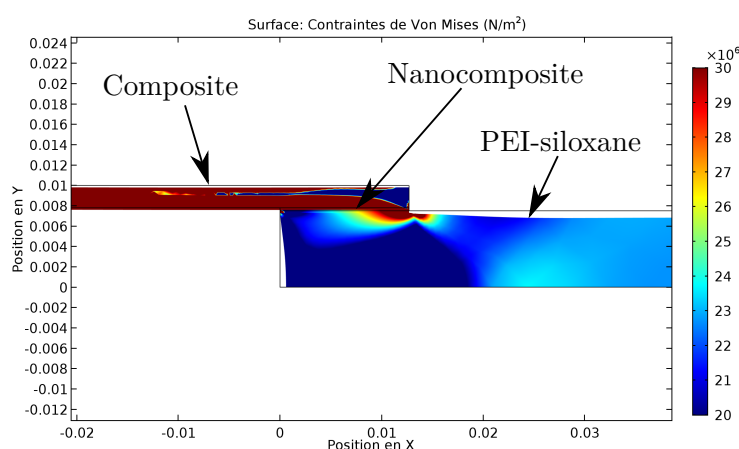


Figure 6.6 Déformations et champ de contrainte pour un échantillon DLS 2 avec une couche d'élastomère de 15 mm d'épaisseur. Un plan de symétrie au milieu de l'élastomère est employé pour simplifier le modèle.

L'analyse des résultats pour la solution DSL 2 (Fig. 6.6), avec une couche d'élastomère servant d'adhérent, a démontré que la fabrication de cet échantillon nécessiterait un adhérent élastomère avec une épaisseur d'au moins 15 mm afin d'obtenir une rupture dans le joint plutôt qu'une rupture en tension de l'adhérent. Cette analyse ne prend pas en compte l'effet local des mâchoires. Une rupture pourrait se produire dans cette zone. Le tout est sans compter la difficulté de produire un échantillon de 15 mm d'épaisseur sans défauts. À la lumière de ces résultats, la géométrie d'échantillon DSL 2 a été mise de côté.

Les prochains modèles ont étudié la géométrie DSL 3 où des couches d'élastomère sont collées sur un substrat en composite ou en acier (Fig. 6.7). Cette géométrie avait pour but de limiter le transfert de charge au travers de l'élastomère. Le principal élément évalué avec ces simulations est l'effet de l'épaisseur de l'élastomère sur le champ de contrainte. Il est important d'éviter les effets de bord causés par le substrat rigide lorsqu'une couche d'élastomère

trop mince est utilisée. On peut voir qu'une épaisseur d'élastomère de 1 mm (Fig. 6.7(a)) produit un champ de contrainte qui est fortement affecté par la présence d'un substrat en acier. Lorsque l'épaisseur de l'élastomère est augmentée à 2 et 5 mm (Fig. 6.7(b) et 6.7(c)), le champ de contrainte est de moins en moins affecté par l'influence du substrat. Une épaisseur supérieure à 2 mm est alors suffisante pour minimiser l'effet du substrat en acier sur la jonction soudée.

Afin d'évaluer la possibilité d'utiliser une géométrie plus simple à produire pour les échantillons, des modèles par éléments finis ont été développés pour analyser la rotation du joint et le champ de contrainte dans l'élastomère pour la géométrie SLS 2 (Fig. 6.8). Un autre but de ce modèle était de déterminer l'épaisseur requise pour le substrat en acier afin de minimiser les déformations hors du plan. Le premier constat lors de l'analyse des résultats est que l'épaisseur de l'élastomère a le même impact sur le champ de contrainte. L'évaluation de l'épaisseur nécessaire pour obtenir un champ de contrainte non affecté par le substrat en acier, précédemment effectuée pour la géométrie DLS 3, reste donc valide pour cette géométrie, soit lorsque le substrat en acier possède une rigidité suffisante pour minimiser la rotation du joint. Un deuxième constat est qu'une plaque d'acier de 2,4 mm d'épaisseur permet de minimiser la rotation du joint.

Au vu de ces analyses, il a été décidé que la performance des joints produits avec le montage de soudage par résistance serait évaluée à l'aide d'un chargement en simple cisaillement entre deux adhérents selon la géométrie SLS 2. En raison des moules disponibles, une couche d'élastomère de 3,18 mm a été utilisée avec un substrat en acier de 2,4 mm. Les adhérents d'élastomère ont été collés aux substrats d'acier à l'aide d'une colle époxyde structurelle. Des talons ont été installés aux deux extrémités pour faciliter le montage de l'échantillon dans la machine de traction. Les essais de caractérisation mécanique ont été réalisés avec une machine Landmark de MTS qui possède une cellule de charge de 100 kN.

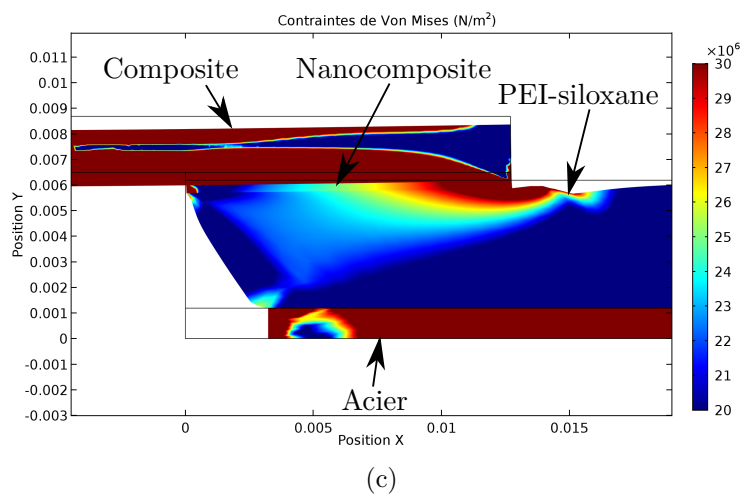
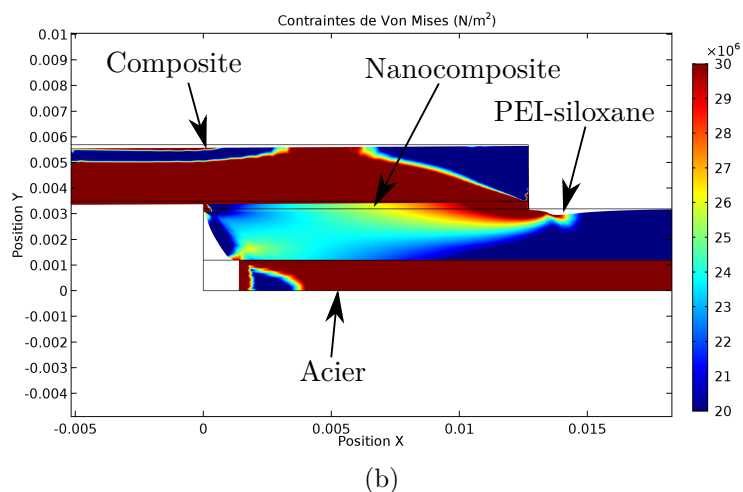
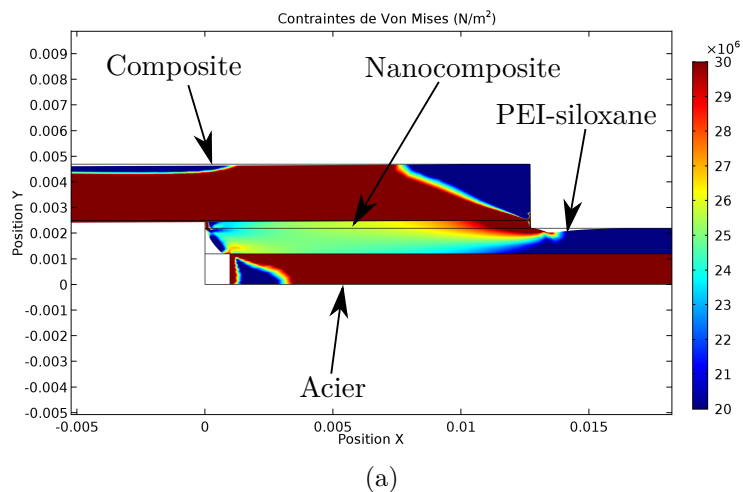


Figure 6.7 Analyse de l'effet de l'épaisseur de l'élastomère sur le champ de contrainte dans les échantillons DLS 3, avec un substrat en acier. Un plan de symétrie au milieu du substrat en acier est employé pour simplifier le modèle. Champs de contrainte pour des épaisseurs d'élastomère de a) 1 mm, b) 2 mm et c) 5 mm

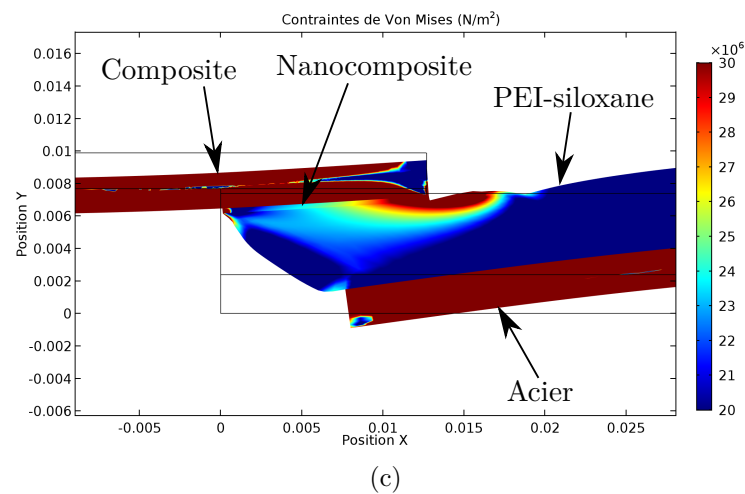
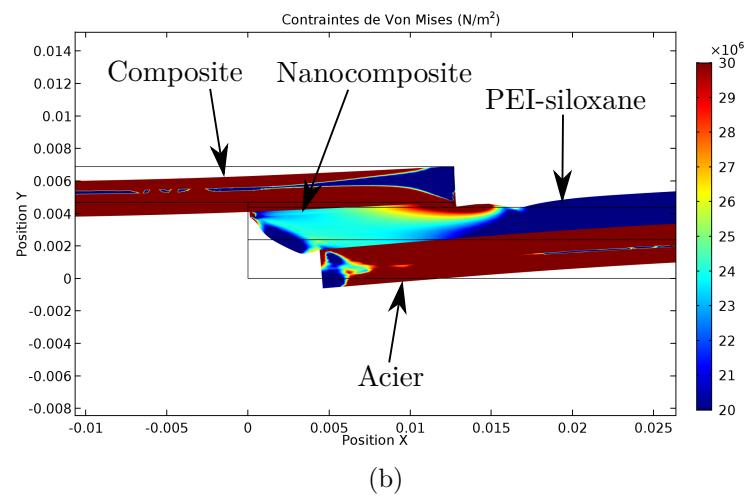
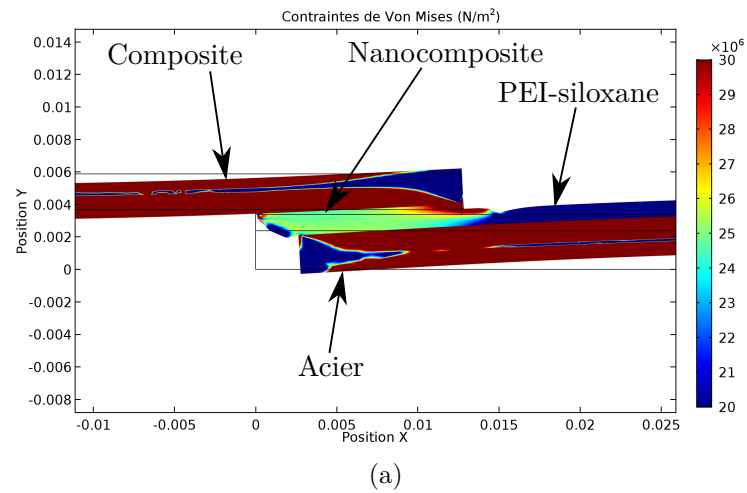


Figure 6.8 Analyse de la rotation et du champ de contrainte dans les échantillons SLS 2, avec un substrat en acier. Champs de contrainte pour des épaisseurs d'élastomère de a) 1 mm, b) 2 mm et c) 5 mm

6.3 Résultats et analyse

6.3.1 Stabilité thermique du nanocomposite

En parallèle des essais de caractérisation thermique de l'élastomère, la stabilité thermique du nanocomposite a été validée. Cette dernière étant en quelque sorte la limite opérationnelle du procédé de soudage, les élastomères ne devraient jamais être exposés à des températures aussi élevées. Comme prévu, le PEI du nanocomposite a démontré des signes de dégradation lorsque la température a dépassé 450 °C (Fig. 6.9).

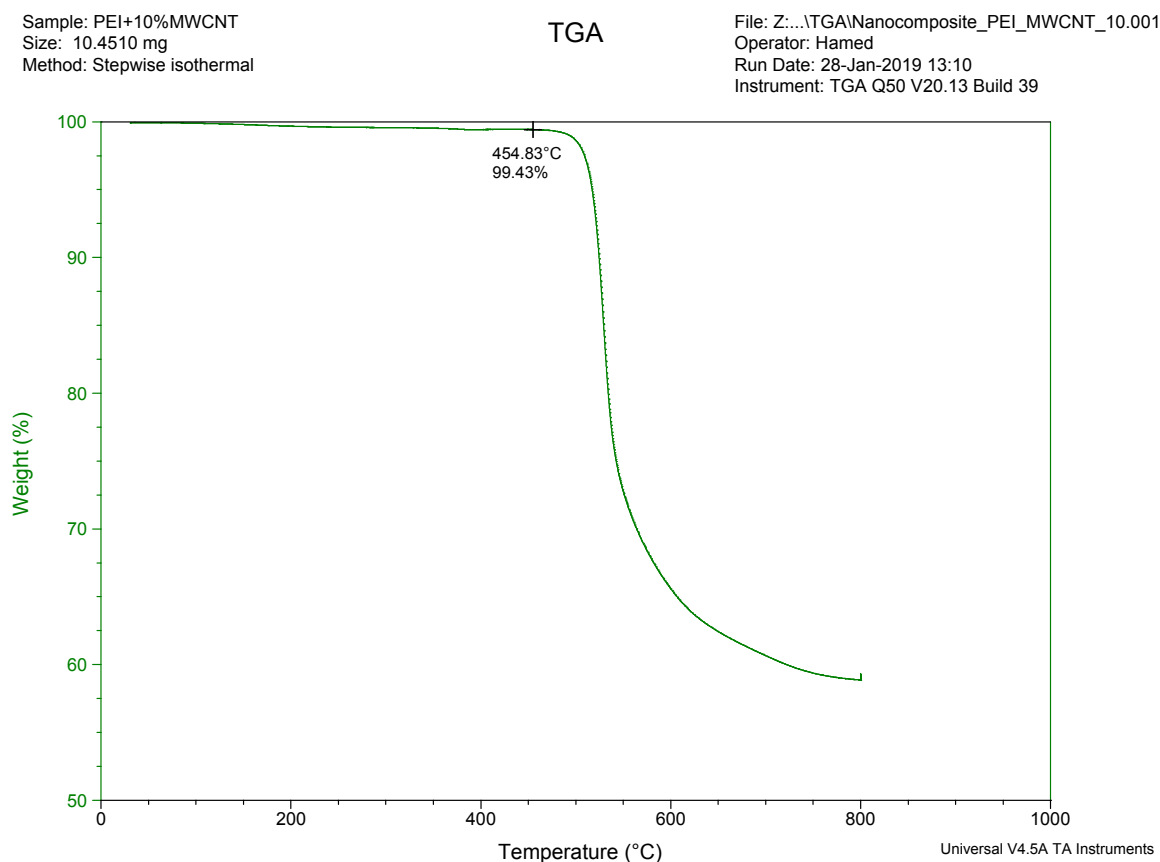


Figure 6.9 Résultats en TGA dans l'air pour le nanocomposite

6.3.2 Stabilité thermique de l'élastomère

La stabilité thermique du PEI-siloxane a été évaluée. L'élastomère a conservé au moins 99,5% de sa masse jusqu'à la température de 360 °C sous une atmosphère standard (Fig. 6.10). La

stabilité thermique de cet élastomère est supérieure aux deux autres élastomères étudiés et est suffisamment élevée pour la réalisation d'essais de soudage.

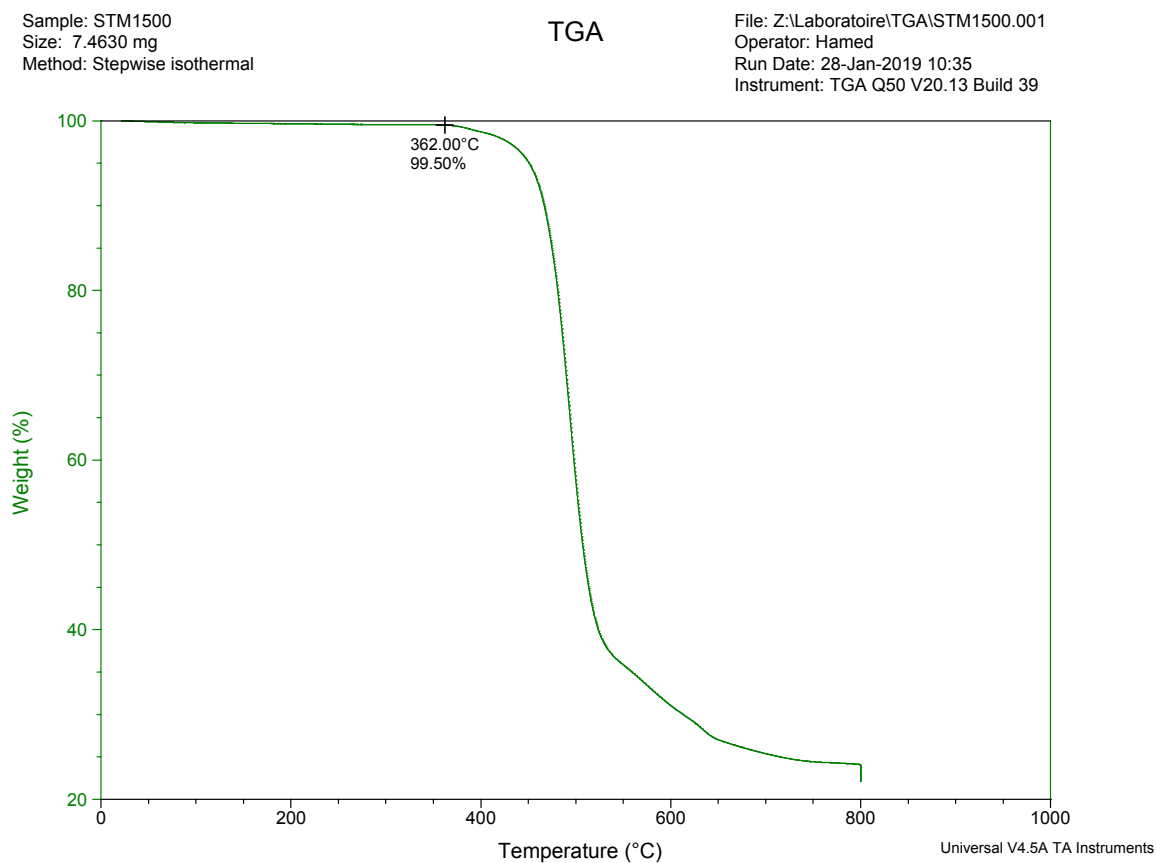


Figure 6.10 Résultats en TGA dans l'air pour le PEI-siloxane

6.3.3 Caractérisation mécanique de l'élastomère

Les échantillons de PEI-siloxane ont atteint une contrainte à la rupture de 29 MPa avec une déformation de 250% (Fig. 6.11).

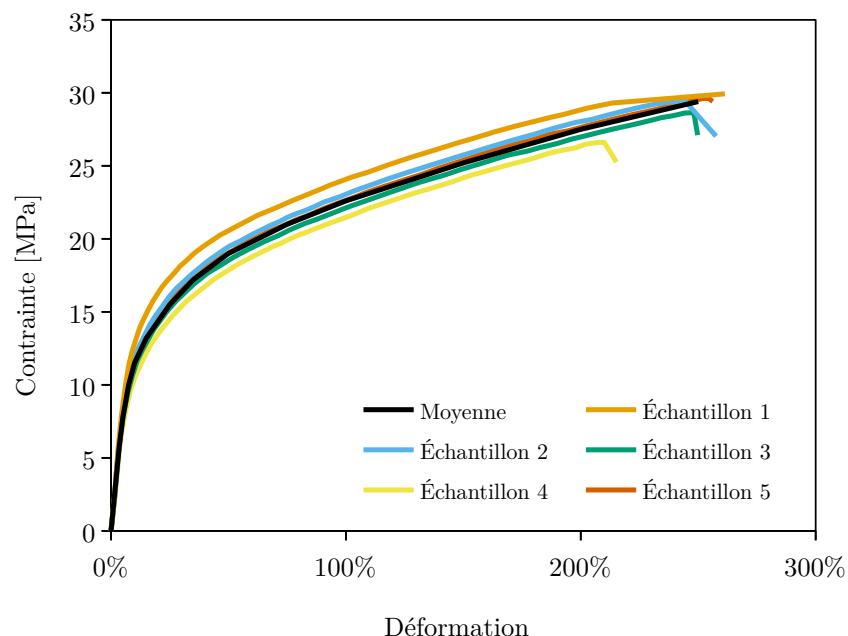


Figure 6.11 Résultats des essais de traction pour le PEI-siloxane

6.3.4 Essais de soudage isotherme

Les essais de soudage pour le PEI-siloxane ont débuté avec un essai dans une étuve sous vide. Un échantillon y a été inséré et chauffé jusqu'à 280 °C pendant 24 heures (Fig. 6.12(a)). À la sortie de l'étuve, l'échantillon était totalement plat (Fig. 6.12(b)), mais, après avoir séparé le nanocomposite du composite, une portion de l'élastomère ne pouvait être retirée (Fig. 6.12(c)). En raison de la faible distance de diffusion des chaînes de polymère, même lors d'un soudage réussi, il a été impossible de confirmer au microscope optique ou même par analyse atomique au microscope électronique à balayage la diffusion des chaînes au travers de l'interface. Il est également possible de remarquer que, durant cet essai, la couleur de l'élastomère a changé, avec une transition de sa teinte vers le brun. Ce dernier signe démontre un début de dégradation thermique de l'élastomère lors d'une exposition prolongée à des températures élevées. Il est important de vérifier qu'un procédé plus court ne produira pas de dégradation de l'élastomère. La prochaine étape de cette validation pour le PEI-siloxane a été de produire une soudure dans une presse chauffante. À la fin de cet essai, encore une fois, en raison de la pression élevée, l'élastomère a presque totalement quitté la zone à souder (Fig. 6.13(a)), mais, après séparation des composants, un film d'élastomère est resté fortement adhérent au nanocomposite (Fig. 6.13(b)). Cette fois par contre, le procédé, d'une durée approximative de 15 min en incluant le temps de refroidissement, a été assez rapide pour ne pas altérer la couleur de l'élastomère.

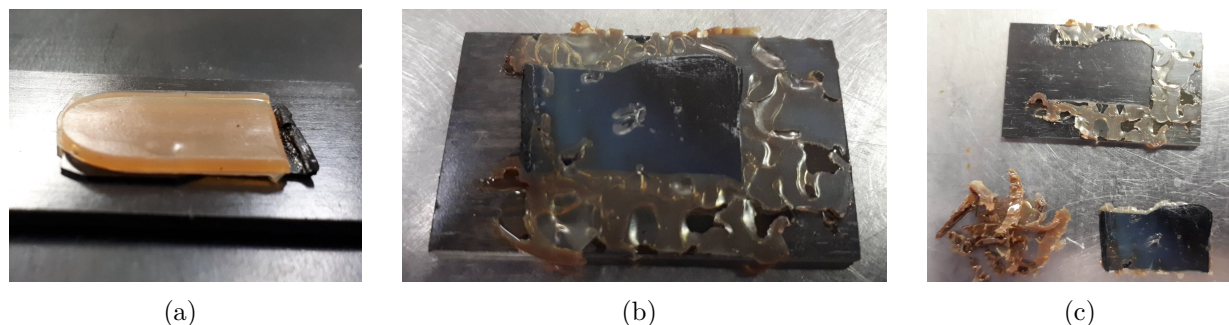


Figure 6.12 Essai de soudage dans une étuve sous vide à 280 °C pour l'élastomère PEI-siloxane présentant a) la préparation de l'échantillon, b) l'échantillon à la sortie de l'étuve et c) l'adhésion de l'élastomère sur le nanocomposite



Figure 6.13 Essai de soudage à la presse à 280 °C pour l'élastomère PEI-siloxane présentant a) l'échantillon à la sortie de la presse et b) l'adhésion de l'élastomère sur le nanocomposite

Un point intéressant à noter est que, malgré l'adhésion visible entre l'élastomère et le nanocomposite, le soudage entre le composite et le nanocomposite n'arrive pas à se produire aux températures employées lors des essais à l'étuve ou dans la presse. Ce comportement peut être lié à la quantité de charges dans le nanocomposite qui en viennent à affecter la mobilité des chaînes de polymère. Ce même comportement avait été dénoté dans le chapitre 5 et causait une augmentation de la température nécessaire pour le soudage. Cet indice porte à croire que les températures d'opération pour les deux types de soudage ne seront pas nécessairement compatibles.

6.3.5 Évaluation de la vitesse de dégradation thermique du PEI-siloxane

Afin de déterminer un temps maximal pour le soudage, il est nécessaire d'évaluer plus précisément la vitesse de dégradation thermique du PEI-siloxane. Un mélange composé de PEI et

de 10% d'élastomère a été produit. Lors de ce test, le PEI a été mélangé avec une vitesse de rotation de 150 RPM jusqu'à ce que la température du mélange se stabilise à 350 °C. Les granules de PEI-siloxane ont alors été ajoutées et le couple du rotor a été enregistré en continu pendant 40 minutes (Fig. 6.14(a)). On peut voir qu'après une fonte rapide, le couple remonte progressivement pour atteindre un plateau avec une légère pente aux alentours de 600 s (10 minutes). Ce plateau se poursuit pendant 15 minutes, soit jusqu'à approximativement 1500 s (25 minutes), avant que la viscosité ne commence à augmenter de plus en plus rapidement. L'élastomère recueilli après cet essai présentait des signes flagrants de dégradation thermique (Fig. 6.14(b)). Ces résultats permettent de confirmer que la stabilité thermique du PEI-siloxane est suffisante pour réaliser des soudures à condition que la température soit gardée sous contrôle.

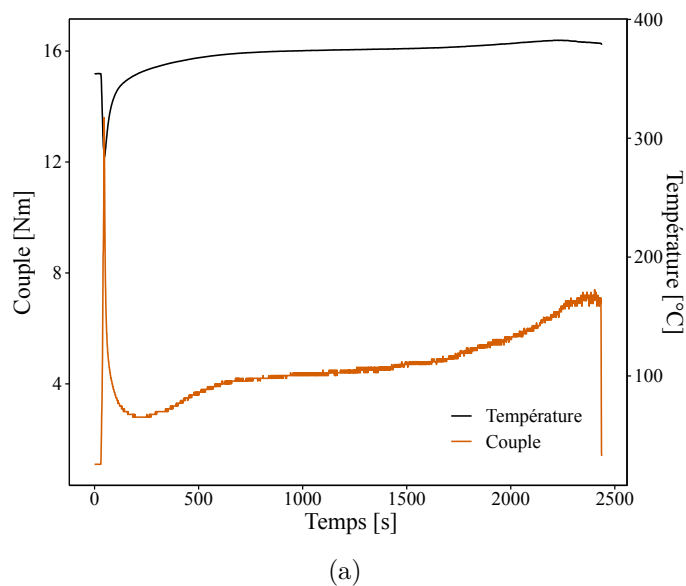
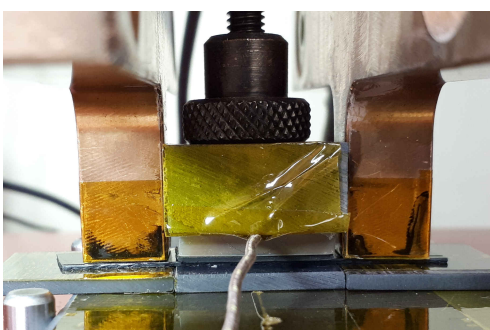


Figure 6.14 Évaluation de la stabilité thermique du PEI-siloxane à l'aide d'un mélangeur interne présentant a) l'évolution du couple pendant le mélange et b) l'état de dégradation de l'élastomère après 40 minutes

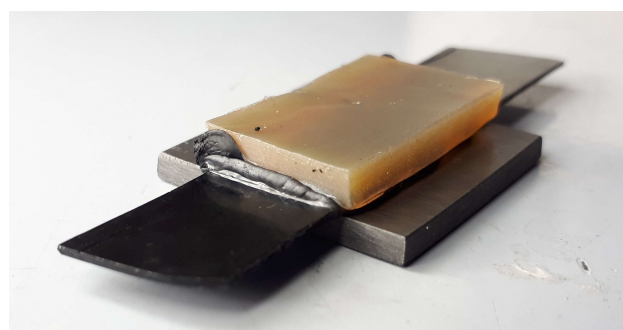
Une analyse des mécanismes de dégradation serait nécessaire pour expliquer les raisons menant à la variation de couple lors de cet essai. Il n'a pas été possible de trouver de telles analyses dans la littérature pour le PEI-siloxane. Par contre, en ce qui concerne le siloxane, au-dessus de 180 °C, la dégradation de ce polymère produit un raccourcissement des chaînes par la scission de liaisons Si-O et la formation de groupes cycliques de siloxane avec une faible élasticité [181]. Une exposition prolongée à de hautes températures cause une dégradation du réseau siloxane et une augmentation de la rigidité du polymère. Ce mécanisme pourrait expliquer le comportement observé.

6.3.6 Essais de soudage par résistance

Un premier essai a été réalisé dans le montage de soudage par résistance à l'aide de petits échantillons d'élastomère et de composite ainsi que d'un élément chauffant nanocomposite. L'échantillon a été installé dans le montage de soudage (Fig. 6.15(a)) et un essai de soudage a été réalisé avec une puissance surfacique de 260 kW m^{-2} pendant 60 s. Une jonction a été obtenue en une seule étape lors de cet essai. Les tentatives pour séparer l'élastomère ont, encore une fois, permis de séparer le nanocomposite du composite, mais sans permettre de séparer l'élastomère du nanocomposite. En raison de l'absence de soudure entre les adhérents composites et les éléments chauffants nanocomposites, la méthode de soudure en une étape a été abandonnée. Les essais subséquents ont utilisé un mode de soudure en deux étapes où l'élément chauffant était préalablement soudé sur un adhérent composite.



(a)



(b)

Figure 6.15 Essai de soudage d'un échantillon avec l'élastomère PEI-siloxane avec a) l'échantillon positionné dans le montage de soudage et b) le résultat de l'essai de soudage

Une série de soudures exploratoires ont été réalisées afin de cerner une fenêtre d'opération. Lors des essais initiaux, des thermocouples étaient installés pour mesurer l'élévation de température sur la face opposée de l'élastomère. Les essais étaient arrêtés si la température s'élevait rapidement au-dessus des températures pouvant causer une dégradation rapide de l'élastomère ou un fluage prononcé de l'élastomère en dehors de la zone soudée. Les deux premiers essais à 260 et 220 kW m^{-2} ont dû être arrêtés après seulement 60 s en raison de dégagements de fumée (Fig. 6.16(a) et 6.16(b)). Dans les deux cas, l'élastomère a pu être facilement arraché de la jonction après la soudure et on pouvait voir des signes de dégradation de l'élastomère et du nanocomposite. Il était alors nécessaire de considérer deux options : souder à plus faible puissance pendant un temps prolongé ou souder brièvement à haute puissance. Le troisième essai a été réalisé à une plus faible puissance de 180 kW m^{-2} pendant 180 s (Fig. 6.16(c)). L'essai a été arrêté lorsque la face supérieure a atteint la température de 120°C . Pour cet échantillon, il a été possible de séparer aisément l'élastomère du nanocom-

posite et aucun signe de diffusion n'a été noté. Finalement pour l'approche avec un temps court et une puissance élevée, un échantillon a été produit avec une puissance surfacique de 300 kW m^{-2} et un temps de 45 s. La rupture de l'élastomère pour cet essai s'est produite dans l'adhérent et une portion de l'élastomère est resté adhérent. Cette dernière condition de test a été répétée avec des adhérents sur des substrats métalliques. Les essais subséquents ont également utilisé des conditions similaires.

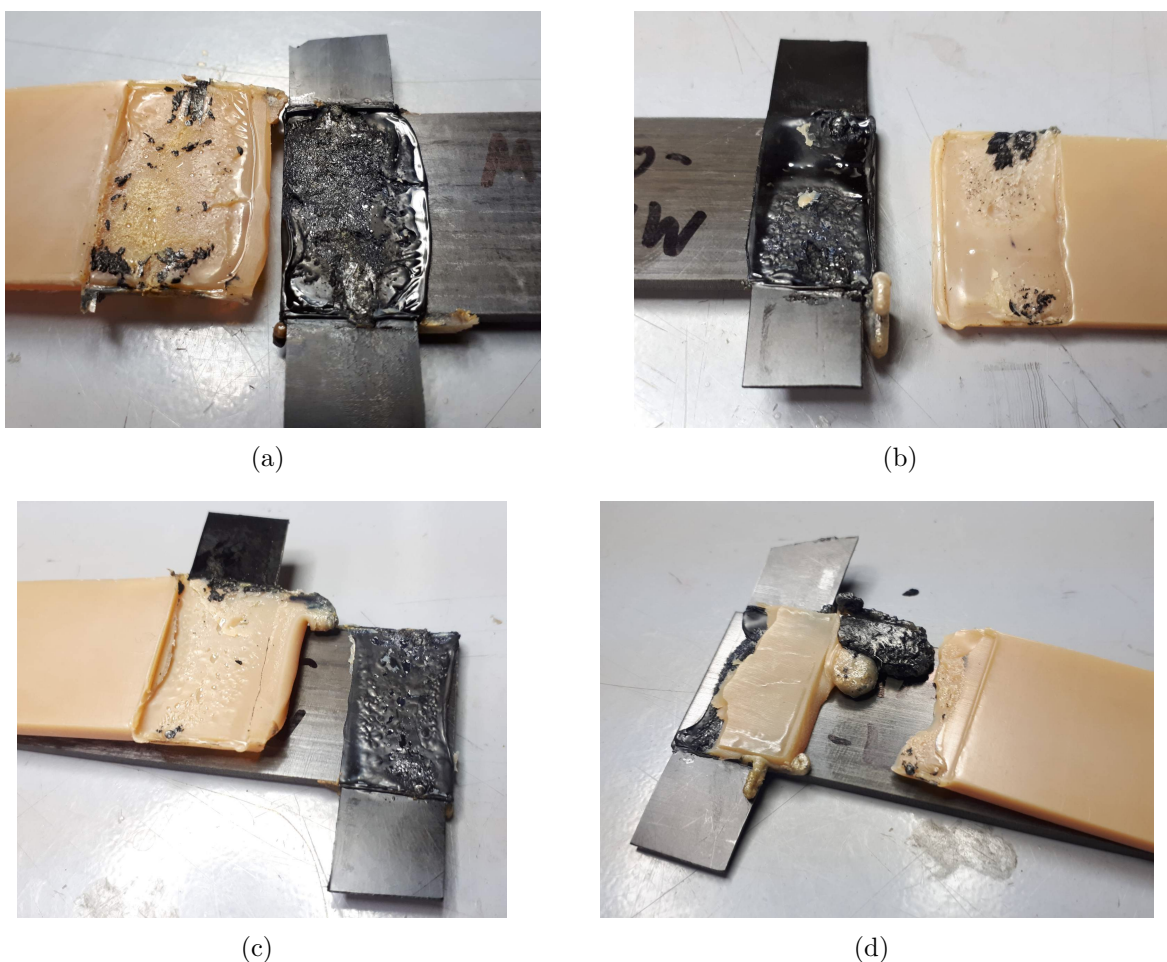


Figure 6.16 Résultats des essais de soudage multimatériaux initiaux avec des paramètres de soudage à a) 260 kW m^{-2} pendant 60 s, b) 220 kW m^{-2} pendant 60 s, c) 180 kW m^{-2} pendant 180 s et d) 300 kW m^{-2} pendant 45 s

La résistance des soudures obtenues a pu être évaluée par essais de simple cisaillement (Tab. 6.1). Des temps de soudage de 35 et 45 s ainsi que des puissances entre 220 et 300 kW m^{-2} ont été utilisés et permettaient d'obtenir des soudures. La pression sur la soudure a été réduite après les deux premières conditions de test en raison de la quantité de polymère ayant flué. Dans tous les cas, sauf pour la soudure réalisée avec une puissance de 220 kW m^{-2} , une

fumée blanche a été dégagée durant le soudage.

Tableau 6.1 Essais de caractérisation mécanique de soudures multimatériaux

Puissance [kW m ⁻²]	Temps [s]	Pression [MPa]	Nombre d'échantillons	LSS (Écart-type) [MPa]
300	45	1	1	8,2 (S.O.)
300	35	1	1	5,7 (S.O.)
300	45	0,4	5	6,3 (1,0)
280	45	0,4	2	4,2 (0,1)
260	45	0,4	2	4,6 (0,8)
240	45	0,4	2	2,6 (0,7)
220	45	0,4	2	2,0 (0,2)



Figure 6.17 Faciès de rupture après un essai mécanique d'une soudure multimatériaux

Une analyse des faciès de rupture des échantillons (Fig. 6.17) permet de voir que des conditions de soudage sous-optimales entraînent la dégradation thermique du nanocomposite. Sur cette figure, on peut observer une section centrale fortement dégradée ainsi que des résidus adhérents à l'élastomère. Une observation au microscope optique a également révélé la formation de bulles et de porosités dans l'élastomère.

La seconde série de tests employant des puissances réduites avait pour but de déterminer une puissance propice à générer une soudure, mais qui ne mènerait pas à une dégradation thermique de l'élastomère. L'observation des faciès obtenus lors de cette série de tests a permis de récolter un grand nombre d'informations. La demi-soudure entre l'élément chauffant nanocomposite et le composite a généralement été le point faible des soudures. Celle-ci doit en effet atteindre un état pleinement soudé après la réalisation des deux joints, mais sans atteindre la dégradation thermique. Il est nécessaire d'optimiser les paramètres de la première soudure en fonction de la puissance qui est appliquée lors de la deuxième soudure. Pour les

joints produits avec des puissances de 260 et 280 kW m⁻², la rupture s'est produite dans le nanocomposite, du côté du composite. Pour ces puissances, la seconde étape de soudage a permis de compléter partiellement la première soudure. Pour les essais avec des puissances de 220 et 240 kW m⁻², la seconde étape de soudure n'a pas permis de compléter le premier joint. Les ruptures se sont alors produites entre le nanocomposite et le composite. Du côté de l'élastomère, à partir de 220 kW m⁻², il y a formation d'un nombre croissant de porosités en fonction de la puissance appliquée. À partir de 240 kW m⁻², des résidus d'élastomères ont été laissés sur le nanocomposite. Ces résidus semblent se former lorsque la quantité de porosité à proximité de la surface de l'élastomère permet la formation d'une pellicule selon le mécanisme présenté à la figure 6.18. La présence de ces résidus adhérents au nanocomposite semble indiquer la possibilité d'obtenir une soudure entre les matériaux.

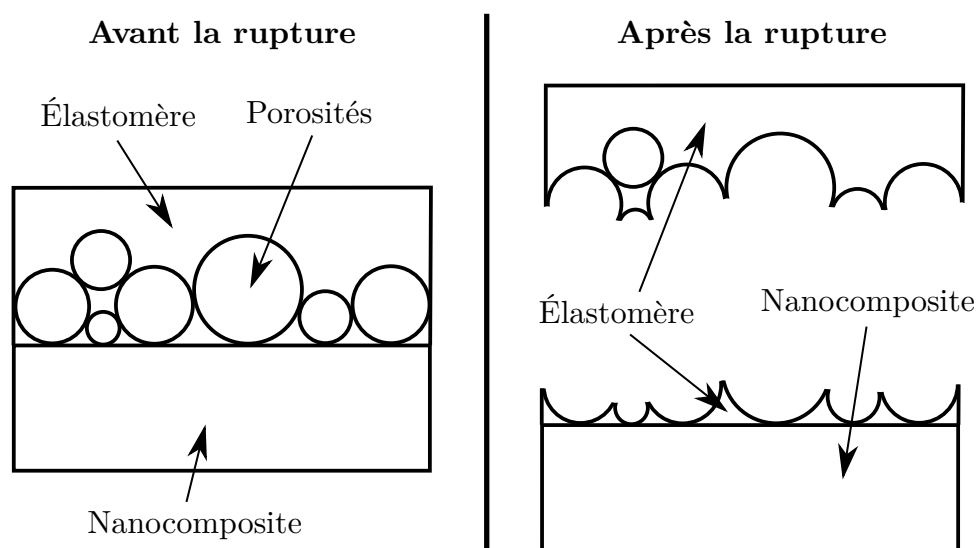


Figure 6.18 Mécanisme de rupture de l'élastomère après une soudure multimatériaux

Afin d'éliminer tout problème pouvant avoir pour cause le nanocomposite, une soudure avec un élément chauffant en acier inoxydable a été produite. Pour cette soudure, une couche de PEI vierge a été laminée en surface des adhérents composites. Un élément chauffant en grillage d'acier inoxydable a été inséré entre les adhérents de composite et d'élastomère. Un essai initial a été réalisé avec un thermocouple pour valider la température à l'interface. Avec une puissance de 220 kW m⁻², la température atteint 320 °C après 45 s et 360 °C après 65 s. Les résistances mécaniques de deux échantillons, soudés avec des puissances de 200 et 220 kW m⁻² pendant 45 s, ont été évaluées respectivement à 5,6 et 6,9 MPa. Une observation au microscope a permis d'observer un grand nombre de porosités dans le faciès de rupture. Encore une fois, les porosités à l'interface, cette fois combinées à la présence du grillage d'acier

inoxydable, ont causé une rupture cohésive de l'élastomère au niveau de l'élément chauffant. Outre la présence de porosités, le résidu d'élastomère semble bien adhérer au composite.

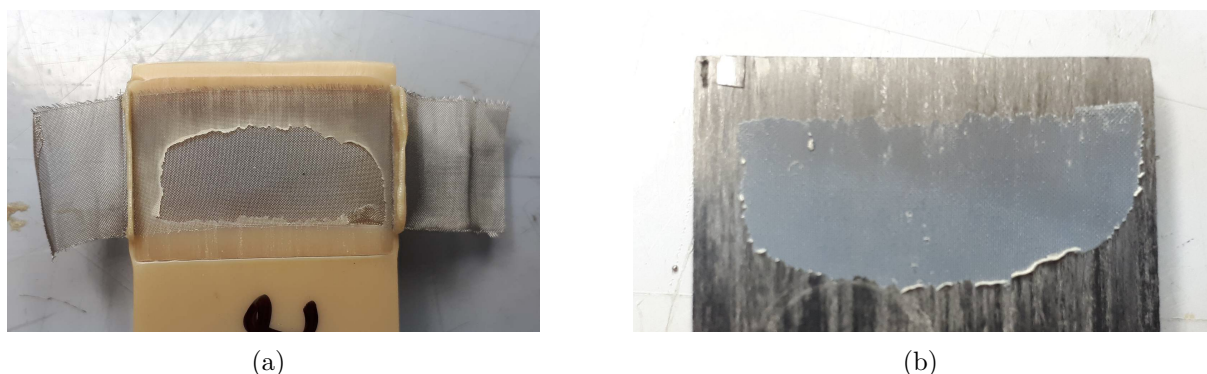


Figure 6.19 Faciès de rupture à la suite des essais mécaniques pour l'échantillon soudé avec un élément chauffant en acier inoxydable à une puissance de 220 kW m^{-2} pendant 45 s présentant a) le côté de l'élastomère et b) le côté du composite

6.3.7 Vérification de la miscibilité du PEI-siloxane

Un mélange de PEI avec 10% massique de PEI-siloxane a été produit avec un mélangeur interne. Lors de ce mélange, le PEI a été initialement mélangé pendant 10 minutes à 340°C avant d'ajouter l'élastomère et de poursuivre le mélange pendant 3 minutes. Le mélange obtenu a été analysé au microscope électronique à balayage afin d'observer la présence ou l'absence de compatibilité et de diffusion entre les phases. Les images obtenues (Fig. 6.20) indiquent que 3 minutes n'ont pas été suffisantes pour obtenir un mélange homogène, puisqu'on dénote deux phases distinctes. Cependant, les structures de la section indiquée ont la même morphologie que les structures obtenues lors d'un mélange complet [180]. L'absence de ségrégation complète, de nodules ou de fissures entre les phases supporte l'idée voulant que 10% de PEI-siloxane soit miscible dans une matrice de PEI. Des essais supplémentaires seront cependant nécessaires pour démontrer hors de tout doute cette miscibilité, puisqu'une simple observation au microscope électronique à balayage ne permet pas d'obtenir des observations à une échelle suffisante pour confirmer le phénomène.

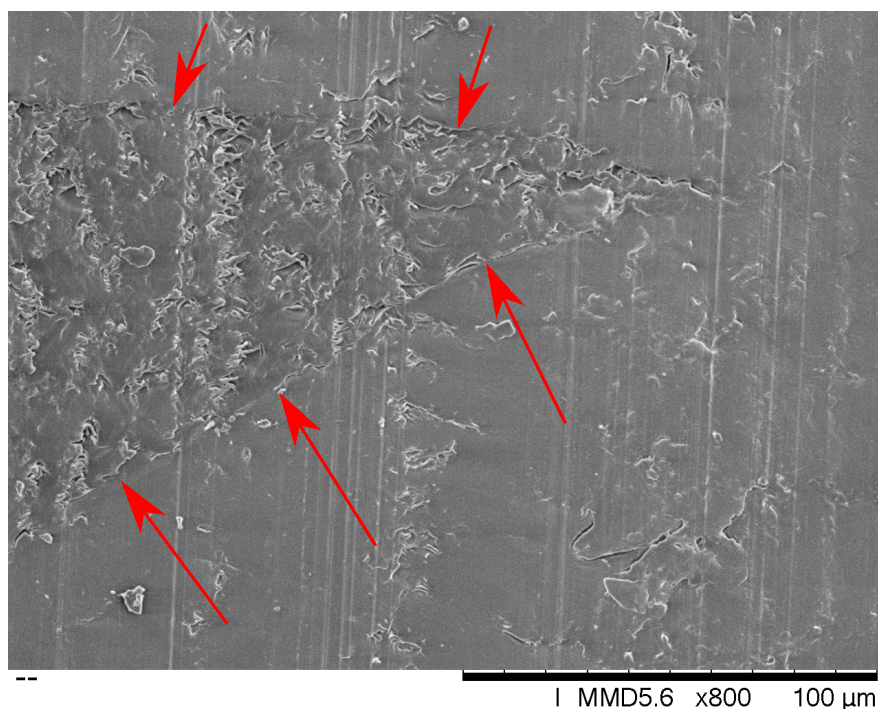


Figure 6.20 Observation au microscope électronique à balayage d'un mélange composé de PEI et de 10% massique de PEI-siloxane

6.4 Conclusion

Au vu des résultats obtenus, on peut confirmer que le PEI-siloxane présente le potentiel pour obtenir une jonction soudée. Cet élastomère semble miscible dans le PEI jusqu'à une fraction massique supérieure à 10%. Il offre également de bonnes propriétés mécaniques et une excellente stabilité thermique. Cependant, jusqu'à présent, il n'a pas été possible de trouver des conditions propices à l'obtention d'une soudure satisfaisante avec une bonne diffusion des chaînes de polymères. Cet élastomère forme rapidement des porosités lorsqu'il est chauffé et ces dernières empêchent la formation d'une jonction solide. Le taux d'humidité dans l'élastomère et le PEI composant le nanocomposite n'ayant pas été pris en compte pour les soudages, il serait approprié d'au moins répéter les essais en laboratoire avec des adhérents et des éléments chauffants ayant été séchés à l'étuve. Les porosités rencontrées dans les soudures entre adhérents composites pourraient d'ailleurs être expliquées, en partie, de cette façon. Une autre approche qui pourrait être envisagée, à défaut d'une soudure, serait de texturer l'élément chauffant pour améliorer le blocage mécanique entre les phases. Un autre point noté durant ces essais est que les cycles thermiques à haute température répétés pour le nanocomposite causent une dégradation de ses propriétés. Encore une fois, en raison

de la quantité de nanotubes de carbone dans le nanocomposite, la diffusion des chaînes de polymères est ralentie et nécessite des températures élevées qui sont propices à la dégradation des polymères. Cet effet était visible dans la fenêtre d'opération pour le soudage d'adhérents composites et il a de nouveau un impact pour la production de soudures multimatériaux. Les travaux visant à obtenir un soudage multimatériaux n'ont pas permis, pour l'instant, d'aboutir à une solution rencontrant les requis techniques d'ArianeGroup.

CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

7.1 Autres travaux

Les articles présentés dans le cadre de cette thèse ne constituent qu'une portion de l'ensemble des travaux réalisés. Ce chapitre présente une partie de ces travaux supplémentaires.

7.1.1 Conception d'un système de soudage par résistance

Afin de pouvoir réaliser des essais de soudage, il a été nécessaire de concevoir et de fabriquer un système de soudage par résistance. La conception du système a nécessité de définir la géométrie du montage, le choix de la source, le système d'acquisition de données et l'interface de contrôle. L'ensemble a été conçu itérativement. Au total, 3 versions ont été développées avant d'obtenir la configuration finale. Le système produit vise à être flexible et polyvalent afin de servir à de nombreux projets de recherche.

Dans sa configuration finale, le système de soudage permet un ajustement complet de la position des électrodes grâce à des vérins pneumatiques plats positionnés à l'aide de rails de guidage. L'emploi de vérins plats permet d'éviter l'interférence entre ces derniers, et ce, tout en maintenant des forces élevées. Le contrôle de la pression sur la zone soudée ainsi que de la pression de contact des électrodes est effectué à l'aide de deux régulateurs indépendants. La pression sur la soudure est mesurée en continu à l'aide d'une cellule de charge tandis que la pression des électrodes est déterminée depuis une mesure de la pression pneumatique. Chaque vérin peut être actionné indépendamment. La base du montage est composée d'une plaque en fibres de verre isolante permettant d'isoler électriquement le montage. Une plaque de montage amovible permet de changer aisément le gabarit de soudage en fonction de la géométrie à souder. La structure en portique du montage est un assemblage d'extrusions d'aluminium permettant d'obtenir un système modulaire pouvant être aisément adapté aux besoins futurs. Le montage de soudage est contrôlé à l'aide d'une interface graphique permettant de configurer tous les paramètres du procédé et d'enregistrer de façon synchrone les conditions d'opération (températures, forces, voltage, courant, etc.).

À la suite des essais de soudage initiaux, la flexibilité du système de soudage a été requise pour régler des problèmes de répétabilité. En raison de variations dans les dimensions des éléments chauffants et d'un mode de contrôle en voltage constant, la puissance dissipée dans les joints variait énormément d'un essai à l'autre. Développer un mode de contrôle en puissance constante a donc permis de stabiliser la quantité d'énergie dissipée dans le joint et

d'obtenir des résultats répétables. Désormais, même lors d'essais de soudage avec des éléments chauffants en acier inoxydable, la variation de résistance causée par l'augmentation de température ne vient plus affecter la quantité d'énergie dissipée.

7.1.2 Résistance de contact des électrodes

Dès le début des essais de soudage, des modèles simplifiés étaient développés en parallèle. En raison de divergences entre les mesures de température et les valeurs prévues lors des premiers essais, l'effet de la pression des électrodes contre le nanocomposite sur la résistance de contact a été évalué (Fig. 7.1). Une amélioration de la méthode de mesure de la résistance de contact, en isolant sur le plan électrique la section mesurée, a d'ailleurs été un élément clé pour l'élaboration du modèle présenté au chapitre 5.

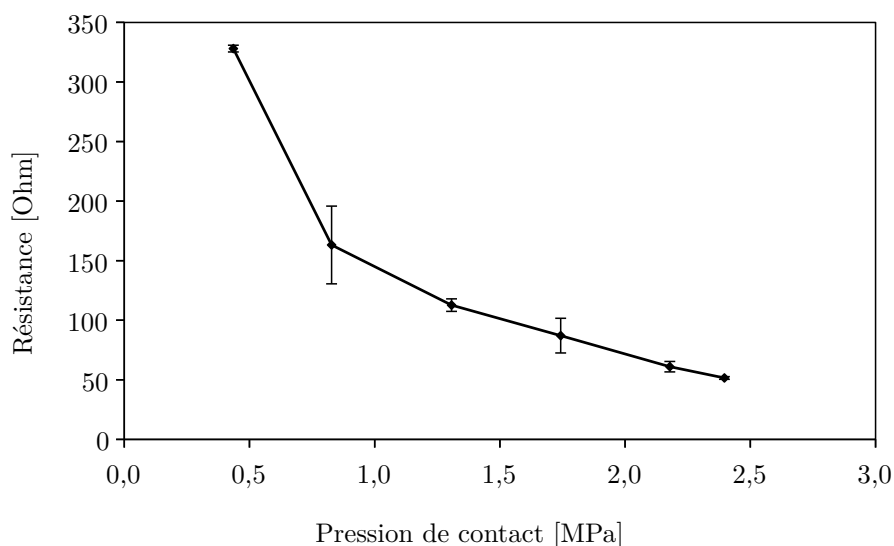


Figure 7.1 Effet de la pression sur la résistance de contact entre les électrodes de cuivre et le nanocomposite

7.1.3 Analyse des porosités dans les joints

Pour évaluer l'effet de la pression durant le soudage et pour assurer des joints de qualité satisfaisante, des micrographies ont été prises afin d'identifier la présence de porosités (Fig. 7.2). Les échantillons pour ces observations sont produits à partir de tranches présentant le centre et le bord de la soudure.

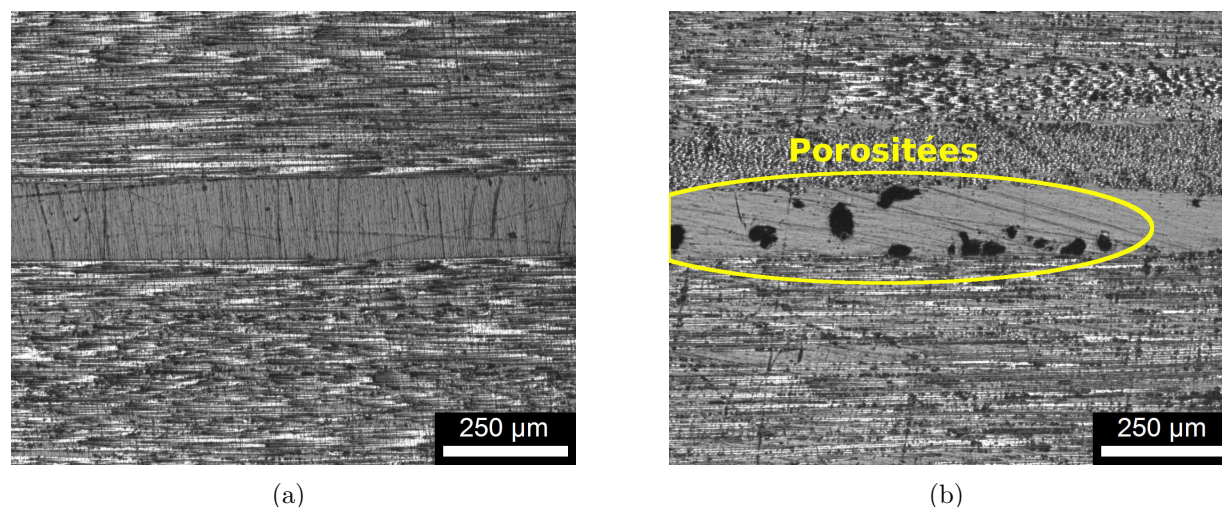


Figure 7.2 Micrographies d'échantillons soudés ayant servi à l'analyse des porosités dans les joints présentant a) l'absence de porosités et b) la présence de porosités

7.2 Synthèse des travaux

En premier lieu, un nanocomposite conducteur a été conçu et caractérisé. Pour ce faire, plusieurs compositions de nanocomposites ont été produites et évaluées. La composition démontrant les meilleures caractéristiques a été produite en plus grande quantité et utilisée pour démontrer la possibilité de l'utiliser comme élément chauffant. La preuve de concept du procédé de soudage utilisant ce nanocomposite a permis de valider le concept d'un élément chauffant nanocomposite.

En second lieu, un modèle par éléments finis a été développé afin d'établir les limites de la fenêtre d'opération du procédé de soudage. Des essais de soudage supplémentaires en laboratoire sont venus confirmer la fenêtre identifiée. Grâce à un meilleur contrôle du procédé, il a été possible d'améliorer les performances mécaniques des joints.

Finalement, la production de jonctions soudées flexibles à l'aide du procédé de soudage résistif a été explorée et quelques avancées ont été obtenues. Cette exploration a mené à la sélection du PEI-siloxane commercial ULTEM STM1500 qui est compatible avec le PEI. Cependant, les travaux de cette thèse n'ont pas permis de trouver des paramètres opérationnels permettant d'obtenir un soudage multimatériaux rencontrant les requis techniques d'Ariane-Group. Certaines pistes supplémentaires ont été identifiées telles que le taux d'humidité dans le nanocomposite et l'élastomère ainsi que la possibilité de texturer le nanocomposite.

Les objectifs 1 à 3, présentés à la section 3.2, ont été couverts et atteints par les articles présentés aux chapitres 4 et 5. Le premier article [169] a été publié en février 2019 dans la

revue *Composites Part B : Engineering* après révision par les pairs. Cet article a déjà été reconnu et cité par d'autres chercheurs travaillant au développement de nouveaux éléments chauffants pour le soudage des composites à matrice thermoplastique [151, 182–184]. Le second article a été soumis au journal *Composites Part B : Engineering* en octobre 2019 et est en attente de révision par les pairs. En ce qui concerne l'objectif 4, ce dernier fait l'objet du chapitre 6.

CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

8.1 Contributions originales

La recherche de nouveaux éléments chauffants a permis au soudage résistif de passer initialement d'éléments chauffants en fibres de carbone vers des éléments chauffants en acier inoxydable. Il est donc naturel dans ce domaine de poursuivre les recherches pour développer de nouvelles solutions. Dans sa forme actuelle, l'élément chauffant présenté dans le cadre de cette thèse n'est pas un substitut direct pour un grillage en acier inoxydable, mais plutôt un complément. Il présente des limitations tout en bénéficiant d'avantages distincts. Au niveau des propriétés mécaniques, avec un nanocomposite contenant 10% massique de nanotubes de carbone, les essais en laboratoire ont permis d'obtenir une résistance en cisaillement maximale moyenne de 24.9 MPa. De plus, les résultats des essais de cisaillement, pour l'ensemble des points se situant dans la fenêtre d'opération, se retrouvent tous à l'intérieur de la plage d'intervalle de confiance à 95%. Les variations visibles des moyennes présentées (Fig. 5.7) proviennent donc simplement de fluctuations normales et aucun ensemble de paramètres en particulier ne se détache du lot. Ces résultats restent également inférieurs aux résistances pouvant être obtenues avec un élément chauffant en acier inoxydable qui peuvent atteindre jusqu'à 50 MPa. Toutefois, cette recherche ouvre la porte vers une nouvelle classe d'éléments chauffants qui s'intègrent totalement dans la pièce obtenue. Ces travaux pourront servir de base à des recherches visant à raffiner cette première itération. De plus, comme pour les matériaux composites, les éléments chauffants nanocomposites peuvent être adaptés à l'application spécifique où ils seront employés. Ils pourraient, par exemple, être intégrés à des composants afin de servir d'éléments chauffants pour le dégivrage. Également, leur conductivité électrique pourrait être utilisée dans les systèmes de protection contre la foudre des aéronefs en composite, et ce, en assurant une continuité électrique entre les composants assemblés. Les échantillons en nanocomposite présentent encore un énorme potentiel pour la recherche et son application.

Dans le cadre de la revue de la littérature concernant le soudage par résistance, le contrôle de la source avec une puissance constante n'a jamais été présenté avant cette thèse. Ce mode d'opération permet un meilleur contrôle de la puissance dissipée dans le joint et permet d'éliminer l'effet de la variation de résistance de l'élément chauffant, que l'on rencontre même avec les éléments chauffants en acier inoxydable. Même si le développement de ce mode d'opération devenait nécessaire pour les éléments chauffants nanocomposites de ce projet, il a néanmoins permis d'améliorer le contrôle du procédé de soudage lors de la production

de joints avec un élément chauffant en acier inoxydable, selon les observations d'un collègue travaillant avec ce type d'élément chauffant.

Finalement, même si le soudage multimatériaux existe dans le cas de liaisons entre des composites thermoplastiques et des composites thermodurcissables [94, 95] ou encore pour des liaisons entre des composites thermoplastiques et des métaux [89–92], aucun cas documenté n'existe pour le soudage d'une jonction flexible. La preuve de la nécessité de ce type de jonction provient de la problématique initiale de cette thèse. Notre partenaire, ArianeGroup, recherche un type de jonction qui n'existe tout simplement pas encore sur le marché et ces travaux de recherche ont eu pour but de répondre à ce besoin. Les adhésifs peuvent remplir une partie de leurs requis à court terme, mais les problèmes de sensibilité aux contaminants et le manque de robustesse de ces jonctions force le développement de nouvelles solutions. Bien qu'aucune soudure rencontrant les requis du cahier des charges n'ait été produite pour le moment, poser les bases théoriques constitue déjà une contribution originale dans l'optique de développer éventuellement une solution appliquée à leurs besoins. De plus, les travaux présentés ont permis de sélectionner le copolymère multiblocs PEI-siloxane comme candidat potentiel pour obtenir des soudures.

8.2 Limites et recommandations

Les solutions développées dans le cadre de cette thèse ne sont pas sans failles. Bien identifier leurs limites permet de cerner des pistes d'amélioration et de formuler des projets de recherche subséquents.

Tout d'abord, au vu d'éléments complémentaires trouvés tout au long du projet, il a été établi que l'utilisation de la méthode FTIR présentée en annexe du premier article (voir Annexe B) n'était pas la bonne façon de déterminer la présence ou l'absence de dégradation. Le spectre présenté (Fig. B.6) est de piètre qualité et ne fournit aucune information utile quant à l'état de dégradation du nanocomposite. La figure est cependant conservée dans cette thèse, puisqu'elle fait partie des documents complémentaires publiés avec l'article. Afin de valider l'absence de dégradation du PEI qui entraînerait une réduction de ses propriétés mécaniques, il serait approprié de réaliser des mesures de la masse moléculaire du PEI après le procédé de soudage.

Également, lors des essais de soudage, les conditions hygrothermiques des matériaux n'ont pas été considérées malgré l'importance qu'elles peuvent avoir. Les porosités observées aux interfaces ainsi que dans l'élastomère peuvent provenir de l'absence de contrôle de ce paramètre clé. Ce facteur aurait dû être pris en compte et devra certainement être considéré lors

des développements futurs.

Un élément ayant été intégré tardivement au projet est l'enrichissement des surfaces à souder avec des films de PEI. L'absence des films de PEI a fait en sorte que les températures nécessaires au soudage n'étaient plus dans la plage suggérée pour un procédé de soudage avec un film de polymère amorphe, en plus de nécessiter la fusion complète du PEEK. Les prochains essais de soudages devraient donc intégrer des films de PEI en surface afin de réduire les températures nécessaires.

Dans un même ordre d'idée, l'incapacité d'obtenir une mesure directe de la température est une limite rencontrée durant ce projet. Il aurait été très utile de pouvoir mesurer le champ de température à l'interface entre le nanocomposite et les adhérents afin de mieux comprendre les processus de dégradation et d'interdiffusion. Une suite de ce projet devrait tenter de développer une méthode permettant cette mesure.

Une grande limitation du soudage à l'aide d'un élément chauffant nanocomposite, dans sa forme actuelle, réside dans son incapacité à produire des soudures avec des laminés autres qu'unidirectionnels. La plus faible conductivité électrique du nanocomposite par rapport à celle des éléments chauffants en acier inoxydable rend les éléments chauffants plus susceptibles aux fuites de courant au travers du laminé quand des fibres de carbone sont alignées dans le même sens que le courant. Lors du soudage, les voltages appliqués sont approximativement douze fois plus élevés que lorsqu'un élément chauffant en acier inoxydable est employé. En optimisant la nature du nanocomposite ou en augmentant le nombre de nanotubes de carbone, il serait possible d'obtenir des conductivités plus élevées qui réduiraient ce phénomène. Afin de résoudre ce problème, quelques pistes de solutions peuvent être envisagées.

- Développer un traitement de fonctionnalisation des nanotubes qui permettra de réduire la résistance de contact et ainsi obtenir une plus grande conductivité.
- Considérer l'emploi de plusieurs types de nanoparticules pour tirer profit de l'effet de synergie et obtenir des conductivités électriques plus élevées.
- Ajouter des couches de PEI vierge de chaque côté du nanocomposite, moulées avec l'élément chauffant ou en tant que films intercalés, afin d'agir comme isolant et d'aider à réduire les risques de fuites de courant.

Cependant, un équilibre doit être conservé en ce qui concerne la composition du nanocomposite. Une grande quantité de nanotubes dans le nanocomposite limite la mobilité des chaînes de polymères. Ceci entraîne des difficultés lors de la mise en forme du nanocomposite, mais plus particulièrement lors du soudage. En raison de la faible mobilité des chaînes, il est nécessaire de chauffer le joint à des températures plus élevées. Ce niveau de chauffe cause des

problèmes de dégradation thermique du nanocomposite. La faible mobilité des chaînes de polymères en raison de la quantité de nanotubes peut également expliquer une partie des problèmes rencontrés lors des essais de soudage multimatériaux. Ce facteur pousse vers des nanocomposites avec une fraction massique plus faible de nanotubes de carbone. En ce sens :

- Des traitements de fonctionnalisation des nanotubes pourraient permettre non seulement d'augmenter la conductivité du composite, mais également d'utiliser un plus petit nombre de nanotubes afin de limiter leur effet sur la mobilité des chaînes de polymères.
- L'emploi de plusieurs types de nanoparticules pour tirer profit de l'effet de synergie afin de réduire les quantités totales de nanoparticules nécessaires pourrait être considéré.
- Il faudrait déterminer plus précisément l'effet des charges sur le temps de reptation des chaînes de polymères et l'impact que cela entraîne sur les conditions de soudure. Cet effet devrait être pris en compte lors de l'optimisation de la composition de l'élément chauffant.
- Afin de limiter les contraintes thermiques imposées au nanocomposite, il faudrait explorer la possibilité de surmouler les éléments chauffants ou de les intégrer durant la fabrication des composants. Il pourrait être nécessaire d'insérer des couches isolantes entre le composite et l'élément chauffant. En plus d'agir comme isolant, si ces couches étaient des films de PEI vierge, elles pourraient fournir, à l'interface du joint soudé, un milieu exempt de nanocharges avec une plus grande mobilité des chaînes de polymères que dans le nanocomposite lui-même.
- Après avoir modifié la composition de l'élément chauffant, il faudrait évaluer l'effet des modifications sur la fenêtre de procédé. Augmenter la mobilité des chaînes pourrait permettre d'élargir la fenêtre d'opération et éviter d'opérer à proximité des conditions menant à la dégradation du nanocomposite.

Une autre limite en ce qui a trait au soudage réside dans la faible résilience mécanique du nanocomposite. En raison de la quantité de nanotubes, le nanocomposite présente un comportement purement élastique sans plateau plastique lors d'essais de traction. Des ruptures fragiles ont pu être observées non seulement lors des essais mécaniques avec le nanocomposite, mais également lors de l'analyse des faciès de rupture des joints soudés. Une augmentation de la résilience du nanocomposite pourrait être obtenue en réduisant le chargement en nanotubes de carbone. En ce sens :

- Il faudrait quantifier l'effet de l'ajout de nanoparticules sur la ductilité des nanocomposites et trouver une composition permettant un compromis entre les requis de conductivité électrique et la résilience.

Un PEI avec une faible masse moléculaire a été sélectionné pour la fabrication du nanocomposite. Ce PEI avait l'avantage de réduire le temps nécessaire à la reptation des chaînes, mais en offrant des propriétés mécaniques réduites. Afin d'augmenter la résistance mécanique du nanocomposite, il serait intéressant d'évaluer la possibilité d'utiliser du PEI à chaînes longues ou, encore, un mélange de PEI avec diverses longueurs de chaînes.

Les travaux actuels n'ont pas permis d'arriver à des conclusions quant au niveau d'interdiffusion des chaînes de polymères ni à la compatibilité entre l'élastomère et la matrice du nanocomposite. Un prochain projet devra aborder ces enjeux. Tout d'abord, une analyse formelle de la compatibilité à l'aide de la théorie de Flory-Huggins permettra de confirmer la possibilité d'obtenir un mélange des polymères. Après cela, un travail approfondi devra mesurer l'évolution de l'interdiffusion dans les interfaces soudées en caractérisant la diffusion de la matrice du nanocomposite et des adhérents, et de l'élastomère. Ces travaux pourront servir de fondation afin d'améliorer le procédé de soudage.

Finalement, la conception initiale du nanocomposite avait comme seul critère la conductivité électrique. Cette cible peut être atteinte de plusieurs façons. La solution actuelle, atteignant la cible de conductivité électrique, présente fort probablement un haut niveau d'agglomération des nanotubes de carbone. Ces agglomérats empêchent de tirer pleinement profit des propriétés des nanotubes de carbone. Une prochaine boucle d'optimisation du nanocomposite devrait prendre en compte l'état de dispersion des charges conductrices.

Comme on peut le constater, la nature du nanocomposite est un sujet dont devraient traiter les prochaines recherches à propos du soudage avec un élément chauffant nanocomposite. La composition actuelle a permis de démontrer le procédé, mais considérer uniquement la conductivité électrique lors du choix de composition n'est pas suffisant pour obtenir un bon élément chauffant. Effectuer des boucles itératives quant à la nature et à la composition du nanocomposite permettrait d'optimiser les matériaux pour le procédé de soudage par résistance.

En ce qui concerne le soudage multimatériaux, les jonctions obtenues n'ont pas rencontré les requis du cahier des charges. Il y a cependant quelques pistes de recherches qui nécessiteraient d'être poussées plus loin.

- Les conditions de soudage évaluées utilisaient des puissances relativement élevées et des temps de soudages très courts. Il serait approprié d'explorer des temps de soudage plus long avec des puissances plus faibles afin de réduire les contraintes thermiques sur l'élastomère.
- Il faudrait sécher les adhérents et les éléments chauffants pour éliminer l'effet de l'hu-

midité absorbée. Il est déjà documenté que la présence d'humidité dissoute dans un composite peut mener à l'apparition de porosités dans un joint soudé par résistance [88].

- Finalement, une soudure n'est pas l'unique façon d'obtenir une jonction entre des composants. L'utilisation d'une surface texturée augmentant la rugosité peut permettre d'obtenir un blocage mécanique entre les phases pour certains types de chargement. Ces joints n'atteindront pas les performances de jonctions soudées, mais ils pourraient rencontrer les requis pour certaines applications.

Le développement initial d'un élément chauffant nanocomposite s'inscrit dans le continuum de la recherche pour le soudage résistif des matériaux composites. Ce projet n'est pas une finalité, mais un tremplin vers le développement de nouvelles solutions.

RÉFÉRENCES

- [1] Wendy L Freedman, Barry F Madore, Brad K Gibson, Laura Ferrarese, Daniel D Kelson, Shoko Sakai, Jeremy R Mould, Jr. Robert C. Kennicutt, Holland C Ford, John A Graham, John P Huchra, Shaun M G Hughes, Garth D Illingworth, Lucas M Macri, and Peter B Stetson. Final Results from the Hubble Space Telescope Key Project to Measure the Hubble Constant. *Astrophys. J.*, 553(1) :47–72, 2001. doi : 10.1086/320638. URL <https://doi.org/10.1086/320638>.
- [2] D. C. Christodoulidis, D. E. Smith, R. Kolenkiewicz, S. M. Klosko, M. H. Torrence, and P. J. Dunn. Observing tectonic plate motions and deformations from satellite laser ranging. *J. Geophys. Res.*, 90(B11) :9249, 1985. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/JB090iB11p09249. URL <http://doi.wiley.com/10.1029/JB090iB11p09249>.
- [3] R. Hollmann, C. J. Merchant, R. Saunders, C. Downy, M. Buchwitz, A. Cazenave, E. Chuvieco, P. Defourny, G. de Leeuw, R. Forsberg, T. Holzer-Popp, F. Paul, S. Sandven, S. Sathyendranath, M. van Roozendaal, and W. Wagner. The ESA Climate Change Initiative : Satellite Data Records for Essential Climate Variables. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 94(10) :1541–1552, oct 2013. ISSN 0003-0007. doi : 10.1175/BAMS-D-11-00254.1. URL <http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/BAMS-D-11-00254.1>.
- [4] R. M. Goldstein, H. Engelhardt, B. Kamb, and R. M. Frolich. Satellite Radar Interferometry for Monitoring Ice Sheet Motion : Application to an Antarctic Ice Stream. *Science (80-.)*, 262(5139) :1525–1530, dec 1993. ISSN 0036-8075. doi : 10.1126/science.262.5139.1525. URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.262.5139.1525>.
- [5] Johannes C. Laube, Mike J. Newland, Christopher Hogan, Carl A. M. Brenninkmeijer, Paul J. Fraser, Patricia Martinerie, David E. Oram, Claire E. Reeves, Thomas Röckmann, Jakob Schwander, Emmanuel Witrant, and William T. Sturges. Newly detected ozone-depleting substances in the atmosphere. *Nat. Geosci.*, 7(4) :266–269, apr 2014. ISSN 1752-0894. doi : 10.1038/ngeo2109. URL <http://www.nature.com/articles/ngeo2109>.
- [6] Peter Bauer, Alan Thorpe, and Gilbert Brunet. The quiet revolution of numerical weather prediction. *Nature*, 525(7567) :47–55, sep 2015. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature14956. URL <http://www.nature.com/articles/nature14956>.
- [7] I.A. Getting. Perspective/navigation-The Global Positioning System. *IEEE Spectr.*, 30(12) :36–38, dec 1993. ISSN 0018-9235. doi : 10.1109/6.272176. URL <http://>

ieeexplore.ieee.org/document/272176/.

- [8] B. Evans, M. Werner, E. Lutz, M. Bousquet, G.E. Corazza, G. Maral, and R. Rumeau. Integration of satellite and terrestrial systems in future multimedia communications. *IEEE Wirel. Commun.*, 12(5) :72–80, oct 2005. ISSN 1536-1284. doi : 10.1109/MWC.2005.1522108. URL <http://ieeexplore.ieee.org/document/1522108/>.
- [9] D. B. Lobell, J. A. Hicke, G. P. Asner, C. B. Field, C. J. Tucker, and S. O. Los. Satellite estimates of productivity and light use efficiency in United States agriculture, 1982-98. *Glob. Chang. Biol.*, 8(8) :722–735, aug 2002. ISSN 1354-1013. doi : 10.1046/j.1365-2486.2002.00503.x. URL <http://doi.wiley.com/10.1046/j.1365-2486.2002.00503.x>.
- [10] David M. Tralli, Ronald G. Blom, Victor Zlotnicki, Andrea Donnellan, and Diane L. Evans. Satellite remote sensing of earthquake, volcano, flood, landslide and coastal inundation hazards. *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.*, 59(4) :185–198, jun 2005. ISSN 09242716. doi : 10.1016/j.isprsjprs.2005.02.002. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924271605000043>.
- [11] M Krzeminski. Laser-Assisted Winding of Thermoplastic-Based Composite for Future Launch Vehicle Applications. *SAMPE JOURNAL*, 50(3) :48–51, 2014.
- [12] Wikipedia, the free encyclopedia. Coupe de la configuration pph proposée pour le lanceur européen ariane 6 (version française), 2014. URL https://fr.wikipedia.org/wiki/Ariane_6#/media/Fichier:Ariane_6_PPH_cutaway-fr.svg. [En ligne; accédé le 10 novembre, 2019].
- [13] M.F. Ashby, H. Shercliff, and D. Cebon. *Materials : Engineering, Science, Processing and Design*. Elsevier Science, 2018. ISBN 9780081023778. URL <https://books.google.ca/books?id=6nt8DwAAQBAJ>.
- [14] Wikipedia contributors. Composite material — Wikipedia, the free encyclopedia. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Composite_material&oldid=927624811, 2019. [En ligne; accédé le 30 Novembre 2019].
- [15] R.F. Gibson. *Principles of Composite Material Mechanics, Second Edition*. Taylor & Francis, 2011. ISBN 9781439850053.
- [16] Michel CHATAIN. Matériaux composites : présentation générale. *Techniques de l'ingénieur Matériaux composites : présentation et renforts*, base docum(ref. article : am5000), 2015.
- [17] Derek Hull and T W Clyne. *An introduction to composite materials*. Cambridge solid state science series. Cambridge University Press, Cambridge [u.a.], second edi edition, 2001.

- [18] D B Miracle, A S M International. Handbook Committee, and S L Donaldson. *ASM Handbook*. Number vol. 21 in ASM Handbook. ASM International, 2001. ISBN 9780871707031.
- [19] CompositesWorld. The markets : Automotive (2020) : CompositeWorld. <https://www.compositesworld.com/articles/the-markets-automotive>, 2019. [En ligne ; accédé le 2 Décembre 2019].
- [20] Frederic Neil Cogswell. *Thermoplastic aromatic polymer composites : a study of the structure, processing, and properties of carbon fibre reinforced polyetheretherketone and related materials*. Butterworth-Heinemann, 1992. ISBN 9780750610865.
- [21] F C Campbell. *Manufacturing Processes for Advanced Composites*. Elsevier Science, 2003. ISBN 9780080510989.
- [22] K. van Rijswijk, S. Lindstedt, D.P.N. Vlasveld, H.E.N. Bersee, and A. Beukers. Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites : A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites. *Polymer Testing*, 25(7) : 873–887, oct 2006. ISSN 01429418. doi : 10.1016/j.polymertesting.2006.05.006.
- [23] Dayakar Penumadu, Robynne E. Murray, Dylan Cousins, Derek Berry, Ryan Beach, Aaron Stebner, David Snowberg, and Yasuhito Suzuki. Manufacturing and Flexural Characterization of Infusion-Reacted Thermoplastic Wind Turbine Blade Subcomponents. *Applied Composite Materials*, 2019. ISSN 0929-189X. doi : 10.1007/s10443-019-9760-2.
- [24] Robynne E. Murray, Jason Roadman, and Ryan Beach. Fusion joining of thermoplastic composite wind turbine blades : Lap-shear bond characterization. *Renewable Energy*, 140 :501–512, 2019. ISSN 18790682. doi : 10.1016/j.renene.2019.03.085. URL <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.085>.
- [25] Karen Mason. Parts consolidation key to lower cost composites : CompositeWorld. <https://www.compositesworld.com/articles/parts-consolidation-key-to-lower-cost-composites>, 2004. [En ligne ; accédé le 2 Décembre 2019].
- [26] Paul J. Flory. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.*, 9(8) :660–660, aug 1941. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1750971. URL <http://link.springer.com/10.1007/s12045-017-0481-2><http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1750971>.
- [27] Maurice L. Huggins. Solutions of long chain compounds. *J. Chem. Phys.*, 9(5) :440, 1941. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1750930.
- [28] Maurice L. Huggins. Some properties of solutions of long-chain compounds. *J. Phys. Chem.*, 46(1) :151–158, 1942. ISSN 00223654. doi : 10.1021/j150415a018.

- [29] Robert L. Scott. The thermodynamics of high polymer solutions. V. Phase equilibria in the ternary system : Polymer 1 - polymer 2 - solvent. *J. Chem. Phys.*, 17(3) :279–284, 1949. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1747239.
- [30] Glenn H. Fredrickson, Andrea J. Liu, and Frank S. Bates. Entropic Corrections to the Flory-Huggins Theory of Polymer Blends : Architectural and Conformational Effects. *Macromolecules*, 27(9) :2503–2511, 1994. ISSN 15205835. doi : 10.1021/ma00087a019.
- [31] Robert L. Scott. Thermodynamics of high polymer solutions. VI. The compatibility of copolymers. *J. Polym. Sci.*, 9(5) :423–432, 1952. ISSN 00223832. doi : 10.1002/pol.1952.120090504.
- [32] Michael Tambasco, J. E.G. Lipson, and Julia S. Higgins. Blend miscibility and the Flory-Huggins interaction parameter : A critical examination. *Macromolecules*, 39(14) : 4860–4868, 2006. ISSN 00249297. doi : 10.1021/ma060304r.
- [33] Julia S. Higgins, Jane E.G. Lipson, and Ronald P. White. A simple approach to polymer mixture miscibility. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 368(1914) :1009–1025, 2010. ISSN 1364503X. doi : 10.1098/rsta.2009.0215.
- [34] Ronald P. White, Jane E.G. Lipson, and Julia S. Higgins. New correlations in polymer blend miscibility. *Macromolecules*, 45(2) :1076–1084, 2012. ISSN 00249297. doi : 10.1021/ma202393f.
- [35] Woo Il Lee and George S. Springer. A Model of the Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites. *J. Compos. Mater.*, 21(11) :1017–1055, 1987. ISSN 1530793x. doi : 10.1177/002199838702101103.
- [36] Susan C. Mantell and George S. Springer. Manufacturing Process Models for Thermoplastic Composites. *J. Compos. Mater.*, 26(16) :2348–2377, 1992. ISSN 1530793X. doi : 10.1177/002199839202601602.
- [37] R. Yang, F., Pitchumani. A fractal Cantor set based description of interlaminar contact evolution during thermoplastic composites processing. *J. Mater. Sci.*, 36 :4661–4671, 2001. ISSN 0021-9983. doi : 10.1023/A:1017950215945.
- [38] F. Yang and R. Pitchumani. Interlaminar contact development during thermoplastic fusion bonding. *Polymer Engineering & Science*, 42(2) :424–438, feb 2002. ISSN 0032-3888. doi : 10.1002/pen.10960. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.10960>.
- [39] K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams. Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers. *J. Mater. Sci.*, 16(1) :204–210, jan 1981. ISSN 0022-2461. doi : 10.1007/BF00552073. URL <http://link.springer.com/10.1007/BF00552073>.

- [40] P. G. de Gennes. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *J. Chem. Phys.*, 55(2) :572–579, jul 1971. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1675789. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1675789>.
- [41] Masao Doi and S F Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1.—Brownian motion in the equilibrium state. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74 :1789–1801, 1978. ISSN 0300-9238. doi : 10.1039/F29787401789. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=F29787401789>.
- [42] J. Klein. The Onset of Entangled Behavior in Semidilute and Concentrated Polymer Solutions. *Macromolecules*, 11(5) :852–858, sep 1978. ISSN 15205835. doi : 10.1021/ma60065a002. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma60065a002>.
- [43] M. Daoud and P. G. De Gennes. Some remarks on the dynamics of polymer melts. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 17(11) :1971–1981, nov 1979. ISSN 00981273. doi : 10.1002/pol.1979.180171113. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1979.180171113>.
- [44] K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams. Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers. *J. Mater. Sci.*, 16(1) :204–210, jan 1981. ISSN 0022-2461. doi : 10.1007/BF00552073. URL <http://link.springer.com/10.1007/BF00552073>.
- [45] Stephen Prager. The healing process at polymer–polymer interfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 75(10) :5194, 1981. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.441871.
- [46] Young Hwa Kim and R. P. Wool. A theory of healing at a polymer-polymer interface. *Macromolecules*, 16(7) :1115–1120, jul 1983. ISSN 0024-9297. doi : 10.1021/ma00241a013.
- [47] R. P. Wool, B.-L. Yuan, and O. J. McGarel. Welding of polymer interfaces. *Polymer Engineering and Science*, 29(19) :1340–1367, oct 1989. ISSN 0032-3888. doi : 10.1002/pen.760291906.
- [48] L. J. Bastien and J. W. Gillespie. A non-isothermal healing model for strength and toughness of fusion bonded joints of amorphous thermoplastics. *Polymer Engineering and Science*, 31(24) :1720–1730, dec 1991. ISSN 0032-3888. doi : 10.1002/pen.760312406.
- [49] Christophe Ageorges, Lin Ye, Yiu-Wing Mai, and Meng Hou. Characteristics of resistance welding of lap shear coupons. : Part II. Consolidation. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 29(8) :911–919, aug 1998. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/S1359-835X(98)00023-2.
- [50] F. Yang and R Pitchumani. Healing of Thermoplastic Polymers at an Interface under Nonisothermal Conditions. *Macromolecules*, 35 :3213–3224, 2002.

- [51] Y.-Q. Xue, T. A. Tervoort, and P. J. Lemstra. Welding Behavior of Semicrystalline Polymers. 1. The Effect of Nonequilibrium Chain Conformations on Autoadhesion of UHMWPE. *Macromolecules*, 31(9) :3075–3080, may 1998. ISSN 0024-9297. doi : 10.1021/ma970544u. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma970544u>.
- [52] Gregory D. Smith, Christopher J.G. Plummer, Pierre-Etienne Bourban, and Jan-Anders E. Månson. Non-isothermal fusion bonding of polypropylene. *Polymer (Guildf)*., 42(14) :6247–6257, jun 2001. ISSN 00323861. doi : 10.1016/S0032-3861(01)00060-X. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238610100060X>.
- [53] Gauthier Jarrousse. *Self adhesion of semi-crystalline polymers between their glass transition temperature and their melting temperature*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004.
- [54] J.-E. Zanetto, C. J. G. Plummer, P.-E. Bourban, and J.-A. E. Månson. Fusion bonding of polyamide 12. *Polym. Eng. Sci.*, 41(5) :890–897, may 2001. ISSN 00323888. doi : 10.1002/pen.10787. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.10787>.
- [55] Ginger Gardiner. Welding thermoplastic composites : CompositeWorld. <https://www.compositesworld.com/articles/welding-thermoplastic-composites>, 2018. [En ligne; accédé le 7 Novembre 2019].
- [56] C. Ageorges, L. Ye, and M. Hou. Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastic matrix composites : A review. *Composites - Part A : Applied Science and Manufacturing*, 32(2001) :839–857, 2001. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/S1359-835X(00)00166-4.
- [57] A. J. Smiley, A. Halbritter, F. N. Cogswell, and P. J. Meakin. Dual polymer bonding of thermoplastic composite structures. *Polymer Engineering and Science*, 31(7) :526–532, apr 1991. ISSN 0032-3888. doi : 10.1002/pen.760310709.
- [58] P. J. Bates, C. Braybrook, T. Kisway, B. Tucker, T. G. Gopakumar, D. J. Y. S. Page, and C. Y. Wu. Vibration Weld Strength of Polypropylene-based Nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 20(1) :5–16, jan 2007. ISSN 0892-7057. doi : 10.1177/0892705707067919.
- [59] Arthur Levy, Steven Le Corre, and Irene Fernandez Villegas. Modeling of the heating phenomena in ultrasonic welding of thermoplastic composites with flat energy directors. *J. Mater. Process. Technol.*, 214(7) :1361–1371, jul 2014. ISSN 09240136. doi : 10.1016/j.jmatprotec.2014.02.009. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.02.009>.

- [60] Irene F. Villegas and Genevieve Palardy. Ultrasonic Welding of Thermoplastic Composite Coupons for Mechanical Characterization of Welded Joints through Single Lap Shear Testing. *Journal of Visualized Experiments*, (108) :1–9, feb 2016. ISSN 1940-087X. doi : 10.3791/53592. URL <http://www.jove.com/video/53592/ultrasonic-welding-thermoplastic-composite-coupons-for-mechanical>.
- [61] Tian Zhao, Charlotte Broek, Genevieve Palardy, Irene Fernandez Villegas, and Rinze Benedictus. Towards robust sequential ultrasonic spot welding of thermoplastic composites : Welding process control strategy for consistent weld quality. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 109(March) :355–367, 2018. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2018.03.024. URL <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.03.024>.
- [62] Manuel Engelschall, Lars Larsen, Frederic J C Fischer, and Michael Kupke. Robot-based Continuous Ultrasonic Welding for Automated Production of Aerospace Structures. In *SAMPE Eur. Conf. 2019 Nantes - Fr.*, Nantes, 2019. SAMPE.
- [63] Ali Yousefpour, Mehdi Hojjati, and Jean Pierre Immarigeon. Fusion bonding/welding of thermoplastic composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 17(4) :303–341, 2004. ISSN 08927057. doi : 10.1177/0892705704045187.
- [64] Vijay K. Stokes. Joining methods for plastics and plastic composites : An overview. *Polym. Eng. Sci.*, 29(19) :1310–1324, oct 1989. ISSN 0032-3888. doi : 10.1002/pen.760291903. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760291903>.
- [65] R. Rudolf, P. Mitschang, and M. Neitzel. Induction heating of continuous carbon-fibre-reinforced thermoplastics. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 31 :1191–1202, 2000. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/S1359-835X(00)00094-4.
- [66] T J Ahmed, D Stavrov, H E N Bersee, and A Beukers. Induction welding of thermoplastic composites - An overview. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 37 :1638–1651, 2006. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2005.10.009.
- [67] Rouhollah Dermanaki Farahani, Mathieu Janier, and Martine Dubé. Conductive films of silver nanoparticles as novel susceptors for induction welding of thermoplastic composites. *Nanotechnology*, 29(12), 2018. ISSN 13616528. doi : 10.1088/1361-6528/aaa93c.
- [68] Tongfei Wu, Yongzheng Pan, Erjia Liu, and Lin Li. Carbon nanotube/polypropylene composite particles for microwave welding. *Journal of Applied Polymer Science*, 126 (S2) :E283–E289, nov 2012. ISSN 00218995. doi : 10.1002/app.36832.
- [69] Nicola Bowler. Designing dielectric loss at microwave frequencies using multi-layered filler particles in a composite. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13(4) :703–711, 2006. ISSN 10709878. doi : 10.1109/TDEI.2006.1667727.

- [70] J.a. Menéndez, a. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E.G. Calvo, and J.M. Bermúdez. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91(1) :1–8, 2010. ISSN 03783820. doi : 10.1016/j.fuproc.2009.08.021.
- [71] William Roy Houghton. *Bonding of graphite reinforced thermoplastics using resistance heating*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering, 1984.
- [72] E. C. Eveno and J. W. Gillespie. Resistance Welding of Graphite Polyetheretherketone Composites : An Experimental Investigation. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1(4) :322–338, oct 1988. ISSN 0892-7057. doi : 10.1177/089270578800100402.
- [73] N.S. Taylor and R. Davenport. The Resistive Implant Welding of Thermoplastic Composite Materials. In *In search of excellence : ANTEC'91 SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBIT*, pages 2038–2041. SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS, 1991.
- [74] S. H. McKnight, S. T. Holmes, J. W. Gillespie, C. L. T. Lambing, and J. M. Marinelli. Scaling Issues in Resistance- Welded Thermoplastic Composite Joints. *Advances in Polymer Technology*, 16(4) :279–295, 1997. doi : 10.1002/(SICI)1098-2329(199711)16:4<279::AID-ADV3>3.0.CO;2-S.
- [75] Huajie Shi, Irene Fernandez Villegas, Marc-André Oceau, Harald E.N. Bersee, and Ali Yousefpour. Continuous resistance welding of thermoplastic composites : Modelling of heat generation and heat transfer. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 70 :16–26, 2015. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2014.12.007.
- [76] Ziya Seyhan Colak, Fazil Onder Sonmez, and Vahan Kalenderoglu. Process Modeling and Optimization of Resistance Welding for Thermoplastic Composites. *Journal of Composite Materials*, 36(6) :721–744, mar 2002. ISSN 0021-9983. doi : 10.1177/0021998302036006507. URL <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021998302036006507>.
- [77] D. Stavrov and H. E N Bersee. Resistance welding of thermoplastic composites-an overview. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 36 :39–54, 2005. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2004.06.030.
- [78] Meng Hou, Mingbo Yang, Andrew Beehag, Yiu-Wing Mai, and Lin Ye. Resistance welding of carbon fibre reinforced thermoplastic composite using alternative heating element. *Composite Structures*, 47(1999) :667–672, 1999. ISSN 02638223. doi : 10.1016/S0263-8223(00)00047-7.

- [79] M. Dubé, P. Hubert, a. Yousefpour, and J. Denault. Resistance welding of thermoplastic composites skin/stringer joints. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 38 :2541–2552, 2007. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2007.07.014.
- [80] M Arias and G Ziegmann. The impulse resistance welding : A new technique for joining advanced thermoplastic composite parts. pages 1361–1371. Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Covina, CA (United States), 1996.
- [81] M. Dube, P. Hubert, J. N. Gallet, D. Stavrov, H. E. Bersee, and A. Yousefpour. Metal mesh heating element size effect in resistance welding of thermoplastic composites. *Journal of Composite Materials*, 46 :911–919, 2012. ISSN 0021-9983. doi : 10.1177/0021998311412986.
- [82] E. Talbot, P. Hubert, M. Dube, and A. Yousefpour. Optimization of thermoplastic composites resistance welding parameters based on transient heat transfer finite element modeling. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26(5) :699–717, jun 2013. ISSN 0892-7057. doi : 10.1177/0892705711428657.
- [83] C Ageorges, Lin Ye, and Meng Hou. Experimental investigation of the resistance welding of thermoplastic-matrix composites. Part II : optimum processing window and mechanical performance. *Composites Science and Technology*, 60(2000) :1191–1202, 2000. ISSN 02663538. doi : 10.1016/S0266-3538(00)00025-7.
- [84] Huajie Shi, Irene Fernandez Villegas, and Harald E.N. Bersee. Analysis of void formation in thermoplastic composites during resistance welding. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30(12) :1654–1674, dec 2017. ISSN 0892-7057. doi : 10.1177/0892705716662514. URL <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705716662514>.
- [85] Christophe Ageorges, Lin Ye, and Meng Hou. Experimental investigation of the resistance welding for thermoplastic-matrix composites. Part I : heating element and heat transfer. *Composites Science and Technology*, 60(2000) :1027–1039, 2000. ISSN 02663538. doi : 10.1016/S0266-3538(00)00005-1.
- [86] M. Dubé, P. Hubert, a. Yousefpour, and J. Denault. Current leakage prevention in resistance welding of carbon fibre reinforced thermoplastics. *Composites Science and Technology*, 68 :1579–1587, 2008. ISSN 02663538. doi : 10.1016/j.compscitech.2007.09.008.
- [87] M. Dubé, P. Hubert, A. Yousefpour, and J. Denault. Fatigue failure characterisation of resistance-welded thermoplastic composites skin/stringer joints. *International Journal of Fatigue*, 31(4) :719–725, 2009. ISSN 01421123. doi : 10.1016/j.ijfatigue.2008.03.012.

- [88] Huajie Shi. *Resistance welding of thermoplastic composites : Process and performance*. PhD thesis, TU Delft, Delft University of Technology, 2014.
- [89] S. M. Goushegir, J. F. Dos Santos, and S. T. Amancio-Filho. Failure and fracture micro-mechanisms in metal-composite single lap joints produced by welding-based joining techniques. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 81 :121–128, 2016. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2015.11.001. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.11.001>.
- [90] Frank Balle, Guntram Wagner, and Dietmar Eifler. Ultrasonic metal welding of aluminium sheets to carbon fibre reinforced thermoplastic composites. *Adv. Eng. Mater.*, 11(1-2) :35–39, 2009. ISSN 15272648. doi : 10.1002/adem.200800271.
- [91] Sebastian Krüger, Guntram Wagner, and Dietmar Eifler. Ultrasonic Welding of Metal/Composite Joints. *Adv. Eng. Mater.*, 6(3) :157–159, 2004. ISSN 14381656. doi : 10.1002/adem.200300539.
- [92] Stefan Weidmann, Popow Vitalij, Eckstaedt Johannes, and Christoph Engelmann. Production Cell for Fully Automated Joining of Hybrid Components. *Light. Des. Worldw.*, 11(6) :18–23, 2018. ISSN 2510-2877. doi : 10.1007/s41777-018-0050-8. URL <https://doi.org/10.1007/s41777-018-0050-8>.
- [93] Ginger Gardiner. Automated joining of hybrid metal-thermoplastic composite structures. *CompositesWorld*, pages 24–31, 2019. URL <https://www.compositesworld.com/blog/post/automated-joining-of-hybrid-metal-thermoplastic-composite-structures>.
- [94] Francesca Lionetto, Maria Nicolas Morillas, Silvio Pappadà, Giuseppe Buccoliero, Irene Fernandez Villegas, and Alfonso Maffezzoli. Hybrid welding of carbon-fiber reinforced epoxy based composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 104 :32–40, 2018. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2017.10.021. URL <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.10.021>.
- [95] Irene Fernandez Villegas and Pablo Vizcaino Rubio. On avoiding thermal degradation during welding of high-performance thermoplastic composites to thermoset composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 77 :172–180, oct 2015. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2015.07.002. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X15002341>.
- [96] Erik T Thostenson and Tsu-Wei Chou. Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites : processing and mechanical characterization. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35 :L77–L80, 2002. ISSN 0022-3727. doi : 10.1088/0022-3727/35/16/103.

- [97] Wenge Zheng and Shing Chung Wong. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. *Composites Science and Technology*, 63 : 225–235, 2003. ISSN 02663538. doi : 10.1016/S0266-3538(02)00201-4.
- [98] Kesong Hu, Dhaval D. Kulkarni, Ikjun Choi, and Vladimir V. Tsukruk. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science*, 39(11) :1934–1972, 2014. ISSN 00796700. doi : 10.1016/j.progpolymsci.2014.03.001.
- [99] Ana M. Díez-Pascual, Mohammed Naffakh, Marián a. Gómez, Carlos Marco, Gary Ellis, M. Teresa Martínez, Alejandro Ansón, José M. González-Domínguez, Yadienka Martínez-Rubi, and Benoit Simard. Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites. *Carbon*, 47(13) :3079–3090, 2009. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2009.07.020.
- [100] Mohammed H. Al-Saleh and Uttandaraman Sundararaj. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon*, 47(1) :2–22, 2009. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2008.09.039.
- [101] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, and E. C. Dickey. Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. *Carbon*, 39 (11) :1681–1687, 2001. ISSN 00086223. doi : 10.1016/S0008-6223(00)00301-8.
- [102] Erik T Thostenson, Zhifeng Ren, and Tsu-Wei Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites : a review. *Composites Science and Technology*, 61 :1899–1912, 2001. ISSN 02663538. doi : 10.1016/S0266-3538(01)00094-X.
- [103] Garima Mittal, Vivek Dhand, Kyong Yop Rhee, Soo-Jin Park, and Wi Ro Lee. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 :11–25, 2014. ISSN 1226086X. doi : 10.1016/j.jiec.2014.03.022.
- [104] Idoia Gaztelumendi, Maialen Chapartegui, Richard Seddon, Sonia Flórez, François Pons, and Jacques Cinquin. Enhancement of electrical conductivity of composite structures by integration of carbon nanotubes via bulk resin and/or buckypaper films. *Compos. Part B Eng.*, 122 :31–40, 2017. ISSN 13598368. doi : 10.1016/j.compositesb.2016.12.059.
- [105] Hetao Chu, Zhichun Zhang, Yanju Liu, and Jinsong Leng. Self-heating fiber reinforced polymer composite using meso/macropore carbon nanotube paper and its application in deicing. *Carbon*, 66 :154–163, 2014. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2013.08.053.

- [106] Zhaoying Hu, Jose Miguel M. Lobe Comeras, Hongsik Park, Jianshi Tang, Ali Afzali, George S. Tulevski, James B. Hannon, Michael Liehr, and Shu-Jen Han. Physically unclonable cryptographic primitives using self-assembled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 11(6) :559–565, feb 2016. ISSN 1748-3387. doi : 10.1038/nnano.2016.1.
- [107] Mohammed H. Al-Saleh and Uttandaraman Sundararaj. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. *Carbon*, 47(7) :1738–1746, 2009. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2009.02.030.
- [108] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao, and A. Pham. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor. *Applied Physics Letters*, 83(11) :2280–2282, 2003. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.1610251.
- [109] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, nov 1991. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/354056a0.
- [110] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60(18) :2204, 1992. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.107080.
- [111] A. B. Makama, A. Salmiaton, N. Abdullah, Thomasy S. Y. Choong, and E. B. Saion. Recent Developments in Purification of Single Wall Carbon Nanotubes. *Separation Science and Technology*, 2(March 2015) :130827100718003, 2013. ISSN 0149-6395. doi : 10.1080/01496395.2013.815628.
- [112] Shyam Sathyanarayana and Christof Hübner. *Structural Nanocomposites*. 2013. ISBN 978-3-642-40321-7. doi : 10.1007/978-3-642-40322-4.
- [113] Savas Berber, Young-Kyun Kwon, and David Tománek. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(20) :4613–4616, may 2000. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/PhysRevLett.84.4613.
- [114] Ning Hu, Zen Masuda, Cheng Yan, Go Yamamoto, Hisao Fukunaga, and Toshiyuki Hashida. The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers. *Nanotechnology*, 19(21) :215701, 2008. ISSN 0957-4484. doi : 10.1088/0957-4484/19/21/215701.
- [115] K S Kim, M Imris, A Shahverdi, Y Alinejad, and G Soucy. Single-Walled Carbon Nanotubes Prepared by Large-Scale Induction Thermal Plasma Process : Synthesis, Characterization, and Purification. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 :4340–4348, 2009. ISSN 1932-7447. doi : 10.1021/jp810096k.
- [116] Jie Jin, Yue Lin, Mo Song, Chenxi Gui, and Siriwan Leesirisan. Enhancing the electrical conductivity of polymer composites. *European Polymer Journal*, 49(5) :1066–1072, 2013. ISSN 00143057. doi : 10.1016/j.eurpolymj.2013.01.014.

- [117] Huang Wu and Lawrence T. Drzal. Graphene nanoplatelet paper as a light-weight composite with excellent electrical and thermal conductivity and good gas barrier properties. *Carbon*, 50(3) :1135–1145, 2012. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2011.10.026.
- [118] Radwan Dweiri. The Potential of Using Graphene Nanoplatelets for Electrically Conductive Compression-Molded Plates. *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, 9(1) :1–8, 2015.
- [119] S. Kumar, L. L. Sun, S. Caceres, B. Li, W. Wood, A. Perugini, R. G. Maiguire, and W. H. Zhong. Dynamic synergy of graphitic nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes in polyetherimide nanocomposites. *Nanotechnology*, 21(10) :105702, mar 2010. ISSN 0957-4484. doi : 10.1088/0957-4484/21/10/105702. URL <http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=10/a=105702?key=crossref.d797369e00ef027a6ad77ba3b2585dae>.
- [120] Xingyi Huang, Chunyi Zhi, and Pingkai Jiang. Toward Effective Synergetic Effects from Graphene Nanoplatelets and Carbon Nanotubes on Thermal Conductivity of Ultrahigh Volume Fraction Nanocarbon Epoxy Composites. *J. Phys. Chem. C*, 116(44) :23812–23820, nov 2012. ISSN 1932-7447. doi : 10.1021/jp308556r. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp308556r>.
- [121] Tong Wei, Liping Song, Chao Zheng, Kai Wang, Jun Yan, Bo Shao, and Zhuang-Jun Fan. The synergy of a three filler combination in the conductivity of epoxy composites. *Mater. Lett.*, 64(21) :2376–2379, nov 2010. ISSN 0167577X. doi : 10.1016/j.matlet.2010.07.061. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.061https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X10006154>.
- [122] M Safdari and M Al-Haik. Electrical conductivity of synergistically hybridized nanocomposites based on graphite nanoplatelets and carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 23(40) :405202, 2012. ISSN 0957-4484. doi : 10.1088/0957-4484/23/40/405202.
- [123] Maniruzzaman Mohammad and Karen I. Winey. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules*, 39(16) :5194–5205, 2006. ISSN 00249297. doi : 10.1021/ma060733p.
- [124] Yan Yan Huang and Eugene M. Terentjev. Dispersion of carbon nanotubes : Mixing, sonication, stabilization, and composite properties. *Polymers*, 4(1) :275–295, 2012. ISSN 20734360. doi : 10.3390/polym4010275.
- [125] Peng Cheng Ma, Naveed a. Siddiqui, Gad Marom, and Jang Kyo Kim. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites : A review.

- Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 41(10) :1345–1367, 2010. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
- [126] Nadia Grossiord, Joachim Loos, Lucas Van Laake, Maryse Maugey, Cécile Zakri, Cor E. Koning, and a. John Hart. High-conductivity polymer nanocomposites obtained by tailoring the characteristics of carbon nanotube fillers. *Advanced Functional Materials*, 18 :3226–3234, 2008. ISSN 1616301X. doi : 10.1002/adfm.200800528.
- [127] Ana María Díez-Pascual, Gerardo Martínez, María Teresa Martínez, and Marián Angeles Gómez. Novel nanocomposites reinforced with hydroxylated poly(ether ether ketone)-grafted carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 20(38) :8247, 2010. ISSN 0959-9428. doi : 10.1039/c0jm01531h.
- [128] Peng Cheng Ma, Ben Zhong Tang, and Jang Kyo Kim. Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT-polymer composites. *Carbon*, 46 (11) :1497–1505, 2008. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2008.06.048.
- [129] Peng Cheng Ma, Ben Zhong Tang, and Jang Kyo Kim. Conversion of semiconducting behavior of carbon nanotubes using ball milling. *Chem. Phys. Lett.*, 458(1-3) :166–169, 2008. ISSN 00092614. doi : 10.1016/j.cplett.2008.04.105.
- [130] Mohammed H. Al-Saleh, Genaro a. Gelves, and Uttandaraman Sundararaj. Copper nanowire/polystyrene nanocomposites : Lower percolation threshold and higher EMI shielding. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 42(1) :92–97, 2011. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2010.10.003.
- [131] Yan Li and Uttandaraman Sundararaj. Comparative study on electrical properties of copper nanowire/polypropylene and carbon nanotube/polypropylene composites. *AIChE Journal*, 61(1) :296–303, 2015. ISSN 00011541. doi : 10.1002/aic.14646.
- [132] Hua Deng, Lin Lin, Mizhi Ji, Shuangmei Zhang, Mingbo Yang, and Qiang Fu. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. *Progress in Polymer Science*, 39 (4) :627–655, 2014. ISSN 00796700. doi : 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.007.
- [133] Jinhong Du, Long Zhao, You Zeng, Lili Zhang, Feng Li, Pengfei Liu, and Chang Liu. Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure. *Carbon*, 49(4) :1094–1100, 2011. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2010.11.013.
- [134] Huan Pang, Ling Xu, Ding Xiang Yan, and Zhong Ming Li. Conductive polymer composites with segregated structures. *Progress in Polymer Science*, 39(11) :1908–1933, 2014. ISSN 00796700. doi : 10.1016/j.progpolymsci.2014.07.007.

- [135] Li-Chuan Jia, Ding-Xiang Yan, Cheng-Hua Cui, Xin Jiang, Xu Ji, and Zhong-Ming Li. Electrically conductive and electromagnetic interference shielding of polyethylene composites with devisable carbon nanotube networks. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(3) :9369–9378, 2015. ISSN 2050-7526. doi : 10.1039/c5tc01822f.
- [136] Xiao Lin Xie, Yiu Wing Mai, and Xing Ping Zhou. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix : A review. *Materials Science and Engineering R : Reports*, 49(4) :89–112, 2005. ISSN 0927796X. doi : 10.1016/j.mser.2005.04.002.
- [137] D. S. Bangarusampath, Holger Ruckdäschel, Volker Altstädt, J. K W Sandler, Didier Garray, and M. S P Shaffer. Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites. *Polymer*, 50(24) :5803–5811, 2009. ISSN 00323861. doi : 10.1016/j.polymer.2009.09.061.
- [138] Rui Xie, Jiaping Wang, Yang Yang, Kaili Jiang, Qunqing Li, and Shoushan Fan. Aligned carbon nanotube coating on polyethylene surface formed by microwave radiation. *Composites Science and Technology*, 72(1) :85–90, 2011. ISSN 02663538. doi : 10.1016/j.compscitech.2011.10.003. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.10.003>.
- [139] Wolfgang Bauhofer and Josef Z. Kovacs. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, 69(10) : 1486–1498, 2009. ISSN 02663538. doi : 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- [140] Chunyu Li, Erik T. Thostenson, and Tsu Wei Chou. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters*, 91(2007) :1–4, 2007. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.2819690.
- [141] Darrel Untereker, Suping Lyu, James Schley, Gonzalo Martinez, and Lance Lohstreter. Maximum Conductivity of Packed Nanoparticles and Their Polymer Composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(1) :97–101, 2009. ISSN 1944-8244. doi : 10.1021/am800038z.
- [142] Xavier Cauchy. *Approaching Typical Metallic Conductivities in Polymer Nanocomposites for Lightning Strike Protection*. Phd thesis, École Polytechnique de Montréal, 2018. URL <https://publications.polymtl.ca/3308/>.
- [143] L. Guadagno, B. De Vivo, A. Di Bartolomeo, P. Lamberti, A. Sorrentino, V. Tucci, L. Vertuccio, and V. Vittoria. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*, 49(6) :1919–1930, 2011. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2011.01.017.

- [144] Gaurav Pandey and Erik T. Thostenson. Carbon Nanotube-Based Multifunctional Polymer Nanocomposites. *Polymer Reviews*, 52(February 2015) :355–416, 2012. ISSN 1558-3724. doi : 10.1080/15583724.2012.703747.
- [145] G a Gelves, B Lin, U Sundararaj, and J a Haber. Electrical and rheological percolation of polymer nanocomposites prepared with functionalized copper nanowires. *Nanotechnology*, 19 :215712, 2008. ISSN 0957-4484. doi : 10.1088/0957-4484/19/21/215712.
- [146] Xavier Cauchy, Jolanta Ewa Klemberg-Sapieha, and Daniel Therriault. Synthesis of Highly Conductive, Uniformly Silver-Coated Carbon Nanofibers by Electroless Deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(34) :29010–29020, 2017. ISSN 19448252. doi : 10.1021/acsami.7b06526.
- [147] Ravi Raj Vankayala, Wei-Jen Petrick Lai, Kuo-Chung Cheng, and Kuo Chu Hwang. Enhanced electrical conductivity of nylon 6 composite using polyaniline-coated multi-walled carbon nanotubes as additives. *Polymer*, 52(15) :3337–3343, 2011. ISSN 00323861. doi : 10.1016/j.polymer.2011.05.007.
- [148] Kyoung-hee Pyo and Jong-Woong Kim. Transparent and mechanically robust flexible heater based on compositing of Ag nanowires and conductive polymer. *Composites Science and Technology*, 133 :7–14, 2016. ISSN 02663538. doi : 10.1016/j.compscitech.2016.07.011.
- [149] Zhichun Zhang, Hetao Chu, Kuiwen Wang, Yanjv Liu, and Jinsong Leng. Multifunctional carbon nano-paper composite. *Proc. SPIE*, 8793 :87930X–87930X–5, 2013. doi : 10.1117/12.2028312.
- [150] Xudan Yao, Stephen C. Hawkins, and Brian G. Falzon. An advanced anti-icing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs. *Carbon*, 136 :130–138, 2018. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2018.04.039. URL <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.039>.
- [151] M. Russello, G. Catalanotti, S.C. Hawkins, and B.G. Falzon. Welding of thermoplastics by means of carbon-nanotube web. *Composites Communications*, nov 2019. ISSN 24522139. doi : 10.1016/j.coco.2019.11.001. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452213919301585>.
- [152] G. Holden, E. T. Bishop, and N. R. Legge. Thermoplastic elastomers. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, 26(1) :37–57, mar 1969. doi : 10.1002/polc.5070260104. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/polc.5070260104>.
- [153] Geoffrey Holden. Thermoplastic Elastomers. In *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, number 4, pages 653–703. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, may 2002.

- ISBN 9780323358248. doi : 10.1002/0471238961.2008051808151204.a01.pub2. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/0471238961.2008051808151204.a01.pub2>.
- [154] Stéphanie Hollande, Jean-Louis Laurent, and Thierry Lebey. High-frequency welding of an industrial thermoplastic polyurethane elastomer-coated fabric. *Polymer (Guildf)*., 39(22) :5343–5349, oct 1998. ISSN 00323861. doi : 10.1016/S0032-3861(97)10281-6. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386197102816>.
- [155] L. Torre and J. M. Kenny. Blends of semicrystalline and amorphous polymeric matrices for high performance composites. *Polym. Compos.*, 13(5) :380–385, oct 1992. ISSN 0272-8397. doi : 10.1002/pc.750130507. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/pc.750130507>.
- [156] G Crevecoeur and G Groeninckx. Binary blends of poly(ether ether ketone) and poly(ether imide). Miscibility, crystallization behavior, and semicrystalline morphology. *Macromolecules*, 24 :1190–1195, 1991. ISSN 0024-9297. doi : 10.1021/ma00005a034.
- [157] D. J. Bray, S. G. Gilmour, F. J. Guild, T. H. Hsieh, K. Masania, and A. C. Taylor. Quantifying nanoparticle dispersion : Application of the Delaunay network for objective analysis of sample micrographs. *Journal of Materials Science*, 46(19) :6437–6452, 2011. ISSN 00222461. doi : 10.1007/s10853-011-5615-4.
- [158] David J. Bray, Steven G. Gilmour, Felicity J. Guild, and Ambrose C. Taylor. Quantifying nanoparticle dispersion by using the area disorder of Delaunay triangulation. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C : Applied Statistics*, 61(2) :253–275, 2012. ISSN 00359254. doi : 10.1111/j.1467-9876.2011.01009.x.
- [159] D. J. Bray, S. G. Gilmour, F. J. Guild, and A. C. Taylor. The effects of particle morphology on the analysis of discrete particle dispersion using Delaunay tessellation. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 54 :37–45, 2013. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2013.07.003. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.07.003>.
- [160] In Hwan Sul, Jae Ryoung Youn, and Young Seok Song. Quantitative dispersion evaluation of carbon nanotubes using a new analysis protocol. *Carbon*, 49(4) :1473–1478, 2011. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2010.12.017. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.017>.
- [161] Fei Xin and Lin Li. Decoration of carbon nanotubes with silver nanoparticles for advanced CNT/polymer nanocomposites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 42(8) :961–967, 2011. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2011.03.024.

- [162] Nadir Abbas and Hee Taik Kim. Multi-walled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposites for enhanced electrical conductivity, dielectric properties and efficient electromagnetic interference shielding at low thickness. *Macromolecular Research*, 24 (12) :1084–1090, 2016. ISSN 20927673. doi : 10.1007/s13233-016-4152-z.
- [163] Jeff Sloan. I want to say two words to you : “Thermoplastic tapes”. *CompositeWorld*, pages 42–49, 2018. URL <https://www.compositesworld.com/articles/i-want-to-say-two-words-to-you-thermoplastic-tapes>.
- [164] David Brassard. Data and figures for "Resistance Welding of Thermoplastic Composites with a Nanocomposite Heating Element", 2018. URL https://figshare.com/articles/Figures_for_Resistance_Welding_of_Thermoplastic_Composites_with_a_Nanocomposite_Heating_Element_/7556786.
- [165] H. Shi, I. Fernandez Villegas, and H. E N Bersee. Strength and failure modes in resistance welded thermoplastic composite joints : Effect of fibre-matrix adhesion and fibre orientation. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 55 :1–10, 2013. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2013.08.008.
- [166] M. Dube, A. Chazerain, P. Hubert, A. Yousefpour, and H. E. Bersee. Characterization of resistance-welded thermoplastic composite double-lap joints under static and fatigue loading. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(6) :762–776, jun 2015. ISSN 0892-7057. doi : 10.1177/0892705713490714.
- [167] Django Mathijssen. Leading the way in thermoplastic composites. *Reinforced Plastics*, 60(6) :405–407, 2016. ISSN 00343617. doi : 10.1016/j.repl.2015.08.067. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.repl.2015.08.067>.
- [168] Martine Dubé. *Static and fatigue behaviour of thermoplastic composite laminates joined by resistance welding*. Phd thesis, McGill University, 2007.
- [169] David Brassard, Martine Dubé, and Jason R. Tavares. Resistance welding of thermoplastic composites with a nanocomposite heating element. *Composites Part B : Engineering*, 165 :779–784, may 2019. ISSN 13598368. doi : 10.1016/j.compositesb.2019.02.038. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836818322649>.
- [170] David Brassard, Martine Dubé, and Jason R. Tavares. Figures and data for the article : "Modelling resistance welding of thermoplastic composites with a nanocomposite heating element". oct 2019. doi : 10.5281/ZENODO.3473523. URL <https://zenodo.org/record/3473523>.
- [171] Christophe Ageorges and Lin Ye. Simulation of impulse resistance welding for thermoplastic matrix composites. *Applied Composite Materials*, 8(2) :133–147, 2001. ISSN 0929189X. doi : 10.1023/A:1011229120375.

- [172] Frank P Incropera, David P DeWitt, Theodore L Bergman, and Adrienne S Lavine. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, volume 6th of *Dekker Mechanical Engineering*. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 9780471457282. doi : 10.1016/j.applthermaleng.2011.03.022. URL http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_{ }id=6008324.
- [173] M. G. Cooper, B. B. Mikic, and M. M. Yovanovich. Thermal contact conductance. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 12(3) :279–300, 1969. ISSN 00179310. doi : 10.1016/0017-9310(69)90011-8.
- [174] J Rumble. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100th Edition*. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press LLC, 2019. ISBN 9781138367296.
- [175] Anestis Katsounaros. *Characterization of Multi-Wall Carbon Nanotubes and their Applications*. Phd thesis, Queen Mary, University of London, 2011.
- [176] Sabrina Carroccio, Concetto Puglisi, and Giorgio Montaudo. Thermal degradation mechanisms of polyetherimide investigated by direct pyrolysis mass spectrometry. *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*, 41(1) : 684–685, 2000. ISSN 00323934.
- [177] Minfang Mu, Nigel Clarke, Russell J. Composto, and Karen I. Winey. Polymer diffusion exhibits a minimum with increasing single-walled carbon nanotube concentration. *Macromolecules*, 42(18) :7091–7097, 2009. ISSN 00249297. doi : 10.1021/ma901122s.
- [178] Kalonji K. Kabanemi and J. F. Héту. A reptation-based model to the dynamics and rheology of linear entangled polymers reinforced with nanoscale rigid particles. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 165(15-16) :866–878, 2010. ISSN 03770257. doi : 10.1016/j.jnnfm.2010.04.006.
- [179] H F Mark. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, third edition, 2013. ISBN 9780470073698.
- [180] Goutam Hatui, Asish Malas, Pallab Bhattacharya, Saptarshi Dhibar, Mrinal Kanti Kundu, and Chapal Kumar Das. Effect of expanded graphite and PEI-co-Silicon Rubber on the thermo mechanical, morphological as well as rheological properties of in situ composites based on poly (ether imide) and liquid crystalline polymer. *J. Alloys Compd.*, 619 :709–718, 2015. ISSN 09258388. doi : 10.1016/j.jallcom.2014.08.144. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.144>.
- [181] S.L.B. Dal. Degradation mechanisms of siloxane-based thermal interface materials under reliability stress conditions. In *2004 IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. Proc.*, pages 537–542. IEEE, 2004. ISBN 0-7803-8315-X. doi : 10.1109/RELPHY.2004.1315386. URL <http://ieeexplore.ieee.org/document/1315386/>.

- [182] Jianhui Su, Caiwang Tan, Zhuolun Wu, Laijun Wu, Xiangtao Gong, Bo Chen, Xiaoguo Song, and Jicai Feng. Influence of defocus distance on laser joining of CFRP to titanium alloy. *Opt. Laser Technol.*, 124(October 2019) :106006, apr 2020. ISSN 00303992. doi : 10.1016/j.optlastec.2019.106006. URL <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.106006>.
- [183] Somen K Bhudolia, Goram Gohel, Kah Fai Leong, and Robert J. Barsotti. Investigation on Ultrasonic Welding Attributes of Novel Carbon/Elium® Composites. *Materials (Basel)*., 13(5) :1117, mar 2020. ISSN 1996-1944. doi : 10.3390/ma13051117. URL <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/5/1117>.
- [184] Somen K Bhudolia, Goram Gohel, Kah Fai Leong, and Aminul Islam. Advances in Ultrasonic Welding of Thermoplastic Composites : A Review. *Materials (Basel)*., 13(6) :1284, mar 2020. ISSN 1996-1944. doi : 10.3390/ma13061284. URL <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/6/1284>.
- [185] John H. Lehman, Mauricio Terrones, Elisabeth Mansfield, Katherine E. Hurst, and Vincent Meunier. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(8) :2581–2602, 2011. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2011.03.028.
- [186] C Ageorges and L Ye. Resistance welding of thermosetting composite/thermoplastic composite joints. *Composites - Part A : Applied Science and Manufacturing*, 32(2001) : 1603–1612, 2001. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/S1359-835X(00)00183-4. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X00001834>.
- [187] Ari Mizel, Lorin X Benedict, Marvin L Cohen, Steven G Louie, A Zettl, Nasser K Budraa, and W P Beyermann. Analysis of the low-temperature specific heat of multi-walled carbon nanotubes and carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. B*, 60(5) :3264–3270, 1999. doi : 10.1103/PhysRevB.60.3264.
- [188] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382(6586) :54–56, jul 1996. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/382054a0.

ANNEXE A MATÉRIAUX ÉLASTOMÈRES ALTERNATIFS

En plus des essais présentés concernant le PEI-siloxane, des élastomères SIS et SEBS ont été initialement évalués pour ce projet. Ces matériaux ont été sélectionnés par Adrien Métafiot durant une partie de son doctorat à l'université McGill.

Matériaux

Les deux élastomères initialement évalués étaient : un copolymère triblocs polystyrène-b-polyisoprène-b-polystyrène (SIS) possédant une fraction molaire de styrène de 22% (Sigma-Aldrich #432415) et un copolymère triblocs linéaire polystyrène-b-poly(éthylène-butylène)-b-polystyrène (SEBS) produit par Kraton® sous le numéro de désignation A1536 H. Les copolymères triblocs possèdent une structure générale où un segment est inséré au milieu de deux segments possédant une composition différente au segment central (Fig. 2.14(b)).

Caractérisation de la stabilité thermique des élastomères

Des analyses thermogravimétriques (TGA) de l'élastomère ont été réalisées par Adrien Métafiot avec un appareil TA Instruments Q50. Deux types d'analyses ont été réalisés. Dans un premier temps, comme présenté dans la norme ASTM E2550 - 17, les échantillons ont été soumis à une rampe de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ jusqu'à une température de $575\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous une atmosphère régulière et sous une atmosphère d'azote. Par la suite, certains échantillons ont également été testés en condition isotherme autant avec une atmosphère d'air qu'avec une atmosphère d'azote pour évaluer la stabilité thermique dans le temps de l'élastomère. Ce second type d'analyse ne fait pas l'objet d'une norme standardisée de l'ASTM.

Stabilité thermique des élastomères

Les mesures de thermogravimétrie réalisées par Adrien Métafiot à McGill ont permis d'observer le comportement thermique des élastomères SIS et SEBS. Dans un premier temps, un élastomère copolymère SIS commercial a été évalué. Les essais de caractérisation thermique (Fig. A.1) ont rapidement indiqué que ce matériau ne rencontrerait pas les requis techniques. Même après un traitement d'hydrogénation, ses performances mécaniques restaient insuffisantes. À son état vierge, le SIS commercial s'est dégradé rapidement au-dessus d'une température de $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. A.1(a)) tandis qu'après le traitement d'hydrogénation,

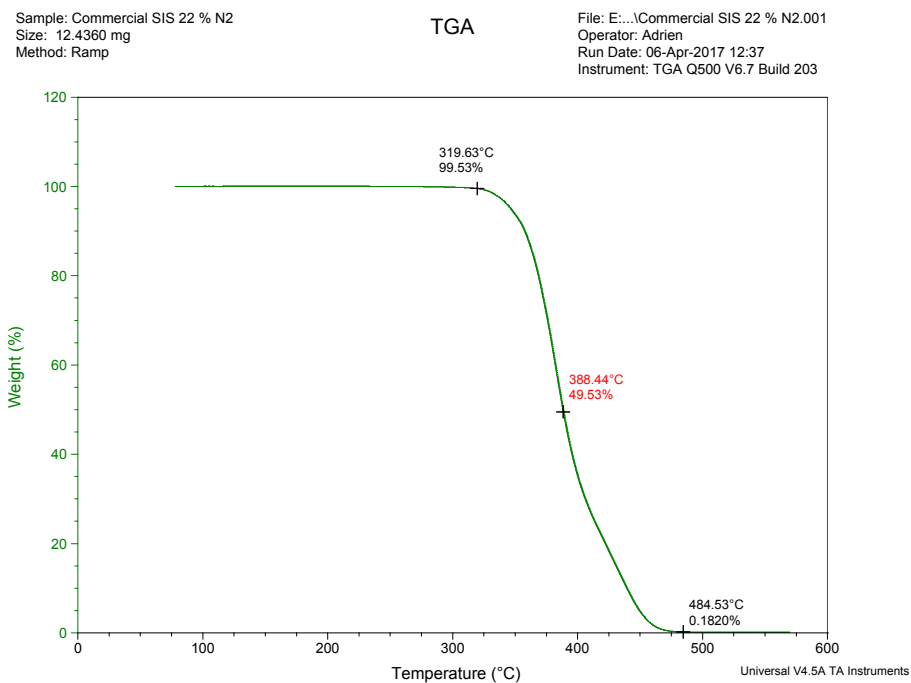
l'élastomère a conservé 99,5% de sa masse jusqu'à une température de 325 °C (Fig. A.1(b)) et présentait ensuite un début de dégradation. Ce matériau a été rejeté avant d'atteindre le stade des essais de soudage.

Par la suite, le copolymère linéaire triblocs SEBS a été évalué. Les essais sous atmosphère d'air (Fig. A.2(a)) ont démontré une dégradation rapide au-dessus de 270 °C. Cependant, puisque l'élastomère du joint n'était pas exposé directement à l'atmosphère durant le soudage, des essais sous atmosphère d'azote ont également été réalisés. Dans ces conditions, le SEBS a démontré une meilleure stabilité thermique que le SIS (Fig. A.2(b)) avec des signes de dégradation observables seulement au-dessus de 340 °C.

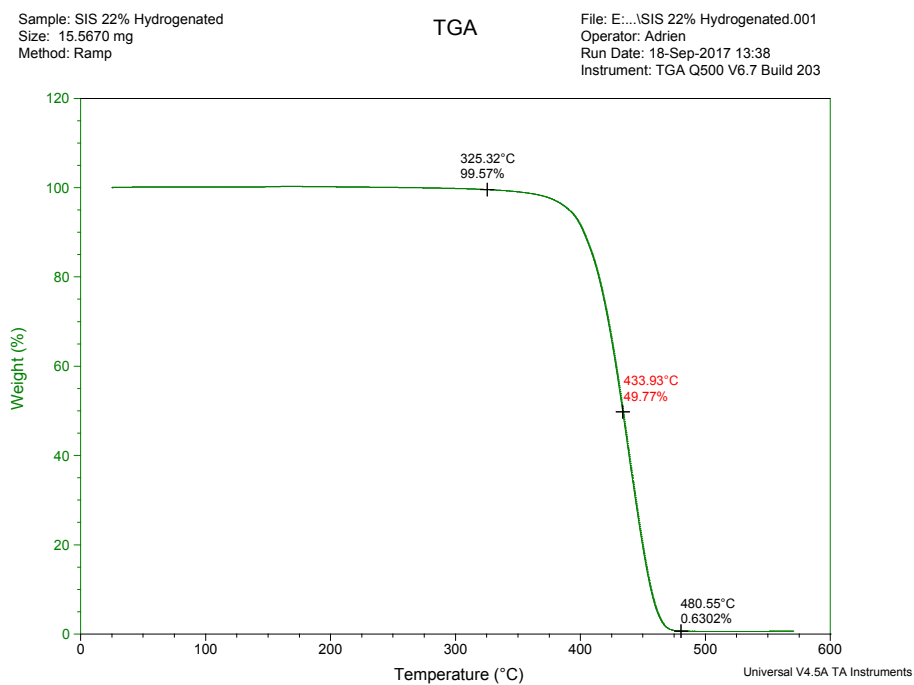
Il a été décidé de pousser plus loin l'analyse thermique de cet élastomère avec des essais de TGA isotherme. Les essais en isotherme sont beaucoup plus demandants que les essais standards avec une rampe de température. Cette méthode de test permet de valider hors de tout doute la stabilité thermique d'un polymère. Lorsque le test est réalisé avec une atmosphère d'air (Fig. A.3), on observe une bonne stabilité thermique à 200 °C (Fig. A.3(a)), mais on observe une dégradation thermique lente quand on répète l'essai à 230 °C (Fig. A.3(b)). Quand cet essai est plutôt réalisé sous une atmosphère d'azote (Fig. A.4), on observe des températures de dégradation légèrement plus élevées. Le SEBS est stable lorsqu'il est soumis à une température de 275 °C (Fig. A.4(a)), mais il commence à se dégrader lorsqu'il est soumis à une température de 290 °C (Fig. A.4(b)).

Essais de soudage isotherme

Dans le cadre de cette thèse, la stabilité thermique de l'élastomère SEBS a été jugée suffisamment bonne pour tenter de réaliser des jonctions soudées. Les premiers essais de soudage ont été réalisés dans une étuve sous vide en isotherme afin d'éviter de dégrader l'élastomère et de donner aux chaînes de polymères une longue période pour leur permettre de migrer au travers de l'interface. Lors du premier test, l'échantillon (Fig. A.5(a)) dans l'étuve a été chauffé jusqu'à une température de 260 °C, pendant 24 heures. Les résultats obtenus démontrent le manque de tenue en température de l'élastomère et qu'un temps de soudage trop élevé lui permet de fluer en dehors de la zone à souder (Fig. A.5(b)). De plus, dans la zone où l'élastomère était encore en contact avec le nanocomposite, il était facile de le peler (Fig. A.5(c)). Ce test n'a pas été jugé totalement concluant, puisqu'en raison du fluage de l'élastomère la pression sur ce dernier n'était pas uniforme durant le test. La faible pression pourrait avoir nui au processus de diffusion des chaînes.

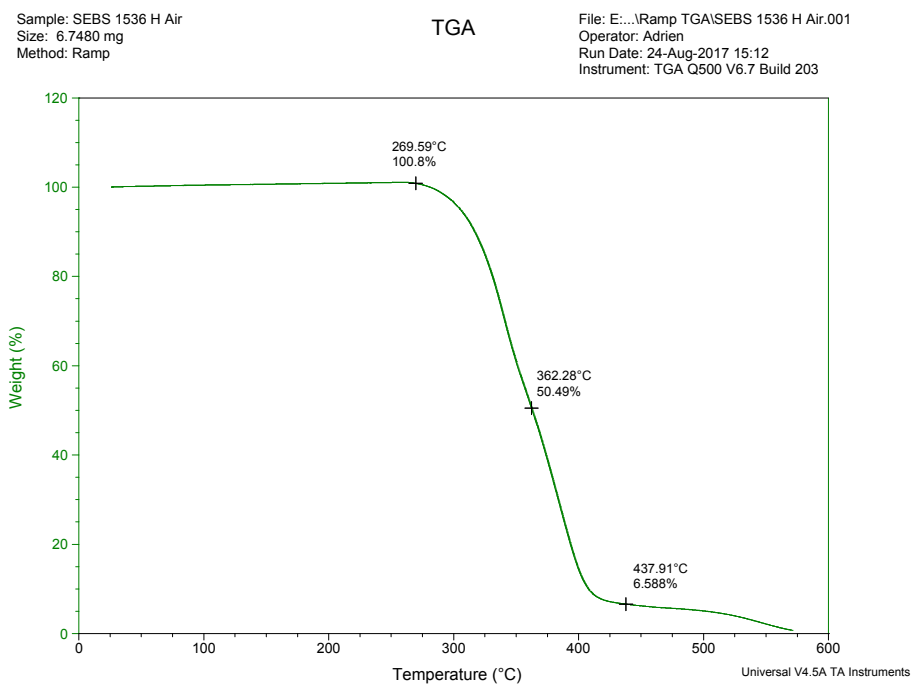


(a)

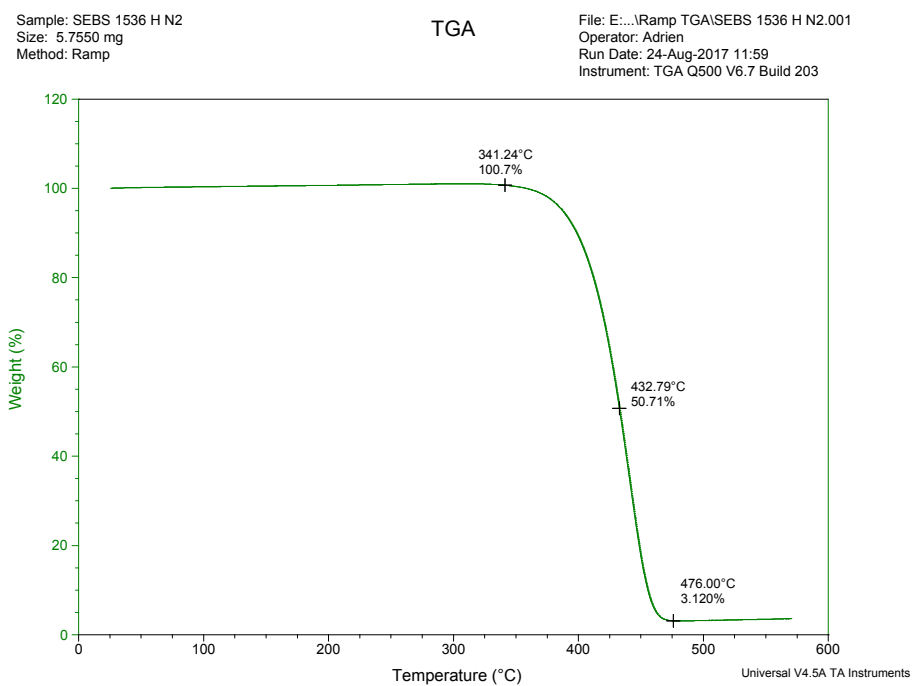


(b)

Figure A.1 Résultats en TGA sous une atmosphère d'azote pour l'élastomère SIS commercial avec 22% de styrène : a) SIS vierge, b) SIS ayant subi un traitement d'hydrogénation (résultats obtenus par Adrien Métafiot)

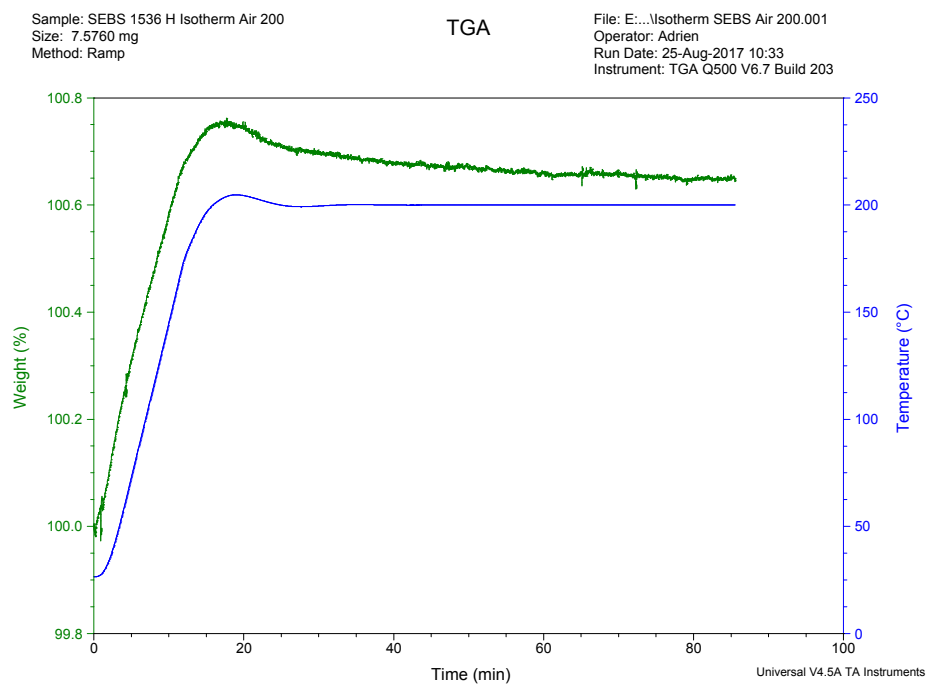


(a)

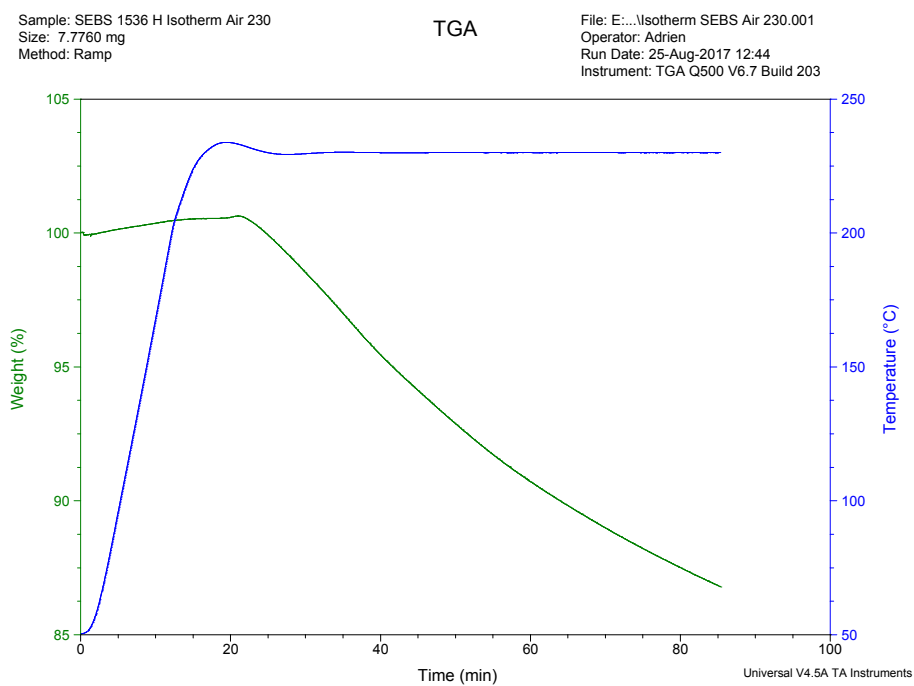


(b)

Figure A.2 Résultats en TGA pour l'élastomère SEBS dans une atmosphère : a) d'air, b) d'azote (résultats obtenus pas Adrien Métafiot)

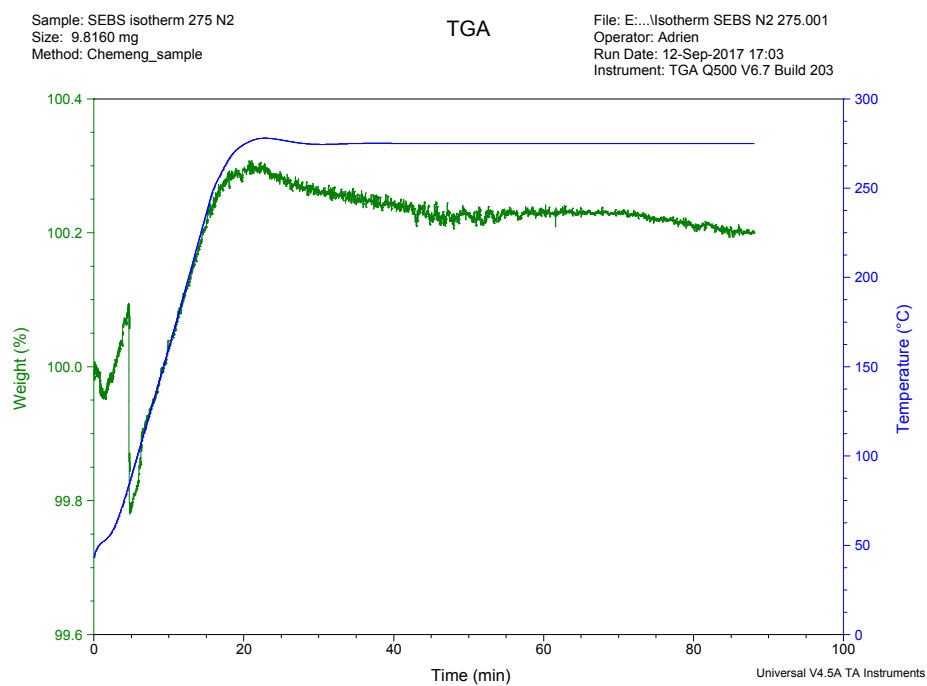


(a)

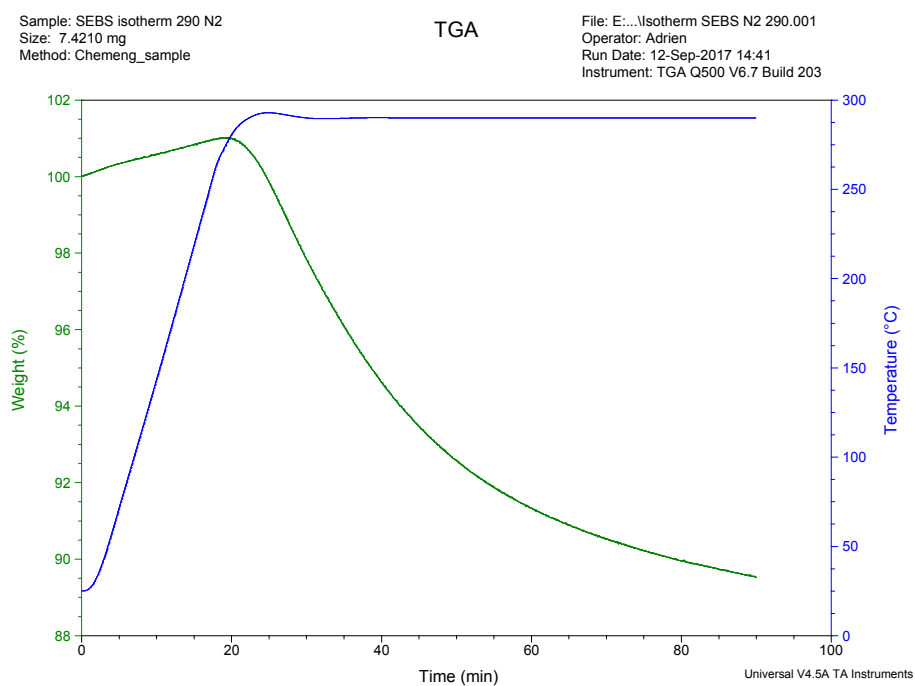


(b)

Figure A.3 Résultats en TGA isotherme pour l'élastomère SEBS dans l'air à : a) 200 °C, b) 230 °C (résultats obtenus par Adrien Métafiot)



(a)



(b)

Figure A.4 Résultats en TGA isotherme pour l'élastomère SEBS sous une atmosphère d'azote à : a) 275 °C, b) 290 °C (résultats obtenus pas Adrien Métafiot)

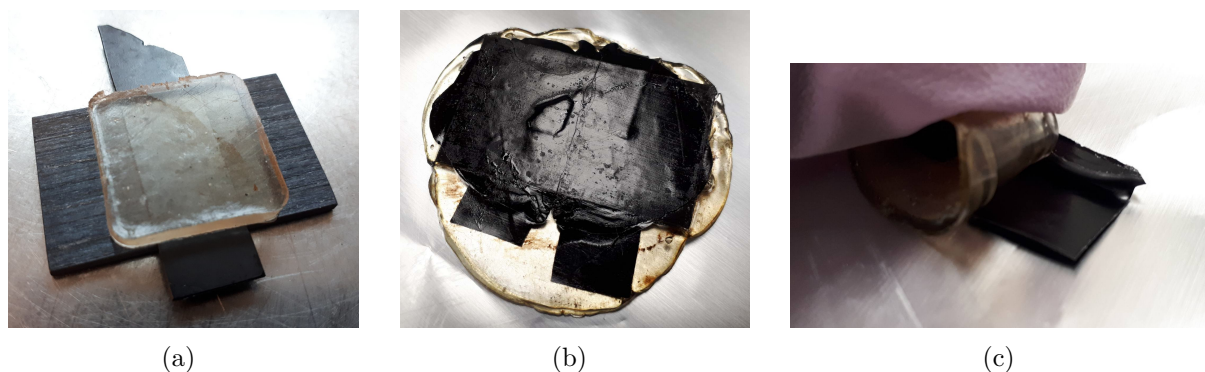


Figure A.5 Essai de soudage dans une étuve sous vide à 260 °C pour l'élastomère SEBS présentant : a) la préparation de l'échantillon, b) l'échantillon à la sortie de l'étuve et c) le pelage de l'élastomère

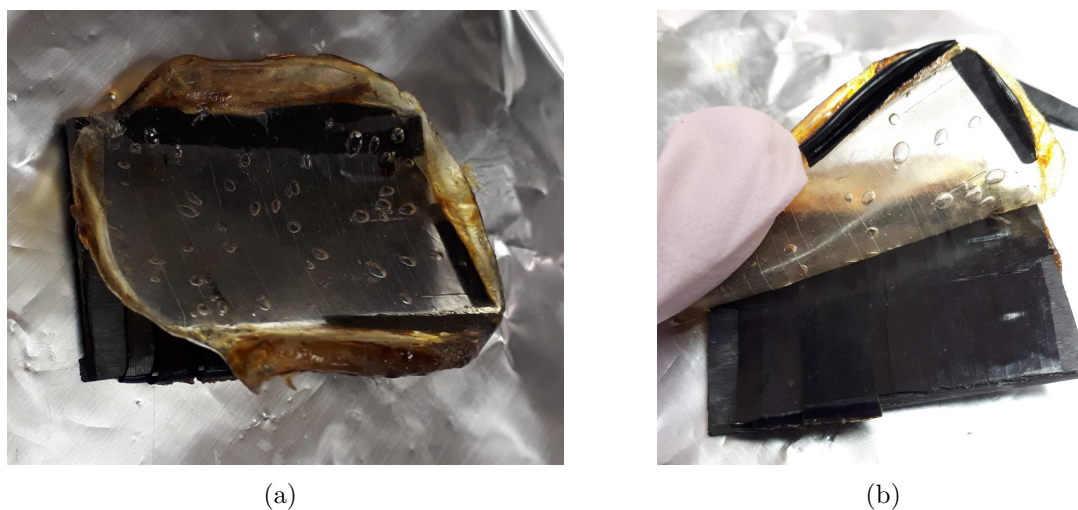


Figure A.6 Essai de soudage à la presse à 260 °C pour l'élastomère SEBS présentant : a) l'échantillon à la sortie de la presse et b) le pelage de l'élastomère

À la suite des premiers résultats à l'étuve, il a été décidé de réaliser un essai de soudage à la presse chauffante avec l'élastomère SEBS. Cet essai avait pour but de tenter un temps de soudage plus court, mais avec une pression de contact plus élevée. Cependant, la force minimale que la presse a pu appliquer durant ce test a causé une pression de 5 MPa qui a entraîné le fluage de l'élastomère (Fig. A.6(a)). L'élastomère a pu être facilement séparé du nanocomposite (Fig. A.6(b)). En raison de l'ensemble des résultats obtenus pour le SEBS, les essais pour cette famille de polymère se sont conclus à ce point.

ANNEXE B INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES AU CHAPITRE 4

Le texte de cette annexe a été publié en accompagnement du premier article. Les modèles par éléments finis ont été développés afin de valider les mécanismes de génération de chaleur dans le nanocomposite.

Supplementary Information

Continuum Micromechanic Simulations

In the early phase of the nanocomposite heating elements development, finite element models were developed using COMSOL Multiphysics® to verify that the polymer would not undergo thermal degradation and to evaluate the contribution of the three main heating mechanisms inside the nanocomposite heating element (i.e. Joule heating of MWCNTs, from the concentration of charges at the contact points between MWCNTs and of the matrix between MWCNTs). A set of three continuum micromechanic models presenting different contact topologies were used to assess the relative contribution of each heating mechanism to the global heating phenomena within a conductive nanocomposite. Representative elementary volumes (REV) in which the MWCNTs represented 1% of the total mass were used in these models (Fig. B.1).

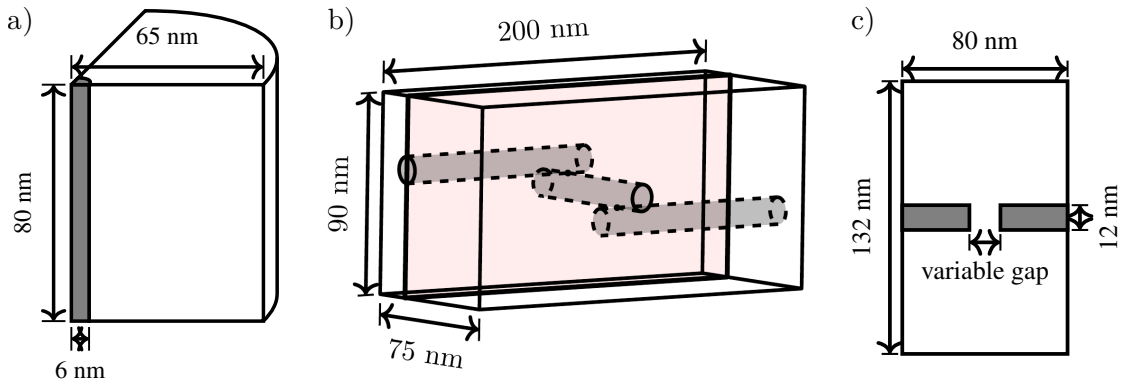


Figure B.1 Geometries of the representative elementary volume composed of MWCNT (dark region) and the insulating matrix (white region) a) Quarter view of the revolved 2D axisymmetric FEM simulating the Joule heating within a MWCNT, b) Geometry of the second FEM evaluating the effect of charge concentration at contact point, c) Geometry of the third FEM simulating Joule heating within the polymer matrix [164]

In the first model, a single MWCNT (Fig. B.1a dark zone), surrounded by PEI (Fig. B.1a white zone) was represented using axisymmetric boundary conditions. The top and bottom surfaces of the MWCNT acted as voltage source and ground, respectively, with the current flowing through the MWCNT. The diameter of the MWCNT was set to 12 nm in agreement with the data obtained from our supplier. This model assumed heat generation through Joule effect inside the MWCNT and heat transfer by conduction occurring radially from the MWCNT to the polymer.

In the second model, the flow of the current has to cross through direct contact between adjacent nanotubes. The REV (Fig. B.1b) includes three MWCNTs (dark region) that form a percolated electrical path within the polymer matrix. The current from the voltage source must transfer through two contact point interfaces to reach the ground on the other side of the conductive network. The highlighted plane shows the area of interest for temperature monitoring. Joule heating from within the MWCNTs was also present in this model.

In the third model, the current was forced to flow through a polymer gap, of variable length, between two adjacent MWCNTs (Fig. B.1c).

In each simulation, a constant DC electric field was applied for 5 s and the resulting temperature field was recorded. The value of the electric field was adjusted so as to reach similar temperatures after 5 s in all three models. A volumetric electromagnetic heat source was used to simulate Joule heating. Conductive heat transfer within solids (Fourier's law) is considered and the current is conserved within the REV (conservation law). Electrical insulation and symmetric thermal boundary conditions were set for the edges of the polymer matrix that were not in contact with the MWCNT. Symmetric thermal boundary conditions were defined at both ends of the MWCNT. These boundary conditions were selected to simulate a REV far from the outer surfaces of the nanocomposite heating element. Under these conditions, heat was generated within the three models but had no way to exit, causing the temperature to increase as energy kept accumulating.

The physical properties of PEI were used for the polymer matrix alongside physical properties for MWCNT taken from the literature (Tab. B.1).

Table B.1 Material properties, unless noted, the properties for PEI are taken from SABIC's technical documentation

Property			PEI	MWCNT
Density	ρ	$[\text{kg m}^{-3}]$	1270	2000 [185]
Specific heat	C_p	$[\text{J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}]$	1248 [186]	600 [187]
Thermal conductivity	k	$[\text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}]$	0.22	3000 [113, 187]
Electrical conductivity	σ	$[\text{S m}^{-1}]$	1×10^{-15}	8.3×10^5 [188]
Relative permittivity	ϵ_r	$[\quad]$	3.15	12.5 [175]

Simulations Results

As expected, simulations from the first FEM show resistive heat generated only within the MWCNT (Fig. B.2b). Current went through the conductive MWCNT and thermal conduction caused the heating of the polymer. A homogeneous temperature of 200°C is obtained for this simulation after 5 s under an electric field of 100 V m^{-1} .

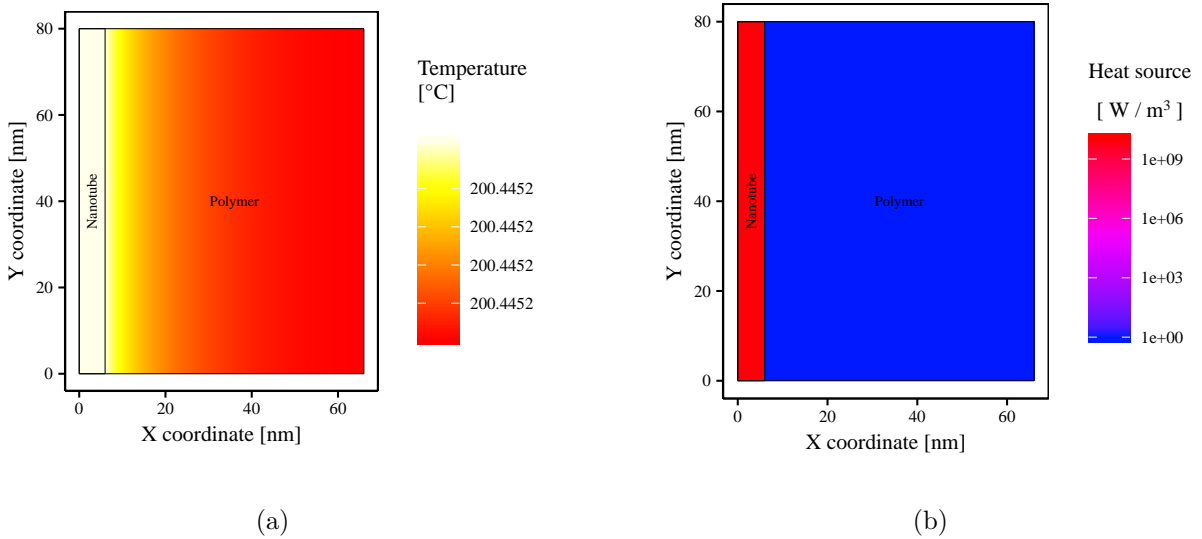


Figure B.2 Results of the FEM evaluating the heat generation within the MWCNT. The uniform temperature field is due to the short time constant for thermal diffusion in the model (see section B). a) uniform temperature field, b) heat generation field [164]

For the second FEM, the primary heat source was located at the contact point between the MWCNTs (Fig. B.3b). Contribution from Joule heating within the MWCNTs was also present in the model with a power density 4 orders of magnitude lower. A uniform tem-

perature profile is seen in MWCNTs, which is due to their high thermal conductivity. A uniform temperature of 181 °C is obtained for this simulation after 5 s under an electric field of 100 V m^{-1} .

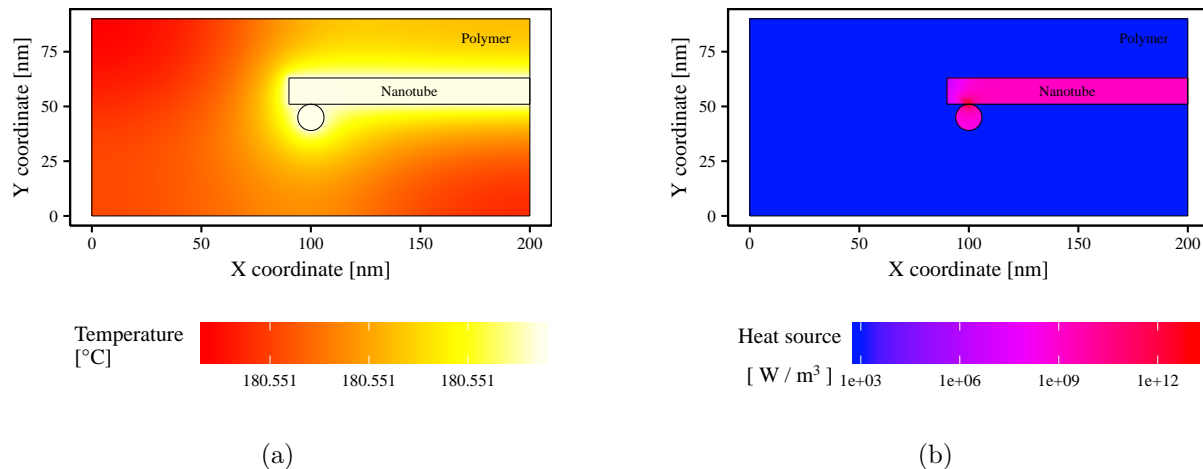


Figure B.3 Results of the FEM evaluating the effect of charge concentration and contact resistance. The uniform temperature field is due to the short time constant for thermal diffusion in the model (see section B) [164]

In the third FEM, heat generation occurred almost exclusively in the polymer matrix (Fig. B.4a and B.4b). Heat is generated in the bulk of the polymer and a uniform temperature profile is obtained in the model (Fig. B.4c and B.4d).

The third model demonstrates that the electric field required to reach a temperature similar to that of the first two models increases sharply when a small gap is introduced in the conductive network (Fig. B.4). A gap of 0.1 nm, between adjacent MWCNTs, required a field of $9 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$ to produce a temperature of 185 °C (Fig. B.4c). When the gap was increased to 8 nm a field of $5 \times 10^{10} \text{ V m}^{-1}$ was necessary to reach a similar temperature (Fig. B.4d). These electrical field intensities are superior to the dielectric strength of PEI ($3.3 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$) and the current went through the bulk of the polymer matrix. That seven order of magnitude increase in the electrical field, when a gap is introduced, confirms that the third heating mode is unlikely in practical applications. A connected network of MWCNTs provides pathways of lower resistance for the electrons to flow. A sharp increase in the resistance is indicative of a perturbation in the percolated network.

From these results, we observe that conduction (and thus heat dissipation) within MWCNTs and through their contact points is the main driver for heat generation within a nanocomposite heating element. The uniform temperature fields observed at the constituent level lead

to the conclusion that under normal operating conditions, local thermal degradation should not occur within the nanocomposite during the welding process.

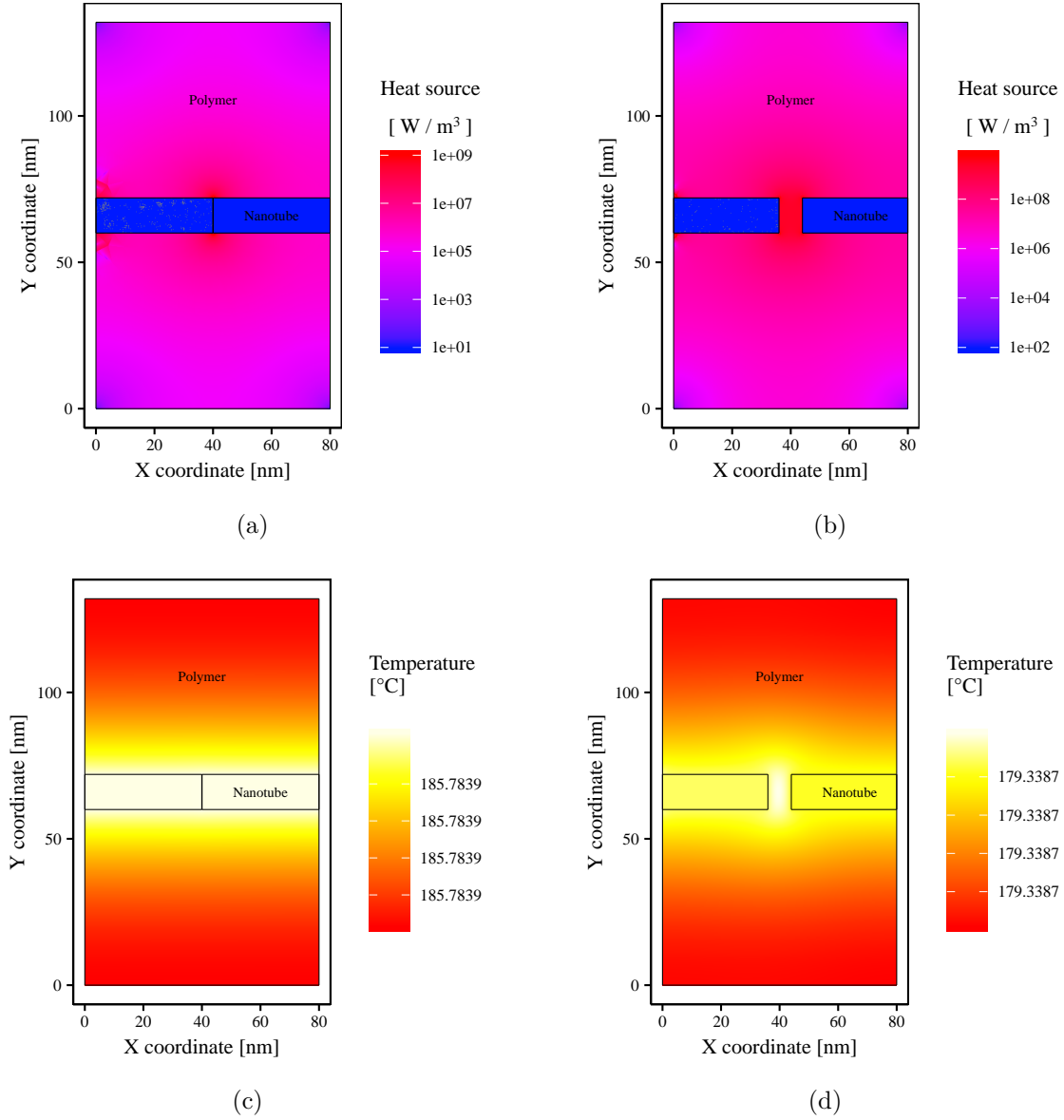


Figure B.4 Effect of the gap length on the heat generation (a,b) and temperature fields (c,d) in the case of heat generation within the polymer. The uniform temperature fields are due to the short time constant for thermal diffusion in the model (see section B). a) 0.1 nm gap, $9 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$, b) 8 nm gap, $5 \times 10^{10} \text{ V m}^{-1}$, c) 0.1 nm gap, $9 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$, d) 8 nm gap, $5 \times 10^{10} \text{ V m}^{-1}$ [164]

Timescale analysis

A comparative numerical analysis of the timescales for thermal diffusion, providing an explanation for the uniform temperature fields observed in the models, is presented in this section. Although PEI has poor thermal conductivity, uniform temperature fields with temperature variations not exceeding $1 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$ are observed in the models. A comparative numerical analysis of the timescales for thermal diffusion, can explain this behaviour. This timescale is evaluated using the time constant for thermal diffusion (t_D) :

$$t_D = \frac{L^2}{\alpha} \quad (\text{B.1})$$

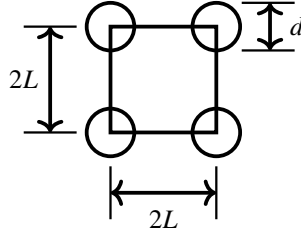


Figure B.5 Square packing micromechanic model [164]

Assuming a uniform square packing of evenly distributed particles (Fig. B.5) of known diameter (d) and variable volume fractions (v_f), it is possible to evaluate the average half distance (L) between particles :

$$L = \sqrt{\frac{\pi d^2}{16 v_f}} \quad (\text{B.2})$$

The thermal diffusivity (α) is defined as a function of thermal conductivity (k), density (ρ) and specific heat (C_p) :

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (\text{B.3})$$

Since the thermal conductivity of MWCNTs is very high compared to the polymer, only the properties of the matrix were considered in this timescale analysis. Table B.2 presents the time constants calculated for thermal diffusion within the polymer matrix. The time constants varied from 3×10^{-8} to 2×10^{-9} s for v_f varying from 1% to 16%. Considering that the simulations looked at Joule heating on a scale closer to the second, the short timescales for thermal diffusion explain the constant temperature fields.

Table B.2 Timescale for heat conduction

Weight fraction of MWCNTs w_f [%]	Volume fraction of MWCNTs v_f [%]	Average half distance L [nm]	Time constant t_D [s]
1	0.65	65.8	3×10^{-8}
5	3.31	29.2	6×10^{-9}
10	6.74	20.5	3×10^{-9}
16	11.02	16.0	2×10^{-9}

FTIR results

We collected FTIR spectra from a virgin PEI pellet, a nanocomposite PEI/MWCNT pellet, a nanocomposite film and two spectra from a fracture surface of a welded zone. The resulting absorbances spectra were calculated. The appearance of characteristic peaks, their position and width remained the same between the different spectra.

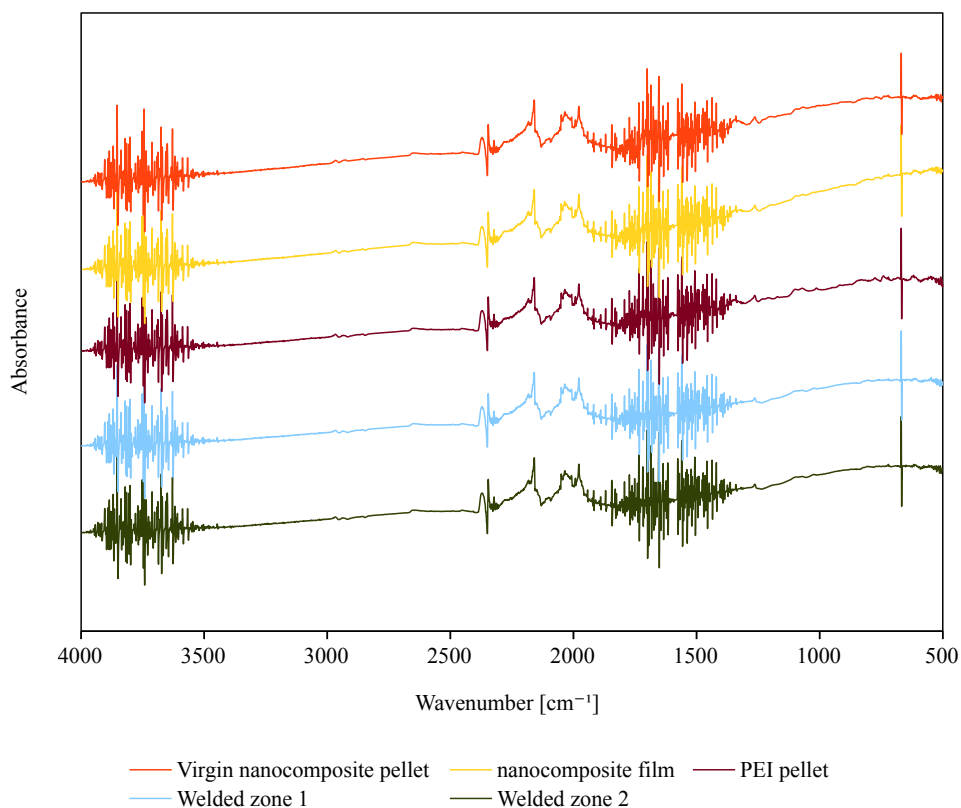


Figure B.6 Raw FTIR spectra [164]

ANNEXE C INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES AU CHAPITRE 5

Cette annexe a été soumise en accompagnement du second article.

Supplementary Information

This section presents a summary of all the materials properties used in the model.

The relative permittivity for the PEI/MWCNT nanocomposite was calculated with the law of mixture from the reported value of 3.15 for SABIC's PEI grade ULTEM 1010 and a relative permittivity of 15 for MWCNTs [175].

Table C.1 List of all specific heat used in the model

Temperature [°C]	CF/PEEK [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	PEI/MWCNT [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Alumina Silicate [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Copper [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	GPO3 [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
Constant				385	1260
40	926	1059			
97			975		
139	1265				
159	1359				
207		1561			
227		1765			
310	1809				
343	2400				
360	1792				
399	1790	1955			
Source	Measured	Measured	Measured	COMSOL	Suppliers

Table C.2 List of all thermal conductivity used in the model

Temperature [°C]	CF/PEEK Parallel [W m ⁻¹ K ⁻¹]	CF/PEEK Perpendicular [W m ⁻¹ K ⁻¹]	PEI/MWCNT [W m ⁻¹ K ⁻¹]	Alumina Silicate [W m ⁻¹ K ⁻¹]	Copper [W m ⁻¹ K ⁻¹]	GPO3 [W m ⁻¹ K ⁻¹]
Constant				5.7	400	0.27
20	2.25	0.55	0.41			
40			0.30			
60			0.43			
110			0.46			
150			0.48			
200	3.02	0.73				
Source	Measured	Measured	Measured	Measured	COMSOL	Suppliers

Table C.3 List of all densities used in the model

Temperature [°C]	CF/PEEK [kg m ⁻³]	PEI/MWCNT [kg m ⁻³]	Alumina Silicate [kg m ⁻³]	Copper [kg m ⁻³]	GPO3 [kg m ⁻³]
Constant		1320	2500	8700	1800
0	1601				
50	1598				
100	1593				
150	1586				
200	1575				
250	1563				
300	1551				
350	1537				
400	1524				
Source	[82]	Measured	Measured	COMSOL	Suppliers

Table C.4 List of electrical properties for the model

		PEI/MWCNT		Copper	
Electrical conductivity	[S m ⁻¹]	80	Measured	5.998×10^7	COMSOL
Relative permittivity	[]	4.3	Calculated	1	COMSOL