

# Compaction à Grande Vitesse de poudres de polymères semi-cristallins : mécanismes de frittage et modélisation du procédé

Thèse présentée devant  
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir  
Le grade de docteur

École doctorale matériaux de Lyon

Par  
**Nolwenn DOUCET**

*Soutenue le 18 juin 2012*

*devant le jury composé de*

|                    |   |                    |
|--------------------|---|--------------------|
| Valérie MIRI       | Maître de conférences (LSPES–Lille 1)           | Rapporteur         |
| Sylvie CASTAGNET   | Chargée de recherches CNRS (ENSMA Poitiers)     | Rapporteur         |
| Gilles RÉGNIER     | Professeur (ENSAM Paris)                        | Examineur          |
| Florence DORÉ      | Docteur (CETIM de Saint Étienne)                | Examinatrice       |
| Roland SÉGUÉLA     | Directeur de recherche CNRS (INSA de Lyon)      | Examineur          |
| Jean-Yves CHARMEAU | Professeur (INSA de Lyon)                       | Examineur          |
| Gilles ALLORY      | Responsable d'activité (CETIM de Saint Étienne) | Invité             |
| Olivier LAME       | Maître de conférences (INSA de Lyon)            | Directeur de thèse |
| Gérard VIGIER      | Professeur (INSA de Lyon)                       | Directeur de thèse |

Laboratoire de recherche : MATEIS, INSA de Lyon



# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale</b>  | <b>8</b>  |
| <b>I. Étude bibliographique</b>   | <b>11</b> |
| <b>1. Structure, morphologie et cristallisation des polymères semi-cristallins</b>                      | <b>12</b> |
| 1.1. Description d'une structure à plusieurs échelles . . . . .   | 12        |
| 1.2. Cristallisation des polymères semi-cristallins . . . . .   | 15        |
| <b>2. Relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins</b> | <b>21</b> |
| 2.1. Introduction . . . . .   | 21        |
| 2.2. Petites déformations . . . . .   | 22        |
| 2.3. Grandes déformations . . . . .   | 25        |
| <b>3. Mise en œuvre par frittage</b>  | <b>26</b> |
| 3.1. Quelques limites de la mise en œuvre par injection ou par extrusion . . . . .                      | 26        |
| 3.2. Compression à chaud . . . . .  | 27        |
| 3.3. Extrusion par piston . . . . .   | 28        |
| <b>4. Soudage : diffusion ou cocrystallisation</b>  | <b>29</b> |
| 4.1. Diffusion . . . . .  | 29        |
| 4.2. Cocrystallisation . . . . .  | 31        |
| 4.3. Mouvement des chaînes à proximité de la température de fusion . . . . .                            | 33        |
| <b>5. État de l'art sur la mise en œuvre par compaction à grande vitesse</b>                            | <b>34</b> |
| 5.1. Principe . . . . .   | 34        |
| 5.2. Mécanisme de frittage à l'échelle de la poudre . . . . .   | 36        |

|  |           |
|--|-----------|
| 5.3. Modifications des propriétés mécaniques . . . . .                       | 38        |
| 5.4. Un procédé plus complexe qu'il n'y paraît . . . . .                     | 40        |
| 5.5. Avantages apportés par la CGV . . . . .                                 | 41        |
| 5.6. Compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans la CGV . . . . . | 41        |
| <b>6. Problématiques scientifiques et techniques</b>                         | <b>43</b> |
| <br>   |           |
| <b>II. Matériaux et techniques de caractérisation</b>                        | <b>44</b> |
| <br>   |           |
| <b>1. Matériaux</b>  | <b>45</b> |
| 1.1. Le polyéthylène (PE) . . . . .  | 45        |
| 1.2. Le polyoxyméthylène (POM) . . . . .                                     | 46        |
| 1.3. Les poudres natives . . . . .   | 47        |
| 1.4. Caractéristiques générales du POM et du PE . . . . .                    | 48        |
| 1.5. Les grades des différents matériaux . . . . .                           | 49        |
| <br>   |           |
| <b>2. Techniques de caractérisation</b>                                      | <b>51</b> |
| 2.1. Découpe des lopins après la mise en œuvre . . . . .                     | 51        |
| 2.2. Caractérisation thermique . . . . .                                     | 53        |
| 2.3. Caractérisation mécanique . . . . .                                     | 57        |
| 2.4. Caractérisation de la microstructure . . . . .                          | 63        |
| <br>   |           |
| <b>III. Améliorations et évolutions du procédé</b>                           | <b>66</b> |
| <br>   |           |
| <b>1. Améliorations du procédé</b>   | <b>68</b> |
| 1.1. Température et temps d'étuvage . . . . .                                | 68        |
| 1.2. Précompaction de la poudre avant les frappes . . . . .                  | 69        |
| 1.3. Gestion de l'étanchéité . . . . .                                       | 70        |
| 1.4. Post-compaction . . . . .   | 72        |
| <br>   |           |
| <b>2. Amélioration de l'outillage</b>  | <b>73</b> |
| 2.1. Aspect thermique . . . . .  | 73        |
| 2.2. Alignement . . . . .  | 74        |
| 2.3. Nouvel outillage . . . . .  | 74        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>IV. Défauts, hétérogénéités et anisotropie des pièces obtenues par CGV</b>  | <b>75</b>  |
| <b>1. Homogénéité du taux de phase recristallisée</b>  | <b>77</b>  |
| 1.1. Techniques utilisées . . . . .  | 77         |
| 1.2. Influence de l'air présent dans l'outillage . . . . .   | 78         |
| 1.3. Poudre en contact avec la matrice ou les poinçons (bords du lopin) . . . . .  | 79         |
| 1.4. Gradient dans la hauteur du lopin . . . . .   | 80         |
| <b>2. Défauts macroscopiques et microscopiques dans les lopins</b>   | <b>83</b>  |
| 2.1. Défauts nanoscopiques dans les échantillons . . . . .   | 85         |
| 2.2. Conséquences de la non-homogénéité du taux de refondu et de la présence de<br>défauts sur le comportement mécanique . . . . . | 85         |
| <b>3. Anisotropie des propriétés</b>   | <b>89</b>  |
| <b>4. Conclusion</b>   | <b>94</b>  |
| <b>V. Étude paramétrique</b>   | <b>95</b>  |
| <b>1. Nombre de coups</b>  | <b>96</b>  |
| 1.1. Cas de la mise en œuvre du PE . . . . .   | 96         |
| 1.2. Cas de la mise en œuvre du POM . . . . .  | 99         |
| <b>2. Fréquence de frappes, énergie par coup et autres paramètres</b>  | <b>103</b> |
| 2.1. Fréquence . . . . .   | 103        |
| 2.2. Énergie par coup . . . . .  | 105        |
| 2.3. Autres paramètres . . . . .   | 106        |
| <b>VI. Discussion</b>  | <b>108</b> |
| <b>1. processabilité</b>   | <b>109</b> |
| 1.1. Introduction . . . . .  | 109        |
| 1.2. Rapprochement entre les propriétés viscoélastiques et l'hétérogénéité . . . . .   | 110        |
| 1.3. Quelle quantité d'énergie fournissons-nous à la poudre ? . . . . .  | 111        |
| 1.4. Estimation de la quantité d'énergie . . . . .   | 114        |

|   |            |
|---|------------|
| 1.5. Caractéristiques thermiques et mécaniques du PE . . . . .                                  | 116        |
| 1.6. Algorithme de modélisation . . . . .   | 118        |
| 1.7. Application de l'algorithme . . . . .  | 121        |
| 1.8. Approximation et limites de la modélisation . . . . .                                      | 124        |
| 1.9. Conclusion . . . . .   | 124        |
| <b>2. Mécanisme de frittage à l'échelle moléculaire</b>   | <b>126</b> |
| 2.1. Mise en œuvre des différents grades . . . . .  | 127        |
| 2.2. Établissement d'un critère d'avancement du frittage . . . . .                              | 130        |
| 2.3. Traitement thermique sur la poudre avant la mise en œuvre . . . . .                        | 134        |
| 2.4. Conclusion . . . . .   | 135        |
| <br>  |            |
| <b>Conclusion et perspectives</b>   | <b>138</b> |
| <br>  |            |
| <b>Références bibliographiques</b>  | <b>150</b> |
| <br>  |            |
| <b>A. Code de la modélisation</b>   | <b>152</b> |
| <br>  |            |
| <b>Annexes</b>  | <b>152</b> |
| <br>  |            |
| <b>B. Détail du calcul des différents coefficients utilisés dans la modélisation du procédé</b> | <b>155</b> |
| <br>  |            |
| <b>C. Article à soumettre</b>   | <b>160</b> |
| <br>  |            |
| <b>Résumé</b>   | <b>176</b> |
| <br>  |            |
| <b>Abstract</b>   | <b>177</b> |

# Introduction générale

Le frittage des poudres a été développé pour la mise en œuvre des matériaux dont le point de fusion est élevé, tels que les alliages métalliques et les céramiques, à une température bien inférieure à celle de la fusion. Les avantages du frittage sont une moindre consommation énergétique et il évite les difficultés qui sont reliées à la manipulation de liquides à très haute température. Le mécanisme de base du frittage est la diffusion atomique au niveau de la surface des grains de poudre. Le frittage est précédé d'une étape de compaction qui vise à densifier la poudre au plus proche de la densité du matériau massif. L'efficacité du frittage est déterminée par la capacité à combler les porosités entre les grains. Une surface spécifique importante favorise le phénomène de coalescence des grains de poudre.

Dans le domaine des polymères, le frittage n'est pas une voie de mise en œuvre courante. Néanmoins, c'est une bonne solution pour mettre en forme les polymères amorphes qui jouissent d'une grande stabilité thermique [1, 2] à des températures bien inférieures à celles nécessaires pour une mise en œuvre à l'état fondu par injection ou par extrusion. Cette technique tend à limiter la dégradation thermique du polymère. Elle permet également de mettre en œuvre des composites en incorporant à la matrice polymère des charges inorganiques à des taux élevés, ce qui n'est pas possible lors de la mise en œuvre à l'état fondu. Le frittage des poudres polymères est également une solution pour la mise en forme des polymères lorsque l'extrusion ou l'injection ne sont plus possibles soit à cause des charges comme expliqué juste avant soit à cause de la trop grande viscosité des grades de masse molaire très élevée. C'est typiquement le cas du polytétrafluoroéthylène (PTFE) [1, 2, 3] et du polyéthylène ultra haute masse molaire (UHMWPE) [4, 5] sur lesquels peu d'études ont porté. La mise en œuvre de ces poudres polymères se déroule en deux étapes : tout d'abord une compaction à température ambiante ; puis un recuit au-dessus de la température de fusion pour assurer une bonne cohésion des grains de poudre. Si l'on reprend la terminologie de la métallurgie des poudres on ne peut pas à proprement parler de frittage car bien que le matériau paraisse solide du fait de sa viscosité très importante, thermodynamiquement il est à l'état liquide. Le frittage se fait donc lorsque le polymère est à l'état liquide.

Dans la littérature, rares sont les travaux portant sur un « véritable » frittage de poudre polymère, notamment concernant les polymères semi-cristallins. STATTON [6] fut le premier à s'intéresser au frittage de monocristaux de polyéthylène lors d'un recuit en-dessous de leur point de fusion. Les feutres initialement friables deviennent ductiles après un long recuit. Le mécanisme de frittage des monocristaux a été décrit comme une interdiffusion des chaînes entre cristaux voisins. Plus récemment, RASTOGI et coll. [7, 8] rapportèrent qu'une poudre native d'UHMWPE

pouvait être frittée sous une pression élevée car la phase cristalline orthorhombique se transforme en phase hexagonale à haute température et que cette dernière possède une mobilité moléculaire importante. Sinon, il a été montré que l'obtention d'un matériau cohésif est possible à partir de poudre native d'UHMWPE [9, 10] ou d'une poudre de monocristaux issus d'une solution de polymère [11] en appliquant un haut niveau de déformation lors d'une extrusion à l'état solide. Les films produits présentent une excellente cohésion complétée par une rigidité longitudinale élevée due à l'orientation des chaînes. Le cisaillement durant la mise en œuvre étant propice au soudage des grains de poudre. Similairement au UHMWPE, des feutres de monocristaux et des poudres natives de polypropylène ultra haute masse molaire et de poly(4-méthyl-1-pentène) peuvent également être mises en œuvre par extrusion à l'état solide [12].

Ces dernières années, le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon et le CETIM (centre technique des industries mécaniques) de Saint Étienne ont développé une nouvelle technique de frittage des poudres polymères par compaction à grande vitesse (CGV). Cette méthode consiste à comprimer violemment et de manière répétitive, à partir d'une température inférieure au point de fusion, de la poudre à l'intérieur d'une matrice cylindrique. Il s'agit de la combinaison des techniques de métallurgie des poudres et de découpe adiabatique. Le dispositif est composé d'une presse hydraulique propulsant un bélier et d'un outillage comprenant la matrice, les poinçons, une enclume et un système de guidage ainsi qu'un système de régulation de la température. Il y a donc la partie active (presse et bélier) qui apporte l'énergie et la partie passive (outillage) qui transmet cette énergie à la poudre. Les différentes parties de l'outillage sont mobiles pour permettre dans un premier temps le remplissage de la matrice, d'emprisonner la poudre entre deux poinçons et à la fin l'éjection de la pièce formée. Les premiers travaux ont été effectués sur des poudres de PTFE, de polyoxyméthylène (POM) et de UHMWPE.

Dans sa thèse, D. JAUFFRÈS [13, 14, 15, 16] a montré qu'il était possible de réaliser, en l'espace de seulement quelques minutes, des pièces massives en UHMWPE dont les propriétés équivalaient ou dépassaient celles des pièces réalisées par frittage conventionnel à haute température pendant de nombreuses heures. L'étude des pièces a révélé que l'énergie d'impact produit non seulement une compaction totale de la poudre mais également conduit à une fusion locale des grains de poudre qui est à l'origine du phénomène de frittage. Par ailleurs, l'utilisation de poudres natives de UHMWPE, dont la cristallinité est particulièrement élevée, a mené à des matériaux aux propriétés tout à fait étonnantes (module d'YOUNG supérieur à 1 GPa) dans la mesure où la structure originelle des poudres est partiellement conservée. En effet, ce type de matériau fritté se

présente comme un auto-composite qui allie la rigidité de la poudre native, due à sa cristallinité, à la ductilité du polyéthylène. Un mécanisme de frittage par fusion superficielle des grains de poudre [17] a été proposé par analogie avec celui suggéré par WARD et coll. concernant les auto-composites à base de fibres de PE ultra-étirées [18, 19, 20].

Toutefois, plusieurs questions restent en suspens. La méthode présente de sérieux problèmes en terme d'hétérogénéités et de défauts des pièces finales. Le blocage et l'endommagement de l'outillage suite à l'extrusion de matière entre la matrice et les poinçons constituent aussi un verrou technologique du procédé. Il est indispensable de rechercher une optimisation à la fois du dispositif expérimental et des paramètres du procédé. Au plan scientifique, la transformation du travail mécanique en énergie thermique dans le processus de CGV (qui est de type œdométrique) n'a pas encore été élucidée. D'autre part, l'échec des tentatives de frittage par CGV de poudres de POM reste énigmatique [21]. Il semble que les propriétés intrinsèques du matériau jouent un rôle primordial dans sa processabilité d'une poudre par CGV. L'objectif du présent travail est donc de progresser dans la compréhension des mécanismes de frittage spécifiques à la CGV pour à la fois aider à l'optimisation de la technique et produire des matériaux performants.

Le choix des matériaux s'est porté sur le UHMWPE qui a démontré une excellente capacité à la mise en forme par CGV et pour lequel nous disposons de plusieurs grades de masses molaires différentes. Cela doit nous permettre de mieux appréhender les corrélations entre les échelles de temps du procédé CGV et des mécanismes moléculaires. Un second choix s'est porté sur le POM qui semble être un cas d'école d'un matériau peu apte, voire inapte, à la mise en œuvre par CGV.

La stratégie de l'étude consiste dans un premier temps à améliorer la qualité des pièces en perfectionnant et en fiabilisant l'outillage. Il est impératif de réduire au maximum les problèmes liés à l'évacuation de l'air emprisonné dans la poudre ainsi que ceux liés à la régulation thermique des parties chauffantes. Dans une seconde étape, il s'agit d'effectuer une étude systématique du frittage du UHMWPE et du POM en fonction d'un certain nombre de paramètres expérimentaux pour progresser dans la compréhension des mécanismes de frittage spécifiques à la CGV. Dans ce contexte, les poudres natives constituent un élément essentiel car leur évolution microstructurale doit nous aider à mieux distinguer les phénomènes. En troisième temps, et sur la base des résultats expérimentaux, nous tenterons de mettre en place une approche théorique thermomécanique de la CGV en vue d'apporter des éléments de réponse quantitatifs à la question de la processabilité des polymères thermoplastiques, et peut-être de prédire cette capacité à partir des caractéristiques intrinsèques des matériaux.

Première partie .

## Étude bibliographique

# 1. Structure, morphologie et cristallisation des polymères semi-cristallins

Certains polymères ont leurs chaînes qui s'organisent pour former des cristaux lors du refroidissement après la fusion, cette capacité va dépendre de la stéréorégularité permise par le motif répétitif de la chaîne. Cette cristallisation peut être totale dans des conditions bien spécifiques lors du développement de monocristaux à partir d'une solution. Généralement la cristallisation des polymères n'est que partielle, il y a donc une juxtaposition des zones amorphes et des zones cristallines d'où le nom de polymères semi-cristallins. A contrario, les polymères qui ne s'organisent pas lors du refroidissement sont dits polymères amorphes.

## 1.1. Description d'une structure à plusieurs échelles

La co-existence d'une partie amorphe et d'une partie cristalline fait que la structure est complexe et sa description va différer selon l'échelle à laquelle on se place (fig. 1.1). Nous allons voir succinctement les différentes organisations.

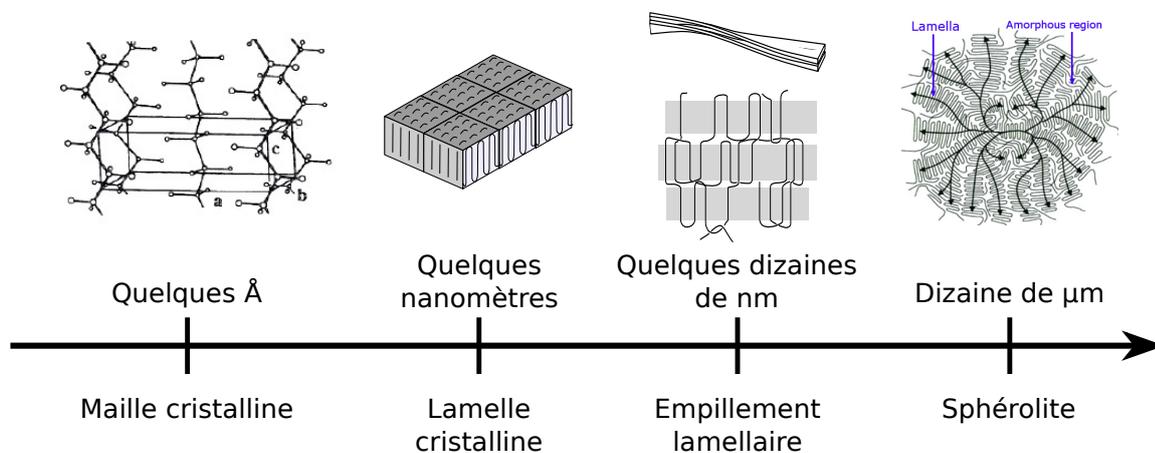


FIGURE 1.1.: Aspect multi-échelle des polymères semi-cristallins

### 1.1.1. Échelle atomique

Le cristal peut être défini par sa maille cristalline et son motif qui se répète dans les trois directions de l'espace. À cette échelle le cristal est caractérisé par les dimensions de sa maille qui sont accessibles via des mesures de diffraction des rayons X.

Pour le polyéthylène, le type de maille va dépendre des conditions de cristallisation : dans les conditions classiques de refroidissement la maille sera orthorhombique mais sous certaines conditions de pression ou de contrainte la maille sera monoclinique. La comparaison entre la proportion de mailles monoclinique et orthorhombique, qui est observable en WAXS, permet d'avoir une idée du niveau de contrainte dans le matériau [22].

### 1.1.2. Échelle nanoscopique

Les chaînes du polymère s'organisent le plus souvent sous la forme de lamelles. Les lamelles cristallines sont séparées par des zones amorphes et elles sont organisées sous la forme d'empilements lamellaires. Les lamelles cristallines peuvent être sous deux formes, soit à chaînes repliées, soit à chaînes étendues. Cette organisation va dépendre de la rigidité de la chaîne du polymère et des conditions de cristallisation. Les chaînes rigides s'organisent sous la forme de lamelles étendues puisqu'elles ne peuvent que difficilement se replier. Les lamelles à chaînes étendues se rencontrent également lorsque le polymère est étiré ou après une cristallisation sous pression élevée. Cependant la majorité des polymères semi-cristallins ont des lamelles à chaînes repliées. Les dimensions d'une lamelle sont de différents ordres de grandeur. L'épaisseur de la lamelle est de l'ordre de la dizaine de nanomètres alors que les deux autres dimensions peuvent être de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres.

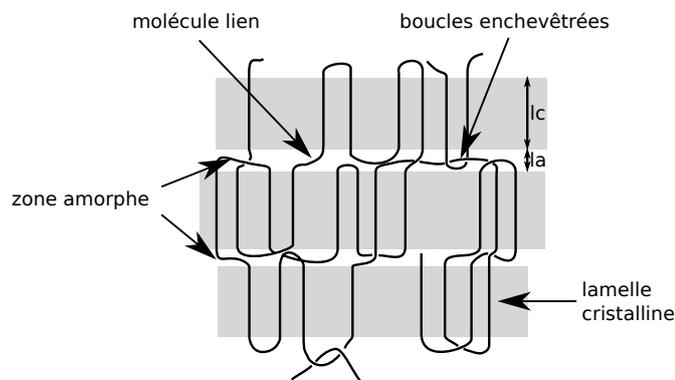


FIGURE 1.2.: Schématisation d'un empilement de lamelles

La figure 1.2 montre l'empilement de cristallites à l'état solide. Les lamelles (en gris) sont

séparées entre elles par une zone amorphe. Une chaîne peut appartenir à plusieurs cristallites, ce qui est d'autant plus probable que la chaîne est longue, et ainsi conduire à la création d'un lien entre deux lamelles adjacentes. Dans cette zone amorphe il y a également des boucles enchevêtrées puisqu'elles ne sont pas intégrables dans le cristal. Ces deux entités sont englobées dans la notion de liens intercrystallins. On note  $lc$  l'épaisseur d'une lamelle et  $la$  l'épaisseur de la zone amorphe interlamellaire, la somme de ces deux longueurs donne la longue période généralement notée  $lp$ .

### 1.1.3. Échelle mésoscopique

L'ensemble des lamelles cristallines s'organise sous la forme d'agrégats polycristallins. Lorsque la croissance des lamelles se fait à partir d'un germe de cristallisation, il en résulte une forme plus ou moins sphérique nommée sphérolite (fig. 1.3). Cette figure montre également que la sphérolite contient des zones amorphes ce qui fait que son taux de cristallinité n'est pas égal à 1. La taille des sphérolites est très variable, allant de quelques micromètres à plusieurs millimètres et elles sont observables en microscopie optique en transmission entre polariseurs croisés.

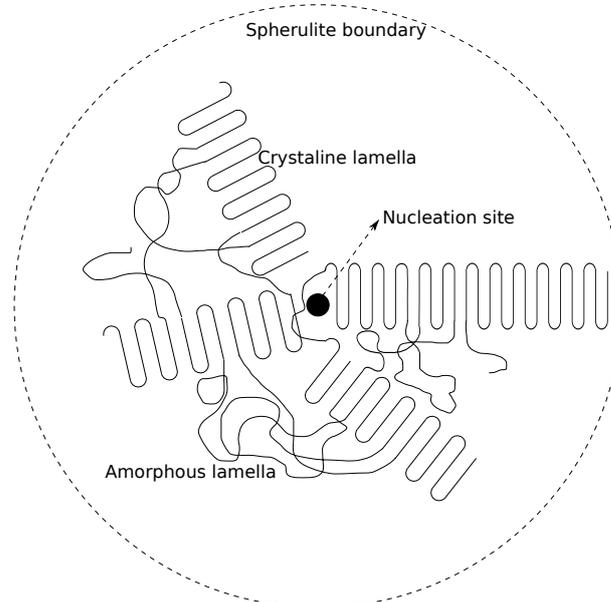


FIGURE 1.3.: Représentation d'une sphérolite et d'un site de germination

D'une manière générale, la microstructure cristalline du polymère va dépendre de son histoire thermique. Les traitements thermiques que sont les recuits, les traitements isothermes et les trempes vont permettre de modifier les caractéristiques de cette microstructure en jouant sur l'épaisseur des lamelles cristallines, la taille des sphérolites, le nombre de molécules liens, etc.

## 1.2. Cristallisation des polymères semi-cristallins

Le principe moteur de la cristallisation est que le système à pression constante cherche à minimiser son enthalpie libre. La cristallisation des polymères ne déroge de celle des autres matériaux cristallins et elle fait appel à deux étapes successives que sont la germination et la croissance. La germination voit l'apparition des premiers germes cristallins dans le fondu tandis que la croissance décrit le développement des cristaux. Quelquefois une cristallisation secondaire permet d'améliorer la régularité des cristaux préalablement formés. La théorie de germination/croissance a été décrite en particulier par HOFFMAN et coll. [23].

### 1.2.1. Germination et croissance

#### 1.2.1.1. Germination

Les fluctuations dans le système conduisent les chaînes à s'organiser sous la forme de germes de cristallisation. À une température donnée, il existe une taille critique à partir de laquelle les germes vont croître. Cette dimension augmente avec la température ce qui rend la formation des germes moins probable et il existe une température à partir de laquelle les germes ne peuvent pas conduire à la formation de cristaux, quand l'enthalpie du cristal devient égale à l'enthalpie du liquide.

Deux types de germination se distinguent, la germination est dite homogène quand les germes trouvent leur origine dans le polymère fondu. Quand le germe a une origine extérieure au polymère (impuretés, résidus de catalyse, etc.) ou qu'il se forme sur une cristallite du polymère, la germination est qualifiée d'hétérogène. La germination hétérogène est la plus courante pour les polymères. La germination peut se faire en plusieurs étapes, les germinations secondaire et tertiaire concourent à la croissance :

**Germination primaire** C'est l'étape obligatoire à la formation d'une structure cristalline. C'est à ce moment là qu'elle peut être homogène ou hétérogène.

**Germination secondaire** Il s'agit du dépôt d'un bout de chaîne sur une structure cristalline pour commencer une nouvelle couche, de ce fait elle est hétérogène (fig. 1.4a).

**Germination tertiaire** Le dépôt d'un segment de chaîne a lieu au pied d'une marche formée par un germe primaire ou secondaire sur un substrat. Elle tend à compléter une couche partiellement formée. Cette germination est également hétérogène (fig. 1.4b).

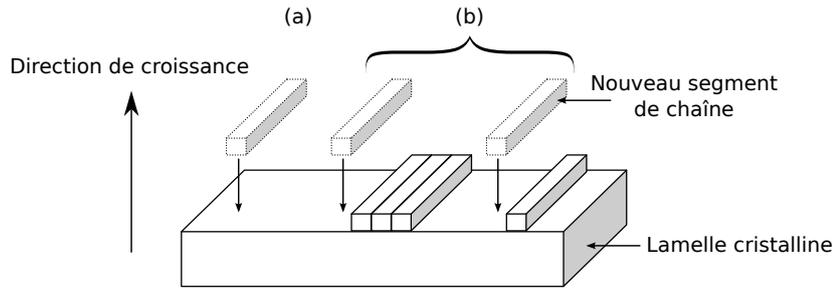


FIGURE 1.4.: Germinations secondaire et tertiaire

La quantité de germes va dépendre de la vitesse de refroidissement ou de la température selon que l'on se trouve dans le cas d'une cristallisation non-isotherme ou isotherme mais également de la quantité d'impuretés qui permettent une germination hétérogène.

#### 1.2.1.2. Croissance

La vitesse de croissance cristalline varie, selon la nature chimique du polymère, de plusieurs ordres de grandeur. La longueur de ses chaînes influe également sur la vitesse de cristallisation car elle va jouer sur leur mobilité et donc leur capacité à s'organiser.

La croissance reprend le mécanisme de germination secondaire pour l'ajout d'un germe sur un substrat et le mécanisme de la germination tertiaire pour compléter une couche existante sur toute la largeur de la lamelle. Selon le niveau de surfusion la part de l'un ou de l'autre mécanisme sera différente.

- Pour une surfusion faible, la création de nouveaux germes est difficile et la création d'une nouvelle couche demande à ce que la précédente soit terminée. La croissance est donc limitée par la vitesse de dépôt d'un germe.
- Pour une surfusion moyenne, le dépôt d'un nouveau germe et la complétion des couches se font à des vitesses similaires.
- Pour une surfusion élevée, la croissance des lamelles se fait par plusieurs dépôts de germes sur une même couche cristalline car c'est le mécanisme le plus favorable. Dans ce cas c'est à nouveau la vitesse de germination secondaire qui détermine la vitesse de croissance cristalline.

La vitesse de croissance d'une lamelle cristalline dépend de la température selon une courbe s'approchant d'une gaussienne centrée sur la température médiane entre la température de transition vitreuse et la température de fusion. Cette forme s'explique par le fait qu'à haute température la

germination est difficile et qu'aux plus basses températures la viscosité obère<sup>1</sup> la réorganisation des chaînes.

### 1.2.2. Cristallisation à partir du fondu

À l'état fondu, les chaînes du polymère de part leurs mouvements aléatoires ont tendance à former des enchevêtrements entre elles, ceux-ci représentent des nœuds physiques aux temps courts. Pour minimiser son entropie, une chaîne a tendance à former une boule, autrement nommée pelote statistique. Les enchevêtrements peuvent intégrer la pelote.

Lors de la cristallisation rapide depuis le fondu, l'arrangement local des chaînes ne modifie que faiblement la topologie moléculaire. Le rayon de la pelote statistique, caractérisé par son rayon de giration ( $R_g$ ) varie avec la racine carrée de la masse ( $R_g \propto \sqrt{M}$ ), il est plusieurs fois supérieur à l'épaisseur des lamelles cristallines dès lors que la masse molaire est suffisante [24]. Une chaîne peut donc appartenir à plusieurs lamelles et donner lieu à la création d'un lien entre ces lamelles (*tie molecule* sur la fig. 1.5). À ces liens s'ajoutent les enchevêtrements qui sont repoussés dans la phase amorphe lors de la cristallisation.

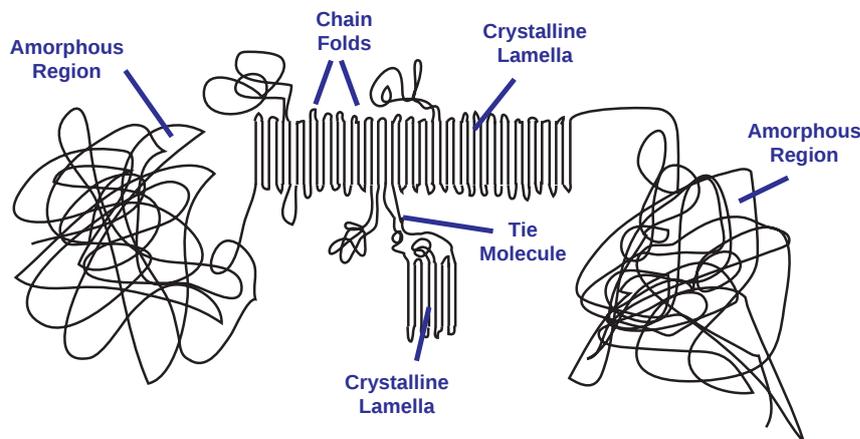


FIGURE 1.5.: Schématisation d'une chaîne d'un polyéthylène ultra haute masse molaire (UHMWPE) [25]

Les liens intercrystallins, que ce soient les enchevêtrements ou les chaînes appartenant à plusieurs cristallites, transmettent les contraintes mécaniques entre la phase amorphe et la phase cristalline. Malheureusement, le nombre de liens intercrystallins n'est pas directement accessible expérimentalement. Il semble maintenant établi que le module de durcissement [26, 27, 28, 29] ou les propriétés mécaniques à long terme [30] sont directement reliés au nombre de ces trans-

1. <http://www.cnrtl.fr/definition/ob%C3%A9rer> *P. anal.* Accabler d'une lourde charge, constituer une entrave à quelque chose.

metteurs de contraintes.

### 1.2.3. Cristallisation au cours de la polymérisation

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé les poudres natives de deux polymères (POM et UHMWPE). L'état natif est celui du polymère à sa sortie du réacteur de polymérisation, dans le cas d'une polymérisation en suspension il se présente sous la forme d'une poudre. Cette poudre native est dotée de quelques singularités, qui, toutefois, seront perdues lors de la première fusion. Mis à part pour quelques polymères comme le polyéthylène ultra haute masse molaire qui est difficilement extrudable, cet état est peu étudié pour la plupart des autres polymères puisqu'ils sont transformés en granulés après la polymérisation, impliquant que les poudres natives ne soient pas utilisées directement.

D'une manière générale, la température de polymérisation et le nombre de sites actifs vont conditionner la microstructure du polymère avec une compétition entre la polymérisation et la cristallisation puisqu'elles ont lieu soit successivement soit simultanément [31, 32, 33]. Par exemple il est possible de polymériser un UHMWPE non enchevêtré à partir d'un seul site de catalyse [34].

Les taux de cristallinité mesurés sur les poudres natives sont généralement plus élevés que ceux des poudres ayant subi une première fusion. Ce phénomène est dû à une mobilité des chaînes plus importante et à un nombre d'enchevêtrements plus faible au cours de la polymérisation que dans le fondu.

Lorsqu'une poudre native de UHMWPE est chauffée à 10 °C/min, on observe une fusion à une température supérieure de 5 et 10 °C à celle couramment mesurée. Si l'on suit les prédictions de l'équation de GIBBS-THOMSON (pour le PE :  $T_m = 414,2 - \frac{259,7}{l}$  avec  $T_m$  la température de fusion et  $l$  l'épaisseur d'une lamelle) cette augmentation de la température de fusion devrait conduire à des épaisseurs de lamelles cristallines importantes or celles-ci restent de l'ordre de 26 nm [16]. RASTOGI et coll. [35, 36] proposent que des contraintes topologiques dans la phase amorphe et une plus grande rigidité des plis retardent la fusion des cristallites. Ces contraintes disparaissent après la première fusion et la seconde fusion se fait donc à une température plus basse.

## **1.2.4. Variation de la morphologie en fonction des conditions de cristallisation**

### **1.2.4.1. Traitements thermiques**

#### **La trempe**

La trempe consiste à placer le matériau fondu à une température inférieure à la température pour laquelle la vitesse de cristallisation est maximale. En refroidissant rapidement le polymère, la surfusion est importante. La germination est alors grandement favorisée car la taille critique des germes est faible. L'épaisseur des cristaux obtenus sera faible et qui plus est les temps mis en jeu sont courts ce qui fait que les chaînes ont une possibilité restreinte de se réorganiser et donc la cristallinité aura tendance à être moins élevée. La morphologie consistera alors en de nombreuses petites cristallites et les chaînes auront une forte probabilité d'appartenir à plusieurs lamelles.

#### **Traitement isotherme**

Lors d'un traitement isotherme, le matériau fondu est placé à une température proche de la température de fusion, le but étant d'avoir une cristallisation maximale. La surfusion étant faible, la germination est difficile puisque la taille critique du germe est élevée. Par conséquent la taille initiale du cristal sera importante. Puisque le remplissage d'une couche est plus rapide que la création d'un nouveau germe, les cristaux ont tendance à croître les uns après les autres. Finalement les chaînes ont tendance à n'appartenir qu'à un seul cristal. La morphologie présentera donc des cristaux épais avec peu de connexions entre eux.

### **1.2.4.2. Influence de la pression**

La pression appliquée lors de la cristallisation jouera sur la morphologie du polymère. Les premières observations d'une cristallisation sous haute pression, plusieurs milliers de bars, proviennent des travaux de WUNDERLICH et BASSET [37, 38]. Il en ressort que le polymère présente une densité et une cristallinité plus élevées [39]. Pour des pressions supérieures à 300 MPa, le polyéthylène cristallise avec une maille hexagonale et sous la forme de lamelles étendues à la place de lamelles à chaînes repliées.

L'augmentation de la température de fusion suit l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON qui relie la variation de température d'un changement d'état au changement de pression. L'équation est généralement donnée sous la forme suivante :

$$\frac{dT_f}{dP} = \frac{T_f \Delta V}{\Delta H_f} \quad (1.1)$$

avec  $\frac{dT_f}{dP}$  la dérivée de la courbe de changement de phase sur un diagramme pression-température,  $T_f$  la température du changement de phase,  $\Delta V$  la variation de volume lors du changement de phase et  $\Delta H_f$  l'enthalpie de changement de phase. Dans le cas du PE et du POM, une augmentation de pression de 100 MPa conduit à décaler la température de fusion de 25 °C.

## 2. Relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins

### 2.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la microstructure d'un polymère semi-cristallin est dépendante de nombreux paramètres. Il est donc intéressant de relier le comportement mécanique aux caractéristiques de cette microstructure.

L'essai de traction uniaxial permet de balayer un large spectre de niveaux de déformation et de clairement visualiser les différents phénomènes. La figure 2.1 montre que, lors d'un essai de traction, différents mécanismes sont mis en jeu et que l'état de la morphologie cristalline dépend de la déformation.

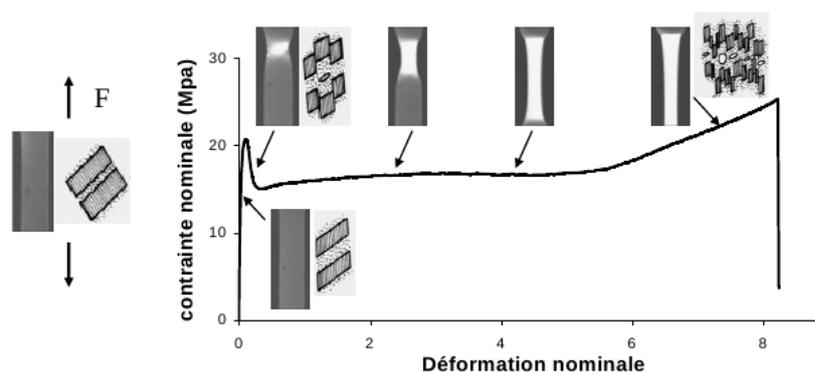


FIGURE 2.1.: Représentation de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale lors d'un essai de traction

Lorsque la déformation est très faible, le matériau est dans son domaine de viscoélasticité et seule la phase amorphe est mise à contribution puisque son module est bien plus faible que celui du cristal.

Par la suite débute le cisaillement des lamelles cristallines, ce qui marque le début du comportement plastique. On mesure alors la contrainte d'écoulement dont la valeur varie en fonction de la microstructure du polymère.

En poursuivant la déformation, le cisaillement des cristallites conduit à leur dislocation et les chaînes s'alignent. La structure du matériau passe d'un état lamellaire à un état fibrillaire. Puis les chaînes et les cristallites vont se tendre progressivement et le matériau entre alors dans le domaine du durcissement.

## 2.2. Petites déformations

### 2.2.1. Déformation de la microstructure et viscoélasticité

Aux plus petites déformations, seule la phase amorphe est mise à contribution puisque son module est bien plus faible que celui du cristal. La déformation donne lieu à un glissement interlamellaire ou à un épaissement interlamellaire selon l'orientation de la lamelle par rapport à la direction de sollicitation. D'une manière générale, les lamelles orientées à  $45^\circ$  glisseront les unes par rapport aux autres tandis que celles qui sont orientées à la perpendiculaire subiront un épaissement interlamellaire. La déformation dans ce cas est réversible et après avoir relâché la sollicitation le matériau revient progressivement à son état d'origine, ce qui s'explique par un comportement caoutchoutique de la phase amorphe.

Il y a donc un décalage dans le temps entre l'arrêt de la sollicitation et le retour à l'état non déformé. La mesure de cette durée est possible par des expériences d'analyse mécanique différentielle (DMA) qui consiste à suivre la réponse d'un matériau à une sollicitation sinusoïdale.

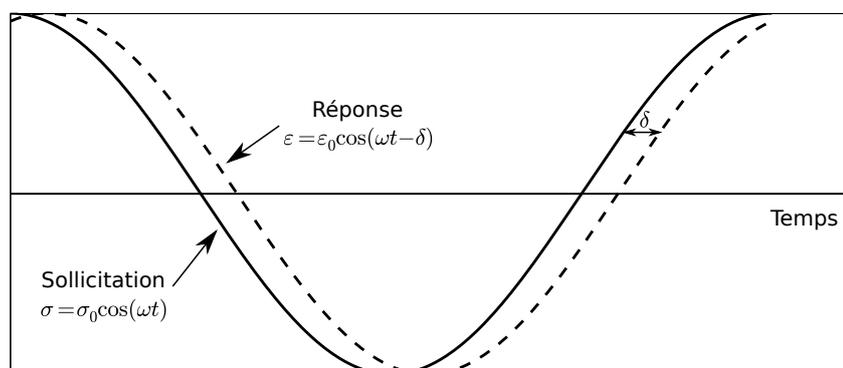


FIGURE 2.2.: Déphasage entre la sollicitation et la déformation

Sur la courbe de DMA (Fig. 2.2), Il apparaît un angle de déphasage ( $\delta$ ) entre la sollicitation et la réponse qui caractérise l'aspect dissipatif du matériau. Dès lors on peut définir un module

élastique qui est relié à la réponse instantanée et un module visqueux qui est relié aux dissipations. Du point de vue de la formulation, la notation complexe permet de l'exprimer clairement :

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.1)$$

avec  $E^*$  le module complexe,  $E'$  le module élastique et  $E''$  le module visqueux. Les capacités d'amortissement du matériau sont caractérisées par la tangente de l'angle de perte :  $\tan \delta = E''/E'$ .

### 2.2.2. Évolutions des propriétés viscoélastiques avec la température

La DMA trouve son intérêt lorsque les mesures ont lieu au cours d'un balayage en température. Il est alors possible de quantifier l'évolution des propriétés viscoélastiques en fonction de la température comme on peut le voir sur les figures 2.3 et 2.4. Avec l'augmentation de température, la partie élastique du module de cisaillement ( $G'$ ) diminue régulièrement sauf lors des relaxations (notées  $\alpha_c$ ,  $\gamma$  ou  $\beta$ ) qui entraînent une chute tandis que la partie visqueuse ( $G''$ ) présente des pics correspondant aux différentes relaxations.

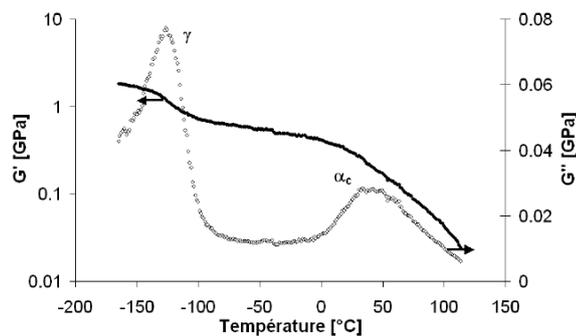


FIGURE 2.3.: Modules élastique et visqueux d'un UHMWPE en fonction de la température (rampe : 1 °C/min, fréquence : 1 Hz)

Sur la figure 2.3, qui représente l'évolution de  $G'$  et de  $G''$  d'un UHMWPE en fonction de la température, on peut voir que les relaxations à -125 °C et à 40 °C sont très marquées, elles sont habituellement désignées  $\gamma$  et  $\alpha_c$ . Pour les polyéthylènes branchés, il existe une relaxation  $\beta$  aux alentours de -20 °C.

Dans le cas du POM (fig.2.4), il y a deux relaxations marquées ( $\gamma$  et  $\alpha_c$ ) à -70 °C et à 110 °C ainsi qu'une relaxation ( $\beta$ ) nettement plus faible vers -10 °C.

Les origines des trois relaxations  $\alpha_c$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ne sont pas clairement établies mais à chacune d'elle le comportement mécanique du matériau est affecté avec une modification du module.

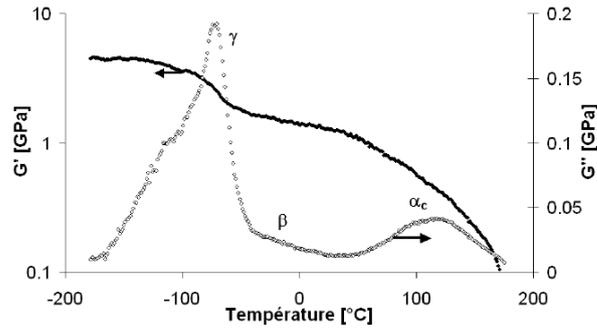


FIGURE 2.4.: Modules élastique et visqueux d'un POM en fonction de la température (rampe : 1 °C/min, fréquence : 1 Hz)

Dans le cas du PE, la relaxation  $\alpha_c$  est associée à la mobilité intercristalline dans la mesure où sa position en température dépend de l'épaisseur des lamelles cristallines [40, 41].

### 2.2.3. Évolution du module d'élasticité et de la limite élastique avec la microstructure

Au-dessus de la température de transition vitreuse un polymère semi-cristallin est donc composé d'une phase amorphe molle et d'une phase cristalline rigide. Il paraît logique que plus le taux de cristallinité sera élevé plus le module élastique sera important. Cette corrélation a été observée par de nombreux auteurs sur le module élastique [42, 43, 44] mais également sur la dureté du polymère [45]. Comme le montre la figure 2.5 l'évolution de la dureté est quasi linéaire avec le taux de cristallinité dans un domaine compris entre 60 et 80 %. Pour les cristallinités très faibles ou très fortes, il n'y a plus de linéarité et finalement la courbe prend l'allure d'un « S » [42].

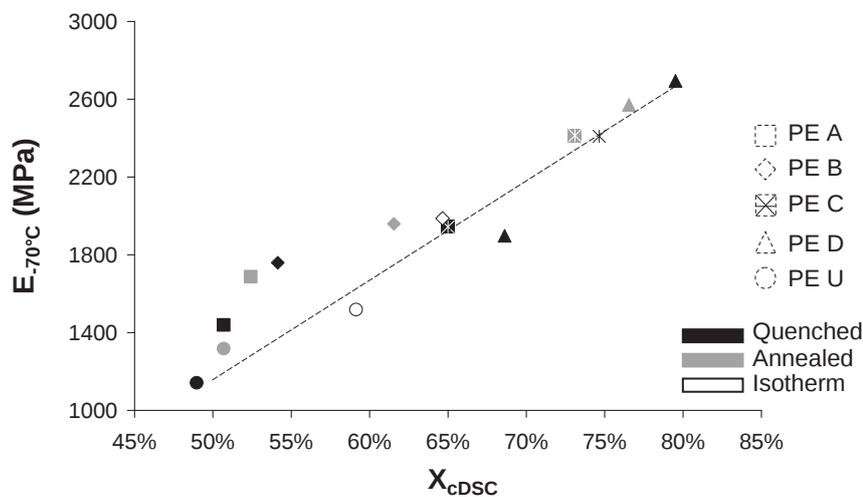


FIGURE 2.5.: Module élastique à 70 °C en fonction du taux de cristallinité [44]

## 2.3. Grandes déformations

### 2.3.1. État de la microstructure

Aux grandes déformations, le cisaillement des lamelles conduit à leur dislocation suivie d'un alignement des chaînes menant à l'obtention d'une structure fibrillaire orientée dans la direction de sollicitation. Les chaînes de la phase amorphe sont alors étirées entre les blocs cristallins ou les enchevêtrements comme le montre la figure 2.6.

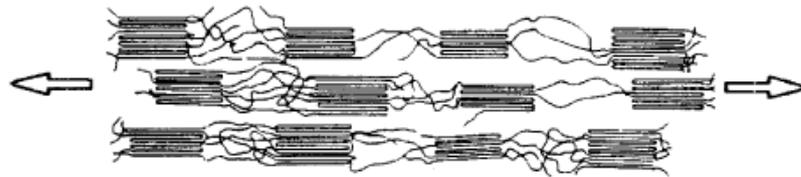


FIGURE 2.6.: Structure fibrillaire aux grandes déformations

### 2.3.2. Relations entre le durcissement et la microstructure

SCHRAUWEN et coll. ont montré que la pente de durcissement était liée à la quantité de liens intercrystallins mais pas à la cristallinité du matériau [26]. BARTCZACK a relié le durcissement à la quantité d'enchevêtrements présents dans la phase amorphe [46].

## 3. Mise en œuvre par frittage

### 3.1. Quelques limites de la mise en œuvre par injection ou par extrusion

Généralement les polymères thermoplastiques sont mis en œuvre par injection ou extrusion à partir de granulés. Le polymère est fondu puis soit il passe dans une filière soit il est injecté dans un moule. Ces voies de transformation trouvent leurs limites pour :

- les polymères qui présentent une viscosité élevée ayant pour origine une masse molaire élevée ou un taux de charges important ;
- les polymères qui se dégradent rapidement au-dessus de leur température de fusion.

Dans le cas de la mise en œuvre des polymères semi-cristallins, s'ajoute une autre difficulté due au retrait du matériau lors du refroidissement. Ce phénomène s'explique par la différence de densité entre la phase amorphe et la phase cristalline qui est comprise entre 10 et 20 % et selon le taux de cristallinité du polymère la diminution de volume peut amener à la formation de porosités dans les parties les plus volumineuses de la pièce. Pour le POM et le PE la densité de la phase cristalline est respectivement de 1,49 et 0,99 tandis que la densité de la phase amorphe est respectivement de 1,21 et 0,855.

Au vue de la première limitation évoquée des moyens de mise en œuvre classiques, le frittage permet de passer outre la viscosité du polymère puisque le passage de la matière première à la pièce finale se fait par coalescence des granulés ou des grains de poudre. Actuellement la mise en œuvre se fait soit par compression à chaud soit par extrusion par piston, ces deux méthodes vont être détaillées. Il est à noter que contrairement aux domaines des céramiques et de la métallurgie des poudres dans lesquels le frittage se réalise toujours en-dessous de point de fusion, le frittage des polymères peut se faire aussi bien en-dessous qu'au-dessus de la température de fusion.

## 3.2. Compression à chaud

La compression à chaud est couramment utilisée pour la mise en œuvre du UHMWPE depuis les années 1950. Elle consiste à placer le polymère dans un moule chauffant rectangulaire pouvant atteindre les dimensions de 2 x 4 m et l'épaisseur du produit semi-fini pouvant atteindre 80 mm. La mise en œuvre par cette méthode des pièces les plus épaisses est très longue (jusqu'à 24 heures) car le polymère est un mauvais conducteur de chaleur et que le chauffage ainsi que le refroidissement doivent être uniforme dans l'ensemble de la plaque tout au long de la transformation [25]. La cohésion de la poudre se fait par coalescence et soudage entre les grains grâce à la pression et à la température ; le choix de ces deux paramètres joue sur les caractéristiques du matériau et un troisième paramètre à prendre en compte est la morphologie de la poudre.

La température joue principalement sur la capacité des chaînes à diffuser et à former des liens avec les particules voisines [47, 48, 49]. Souvent le temps de mise en œuvre n'est pas suffisant pour que les chaînes diffusent sur de grandes distances et l'interface entre les grains de poudre présente des défauts [50, 51].

La pression de mise en œuvre joue sur les propriétés mécaniques (résistance au choc, usure), WANG et GE [52] ont trouvé qu'une pression de 15 MPa permet de meilleures performances que 5 ou 20 MPa pendant que PARASNIS et coll. [53] ont montré qu'il faut prendre en compte la pression lors de la fusion mais aussi lors de cristallisation.

L'approche de FRENKEL [54], qui a été reprise et complétée par de nombreux auteurs, permet de prédire le temps de frittage de deux particules sphériques par le formalisme suivant :

$$\left(\frac{\chi}{a}\right)^2 = \frac{3}{2} \left(\frac{\gamma}{a\eta}\right) t \quad (3.1)$$

avec  $\chi$  le rayon de la zone de contact entre les deux sphères,  $a$  le rayon des sphères,  $\gamma$  la tension de surface,  $\eta$  la viscosité et  $t$  le temps de frittage. On voit donc que le temps de frittage pour un même matériau dépend du rayon de la particule et de la viscosité. TRUSS et coll. [55] ainsi que SIEGMANN et coll. [56] ont montré cependant que cette approche n'est pas vérifiée, notamment pour du UHMWPE, et qu'il est nécessaire de prendre en compte la morphologie de la particule. Il apparaît que pour la coalescence de particules d'UHMWPE, la forme de la poudre peut mener à contre-balancer les effets de la viscosité, BARNETSON et coll. [57] ont mesuré des temps de frittage équivalents pour des polymères ayant des masses molaires très différentes. Certains auteurs ont également testé le frittage pour des morphologies de poudre assez originales

et il en ressort qu'une morphologie de type brocoli permet d'obtenir des pièces avec de meilleures propriétés mécaniques qu'une morphologie composée de fibres et de nodules[58].

La compression à chaud est également utilisée pour la transformation des fibres ou des films étirés en un matériau composite dont la matrice et les renforts sont un seul et même matériau. Cette technique a été développée par WARD et coll. à partir des années 1990 [18, 20, 59]. La particularité de cette technique est que la température de mise en œuvre est celle du début du pic de fusion. Un ajustement précis de la température, de la pression et du temps d'assemblage permet de ne fondre que la surface des fibres ou des films. Une fois recristallisée cette partie jouera le rôle de matrice comme le montre la figure 3.1.

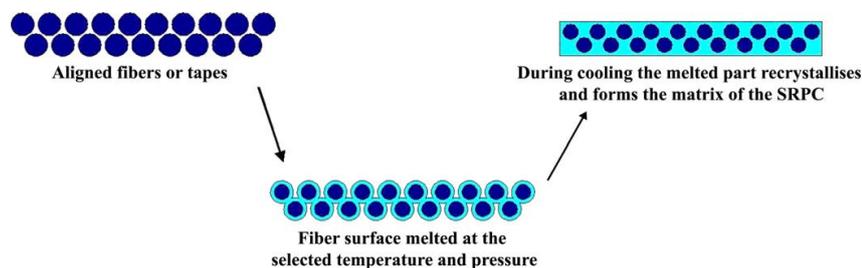


FIGURE 3.1.: Schématisation du soudage des feutres de fibres [59]

La difficulté de ce procédé est de trouver la plage de température adéquate pour fondre une quantité suffisante de polymère tout en conservant la partie étirée du matériau.

### 3.3. Extrusion par piston

Bien qu'il ait été dit que l'extrusion ne se prêtait pas à la mise en œuvre des polymères très visqueux, il s'avère que c'est en fait la vis sans-fin qui n'est pas adaptée à ce type de polymères. En remplaçant cette vis par un piston, il est alors possible de pousser la matière au travers d'une filière mais non sans difficultés ; il est fait état d'une vitesse d'avancement de l'ordre du millimètre par minute [25]. Bien souvent il est nécessaire de rajouter un agent lubrifiant pour diminuer les efforts à appliquer sur le piston, ZACHARIADES et coll. utilisèrent le polyamide 11 [5], WHITEHOUSE et coll. choisirent de l'huile minérale [60] et GIBSON et coll. utilisèrent l'huile de castor et de la graisse à vide à base de silicone [61, 62]. Le choix d'une température d'extrusion adéquate peut également faciliter la mise en œuvre, WADDON puis KOLNAAR et coll. [63, 64, 65, 66, 67] font état d'une diminution de la viscosité du PE vers 150 °C qui serait due à l'apparition d'une phase hexagonale stabilisée par la pression d'extrusion. Cette phase présente une forte mobilité lui permettant d'agir comme un lubrifiant.

## 4. Soudage : diffusion ou cocrystallisation

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le frittage consiste à rendre cohésif un matériau granulaire. La cohésion s'obtient en couplant mécaniquement les particules de poudres entre elles en créant des liens physiques qui peuvent être des enchevêtrements entre deux chaînes appartenant primitivement à deux grains de poudre différents, un cristal commun à deux grains ou encore une chaîne présente sur deux particules. Nous voyons qu'il y a une réorganisation à l'échelle de la particule pour qu'une chaîne puisse se déplacer et appartenir à deux grains ou pour insérer une nouvelle chaîne dans un cristal. Le frittage se faisant soit en-dessous soit au-dessus de la température de fusion, la mobilité des chaînes est amenée à fortement varier, dès lors la diffusion n'est certainement pas le seul phénomène à l'origine de la réorganisation des chaînes.

### 4.1. Diffusion

De GENNES [68] a décrit le mouvement des chaînes comme une reptation du fait que l'avancée se fait par ondulation. Ce déplacement se fait à l'intérieur d'un tube virtuel qui est formé par les contraintes topologiques. Le temps que la chaîne sorte du tube permet de définir le temps de reptation, il varie avec le cube de la masse molaire. À l'état fondu, la formation d'enchevêtrements par l'entrelacement des chaînes nécessite donc un temps très long lorsque la masse molaire du polymère est élevée car la chaîne doit sortir de son tube.

Le soudage des polymères amorphes a été abordé par WOOL et coll. [69, 70, 71]. Ces différents résultats sont basés sur les travaux de de GENNES sur la reptation. Ils ont détaillé les différentes étapes du soudage au-dessus de la mobilité des chaînes de la température de transition vitreuse et ils ont proposé un modèle permettant de prévoir la tenue d'un assemblage et donc la qualité de l'interface entre les deux parties en contact. Cette tenue varie d'une valeur nulle (les surfaces ne sont pas en contact) à une valeur maximale qui donne à l'assemblage la résistance cohésive du matériau. Ces travaux tiennent compte, via la théorie de la reptation, de la diffusion des chaînes des pelotes statistiques appartenant à chacune des parties à souder au travers de l'interface entre

des deux parties à assembler. La diffusion des chaînes au travers de l'interface donne lieu à la création d'enchevêtrements qui permettent l'adhésion des deux surfaces. Les étapes du soudage sont :

1. le réarrangement des surfaces ;
2. le rapprochement des surfaces ;
3. le mouillage ;
4. la diffusion et l'interpénétration des chaînes.

Deux étapes sont cruciales et vont conditionner la qualité de la soudure. Il s'agit tout d'abord du mouillage des deux surfaces à coller et le temps laissé aux chaînes du polymère pour diffuser.

Le mouillage correspond à la mise en contact des surfaces à coller, il sera parfait si les surfaces sont planes ou si la pression appliquée est suffisamment importante.

Lors de l'étape de diffusion, les chaînes vont chercher à se mettre à l'équilibre et une partie traversera l'interface. Il est alors possible de définir une distance d'interpénétration ( $\chi$ ) qui dépend du temps de diffusion et de la masse molaire. Les expériences ont montré qu'après un temps équivalent au temps de reptation ( $\tau_{rep}$ ), une partie suffisante des chaînes aura traversé l'interface et celle-ci sera « effacée » ce qui permet de retrouver les propriétés mécaniques du matériau originel. Lors d'une mesure d'adhésion, la contrainte  $\sigma$  mesurée sera équivalente à la contrainte de rupture cohésive  $\sigma_\infty$  du matériau massif. Il y a donc une relation temporelle entre le temps de diffusion ( $t$ ) et la tenue mécanique de l'assemblage. WOOL et coll. sont arrivés au formalisme suivant :

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} \propto \left( \frac{t}{\tau_{rep}} \right)^{1/4} \quad (4.1)$$

On peut également écrire cette formule sous la forme suivante :

$$\chi(t) \propto R_g \left( \frac{t}{\tau_{rep}} \right)^{1/4} \quad (4.2)$$

avec  $\chi$  la distance d'interpénétration,  $R_g$  le rayon de giration des chaînes et  $\tau_{rep}$  le temps de reptation. On voit que pour un temps équivalent au temps de reptation la distance d'interpénétration varie comme le rayon de giration. La masse molaire du polymère intervient à deux reprises à des puissances différentes. Au niveau de  $R_g$  la masse molaire intervient à la puissance 1/2 et au niveau de  $\tau_{rep}$  elle intervient à la puissance 3.

Le temps de reptation à 140 °C est d'environ 0,5 seconde pour un PE ayant une masse molaire de 100 000 g/mol, pour une masse molaire d'un million de g/mol il est d'environ 400 secondes et finalement pour une masse molaire de 10 millions de g/mol le temps de reptation serait de l'ordre d'une centaine d'heures.

AGRAWAL et coll. [72] ont suivi, par réflectivité des neutrons, la position du centre et des bouts des chaînes lors de la diffusion à travers une interface. Pour un temps équivalent à celui du temps de reptation, les bouts et le centre des chaînes ont diffusé à travers l'interface sur une distance équivalente qui représente environ 40 % du rayon de giration. Le centre de gravité de la chaîne se trouverait donc au niveau de l'interface et cela conduit à l'effacement de cette dernière.

Ce raisonnement a toutefois des limites. En énonçant que l'adhésion est maximale lorsque la chaîne a diffusé sur une distance proportionnelle à son rayon de giration, plus la masse molaire est importante plus le temps de diffusion nécessaire sera grand puisque la chaîne devra diffuser sur une distance importante. Cette diffusion sera contrariée compte tenu de l'augmentation de la viscosité.

Plus récemment, BUCKLEY et coll. [49] ont développé l'idée d'une fonction de soin (*healing function*) qui prend en compte le mouillage et la diffusion pour calculer la masse de polymère qui passe à travers l'interface. Le mouillage va conditionner l'état de l'interface entre les deux entités à souder et il est grandement dépendant de la rugosité des surfaces, de la pression appliquée et de la température. Un bon mouillage et un temps de diffusion suffisant sont nécessaires pour éviter les défauts de consolidation (ou de mouillage) et les défauts diffusion au niveau de l'interface.

## Conclusion

Il en ressort que dans le cas des polymères amorphes, le temps pour correctement souder un polymère est relié au temps de reptation. Si l'on conserve ce raisonnement dès que la masse molaire du polymère devient grande, le temps de reptation, qui varie avec le cube de la masse molaire, impose de rester des heures au-dessus de la température de ramollissement ou de fusion pour obtenir un soudage optimal. Ce qui d'un point de vue pratique est très contraignant.

## 4.2. Cocrystallisation

Le soudage des polymères semi-cristallins n'a été que peu étudié. Il faut prendre en compte la partie cristalline du matériau en plus de la partie amorphe. Le soudage se réalisant autour de la

température de fusion, il y a donc une compétition entre la fusion des cristallites les plus fines et l'épaississement des cristallites stables.

STATTON a montré qu'il était possible de former un film ductile à partir d'un feutre de monocristaux de polyéthylène sans dépasser la température de fusion [6]. Il explique le passage d'un matériau friable à un matériau déformable par la recristallisation partielle d'une cristallite avec les deux cristallites adjacentes. L'épaisseur des cristallites a tendance à tripler lors d'un chauffage en-dessous de la température de fusion (fig. 4.1).

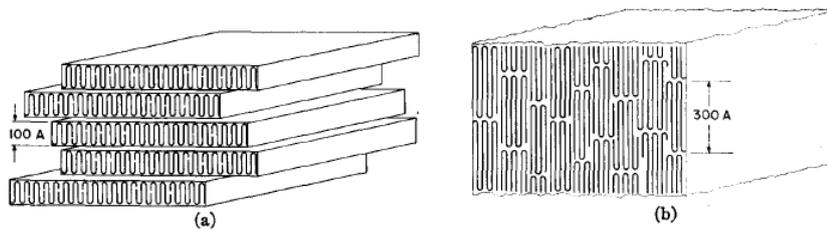


FIGURE 4.1.: Réarrangement des cristallites par cocrystallisation, (a) avant recuit, (b) après recuit [6]

Le cas des monocristaux est particulier et pour un matériau plus courant le rôle que joue la cocrystallisation dans l'adhésion est difficile à mettre en évidence. GENT et coll. [73] suggèrent que la cocrystallisation est à l'origine de l'auto-adhésion d'un polyéthylène réticulé car les parties amorphes ne peuvent que très difficilement diffuser et former des enchevêtrements avec la surface voisine. Les conditions de température dans lesquelles sont mises en contact les deux surfaces influencent également. En-dessous de la température de fusion, la cocrystallisation est possible et apporte de la cohésion. XUE et coll. [74] ont mis en évidence que le niveau d'adhésion d'un UHMWPE, pour un temps de mise en contact de 15 minutes, va augmenter en se rapprochant de la température de fusion. Dans ce cas, il est observé un doublement de l'épaisseur des lamelles cristallines [75]. L'influence de la température des surfaces a été étudiée sur du polypropylène (PP) par SMITH et coll. [76]. L'étude porte sur le niveau d'adhésion entre deux plaques de PP chauffées à différentes températures et mises en contact pendant différentes durées dont certaines relativement courtes (40 secondes). Ils montrent que l'auto-adhésion est plus favorable lorsque la température de l'une des parties est supérieure à la température de fusion que lorsque la température de l'interface est inférieure à la température de fusion. Cette étude a également permis de visualiser la croissance de lamelles cristallines à travers l'interface ce qui met en évidence le rôle de la cocrystallisation dans l'adhésion. Dans la continuité de ce type d'étude, JARROUSSE [77] a montré que l'autoadhésion de copolymères statistiques de polybutylène téréphtalate et po-

lybutylène isophtalate était possible en-dessous de la température de fusion. Cependant, plus le polymère est cristallin plus il faut se rapprocher de la température de fusion pour que l'adhésion ait lieu. Il explique ce décalage vers de plus hautes températures par le blocage de la mobilité de la phase amorphe par la phase cristalline.

### 4.3. Mouvement des chaînes à proximité de la température de fusion

La mobilité des chaînes dépend de la température et des caractéristiques des chaînes du polymère. Par caractéristiques des chaînes on entend, la longueur, la rigidité et la densité d'enchevêtrements. Dans le cas des polymères semi-cristallins, il faut également prendre en compte le taux de cristallinité mais seulement au-dessous de la température de fusion.

La densité d'enchevêtrements va influencer le comportement mécanique du UHMWPE [78], lorsqu'il est enchevêtré il aura une étirabilité de 5 alors qu'en l'absence d'enchevêtrement celle-ci devient très grande et peut dépasser 70.

Toutefois cette capacité à reformer des enchevêtrements en des temps longs a été remise en cause par les travaux de BARHAM et SADLER [79] qui ont montré qu'une chaîne formant un cristal pouvait reprendre son aspect de pelote statistique quelques secondes après avoir dépassé la température de fusion. De GENNES décrit ce phénomène comme une explosion à la fusion insensible à la longueur de la chaîne [80]. Parallèlement BASTIAANSEN et coll. ont montré qu'un polyéthylène désenchevêtré de masse molaire élevée ( $5 \times 10^6$  g/mol) perdait très rapidement son étirabilité dès lors qu'il était chauffé au-delà de sa température de fusion [81]. Une réorganisation au niveau du segment (recouvrement de chaîne, introduction d'une nouvelle chaîne dans un cristal) du polymère semble suffisante pour qu'il perde son étirabilité et pour que son comportement soit celui d'un polymère enchevêtré. Cette réorganisation est très rapide comparativement à la formation d'enchevêtrements qui demande à la chaîne de complètement sortir de son tube.

# 5. État de l'art sur la mise en œuvre par compaction à grande vitesse

## 5.1. Principe

La compaction à grande vitesse consiste à mettre en œuvre une poudre de polymère en partant d'une température inférieure au point de fusion. L'énergie nécessaire à la fusion du matériau est apportée sous la forme d'impacts dont l'intensité est contrôlée. Il s'agit d'un procédé séquentiel, l'avancée de la mise en œuvre est guidée par le nombre d'impacts. Lors d'un impact, le polymère va se déformer et sa température va augmenter du fait de la pression sans qu'il y ait de fusion puisqu'au même moment les températures d'équilibre s'accroissent également. Lorsque la pression est relâchée une partie de l'énergie sera dissipée dans la poudre sous la forme de relaxations visqueuses et cet apport énergétique va servir à chauffer et à fondre le matériau.

La figure 5.1 décrit les principales étapes de la CGV en se basant sur la version de l'outillage que nous avons principalement utilisée au cours de cette étude mais également sur celle utilisée au cours de l'étude précédente. La température de l'outillage est régulée par des colliers chauffants placés sur la bague de guidage, sur la matrice ainsi que sur le poinçon inférieur. Les parties mobiles sont la matrice, la bague de guidage et le poinçon supérieur. Au cours d'un essai seul le poinçon supérieur est en mouvement en subissant les frappes. Sur le schéma n'apparaît pas l'enclume qui est entre le poinçon supérieur et le bélier.

### 5.1.1. Description du procédé

La première étape (qui n'apparaît pas sur la figure 5.1) est l'étuvage de la poudre pour que sa température soit proche de celle de l'outillage. Ensuite, on vient remplir la matrice, qui est en position haute, avec une quantité de poudre définie (généralement autour de 30 ou de 60 g). Par la suite vient l'étape de précompaction pendant laquelle la poudre est comprimée sous une pression constante durant quelques minutes afin d'homogénéiser sa température. Vient ensuite la séquence

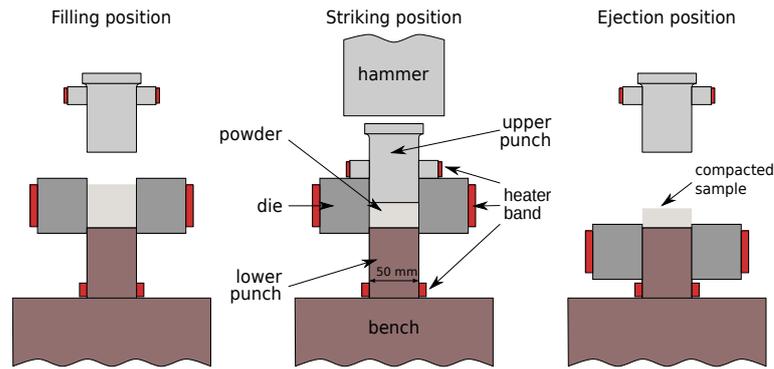


FIGURE 5.1.: Outillage CGV, de gauche à droite : position remplissage, position de frappe et éjection

de frappes dont on prédéfinit l'énergie par coup, le nombre de coups et la fréquence. Une étape facultative est la post-compaction qui est un refroidissement du lopin sous une pression donnée (60 MPa). Finalement la matrice est abaissée afin de récupérer la pièce. Entre le remplissage de la matrice et l'éjection de la pièce sans post-compaction, le temps de mise en œuvre est de l'ordre de cinq minutes.

Au niveau de l'outillage il est possible de jouer sur :

- le nombre de coups ;
- l'énergie par coup ;
- la fréquence des frappes ;
- la température des différentes parties de l'outillage ;
- les temps de précompaction et de post-compaction.

Au niveau du matériau nous pouvons modifier :

- le polymère ;
- le grade du polymère ;
- la quantité de poudre ;
- le temps et la température d'étuvage.

Si l'on reprend l'étape des frappes plus en détail une fois la précompaction terminée, il s'avère que dès les premiers coups le système atteint sa compacité maximale. Chaque coup apporté, d'énergie constante, se traduit par un accroissement de la température. Des thermocouples placés au cœur de la poudre ont permis de suivre l'échauffement après chaque impact et en fonction de l'énergie d'un impact (fig. 5.2).

Chaque impact est suivi d'un pic de température dû à la brusque augmentation de la pression au sein de la poudre puis la température décroît, néanmoins une partie de l'augmentation de

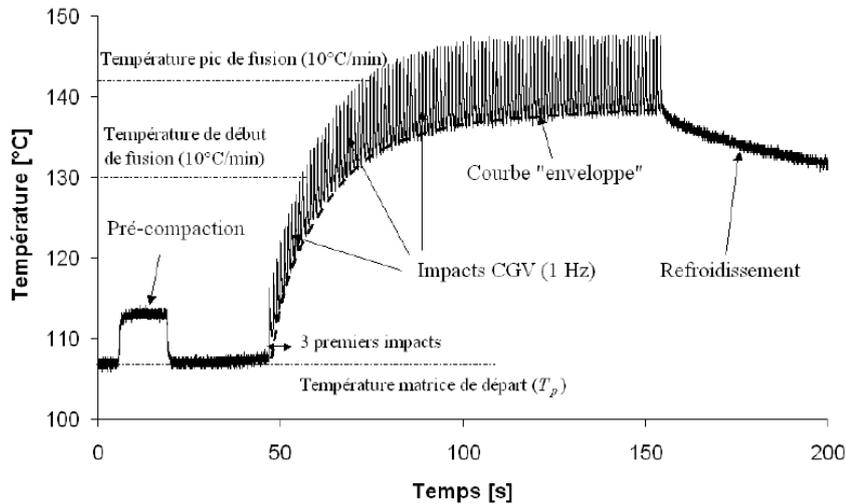


FIGURE 5.2.: Température dans la pièce au cours d'un essai de 100 impacts de 1000 J à 1 Hz sur 25 g de UHMWPE. La courbe enveloppe indique la température atteinte sans l'application d'une pression.

température est conservée. Lors des premiers impacts, l'augmentation de la température est rapide (plus de 1°C/coup) puis cette augmentation décroît au fur et à mesure des frappes jusqu'à atteindre la température de fusion du polymère et rester stable jusqu'à la fin des coups [13].

## 5.2. Mécanisme de frittage à l'échelle de la poudre

À l'échelle des grains de poudre, le mécanisme de frittage a pu être décrit [17] et la figure 5.3 schématise les principaux stades au fur et à mesure du nombre de coups que ce soit pour le POM ou l'UHMWPE.

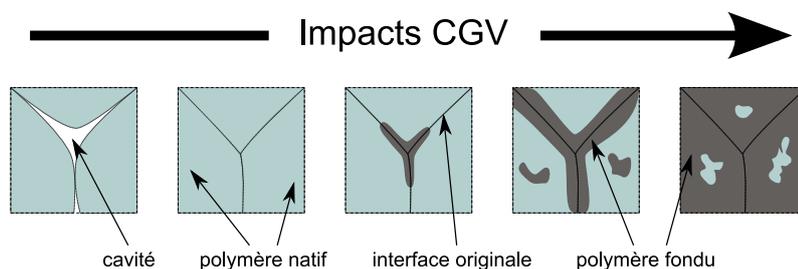


FIGURE 5.3.: Mécanisme de frittage proposé par D. JAUFFRÈS

Après avoir atteint sa compacité maximale, la poudre s'échauffe à chaque impact. Les observations par microscopie électronique et par nano-indentation (diminution de la dureté) montrent que la périphérie des grains de poudre est la première à fondre lors de la mise en œuvre. L'échauffement se fait donc préférentiellement à l'interface entre les grains car les frictions entre les grains

lui sont favorable et il permet d'atteindre la température de fusion du polymère. Une fois fondues, les chaînes de cette zone intermédiaire vont se réorganiser, menant à la création de liens entre les grains de poudre. Après la cristallisation ces liens permettent la transmission des contraintes entre les différents grains de poudre. Une bonne cohésion est assurée seulement si cette zone est percolante, le seuil de percolation n'est pas précisément déterminé.

En augmentant le nombre d'impacts la fusion se poursuit vers le centre des grains et l'on remarque qu'en arrêtant d'apporter de l'énergie au matériau il est possible de conserver une part donnée de la poudre native dans le matériau. Selon les conditions de mise en œuvre, le matériau est donc constitué de poudre native et de polymère recristallisé depuis le fondu.

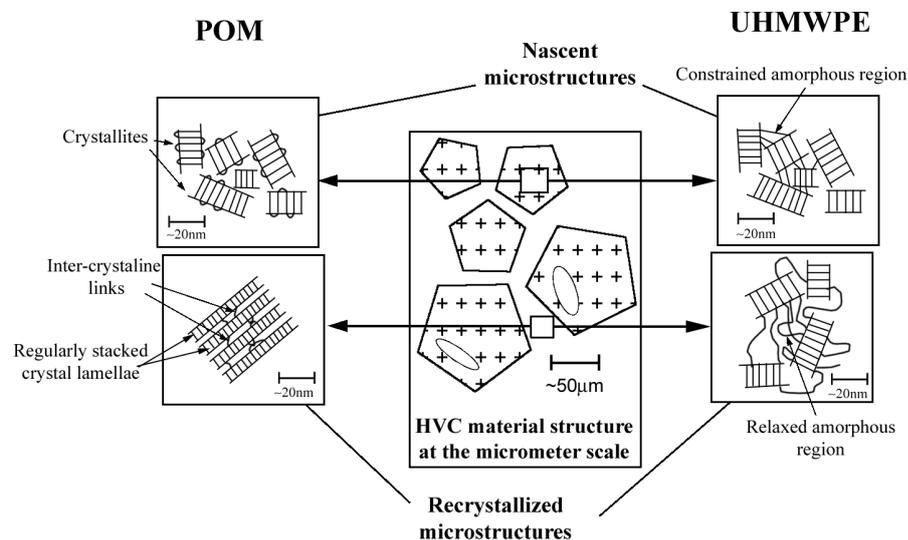


FIGURE 5.4.: Représentation schématique de la structure à deux échelles du POM et du UHMWPE mise en œuvre par CGV [16]

Le matériau obtenu a, dès lors, une morphologie relativement complexe puisque chacune des deux phases a ses spécificités comme le montre la figure 5.4. Ce qui différencie les deux polymères se situe au niveau des liens intercrystallins qui sont nombreux dans l'UHMWPE du fait de la grande longueur des chaînes alors que ce n'est pas le cas pour le POM. Globalement la forte cristallinité de la phase native implique un renforcement du matériau. Lors de la mise en œuvre par CGV, l'épaisseur des cristallites augmente et par voie de conséquence diminue la quantité de liens intercrystallins. Dans le cas du POM la cristallisation permet d'obtenir les lamelles bien organisées alors que pour le UHMWPE, la longueur des chaînes entrave la régularité de

l'empilement des cristallites [16].

La présence de deux formes d'un même polymère permet de se retrouver dans le cadre des polymères renforcés par eux-mêmes, qui ont été largement étudiés par WARD et coll., avec la compétition entre une bonne cohésion et l'obtention d'excellentes propriétés mécaniques.

### 5.3. Modifications des propriétés mécaniques

Sur la figure 5.3, on voit qu'il est possible de conserver une part de la poudre native en ajustant les conditions opératoires et que celle-ci peut alors jouer le rôle d'une charge renforçante. Selon la quantité d'énergie apportée à la poudre et donc de la quantité de poudre native restante, le comportement mécanique du matériau sera fragile ou ductile et donc sa rigidité va varier également (fig. 5.5). Plus on apporte d'énergie à la poudre plus celui-ci verra ses propriétés mécaniques se rapprocher de celles d'un matériau mis en œuvre par compression à chaud qui est le Tivar 1000 dans le cas présenté, ici du UHMWPE.

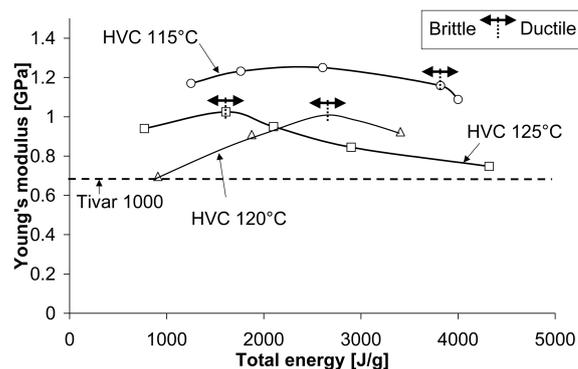


FIGURE 5.5.: Évolution du module d'Young du UHMWPE en fonction de l'énergie apportée par les frappes [14]

Le taux de phase recristallisée du polymère correspond à la quantité de poudre native qui a fondu au cours de la mise en œuvre, cette valeur peut être mesurée par DSC. Dans le cas du PE, on profite du fait que la poudre native fond à une température plus élevée que la poudre recristallisée depuis le fondu, cet écart aurait pour origine, comme nous l'avons déjà dit, une plus faible mobilité de la partie amorphe du polymère [35]. Si le matériau contient à la fois de la poudre native et une partie qui a recristallisé, le thermogramme présente deux pics de fusion qui peuvent se chevaucher. La déconvolution permet d'obtenir la proportion de chacune de ces deux populations.

La figure 5.6 montre la dépendance entre la rigidité du UHMWPE mis en œuvre par CGV et

le taux de phase recristallisée. Il est également possible de faire une extrapolation pour estimer le module de la poudre native, celui-ci serait d'environ 1,3 GPa. Le POM se comporte similairement et la même extrapolation donne une valeur du module de la poudre native de 5,3 GPa [16]. Les modules extrapolés sont donc bien plus importants que ceux habituellement mesurés après une cristallisation depuis le fondu qui sont de 3 GPa pour le POM et 700 MPa pour le UHMWPE.

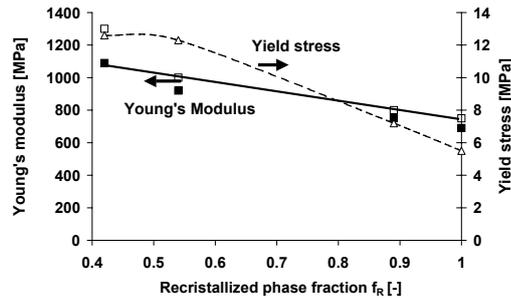


FIGURE 5.6.: Module d'YOUNG du UHMWPE mise en œuvre par CGV en fonction du taux de phase recristallisée [15]

La présence de poudre native améliore également la tenue à l'abrasion et à l'usure qui dans le cas d'une application médicale telle que les prothèses peut représenter un bénéfice important [15].

On voit donc que le principal paramètre du procédé est l'énergie apportée à la poudre. Il permet de faire varier la proportion de poudre native qui reste après la mise en œuvre et donc les propriétés mécaniques. La température de mise en œuvre reste tout de même indissociable de la quantité d'énergie apportée à la poudre puisqu'elle conditionne l'écart au point de fusion. Pour une quantité d'énergie équivalente, une température au début de la mise en œuvre plus élevée donnera un matériau contenant plus de phase recristallisée.

Nous avons vu que nous pouvions relier les propriétés mécaniques des matériaux élaborés par CGV et l'énergie apportée par la quantité de poudre qui a fondu. Une comparaison entre l'énergie théoriquement apportée (entre 1000 et 4000 J/g et celle nécessaire à la fusion de la poudre (290 J/g pour du PE 100 % cristallin) montre que seule une faible partie de l'énergie cinétique du bélier est transformée en chaleur au sein du matériau. Comprendre comment l'énergie cinétique est transformée en chaleur devrait permettre de mieux appréhender les changements qui ont lieu au niveau de la morphologie de la poudre native et donc de prévoir le comportement mécanique.

## 5.4. Un procédé plus complexe qu'il n'y paraît

Tout comme la structure des polymères semi-cristallins, la CGV peut être observée à différentes échelles. À l'échelle de la minute, les impacts permettent l'échauffement du matériau et la cohésion de la poudre. À une échelle de temps inférieure à la seconde, comme on peut le voir sur la figure 5.2 page 36, l'échauffement au fur et à mesure des impacts n'est pas linéaire et il ralentit lorsque la température est celle du début de la fusion. L'évolution de la température sur quelques coups est donnée sur la figure 5.7. Pour chaque impact on observe un pic de température ainsi qu'une augmentation globale de la température.

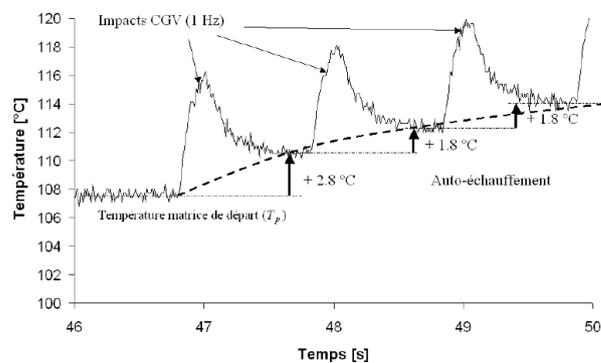


FIGURE 5.7.: Température dans la pièce au cours des trois premiers impacts (extrait de la figure 5.2 page 36)

Le pic de température est dû à l'application de la pression de l'impact (plusieurs centaines de MPa), cette augmentation est un effet thermodynamique réversible qui ne doit pas conduire à la fusion du polymère parce que, dans le même temps que l'impact, l'augmentation de la pression accroît la température de fusion (voir page 19). Le relâchement de la pression fait que la température diminue mais l'échauffement par dissipation est conservé.

Le suivi de la température a également permis de voir que l'échauffement suite à un impact dépendait de son niveau énergétique. Pour un coup à 500 J la température augmente de 0,4 °C tandis que le gain est de 1,1 °C pour un coup à 2000 J comme on peut le voir sur la figure 5.8. L'échauffement dépend donc de l'énergie de la frappe. Toutefois la relation entre l'échauffement et l'énergie de la frappe n'est pas forcément linéaire.

Finalement à l'échelle d'un coup, un suivi de position par caméra rapide a mis en évidence que lors d'un impact, le poinçon oscille et qu'une frappe n'est pas seulement un aller-retour mais une succession d'oscillations dont l'amplitude diminue par le fait de l'amortissement. Ces oscillations se retrouvent également sur des mesures de pression au cours du temps.

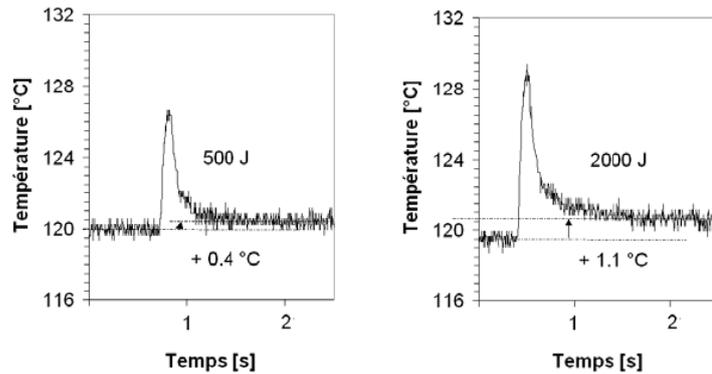


FIGURE 5.8.: Échauffement du UHMWPE préalablement compacté (100 coups à 1000 J) en fonction de l'énergie d'impacts

## 5.5. Avantages apportés par la CGV

La compression à grande vitesse permet de mettre en œuvre les poudres natives de polyéthylène ultra haute masse molaire et de polyoxyméthylène [14, 21]. Cette mise en forme est rapide contrairement aux méthodes classiquement utilisées pour transformer les polymères extrêmement visqueux puisque les temps mis en jeu lors de la mise en œuvre sont de l'ordre de quelques minutes. Un autre avantage de la CGV est le gain au niveau des propriétés élastiques [16, 15]. L'amélioration des propriétés élastiques est la conséquence de la conservation d'une partie de la forme native de la poudre. Le matériau est alors composé d'une partie qui a cristallisé depuis le fondu et une partie qui a conservé les particularités de la cristallisation lors de la polymérisation. Pour le UHMWPE, le matériau cristallisé depuis le fondu présente un taux de cristallinité compris entre 45 et 50 %, la poudre native présente quant à elle un taux de cristallinité supérieur à 60 %. Le matériau obtenu peut être considéré comme un auto-composite avec la matrice correspondant à la phase recristallisée et la poudre native jouant le rôle de renfort. Avec cette vision, on peut aisément comprendre l'importance de la composition du matériau au niveau des propriétés mécaniques, le gain au niveau de la limite élastique et du module d'YOUNG pouvant être conséquent.

## 5.6. Compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans la CGV

Autant la mise en œuvre du UHMWPE est possible avec différents réglages de la presse comme le montre la figure 5.5 page 38, autant celle du POM reste problématique. Il est difficile

de correctement faire fusionner les particules de poudre entre elles, seule la périphérie des grains dépasse la température de fusion et apporte de la cohésion à la poudre et le taux de phase recristallisée reste cantonné aux alentours de 20 %. Ce faible frittage fait qu'une grande partie de la poudre native, qui est très cristalline, est donc conservée ce qui exacerbe le caractère fragile du matériau tout en apportant un surplus de rigidité. Des modules d'YOUNG allant jusqu'à 5 GPa ont été mesurés alors qu'après une cristallisation depuis le fondu il est de l'ordre de 3 GPa. On peut donc penser que le matériau dissipe moins d'énergie lors des impacts et que son échauffement est moins important. Il faudrait donc comparer les propriétés viscoélastiques du POM et du UHMWPE juste avant la fusion pour savoir si une différence de dissipation suffit à expliquer les difficultés de frittage du POM. Étant donné que ce sont des poudres natives qui sont utilisées et que leur caractérisation mécanique est problématique, il reste difficile de faire une extrapolation depuis les données qui peuvent être recueillies sur des matériaux ayant cristallisé depuis le fondu.

Nous avons vu que la température de départ influait sur le taux de phase recristallisée dans le matériau, actuellement nous manquons de connaissances sur les effets des gradients de température au sein de la pièce et nous ne savons pas si l'avancée du frittage est homogène dans l'ensemble de la pièce.

## 6. Problématiques scientifiques et techniques

D'un point de vue scientifique, plusieurs points restent à éclaircir. Tout d'abord les mécanismes mis en jeu à l'échelle moléculaire expliquant la rapidité de mise en œuvre par CGV demandent à être mieux définis. L'influence des différents paramètres du procédé que ce soit l'énergie des frappes ou leur fréquence nécessite d'être évaluée. Au niveau des matériaux, nous ne savons pas si la masse molaire a une influence quelconque sur le frittage par CGV et également il nous faut comprendre pourquoi la mise en œuvre du POM est difficile. Une prédiction des capacités de mise en œuvre du procédé permettra de mieux cibler les utilisations potentielles du procédé.

Dans le travail précédent, la manière d'apporter l'énergie n'a pas été réellement prise en compte et le critère était le nombre de J/g que recevait la poudre. La question est de savoir si apporter la même quantité d'énergie en 50 ou en 100 coups permet d'obtenir un matériau avec des propriétés identiques.

Au niveau technique, il est nécessaire d'assurer la fiabilité et la reproductibilité du procédé. La mise en œuvre du POM étant difficile, il s'agit de savoir si nous sommes limités par le matériau en lui-même ou par la machine.

Deuxième partie .

# Matériaux et techniques de caractérisation

# 1. Matériaux

## 1.1. Le polyéthylène (PE)

Le polyéthylène, dont le motif est  $[\text{CH}_2]_n$ , est principalement synthétisé par polymérisation Ziegler-Natta ou par catalyse métallocène. Il existe dès lors une grande variété de grades avec des masses molaires pouvant varier de plusieurs ordres de grandeur ainsi qu'une structure pouvant être linéaire ou ramifiée.

Le polyéthylène est l'un des polymères les plus utilisés dans l'industrie du fait de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre ainsi que de ses bonnes propriétés physico-chimiques et mécaniques. Parallèlement il intéresse particulièrement les chercheurs (une requête dans un moteur de recherche bibliographique avec le terme « *polyethylene* » retourne des dizaines de milliers de références) du fait de sa relative simplicité et de son large spectre d'utilisation. Ici nous nous sommes intéressés à la famille des polyéthylènes ultra haute masse molaire. Ce sont des polymères présentant des masses molaires de l'ordre de plusieurs millions de grammes par mole. Ce chiffre est à mettre en perspective avec la masse molaire des grades plus courants qui va de la dizaine de milliers à la centaine de milliers de grammes par mole. Cette particularité leur confère une très bonne tenue à l'usure, au choc, à la fatigue ainsi qu'une bonne résistance chimique. Mais cela n'est pas sans inconvénient, cette masse molaire très élevée s'accompagne d'une viscosité tout aussi importante. Grossièrement nous pouvons dire que la viscosité évolue avec le cube de la masse molaire [82]. Ces polymères, même à l'état fondu s'écoulent très difficilement. Les procédés classiquement utilisés pour des matériaux plus conventionnels utilisant des vis sans fin pour fondre et pousser le polymère, tel que l'extrusion ou l'injection, ne sont plus adaptés. Dès lors les procédés utilisés pour la mise en œuvre sont la compression à chaud ou l'extrusion par piston. Ces deux procédés ont comme inconvénient d'être longs, donc coûteux [25]. Ils ne permettent également que d'obtenir des préformes qui nécessitent une étape d'usinage pour obtenir la pièce finale.

## 1.2. Le polyoxyméthylène (POM)

Le polyoxyméthylène, qui prend parfois le nom de polyformaldéhyde ou de polyacétal, est un polymère thermoplastique semi-cristallin à chaînes linéaires de motif  $[\text{CH}_2-\text{O}]_n$ .

### 1.2.1. Historique

Sa commercialisation a débuté en 1960 bien que sa découverte par Hermann STAUDINGER (prix Nobel de chimie 1953) date du XIX<sup>e</sup> siècle. Les dizaines d'années entre la découverte du polymère et sa commercialisation peuvent paraître surprenantes au premier abord mais elles trouvent une explication toute simple : le POM se dégrade très rapidement dès que l'on s'approche de la température de fusion et il n'était pas possible de le mettre en forme à l'état fondu. Il a fallu attendre que les producteurs soient capables de trouver une solution à cette instabilité thermique pour voir les premiers grades arriver sur le marché. Cette stabilisation se fait selon deux voies :

- Lors de la polymérisation en intercalant un maillon d'éthylène qui bloque la propagation de la dépolymérisation ou en remplaçant les alcools terminaux par des esters qui sont plus stables.
- Par formulation en incorporant des antioxydants.

La stabilisation lors de la polymérisation conduit à l'obtention de ce que l'on appelle le POM copolymère dont les propriétés diffèrent du POM homopolymère :

- L'ajout de comonomère d'éthylène assouplit la chaîne ce qui entraîne une diminution de la  $T_g$ .
- Une seconde contrepartie à cet ajout est l'introduction du désordre à l'échelle moléculaire avec pour conséquence un taux de cristallinité et une température de fusion plus faibles. La baisse de la cristallinité se traduit par une diminution de la rigidité.

### 1.2.2. Caractéristiques mécaniques

La symétrie élevée du motif et la flexibilité de la chaîne conduisent à des taux de cristallinité élevés pouvant atteindre les 80 %. Il en découle une rigidité élevée bien que sa  $T_g$  soit aux alentours de  $-50$  °C. Le POM a d'excellentes propriétés mécaniques (module d'Young pouvant atteindre 3 GPa et une contrainte au seuil d'écoulement d'environ 70 MPa).

Plus généralement grâce à sa structure et une haute cristallinité, le POM offre de très bonnes caractéristiques physiques :

- résistance élevée à la traction et aux chocs ;
- excellente résistance à la fatigue ;
- très bonne résistance aux agents chimiques ;
- excellente stabilité dimensionnelle ;
- bonnes caractéristiques d’isolation électrique ;
- bonne résistance au fluage ;
- faible coefficient de frottement et très bonne résistance à l’abrasion ;
- large plage de température d’utilisation.

### **1.2.3. Mise en œuvre et applications**

Industriellement le POM est mis en œuvre par injection, extrusion ou extrusion-soufflage. Toutefois sa faible stabilité thermique le conduit à se transformer en formaldéhyde gazeux à haute température. C’est la raison pour laquelle les POM sont stabilisés thermiquement lors d’une étape de mélange. Un autre défaut du POM est inhérent à sa cristallinité élevée. Cette caractéristique le rend sensible au retrait lors du refroidissement ce qui oblige à limiter l’épaisseur des pièces.

Ses bonnes caractéristiques mécaniques lui confèrent un large spectre d’applications et notamment les cas où une rigidité élevée est nécessaire par exemple pour les engrenages, les fixations de ski ou dans le domaine automobile.

## **1.3. Les poudres natives**

Ici nous allons nous intéresser à l’état natif des deux polymères que nous avons utilisés et plus spécifiquement au polyéthylène. L’état natif est la forme dans laquelle se trouve le polymère juste après la polymérisation, les conditions de cristallisation sont différentes de celles depuis le fondu. Cet état n’est que peu décrit dans la littérature puisque l’immense majorité des polymères est extrudée juste après la polymérisation pour former des granulés.

### **1.3.1. UHMWPE**

Nous avons vu que la viscosité des UHMWPE rendait leur transformation difficile. Puisque l’étape de granulation est impossible, le polymère se présente donc sous la forme de poudre. La structure du matériau est celle qu’il a acquise lors de la synthèse qui diffère de celle qui est

obtenue lors de la cristallisation après sa fusion. Pour les UHMWPE, cette différence se situe principalement au niveau de la cristallinité qui est plus élevée ainsi qu'un point de fusion qui est décalé vers une plus haute température [83].

La cristallinité plus importante trouverait son origine dans une plus grande mobilité des chaînes lors de la polymérisation qui facilite la formation de cristallites. Les conditions de polymérisation vont jouer sur les propriétés de la poudre ce qui fait que chaque grade est spécifique à chaque producteur [32, 84].

### 1.3.2. POM

Peu de données existent sur le POM à l'état natif étant donné qu'il n'est ni utilisé, ni commercialisé sous cette forme. Compte tenu de sa sensibilité à la température, le POM est le plus souvent formulé avec un agent de protection des bouts de chaînes pour éviter la dépolymérisation lors de sa fusion. Cependant, l'état natif se caractérise par une cristallinité très importante. Au contraire de l'UHMWPE, il n'y a pas de changement de la température de fusion entre la première et la seconde fusion. En prenant l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait à 250 J/g [85], par DSC nous avons mesuré des taux de cristallinité supérieurs à 90 %.

## 1.4. Caractéristiques générales du POM et du PE

Dans cette section nous verrons quelques généralités sur les matériaux utilisés ainsi que les principales caractéristiques. Le tableau 1.1 donne quelques caractéristiques thermiques et mécaniques du PE à mettre en relation avec celles du POM.

|     | $T_f$             | $T_c$  | $C_p$<br>(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | $\Delta H_f^\infty$   | Conductivité<br>therm. (23 °C)          | Module<br>élastique (temp.<br>ambiante) |
|-----|-------------------|--------|--|-----------------------|---|---|
| POM | 178 °C            | 150 °C | 62 (180 °C)                                      | 250 J.g <sup>-1</sup> | 0,22 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> | 3 GPa                                   |
| PE  | 145 °C<br>(natif) | 120 °C | 36 (140 °C)                                      | 290 J.g <sup>-1</sup> | 0,45 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> | 0,7 GPa                                 |

TABLE 1.1.: Quelques propriétés thermiques et mécaniques du POM et du PE

## 1.5. Les grades des différents matériaux

### 1.5.1. UHMWPE

Le tableau 1.2 donne quelques indications sur les différentes poudres que nous avons à disposition. Les noms employés sont les noms commerciaux donnés par Ticona qui nous a fourni les poudres. La masse molaire est celle communiquée par Ticona. Les autres données sont issues de mesures en DSC à une vitesse de chauffe de 10 °C/min et en prenant une enthalpie de fusion pour un cristal de taille infinie de 290 J/g. On remarque l'écart de cristallinité entre la poudre native et après la première fusion ; hormis pour le GHR 8110 de masse molaire plus faible, la différence de cristallinité est comprise entre 15 et 20 %.

| Grade   | GHR 8110 | GUR 4113 | GUR 4120 | GUR 4130 | GUR 1050 | GUR 4170 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Masse molaire ( $\times 10^6$ g/mol)                  | 0,6      | 3,9      | 5        | 6,8      | 9,5      | 10,5     |
| Cristallinité native (%)                              | 68       | 63       | 62       | 61       | 64       | 61       |
| Cristallinité après 1 <sup>re</sup> fusion (%)        | 61       | 47       | 45       | 42       | 43       | 44       |
| Point de fusion à l'état natif (°C)                   | 138,7    | 144,4    | 144,5    | 144,4    | 144,9    | 145,5    |
| Point de fusion après une 1 <sup>re</sup> fusion (°C) | 135,4    | 135      | 134,9    | 133,9    | 134,6    | 134,4    |

TABLE 1.2.: Quelques caractéristiques des grades utilisés

Parmi ces grades, deux se distinguent. Il s'agit du GHR 8110 qui a une masse molaire bien plus faible et du GUR 1050 qui ne comporte pas d'agent protecteur. En plus de ces poudres, nous avons situé nos résultats par rapport à un matériau référence. Il s'agit du Tivar 1000® qui est un produit semi-fini de PolyHySolidur (Vreden, Allemagne) obtenu par compression à chaud de GUR 4120.

### 1.5.2. Polyoxyméthylène (POM)

Les grades de POM nous ont été gracieusement fournis par Dupont de Nemours. Il s'agit de poudre native de Delrin 10 et 100 qui ne sont pas commercialisées ainsi que de la poudre broyée de Delrin 100 mélangée avec de la silice (0,4 %) pour éviter l'agglomération. Les poudres natives ne possèdent pas d'agent de protection thermique, contrairement à la poudre broyée. Le Delrin

100 a des chaînes plus courtes que le Delrin 10. Leur *melt flow index*<sup>1</sup> (MFI) sont respectivement de 2 et 0,2 g/10min. Ces deux poudres n'ont pas été tamisées et certains grains sont relativement gros avec un diamètre supérieur à 200  $\mu\text{m}$ .

À l'état natif, le POM présente une cristallinité très élevée. Par DSC, nous mesurons une enthalpie de fusion comprise entre 240 et 250 J/g alors que l'enthalpie de fusion d'un cristal de taille infinie est estimée à 250 J/g. Après cette première fusion la cristallinité est de 60 %.

Dupont de Nemours nous a fourni l'additif servant à limiter la dégradation du POM une fois la température de fusion atteinte. La quantité à adjoindre doit être comprise entre 0,6 et 1 %. Cette poudre légèrement collante fond à 60 °C. On peut vérifier que le mélange POM/additif est correctement dosé en mesurant l'énergie du pic de fusion dû à l'additif. Nous n'avons pas plus d'informations concernant la composition de cette poudre étant donné qu'il s'agit d'un secret industriel.

---

1. Le MFI est le test normalisé qui permet d'avoir une idée de la viscosité du polymère. Du polymère fondu est poussé au travers d'une filière. Après un temps  $t$ , la masse de polymère qui s'est écoulé est mesurée. Le MFI s'exprime en gramme par unité de temps. Plus le MFI est élevé, plus le polymère est fluide.

## 2. Techniques de caractérisation

### 2.1. Découpe des lopins après la mise en œuvre

L'outillage pour la CGV permet d'obtenir des lopins, c'est-à-dire des cylindres d'un diamètre de 50 mm et d'une hauteur comprise entre 10 et 30 mm. Pour réaliser la plupart des caractérisations envisagées, il est obligatoire de passer par une étape d'usinage après la mise en œuvre. Pour des questions de reproductibilité des essais, il est nécessaire de maîtriser cette étape et également de savoir si elle a une influence sur la caractérisation mécanique.

Pour découper les lopins, nous utilisons une scie-fraise montée sur une fraiseuse ; nous pouvons donc contrôler la vitesse de rotation de la scie et la vitesse d'avance de la table. Le refroidissement de l'outil de découpe se fait avec de l'eau et de l'air comprimé.

Il a fallu vérifier si les conditions de découpe des lopins influençaient le comportement mécanique en traction et, le cas échéant, choisir les paramètres qui permettent d'avoir les meilleures propriétés. À partir d'une plaque d'UHMWPE d'origine industrielle, considérée comme homogène (Tivar 1000), des tranches de 1,5 mm d'épaisseur ont été découpées à différentes vitesses de rotation de la scie fraise et en conservant la même vitesse d'avance de la table.

Sur la figure 2.1 sont tracées les courbes de traction pour les différentes vitesses de rotation de la scie fraise (1250, 2000 et 3000 tr/min). L'allongement à la rupture dépend de la vitesse de rotation de la scie. Il augmente fortement en passant de 1,4 à 1,65 pour une vitesse de rotation de la scie passant de 1250 tr/min à 2000 tr/min. Le gain entre 2000 et 3000 tr/min est par contre moins important. Les propriétés élastiques, au contraire, ne sont pas sensibles à la vitesse de rotation de la scie car les parties communes des courbes se superposent.

À la plus basse vitesse de rotation, la découpe doit favoriser la création de défauts qui induisent une rupture à un allongement plus faible. L'allongement à la rupture maximal (1,7) qui est mesuré concorde avec l'allongement à la rupture d'un film de PE dont les chaînes sont enchevêtrées [78]. Il est donc possible de considérer le Tivar 1000 comme un matériau référence dans le cadre de

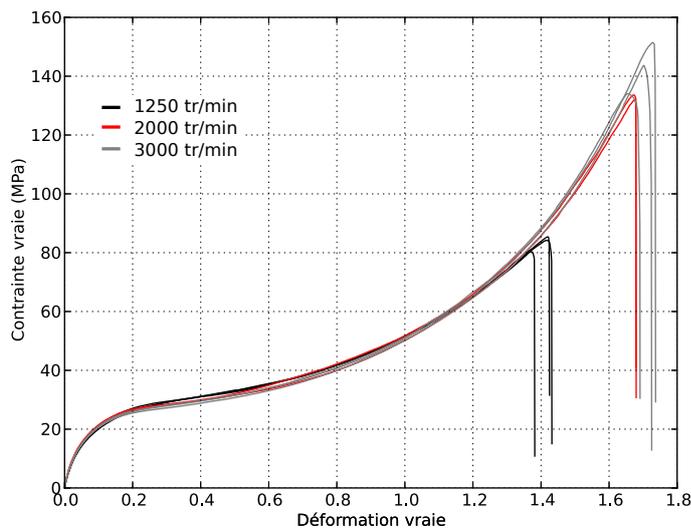


FIGURE 2.1.: Influence de la vitesse de rotation de la scie fraise sur le comportement en traction  
notre étude.

Pour toutes les découpes, il a été décidé de conserver la vitesse de rotation la plus élevée, c'est-à-dire 3000 tr/min. Il est à noter que les conditions d'usinage lors du travail de thèse précédent ne sont pas bien connues, c'est donc une source potentielle de divergence entre les deux études.

Deux types de découpe sont effectués sur les lopins : des tranches de 1,5 mm d'épaisseur afin d'extraire des éprouvettes de traction ou des pastilles pour les mesures en DSC et des tranches de 3 mm d'épaisseur pour réaliser des éprouvettes de flexion comme on peut le voir sur la figure 2.2. Toutefois cette figure ne prend pas en compte la perte de matière due au passage de la scie.

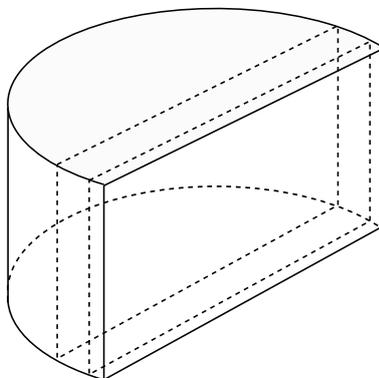


FIGURE 2.2.: Découpe des lopins en tranche, plusieurs tranches de différentes épaisseurs (1,5 et 3 mm) peuvent être obtenues.

## 2.2. Caractérisation thermique

### 2.2.1. Analyse thermique différentielle (DSC)

#### 2.2.1.1. Principe

Au cours d'une rampe de température, un polymère peut changer d'état ou de structure. Ces changements se traduisent par des phénomènes endothermiques (fusion, réticulation par exemple) ou exothermiques (cristallisation). Pour détecter ces phénomènes, on compare le flux d'énergie (exprimé en watt et rapporté à la masse) apporté à notre échantillon par rapport à celui apporté à une référence lors d'une rampe de température. Pour cela il faut que la référence ne présente pas de changement d'état ou de structure sur la plage de température étudiée.

Dans notre étude, cette technique nous a, pour l'essentiel, servi à mesurer l'enthalpie de fusion de la partie cristalline de nos matériaux. Ce changement d'état opère sur une plage de température qui va dépendre de la distribution de taille des cristaux, les plus fins étant les premiers à passer à l'état liquide. L'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) du matériau est représenté par l'aire sous la courbe (fig 2.4). Dès lors, le taux de cristallinité peut être calculé par la relation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\infty} \quad (2.1)$$

avec  $\Delta H_f$  l'enthalpie de fusion spécifique du matériau et  $\Delta H_f^\infty$  l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait et de taille infinie.

Il est possible de relier l'épaisseur et l'énergie libre de surface des lamelles cristallines avec sa température de fusion avec la relation de Gibbs-Thomson :

$$T_f = T_f^\infty \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^\infty \rho_c L_c} \right) \quad (2.2)$$

avec  $T_f$  la température de fusion du matériau,  $T_f^\infty$  la température de fusion d'un cristal parfait et infiniment grand,  $\sigma_e$  l'énergie de surface,  $\rho_c$  la masse volumique du cristal et  $L_c$  l'épaisseur des lamelles cristallines.

#### 2.2.1.2. Protocole expérimental

L'ensemble des mesures ont été réalisées sur une Perkin Elmer DSC-7. La rampe de température choisie est de 10 °C par minute de 70°C à 160°C sous un flux d'azote. Avant les mesures, on réalise une ligne de base avec deux capsules vides puis la DSC est étalonnée avec de l'indium.

Les échantillons sont prélevés à partir de tranches à l'aide d'une pince emporte pièce. On obtient des pastilles de 3 mm de diamètre et d'environ 1,5 mm d'épaisseur. La masse est d'environ 10 mg, la pesée s'effectuant sur une microbalance.

Les mesures en DSC nous sont utiles pour connaître le taux de cristallinité de notre matériau mais aussi pour déterminer le taux de phase native après la mise en œuvre par les méthodes qui vont être décrites dans les deux paragraphes qui suivent.

### 2.2.1.3. Détermination du taux de phase native dans le PE

Nous profitons du fait que la poudre native de UHMWPE ait une température de fusion plus élevée que la forme recristallisée pour déterminer la proportion de chaque phase car nous pouvons observer un pic de fusion pour chaque forme du matériau. La figure 2.3 correspond au flux de chaleur en fonction de la température, les deux pics de fusion sont bien distincts. Le pic B représente la fusion des cristallites qui ont recristallisé au cours de la mise en œuvre. Le pic D correspond à la fusion de la partie native.

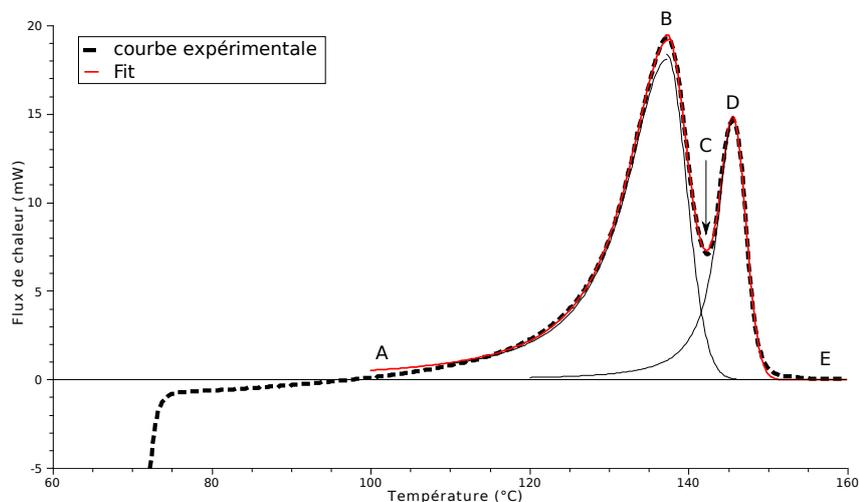


FIGURE 2.3.: Technique de déconvolution des courbes de DSC

### Protocole de déconvolution

**1<sup>re</sup> étape** La courbe expérimentale est déconvoluée entre B et D avec la somme d'une gaussienne (partie B à C) et d'une lorentzienne (partie C à D).

**2<sup>e</sup> étape** Déconvolution de la partie entre A et B avec la somme d'une lorentzienne et l'équation de la partie C-D obtenue à la première étape.

**3<sup>e</sup> étape** Déconvolution de la partie entre D et E avec la somme d'une gaussienne et de l'équation de la partie B-C obtenue à la première étape.

Les équations obtenues avec la seconde et la troisième étape sont intégrées respectivement entre 110 et 135 °C (température du pic B) et entre 145 (température du pic D) et 160 °C. L'équation de la partie B-C est intégrée entre 135 et 150 °C et celle de la partie C-D entre 120 et 145 °C.

Les limites de cette technique sont atteintes lorsque les pics ne sont pas suffisamment distincts, ce qui est le cas quand la poudre n'est que très peu fondue ou bien dans le cas inverse lorsqu'il ne reste qu'une faible proportion de poudre native.

#### 2.2.1.4. Détermination du taux de phase native dans le POM

Le POM ne présente pas un décalage de température entre la fusion à l'état natif et après cristallisation depuis le fondu. Il n'est pas possible d'utiliser la même méthode que pour le UHMWPE pour déterminer la proportion de polymère natif. En revanche on peut déterminer l'enthalpie de fusion de la poudre native et la comparer à celle de la poudre recristallisée. Le POM natif a une enthalpie de fusion d'environ 250 J/g ; après une cristallisation depuis le fondu cette enthalpie n'est plus que d'environ 150 J/g (fig. 2.4). Ces deux valeurs vont être utiles au calcul de la proportion de poudre native dans le matériau.

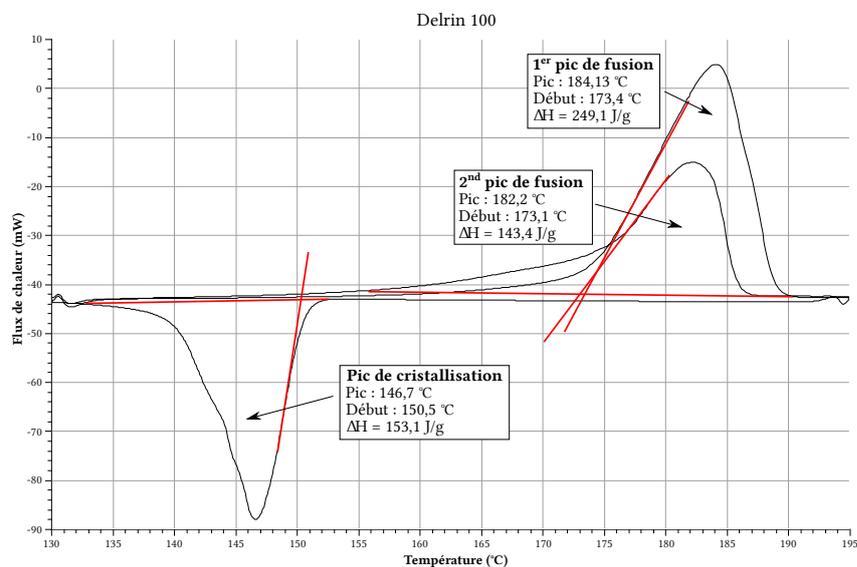


FIGURE 2.4.: Courbe de DSC de 130 à 195 °C à 10 °C/min (deux montées et une descente), sens endothermique vers le haut

Après la mise en œuvre, une partie de la poudre native aura fondu puis recristallisé. Pour calculer le taux de phase native  $\chi_{natif}$ , on utilise une loi des mélanges qui se base sur une règle

de trois :

$$\chi_{natif} = \frac{\Delta H_{mesuré} - \Delta H_{fondu}}{\Delta H_{natif} - \Delta H_{fondu}} \quad (2.3)$$

avec  $\Delta H_{mesuré}$  l'enthalpie de fusion de matériau après la mise en œuvre,  $\Delta H_{natif}$  l'enthalpie de fusion de la poudre native et  $\Delta H_{fondu}$  l'enthalpie de fusion du matériau après la cristallisation depuis le fondu.

## 2.2.2. Analyse visuelle

Lorsque l'on découpe des tranches de 1,5 mm d'épaisseur, on observe des variations de transparence. En mesurant le taux de phase recristallisée, on a remarqué qu'elle correspondait à une variation de ce taux.

Quand le matériau contient plus de 70 % de poudre native, il est totalement opaque. Pour un taux de phase native entre 70 % et quelques pourcents, le matériau est légèrement transparent avec une teinte blanchâtre. Totalemment refondu, le matériau est quasiment transparent. Cette variation de teinte permet de voir la répartition des zones plus ou moins fondues au sein du matériau pour se faire une idée de l'homogénéité de la pièce.

## 2.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

### 2.2.3.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la perte de masse d'un échantillon au cours du temps lors d'un traitement thermique. Cette technique peut être couplée à d'autres techniques d'analyses pour identifier les composés qui s'échappent du matériau lors de sa dégradation avec la température. L'échantillon de quelques milligrammes est placé dans un creuset lui-même posé sur une balance de précision. Lors de la mesure, le four est balayé par un flux d'azote ou d'oxygène selon que l'on souhaite avoir un milieu inerte ou non.

Cette technique a été utilisée pour avoir une idée de la stabilité thermique du POM et ainsi connaître les conditions d'utilisation qui ne mènent pas à sa dégradation lors de la mise en œuvre, principalement lors de l'étuvage avant la phase de frappes.

### 2.2.3.2. Mode opératoire

Avant toute mesure, le creuset devant accueillir le matériau est nettoyé par pyrolyse. Il est ensuite rempli avec 5 mg de poudre. Le traitement thermique comporte deux étapes. La première consiste en une montée en température à 10 °C par minute jusqu'à 170 ou 180 °C. La seconde étape est un maintien en température durant 45 minutes.

## 2.3. Caractérisation mécanique

### 2.3.1. Traction

#### 2.3.1.1. Conditions d'essais

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine MTS équipée d'une cellule de force de 5 kN. Les éprouvettes de type haltère ont une longueur utile de 10 mm, une largeur de 3 mm, l'épaisseur est d'environ 1,5 mm. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 2 mm/min, ce qui correspond à une vitesse de déformation initiale de  $3,3 \times 10^{-3} s^{-1}$ . L'ensemble des essais a été réalisé à température ambiante.

#### 2.3.1.2. Sens de sollicitation

L'augmentation de la taille des lopins (nous sommes passés de pièces faisant 15 millimètres de haut à des pièces de 30 millimètres) a permis d'extraire des échantillons dans le sens parallèle à l'axe du lopin. On définit alors le sens horizontal qui est perpendiculaire à l'axe du lopin et le sens vertical qui lui est parallèle (Fig. 2.5). Dans le sens horizontal, on définit également la position de l'éprouvette, le haut étant près du côté du poinçon supérieur.

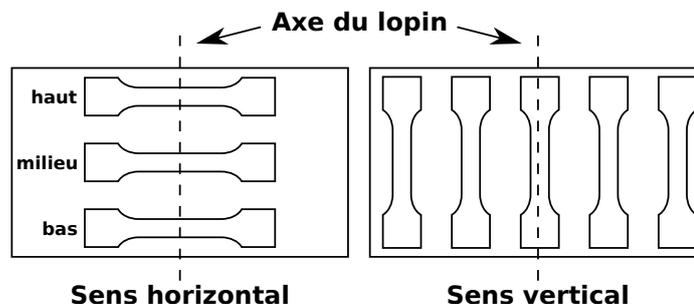


FIGURE 2.5.: Prise d'échantillons dans les tranches

### 2.3.1.3. Paramètres obtenus

L'essai de traction permet d'avoir une idée du comportement mécanique global du matériau, une estimation du module d'Young (bien que la VidéoTraction® soit plus adaptée à cette mesure), la contrainte d'écoulement, l'allongement à la rupture et la pente de durcissement si la déformation est suffisante.

### 2.3.2. Flexion trois points

#### 2.3.2.1. Conditions d'essais

Les essais de flexion ont été réalisés sur une machine MTS équipée d'une cellule de force de 5 kN (fig. 2.6). Les éprouvettes ont une épaisseur de 3 mm et une largeur de 6 mm. L'écartement entre les deux points d'appui est de 25 mm. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 0,5 mm/min ce qui correspond à une vitesse de déformation de  $2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . L'ensemble des essais a été réalisé à température ambiante.

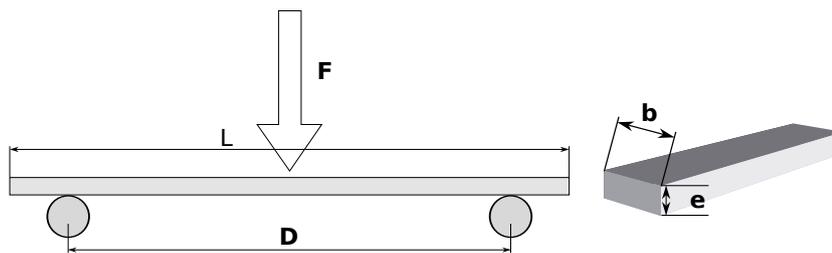


FIGURE 2.6.: Essai de flexion trois points

#### 2.3.2.2. Paramètres obtenus

L'essai de flexion permet d'obtenir le module d'Young et d'avoir une idée de la déformation des matériaux les plus fragiles. La contrainte et l'allongement sont calculés avec les expressions suivantes :

$$\sigma = \frac{3FD}{2be^2}$$

$$\epsilon = \frac{6eY}{D^2}$$

avec  $D$  la distance entre appuis,  $F$  la force mesurée,  $b$  la largeur de l'éprouvette,  $e$  l'épaisseur de l'éprouvette et  $Y$  la flèche mesurée.

### 2.3.3. Essai brésilien

Cet essai est également connu sous le nom d'essai de résistance en traction par fendage. Lors des campagnes d'essais, il nous est apparu nécessaire d'avoir un test simple et rapide pour avoir une idée de la ductilité de nos pièces et modifier les paramètres du procédé afin de les réajuster en cas de pièces au comportement fragile. L'intérêt de cet essai est qu'il est réalisable directement sur le lopin et apporte une information qualitative sur le comportement (ductile ou fragile) de la pièce obtenue.

L'essai brésilien (FIG. 2.7) consiste à placer un lopin dans une presse et à l'écraser jusqu'à ce qu'il casse ou qu'il soit éjecté par glissement. La partie centrale de la pièce travaille en traction et, pour une pièce fragile, la casse intervient rapidement. Si la pièce est ductile, elle se déforme plastiquement et conserve par la suite une forme ovale.

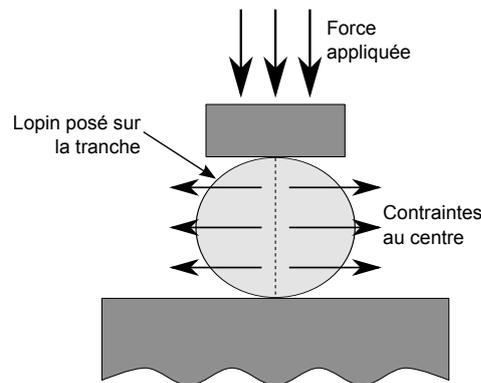


FIGURE 2.7.: Représentation de l'essai brésilien

### 2.3.4. Évaluation de l'hétérogénéité par micro-indentation

Au cours de nos recherches, nous nous sommes demandés comment nous pourrions caractériser nos échantillons plus finement et plus rapidement qu'avec la combinaison des mesures en DSC et des essais mécaniques avec l'idée de réaliser une cartographie. L'intérêt de cartographier une pièce est d'avoir une information quantitative de son hétérogénéité. Il nous faut donc une caractérisation locale et non destructive permettant de remonter aux propriétés mécaniques et par recoupement d'avoir une idée du taux de phase fondue. Pour cela nous nous sommes intéressés à la micro-indentation.

La micro-indentation consiste à suivre la force résultante de l'enfoncement d'une pointe dans un matériau. La force est également suivi lors de la décharge.

La figure 2.8 montre une courbe d'indentation. Elle se décompose en trois parties. Durant la

charge l'indenteur s'enfonce dans le matériau. Le comportement est du type élasto-plastique. On définit la force à laquelle l'indenteur arrête sa course (dans le cas présent elle est de 3 N). Vient ensuite une étape de relaxation de contraintes pour éviter un rebond élastique au début de la décharge. Par contre, notre micro-indenteur ne respecte pas complètement la consigne puisqu'il ne devrait pas continuer à s'enfoncer une fois les 3 N atteints. À la décharge, le comportement est purement élastique. Au début de cette partie, nous pouvons donc extraire une raideur qui est proportionnelle au module d'Young. La profondeur de l'empreinte résiduelle est notée  $h_r$ .

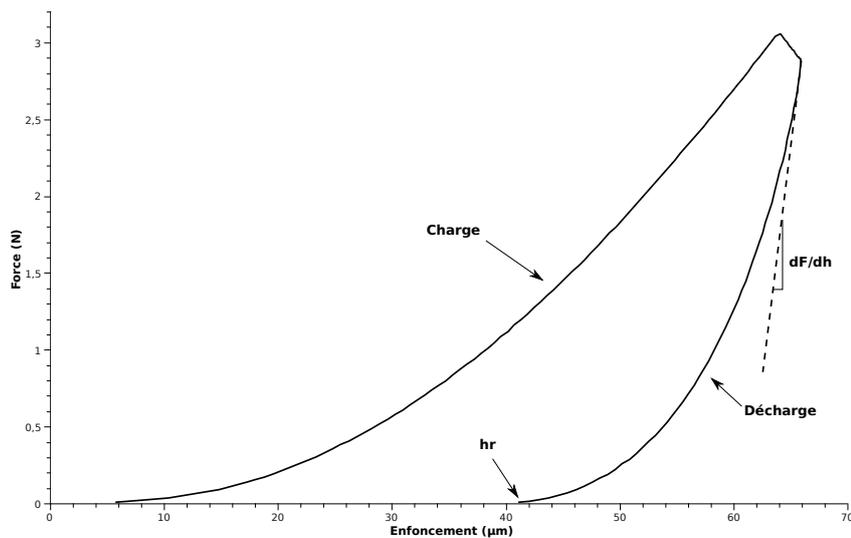


FIGURE 2.8.: Exemple d'une courbe typique d'indentation avec un indenteur Vickers.

Pour nos essais, les paramètres choisis étaient :

- force maximale = 3 N
- temps de relaxation = 15 s
- vitesse de déplacement de l'indenteur = 1 µm/s
- indenteur de type Vickers

On note  $F$  la force mesurée,  $S$  la dérivée de la force en fonction de la position,  $A$  l'aire de l'empreinte et  $\beta$  un coefficient dépend du type d'indenteur.

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2\beta\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}}E$$

Du fait que le matériau n'épouse pas parfaitement la forme de l'indenteur, il faut corriger l'enfoncement maximum que l'on mesure pour qu'il corresponde à la surface en contact en utilisant la formule d'OLIVER et PHARR [86] :

$$hc = hmax - \varepsilon \frac{Fmax}{S}$$

L'aire est, dans le cas d'un indenteur Vickers :  $A = 24,5 \times hc^2$

La limite élastique est reliée à l'épaisseur des lamelles cristalline. Ainsi, la dureté que l'on mesure est dépendante de l'épaisseur des lamelles cristallines. BALTÀ-CALLEJA [87] propose une relation du type :

$$H_c = \frac{H_c^0}{1 + b/l_c}$$

Avec  $H_c$  la dureté du cristal,  $H_c^0$  la dureté d'un cristal d'épaisseur infinie,  $b$  un paramètre prenant en compte l'énergie libre de surface et l'énergie de déformation plastique du cristal et  $l_c$  l'épaisseur des lamelles cristallines. Dans ce calcul, la dureté de la phase amorphe est négligée car elle est bien plus faible que celle de la phase cristalline.

### 2.3.5. Spectroscopie mécanique (DMA)

#### 2.3.5.1. Principe

La spectroscopie mécanique permet d'analyser les propriétés viscoélastiques d'un matériau en mesurant son élasticité en fonction de la température ou de la fréquence. La sollicitation imposée (contrainte ou déformation) pour la mesure est du type sinusoïdale, elle peut donc être définie de manière complexe :

$$\sigma_S^* = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (2.4)$$

$$\epsilon_S^* = \epsilon_0 e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

Compte tenu du comportement visqueux du matériau, la réponse est également sinusoïdale mais déphasée d'un angle  $\varphi$  :

$$\epsilon_R^* = \epsilon_0 e^{i\omega t - \varphi} \quad (2.6)$$

$$\sigma_R^* = \sigma_0 e^{i\omega t - \varphi} \quad (2.7)$$

Les sollicitations étant de faible amplitude, le module dynamique complexe  $E^*$  est alors calculé par :

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.8)$$

avec  $E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos\varphi$  et  $E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin\varphi$ .

Il en découle  $\tan\varphi = \frac{E''}{E'}$  et  $|E| = \sqrt{E'^2 + E''^2}$ .

Nous obtenons deux modules,  $E'$  le module élastique et  $E''$  le module visqueux. Le déphasage entre la sollicitation et la réponse permet de connaître le coefficient de frottement intérieur  $\tan\varphi$  représentant la part d'énergie qui est dissipée.

### 2.3.5.2. Machine Gabo

Les mesures de DMA ont été effectuées sur une machine Gabo. Cette machine permet de faire des mesures avec une fréquence de sollicitation allant jusqu'à 100 Hz. Cette machine permet des sollicitations verticales.

La figure 2.9 donne les principaux organes de l'appareil. Le vérin permet d'ajuster la position des mors et de garantir le contact avec l'échantillon. Le four permet de refroidir ou de chauffer sur une plage de température comprise entre -100 °C et 200 °C. Différents mors sont disponibles pour réaliser des mesures en flexion, en traction, en compression ou en cisaillement.

Le pot vibrant permet de solliciter l'échantillon sur une large gamme de fréquences avec une grande précision de déplacement. Le balayage peut donc se faire en fréquence ou en température pour déterminer les caractéristiques viscoélastiques du matériau.

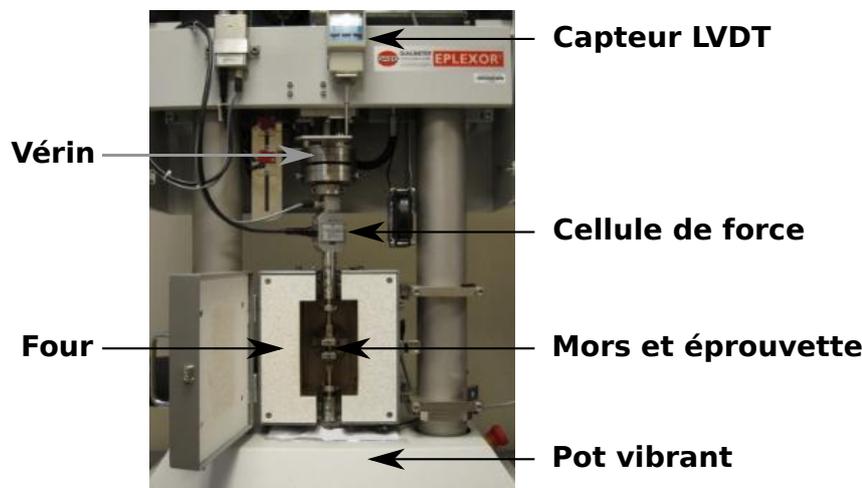


FIGURE 2.9.: Machine de spectrométrie mécanique Gabo, le pot vibrant est masqué par la carrosserie

Pour notre étude, les mesures ont été réalisées avec un balayage en température à partir de 120 °C jusqu'à 150 °C. La fréquence de sollicitation choisie est de 95 Hz car elle est proche de la fréquence d'oscillation du bélier lors d'une frappe (voir la figure 1.2 page 112). Pour avoir une sollicitation similaire à celle qui se rencontre lors de la mise en œuvre, les mesures ont été réalisées en traction.

## 2.4. Caractérisation de la microstructure

La diffusion des rayons X permet de caractériser le matériau au niveau de la structure de son réseau cristallin ou de sa morphologie semi-cristalline. Dans cette étude, les mesures ont été effectuées en transmission (fig. 2.10). Ces observations peuvent se faire aux petits angles (SAXS) ou aux grands angles (WAXS) en ajustant la distance entre l'échantillon et le détecteur. L'analyse en transmission permet d'avoir accès au volume de l'échantillon et de s'affranchir des effets de peau qui peuvent résulter de la découpe. L'échantillon est irradié par un faisceau de RX. L'intensité diffusée est donnée en fonction de l'angle  $2\theta$  mesuré entre le faisceau diffusé et le faisceau incident. Le détecteur à deux dimensions permet de récupérer le spectre de diffusion. Dans le cas d'un matériau isotrope les raies de diffusion ou de diffraction apparaîtront sur un cercle. Dans le cas d'un matériau anisotrope, les raies n'auront pas la même intensité sur le périmètre du cercle voire elles n'apparaîtront que sous la forme de taches. La répartition de l'intensité en fonction de l'azimut permet de mettre en évidence une orientation soit des plans de la maille cristalline soit des lamelles.

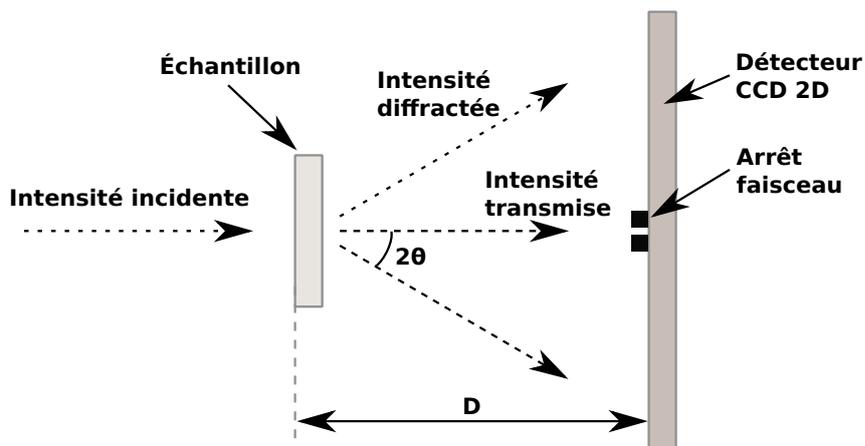


FIGURE 2.10.: Dispositif de diffraction des rayons X (SAXS et WAXS),  $D$  est la distance entre l'échantillon et le détecteur

Nous avons observé les échantillons sous deux directions (Fig. 2.11) : parallèlement à l'axe du

lopin pour la vue de dessus et perpendiculairement à l'axe du lopin pour la vue de côté.

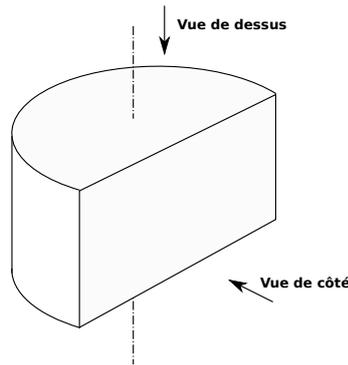


FIGURE 2.11.: Modes d'observation des lopins

### 2.4.1. Conditions d'essais

Les mesures ont été réalisées sur l'équipement du laboratoire. La longueur d'onde du faisceau incident est celle de la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Les spectres obtenus sont traités avec le logiciel Fit2D<sup>1</sup> développé par l'ESRF de Grenoble qui permet de réaliser les intégrations azimutales.

### 2.4.2. Diffusion des rayons X aux grands angles

La loi de BRAGG relie  $\Theta$  avec la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  (hkl représentent les indices de MILLER) :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2.9)$$

avec  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques,  $n$  l'ordre de réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

Les spectres de diffraction permettent de caractériser la maille cristalline du PE en identifiant les plans cristallins diffractant. Les paramètres de la maille peuvent être déterminés avec la relation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (2.10)$$

avec  $d_{hkl}$  calculé avec la formule 2.9 et  $a$ ,  $b$  et  $c$  les paramètres de la maille.

1. <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>

### 2.4.3. Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des RX aux petits angles est adaptée pour caractériser la microstructure des polymères semi-cristallins et plus précisément une longueur caractéristique de répétition. Cette technique met en évidence des objets de dimensions comprises entre le nanomètre et quelques dizaines de nanomètres. Dans le cas du PE, la structure lamellaire donc l'empilement des cristallites est la longueur caractéristique de répétition. On peut donc avoir accès à la longue période ( $L_p$ ) qui est l'addition de l'épaisseur de la couche amorphe et de l'épaisseur d'une lamelle.

L'intensité est exprimée en fonction de la norme du vecteur de diffusion  $q = 4\pi \sin\Theta/\lambda$ . En intégrant l'intensité corrigée par le facteur de LORENTZ en fonction de  $q$  on obtient une courbe présentant un maximum ( $q_{max}$ ). À partir de la position de  $q_{max}$ , on obtient la périodicité des empilements lamellaires par la loi de BRAGG :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (2.11)$$

À l'aide du taux de cristallinité obtenu par DSC, on peut avoir une estimation de l'épaisseur de la couche amorphe et celle des cristallites. On déduit  $L_c$  à l'aide de la relation suivante :

$$L_c = L_p \frac{\rho}{\rho_c} \chi_c \quad (2.12)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du matériau,  $\rho_c$  la masse volumique du cristal et  $\chi_c$  le taux de cristallinité.

Troisième partie .

# Améliorations et évolutions du procédé

Dans cette partie nous évoquerons les actions effectuées pour améliorer la reproductibilité du procédé, les qualités des pièces produites et la durée de vie des différentes parties de l'outillage. Enfin nous aborderons succinctement la nouvelle version de l'outillage.

# 1. Améliorations du procédé

## 1.1. Température et temps d'étuvage

Avant d'être versée dans la matrice, la poudre est préalablement étuvée pour que sa température soit proche de celle de l'outillage. La température d'étuvage va donc dépendre du polymère qui est transformé. Grâce à cette étape, le temps d'homogénéisation de la poudre est réduit.

### 1.1.1. Cas du polyéthylène

Le temps d'étuvage est de l'ordre de 30 minutes à 100 ou 110 °C pour le polyéthylène selon la température de l'outillage qui a été choisie. Pour le PE, cette étape ne pose pas de problème particulier bien qu'il soit préférable de limiter la durée pour éviter l'oxydation du polymère.

### 1.1.2. Cas du polyoxyméthylène

Cette étape d'étuvage est plus critique car le POM se dégrade très facilement à proximité de sa température de fusion. Ce phénomène est d'autant plus exacerbé que le polymère est sous forme de poudre ce qui conduit à avoir une grande surface d'échange.

Il a donc été nécessaire de connaître le temps de stabilité du polymère à des températures proches de son point de fusion. Par analyse thermogravimétrique, nous avons déterminé le temps à partir duquel le polymère commençait à se dégrader. La figure 1.1.a représente la perte de masse en fonction du temps pour du POM lors d'un chauffage de 30 à 180 °C à 10 °C/min puis d'un maintien à température pendant 45 minutes sous différentes atmosphères (azote en bleu, mélange azote et oxygène en rouge, oxygène en vert). Une fois à 180 °C, quelques minutes suffisent pour que la dégradation du polymère commence.

La même expérience a été menée à une température de 170 °C seulement sous oxygène (figure 1.1.b) et nous voyons que la dégradation du polymère n'intervient qu'au bout de 35 minutes. Nous avons décidé, dès lors, d'étuver la poudre à 170 °C pendant 15 minutes avant de la placer

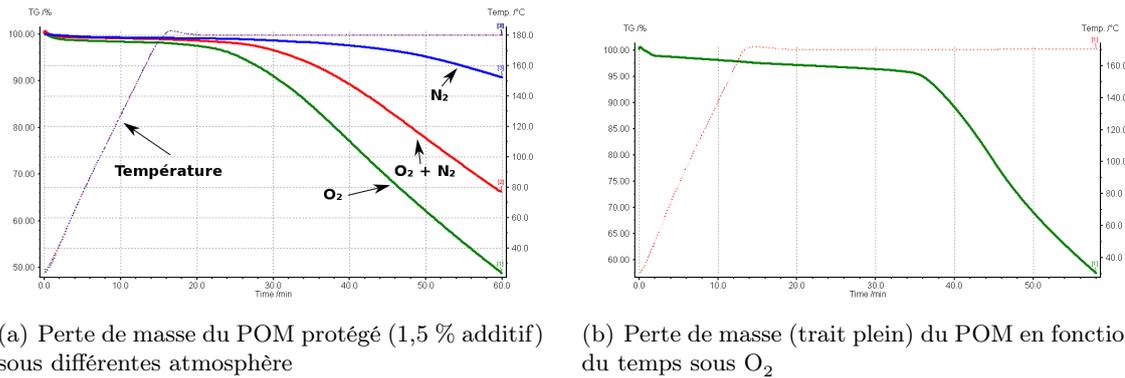


FIGURE 1.1.: Perte de masse du POM en fonction du temps et de la température (trait discontinu)

dans la matrice.

## 1.2. Précompaction de la poudre avant les frappes

Dans le but d'améliorer l'homogénéité des lopins, il est nécessaire que la température de la poudre soit la plus homogène avant de commencer les frappes. Pour déterminer le temps nécessaire à cette homogénéisation, nous avons réalisé un montage permettant de mesurer la température de la poudre en plusieurs points. Comme le montre la figure 1.2, la prise de température se fait en cinq points : deux points situés à proximité de la matrice, deux points à une distance intermédiaire et un point au centre.

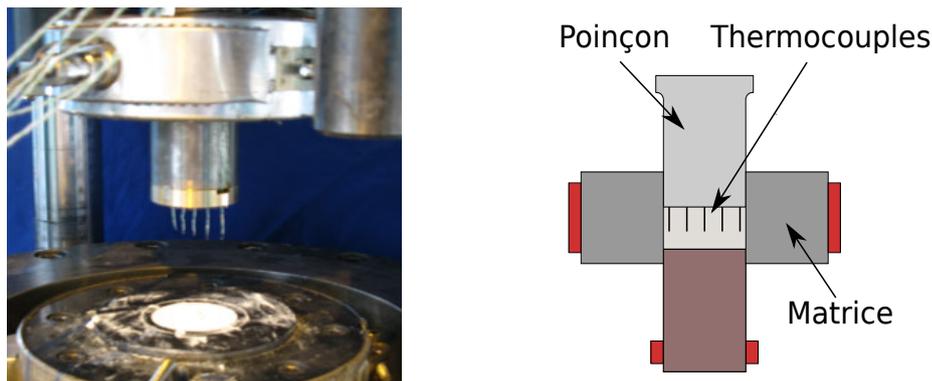


FIGURE 1.2.: Montage pour la mesure de température de la poudre pendant la précompaction

Tout d'abord, nous avons mesuré le temps d'homogénéisation de la température de la poudre de PE non compactée (Fig. 1.3.a) en trois points (au centre, à la moitié du rayon et au bord). Nous voyons que la vitesse de montée en température est faible, au centre de la cavité il faut environ 1500 secondes (25 min.) pour que la température s'élève de 20 °C et que l'écart de

température entre le bord et le centre n'évolue plus. La poudre s'avère donc être un bon isolant et il n'est guère concevable de se placer dans de telles conditions.

La figure 1.3.b donne l'évolution de la température de la poudre en ces cinq points sous une pression de 60 MPa au cours du temps. Comme précédemment, la température au centre de la poudre est la plus lente à atteindre la température de consigne. À partir de 150 secondes, la différence de température entre le point le plus froid et le plus chaud n'évolue presque plus. Pour nos essais, nous avons fixé le temps de précompaction à 180 secondes car la température habituellement utilisée pour le PE est plus faible que celle de cette manipulation et qu'au-delà de cette durée il n'y a pas de baisse sensible de l'écart de température entre le centre et le bord.

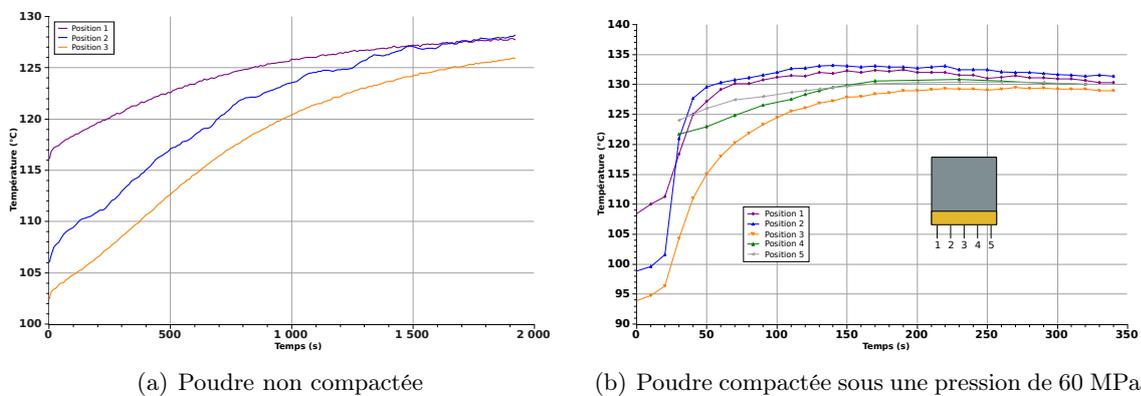


FIGURE 1.3.: Suivi de température dans la poudre d'UHMWPE. À droite le schéma des positions des différents thermocouples.

En plus de l'homogénéisation de la température, la précompaction permet d'évacuer une partie de l'air qui est contenu dans la poudre. Le protocole qui a été choisi est de comprimer sous 60 MPa une première fois la poudre sans rondelle (nous verrons son rôle plus en détail dans la section suivante) pour qu'un maximum d'air puisse sortir ; ensuite la précompaction se fait pendant trois minutes avec une rondelle. La hauteur de poudre dans la matrice après la précompaction permet de fixer le zéro de la presse.

### 1.3. Gestion de l'étanchéité

L'étanchéité au niveau de la matrice reste problématique car il faut trouver un compromis entre l'évacuation de l'air emprisonné dans la poudre lors de la précompaction et l'extrusion de la poudre lors des impacts. L'évacuation de l'air est importante pour éviter la formation de

porosités. L'extrusion de la poudre lors des impacts peut être à l'origine de l'endommagement de l'outillage. En effet la poudre extrudée peut modifier l'alignement du poinçon et ensuite les coups ne sont plus portés parallèlement à l'axe de la matrice.

L'ajustement du jeu entre le poinçon supérieur et la matrice ne permet pas d'avoir une étanchéité suffisante, d'autant qu'il évolue si des retouches sont effectuées sur l'outillage suite à un grippage par exemple. La solution retenue pour pallier ce problème a été l'ajout de rondelles en bronze entre la poudre et les poinçons inférieur et supérieur. La rondelle la plus sollicitée étant celle qui se situe entre la poudre et le poinçon supérieur.

Dans un premier temps nous avons mis en place des rondelles de bronze de forte épaisseur (10 mm). Le choix s'est porté sur ce métal pour sa malléabilité. Lors des impacts, il se déforme et apporte une bonne étanchéité. Les pièces obtenues étaient très hétérogènes, il existait un fort gradient de phase recristallisée entre le haut de la pièce totalement fondu et le bas qui l'était peu. De plus, la présence de cette rondelle épaisse nous obligeait à nettement augmenter la quantité d'énergie pour obtenir un taux de phase refondu suffisant. Il s'est avéré que cette rondelle était trop étanche, une partie de l'air contenu dans la poudre était donc conservée. Lors des impacts, ce volume d'air emprisonné à proximité de la rondelle chauffait préférentiellement en même temps que la poudre adjacente entraînant sa fusion. Une fois la poudre fondue, elle dissipe une grande partie l'énergie de l'impact sous forme de chaleur empêchant la poudre non fondue de s'échauffer du fait des impacts. Il est ainsi apparu un front de matière fondue. Nous supposons également que la rondelle déformée par les chocs était bloquée empêchant la transmission de l'énergie à la poudre.

Nous avons alors choisi de diminuer l'épaisseur de la rondelle. Ceci a permis de diminuer l'hétérogénéité des pièces mais également d'atteindre des taux de phase recristallisée plus importants en avec une énergie apportée moindre. La rondelle mince permet également d'éviter l'extrusion de la poudre lors des impacts. La contre-partie est qu'elle a tendance à plus se déformer plastiquement : au bout d'un certain nombre d'essais l'étanchéité devient telle qu'un remplacement s'avère nécessaire.

On remarque donc que la gestion de l'étanchéité reste un point critique du procédé et actuellement nous n'avons pas de meilleure solution que l'utilisation d'une rondelle pour la gérer.

## 1.4. Post-compaction

Au niveau de l'outillage, la phase d'éjection s'opère par un abaissement de la matrice sur le poinçon fixe pour permettre la récupération de la pièce. Ce déplacement induit des frottements relativement importants entre la pièce et la paroi de la matrice. À ce moment du procédé, notre matériau est en partie ou totalement fondu ce qui fait que sa tenue mécanique n'est due qu'à sa viscosité. Pour la majorité des grades de polyéthylène que nous avons transformés, l'éjection ne pose pas de difficulté ce qui n'est pas le cas pour le GHR 8110. Sa masse molaire (600 000 g/mol) ne lui confère pas une viscosité suffisante pour ne pas se déformer lors de l'éjection comme on peut le voir sur la figure 1.4.



FIGURE 1.4.: Lopin en GHR 8110 déformé après l'éjection

Après la séquence de frappes, il est possible de faire refroidir la pièce dans la matrice en maintenant une pression de 60 MPa. Cette étape dure quinze minutes, le temps que la température baisse suffisamment. La post-compaction est bénéfique sur plusieurs points :

- les cotes sont mieux tenues ;
- il est possible de travailler avec des polymères de plus faible masse en évitant la déformation du lopin lors de l'éjection ;
- les porosités sont diminuées.

L'inconvénient de la post-compaction est qu'elle nécessite du temps puisqu'il faut ajouter à la durée du refroidissement la remontée de la température de l'outillage à la consigne pour faire l'essai suivant.

## 2. Amélioration de l'outillage

### 2.1. Aspect thermique

Cet aspect du procédé a fait l'objet de nombreuses améliorations par étapes successives. Il fallait s'assurer des conditions de température identiques pour les essais successifs et améliorer l'isolation de l'outillage en limitant les fuites de chaleur.

#### 2.1.1. Prise de température au niveau de la matrice

La prise de température au niveau de la matrice intervient à deux niveaux : la régulation thermique de la matrice et la détermination de la température au début d'un essai.

La régulation de la température de la matrice a été améliorée en fixant correctement le thermocouple de contrôle dans la matrice pour que la mesure se fasse dans des conditions identiques tout au long d'une campagne d'essais.

Le relevé de la température à l'intérieur de la matrice se faisait à l'aide d'un thermocouple semi-rigide qui ne permettait pas d'avoir une bonne reproductibilité. Il a été remplacé par un thermocouple à lame monté sur une canne rigide qui permet de mesurer la température au même endroit. De plus, une pression est appliquée sur le thermocouple, au moyen d'un ressort, permettant de toujours plaquer la lame contre la matrice (Figure 2.1).

#### 2.1.2. Amélioration de l'homogénéité thermique

Les améliorations se sont opérées en plusieurs étapes. Tout d'abord la matrice a été isolée thermiquement du reste de l'outillage en la plaçant sur des plots en céramique, puis en l'isolant au moyen d'un habillage textile. Enfin, la forme du poinçon inférieur a été adaptée pour que sa température puisse être régulée par un collier chauffant et une plaque isolante a permis de limiter le flux de chaleur avec le reste du bâti.

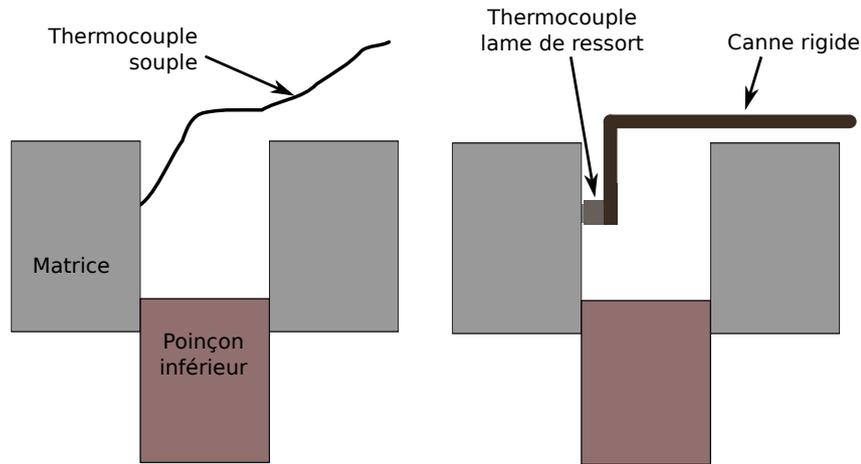


FIGURE 2.1.: Prise de température de la matrice

## 2.2. Alignement

Un point clé, dans la longévité de l'outillage, est l'alignement entre les différentes parties mobiles. Il faut prêter attention à la coaxialité du poinçon supérieur et de la matrice. Également il faut veiller à ce que les coups portés par le bélier soit bien verticaux et sur le même axe que la matrice et le poinçon supérieur.

Plusieurs actions préventives et correctives ont été mises en place, il s'agissait de vérifier le centrage et le parallélisme de la bague de guidage ainsi que la reprise des surfaces de frappe du bélier et de l'enclume.

## 2.3. Nouvel outillage

La nouvelle version de l'outillage est, dans son principe, identique à celle présentée ici. Les améliorations se situent au niveau du chauffage des différents éléments, la matrice est désormais fixe et le poinçon inférieur est mobile, la pression lors des étapes de pré-compaction et de post-compaction peut être contrôlée. Elle peut également avoir lieu en dehors de la matrice dans deux demi-coquilles dont la température est régulée. Le procédé est en grande partie automatisé, seul le remplissage et la récupération de la pièce nécessitent l'intervention d'un opérateur. La qualité du guidage a été prise en compte dans la conception de l'outillage et les surfaces permettant un meilleur alignement du poinçon supérieur ont été augmentées.

Quatrième partie .

Défauts, hétérogénéités et  
anisotropie des pièces obtenues par  
CGV

Les travaux de D. JAUFFRÈS [15, 16] ont montré qu'il était possible d'obtenir des propriétés mécaniques différentes (module d'YOUNG, limite élastique, allongement à la rupture) en jouant sur le taux de matière fondu, celui-ci étant réglé par les paramètres du procédé. Le choix des paramètres fait que le comportement du matériau va du fragile au ductile et c'est un des points forts de la CGV. Cependant, ces résultats ont été obtenus sur des éprouvettes découpées au centre de la pièce et ne garantissent pas que la pièce :

- soit homogène, c'est-à-dire avec un taux de phase recristallisée identique dans tout le volume ;
- soit exempte de défauts (retassures, porosités d'origines variées, etc.) ;
- ne présente pas d'anisotropie des propriétés.

Le but de ce chapitre est donc d'examiner ces aspects sur des lopins relativement massifs (diamètre de 53 mm, hauteur de 30 mm alors qu'auparavant la hauteur était de l'ordre de 15 mm). La hauteur plus importante des lopins offre la possibilité d'extraire des éprouvettes de traction selon deux directions perpendiculaires (cf. partie techniques expérimentales) et également de prélever jusqu'à trois éprouvettes de traction dans la hauteur (voir 2.3.1.2 page 57).

# 1. Homogénéité du taux de phase recristallisée

## 1.1. Techniques utilisées

Les expériences ont été menées sur du UHMWPE (GUR 4113) pour lequel il s'est avéré relativement aisé de faire varier le taux de phase recristallisée, en modulant le nombre de coups, entre quelques dizaines de pourcents et 100 %. Notons cependant qu'avec un taux de phase recristallisée très faible, la cohésion du matériau est seulement due à l'encastrement des grains de poudre entre-eux et les propriétés mécaniques sont alors mauvaises. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour déterminer le taux de phase recristallisée :

- la DSC par la mesure quasi directe de ce taux (voir techniques expérimentales page 53). Cependant, cette mesure n'est pas extrêmement locale (échantillons cylindriques de 3 mm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur) et assez difficile à utiliser de manière intensive car le découpage des tranches dans le lopin, la durée de la mesure et le traitement numérique des données permettant de calculer le taux de phase recristallisée sont longs ;
- l'observation micrographique de tranches découpées dans les différents lopins. Cette technique donne rapidement une vue qualitative assez grossière de l'homogénéité du taux de refondu, en effet lorsque la quasi-totalité de la matière a refondu, l'échantillon devient transparent, alors qu'il reste opalescent en-dessous.

Compte tenu de la relative lenteur de la mesure du taux de matière recristallisée par DSC et l'aspect seulement qualitatif des observations micrographiques, nous avons tenté d'avoir des mesures locales de ce taux par des mesures de micro-indentation. Les mesures effectuées étaient dispersées et non exploitables quantitativement. Cette dispersion s'explique par le fait que l'état de surface n'est pas suffisamment bon puisqu'il correspond à celui après le passage de la scie fraise lors de la découpe. Cependant avoir un état de surface parfait sur l'ensemble de la superficie d'une tranche est difficilement atteignable. D'autant plus que la découpe puis le polissage de

l'échantillon modifie localement le PE et par conséquent les propriétés de surface s'en trouvent affectées.

## 1.2. Influence de l'air présent dans l'outillage

L'étape de précompaction se décompose en deux parties. Tout d'abord la poudre est tassée une première fois sous une pression de 60 MPa, sans rondelle d'étanchéité supérieure, afin d'évacuer au maximum l'air emprisonné entre les grains de poudre. À ce stade, le lopin a une densité très proche de la densité maximale. La rondelle est ensuite placée au-dessus de la poudre pour parfaire l'étanchéité de l'outillage avant l'application à nouveau de 60 MPa afin d'accélérer l'homogénéisation de la température de la poudre dans la matrice. Cette opération peut emprisonner de l'air dans la cavité de la matrice. L'air restant entre la rondelle supérieure et la poudre compactée sera donc comprimé lors d'un impact ; cette compression donnera lieu à une élévation de température qui, par conduction, chauffera principalement la poudre située à proximité.

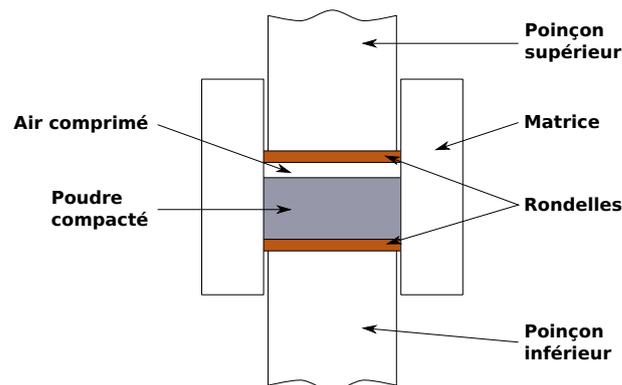


FIGURE 1.1.: Schématisation de l'air qui est comprimé au-dessus de la poudre après la précompaction

Le risque est donc de chauffer préférentiellement la poudre située à proximité et donc que le matériau soit plus fondu dans la partie supérieure. La figure 1.2 illustre ce phénomène d'après un essai CGV réalisé avec une rondelle de 10 mm qui conduit à une étanchéité trop forte et empêche une évacuation de l'air (voir 1.3 page 70).

La partie supérieure de la pièce est entièrement refondue sur environ 5mm d'épaisseur alors que dans le reste de la pièce, le taux de poudre native est plus important. Nous avons donc une pièce avec deux parties : une qui a totalement fondu et qui est donc ductile ; une autre contenant de la poudre native et donc qui est plus rigide voire qui peut manquer de cohésion si le taux phase recristallisée est trop faible. Par la suite et dans le but de limiter cet effet au maximum,

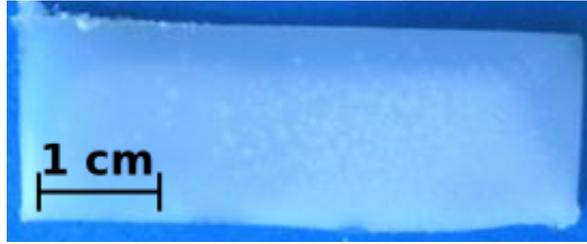


FIGURE 1.2.: Effet de la rondelle de 10 mm

nous avons utilisé des rondelles moins épaisses (1 mm).

### 1.3. Poudre en contact avec la matrice ou les poinçons (bords du lopin)

Une fois compactée, la poudre s'échauffe lors des impacts par dissipation viscoélastique (voir modélisation page 109) pour, au moins, atteindre la température de fusion (145 °C dans le cas du UHMWPE natif). Sa température devient alors supérieure à celle des parois qui l'entourent et qui sont régulées à une température fixe inférieure à la température de fusion (115 °C). Il peut donc se produire un transfert de chaleur depuis l'échantillon vers les parois, créant ainsi un gradient de température allant de la paroi vers l'intérieur du lopin. Or paradoxalement il apparaît que, près de la matrice, les lopins présentent une zone un peu plus fondue que le reste de l'échantillon. Ce phénomène ne se produit pas pour les zones en contact avec les poinçons supérieur et inférieur. Les micrographies 1.3a et 1.3b permettent effectivement d'observer une zone transparente de quelques millimètres d'épaisseur faisant le tour du lopin. La largeur de cette zone varie suivant la hauteur du lopin, elle est plus large sur le haut que sur le bas. Pour l'essai à 30 coups, cette zone s'estompe vers le bas de la pièce.

Pour expliquer la présence d'une bande totalement fondue, la seule explication rationnelle semble résider dans une déformation plus importante de l'échantillon dans ces zones et puisque l'échauffement du matériau est directement relié au taux de déformation (voir modélisation à la page 109), l'élévation de température se ferait préférentiellement dans ces zones plus fortement sollicitées. On peut expliquer la plus grande déformation de la poudre près de la matrice soit par des effets « fontaine » dus à des « accrochages » sur les parois (une particule restant partiellement accrochée sur la paroi sera plus fortement cisailée lors des impacts, notamment lors des premiers impacts qui densifient fortement le matériau), soit par la déformation de la matrice sous l'effet de l'impact qui va également jouer sur le taux de cisaillement (fig. 1.4).

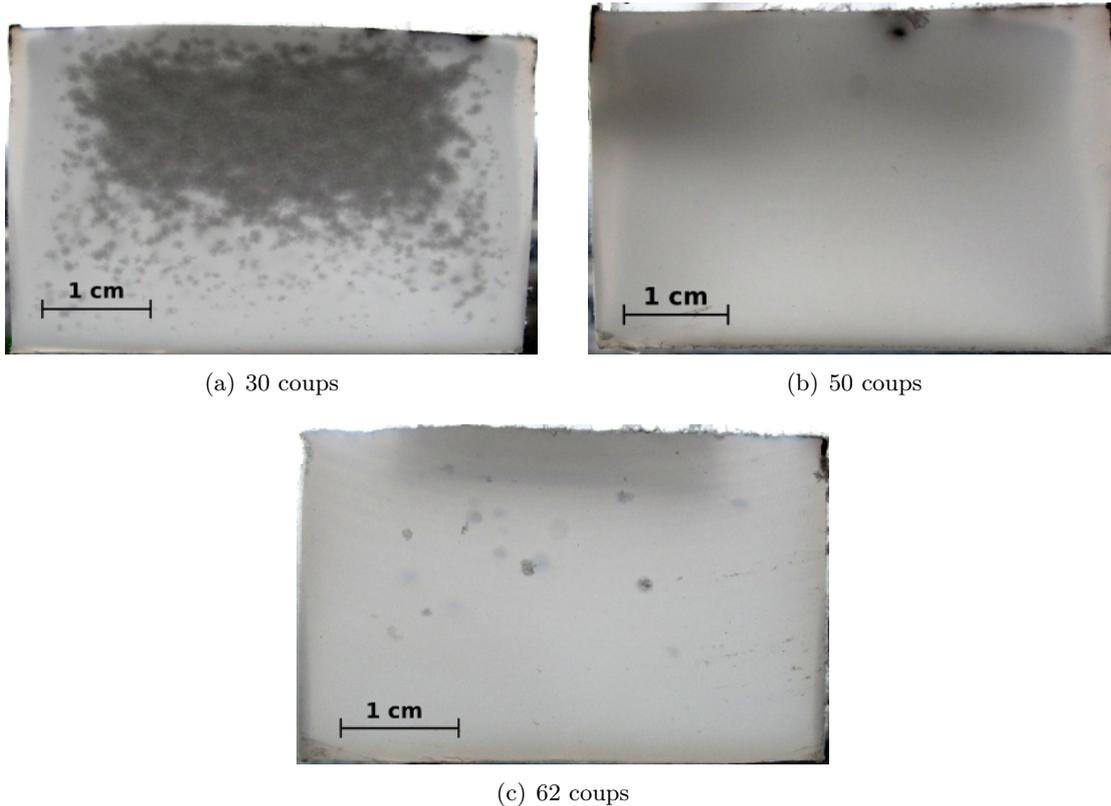


FIGURE 1.3.: Photographies de tranches issues d'essais avec différents nombres de coups

Ces phénomènes peuvent être aussi accentués par la présence d'un gradient de quelques degrés entre le centre et le bord du lopin avant de commencer les frappes. Lors de la précompaction, les mesures de températures *in-situ* indiquent l'existence d'un gradient de quelques degrés entre les bords de l'échantillon et sa température au centre (voir fig. 1.3 page 70).

Pour éviter ce phénomène, il pourrait être envisagé d'étuver la poudre à la température de mise en œuvre pour uniformiser la température dans la poudre. Malheureusement, ceci se ferait au détriment de la cadence de production car l'homogénéisation de la température dans la poudre est longue.

Si la pièce finale nécessite un usinage, la présence d'une zone plus fondue ne constitue pas forcément un handicap. Dans le cas contraire, il faut tenir compte de ce gradient si les surfaces (dureté ou résistance à l'usure par exemple) sont mises à contribution.

#### 1.4. Gradient dans la hauteur du lopin

Les mesures en DSC montrent qu'il existe un gradient de matière refondue en fonction de la hauteur dans l'échantillon. Sur la figure 1.5, on peut voir que l'amplitude du gradient dépend

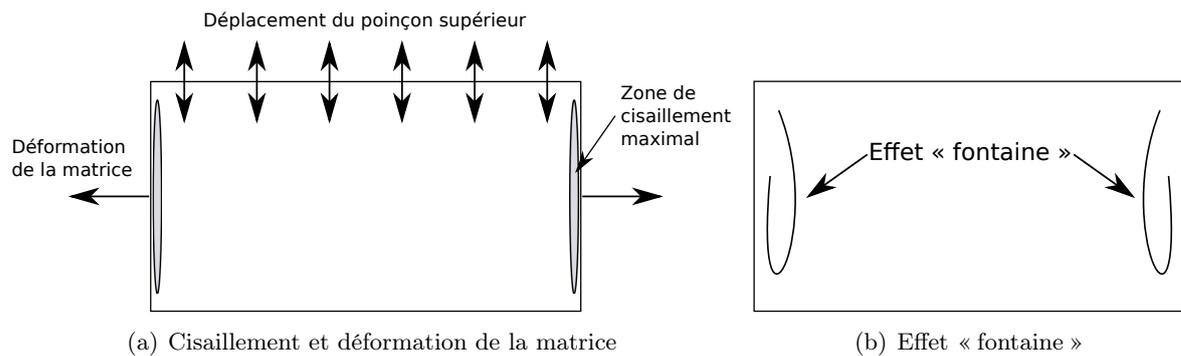


FIGURE 1.4.: Hétérogénéités de cisaillement dans le lopin

essentiellement du nombre d'impacts si les autres paramètres du procédé sont identiques. Pour l'essai à 34 coups, le taux de phase recristallisée passe de 33 % à 56 % entre le haut et le bas de la pièce. Dans le cas de l'essai à 46 coups, ce taux passe de 66 % à 91 %. À 62 coups, il n'y a pas de gradient puisque la poudre a été entièrement fondue lors de la mise en œuvre.

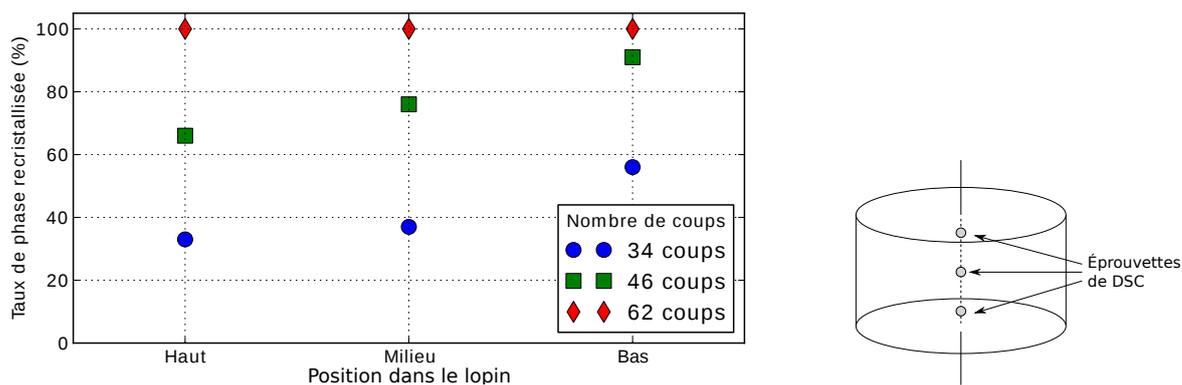


FIGURE 1.5.: Variation du taux de phase recristallisée en fonction de la position dans le lopin et du nombre de coups

Évidemment en augmentant le nombre d'impacts la proportion de matière refondue augmente, arrive progressivement à 100% et le gradient tend alors à s'estomper. Ceci met en évidence qu'il est difficile, à l'heure actuelle, d'envisager de produire des pièces avec un taux de phase recristallisée réduit car il risque de coexister dans la pièce des zones fragile voire ayant un manque de cohésion et des zones ayant un ductile. Nous reviendrons sur cet aspect lorsque nous étudierons les propriétés mécaniques en liaison avec ces taux de refondu.

Cette variation du taux de phase cristallisée en fonction de la position est difficilement explicable par un gradient de la déformation de la poudre lors des impacts qui suivrait la même tendance car cela signifierait que le bas de la pièce se déformerait plus que le haut. Au niveau de ces déformations, on peut penser que le plan médian perpendiculaire à l'axe de symétrie du

lopin est un plan de symétrie. Il apparaît plus logique de penser que l'origine de cette évolution du taux de phase recristallisée provient d'un gradient de température. En effet, la partie basse du poinçon supérieur, qui est en contact avec la rondelle lors des impacts, est partiellement dans l'air avant les frappes, elle peut donc avoir une température inférieure à la température de consigne et conduire à la formation d'un gradient dans la poudre pendant la précompaction. Ce gradient n'a pas été mesuré à cause des difficultés expérimentales (déplacement des thermocouples durant la compaction), mais il doit néanmoins exister. Ce problème pourrait être réglé par un meilleur ajustement des températures des poinçons inférieur et supérieur et par un temps de pré-compaction plus long. Cependant, ces résultats montrent la grande sensibilité du procédé à tout gradient, même assez faible, avant la séquence de frappes. Ce n'est pas rédhibitoire pour la CGV, mais cela indique que les procédures pour arriver à des résultats fiables et reproductibles seront sans doute délicates à mettre au point.

Cette sensibilité du résultat des frappes aux conditions initiales, donc au gradient de température présent dans l'échantillon avant les frappes, est un peu surprenante. En effet, la capacité calorifique du polyéthylène sur la plage de température du procédé (entre 120 et 145 °C) est de l'ordre de 2 J/K/g, ce qui suppose d'apporter environ 50 joules par gramme de poudre pour atteindre la température de fusion (passage de 120°C à 145°C). Or l'enthalpie de fusion d'un cristal de polyéthylène est de 290 J/g, donc avec un taux de cristallinité de 70 % (cas de la poudre native) cela représente une énergie de 200 J/g environ pour fondre complètement la poudre. La fusion de la partie cristalline du matériau demande une énergie 4 fois supérieure à celle pour élever la poudre de la température de départ à celle de fusion. Un gradient de 5°C (gradient envisageable sur les échantillons avant les frappes à la vue des mesures effectuées) correspond, en énergie, à faire fondre 5 % de cristal. Or les taux de refondu varient dans des proportions bien plus grandes. Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre 1 page 109 sur ce résultat qui semble paradoxal.

## 2. Défauts macroscopiques et microscopiques dans les lopins

Ces défauts sont en fait des porosités qui se présentent sous deux formes différentes sur les micrographies des lopins. Elles apparaissent sous forme de trous dans les cas les plus extrêmes ou sous forme de taches blanches qui donnent un effet de mouchetage plus ou moins étendu. Les images de la figure 1.3 mettent également en évidence quelques cas d'hétérogénéités que nous avons rencontrés. Pour l'essai à 30 coups, le haut de la tranche est très mouchetée, dans cette zone le taux de poudre native est important (de l'ordre de 70 %). L'origine de ce mouchetage serait due à la présence de porosités et d'une grande quantité de poudre native. Ce mouchetage n'apparaît pas sur l'essai à 50 coups qui présente d'un taux de poudre native plus faible et surtout pour lequel une post-compaction a été effectuée avant l'éjection. Finalement, l'essai à 62 coups donne un échantillon entièrement refondu présentant des porosités préférentiellement situées sur le haut de la pièce.

La différence d'apparence de ces défauts réside dans leur taille qui diffuse plus ou moins la lumière. La forme sous laquelle on observe ces défauts dépend du taux de phase recristallisée. Plus ce taux augmente moins le mouchetage est important mais les porosités deviennent plus grosses. Comme le montre la figure 2.1, les porosités peuvent atteindre un diamètre de plusieurs millimètres dans le cas du GHR 8110 qui est le grade de plus faible masse molaire que nous avons utilisé (les rayures correspondent aux traces d'usinage). Il est à noter que ces défauts ne sont concentrés que sur la partie haute de la pièce et ne sont pas présents sur les bords.

L'origine de ces défauts peut provenir de deux phénomènes. Tout d'abord, lors du remplissage de la matrice, la poudre présente une densité apparente d'environ 0,5 alors que la densité du polyéthylène est proche de 1. Le volume de la poudre est donc composé pour moitié d'air. Lorsque la poudre est comprimée lors de la phase de pré-compaction, l'air ne peut s'échapper que par l'espace laissé par le jeu entre le poinçon et la matrice. Une partie de l'air peut rester emprisonnée

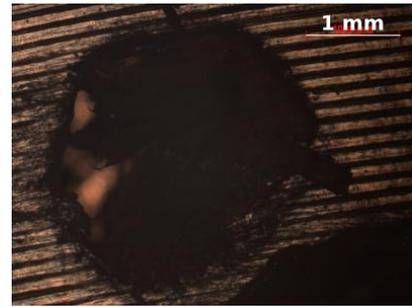


FIGURE 2.1.: Porosités macroscopiques sur un lopin en GHR 8110 déformé par l'éjection

localement du fait de la création de voûtes plus ou moins étanches et de la disparition d'un chemin vers l'extérieur. Après la précompaction, ce volume d'air occupe un volume très faible car si tout le volume d'air initial était conservé, la compression à 60 MPa le réduirait d'un facteur proche de 600. Celui-ci serait quasiment indétectable par nos mesures de compacité. Après les frappes, lors de l'éjection, les contraintes sont en partie relâchées et l'air comprimé peut se détendre. Ce phénomène conduit à l'observation de bulles sphériques dans les matériaux totalement refondus et bien frittés, cependant la répartition de ces défauts devrait être assez homogène ce qui n'est pas le cas. En conclusion la présence de défauts dus à de l'air comprimé lors de la phase de précompaction n'est pas à exclure, mais ne représente sûrement pas la majorité des défauts visibles sur les micrographies.

De plus, le polyéthylène présente une assez forte différence de densité entre l'amorphe et le cristal (environ 10%). Après éjection du lopin, les calories sont évacuées par sa surface (fig. 2.2). Comme la forme de la pièce est maintenant définitive, lors de la recristallisation de la partie fondue des vides vont se créer car le cristal est plus dense que l'amorphe. Ce phénomène, bien connu sous le nom de retassure, apparaît obligatoirement pour des pièces relativement massives avec des refroidissements du type de celui décrit précédemment. La forme de ces porosités est plus complexe que dans le cas des défauts provoqués par la présence d'air comprimé, car elle est liée à la croissance cristalline.

Il est à remarquer qu'il est possible d'éliminer ces défauts par une post-compaction. En effet si la recristallisation, après les frappes, est effectuée sous une pression suffisante, aucun des deux phénomènes (mouchetage et retassures) précédemment décrits ne pourra se produire.

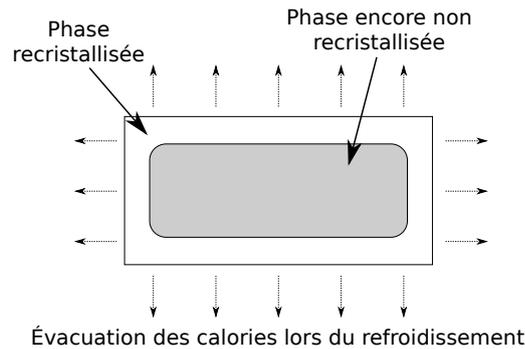


FIGURE 2.2.: Refroidissement d'un lopin

## 2.1. Défauts nanoscopiques dans les échantillons

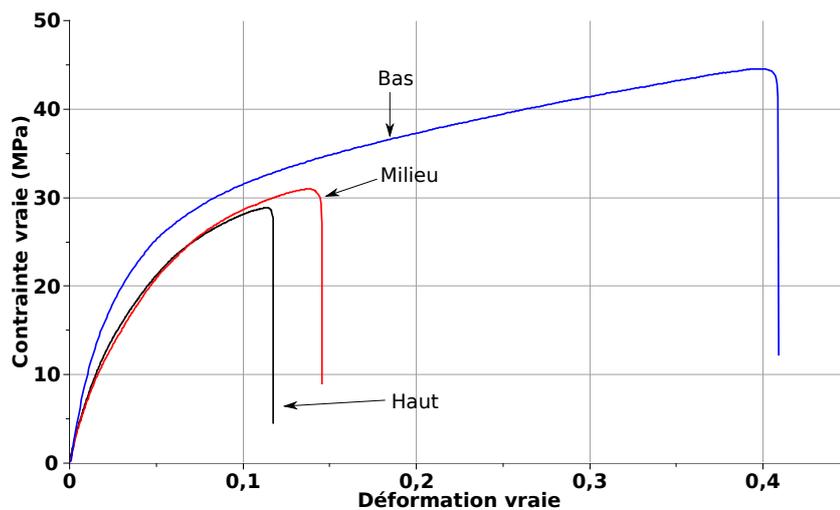
Il peut exister des défauts dans les échantillons CGV à des échelles beaucoup plus petites donc indécélabes directement. Ces défauts proviennent de la subsistance des interfaces des grains de poudre primitifs. Celles-ci sont plus ou moins effacées (en fonction des paramètres « procédé ») par la diffusion des macromolécules ou la formation de cristallites communes à deux anciens grains (co-cristallisation). Nous n'étudierons pas dans ce chapitre ces défauts, qui par leur importance feront l'objet d'un chapitre spécifique.

## 2.2. Conséquences de la non-homogénéité du taux de refondu et de la présence de défauts sur le comportement mécanique

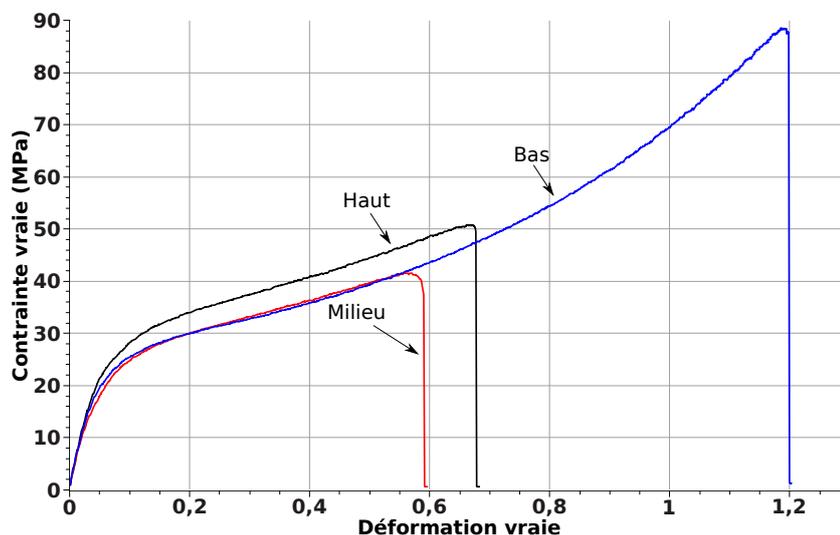
Dans ce paragraphe, il ne s'agit pas d'étudier le comportement mécanique en fonction du taux de refondu mais d'examiner les conséquences de la non-homogénéité du taux de refondu et de la présence de défauts dans un lopin afin de voir si cela peut être acceptable d'un point de vue pratique. Pour ce faire, nous avons effectué des essais de traction sur des éprouvettes découpées dans le sens horizontal (voir figure 2.5 page 57).

Nous avons tout d'abord testé un échantillon présentant à la fois un fort gradient de refondu (33 % de refondu en haut de l'échantillon et 56 % en bas) et un taux de refondu moyen assez faible (environ 40 %).

La figure 2.3 montre les résultats obtenus sur trois échantillons prélevés en haut, au centre et en bas du lopin. Seule l'éprouvette présentant un taux de refondu supérieur à 50% (éprouvette du bas) possède des propriétés mécaniques acceptables : le module élastique est de l'ordre de 1,2 GPa, donc bien supérieur à celui du Tivar (0,7 GPa), la déformation vraie à la rupture est de 0,4. Celle-ci est bien inférieure à celle du Tivar (produit industriel obtenu par compression



(a) Lopin de 34 coups



(b) Lopin de 46 coups

FIGURE 2.3.: Essais de traction dans le sens horizontal

à chaud qui nous sert de référence), mais le matériau n'est pas fragile. Par contre, pour les échantillons prélevés au centre et en haut du lopin le module élastique (0,6 GPa) est inférieur à celui du Tivar et les déformations sont elles aussi très réduites (inférieures à 15 %). On retrouve les résultats obtenus dans la thèse de D. JAUFFRÈS : lorsque le taux de refondu est trop faible, il n'y a pas percolation des zones fondues et le comportement mécanique devient très mauvais aussi bien en termes de propriétés élastiques qu'en termes de comportement à faibles et fortes déformations.

On constate donc qu'il est dangereux de viser un taux de refondu proche de 50 % afin de favoriser l'obtention d'une pièce avec de hautes propriétés élastiques, le risque est grand d'obtenir

dans le lopin des taux de phase recristallisée trop faibles pour le rendre utilisable.

Nous avons testé un lopin (46 coups) avec un gradient toujours conséquent mais avec un taux de refondu nettement plus élevé (figure 2.3b).

L'échantillon prélevé en bas du lopin (taux de refondu de 90 % environ) présente un module de 0,8 GPa, un peu supérieur à celui du Tivar mais avec une déformation à la rupture qui devient importante (1,2). L'échantillon prélevé en haut possède un comportement élastique, et à faibles déformations, nettement supérieur à l'échantillon prélevé en bas mais avec une déformation à la rupture nettement plus faible (0,7). Les résultats sont cohérents avec ceux de D. JAUFFRÈS, qui montre que lorsque le taux de refondu diminue, tout en restant au-dessus du seuil de percolation évoqué précédemment, les propriétés élastiques augmentent. Le même constat est fait pour la limite élastique et la contrainte pour une déformation donnée par contre la déformation à la rupture diminue.

En revanche, l'éprouvette prélevée au centre a un comportement singulier : elle devrait avoir des propriétés mécaniques intermédiaires entre les deux éprouvettes précédentes. Pourtant sa limite à la rupture est beaucoup plus faible qu'attendu. L'explication d'un tel comportement semble résider dans la présence de défauts contenus prioritairement dans le centre du lopin (retassures), lesquels défauts affectent fortement le comportement mécanique et ne sont donc pas acceptables. La même constatation peut être faite sur un échantillon ne présentant plus de gradient car tout le lopin a été refondu et a entièrement recristallisé (figure 2.4).

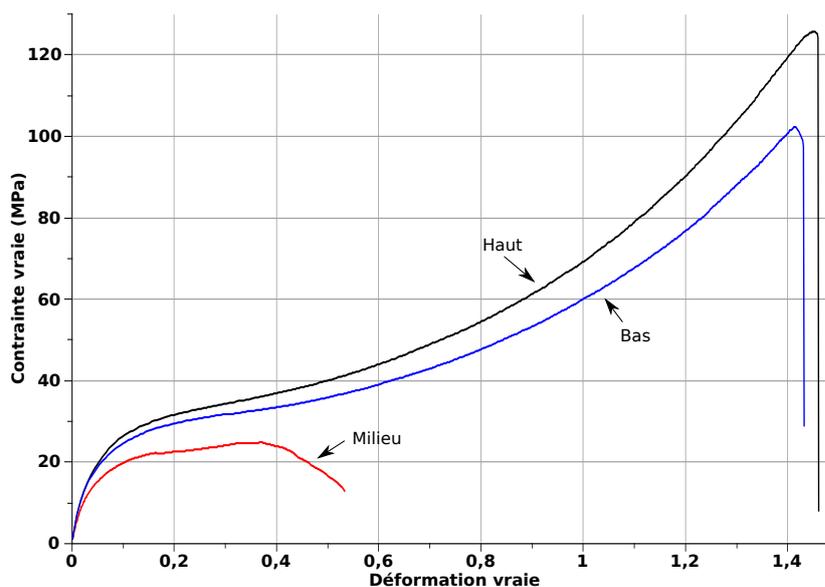


FIGURE 2.4.: Essais de traction sur le lopin de 62 coups

Les éprouvettes découpées en bas et en haut de ce lopin présentent les propriétés mécaniques attendues (proches de celles du Tivar) bien que l'éprouvette du haut ait un durcissement plus important que celle du bas, par contre l'éprouvette prélevée au centre présente des propriétés catastrophiques. La présence de retassures de taille millimétrique (sachant que l'épaisseur de l'éprouvette est de 1,5 mm) est probablement à incriminer.

En conclusion on constate donc, que dans la configuration actuelle du procédé, qu'il faut un taux de refondu moyen assez élevé (au moins supérieur à 70 %) pour ne pas subir une influence trop néfaste du gradient de refondu à l'intérieur de l'échantillon obtenu par CGV. Une voie d'amélioration est l'optimisation du contrôle des températures de la matrice et des poinçons et du temps de chauffage de la poudre. De plus, dès l'instant où le lopin possède des dimensions importantes l'apparition de retassures est inévitable rendant inutilisable le matériau obtenu. Il devient donc indispensable d'opérer une post-compaction avant l'éjection afin de réaliser une cristallisation sous pression et éliminer ces retassures.

### 3. Anisotropie des propriétés

Une anisotropie des propriétés mécaniques peut exister dans les lopins élaborés par CGV. En effet, lors du refroidissement, la cristallisation s'opère de la périphérie de l'éprouvette vers son centre et ceci peut conduire à l'existence de textures cristallines et de contraintes résiduelles. La figure 3.1 permet de comprendre l'origine de ces textures et de ces contraintes résiduelles.

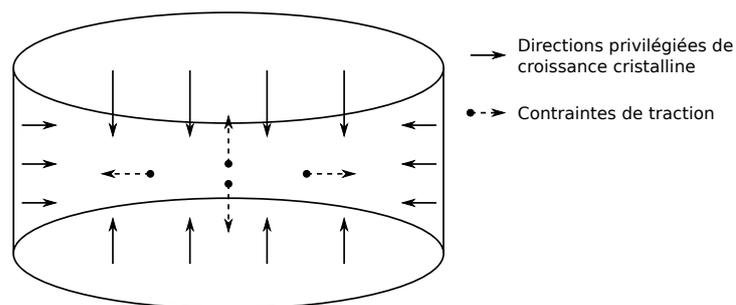
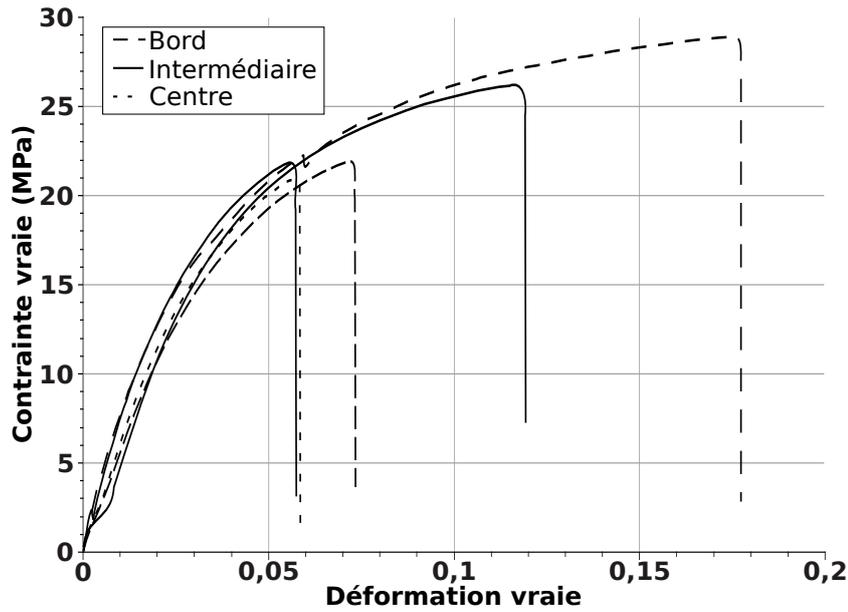
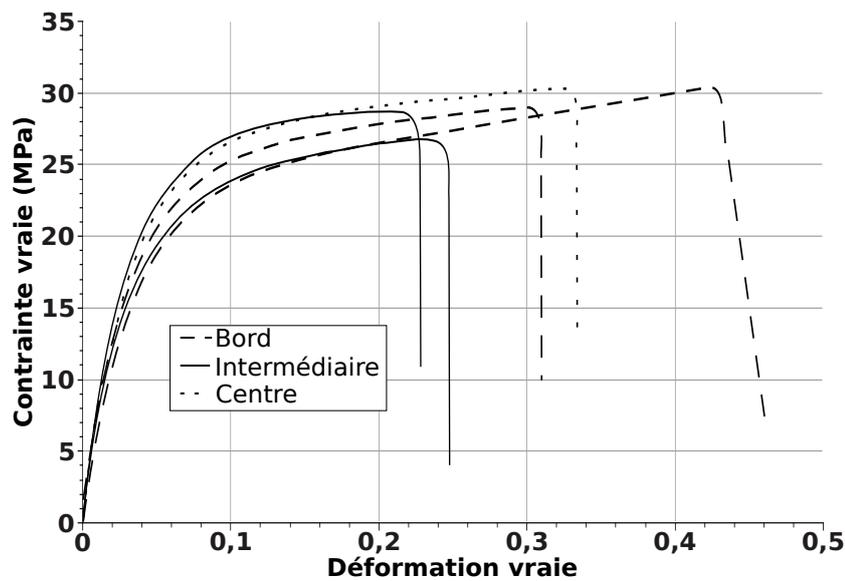


FIGURE 3.1.: Croissance cristalline et contraintes résiduelles dans un lopin

Les figures 3.2 et 3.3 montrent les courbes de traction obtenues dans des éprouvettes taillées dans le sens vertical (voir figure 2.5 page 57). Deux éprouvettes sont extraites à proximité du bord d'une tranche, deux à une position intermédiaire et une au centre.



(a) Lopin de 34 coups



(b) Lopin de 46 coups

FIGURE 3.2.: Essais de traction dans le sens vertical

Pour les essais à 34 et 46 coups, le gradient de taux de phase recristallisée est d'environ 25 %. Dans les deux cas, les propriétés mécaniques dans le sens horizontal sont meilleures. Pour l'essai à 34 coups, la sollicitation dans le sens vertical conduit à des propriétés mécaniques assez catastrophiques. La rupture intervient très tôt et la contrainte pour un allongement donné est le plus souvent inférieure à celle mesurée dans le sens horizontal. Dans le sens vertical, une bonne partie de l'éprouvette contient une forte proportion de poudre native qui nuit à la cohésion. C'est également le cas pour l'essai à 46 coups mais dans des proportions moins importantes. Entre 34

et 46 coups, on voit une amélioration des propriétés mécaniques en faveur du nombre de coups le plus élevé.

On met en évidence, par une faible ductilité, les conséquences d'un taux de phase recristallisée trop faible et de la présence de défauts dans la partie haute de la pièce. Ceci renforce l'idée cependant qu'il faut maîtriser parfaitement la thermique du procédé si l'on veut profiter de l'effet auto-composite en ne fondant que partiellement le matériau mais de façon homogène.

Dans le cas du lopin à 62 coups qui a totalement fondu pendant la mise en œuvre, les propriétés mécaniques sont au contraire excellentes dans le sens vertical. Si l'on met à part les échantillons prélevés au centre du lopin où existent des défauts de retassures, les propriétés mécaniques sont supérieures à celles des éprouvettes découpées horizontalement. Les allongements à la rupture atteignent 1,6 (déformation vraie), la limite élastique est de l'ordre de 35 MPa et les contraintes ont des valeurs assez remarquables (par exemple à 10 % de déformation les contraintes ont des valeurs 20 % plus fortes).

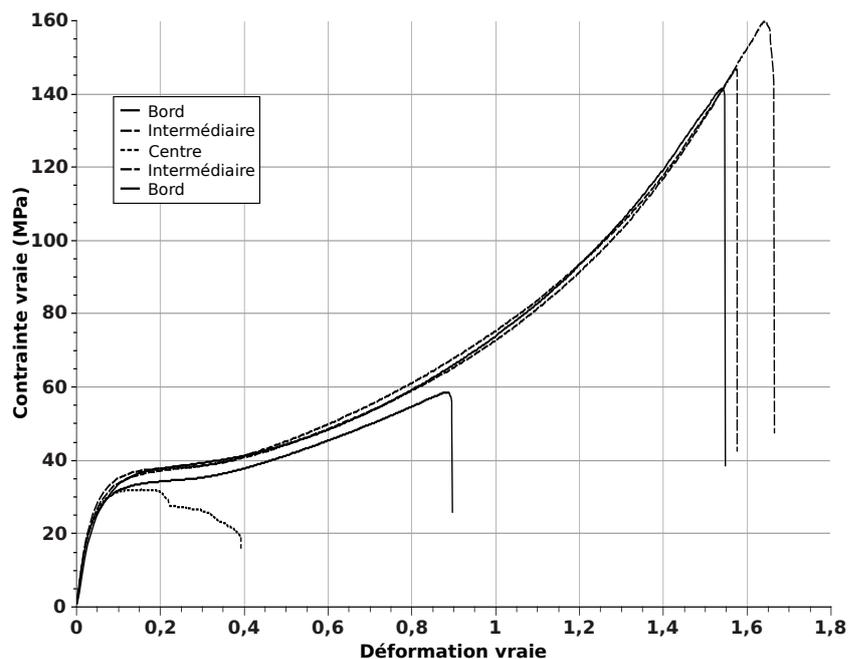


FIGURE 3.3.: Essais de traction dans le sens vertical pour le lopin de 62 coups

Pour expliquer de tels résultats, nous avons fait des expériences de diffusion des RX aux petits angles. Une tranche d'un lopin de 62 coups a été placée avec l'axe du lopin orienté à l'horizontale. Sur la figure 3.4, nous obtenons classiquement un maximum de diffusion sur les courbes  $Iq^2 = f(q)$ ; quel que soit l'angle azimutal, ce maximum est fixe et indique une longue période de l'ordre de 40 nm.

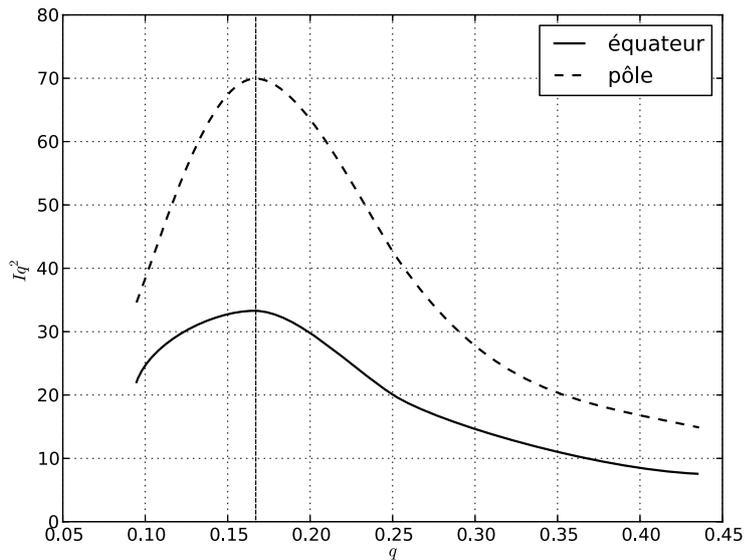


FIGURE 3.4.: Intégration au pôle et à l'équateur du spectre de diffusion de la figure 3.5

Cependant l'intensité est beaucoup plus forte au pôle qu'à l'équateur. Ceci peut être vu sur la figure 3.5 qui montre l'intensité  $i(q)$  obtenue sur le détecteur bi-dimensionnel.

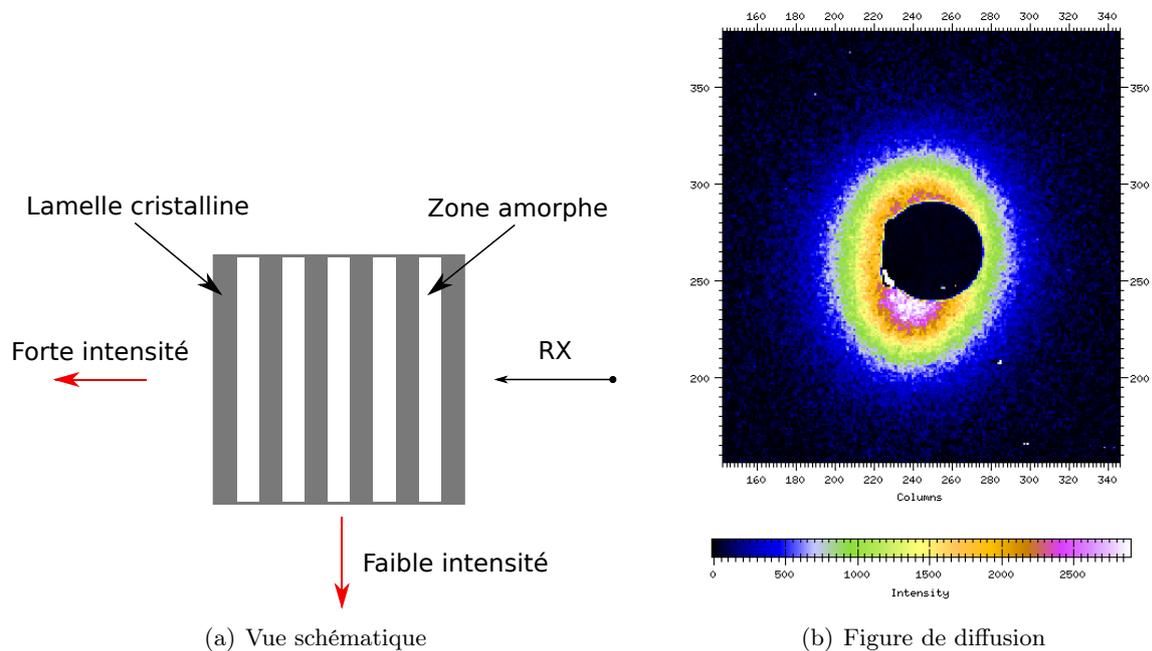


FIGURE 3.5.: Diffusion des RX dans le cas de lamelles alignées

Les lamelles ont donc une orientation préférentielle et sont plutôt alignées suivant l'axe de rotation du lopin. On comprend mieux ainsi les propriétés mécaniques dans le sens vertical. La texture cristalline conduit, pour de telles éprouvettes, à un couplage mécanique plutôt de

type parallèle et comme les lamelles cristallines ont des propriétés très largement supérieures aux parties amorphes, ces lamelles cristallines renforcent beaucoup plus le matériau dans cette configuration.

Nous voyons donc que les conditions de refroidissement du lopin peuvent conduire à l'obtention de textures cristallines qui ne sont pas neutres sur le plan des propriétés mécaniques. Ceci peut être profitable ou au contraire dommageable suivant la manière de découper la pièce dans le lopin.

## 4. Conclusion

Le comportement mécanique des pièces obtenues par CGV dépend essentiellement du taux de phase recristallisée, cette relation est bien établie [16]. Dès lors que la pièce est massive, deux phénomènes gênants apparaissent : l'homogénéité du taux de phase recristallisée n'est pas satisfaisante et des défauts liés aux retassures sont formés. Les retassures peuvent être évitées en procédant à une post-compaction avant l'éjection. La variation du taux de phase recristallisée semble plus difficilement évitable puisqu'il requiert une très bonne maîtrise de la thermique du procédé aussi bien lors de la mise en œuvre que lors du refroidissement.

Au sein de la pièce, la variation du taux de phase recristallisée conduit à des comportements mécaniques qui diffèrent selon la zone de la pièce. Les paramètres du procédé influent sur les bornes du gradient du taux de phase recristallisée. Dans les cas qui ont été présentés, on peut distinguer deux groupes de pièces : d'un côté, des échantillons relativement fragiles quand le taux de phase recristallisée est compris entre 30 et 50 % ; d'un autre côté, des échantillons ductiles à partir du moment où plus de 60 % de la poudre sont fondus lors de la mise en œuvre. La limite pour passer d'un matériau relativement fragile à un matériau suffisamment ductile pour observer un durcissement n'est pas clairement définie mais se situe autour de 50 %.

L'anisotropie des propriétés mécaniques que l'on peut observer sur une tranche du matériau dépend également du taux de phase recristallisée. Elle est marquée lorsque le matériau est totalement fondu. Cette anisotropie dépend des conditions de refroidissement qui vont jouer sur l'orientation des lamelles cristallines.

Cinquième partie .

Étude paramétrique

# 1. Nombre de coups

## 1.1. Cas de la mise en œuvre du PE

Le nombre de coups est, avec l'énergie par coup, l'un des deux paramètres essentiels de la CGV, il va conditionner la quantité d'énergie que le procédé apportera à la poudre. Pour une énergie par coup donnée, il permettra de fixer le taux de phase recristallisée du matériau en jouant sur l'avancement de la fusion de la surface du grain de poudre vers son centre.

Le comportement mécanique évolue en fonction de l'avancée du frittage et donc du nombre de coups comme il est observable sur la figure 1.1. Sur cette figure sont tracées les courbes de traction (contrainte vraie en fonction de la déformation vraie) en faisant seulement varier le nombre de coups, les autres paramètres restant fixes (grade : GUR 4113, température de départ : 115 °C, énergie par impact : 2 144 J/coup, fréquence des coups : 3 Hz). Pour chaque courbe nous avons indiqué le taux de phase recristallisée ( $F_r$ ) et la cristallinité ( $\chi_c$ ). Sur le graphe nous avons également reporté une courbe de traction du Tivar 1000 qui est notre matériau de référence.

On peut voir que la déformation à la rupture augmente progressivement avec le nombre de coups. Elle passe de 0,2 pour 30 coups à légèrement plus de 1,4 pour 62 coups. Sans surprise, la ductilité augmente au détriment des propriétés élastiques. Néanmoins, elle n'atteint pas la déformation à la rupture du Tivar 1000.

En augmentant le nombre de coups, le taux de phase recristallisée augmente et dans le même temps la cristallinité globale du matériau diminue. À partir de 54 coups, le matériau est totalement fondu ( $F_r = 100$ ) et l'allongement à la rupture continue d'augmenter. On considère l'allongement à la rupture comme un indicateur de la qualité de l'interface. Cette qualité va dépendre de la présence de défauts et de la création de liens physiques entre les particules de la poudre.

En comparant les courbes pour 30 et 34 coups, on voit qu'à 30 coups la rigidité et l'allongement à la rupture sont inférieurs à ceux obtenus pour 34 coups. Entre ces deux essais, nous sommes

passés par un seuil de matériau recristallisé qu'il faut atteindre pour avoir une bonne cohésion interparticulaire. On peut estimer que ce seuil se situe autour de 50 % de phase recristallisée pour le GUR 4113. Le seuil peut varier selon le grade, par exemple pour le GUR 1050 il semble plus bas.

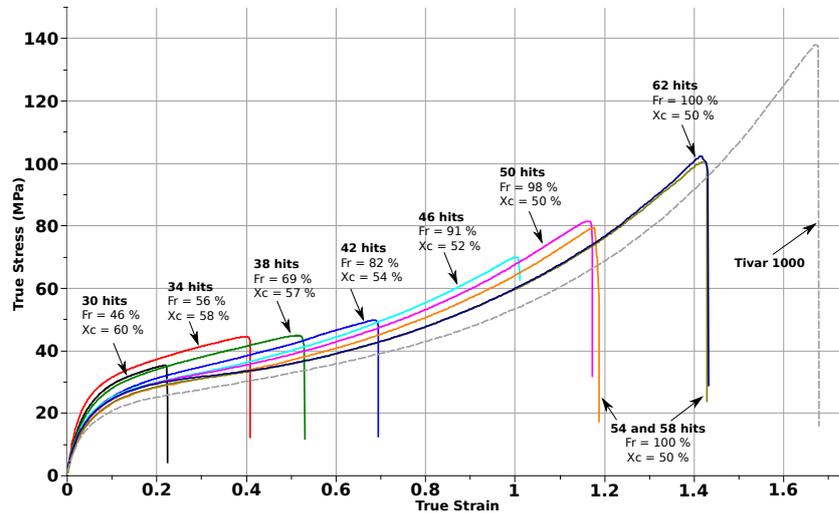


FIGURE 1.1.: Évolution du comportement mécanique en traction en fonction du nombre de coups.  $F_r$  indique le taux de phase recristallisée et  $\chi_c$  la cristallinité du matériau.

Des courbes précédentes, nous avons extrait le module, la limite élastique et l'allongement à la rupture ce qui apporte une meilleure lecture de leur évolution. Les différentes valeurs ont été représentées en fonction du nombre de coups sur la figure 1.2. On voit que la déformation vraie à la rupture augmente progressivement de 0,2 à 1,4 en fonction du nombre de coups. L'allongement à la rupture continue à augmenter une fois que le polymère est totalement fondu. On peut penser qu'en faisant des essais avec plus de 62 coups nous aurions un allongement à la rupture plus élevé qui pourrait égaler ou dépasser l'allongement à la rupture du Tivar 1000.

L'évolution des propriétés élastiques, aussi bien le module d'YOUNG que la limite élastique, est plus complexe. Il y a tout d'abord un accroissement, puis une baisse et enfin un plateau. On peut expliquer la faible ductilité de l'échantillon à 30 coups par un manque de cohésion au sein du matériau. La quantité de poudre qui a fondu est trop faible pour assurer une bonne transmission des efforts. À 34 coups, le taux de phase recristallisée est de 56 % et le niveau de cohésion interparticulaire est suffisant pour profiter pleinement de la grande quantité de poudre native. On relève alors un module d'Young supérieur à 1,2 GPa et une limite élastique frôlant les 30 MPa. Cette rigidité est à mettre en comparaison avec celle du Tivar 1000 qui est de l'ordre de 700 MPa.

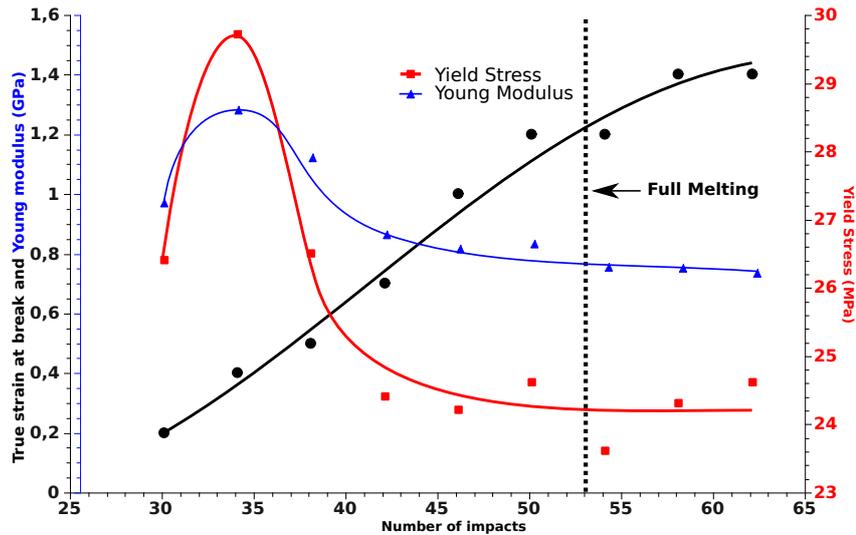


FIGURE 1.2.: Évolution des propriétés élastiques et de l’allongement à la rupture en fonction du nombre de coups. Le trait discontinu indique que le polymère est totalement fondu à partir de ce nombre de coups.

De 34 à 46 coups, la limite élastique décroît de 30 à 25 MPa, la rupture est repoussée à une déformation vraie de 0,4 à 0,7. Pour ces trois échantillons, l’allongement n’est pas suffisant pour commencer la phase de durcissement, il y a seulement de la déformation plastique qui ne permet pas de compenser la diminution de la contrainte à la rupture. La diminution du module illustre parfaitement l’effet renforçant de la poudre native lors de la mise en œuvre par CGV. En augmentant le nombre de coups, la quantité de poudre native passe de 44 % à 9 %. Dans le même temps la cristallinité diminue, logiquement, en passant de 58 % à 52 %.

De 46 à 62 coups, la rigidité et la limite élastique n’évoluent presque plus pour atteindre respectivement 800 MPa et 25 MPa. Par contre, la déformation vraie à la rupture bondit de 0,7 à plus de 1,4. Le durcissement du matériau pour ces grandes déformations permet d’atteindre des contraintes à la rupture élevées.

Des mesures en micro-indentation ont également été effectuées pour évaluer les propriétés mécaniques des matériaux élaborés par CGV. La figure 1.3 montre les courbes de force en fonction de l’enfoncement. Le matériau utilisé est le GUR 4113 et seul le nombre de coups varie. La même mesure a également été faite sur notre matériau de référence qui est le Tivar 1000. On peut voir la variation des propriétés mécaniques en fonction du nombre de coups.

Pour les matériaux CGV, l’enfoncement est moins important que pour le Tivar. L’enfoncement à 34 coups est plus faible qu’à 50 et 62 coups qui pour ces derniers est proche. Cette différence suit l’évolution du module en fonction du nombre de coups. Ce qui est plus étonnant, c’est que

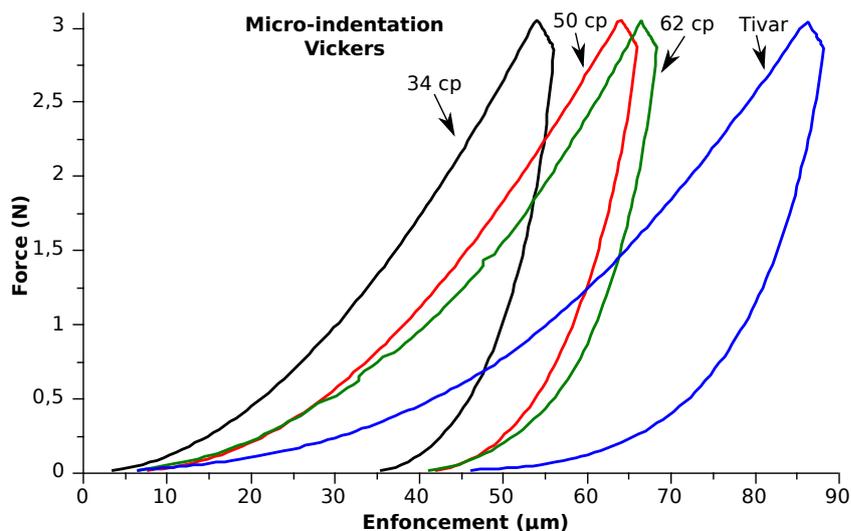


FIGURE 1.3.: Micro-indentation Vickers pour différents nombre de coups et le Tivar

la dureté du Tivar est bien plus faible que celle de l'échantillon à 62 coups. Étant donné qu'à 62 coups le matériau est totalement fondu, on pourrait s'attendre à ce que sa dureté soit proche de celle du Tivar.

On peut expliquer la dureté plus importante à 34 coups par une cristallinité plus élevée. Pour les essais à 50 et 62 coups, cette cristallinité est de 50 %, tout comme le Tivar. On ne peut plus expliquer la plus grande dureté par la différence de cristallinité. Une épaisseur des lamelles cristallines dans les matériaux CGV plus importante que dans le Tivar pourrait expliquer cette plus grande dureté [45].

## 1.2. Cas de la mise en œuvre du POM

Compte tenu des propriétés thermiques et mécaniques du POM, nous savons que le frittage présenterait plus de difficultés que celui du PE d'autant plus qu'il est moins ductile que le PE et donc qu'il nécessite un taux de poudre fondue plus élevé. Pour faciliter le frittage de la poudre, nous nous sommes placés à une température proche de la température de fusion du polymère mais en faisant en sorte que la durée n'excède pas 15 minutes afin d'éviter la dégradation. L'énergie des frappes choisie correspond à la plus forte que nous employons pour le PE (35 J/g/cp) mais également un niveau plus élevé (40 J/g/cp). La fréquence des frappes était d'un coup par seconde afin d'arrêter la presse en cas d'incident. La différence avec le PE, c'est que le POM est plus dense et que nous travaillons avec des volumes de poudre plus faibles ce qui accroît le risque

d'endommagement de l'outillage.

Sur l'ensemble des essais, aucun ne nous a permis de trouver les bons paramètres du procédé pour fritter la poudre jusqu'à obtenir une pièce présentant une ductilité suffisante. La table 1.1 reprend les taux de poudre fondue pour les essais avec les conditions les plus dures, l'essai à 250 coups a été fait à une fréquence de 3 Hz alors que pour les autres la fréquence de frappe est d'un hertz. En excluant les bords des essais à 150 et 250 coups, on voit que le taux de fondu n'évolue que très peu malgré la quantité d'énergie apportée au système. Cette similitude se retrouve dans le comportement mécanique. Lors d'essai de flexion trois points, les éprouvettes des trois essais se brisent à des déformations peu différentes au demeurant très faibles.

| Essai             | 50 coups | 100 coups | 150 coups |      | 250 coups |      |
|-------------------|----------|-----------|-----------|------|-----------|------|
|                   |          |           | centre    | bord | centre    | bord |
| Taux de fondu (%) | 19       | 23        | 25        | 90   | 32        | 100  |

TABLE 1.1.: Taux de fondu pour des essais à 40 J/g/coup en fonction du nombre de coups

Les modules d'YOUNG mesurés sont reportés dans la table 1.2. On retrouve en partie le comportement relevé avec le PE, c'est-à-dire que le manque de cohésion nuit aux propriétés mécaniques. Le module diminue en augmentant le nombre de coups ce qui concorde avec la légère diminution du taux de poudre native en augmentant le nombre de coups.

| Essai        | 50 coups |     | 100 coups |     | 150 coups |     | 250 coups |   |
|--------------|----------|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----------|---|
| Module (GPa) | 4,4      | 4,5 | 5,9       | 5,3 | 3,9       | 4,2 | 3,6       | 4 |

TABLE 1.2.: Module en flexion trois points des essais à 50, 100, 150 et 250 coups

Néanmoins en augmentant le nombre de coups un nouveau phénomène apparaît. Au bout de 150 coups, la périphérie de la pièce est quasiment fondue ( $F_r = 90\%$ ) et sur l'essai à 250 coups c'est encore plus caractéristique (Fig. 1.4). Cette zone s'étend en direction du centre de la pièce. Nous avons donc un front de matière fondue partant de la périphérie vers le centre de la pièce. À 50 coups, cette zone fondue est visible seulement dans les angles et sur les parties verticales. Sur l'image de la coupe de l'essai à 150 coups, la zone fondue est nettement visible, le fait que la tranche provienne du bord du lopin augmente l'épaisseur de la zone. Pour une tranche prise au milieu du lopin elle est bien plus fine que celle de l'essai à 250 coups. On peut supposer qu'en augmentant le nombre de coups l'intégralité du lopin serait fondue mais ce comportement ne correspond pas à nos attentes qui sont de conserver en partie la poudre native. Nous souhaitons que le frittage se fasse « en masse » afin de bénéficier des propriétés mécaniques de la poudre

native et que notre pièce soit homogène. Actuellement, nous avons affaire à un matériau bi-phasique avec au bord une partie légèrement ductile, comme nous indique les courbes de traction de la figure 1.5, et au centre une partie fragile.

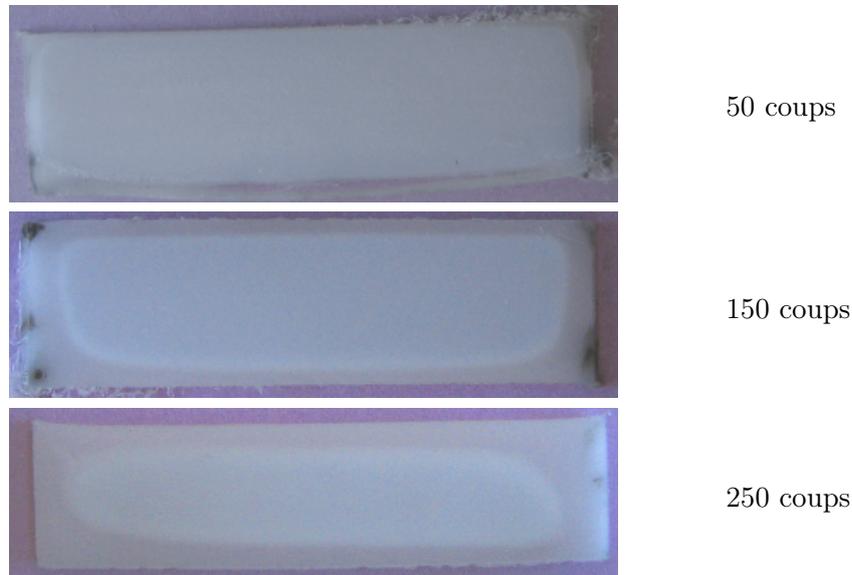


FIGURE 1.4.: Photos des coupes des essais à 50, 150 et 250 coups

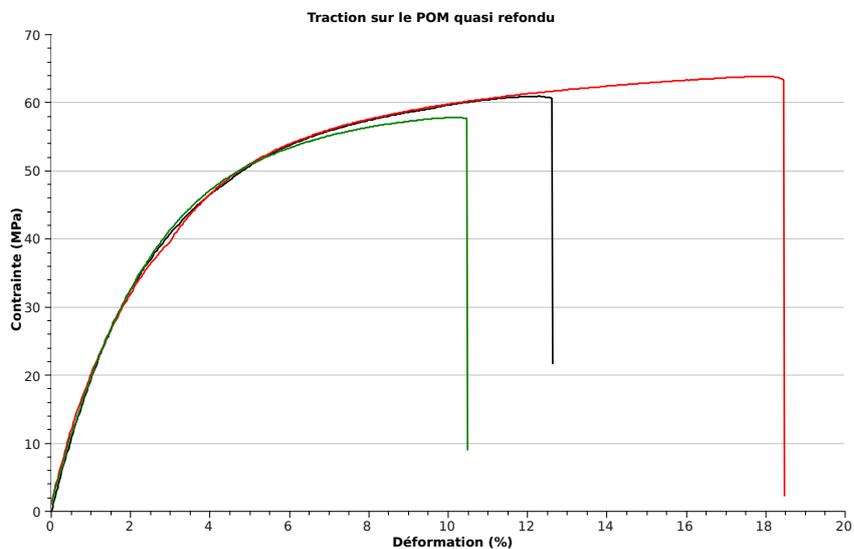


FIGURE 1.5.: Essais de traction sur la partie fondue de l'essai à 150 coups

Nous expliquons l'apparition de ce front par la très forte cristallinité du POM. Lors des premiers impacts, la quantité de phase amorphe est de l'ordre de quelques pourcents et elle a tendance à apparaître au contact de l'outillage car c'est la partie la plus chaude. Au fur et à mesure des impacts, nous avons affaire à deux matériaux : en périphérie avec un matériau en train de fondre dont le taux de phase amorphe augmente et le centre de la pièce avec un matériau très cristallin.

Le matériau périphérique aura tendance à dissiper l'énergie des frappes par échauffement et donc à fondre. A contrario la poudre au centre aurait plus tendance à dissiper de manière élastique l'énergie et à limiter son échauffement.

## 2. Fréquence de frappes, énergie par coup et autres paramètres

### 2.1. Fréquence

L'étude des effets de la fréquence est antérieure à celle sur l'hétérogénéité qui a été présentée dans la quatrième partie. Elle a été faite sur les pièces d'une épaisseur de 15 mm et pour une énergie d'impact de 1094 J/cp alors que l'étude de l'hétérogénéité portait sur des pièces de 30 mm d'épaisseur obtenues avec des impacts d'une énergie de 2144 J/cp. Il peut exister des différences entre ce qui est observé dans chacune des deux études.

#### 2.1.1. Influence sur l'homogénéité

Le but premier, quand nous avons décidé d'augmenter la fréquence des frappes, était de faire en sorte que l'adiabaticité de notre système soit améliorée. Des frappes moins espacées dans le temps limitent les échanges thermiques entre la poudre et l'outillage. Nous avons pu détecter un effet de la fréquence seulement avec l'utilisation de la rondelle d'un millimètre d'épaisseur.

Les mesures en DSC en fonction de la position dans (FIG. 2.1) montrent que le taux de phase fondue varie entre 35 et 100 % pour une fréquence de frappe de 1 Hz. Ce taux varie entre 45 et 90 % pour une fréquence de 3 Hz. Ces mesures concordent avec les observations qualitatives mais soulèvent un point étonnant : le taux de phase fondue est plus faible à 3 Hz qu'à 1 Hz.

D'un point de vue théorique nous devrions avoir le cas inverse car en accélérant la cadence des frappes nous limitons le temps laissé à la poudre pour échanger de la chaleur avec l'outillage. Nous allons proposer une explication à cette plus grande difficulté à fondre la poudre à la fréquence la plus élevée.

La température des poinçons est régulée à 110 °C ce qui fait qu'une partie de l'énergie dissipée dans la poudre par les frappes sert à les chauffer. Le haut et le bas de la pièce auront donc tendance à fournir de la chaleur aux poinçons et donc seront difficilement chauffés alors que le

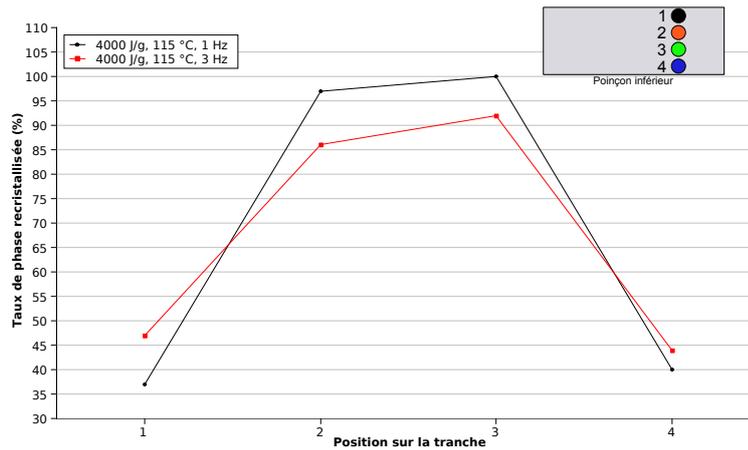


FIGURE 2.1.: Taux de phase recristallisée en fonction de la fréquence de frappe et de la position dans la pièce (GUR 4113). La position des prises d'échantillons est schématisée en haut à droite

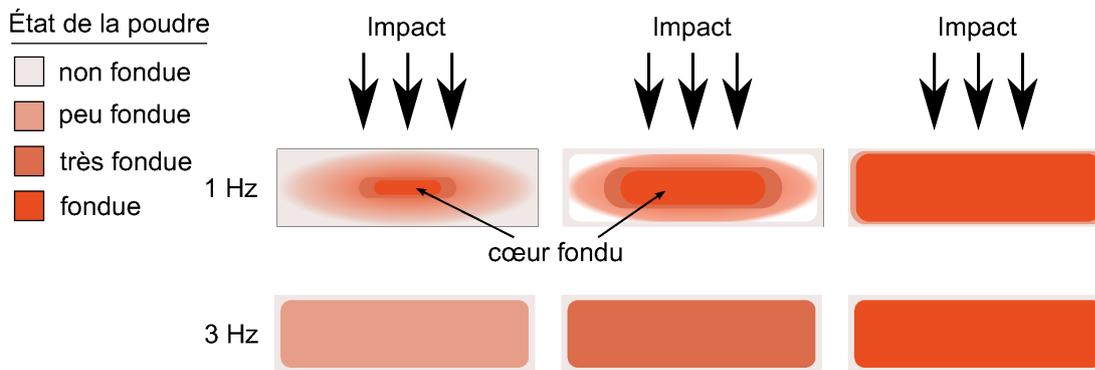


FIGURE 2.2.: Mécanisme supposé de fusion de la poudre en fonction de la fréquence de frappe.

cœur verra sa température continuer à augmenter au fur et à mesure des frappes. À partir d'un certain moment le cœur sera fondu et pourra à son tour fournir l'énergie nécessaire à la fusion de la poudre à proximité (FIG. 2.2). On peut donc voir ce mécanisme comme une croissance de la zone fondue depuis le centre jusqu'aux bords.

À trois hertz, le temps laissé à la chaleur pour diffuser de la poudre à la matrice est plus faible. L'épaisseur de la zone d'échange est donc plus faible qu'à un hertz. L'augmentation de température se fait sur une quantité plus importante de poudre et la fusion se fait donc de manière plus globale. Ceci va dans le sens de ce que montre la FIG. 2.1 car l'écart de taux de phase recristallisée entre le cœur et la périphérie est moins important à trois hertz qu'à un hertz. C'est à ce moment là que nous avons décidé de fixer la fréquence des frappes à 3 Hz pour la suite de l'étude dans le but d'avoir une pièce la plus homogène possible.

### 2.1.2. Influence sur les propriétés mécaniques

À plusieurs reprises nous avons fait varier la fréquence des frappes pour comprendre son effet sur l'homogénéité. Puisque la façon de fondre la poudre est différente, les propriétés mécaniques doivent être différentes comme on peut le voir sur la figure 2.3.

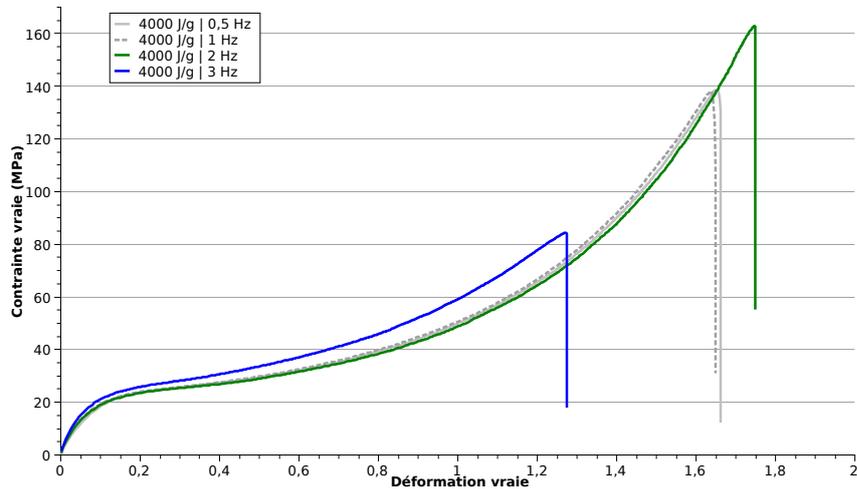


FIGURE 2.3.: Courbes de traction pour des fréquences allant de 0,5 Hz à 3 Hz pour une énergie totale de compaction de 4000 J/g

## 2.2. Énergie par coup

Au cours des travaux de thèse de David JAUFFRÈS mais également durant une partie de cette étude, nous avons défini l'énergie totale par gramme comme le principal paramètre du procédé. C'est pourquoi nous parlons de 3000 J/g ou 4000 J/g avec une énergie par coup de l'ordre de 1000 J. Cette quantification est utilisable tant que l'énergie par coup ne change pas. Mais dès que l'énergie par impact est modifiée ce paramètre n'est plus objectif. Par exemple pour un essai à 4000 J/g en passant d'une énergie par coup de 1000 à 1500 J, la quantité de phase recristallisée va augmenter. On comprend donc que la manière d'apporter l'énergie va avoir une influence notable dans l'avancement du frittage de la poudre. Il devient alors nécessaire de comprendre cette non-linéarité.

Cette influence est plus difficile à déterminer car nous connaissons mal la relation entre l'énergie d'un coup et la déformation de la poudre, d'autant plus qu'elle ne semble pas linéaire. À une quantité d'énergie totale par gramme équivalente, le taux de phase refondue augmente avec l'énergie par coup.

D'un point de vue théorique, la CGV correspond à une compression oedométrique avec un cyclage. Après une étude préliminaire nous arrivons à une relation pour déterminer l'énergie dissipée lors d'un coup :

$$e = \pi E''(\varepsilon_a^2 + 2\varepsilon_t^2) \quad (2.1)$$

avec  $E''$  le module visqueux,  $\varepsilon_a$  la déformation axiale et  $\varepsilon_t$  la déformation transversale. Pour une première approche, nous considérons également que la déformation transversale est nulle et donc l'équation devient :

$$e = \pi E'' \varepsilon_a^2 \quad (2.2)$$

On voit donc que cette quantité d'énergie va dépendre des propriétés viscoélastiques du polymère, l'aspect dissipatif intervient directement tandis que l'aspect élastique intervient via la déformation obtenue après l'impact. Pour un impact à plus haute énergie, la déformation sera donc plus importante et par conséquent une plus grande quantité d'énergie sera dissipée dans le matériau. Un nombre de coup moins important sera donc nécessaire pour arriver à un frittage total comparativement à une série d'impacts de plus faible énergie.

L'équation 2.2 nous permet de voir que la dissipation énergétique dans le matériau va dépendre de la température puisque les propriétés viscoélastiques en dépendent. Il reste toutefois difficile de prédire l'évolution de l'énergie dissipée en fonction de la température parce qu'il n'est pas possible de connaître l'évolution de la déformation car la sollicitation étant en compression, la déformation ne doit pas évoluer linéairement. Cette difficulté doit être surmontable dans le cadre d'une modélisation.

## 2.3. Autres paramètres

### 2.3.1. Température de départ

La température de départ va jouer sur la quantité d'énergie qu'il faut fournir pour atteindre la température de fusion. Pour une quantité d'énergie équivalente, l'augmentation de la température de départ va permettre de fondre une plus grande quantité de poudre. Par contre le refroidissement dans la matrice sera moins efficace.

### 2.3.2. Post-compaction

La post-compaction est une cristallisation sous pression. Elle n'apporte pas de gains notables au niveau des propriétés mécaniques intrinsèques. Mais elle diminue la quantité de défauts dans la pièce et les risques de rupture prématurée.

Cette étape est plus intéressante d'un point de vue du procédé. Elle permet d'améliorer la tenue des cotes de la pièce. Lors de la mise en œuvre du GHR 8110 elle a permis d'éviter les importantes déformations lors de l'éjection.

Sixième partie .

Discussion

# 1. Processabilité d'un polymère par CGV

## 1.1. Introduction

Jusqu'à présent les essais de CGV ont été menés sur le PE et sur le POM. De bons résultats ont été obtenus pour le PE avec la possibilité de modifier le comportement mécanique en jouant sur la quantité de poudre native conservée lors de la mise en œuvre. Pour le POM, les résultats ne sont pas très probants à cause de la difficulté de mise en œuvre car à aucun moment nous n'avons obtenu un matériau qui soit ductile. En effet, il a été nullement possible de fondre plus de 30 % de la poudre native [21]. Au cours de nos essais des lopins avec 60 g de UHMWPE ont été mis en œuvre jusqu'à la fusion complète de la poudre native, grossièrement cela correspond à l'apport de 10 000 J pour fondre la poudre. La fusion complète d'un lopin de 30 g de POM demanderait un peu moins de 7 000 J. Donc, d'un premier abord, il semble difficilement compréhensible que nous ne puissions pas mettre en œuvre correctement le POM et c'est pourquoi nous allons tenter d'en cerner les raisons.

Lors du précédent travail de thèse de David JAUFFRÈS, des mesures de position ainsi qu'un suivi de température in-situ ont été effectués lors des impacts. Le suivi de la température a montré que l'échauffement était plus important lorsque l'énergie d'une frappe augmentait tandis que les mesures de position font état d'oscillations du poinçon lors d'une frappe. La modélisation a été seulement introduite et un rapprochement entre la déformation et la dissipation énergétique  $e$  a été établi sous la forme suivante :

$$e = \pi E'' \varepsilon^2 \quad (1.1)$$

qui permet déjà de se faire quelques idées sur la manière dont peut évoluer l'énergie dissipée en fonction des propriétés du matériau et du procédé.

Bien qu'il s'agisse de résultats préliminaires, nous proposons dans cette partie un dépouillement qui doit permettre de comprendre pourquoi un polymère peut être mis en forme plus facilement

qu'un autre. Il s'agit également d'en déduire un ou des critères de processabilité.

Dans un premier temps nous allons voir comment l'énergie du bélier est transmise à la poudre, ensuite comment cette énergie est dissipée dans le matériau sous la forme de chaleur et enfin nous décrirons une modélisation numérique de ce processus.

## 1.2. Rapprochement entre les propriétés viscoélastiques et l'hétérogénéité

Les propriétés viscoélastiques d'un polymère évoluent avec la température et dans le cas de la CGV, l'énergie est fournie au matériau par dissipation après qu'il ait été déformé. Au regard de l'équation 1.1 il est facile de comprendre qu'un gradient de température dans la pièce au début de la mise en œuvre peut porter à conséquence puisque la dissipation énergétique va varier.

On peut imaginer deux répartitions de température et on se propose d'en regarder les conséquences en s'appuyant sur la formule suggérée par D. JAUFFRÈS : une répartition verticale ou horizontale des différentes températures (Fig. 1.1).

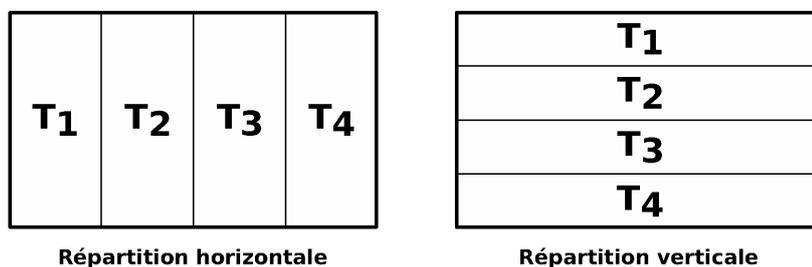


FIGURE 1.1.: Répartition de la température selon deux scénarios

Intéressons-nous d'abord à une répartition horizontale. Notre matériau peut-être décrit par un couple ressort et patin dont la raideur et la viscosité vont dépendre de la température. En appliquant une force verticale, la déformation va dépendre du module global du matériau et elle sera la même quelle que soit la zone de température. Le module visqueux n'évoluant que peu avec la température, la dissipation d'énergie doit être la même dans tout le lopin.

Le second scénario propose une répartition verticale des températures. En appliquant une force verticale, la déformation globale sera égale à la somme des déformations de chaque élément. Étant donné que la rigidité du polymère diminue avec la température, la déformation des parties les plus chaudes sera supérieure à celle des parties les plus froides. Certes le module de perte diminue avec la température mais la déformation intervient au carré dans le calcul de la dissipation d'énergie.

Les zones les plus déformées dissiperont plus d'énergie ce qui augmentera leur température. Il y a donc un effet d'entraînement qui fera que les parties les plus chaudes s'échaufferont le plus vite.

Cette modélisation « à la main » met en évidence que, dans la réalité, il va être plus complexe de savoir si une zone présentera une dissipation plus importante qu'une autre ainsi que de savoir comment évolue la dissipation en fonction de la température.

### **1.3. Quelle quantité d'énergie fournissons-nous à la poudre ?**

Cette question n'est pas anodine car la réponse doit prendre en compte de nombreux paramètres et surtout il y a une différence énorme entre la masse de poudre (entre 30 et 60 g) qui est mis en œuvre et la masse des différents éléments de l'outillage qui se comptent en dizaines ou centaines de kilogrammes.

Le fonctionnement de la presse est tel que le système hydraulique propulse le bélier en appliquant une force constante de 130 000 N. La quantité d'énergie fournie au bélier lors d'un impact est choisie en définissant la hauteur du bélier au-dessus de l'enclume. Cette distance sur laquelle le bélier pourra librement accélérer est de l'ordre du centimètre. Les automatismes de la presse font que le bélier est propulsé pendant 70 ms et qu'il faut entre 5 et 10 ms avant qu'il atteigne l'enclume. La partie accélération et choc ne seront pas prises en compte directement dans la modélisation, dans la mesure où la mesure in-situ de la déformation a été réalisée par une caméra rapide qui nous donne accès au mouvement du poinçon supérieur indépendamment de celui du bélier et de l'enclume. L'analyse de la cinétique du poinçon devrait nous permettre de déterminer le transfert d'énergie final de l'ensemble bélier/enclume/poinçon vers la poudre polymère.

#### **1.3.1. Suivi de la position du poinçon**

Le déplacement du poinçon a pu être suivi à l'aide d'une caméra rapide (2 000 images par seconde) au cours du travail de thèse précédent. La figure 1.2 représente la position du poinçon supérieur en fonction du temps lors de deux coups distincts et typiquement séparés d'une seconde. Le manque de contraste de l'image rend le pointage difficile ce qui explique les points anormaux. Ce qui à l'œil nu apparaît comme un simple aller-retour est en fait une succession d'oscillations d'amplitude décroissance. Dès lors, il est plus pertinent de parler d'une poussée ou d'une frappe pour décrire le mouvement du bélier en lieu et place d'impact.

Le point de départ est la hauteur du poinçon posé sur la poudre comprimée. Au moment du premier impact, l'ensemble enclume et poinçon est percuté par le bélier. Le poinçon descend alors de 3,2 mm dans la poudre puis remonte jusqu'à sa position d'origine ou légèrement plus haut. À ce moment là, il n'y a plus de contact entre l'enclume et le poinçon pendant environ 2 ms. Le bélier a donc rebondi après l'impact ce qui lui permet de retrouver une distance d'accélération sans entrave. Après le second impact, le poinçon s'enfonce moins profondément pour rebondir à une hauteur légèrement inférieure à sa position d'origine. Les images semblent indiquer une perte de contact entre le poinçon et l'enclume lors du rebond. Au niveau du déplacement on voit une rupture de pente qui confirme une accélération du bélier. À partir du quatrième contact on ne distingue plus de désolidarisation de l'enclume et du poinçon, le déplacement du poinçon ne semble pas indiquer que le bélier ait pu reprendre de la vitesse mais il y a tout de même une oscillation. La position du poinçon juste avant le cinquième impact (-1,3 mm) correspond à la déformation que l'on observe lorsque la presse applique une pression de 60 MPa.

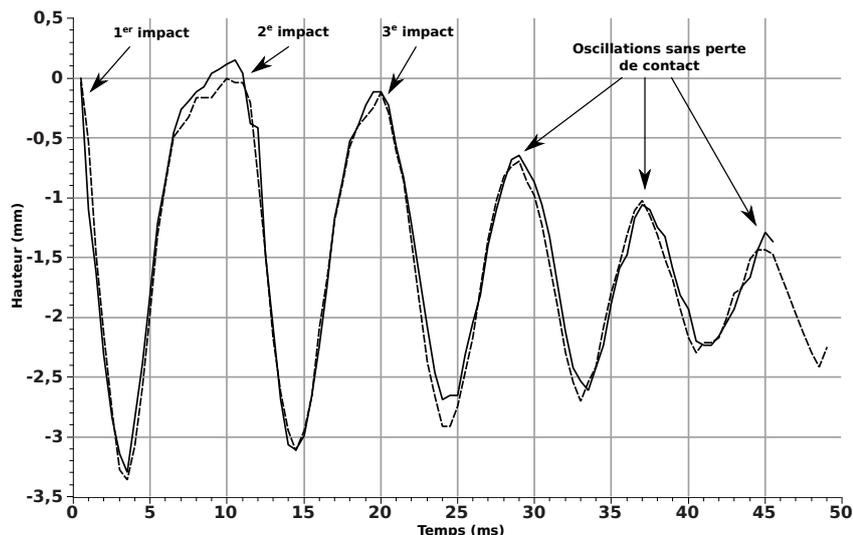


FIGURE 1.2.: Suivi de la position du poinçon supérieur au cours de deux poussées à 1000 J pour un UHMWPE à 110 °C

Les mouvements que décrivent le poinçon et le bélier sont complexes puisqu'il y a à la fois un amortissement et une accélération. La période des oscillations n'est pas constante, la durée entre les minimas passe progressivement de 11 ms à 7,5 ms.

Ce phénomène est vraisemblablement lié au fait qu'entre le début et la fin du cycle de poussée, le système est d'abord séparé puis fini son mouvement « lié » dans le sens où l'ensemble des pièces mécaniques restent en contact à partir de la quatrième crête. Ainsi, le cycle de déformation imposé à la poudre est assez complexe dans le sens où il ne s'agit pas tout à fait d'une sinusoïde (du fait

des impacts) dont la période est variable et l'amplitude décroissante.

Ces oscillations constituent un cyclage mécanique complexe qui augmente considérablement l'apport d'énergie à la poudre par rapport à un simple aller-retour. Dans le cadre d'un calcul de la part d'énergie qui est fournie à la poudre il faudra prendre en compte ce cyclage mécanique.

### 1.3.2. Évolution de la déformation au cours d'une poussée

Grâce à l'amplitude des déplacements, on peut calculer la déformation. En tenant compte de l'incertitude des pointages, cette dernière évolue relativement linéairement comme on peut le voir sur la figure 1.3. En vue de modéliser le procédé, nous choisirons une décroissance linéaire de la déformation.

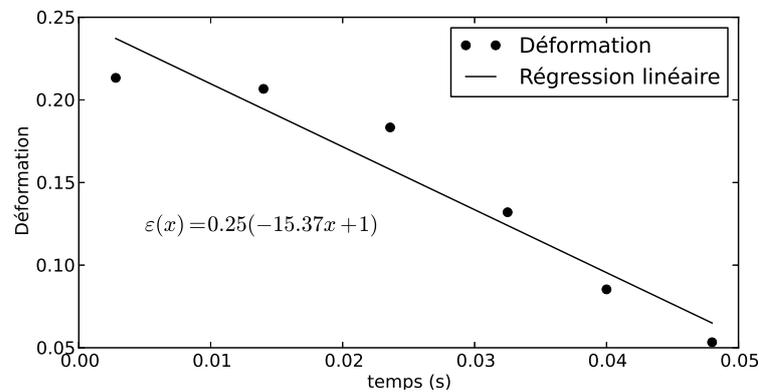


FIGURE 1.3.: Évolution de la déformation à chaque oscillation

Du suivi de la position du poinçon, on peut estimer la position du béliet au moment des impacts. La figure 1.4 donne une idée de la position des éléments en mouvement lorsque le poinçon est en position haute et basse. Nous sommes assurés de la position du béliet seulement lorsque le poinçon est en position haute car c'est le seul moment où les deux pièces sont en contact. Après les maximums de déformation à 4 et 13 ms, le béliet rebondit suite à l'impact et il y a une perte de contact entre ce dernier et le poinçon.

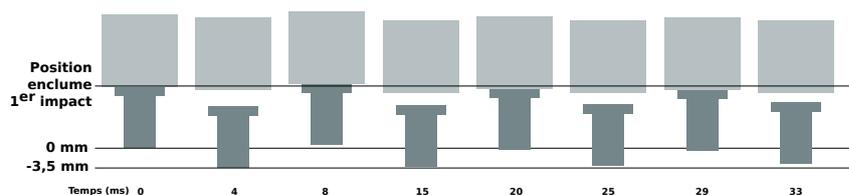


FIGURE 1.4.: Schématisation de la position des pièces en mouvement au cours d'un impact

## 1.4. Estimation de la quantité d'énergie

L'énergie que l'on fournit à notre matériau correspond au travail du poinçon, donc dépend de la vitesse de déformation et de la contrainte, en fonction du temps. Le formalisme suivant permet de calculer cette énergie :

$$e = \int \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} dt \quad (1.2)$$

### Amplitude de la déformation

Comme nous connaissons la position en fonction du temps qui suit une décroissance linéaire ( $f(\varepsilon) = \varepsilon_0(1 - at)$ ) qui :

– à  $t = 0$  vaut  $\varepsilon_0$

– s'annule en  $t = \frac{1}{a}$

Il faut donc intégrer le travail du poinçon entre 0 et  $t = \frac{1}{a}$ .

On prend la partie imaginaire de  $\varepsilon = \varepsilon_0(1 - at)e^{j\omega t}$  pour avoir un sinus car cela permet de partir de 0 en  $t = 0$ .

### Amplitude de la contrainte

La contrainte varie de la même manière que la déformation et pour les mêmes raisons, nous utilisons la partie imaginaire.

$$\sigma = \text{Im}[E\varepsilon] = \text{Im}[(E' + jE'')\varepsilon_0(-at + 1)e^{j\omega t}] \quad (1.3)$$

On développe :

$$\begin{aligned} (E' + jE'')\varepsilon_0(-at + 1)e^{j\omega t} &= (E' - jE'')\varepsilon_0(-at + 1) \times (\cos \omega t + j \sin \omega t) \\ &= (-\varepsilon_0 at E' + \varepsilon_0 E' + \varepsilon_0 j E'' - \varepsilon_0 at j E'')(\cos \omega t + j \sin \omega t) \end{aligned} \quad (1.4)$$

La partie réelle vaut :

$$(-\varepsilon_0 at E' + \varepsilon_0 E') \cos \omega t - (\varepsilon_0 E'' + \varepsilon_0 at E'') \sin \omega t \quad (1.5)$$

La partie imaginaire vaut :

$$(\varepsilon_0 E'' - \varepsilon_0 a t E'') j \cos \omega t + (-\varepsilon_0 a t E' + \varepsilon_0 E') j \sin \omega t \quad (1.6)$$

On dérive  $\varepsilon$  avec  $\varepsilon^* = \varepsilon_0(at + 1)e^{j\omega t}$

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon^*}{dt} &= -\varepsilon_0 a e^{j\omega t} + \varepsilon_0(-at + 1)j\omega e^{j\omega t} \\ \frac{d\varepsilon}{dt} = \text{Im}\left(\frac{d\varepsilon^*}{dt}\right) &= -\varepsilon_0 a \sin \omega t + \varepsilon_0 \omega(-at + 1) \cos \omega t \end{aligned} \quad (1.7)$$

De la même manière pour la contrainte

$$\sigma = \text{Im}(\sigma^*) = (\varepsilon_0 E'' - \varepsilon_0 a t E'') \cos \omega t + (-\varepsilon_0 a t E' + \varepsilon_0 E') \sin \omega t \quad (1.8)$$

**Calcul de  $\sigma \frac{d\varepsilon}{dt}$**

$$\begin{aligned} \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} &= -\varepsilon_0 a (\varepsilon_0 E'' - \varepsilon_0 a t E'') \sin \omega t \cos \omega t + \varepsilon_0 \omega (-at + 1) (-\varepsilon_0 a t E' + \varepsilon_0 E') \sin \omega t \cos \omega t \\ &\quad - \varepsilon_0 a (-\varepsilon_0 a t E' + \varepsilon_0 E') \sin^2 \omega t + \varepsilon_0 \omega (-at + 1) (\varepsilon_0 E'' - \varepsilon_0 a t E'') \cos^2 \omega t \\ &= -a E'' \varepsilon_0^2 \sin \omega t \cos \omega t + a^2 \varepsilon_0^2 t E'' \sin \omega t \cos \omega t + a^2 t^2 \varepsilon_0^2 \omega E' \sin \omega t \cos \omega t \\ &\quad - 2a t \varepsilon_0^2 \omega E' \sin \omega t \cos \omega t + \varepsilon_0^2 \omega E' \sin \omega t \cos \omega t + a^2 \varepsilon_0^2 t E' \sin^2 \omega t \\ &\quad - a \varepsilon_0^2 E' \sin^2 \omega t + a^2 t^2 \varepsilon_0^2 \omega E'' \cos^2 \omega t - 2a t \varepsilon_0^2 \omega E'' \cos^2 \omega t \\ &\quad + \varepsilon_0^2 \omega E'' \cos^2 \omega t \end{aligned} \quad (1.9)$$

Il faut donc intégrer par partie entre 0 et  $1/\varepsilon_0 a$  les termes suivants (les détails sont donnés en annexe) :  $\sin \omega t \cos \omega t$  ;  $t \sin \omega t \cos \omega t$  ;  $t^2 \sin \omega t \cos \omega t$  ;  $t \sin^2 \omega t$  ;  $\sin^2 \omega t$  ;  $t^2 \cos^2 \omega t$  ;  $t \cos^2 \omega t$  ;  $\cos^2 \omega t$ . Finalement l'intégrale vaut (le détail des différents coefficients est donné en annexe B) :

$$\begin{aligned} e &= \mathcal{A} (\varepsilon_0^2 \omega E'' - a \varepsilon_0^2 E'') + \mathcal{B} (-a \varepsilon_0^2 E') + \mathcal{C} (\varepsilon_0^2 \omega E'') + \mathcal{D} (a^2 \varepsilon_0^2 E'' - 2a \varepsilon_0^2 \omega E'') \\ &\quad + \mathcal{E} (-2a \varepsilon_0^2 \omega E'') + \mathcal{F} (a^2 \varepsilon_0^2 E') + \mathcal{G} (a^2 \varepsilon_0^2 \omega E'') + \mathcal{H} (a^2 \varepsilon_0^2 \omega E') \end{aligned} \quad (1.10)$$

L'équation 1.10 donne l'énergie dissipée dans le matériau en fonction des paramètres du procédé qui sont mesurables (déformation initiale, évolution de l'amplitude des déformations en fonction

du temps) et des propriétés viscoélastiques ( $E'$  et  $E''$  dans notre cas mais qui peuvent être remplacés par  $G'$  et  $G''$  ou encore  $K'$  et  $K''$ ) du matériau. Cette énergie calculée pourra être directement utilisable dans la modélisation pour déterminer l'élévation de température après chaque frappe. Puisque ces propriétés évoluent avec la température, il est nécessaire de les connaître pour mener à bien la modélisation.

## 1.5. Caractéristiques thermiques et mécaniques du PE

### 1.5.1. Évolution des propriétés viscoélastiques en fonction de la température

La DMA permet de déterminer les propriétés élastiques et visqueuses des polymères en fonction de la température ou de la fréquence de sollicitation. Les variations de ces propriétés vont modifier la quantité d'énergie qui est dissipée dans le matériau mais au vu de l'équation 1.10, il n'est pas possible de prévoir simplement l'évolution de cette quantité.

Lorsque le matériau va s'échauffer, dans le cas du PE, le module d'YOUNG va fortement diminuer ainsi que le module de perte mais dans une moindre mesure. La figure 1.5 donne l'évolution du module élastique, du module visqueux et par conséquent de  $\tan \delta$  (axe de droite) pour les deux grades extrêmes que nous avons utilisés. Le GHR 8110 est le grade de plus faible masse ( $0,6 \times 10^6$  g/mol) et le GUR 4170 ( $10,5 \times 10^6$  g/mol). Les deux échantillons étaient issus de pièces totalement refondues. L'absence de données sur les poudres natives est un obstacle dans la modélisation et elle oblige à se baser sur un matériau qui n'a ni la même température de fusion ni la même morphologie cristalline. Les éprouvettes ont été sollicitées dans le sens vertical à une fréquence de 95 Hz. Le choix de cette fréquence s'est fait pour avoir une vitesse de sollicitation plus proche des conditions de la CGV.

Que ce soit le module élastique ou visqueux, les deux diminuent linéairement avec la température sur la plage étudiée. Le module visqueux du GHR 8110 est plus faible que celui du GUR 4170 alors que les modules élastiques sont équivalents ce qui explique la différence de  $\tan \delta$  entre les deux grades.

Sur l'ensemble de la plage de température étudiée, les propriétés mécaniques sont équivalentes entre les deux grades, on peut supposer que la dissipation d'énergie et donc l'échauffement seront sensiblement les mêmes.

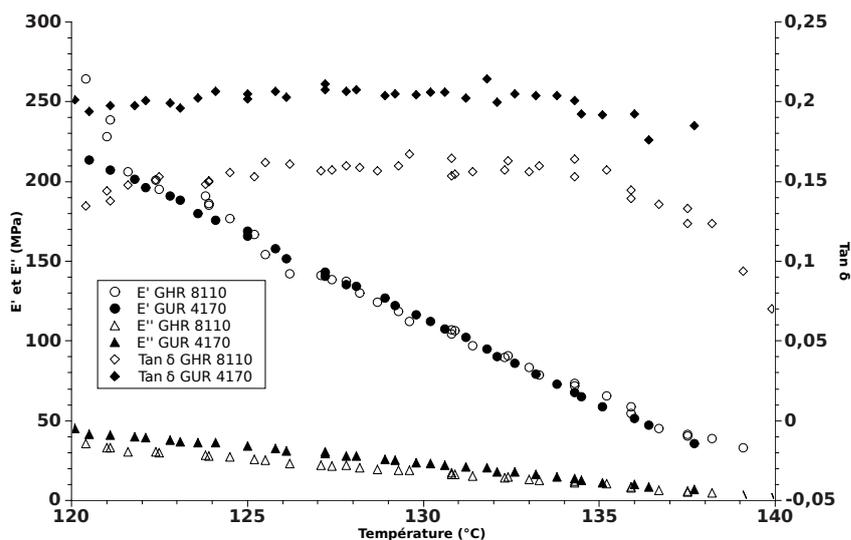


FIGURE 1.5.: DMA en traction pour le GHR 8110 et le GUR 4170 en fonction de la température (rampe 1 °C/min). Les deux polymères ne contenaient pas de poudre native.

### 1.5.2. Répartition de l'épaisseur des cristallites

Au sein du polymère, l'épaisseur des cristallites est distribuée ce qui a pour conséquence que la fusion s'étale sur une plage de température plus ou moins large. Cette répartition est parfaitement visible sur une courbe de DSC au niveau du pic de fusion et une gaussienne peut servir comme première approche à la représentation de la population des cristallites comme le montre la figure 1.6. Pour que cette représentation soit plus proche de la réalité, on peut utiliser une loi normale asymétrique.

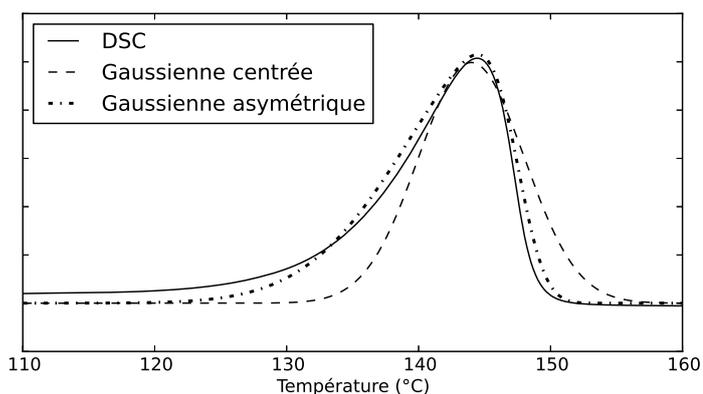


FIGURE 1.6.: Comparaison entre une courbe de DSC et une répartition de type gaussien centré et gaussien asymétrique

L'avantage de l'utilisation d'une loi normale est qu'elle est définie sur toute la plage de température qui nous intéresse et ne nécessite pas de choisir des seuils, par exemple pour le début ou

la fin de la fusion. Par contre cette représentation n'est pas valable d'un point de vue physique puisqu'il n'existe pas de cristallites très fines ou très épaisses et l'utilisation de la relation de GIBBS-THOMSON devrait donner des épaisseurs de lamelles cristallines peu réalistes. L'intégration de l'aire sous la courbe entre deux températures, qui correspond à un taux de cristallinité, peut se faire très simplement puisque que nous avons l'équation de la courbe.

## 1.6. Algorithme de modélisation

### 1.6.1. Description de l'algorithme

La finalité de l'algorithme est de connaître la variation de température d'un volume de poudre pour une frappe. Les données en entrées sont :

- les modules  $E'$  et  $E''$  en fonction de la température ;
- le taux de cristallinité ;
- la répartition des cristallites (P) ;
- l'enthalpie de fusion pour un cristal de taille infinie ;
- le nombre de frappe ;
- la masse de poudre ;
- la température de départ ;
- l'incrément de température (dT)
- la capacité calorifique.

Dans notre modèle, l'énergie dissipée dans le matériau sera consommée de deux manières :

- par l'échauffement du matériau ;
- par la fusion de la partie cristalline.

Notre calcul consistera à chaque frappe à :

1. déterminer l'énergie dissipée  $e(T)$  dans le matériau à la température  $T_1$  via l'équation 1.2 et dont la forme développée est donnée par l'équation 1.9 ;
2. chercher  $T_2$  tel que la somme de l'échauffement et de l'énergie de fusion entre  $T_1$  et  $T_2$  soit égale à l'énergie dissipée.

L'algorithme est décrit par le diagramme de la figure 1.7. Au niveau des conditions initiales, il a été choisi le module d'élasticité au lieu du module de compressibilité dont la valeur nous est inconnue. Dans le calcul de l'énergie consommée, P correspond à la densité de répartition

de l'épaisseur des lamelles cristallines en fonction de la température qui est définie par une loi normale asymétrique.

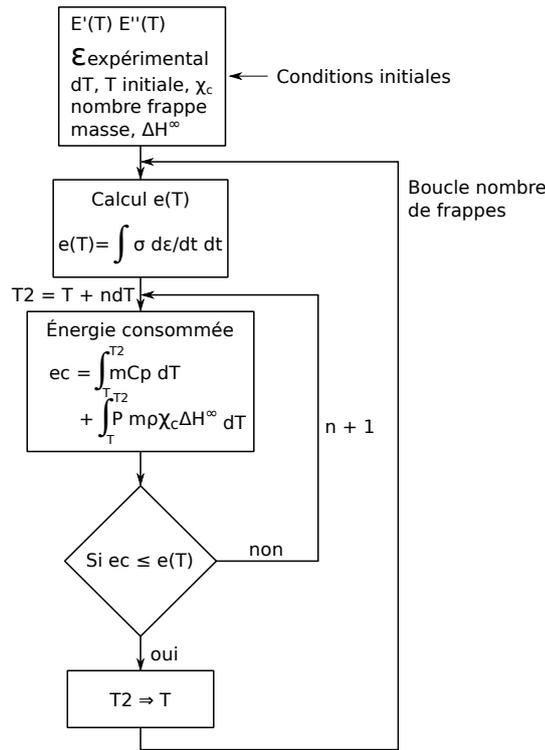


FIGURE 1.7.: Diagramme de l'algorithme

La recherche de  $T_2$  se fait par incrément de température de  $0,005\text{ }^\circ\text{C}$  à partir de  $T_1$  ce qui permet de trouver un résultat proche de la solution exacte. L'écart entre  $T_1$  et  $T_2$  va dépendre de la position par rapport au pic de fusion, il sera plus faible à proximité du maximum du pic de fusion qu'à son début (fig. 1.8).

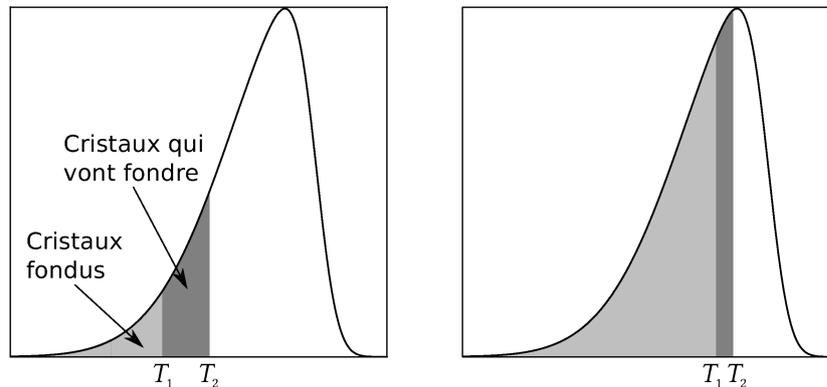


FIGURE 1.8.: Illustration de la recherche de la température après une frappe

L'algorithme permet également de suivre la quantité de cristal restante après chaque frappe et donc de mieux comprendre l'évolution de la température.

## 1.6.2. Validation de l'algorithme

La validation se fait sans prendre en compte la variation de l'énergie dissipée en fonction de la température, il est important de savoir si notre modèle est robuste en testant deux cas extrêmes : une enthalpie de fusion pour un cristal parfait très faible et une autre très élevée. Les valeurs choisies correspondent à la valeur communément admise pour le PE (290 J/g) multipliée ou divisée par 10 soit 29 et 2900 J/g. Pour les deux cas le nombre de coups est de 100, le taux de cristallinité de 60 %, le pic de fusion est à 145 °C et 5 J sont dissipés dans la poudre à chaque frappe.

Dans le premier cas la montée en température doit être quasi linéaire puisque l'enthalpie pour fondre la partie cristalline sera faible alors que dans le second cas, seule une partie de la phase cristalline doit fondre car l'enthalpie de fusion est plus importante que l'énergie qui est fournie au système. Sur la figure 1.9 nous retrouvons bien ces deux comportements.

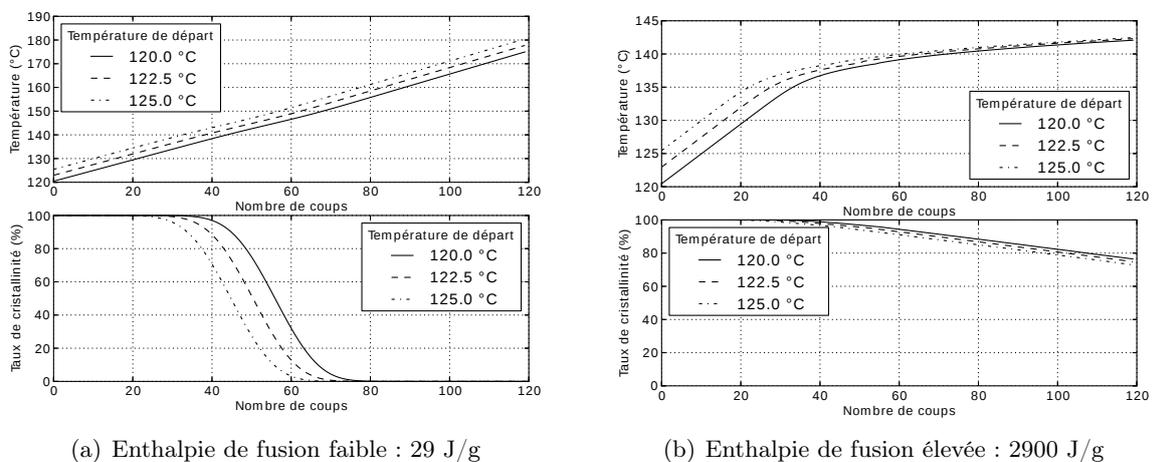


FIGURE 1.9.: Modélisation de la variation de la température en fonction du nombre de coup avec une énergie dissipée dans le matériau fixe.

Avec une enthalpie de fusion pour un cristal parfait de 29 J/g la température augmente quasi linéairement et la cristallinité baisse très rapidement. Au contraire quand cette enthalpie est très élevée, l'élévation de température est linéaire jusqu'au début du pic de fusion pour ensuite évoluer plus lentement dès qu'il faut fondre la partie cristalline. Le taux de cristallinité diminue que lentement avec le nombre de coups.

## 1.7. Application de l'algorithme

### 1.7.1. Cas du UHMWPE

L'algorithme étant validé, nous l'avons appliqué au PE. Pour reprendre l'idée d'une répartition horizontale de la température dans la pièce, nous avons défini trois zones avec des températures de départ différentes (120, 122,5 et 125 °C). Concernant ces zones, il a été décidé qu'elles n'échangeaient pas de chaleur avec leurs voisines ni avec l'outillage. Le taux de cristallinité choisi est de 60 % et l'enthalpie de fusion est de 290 J/g. La figure 1.10 montre l'évolution de la température et de la quantité de cristal restant dans le matériau en fonction du nombre de coups suivant les différentes températures de départ.

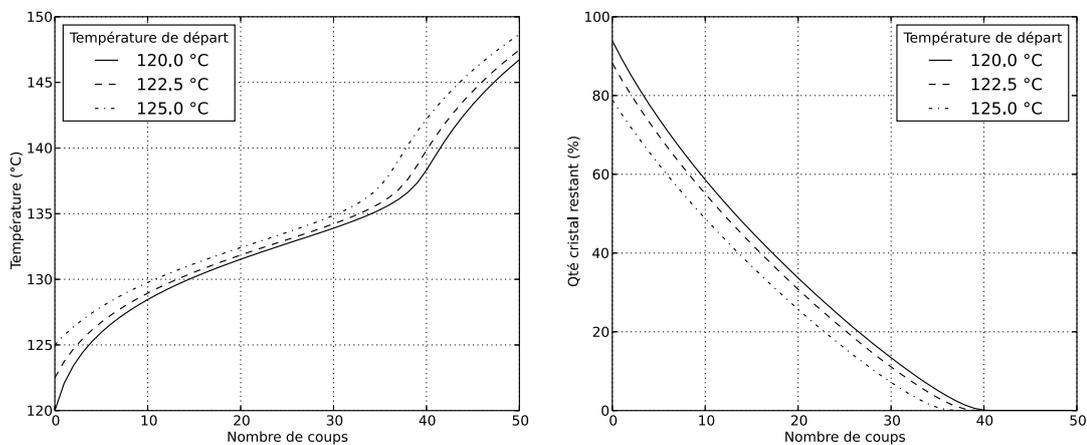


FIGURE 1.10.: Évolution de la température en fonction du nombre de coup pour trois température de départ différentes

Au départ, on situe bien la différence de température entre les trois zones ainsi qu'à 120 °C une partie est déjà fondue. De 0 à 20 coups, l'écart de température diminue puisque la quantité d'énergie dissipée dans le matériau décroît avec la température et elle sert principalement à la fusion de la partie cristalline. De 20 à 30 coups, l'écart de température est stable et à 30 coups, il est de 1 °C. De 35 à 40 coups, la zone à 125 °C ne contient plus de cristal alors que c'est le cas pour les deux autres zones, l'énergie dissipée sert donc seulement à chauffer le matériau et l'écart de température avec les autres zones augmente. Cet écart est de 1,8 °C à 35 coups et de 3,8 °C à 40 coups. À 40 coups, il ne reste plus de cristal dans le matériau et l'échauffement est constant et d'un niveau équivalent dans les trois zones.

La modélisation met en évidence qu'un gradient de température avant de commencer les frappes va jouer sur l'écart de température au fur et à mesure des coups mais tant qu'il reste du cristal il tend à diminuer. Par contre, si une partie est totalement fondue alors elle verra sa

température augmenter très rapidement. C'est d'autant plus flagrant que nous considérons que chaque zone de température n'échange pas de chaleur avec le reste du volume.

L'écart de température entre les différentes zones aurait pu être plus important mais par chance l'énergie dissipée dans le matériau diminue avec la température comme le montre la figure 1.11, ce qui aide à une certaine homogénéisation de la température dans la pièce. Dans la réalité, l'échange de chaleur des zones chaudes vers les zones froides est propice à une meilleure homogénéité de la température.

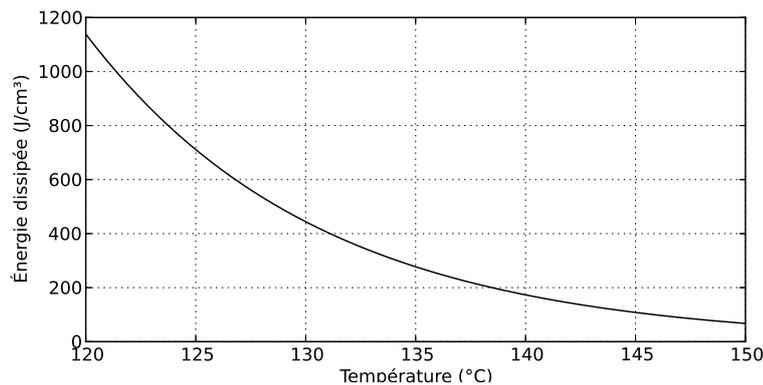


FIGURE 1.11.: Évolution de l'énergie dissipée pour un coup en fonction de la température

### 1.7.2. Cas du POM

Nous ne possédons que très peu de données sur le POM. Toutefois, nous savons que le POM natif est très cristallin et par conséquent il présente une rigidité très élevée. Pour se faire une idée de la mise en œuvre d'un matériau très rigide et cristallin, nous avons décidé d'utiliser notre algorithme en changeant le taux de cristallinité, l'enthalpie de fusion mais surtout l'amplitude de la déformation en la divisant par 3. Ce choix a été fait en supposant que le POM natif serait trois fois plus rigide que le PE. Un autre point critique est que nous avons utilisé les données issues des essais en DMA sur le PE. La modélisation portera sur un matériau possédant des attributs du PE et du POM. La figure 1.12 montre l'évolution de la température et de la quantité de cristal restant entre 0 et 100 coups.

Par rapport au PE (fig. 1.10) l'accroissement de température est très faible et pour chaque zone un peu plus de 20 % du cristal a été fondu en 100 coups. En diminuant l'amplitude des déformations d'un facteur trois, la dissipation énergétique dans le matériau est fortement amoindrie. La capacité à déformer le matériau lors des frappes est donc un paramètre critique de la CGV.

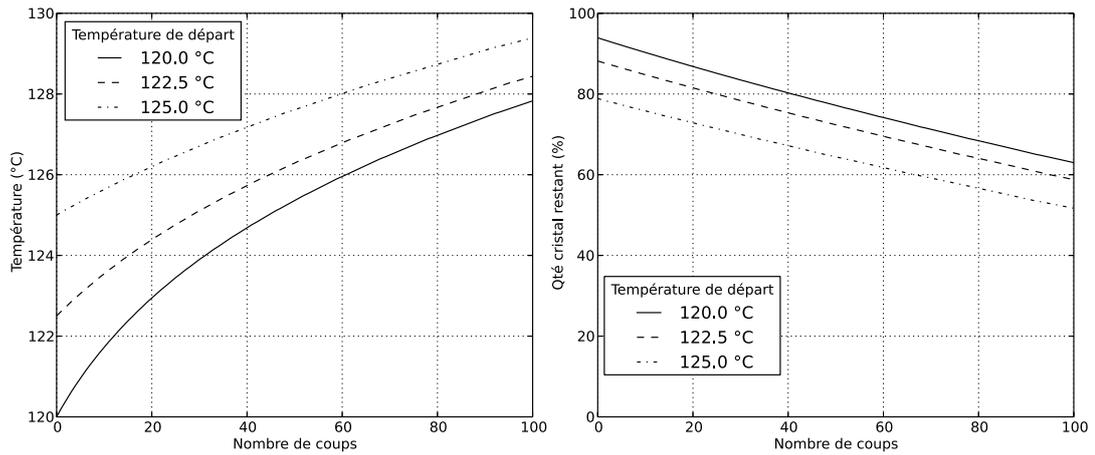


FIGURE 1.12.: Modélisation d'un matériau approchant le POM

### 1.7.3. Évolution de l'énergie dissipée en fonction de la déformation

Puisque la déformation lors d'une frappe est déterminante pour la mise en œuvre par CGV, il est intéressant de tracer l'énergie dissipée en fonction de la déformation pour le matériau dont on dispose de données (fig. 1.13).

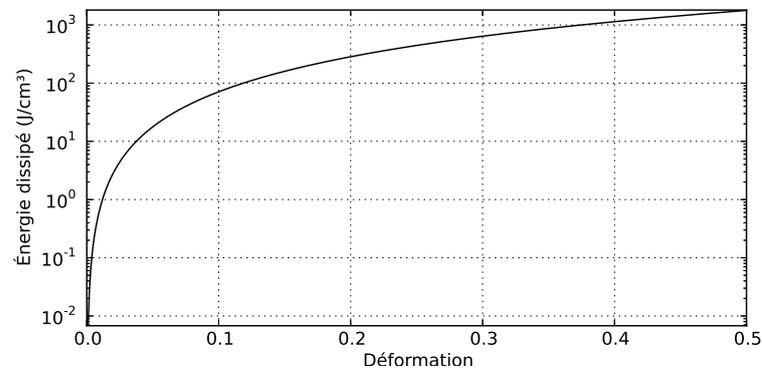


FIGURE 1.13.: Énergie dissipée en fonction de la déformation pour du PE à 130 °C

On remarque que l'énergie dissipée dans le PE varie de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la déformation. Entre une déformation de 0,1 et 0,3, l'énergie dissipée à 130 °C passe de 74 à 664 J/cm<sup>3</sup>. Ce graphe nous permet de dire que le choix du niveau d'énergie de chaque frappe est déterminant pour la CGV. Plus le matériau est rigide, plus il sera nécessaire d'augmenter l'énergie de chaque impact pour que la dissipation d'énergie soit suffisamment élevée. Concernant le POM, une étude de la déformation lors d'une frappe à différentes températures et énergie par coup pourrait nous permettre de savoir si la mise en œuvre est possible en une centaine de coups.

## 1.8. Approximation et limites de la modélisation

Pour cette modélisation plusieurs approximations ont été faites. Tout d'abord les modules qui ont été choisis dans l'équation 1.10 sont ceux obtenus en traction qui n'est pas la même sollicitation que lors de la mise en œuvre puisqu'elle se déroule en compression et ils sont issus de mesures aux petites déformations. Il faudrait aussi connaître l'évolution de la compressibilité avec la température. Cet obstacle peut être contourné en calculant la compressibilité à partir des valeurs du module d'YOUNG et du module de cisaillement. Toutefois il est difficile d'avoir des valeurs absolues de ces deux modules qui puissent être utilisées directement. La dernière possibilité est d'utiliser le coefficient de POISSON en calculant la compressibilité en utilisant  $E$  ou  $G$  et  $\lambda$ . WATERMAN a étudié l'évolution du coefficient de POISSON en fonction de la température mais ces données sont difficilement utilisables [88].

Les limites du modèle sont que les échanges thermiques par conduction entre les différentes zones du matériau ne sont pas prises en compte, tout comme les échanges de chaleur avec l'outillage. Cependant les échanges avec l'outillage restent plus difficiles à estimer puisque au contact de la matrice il y a du cisaillement. Une modélisation par éléments finis reste la solution idéale pour ce genre de problème.

## 1.9. Conclusion

Au-delà des limites inhérentes à notre modélisation, il s'avère qu'elle met en évidence ce qui semble le point critique de la CGV, c'est-à-dire la capacité à déformer la poudre dans la matrice lors d'une frappe. Pour le PE, il s'avère que sa compressibilité est idéale pour la CGV et que des déformations suffisantes sont faciles à atteindre. Dans le cas du POM c'est le contraire, les niveaux d'énergie par frappe qui ont été choisis sont insuffisants pour que le matériau soit intégralement fondu en une centaine de frappes. La seule solution pour pallier cette insuffisance serait une augmentation de l'intensité des frappes. La mise en place de cette solution est simple mais elle n'est pas sans conséquence sur la durée de vie et les risques d'endommagements de l'outillage. Par ailleurs, il est également possible que les propriétés viscoélastiques du POM limitent la dissipation énergétique.

Finalement, cette modélisation laisse apparaître un critère de processabilité qui serait une déformation de l'ordre de 0,2 au début du pic de fusion. Dans l'objectif de prévoir cette déformation il est nécessaire de connaître la contrainte qui est appliquée sur la poudre en fonction de l'énergie

d'impact et les propriétés mécaniques en compression oedométrique du matériau.

Du point de vue des perspectives, il serait intéressant de parfaire la modélisation en utilisant une loi représentant mieux la déformation au cours du temps. En choisissant la direction vers le bas comme sens positif de la déformation, on obtient alors la figure 1.14.

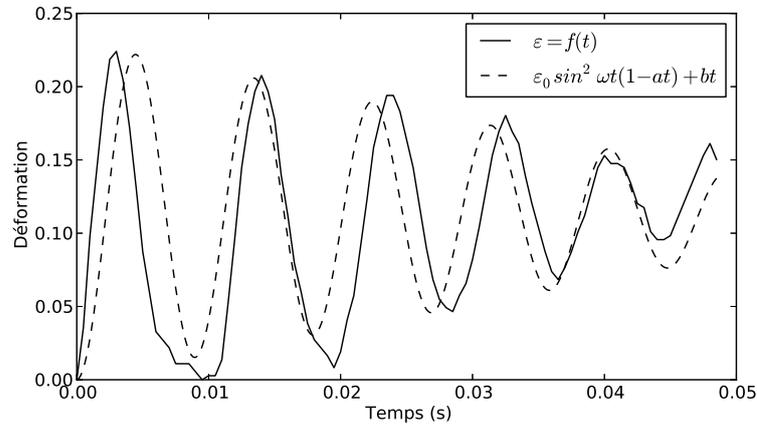


FIGURE 1.14.: Suivi de la déformation en fonction du temps et modélisation

Étant donnée que la période de l'oscillation diminue avec le temps,  $\omega$  est choisi de telle sorte que le nombre d'oscillations soit le même entre la modélisation et le relevé. L'ajout de la quantité  $bt$  permet de prendre en compte l'écrasement du matériau au cours de la poussée qui modifie l'ordonnée pour le calcul de la déformation.

## 2. Mécanisme de frittage à l'échelle moléculaire

Le frittage des polymères lors de la CGV a été décrit à l'échelle des grains de poudre par David JAUFFRÈS [17] sur un seul grade d'UHMWPE. Dans ce chapitre, nous allons étudier le frittage par CGV de différents grades de poudre native d'UHMWPE dont les masses molaires vont de  $0,6 \times 10^6$  à  $10,5 \times 10^6$  g/mol. Le tableau 2.1 reprend les principales caractéristiques des matériaux utilisés ; pour tous les grades, les mesures en SAXS donne une longue période  $L_p = 40 \pm 2$  nm. D'un point de vue thermodynamique, quelle que soit la longueur de la chaîne et pour un taux de cristallinité équivalent, une même quantité d'énergie est nécessaire à la fusion du polymère. Nous allons voir si la longueur des chaînes a une influence sur la cinétique de frittage.

Nous allons dans un premier temps examiner l'influence de la masse molaire sur les propriétés après la mise en œuvre et voir quels mécanismes le frittage opèrent.

| Grade  | GHR<br>8110 | GUR<br>4113 | GUR<br>4120 | GUR<br>4130 | GUR<br>1050 | GUR 4170 |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|
| Masse molaire ( $\times 10^6$<br>g/mol)                  | 0,6         | 3,9         | 5           | 6,8         | 9,5         | 10,5     |
| Cristallinité native<br>(%)                              | 68          | 63          | 62          | 61          | 64          | 61       |
| Cristallinité après<br>1 <sup>re</sup> fusion (%)        | 61          | 47          | 45          | 42          | 43          | 44       |
| Point de fusion à<br>l'état natif (°C)                   | 138,7       | 144,4       | 144,5       | 144,4       | 144,9       | 145,5    |
| Point de fusion après<br>une 1 <sup>re</sup> fusion (°C) | 135,4       | 135         | 134,9       | 133,9       | 134,6       | 134,4    |

TABLE 2.1.: Quelques caractéristiques des grades utilisés

## 2.1. Mise en œuvre des différents grades

### 2.1.1. Frittage partiel

Jusqu'à présent nous ne connaissions pas les effets de la masse molaire sur la processabilité du UHMWPE par CGV. Une problématique de notre étude est de savoir si la CGV est capable de mettre en œuvre une grande variété de grades de UHMWPE. Nous avons particulièrement concentré nos efforts sur l'étude du GUR 4113 qui a une masse molaire de  $3,9 \times 10^6$  g/mol (voir chapitre 1 page 96). Nous avons pu déterminer des conditions opératoires qui permettent de conserver une part de poudre native et également obtenir une bonne ductilité. Il est nécessaire de conserver une partie de la poudre native afin de pouvoir juger de l'avancement du frittage. Nous avons donc choisi les paramètres suivants :

- énergie par coup : 2144 J ;
- nombre de coups : 46 ;
- fréquence de frappe : 3 Hz ;
- température outillage : 115 °C ;
- masse de poudre : 60 g ;
- temps de précompaction : 3 minutes ;
- pas de post-compaction sauf pour le GHR 8110.

Pour le grade de plus faible masse (GHR 8110) une étape de post-compaction est nécessaire pour éviter la déformation de la pièce lors de l'éjection.

La figure 2.1 représente les essais de traction (contrainte vraie en fonction de la déformation vraie) pour les différents grades suite à la mise en œuvre avec les paramètres précédemment indiqués, les éprouvettes ont été prélevées au même endroit pour faire abstraction de la variation de taux de phase recristallisée en fonction de la position (voir la partie IV page 75). Le taux de phase recristallisée ( $F_r$ ) ainsi que le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) sont également indiqués.

On voit qu'avec les mêmes paramètres, la CGV permet de mettre en œuvre l'ensemble des grades à disposition. Toutefois, la ductilité dépend de la masse molaire car elle augmente lorsque la longueur des chaînes décroît. Les matériaux CGV n'égalent pas l'allongement à la rupture du Tivar 1000, que l'on considère comme bien fritté, ce qui est logique puisque les paramètres du procédé n'ont pas été choisis afin d'optimiser l'allongement à la rupture. La déformation vraie à la rupture passe de 0,55 pour le GUR 4170 à 1,35 pour le GHR 8110. Ce dernier a un comportement différent des autres grades à cause de sa cristallinité plus élevée bien qu'il ait

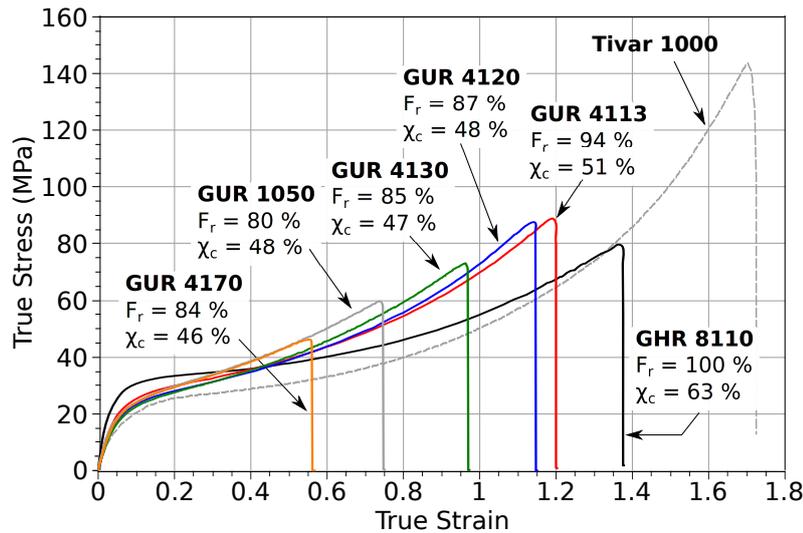


FIGURE 2.1.: Essais de traction pour différents grades pour 46 coups et du Tivar 1000

totallement fondu lors de la mise en œuvre et de sa masse molaire moins importante ; sa limite élastique est plus élevée et son durcissement est plus faible. La limite élastique est de 25 MPa pour tous les grades hormis pour le GHR 8110 qui voit cette limite à plus de 30 MPa. Le taux de phase recristallisée diminue lorsque la masse molaire augmente ce qui signifie qu'une plus faible quantité de matière a été fondue. Ce taux passe de 100 % pour le GHR 8110 à 84 % pour le GUR 4170, cependant le GUR 1050 diffère légèrement puisque son taux de phase recristallisée est de 80 %. Le durcissement tend à augmenter avec la masse molaire et donc avec l'accroissement de la quantité de poudre native.

### 2.1.2. Frittage complet

Le nombre de coups choisi n'est pas suffisant pour permettre la fusion complète de la poudre lors de la mise en œuvre. Nous avons réitéré la même série d'essais en augmentant le nombre de coups de 46 à 62. En terme de temps de procédé, cela représente une augmentation de seulement 5 secondes cependant le temps passé au-dessus du point de fusion doit augmenter d'une façon plus importante.

Sur la figure 2.2 nous avons représenté la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie en traction pour les différents grades. Nous avons placé la courbe du Tivar 1000 pour avoir une idée du placement des matériaux CGV. En choisissant 62 coups, nous avons pu fondre l'intégralité de la poudre ce qui permet d'obtenir des valeurs de déformation à la rupture élevées. La déformation à la rupture semble difficile à relier à la masse molaire puisque des grades proches (GUR 4113 et GUR 4120) casse respectivement pour une déformation de 1,45 et 1,7. Par contre si l'on compare

les quatre grades de plus haute masse molaire, l'allongement à la rupture augmente lorsque la longueur des chaînes diminue. On retrouve le comportement mis en avant sur le GUR 4113 dont l'allongement augmente avec le nombre de coups même s'il a totalement fondu. En choisissant un nombre de coups plus élevé les allongements à la rupture auraient été plus importants. Le comportement du GHR 8110 diffère à nouveau du fait de sa plus faible masse molaire et son taux de cristallinité plus élevé.

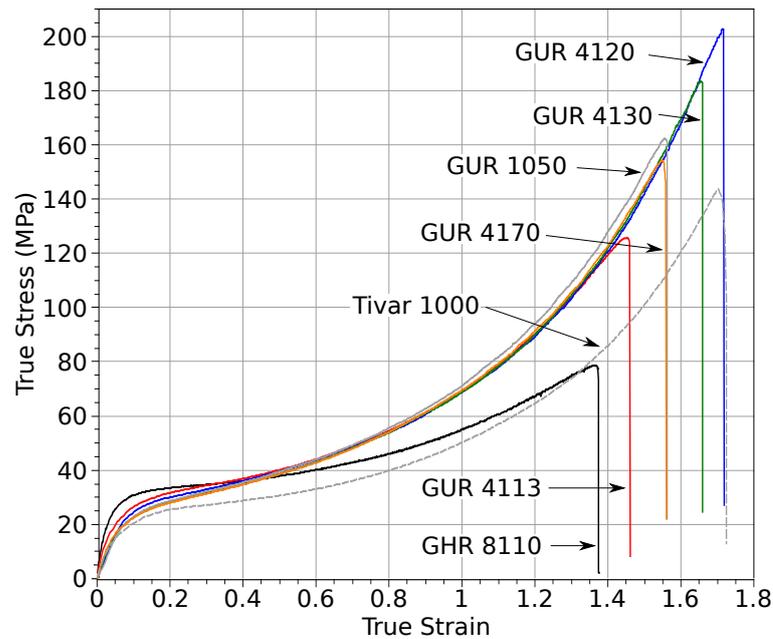


FIGURE 2.2.: Essais de traction pour différents grades pour 62 coups

Les figures 2.1 et 2.2 montre que l'influence de la masse molaire au niveau du taux de phase recristallisée s'estompe si le nombre de coups est suffisant. Par contre, comme nous l'avons indiqué, une fusion complète de la poudre n'est pas synonyme d'une optimisation au niveau de la ductilité du matériau.

### 2.1.3. Influence de la masse molaire sur l'efficacité de la CGV

La figure 2.1 montre un effet de la masse molaire sur l'avancée du frittage puisque le taux de phase recristallisée diminue avec l'augmentation de la masse molaire. Cette évolution ne peut pas s'expliquer par une différence de cristallinité entre les différentes poudres natives parce que c'est le GHR 8110 qui présente le taux de cristallinité le plus élevé et c'est lui qui a le plus fondu. Il reste alors une explication qui serait une différence de dissipation énergétique lors des frappes.

Toujours sur la figure 2.1, le durcissement augmente avec la masse molaire ou bien avec le taux de phase recristallisée alors que ce n'est pas le cas lorsque la fusion de la poudre est totale

(fig. 2.2). Généralement le durcissement d'un polymère semi-cristallin est relié à la quantité de transmetteurs de contrainte. On peut donc supposer que la quantité de ces transmetteurs est plus importante dans la poudre native qu'une fois le polymère cristallisé depuis le fondu.

Puisque le taux de phase recristallisée diminue avec la masse molaire, la conversion de l'énergie cinétique en chaleur faiblit lorsque la masse molaire augmente. Dans le chapitre précédent nous avons vu que la déformation lors d'un impact et les propriétés viscoélastiques jouent un rôle essentiel dans la transformation de l'énergie cinétique en chaleur. La dissipation énergétique dans la poudre native diminue avec la masse molaire. Par contre, nous ne pouvons pas clairement attribuer cette diminution de l'échauffement à une rigidification de la poudre native ou à une diminution du module visqueux avec l'allongement des chaînes.

#### **2.1.4. Comparatif entre les différents grades en fonction de l'avancement du frittage**

Pour récapituler l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de l'avancée du frittage, le rapport entre le module élastique des matériaux CGV et le module élastique du Tivar 1000 a été tracé en fonction de la déformation à la rupture sur la figure 2.3. Tous les matériaux CGV sont plus rigides que le Tivar 1000 tandis que, classiquement, la rigidité et l'allongement à la rupture suivent des tendances opposées. Qui plus est le module élastique tend globalement à diminuer avec la masse molaire puisque la cristallinité évolue également dans le même sens. Le GUR 1050 fait exception mais celui-ci est différent car il ne contient pas d'additif.

Trois régions distinctes apparaissent sur cette figure. Pour les taux de phase recristallisée compris entre 50 % et 80 %, les matériaux CGV présentent une rigidité élevée, mais qui est contre-balançé par une faible ductilité. Pour un taux compris entre 80 % et 90 %, la rigidité décroît très rapidement au profit de l'étirabilité. Finalement pour un taux compris entre 90 % et 100 %, le module n'évolue que très peu tandis que l'allongement à la rupture progresse pour atteindre les valeurs communément atteintes [89, 90].

## **2.2. Établissement d'un critère d'avancement du frittage**

WOOL et KIM [69, 70] sur la base des travaux de de GENNES sur la reptation des chaînes[68] ont établi que l'adhésion d'un assemblage est reliée à la distance d'interpénétration, c'est-à-dire la distance sur laquelle le centre de gravité de la chaîne a pu diffuser à travers l'interface. Ils sont

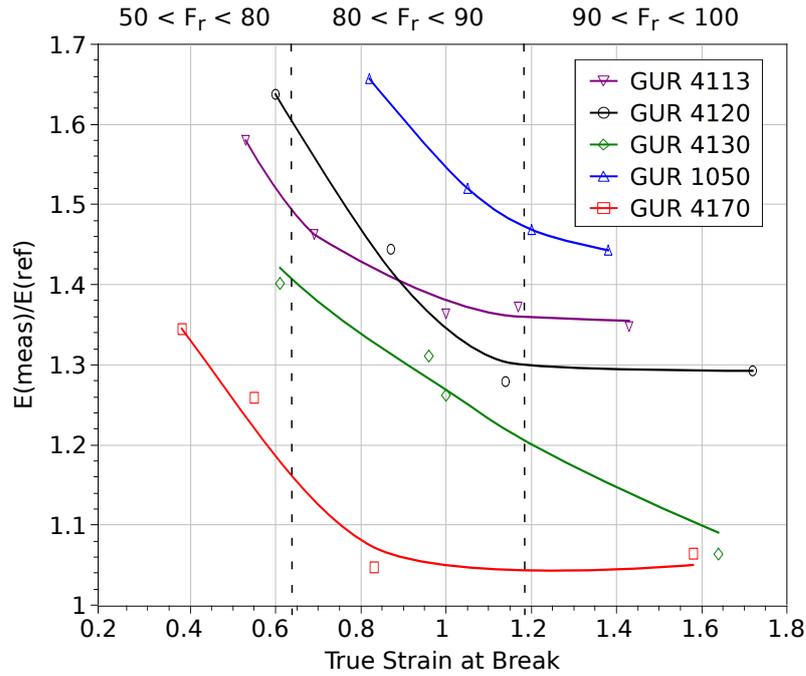


FIGURE 2.3.: Module d'élasticité en fonction de déformation vraie à la rupture pour les différents grades

donc arrivés à calculer la distance d'interpénétration ( $\chi(t)$ ) en un temps  $t$  suivant le formalisme suivant :

$$\chi(t) = R_g \left( \frac{t}{\tau_{rep}} \right)^{1/4} \quad (2.1)$$

avec  $R_g$  le rayon de giration et  $\tau_{rep}$  le temps de reptation. Le temps de reptation est dépendant de la masse molaire du polymère et peut être calculé avec la formule suivante :

$$\tau_{rep} = \tau_1 \frac{N^3}{N_e} \quad (2.2)$$

avec  $\tau_1$  le temps de déplacement microscopique ( $\tau_1 = 10^{-10}$ )  $N$  le nombre de monomères par chaîne et  $N_e$  le nombre de monomères entre enchevêtrements ( $N_e \approx 90$  [91]). Le rayon de giration dépend lui aussi de la masse molaire et il s'obtient avec la formule suivante [92] :

$$R_g = b_0 \sqrt{C_\infty \frac{N}{6}} \quad (2.3)$$

avec  $b_0 = 0.125$  nm la longueur de la liaison C-C et  $C_\infty$  le rapport caractéristique qui représente la flexibilité de la chaîne (pour le PE,  $C_\infty \approx 6$  [85]).

Le critère de WOOL suppose que la résistance de l'interface équivaut à celle du matériau massif

quand la distance d'interpénétration  $\chi = R_g$ , c'est-à-dire, que la durée de mise en contact est le temps de reptation  $\tau_{rep}$ . Pour l'ensemble des grades utilisés, excepté pour le GHR 8110, le calcul de  $\tau_{rep}$  donne des durées comprises entre 1 h et 14 h. Ces temps ne concordent pas avec le fait que par CGV il est possible d'égaliser l'allongement à la rupture d'un matériau obtenu par compression à chaud en l'espace de quelques centaines de secondes. Pour un 62 coups, on estime que le temps passé au-dessus de la température de fusion est d'environ 300 s. Ce comportement est similaire à ce qu'ont pu observer BASTIAANSEN et coll. [81] ainsi que BARHAM et SADLER [79] la perte d'étirabilité de polyéthylènes désenchevêtrés après avoir été portés au-dessus de la température de fusion pendant un temps beaucoup plus court que le temps de reptation. Ce qui signifie que la création de liens entre les chaînes ne requiert pas qu'elles parcourent l'intégralité de leur tube. Une reptation partielle semblerait amplement suffisante pour avoir une qualité d'interface nécessaire à une bonne cohésion.

Néanmoins, nous savons que la cocrystallisation joue un rôle prépondérant par rapport à la formation d'enchevêtrements dans le soudage des polymères semi-cristallins [73, 74]. On peut alors définir un autre critère qui serait qu'une bonne cohésion est atteinte si les chaînes diffusent seulement sur une distance équivalente à la longue période de l'empilement lamellaire donc si  $\chi(t) \approx L_p$  comme présenté sur la figure 2.4. Il est donc nécessaire de définir  $\tau_{L_p}$ , le temps de diffusion pour parcourir  $L_p$  à l'aide de l'équation 2.1.

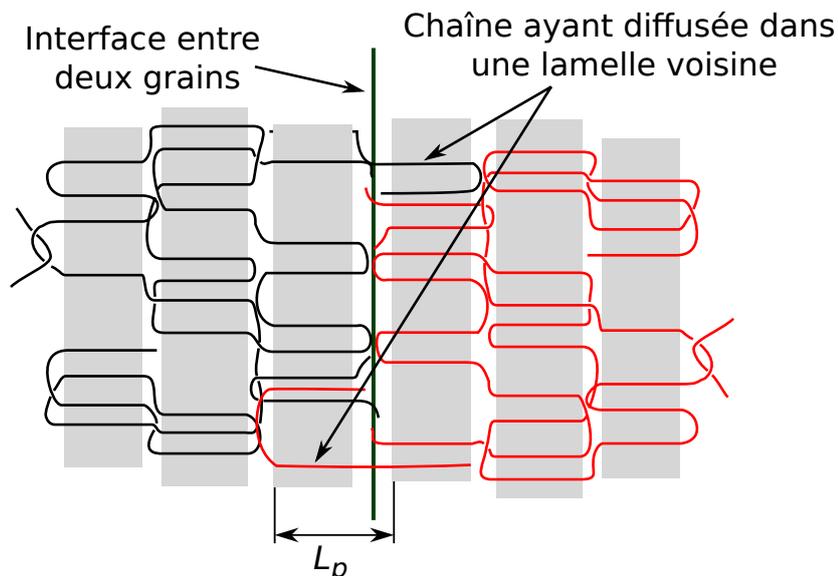


FIGURE 2.4.: Schématisation de la diffusion sur une distance équivalente à  $L_p$

Dans le but de quantifier ce critère, nous avons repris les données issues du frittage partiel à 46 coups pour lequel le temps de frittage à l'état fondu est d'environ 200 s. Sur la figure 2.5 ont

été tracés en fonction de la masse molaire le critère de Wool  $\left(\frac{t}{\tau_{rep}}\right)^{1/4}$  ainsi que le critère de la longue période  $\left(\frac{t}{\tau_{Lp}}\right)^{1/4}$ . Nous avons également tracé le critère mécanique  $(\varepsilon_{break}/1,7)$  avec 1,7 qui est la valeur de l'allongement à la rupture pour un UHMWPE correctement fritté. Ce critère mécanique est analogue au critère  $G_{1c}/G_{1c}^0$  qui est utilisé pour qualifier le soudage entre deux surfaces planes avec  $G_{1c}$  l'énergie de fracture d'une soudure et  $G_{1c}^0$  l'énergie de cohésion du matériau. Les deux critères convergent vers une valeur de 1 pour une masse molaire d'environ  $1 \times 10^6$  g/mol, ce qui signifie que les chaînes ont pu diffuser sur une distance équivalente ou supérieure à  $R_g$  ou  $L_p$  pour un temps de soudage de 200 s.

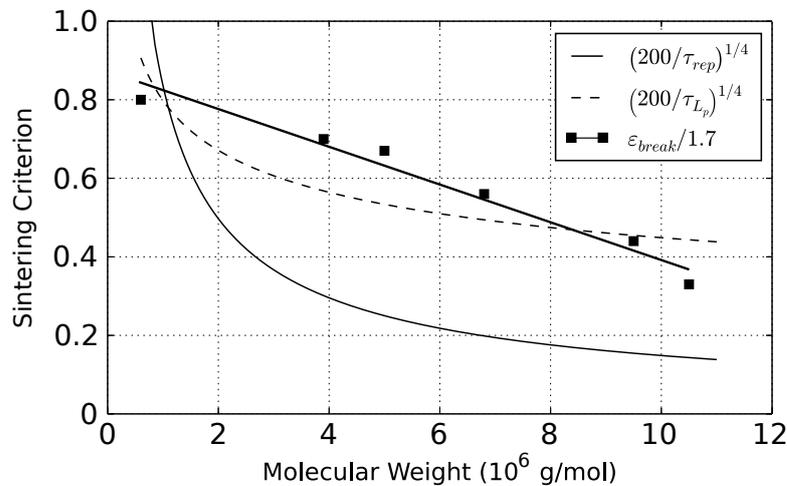


FIGURE 2.5.: Critère de la longue période en fonction de la masse molaire

Qui plus est, le critère mécanique diminue avec la masse molaire ce qui indique que, pour des paramètres CGV identiques, le soudage devient de plus en plus difficile. Le critère de la longue période s'ajuste correctement avec le critère mécanique alors que ce n'est pas le cas du critère de WOOL qui dévie fortement. Il s'avère donc que le critère de WOOL est bien trop sévère pour quantifier l'efficacité du soudage du UHMWPE.

Le critère de la longue période semble plus pertinent pour prévoir le frittage des UHMWPE. La diffusion sur cette plus courte distance concorde mieux avec nos observations. Une réorganisation à plus courte distance, telle qu'une diffusion sur une distance équivalente à la longue période afin de permettre la cocrystallisation, est donc suffisante pour conférer une bonne qualité d'interface.

On remarque que la distance  $L_p = 40$  nm correspond au rayon de giration d'une chaîne ayant une masse molaire de  $1,5 \times 10^6$  g/mol. Il est donc cohérent que le critère de WOOL soit valide seulement pour le GHR 8110 puisque sa masse molaire est de  $0,6 \times 10^6$  g/mol.

Le fait que les propriétés mécaniques des matériaux CGV soient similaires à celles des maté-

riaux obtenus par compression à chaud met en évidence qu'une réorganisation rapide, une fois la température de fusion atteinte, est possible pour des polymères de masse molaire élevée. Il est remarquable que cette observation concorde avec l'idée d'une « explosion » à la fusion imaginée par de GENNES [80] qui suppose que des cristaux de polyéthylène désenchevêtrés peuvent se conformer en une pelote statistique dans un temps beaucoup plus court que le temps de reptation. Ce qui est une preuve que le couplage par enchevêtrement est relié à la mobilité segmentale plutôt qu'à la mobilité de la chaîne [81]. Toutefois cette possibilité d'explosion à la fusion reste hypothétique puisqu'elle n'a été observée que dans des cas particuliers et que la CGV est sensible à la masse molaire.

### 2.3. Traitement thermique sur la poudre avant la mise en œuvre

Les poudres natives sont considérées comme étant peu enchevêtrées et en suivant les suppositions de de GENNES sur l'explosion à la fusion, une fois chauffée au-dessus du point de fusion les chaînes se réorganisent très rapidement sur de grandes distances. En admettant que cette explosion ait lieu avec la poudre native, sa contribution permettrait de faciliter la diffusion des chaînes. La mise en œuvre d'une poudre « cuite » et donc qui aurait « explosé » devrait donner de moins bons résultats puisque que la contribution de l'explosion sera perdue.

De la poudre de GUR 4113, déposée en couche de quelques millimètres d'épaisseur sur une plaque d'acier, a été chauffée à 180 °C pendant 10 minutes. Cette poudre par la suite a été mise en œuvre avec les mêmes paramètres que la poudre sans traitement thermique.

Sur la figure 2.6 sont représentées les courbes de traction avec la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie de deux essais identiques mise à part la poudre. Pour les deux essais, le taux de phase recristallisée est de 100 %. L'échantillon avec la poudre cuite présente un durcissement un peu moins fort et un allongement à la rupture plus important que pour la poudre normale.

De ce comportement on peut en conclure deux scénarios. Soit l'explosion à la fusion n'a pas eu lieu avec notre polymère, soit elle a eu lieu mais ne concourt pas au frittage de la poudre.

Le premier scénario est envisageable parce que le phénomène a été mis en évidence sur un film avec des chaînes désenchevêtrées qui est obtenu par séchage à partir d'une solution. Il n'est donc pas évident que dans le cas de la poudre ce phénomène puisse avoir lieu. La vérification n'est par ailleurs pas possible puisqu'il faudrait mesurer la capacité d'étirage du matériau avant et après l'explosion.

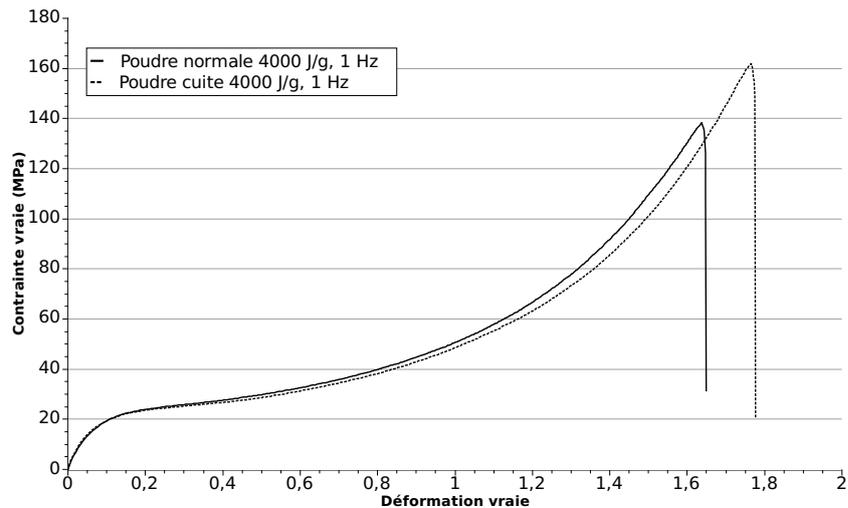


FIGURE 2.6.: Traction en fonction du type de poudre avec les mêmes paramètres de mise en œuvre

Le second scénario est plus difficile à envisager. Bien que la poudre normale voit la rupture arriver plus tôt, il ne faut pas oublier que son point de fusion est plus élevé et que la diffusion n'a dû se faire pendant un temps plus court. Nous avons vu précédemment que même si le polymère est totalement fondu, l'allongement à la rupture va encore dépendre du nombre de coups.

## 2.4. Conclusion

La CGV permet d'obtenir un matériau ductile en l'espace de quelques minutes même pour des polymères de masse molaire très élevée. L'échauffement dû aux dissipations viscoélastiques suite aux impacts et les frottements entre les grains de poudre permet d'atteindre le point de fusion du polymère. Cependant l'avancement du frittage est affecté par la masse molaire. Quand elle augmente, la dissipation énergétique lors des impacts diminue ce qui limite l'échauffement du matériau et donc la quantité de poudre qui peut être fondue dans un nombre de frappes imparti. Les poudres natives ont donc des propriétés viscoélastiques qui dépendent de la masse molaire.

Le mécanisme de frittage a été discuté sous l'angle de l'interdiffusion des chaînes à l'échelle de temps de notre procédé. Le critère de WOOL, basé sur un déplacement des chaînes à travers l'interface sur une distance équivalente au rayon de giration, n'est vérifié que pour des polymères dont la masse molaire n'excède pas  $10^6$  g/mol. Ce qui signifie que pour ces polymères, le temps pour obtenir un bon frittage est inférieur au temps de reptation. Pour des masses molaires plus

élevées, le temps de reptation devient largement plus grand que la durée de mise en œuvre par CGV et donc le critère de WOOL n'est plus vérifié. Toutefois la diffusion sur une distance équivalente à la longue période est suffisante pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques. Il y a une concordance entre le critère basé sur une diffusion sur une distance égale à la longue période et le critère mécanique basé sur l'allongement à la rupture. La cocrystallisation joue donc le rôle majeur dans le soudage des polymères semi-cristallins.

# Conclusion et perspectives

# Conclusion

La compaction à grande vitesse (CGV) des polymères semi-cristallins est adaptée à la mise en œuvre des polymères présentant une très forte viscosité à l'état fondu qui rend la mise en œuvre par des procédés classiques (injection ou extrusion) quasi-impossible. Ces matériaux se présentent sous la forme de poudres que l'on définit comme natives qui sont très cristallines. Les impacts successifs à haute énergie permettent l'échauffement de la poudre. La fusion commence à la surface des grains pour se poursuivre, au fur et à mesure des impacts, vers l'intérieur de la particule. Cet aspect séquentiel du procédé ouvre à la possibilité de contrôler la proportion de poudre native qui sera conservée dans le matériau et d'établir un compromis entre la rigidité (forte proportion de poudre native) et la ductilité (faible proportion ou absence de poudre native).

Cette étude suivait deux axes majeurs. D'un côté l'aspect technique qui était de parfaire l'outillage pour sa fiabilité et pour améliorer la reproductibilité ainsi que de quantifier l'hétérogénéité et les défauts des pièces finales.

D'un point de vue scientifique nos bases étaient les résultats du travail de thèse précédent. Toutefois quelques points avaient été peu approfondis ou n'avaient pas été abordés. La modélisation du procédé ne contenait que quelques données expérimentales, les effets de gradients sur l'hétérogénéité de la pièce n'avaient pas été mesurés, les mécanismes de frittage n'avaient pas été étudiés à l'échelle moléculaire et l'influence de la masse molaire était inconnue. Il s'agissait donc de comprendre la conversion de l'énergie cinétique des impacts en chaleur afin de définir un critère de processabilité et savoir quels sont les mécanismes de frittage qui entrent en jeu lors de la CGV. Les matériaux choisis étaient le polyéthylène ultra haute masse molaire (UHMWPE) qui se prête bien à une élaboration par CGV et le polyoxyméthylène (POM) qui au contraire présente de sérieuses difficultés de mise en œuvre.

Au cours de cette étude, nous avons pu mettre en œuvre, sans difficulté particulière et dans un temps court, une large gamme de UHMWPE sous leur forme native, ayant une masse molaire comprise entre  $0,6 \times 10^6$  g/mol à  $10,5 \times 10^6$  g/mol. Cet aspect engageant ne doit pas faire oublier

que ce résultat n'a pas pu être transposé au POM qui, du fait de sa rigidité très élevée à l'état natif, est peu enclin à la mise en œuvre par CGV dans des conditions proches de celles du PE. Toutefois la meilleure connaissance des paramètres essentiels de la mise en œuvre laisse à penser que, dans un avenir proche, l'obtention de pièces non fragiles est possible.

### **Amélioration continue de l'outillage**

Tout au long des différentes campagnes d'essais, l'outillage a été l'objet de constantes améliorations pour pallier les différentes faiblesses ou pour s'adapter à l'apparition de nouveaux besoins. Ce travail, principalement du fait du CETIM, a permis la mise en place d'un cahier des charges et la réalisation d'une nouvelle version de l'outillage qui permet une amélioration sensible de la fiabilité et la maîtrise des paramètres.

### **Une sensibilité aux conditions de mise en œuvre**

Les conditions de mise en œuvre regroupent de nombreux paramètres et contribuent à complexifier la mise au point du procédé. La partie traitant de l'hétérogénéité, des défauts et l'anisotropie a clairement mis en évidence que pour obtenir une pièce homogène, la meilleure façon était de chercher la fusion complète. C'est toutefois perdre l'intérêt de la conservation d'une partie de la poudre native. Une température homogène dans la poudre, au moment de commencer les frappes, est nécessaire pour assurer l'homogénéité du taux de phase recristallisée au sein de la pièce. C'est donc une condition difficile à mettre en place mais qui est indispensable. Les défauts liés à la cristallisation de l'extérieur vers l'intérieur de la pièce sont, quant à eux, plus facilement évitables via l'étape de post-compaction qui consiste à appliquer une pression de 60 MPa lors du refroidissement. Un apport supplémentaire de la post-compaction est qu'elle permet de mieux contrôler l'aspect dimensionnel de la pièce finale.

### **Vers une modélisation du procédé**

La modélisation du procédé n'avait été abordée que superficiellement jusqu'à présent. En reprenant les données acquises précédemment il a été mis en évidence qu'une frappe correspond en fait à une oscillation. Il a donc été possible d'en déterminer le travail et d'en déduire l'énergie qui est dissipée dans le matériau à chaque cycle. Cet aspect dissipatif prend en compte l'évolution des propriétés viscoélastiques du polymère avec la température. On peut alors faire le rapprochement avec les conséquences du gradient thermique au sein de la poudre lors des frappes. La dissipation

énergétique et par conséquent l'échauffement et la fusion des cristallites ne seront pas homogènes.

Un des objectifs de ce travail était de prévoir la « processabilité » d'un polymère par CGV et de comprendre pourquoi le POM se prête mal au frittage par notre procédé. Tout d'abord le POM sous sa forme native est très cristallin, donc sa fusion nécessite beaucoup d'énergie mais au-delà de cette quantité à fondre la très forte rigidité de la poudre fait que l'énergie dissipée lors d'une frappe est faible. Cette relation entre la déformation de la poudre lors des impacts et l'échauffement de la poudre se retrouve dans le fait que le procédé est plus efficace en augmentant l'énergie de chaque coup.

## **De l'influence de la masse molaire**

Nous avons montré que l'échauffement lors des impacts diminuait lorsque la masse molaire augmentait. Nous ne pouvons pas toutefois attribuer cette diminution à une plus grande rigidité ou à une plus faible dissipation viscoélastique de la poudre native lorsque la masse molaire croît.

La masse molaire n'a qu'un effet limité sur le frittage qui est confirmé par l'inadéquation de la diffusion des chaînes sur une distance équivalente au rayon de giration pour expliquer le soudage. Cela montre que la création de l'intégralité des enchevêtrements entre plusieurs chaînes, qui dépend fortement de la masse molaire, n'est pas la condition *sine qua non* pour assurer la bonne cohésion du matériau. Une réorganisation des chaînes sur une distance de l'ordre de la longue période est propice à la mise en commun d'autres chaînes dans les cristallites en vue d'une cocrystallisation et l'emmêlement de celles-ci ce qui apporte un couplage mécanique à l'origine de la cohésion de la poudre.

# Perspectives

Puisque le couplage mécanique entre les grains de poudre trouve son origine dans les réorganisations d'une partie des chaînes du polymère sans former la totalité des enchevêtrements — la caractérisation mécanique se faisant uniquement aux temps courts — il serait intéressant de voir le comportement mécanique aux temps longs par des essais de fluage ou de traction à chaud pour connaître le type de couplage mécanique qui se met en place lors du frittage. Pour reprendre l'idée d'un composite, il doit être possible de mettre en œuvre un mélange de poudre native d'un UHMWPE et une poudre d'un polyéthylène de plus faible masse molaire qui puisse fondre à plus basse température et qui joue le rôle de matrice.

Maintenant que nous savons que la déformation lors de l'impact est le critère clé de la CGV, il est tout à fait imaginable de mettre en œuvre le POM ou un autre polymère semi-cristallin en choisissant une énergie d'impact adaptée à la rigidité du matériau. Une autre voie à explorer est l'utilisation de matériaux chargés mais pour lesquels il faudra prêter attention à la déformation avant que les charges ne forment un empilement plus rigide que la matrice polymère.

Dans l'objectif de parfaire la modélisation du procédé et en connaître les limites, il est indispensable de connaître la déformation de la poudre en fonction du polymère, de la température et de l'énergie de l'impact. Calculer ces valeurs d'un point de vue théorique semble une quête difficile puisqu'il faudrait connaître la compressibilité oedométrique du matériau en fonction de la température, la contrainte qui est appliquée en fonction de l'énergie d'impact, le transfert de contrainte sur la matrice et la déformation de la matrice. Des mesures *in-situ* avec une caméra rapide sont certainement plus adaptées à cette démarche. Les données acquises pourront être injectées dans une modélisation par des éléments finis.

# Bibliographie

- [1] M. NARKIS et N. ROSENZWEIG : *Polymer Powder Technology*. Wiley, 1995.
- [2] J. P. JOG : Solid state processing of polymers : A review. *Advances in Polymer Technology*, 12(3):281–289, 1993.
- [3] A.B ARIAWAN, S EBNESAJJAD et S.G HATZIKIRIAKOS : Preforming behavior of polytetrafluoroethylene paste. *Powder Technology*, 121(2–3):249 – 258, 2001.
- [4] K. S. HAN, J. F. WALLACE, R. W. TRUSS et P. H. GEIL : Powder compaction, sintering, and rolling of ultra high molecular weight polyethylene and its composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 19(3):313–349, 1981.
- [5] A. E. ZACHARIADES, M. P. C. WATTS et R. S. PORTER : Solid state extrusion of ultra high molecular weight polyethylene. processing and properties. *Polymer Engineering & Science*, 20(8):555–561, 1980.
- [6] W. O. STATTON : Coherence and deformation of lamellar crystals after annealing. *Journal of Applied Physics*, 38(11):4149–4151, 1967.
- [7] Sanjay RASTOGI, Lada KURELEC, Juul CUIJPERS, Dirk LIPPITS, Markus WIMMER et Piet J. LEMSTRA : Disentangled state in polymer melts; a route to ultimate physical and mechanical properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 288(12):964–970, 2003.
- [8] Dmitry M. REIN, Liron SHAVIT, Rafail L. KHALFIN, Yachin COHEN, Ann TERRY et Sanjay RASTOGI : Phase transitions in ultraoriented polyethylene fibers under moderate pressures : A synchrotron x-ray study. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 42(1):53–59, 2004.
- [9] Gregory T. PAWLIKOWSKI, Donald J. MITCHELL et Roger S. PORTER : Coextrusion drawing of reactor powder of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 26(9):1865–1870, 1988.

- [10] Bruno P. ROTZINGER, Henri D. CHANZY et Paul SMITH : High strength/high modulus polyethylene : synthesis and processing of ultra-high molecular weight virgin powders. *Polymer*, 30(10):1814 – 1819, 1989.
- [11] T. KANAMOTO, E. S. SHERMAN et R. S. PORTER : Extrusion of polyethylene single-crystals. *Polymer Journal*, 11(6):497–502, 1979.
- [12] Roger S. PORTER, Tetsuo KANAMOTO et Anagnostis E. ZACHARIADES : Property opportunities with polyolefins : a review. preparations and applications of high stiffness and strength by uniaxial draw. *Polymer*, 35(23):4979 – 4984, 1994.
- [13] David JAUFFRÈS : *Polymères à hautes performances mécaniques élaborés par Compaction à Grande Vitesse : mécanismes de frittage et relations procédé/microstructure/propriétés mécaniques*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [14] D. JAUFFRÈS, O. LAME, G. VIGIER et F. DORÉ : Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction. *Polymer*, 48-21:6374–6383, 2007.
- [15] D. JAUFFRÈS, O. LAME, G. VIGIER, F. DORÉ et V. FRIDRICI : Yield, creep, and wear properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(5):2579–2585, 2008.
- [16] D. JAUFFRÈS, O. LAME, G. VIGIER et F. DORÉ : How nascent structure of semicrystalline polymer powders enhances bulk mechanical properties. *Macromolecules*, 41(24):9793–9801, 2008.
- [17] D. JAUFFRÈS, O. LAME, G. VIGIER, F. DORÉ et T. DOUILLARD : Sintering mechanisms involved in high-velocity compaction of nascent semicrystalline polymer powders. *Acta Materialia*, 57(8):2550 – 2559, 2009.
- [18] I. M. WARD et P. J. HINE : Novel composites by hot compaction of fibers. *Polymer Engineering & Science*, 37(11):1809–1814, 1997.
- [19] N.D JORDAN, R.H OLLEY, D.C BASSETT, P.J HINE et I.M WARD : The development of morphology during hot compaction of tensylon high-modulus polyethylene tapes and woven cloths. *Polymer*, 43(12):3397 – 3404, 2002.
- [20] I. M. WARD et P. J. HINE : The science and technology of hot compaction. *Polymer*, 45(5):1413 – 1427, 2004.

- [21] D. JAUFFRÈS, O. LAME, G. VIGIER, F. DORÉ et C. CHERVIN : Mechanical and physical characterization of polyoxymethylene processed by high-velocity compaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 106:488–497, 2007.
- [22] Michael F. BUTLER, Athene M. DONALD, Wim BRAS, Geoffrey R. MANT, Gareth E. DERBYSHIRE et Anthony J. RYAN : A real-time simultaneous small- and wide-angle x-ray scattering study of in-situ deformation of isotropic polyethylene. *Macromolecules*, 28(19):6383–6393, 1995.
- [23] John D. HOFFMAN et Robert L. MILLER : Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment. *Polymer*, 38(13):3151 – 3212, 1997.
- [24] R. SÉGUÉLA : Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers : The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 43(14):1729–1748, 2005.
- [25] S. M. KURTZ : *The UHMWPE handbook : ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement*. Elsevier Academic Press, 2004.
- [26] B. A. G. SCHRAUWEN, R. P. M. JANSSEN, L. E. GOVAERT et H. E. H. MEIJER : Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers. *Macromolecules*, 37(16):6069–6078, août 2004.
- [27] Z. BARTCZAK et M. KOZANECKI : Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. part i. stress-strain behavior. *Polymer*, 46(19):8210 – 8221, 2005. Controlled Macromolecular Synthesis and Controlled Architectures - Supramolecular Polymer Assemblies, IUPAC MACRO 2004.
- [28] Z. BARTCZAK : Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. part ii. strain recovery. *Polymer*, 46(23):10339 – 10354, 2005.
- [29] Zbigniew BARTCZAK : Effect of chain entanglements on plastic deformation behavior of ultra-high molecular weight polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 48(3):276–285, 2010.
- [30] J. CAZENAIVE, R. SEGUÉLA, B. SIXOU et Y. GERMAIN : Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance. *Polymer*, 47(11):3904 – 3914, 2006. Special issue in honour of James McGrath.

- [31] A. MUÑOZ-ESCALONA et A. PARADA : Factors affecting the nascent structure and morphology of polyethylene obtained by heterogeneous ziegler—natta catalysts : 2. crystallinity and melting behaviour. *Polymer*, 20(7):859 – 866, 1979.
- [32] Y. L. JOO, O. H. HAN, H. K. LEE et J. K. SONG : Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by x-ray diffraction and solid state nmr. *Polymer*, 41(4):1355 – 1368, 2000. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXW-3XVG7P0-G/2/9c666de0902651e8584ab043f6f10fb8>.
- [33] Joachim LOOS, Michael ARNDT-ROSENAU, Ulrich WEINGARTEN, Walter KAMINSKY et Piet J. LEMSTRA : Melting behavior of nascent polyolefins synthesized at various polymerization conditions. *Polymer Bulletin*, 48:191–198, 2002. 10.1007/s00289-002-0022-2.
- [34] Sanjay RASTOGI, Dirk R. LIPPITS, Gerrit W. M. PETERS, Robert GRAF, Yefeng YAO et Hans W. SPIESS : Heterogeneity in polymer melts from melting of polymer crystals. *Nat Mater*, 4(8):635–641, août 2005.
- [35] Sanjay RASTOGI, Dirk R LIPPITS, Günther W H HÖHNE, Brahim MEZARI et Pieter C M M MAGUSIN : The role of the amorphous phase in melting of linear uhmw-pe ; implications for chain dynamics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(20):205122, 2007.
- [36] Sanjay RASTOGI, Yefeng YAO, Dirk R. LIPPITS, Günther W. H. HÖHNE, Robert GRAF, Hans Wolfgang SPIESS et Piet J. LEMSTRA : Segmental mobility in the non-crystalline regions of semicrystalline polymers and its implications on melting. *Macromolecular Rapid Communications*, 30(9-10):826–839, 2009.
- [37] Bernhard WUNDERLICH et Theodore DAVIDSON : Extended-chain crystals. i. general crystallization conditions and review of pressure crystallization of polyethylene. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, 7(12):2043–2050, 1969.
- [38] D. C. BASSETT, S. BLOCK et G. J. PIERMARINI : A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth. *Journal of Applied Physics*, 45(10):4146–4150, 1974.
- [39] H. T. TSENG et Paul J. PHILLIPS : Crystallization kinetics of linear polyethylene at elevated pressures. *Macromolecules*, 18(8):1565–1571, 1985.
- [40] Yash P. KHANNA, Edith A. TURI, Thomas J. TAYLOR, Virgil V. VICKROY et Richard F. ABBOTT : Dynamic mechanical relaxations in polyethylene. *Macromolecules*, 18(6):1302–1309, 1985.

- [41] K-H NITTA et A TANAKA : Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes. *Polymer*, 42(3):1219 – 1226, 2001.
- [42] Rakesh POPLI et Leo MANDELKERN : Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 25(3):441–483, 1987.
- [43] Buckley CRIST, Christopher J. FISHER et Paul R. HOWARD : Mechanical properties of model polyethylenes : tensile elastic modulus and yield stress. *Macromolecules*, 22(4):1709–1718, 1989.
- [44] Séverine HUMBERT, Olivier LAME, Roland SÉGUÉLA et Gérard VIGIER : A re-examination of the elastic modulus dependence on crystallinity in semi-crystalline polymers. *Polymer*, 52(21):4899 – 4909, 2011.
- [45] F. J. BALTÁ-CALLEJA et Stoyko. FAKIROV : *Microhardness of polymers*. Cambridge University Press, Cambridge [England], 2000.
- [46] Z. BARTCZAK : Effect of chain entanglements on plastic deformation behavior of linear polyethylene. *Macromolecules*, 38(18):7702–7713, 2005.
- [47] A. E. ZACHARIADES : The effect of powder particle fusion on the mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene. *Polym Eng Sci*, 25(12):747–750, 1985.
- [48] Rizwan M. GUL et Frederick J. MCGARRY : Processing of ultra-high molecular weight polyethylene by hot isostatic pressing, and the effect of processing parameters on its microstructure. *Polymer Engineering and Science*, 44(10):1848–1857, 2004.
- [49] C. Paul BUCKLEY, Junjie WU et David W. HAUGHIE : The integrity of welded interfaces in ultra high molecular weight polyethylene : Part 1–model. *Biomaterials*, 27(17):3178–3186, juin 2006.
- [50] J. J. WU, C. P. BUCKLEY et J. J. O’CONNOR : The origin of fusion defects in ultra-high molecular weight polyethylene for joint replacement prostheses. *Journal of Materials Science Letters*, 20(5):473–475, 2000.
- [51] J.J WU, C.P BUCKLEY et J.J O’CONNOR : Mechanical integrity of compression-moulded ultra-high molecular weight polyethylene : effects of varying process conditions. *Biomaterials*, 23(17):3773–3783, septembre 2002.
- [52] S. WANG et S. GE : The mechanical property and tribological behavior of uhmwpe : Effect of molding pressure. *Wear*, 263(7-12):949–956, septembre 2007.

- [53] N. C PARASNIS et K RAMANI : Analysis of the effect of pressure on compression moulding of uhmwpe. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, 9:165–172, 1998. 10.1023/A :1008871720389.
- [54] J. FRENKEL : Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *J. Phys*, 9:385, 1945.
- [55] R. W. TRUSS, K. S. HAN, J. F. WALLACE et P. H. GEIL : Cold compaction molding and sintering of ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, 20(11):747–755, 1980.
- [56] A. SIEGMANN, I. RAITER, M. NARKIS et P. EYERER : Effect of powder particle morphology on the sintering behaviour of polymers. *Journal of Materials Science*, 21:1180–1186, 1986. 10.1007/BF00553250.
- [57] A. BARNETSON et P. R. HORNSBY : Observations on the sintering of ultra-high molecular weight polyethylene (uhmwpe) powders. *Journal of Materials Science Letters*, 14(2):80–84, janvier 1995.
- [58] G. H. MICHLER, V. SEYDEWITZ, M. BUSCHNAKOWSKI, L. P. MYASNIKOWA, E. M. IVAN'KOVA, V. A. MARIKHIN, Y. M. BOIKO et S. GOERLITZ : Correlation among powder morphology, compactability, and mechanical properties of consolidated nascent uhmwpe. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(2):866–875, 2010.
- [59] Ákos KMETTY, Tamás BÁRÁNY et József KARGER-KOCSIS : Self-reinforced polymeric materials : A review. *Progress in Polymer Science*, 35(10):1288 – 1310, 2010.
- [60] C. WHITEHOUSE, M. L. LIU et P. GAO : Cold extrusion and in situ formation of self-blends of uhmwpe : Part 1. processability and thermal characterization. *Polymer*, 40(6):1421 – 1431, 1999.
- [61] A. G. GIBSON, I. M. WARD, B. N. COLE et B. PARSONS : Hydrostatic extrusion of linear polyethylene. *Journal of Materials Science*, 9:1193–1196, 1974. 10.1007/BF00552839.
- [62] A. G. GIBSON et I. M. WARD : Hydrostatic extrusion of linear polyethylene : Effects of molecular weight and product diameter. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 16(11):2015–2030, 1978.
- [63] A. J. WADDON et A. KELLER : A temperature window of extrudability and reduced flow resistance in high-molecular weight polyethylene ; interpretation in terms of flow-induced

mobile hexagonal phase. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 28(7):1063–1073, 1990.

- [64] J.W.H KOLNAAR et A KELLER : A temperature window of reduced flow resistance in polyethylene with implications for melt flow rheology : 1. the basic effect and principal parameters. *Polymer*, 35(18):3863 – 3874, 1994.
- [65] J. W. H. KOLNAAR et A. KELLER : A temperature window of reduced flow resistance in polyethylene with implications for melt flow rheology : 2. rheological investigations in the extrusion window. *Polymer*, 36(4):821 – 836, 1995.
- [66] H. M. M. van BILSEN, H. FISCHER, J. W. H. KOLNAAR et A. KELLER : A temperature window of reduced flow resistance in polyethylene : In situ waxes. *Macromolecules*, 28(25): 8523–8527, décembre 1995.
- [67] J. W. H. KOLNAAR et A. KELLER : A singularity in the melt flow of polyethylene with wider implications for polymer melt flow rheology. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 67: 213 – 240, 1996. Papers Presented at the Workshop on 'Unresolved Experimental Dilemmas in the Dynamics of Complex Fluids'.
- [68] P. G. de GENNES : Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2):572–579, 1971.
- [69] R. P. WOOL et K. M. O'CONNOR : A theory crack healing in polymers. *Journal of Applied Physics*, 52(10):5953 –5963, oct 1981.
- [70] Young Hwa KIM et Richard P. WOOL : A theory of healing at a polymer-polymer interface. *Macromolecules*, 16(7):1115–1120, 1983.
- [71] R. P. WOOL, B.-L. YUAN et O. J. MCGAREL : Welding of polymer interfaces. *Polymer Engineering & Science*, 29(19):1340–1367, 1989.
- [72] G. AGRAWAL, R. P. WOOL, W. D. DOZIER, G. P. FELCHER, J. ZHOU, S. PISPAS, J. W. MAYS et T. P. RUSSELL : Interdiffusion of polymers across interfaces. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 34(17):2919–2940, 1996.
- [73] A. N. GENT, E.-G. KIM et P. YE : Autohesion of crosslinked polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 35(4):615–622, 1997.
- [74] Y.-Q. XUE, T. A. TERVOORT, S. RASTOGI et J. LEMSTRA : Welding behavior of semicrystalline polymers. 2. effect of cocrystallization on autoadhesion. *Macromolecules*, 33(19):7084–7087, septembre 2000.

- [75] S. RASTOGI, A. B. SPOELSTRA, J. G. P. GOOSSENS et P. J. LEMSTRA : Chain mobility in polymer systems : on the borderline between solid and melt. 1. lamellar doubling during annealing of polyethylene. *Macromolecules*, 30(25):7880–7889, décembre 1997.
- [76] Gregory D. SMITH, Christopher J.G. PLUMMER, Pierre-Etienne BOURBAN et Jan-Anders E. MÅNSON : Non-isothermal fusion bonding of polypropylene. *Polymer*, 42(14):6247 – 6257, 2001.
- [77] Gauthier JARROUSSE : *Adhésion des polymères semi-cristallins entre leur température de transition vitreuse et leur température de fusion*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2004.
- [78] LEMSTRA : Chain-extended polyethylene. *Polymer Journal*, 19:85–98, 1987.
- [79] P. J. BARHAM et D. M. SADLER : A neutron scattering study of the melting behaviour of polyethylene single crystals. *Polymer*, 32(3):393 – 395, 1991.
- [80] P. G. de GENNES : Explosion à la fusion. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie*, vol. 321:363–365, 1995.
- [81] C.W.M. BASTIAANSEN, H.E.H. MEYER et P.J. LEMSTRA : Memory effects in polyethylenes : influence of processing and crystallization history. *Polymer*, 31(8):1435 – 1440, 1990.
- [82] P. J. FLORY et T. G. FOX : Treatment of intrinsic viscosities. *Journal of the American Chemical Society*, 73(5):1904–1908, 1951.
- [83] Xi-You WANG et R. SALOVEY : Melting of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 34(2):593–599, 1987.
- [84] V. EGOROV, E. IVAN'KOVA, V. KULIK, D. LEBEDEV, L. MYASNIKOVA, V. MARIKHIN, E. RADOVANOVA, M. YAGOVKINA, V. SEYDEWITZ, S. GOERLITZ, G. MICHLER, U. NÖCHEL et F. BALTA-CALLEJA : Features of the amorphous-crystalline structure of uhmwpe. *Polymer Science Series C*, 53:75–88, 2011. 10.1134/S1811238211050018.
- [85] J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT et Eric A. GRULKE : *Polymers Handbook*. Wiley-Interscience, 2003.
- [86] W.C. OLIVER et G.M. PHARR : An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(06):1564–1583, 1992.
- [87] E. J. BALTÁ-CALLEJA et H. G. KILIAN : A novel concept in describing elastic and plastic

properties of semicrystalline polymers : polyethylene. *Colloid and Polymer Science*, 263:697–707, 1985. 10.1007/BF01422850.

[88] H. A. WATERMAN : Determination of the complex moduli of viscoelastic materials with the ultrasonic pulse method (part ii). *Colloid & Polymer Science*, 192(1):9–16, 1963.

[89] Paul SMITH, Piet J. LEMSTRA et Henk C. BOOIJ : Ultradrawing of high-molecular-weight polyethylene cast from solution. ii. influence of initial polymer concentration. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 19(5):877–888, 1981.

[90] K. NAKAYAMA, A. FURUMIYA, T. OKAMOTO, K. YAGI, A. KAITO, C. R. CHOE, L. WU, G. ZHANG, L. XIU, D. LIU, T. MASUDA et A. NAKAJIMA : Structure and mechanical-properties of ultra-high-molecular-weight polyethylene deformed near melting temperature. *Pure and Applied Chemistry*, 63(12):1793–1804, décembre 1991.

[91] John D. FERRY : *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley, 1980.

[92] M. DOI et S. F. EDWARDS : *The theory of polymer dynamics*. Oxford University Press, 1988.

# Annexes

## A. Code de la modélisation

Code source de la modélisation, le programme fonctionne dans un environnement linux avec les logiciels libres suivants :

- Python (version 2.7) <http://www.python.org>
- Numpy (version 1.6) et Scipy (version 0.10) <http://www.scipy.org>
- Matplotlib (version 1.1) <http://www.matplotlib.sf.net>
- IPython (version 0.12) <http://ipython.org>

---

```
##*- coding:utf-8 -*-

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import quad
from scipy.special import erf

Tf = 0.                # Température de fusion
xc = 0.6              # taux de cristallinité
rhoc = 0.999         # densité du cristal
rhoa = 0.855         # densité de l'amorphe'
Cps = 2.2#*10**3     # cp à l'état solide'
Cpl = 2.1#*10**3     # cp à l'état liquide'
nbcpc = float(raw_input(u'Nombre de coups = '))
m = float(raw_input(u'Masse de poudre (g) = '))
deltaH0 = float(raw_input(u'Enthalpie de fusion du cristal (J/g) = '))
#Enthalpie de fusion en J/g

def Ep(t):
    """Module élastique en Pa"""
    return 18.2+24444323*np.exp(-t/10.6)*10**6

def Es(t):
    """Module visqueux en Pa"""
    return 2+3843368*np.exp(-t/10.617894)*10**6

def sigmadepsilon(x,t = 130, e0 = 0.25, w = 350, a = 15.2):
    """Travail fourni par le bélier via les oscillations"""
    return (-e0*a*np.sin(w*x)+e0*w*(-a*x+1)*np.cos(w*x))*\
        ((e0*Es(t)-e0*a*x*Es(t))*np.cos(w*x)+(-e0*a*x*Ep(t)+e0*Ep(t))*np.sin(w*x))

def energie(t, e0=0.25):
    """Énergie dissipée dans l'échantillon calculer
    par intégration de Im(sigma)xIm(depsilon/dt) qui est la fonction
    sigmadepsilon"""
    nrj, err = quad(sigmadepsilon,0,1/15.2, (t, e0))
```

```

return nrj

def vol(t):
    return m*10**-6/rho(t)

def rep(t, s=4):
    """Répartition gaussienne de la taille des cristallites
    et donc de leur température de fusion par défaut sigma = 4"""
    return 1/(s*(2*np.pi)**0.5)*np.exp(-0.5*((t-Tf)/s)**2)

def cdf(x):
    """Fonction de répartition d'une loi normale"""
    return (1 + erf(x/2**0.5)) / 2

def skew(x,e=135,w=2,a=-1.2):
    """Pour avoir une gaussienne asymétrique"""
    t = (x-e) / w
    return 2 / w * rep(t) * cdf(a*t)

#On cherche à définir la quantité d'énergie pour fondre le cristal à une
#température donnée. On trouve la quantité de cristal en intégrant la
#fonction de répartition.

def nrjFusion(t1, t2):
    """Énergie pour fondre les cristallites entre t1 et t2
    Intégration de la loi normale entre t-0,05 et t+05"""
    dxc, err = quad(skew, t1, t2)
    return dxc*xc*deltaH0*m

#Taux de cristallinité en fonction de la température
def Xc(t):
    """taux de cristallinité en fonction de la température"""
    dxc, err = quad(skew,120,t)
    return xc*(1-dxc)

def Phic(t):
    """Taux de cristallinité volumique en fonction de la température"""
    return Xc(t)/(Xc(t)+(rhoc/rhoa)*(1-Xc(t)))

def rho(t):
    """Densité en fonction de la température"""
    return (Phic(t)*rhoc+(1-Phic(t))*rhoa)

def deltat(t, e=5):
    """Augmentation de la température en fonction de la température"""
    return e/(rho(t)*Cps*m)

t = [120.,122.5,125.]
temp_ftemp = [] #suivi de la température suivant la t de départ
xc_ftemp = [] #suivi du tx de cristal restant suivant la t de départ
for i in range(len(t)):
    suivit = [t[i]] #température après la frappe
    e = energie(t[i])*vol(t[i])
    txc, errxc = quad(skew,suivit[-1],200)#calcul du taux de cristal
    suivixc = [txc*100] #restant avant le 1er coup
    ncoup = 1
    dt = 0.005
    n_prev = 1 # Sert à stocker le nombre d'incrémentés précédent
    while ncoup <= nbcp:
        e = energie(suivit[-1])*vol(suivit[-1])
        ncoup = ncoup + 1
        n = n_prev - 1
        if rho(suivit[-1])*Cps*m*(n*dt)\

```

```

+nrjFusion(suivit[-1],suivit[-1]+n*dt)<= e:
    while rho(suivit[-1])*Cps*m*(n*dt)\
+nrjFusion(suivit[-1],suivit[-1]+n*dt)<= e:
        n = n + 1
        n_prev = n
else:
    while rho(suivit[-1])*Cps*m*(n*dt)\
+nrjFusion(suivit[-1],suivit[-1]+n*dt)>= e:
        n = n - 1
        n_prev = n
print("coup n : {0}, nb d'incrémentes = {1}".format(ncoup, n))
suivit.append(suivit[-1]+n*dt)
suiviT0 = suivit[-1]+n*dt
txc, errxc = quad(skew,suivit[-1],200) #Calcul du taux de cristal
suivixc.append(txc*100)                #restant
temp_ftemp.append(suivit)
xc_ftemp.append(suivixc)

#Mise en place du graphe

fig = plt.figure()
scatter = ['k-', 'k--', 'k-.', 'k+', 'k:']

ax = fig.add_subplot(121)
bx = fig.add_subplot(122)
for i in range(3):
    leg = str(t[i]) + u" C"
    ax.plot(temp_ftemp[i], scatter[i], label=leg)
    bx.plot(xc_ftemp[i],scatter[i], label=leg)
leg1 = ax.legend(loc=0, title=u"Température de départ")

ax.set_ylabel(u'Température (C)')
ax.set_xlabel(u'Nombre de coups')
ax.grid()

leg2 = bx.legend(loc=0, title = u"Température de départ")

bx.set_ylim(0,100)
bx.set_xlabel(u'Nombre de coups')
bx.set_ylabel(u'Qté cristal restant (%)')
bx.grid()

plt.draw()
plt.show()

```

## B. Détail du calcul des différents coefficients utilisés dans la modélisation du procédé

### Énergie par unité de volume

$$e = \int_0^t \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} dt \quad (\text{B.1})$$

### Amplitude de la déformation

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0(1 - at) \quad (\text{B.2})$$

fonction linéaire valant  $\varepsilon_0$  à  $t = 0$  et qui s'annule en  $t = 1/a$

On intégrera de 0 à  $1/a$

On prend la partie imaginaire pour avoir un sinus car l'intérêt est de  $\varepsilon_0 = 0$  en  $t = 0$ .

$$\varepsilon = \text{Im} [\varepsilon_0(1 - at)e^{j\omega t}] \quad (\text{B.3})$$

### Contrainte

Pour la contrainte on prend également la partie imaginaire pour que  $\sigma = 0$  en  $t = 0$

$$\sigma = \text{Im}[E\varepsilon] = \text{Im}[(E' + jE'')\varepsilon_0(1 - at)e^{j\omega t}] \quad (\text{B.4})$$

On développe :

$$\begin{aligned} (E' + jE'')\varepsilon_0(1 - at)e^{j\omega t} &= (E' - jE'')\varepsilon_0(1 - at) \times (\cos \omega t + j \sin \omega t) \\ &= (-\varepsilon_0 at E' + \varepsilon_0 E' + \varepsilon_0 j E'' - \varepsilon_0 at j E'')(\cos \omega t + j \sin \omega t) \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

La partie réelle vaut :

$$(-\varepsilon_0 at E' + \varepsilon_0 E'') \cos \omega t - (\varepsilon_0 E'' + \varepsilon_0 at E'') \sin \omega t \quad (\text{B.6})$$

La partie imaginaire vaut :

$$(\varepsilon_0 E'' - \varepsilon_0 at E'') \cos \omega t + (-\varepsilon_0 at E' + \varepsilon_0 E') \sin \omega t \quad (\text{B.7})$$

On dérive  $\varepsilon$  avec  $\varepsilon^* = \varepsilon_0(1 - at)e^{j\omega t}$

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon^*}{dt} &= -\varepsilon_0 a e^{j\omega t} + \varepsilon_0(1 - at)j\omega e^{j\omega t} \\ \frac{d\varepsilon}{dt} = \text{Im} \left( \frac{d\varepsilon^*}{dt} \right) &= -\varepsilon_0 a \sin \omega t + \varepsilon_0 \omega(1 - at) \cos \omega t \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

De la même manière pour la contrainte

$$\sigma = \text{Im}(\sigma^*) = (\varepsilon_0 E'' - \varepsilon_0 at E'') \cos \omega t + (-\varepsilon_0 at E' + \varepsilon_0 E') \sin \omega t \quad (\text{B.9})$$

## Calcul de $\sigma \frac{d\varepsilon}{dt}$

$$\begin{aligned} \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} &= -\varepsilon_0 a (\varepsilon_0 E'' - \varepsilon_0 at E'') \sin \omega t \cos \omega t + \varepsilon_0 \omega (1 - at) (\varepsilon_0 E' - \varepsilon_0 at E') \sin \omega t \cos \omega t \\ &\quad - \varepsilon_0 a (\varepsilon_0 E' - \varepsilon_0 at E') \sin^2 \omega t + \varepsilon_0 \omega (1 - at) (\varepsilon_0 E'' - \varepsilon_0 at E'') \cos^2 \omega t \\ &= -a E'' \varepsilon_0^2 \sin \omega t \cos \omega t + a^2 \varepsilon_0^2 t E'' \sin \omega t \cos \omega t + a^2 t^2 \varepsilon_0^2 \omega E' \sin \omega t \cos \omega t \\ &\quad - 2at \varepsilon_0^2 \omega E' \sin \omega t \cos \omega t + \varepsilon_0^2 \omega E' \sin \omega t \cos \omega t + a^2 \varepsilon_0^2 t E' \sin^2 \omega t \\ &\quad - a \varepsilon_0^2 E' \sin^2 \omega t + a^2 t^2 \varepsilon_0^2 \omega E'' \cos^2 \omega t - 2at \varepsilon_0^2 \omega E'' \cos^2 \omega t \\ &\quad + \varepsilon_0^2 \omega E'' \cos^2 \omega t \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

## Intégration entre 0 et $t$

La liste des termes à intégrer est la suivante :  $\sin \omega t \cos \omega t$ ;  $t \sin \omega t \cos \omega t$ ;  $t^2 \sin \omega t \cos \omega t$ ;  $t \sin^2 \omega t$ ;  $\sin^2 \omega t$ ;  $t^2 \cos^2 \omega t$ ;  $t \cos^2 \omega t$ ;  $\cos^2 \omega t$ .

$$\int_0^t \sin \omega t \cos \omega t dt = \left[ \frac{\sin^2 \omega t}{2\omega} \right]_0^t$$

$$\mathcal{A} = \frac{\sin^2 \omega t}{2\omega} \quad (\text{B.11})$$

$$\int_0^t \sin^2 \omega t dt = \int_0^t \frac{1 - \cos 2\omega t}{2} dt = \left[ \frac{t}{2} - \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right]_0^t$$

$$\mathcal{B} = \frac{t}{2} - \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \quad (\text{B.12})$$

$$\int_0^t \cos^2 \omega t dt = \int_0^t \frac{1 + \cos 2\omega t}{2} dt = \left[ \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right]_0^t$$

$$\mathcal{C} = \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \quad (\text{B.13})$$

$$\int_0^t t \sin \omega t \cos \omega t dt = \left[ t \frac{\sin^2 \omega t}{2\omega} \right]_0^t - \int_0^t \frac{\sin^2 \omega t}{2\omega} dt$$

$$\mathcal{D} = t \times \frac{\sin^2 \omega t}{2\omega} - \frac{1}{2\omega} \left( \frac{t}{2} - \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) \quad (\text{B.14})$$

$$\int_0^t t \cos^2 \omega t dt = \left[ t \left( \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) \right]_0^t - \int_0^t \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} dt$$

$$= t \left( \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) - \left( \left[ \frac{t^2}{4} \right]_0^t + \left[ \frac{1}{4\omega} \times \frac{-\cos 2\omega t}{2\omega} \right]_0^t \right)$$

$$\mathcal{E} = t \left( \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) - \frac{t^2}{4} + \frac{\cos 2\omega t}{8\omega^2} - \frac{1}{8\omega^2} \quad (\text{B.15})$$

$$\begin{aligned}
\int_0^t t \sin^2 \omega t \, dt &= \left[ t \left( \frac{t}{2} - \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) \right]_0^t - \int_0^t \frac{t}{2} - \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \, dt \\
&= t \left( \frac{t}{2} - \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) - \left( \left[ \frac{t^2}{4} \right]_0^t + \left[ \frac{1}{4\omega} \times \frac{\cos 2\omega t}{2\omega} \right]_0^t \right) \\
\mathcal{F} &= t \left( \frac{t}{2} - \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) - \frac{t^2}{4} - \frac{\cos 2\omega t}{8\omega^2} + \frac{1}{8\omega^2}
\end{aligned} \tag{B.16}$$

$$\begin{aligned}
\int_0^t t^2 \cos^2 \omega t \, dt &= \left[ t^2 \left( \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) \right]_0^t - \int_0^t 2t \left( \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) \, dt \\
&= t^2 \left( \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) - \left( \left[ \frac{t^3}{3} \right]_0^t + \int_0^t \frac{\sin 2\omega t}{2\omega} \, dt \right) \\
&= t^2 \left( \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) - \frac{t^3}{3} \\
&\quad - \left( \left[ \frac{t}{2\omega} \times \frac{-\cos 2\omega t}{2\omega} \right]_0^t - \int_0^t -\frac{\cos 2\omega t}{2\omega} \, dt \right) \\
&= t^2 \left( \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) - \frac{t^3}{3} + \frac{t}{2\omega} \times \frac{\cos 2\omega t}{2\omega} \\
&\quad + \left[ -\frac{1}{2\omega} \times \frac{\sin 2\omega t}{2\omega} \right]_0^t \\
\mathcal{G} &= t^2 \left( \frac{t}{2} + \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) - \frac{t^3}{3} + \frac{t}{2\omega} \times \frac{\cos 2\omega t}{2\omega} \\
&\quad - \frac{\sin 2\omega t}{4\omega^2}
\end{aligned} \tag{B.17}$$

$$\begin{aligned}
\int_0^t t^2 \cos \omega t \sin \omega t \, dt &= \left[ t^2 \frac{\sin^2 \omega t}{2\omega} \right]_0^t - \int_0^t 2t \frac{\sin^2 \omega t}{2\omega} \, dt \\
\mathcal{H} &= t^2 \times \frac{\sin^2 \omega t}{2\omega} - \frac{t}{\omega} \left( \frac{t}{2} - \frac{\sin 2\omega t}{4\omega} \right) + \frac{t^2}{4\omega} \\
&\quad + \frac{\cos 2\omega t}{8\omega^3} - \frac{1}{8\omega^3}
\end{aligned} \tag{B.18}$$

## Rassemblement de tous les membres de la formule

$$e = \mathcal{A} (\varepsilon_0^2 \omega E' - a \varepsilon_0^2 E'') + \mathcal{B} (-a \varepsilon_0^2 E') + \mathcal{C} (\varepsilon_0^2 \omega E'') + \mathcal{D} (a^2 \varepsilon_0^2 E'' - 2a \varepsilon_0^2 \omega E') + \mathcal{E} (-2a \varepsilon_0^2 \omega E'') + \mathcal{F} (a^2 \varepsilon_0^2 E') + \mathcal{G} (a^2 \varepsilon_0^2 \omega E'') + \mathcal{H} (a^2 \varepsilon_0^2 \omega E') \quad (\text{B.19})$$

## Passage d'une contrainte uniaxiale en traction à la même contrainte en œdométrie

$\sigma = E\varepsilon$  devient  $\sigma_m = \alpha \varepsilon_m$  avec :

$$\vec{\varepsilon}_m = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.20})$$

et

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}_m &= \frac{G(E-2G)}{3G-E} \text{tr} \vec{\varepsilon} \vec{I} + 2G \vec{\varepsilon} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{G(E-2G)}{3G-E} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{G(E-2G)}{3G-E} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{G(E-2G)}{3G-E} + 2G \end{pmatrix} \varepsilon_0 \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

Énergie

$$\begin{aligned} \vec{\sigma} : \vec{\varepsilon} &= 2G \varepsilon_0^2 + \frac{G(E-2G)}{3G-E} \varepsilon_0^2 \\ &= \left( 2G + \frac{G(E-2G)}{3G-E} \right) \varepsilon_0^2 \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

et

$$\sigma_m = \alpha \varepsilon_m \quad (\text{B.23})$$

Puisqu'il n'y a pas de dissipation d'énergie dans les autres directions

$$\alpha' = 2G' + \frac{G'(E' - 2G')}{3G' - E'} \quad \text{et} \quad \alpha'' = 2G'' + \frac{G'(E'' - 2G'')}{3G'' - E''} \quad (\text{B.24})$$

## C. Article à soumettre

# Sintering of UHMWPE nascent powders by High Velocity Compaction: Influence of molecular weight and impact energy

Nolwenn DOUCET<sup>a</sup>, Olivier LAME<sup>a,\*</sup>, Gérard VIGIER<sup>a</sup>, Florence DORÉ<sup>b</sup>, Roland SÉGUÉLA<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire MATEIS, UMR 5510 CNRS-INSA de Lyon, Bât. Blaise PASCAL, 7 av. Jean CAPELLE, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

<sup>b</sup>CETIM, 7 rue de la Presse, BP 802, 42952 Saint Étienne Cedex 9 (France)

---

## Abstract

The efficiency of sintering of UHMWPE nascent powders by high velocity compaction is investigated with regard to the number of impacts ( $N_{hits}$ ). The mechanical energy provided to the powder produces a partial melting and subsequent welding of the powder particles. A  $N_{hits}$  threshold value is necessary to generate mechanical cohesion in the powder-compacted billet owing to the recrystallized interfacial material which provides wetting and welding of the powder particles. Mechanical strength increases with increasing  $N_{hits}$  owing to the increasing fraction of recrystallized material. However, stiffness decreases in parallel due to the lower crystallinity of the recrystallized material compared to the original nascent powder. The influence of the molecular weight ( $M_w$ ) is also studied for a series of UHMWPE nascent powders. The  $M_w$  dependence of the recrystallized fraction and the concomitant mechanical properties is assigned to the  $M_w$  dependence of the inner microstructure of the powders that influence their viscoelastic capabilities and consequently the self-heating effect during compaction. The mechanism of particle welding is discussed in terms of chain interdiffusion with regard to the time scale of the process. Wool's welding criterion based on the reptation of chains over their own radius of gyration through the interface only applies for  $M_w < 10^6$  g/mol. It turned out that above this  $M_w$  value efficient welding is already obtained after chain diffusion over a distance close to the stacking long period thanks to the occurrence of co-crystallization.

*Keywords:* UHMWPE, sintering, crystallization, welding.

---

## 1. Introduction

High molecular weight polymers display a very high viscosity that is a strong prejudice for conventional melt-processing such as injection or extrusion. Indeed, polymer viscosity and reptation time

are related to the molecular weight at the power 3 or close to [1, 2]. In contrast, high molecular weight generally results in high mechanical performances, particularly regarding the resistance to creep, impact and wear.

Readily after synthesis, polymer reactor powders are compounded with additives into pellets by melt-extrusion, then pellets are processed by ex-

---

\*Corresponding author

*Email address:* olivier.lame@insa-lyon.fr (Olivier LAME)

*Preprint submitted to Elsevier*

May 30, 2012

trusion or injection. However, for high molecular weight polymers such as ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) or polytetrafluoroethylene (PTFE), the very high viscosity makes melt-processes inapplicable. For these polymers only compression-molding, ram-extrusion or sintering of nascent powders can be applied at high temperature [3]. The major drawback of these processes is the long duration, i.e. several hours far above the melting point [4]. A direct consequence is high energetic cost and risks of polymer thermal degradation [5].

In recent years [6–8], a novel method of polymer powder sintering based on High Velocity Compaction (HVC) was developed in collaboration between INSA-Lyon and CETIM-Saint-Etienne. In contrast to ram-extrusion or hot-compaction, the powder is heated at a temperature just below the melting point. Particle sintering is achieved thanks to the high energy impacts that promotes a very close contact of the powder grains and generates a temperature increase of the polymer slightly above its melting point. The second main difference between HVC sintering and conventional compression-molding is that the former one can be completed within a few minutes as compared to several hours in the case of compression-molding for producing bulk isotropic parts.

Due to the sequential character of the HVC process, the mechanism of the powder grain sintering could be easily followed up. Jauffrès *et al.* [8] showed that full densification is reached in the first HVC impacts. Then the temperature gradually increases by self-heating, due to friction between particles and viscoelastic dissipation within the poly-

mer powder grains. This temperature increase results in the partial melting of the material, starting at the particle boundaries. Melting was suspected to gradually progress toward the particle core as a function of increasing impacts.

Depending of the total energy provided to the powder via a variable number of impacts, the material may be either partly or fully melted. This specific property of HVC offers the opportunity of regulating the partial melting of the powder, and therefore adjusting the mechanical properties of the sintered material. Indeed, due to its high crystal content, the nascent powder has a much higher stiffness than the melt-crystallized part of the polymer. This particular applies to nascent UHMWPE powders. The residual nascent powder in the HVC-sintered material works as a reinforcing filler that enhances the mechanical properties of the bulk piece. The HVC-sintered materials can be defined as a self-composites or self-reinforced polymeric materials [7, 9–11], by analogy with Hine and Ward regarding UHMWPE compacted fibers [12, 13]. As in the case of actual polymer composites, the mechanical properties of the sintered material depend on the filler content. In HVC, the filler ratio can be adjusted via processing parameters, *i.e.* tool temperature, number and energy of impacts.

Only few information are available on the structure of nascent semi-crystalline polymers, particularly regarding the mechanical properties. Nevertheless, nascent powder of UHMWPE shows some particular properties: a high crystallinity and an higher melting point but these properties are lost after the first melting. High crystallinity could be explained by the high mobility of chains and a few

entanglements during synthesis which ease the crystal formation. During the UHMWPE polymerization, there is a competition between the polymer chain extension and the crystallization that creates topological constraints in the amorphous phase [14]. This competition depends on the polymerization conditions that are specific to each producer [15]. Generally, the chain mobility in the amorphous phase is reduced and the melting point of the crystalline phase is increased as compared with melt-crystallized materials [16].

Previous HVC studies were focused at polyoxymethylene [6] and a single UHMWPE grade [7]. The present deals with the mechanical properties as a function of HVC experimental conditions and on the capabilities of various UHMWPE grades to be processed by HVC. The mechanisms of sintering are also discussed at a molecular scale.

## 2. Experiments

### 2.1. Materials

Five UHMWPE materials have been provided by Ticona (Oberhausen, Germany) in the form of nascent reactor powder. Some molecular and physical characteristics are listed in Tab. 1, including weight-average molecular weight,  $M_w$ , crystal weight fraction,  $\chi_c$ . All polymer grades contain a stabilizer, except GUR1050 which is additive-free. For the sake of comparison with the powder-compacted materials, a commercial material processed by compression-molding of GUR4120 powder and distributed as Tivar1000 was purchased from PolyHySolidur (Vreden, Germany). The nascent powder crystallinity data of Tab. 1 are com-

puted from the first DSC heating scan. After melting and subsequent recrystallization, the original high crystallinity of the nascent powders is significantly reduced as indicated by the data from the 2<sup>nd</sup> heating scan. In parallel, the melting point determined at the peak of the melting endotherm drops by about 10° C, except for GHR8110 for which the melting point depression is only 3° C. This property will be used in the study to assess the amount of matter that is subjected to melting-recrystallization during the HVC process.

### 2.2. Processing by High Velocity Compaction

The three main steps of the HVC process are sketched in Fig. 1. First, the powder pre-heated at a temperature close to the onset of the melting endotherm was introduced in the die before performing a pre-compaction for homogenizing the powder temperature and reducing porosity. At this stage, porosity was already about nil according to the apparent density that was very close to that computed from the sample crystallinity. Second, a series of impacts or hits was applied at fixed frequency. Third, the die was lowered to eject the compacted billet. The duration of the whole process did not exceed 5 minutes.

The main parameters of the process are the temperature of the tools (die, upper and lower punch), the energy of every impact and the number of impacts and the impact frequency. A heating collar was used for regulating the temperature of the die and the two punches. For our experiments, the powder was pre-heated for 15 min at 100 °C in an oven. The tool temperature was set at 115 °C, *i.e.* at the onset of the melting endotherm. The die was

Table 1: Characteristics of UHMWPE grades used

| Grade   | GHR<br>8110 | GUR<br>4113 | GUR<br>4120 | GUR<br>4130 | GUR<br>1050 | GUR 4170 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|
| Molecular weight<br>( $\times 10^6$ g/mol)                    | 0.6         | 3.9         | 5           | 6.8         | 9.5         | 10.5     |
| Crystallinity of<br>nascent powder (%)                        | 68          | 63          | 62          | 61          | 64          | 61       |
| Crystallinity from 2 <sup>nd</sup><br>DSC heating run (%)     | 61          | 47          | 45          | 42          | 43          | 44       |
| Melting point of<br>nascent powder (°C)                       | 138.7       | 144.4       | 144.5       | 144.4       | 144.9       | 145.5    |
| Melting point from<br>2 <sup>nd</sup> DSC heating run<br>(°C) | 135.4       | 135         | 134.9       | 133.9       | 134.6       | 134.4    |

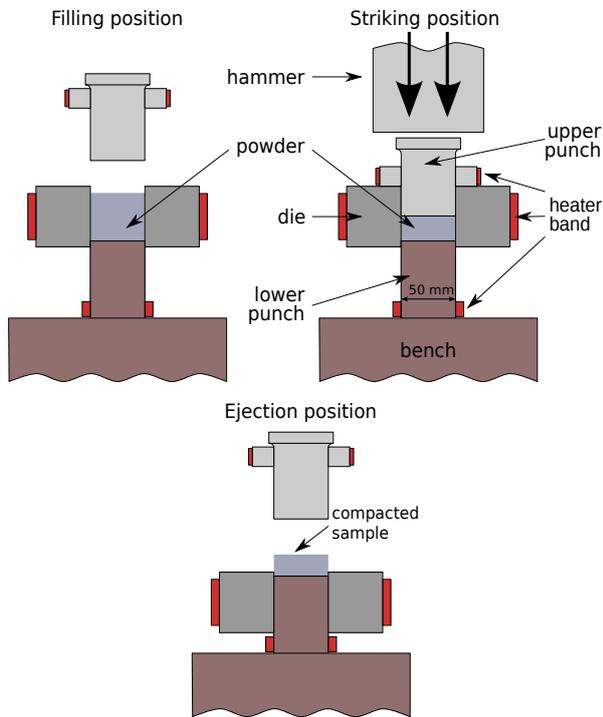


Figure 1: Successive steps of the HVC process

filled with 60 g of powder to get a cylindrical billet about 50 mm wide and 30 mm high. In the present study, particular attention has been focused at the influence of the number of impacts on the sintering efficiency, the characteristic energy being set at 2144 J for every impact, at a frequency of 3 Hz.

### 2.3. Mechanical characterization

Rectangular slices 1.5 mm thick were machined out from the bulk pieces for mechanical property measurements on an Instron testing machine. Tensile tests were conducted at room temperature (RT) using dumbbell-shaped samples having 10 mm in gauge length and 3 mm in width. The initial strain rate  $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . The true strain or Henky strain was defined as  $\varepsilon = \ln(L/L_0)$ , where  $L_0$  and  $L$  are the values of the gauge length prior to and during drawing. The standard deviation on the strain at break,  $\varepsilon_{break}$ , was about 10 %. The stiffness of the HVC-material was determined via 3-point bending

tests according to the ISO-178 Norm using 35 mm long and 5 mm wide strips cut out from 3 mm thick slices, the distance between external points being 25 mm. The elastic modulus data were averaged from three measurements having a maximum deviation of 10%

#### 2.4. Differential scanning calorimetry (DSC)

All measurement were performed on a Perkin-Elmer DSC-7 apparatus. The samples weighing about 10 mg were heated at a scanning rate of 10 K/min. The temperature and heat flow scales were calibrated with high purity indium. The melting point was taken at the peak of the melting endotherm. The weight fraction crystallinity,  $\chi_c$ , was computed using the melting enthalpy of perfectly crystalline polyethylene  $\Delta H_f^0 = 290$  J/g [17]. In the case of powder-compacted samples, the DSC thermograms often exhibit a dual melting peak, the high temperature one being assigned to the unmodified nascent powder and the low temperature one to the melted and recrystallized part of the material [18, 19]. The fraction of recrystallized part to remaining nascent part of the material,  $F_r$ , was assessed via deconvolution of the two peaks according to a previous procedure [7].

#### 2.5. Small-angle X-ray scattering (SAXS)

SAXS experiments were performed on a laboratory bench equipped with a CCD camera from Princeton Instruments. The Cu  $K\alpha$  radiation (wavelength  $\lambda = 0.154$  nm) was generated by a Rigaku rotating anode and collimated by to a point-focusing Goebel mirror from Xenocs. The 2D-patterns of all materials displayed a uniform SAXS

ring indicating that HVC did not induce significant structural anisotropy. Intensity profiles could be thus computed via azimuthal integration of the patterns after corrections for intensity and geometric distortions. The long period of the scattering lamella stacks was calculated using the Bragg's relation,  $L_p = 2\pi/q_{peak}$ , where  $q_{peak}$  is the scattering vector at the apex of the correlation peak of the Lorentz-corrected intensity profile. For all the polymers of the present study it turned out that  $L_p = 40 \pm 2$  nm.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Thermal behavior

The structural evolution of the compacted powders as a function of number of impacts,  $N_{hits}$ , is illustrated in Fig. 2 regarding GUR4113. The DSC heating curves show that, with increasing,  $N_{hits}$ , the single melting peak characteristic of the original nascent powder gradually turns into a double peak. The increasing new peak is assigned to the part of the powder that melts under the effect of mechanical energy provided by the impacts and that recrystallizes during the subsequent cooling. For  $N_{hits} = 54$ , no more nascent powder remains in the compacted GUR4113 indicating complete mechanically induced melting of the nascent powder. It is worth noticing that the nascent powder crystallinity is  $\chi_c \approx 63\%$  whereas that of the recrystallized materials is  $\chi_c \approx 50\%$ . The recrystallized fraction,  $F_r$ , is therefore directly correlated with a global change of crystallinity of the HVC materials.

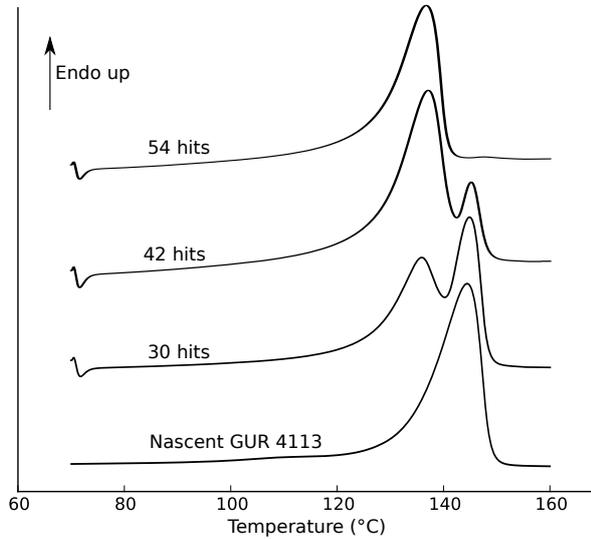


Figure 2: DSC heating traces of powder-compacted GUR4113 as a function of number of impacts at constant energy of 2144 J/hit

### 3.2. Mechanical properties versus number of impacts

The tensile stress-strain curves of in Fig. 3 regarding GUR4113 show that the mechanical behaviour of the powder-compacted materials evolves from brittle to ductile in relation to the number of impacts,  $N_{hits}$ . For each experiment, crystallinity,  $\chi_c$ , and recrystallized fraction,  $F_r$ , are indicated on the corresponding curve.

The number of impacts strongly influences the stiffness and the ductility of the powder-compacted material as can be seen from the monotonic increase of both strain and stress at break. This evolution clearly correlates with the gradual  $F_r$  increase. This is a piece of evidence of an increase of the welding efficiency with increasing number of impacts thanks to the partial melting of the particles. However, even for  $N_{hits} = 62$  that entailed complete melting of the powder, GUR4113 did not

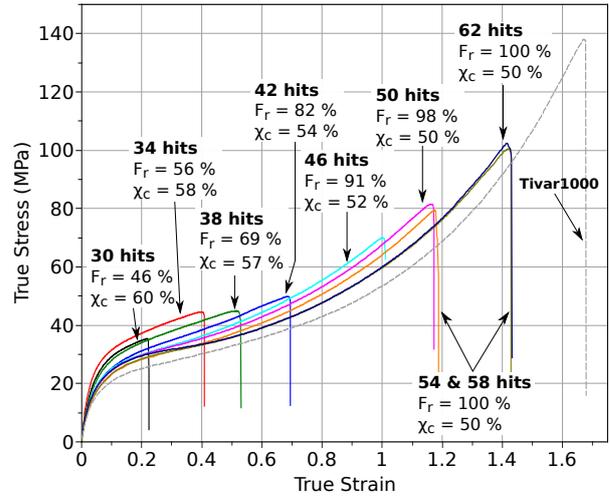


Figure 3: Tensile behaviour of GUR4113 as a function of number of impacts (see text for details)

reach the strain and the stress at break of the reference material Tivar1000. This means that the time spent by the HVC material in the molten state was not long enough to generate particle adhesion strength as high as that of the long time melt-processed material. It is likely that this would occur for  $N_{hits} \gg 62$ .

For better insight into the evolution of the mechanical behaviour of GUR4113 as a function of  $N_{hits}$ , Figure 4 displays the data of the yield stress and the strain at break data taken from the tensile curves of Fig. 3 in combination with the Young's modulus data determined from 3-point bending tests. For  $N_{hits} < 30$ , the material cohesion is not sufficient to enable mechanical property measurements. For  $N_{hits} > 30$ , the strain at break,  $\varepsilon_{break}$ , displays monotonic and drastic increase with increasing  $N_{hits}$ . This is a clear indication of a gradual improvement of the particle cohesion strength due to partial melting that promotes welding, as

pointed out previously. The situation is however rather different regarding the yield stress and modulus. Both properties display an initial increase for  $30 < N_{hits} < 34$  that confirms the efficiency of particle welding. Then, for  $34 < N_{hits} < 42$ , both yield stress and modulus drop in spite of the increasing welding efficiency. This is a direct consequence of the  $F_r$  increase that entails a gradual  $\chi_c$  drop of the recrystallized fraction (Fig. 3). For  $N_{hits} > 42$ . This observation is worth to be compared with the fact that strain-hardening starts to develop for the same  $N_{hits}$  threshold value (Fig. 3). This suggests that if  $N_{hits} > 42$  was sufficient to involve complete melting of the powder and good interfacial adhesion of the particles, the powder-compacted material would reach its bulk material properties. Further duration of the process, *i.e.*  $N_{hits} \gg 42$ , enables a gradual chain interdiffusion at the particle interface that enhances the material cohesion (Fig. 3) without significant change in global crystallinity (Fig. 3). This is the reason why modulus and yield stress level off in spite of welding improvement (Fig. 4).

It clearly appears from Figure 4 that processing a nascent powder of UHMWPE by HVC results in a compromise between elastic and plastic properties. For  $N_{hits} = 34$ , sufficient melting is reached for providing good adhesion of the powder grains without major loss of crystallinity. This affords high stiffness with some brittleness ( $E \approx 1.2$  GPa,  $\varepsilon_{break} \approx 0.4$ ). For  $N_{hits} = 62$ , complete melting and chain interdiffusion lead to a less stiff material with much higher ductility ( $E \approx 800$  MPa;  $\varepsilon_{break} \approx 1.4$ ).

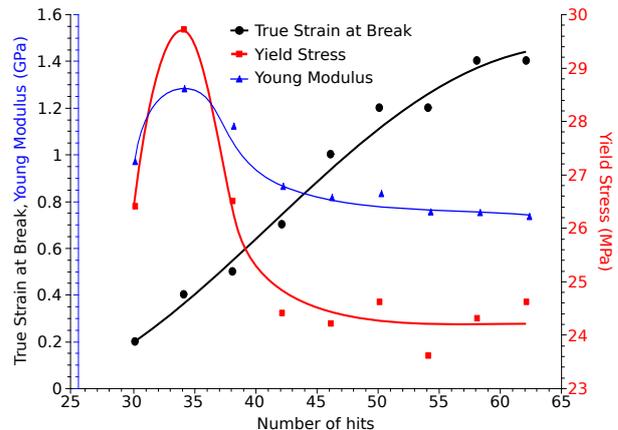


Figure 4: Strain at break, Young’s modulus and yield stress versus number of impacts

### 3.3. Influence of molecular weight on sintering

All UHMWPE grades available for this study were HVC-processed under the same conditions according to the previous data regarding GUR4113, namely tool temperature = 115 °C, impact energy = 2144 J/hit and impact frequency = 3 Hz. We choose  $N_{hits} = 46$  that seemed to be a good compromise between stiffness and toughness owing to the preservation of a significant part of nascent powder. Worth noticing is that the whole HVC duration for  $N_{hits} = 46$  was around 5 min, whereas the duration of the series of impacts was 15 s only. Moreover, the time laps afforded to the compacted powder for welding in the molten state was about 200 s as assessed from *ex situ* measurement of the temperature decrease down to the crystallization temperature.

Fig. 5 shows the tensile stress-strain curves of all UHMWPE grades for  $N_{hits} = 46$ . For every material the crystallinity,  $\chi_c$ , and the fraction of recrystallized material,  $F_r$ , are indicated. Under similar processing conditions,  $F_r$  exhibits an increas-

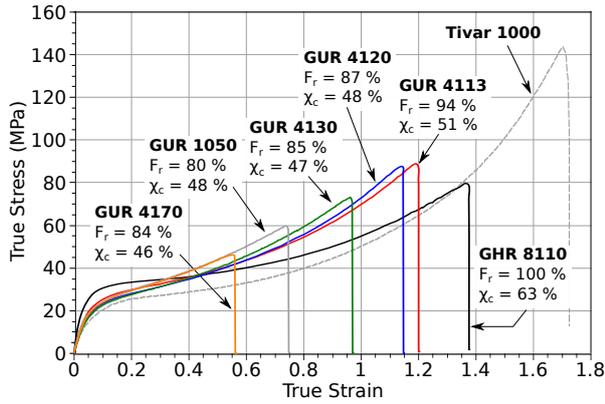


Figure 5: Tensile stress-strain curves of all HVC-compacted materials using  $N_{hits} = 46$

ing trend with decreasing  $M_w$ . This results in increasing sintering efficiency. GHR8110 that has the lower  $M_w$  value even underwent full melting and displays the higher  $\varepsilon_{break}$  value.

Considering that the crystallinity is not significantly different for the various polymers either prior or after melting, except regarding GHR8110, one may suspect that the physical origin of this phenomenon lies in the viscoelastic response of the nascent materials that may depend on  $M_w$  and this would modify the self-heating effect during the achievement of the HVC process. According to Rastogi *et al.* [14], the surprisingly high melting point of nascent UHMWPE as compared with the melt-crystallized counterpart is due to topological constraints on the amorphous chains, causing higher stiffness. Increasing  $M_w$  should intuitively increase this kind of constraints so that stiffness of the nascent powder particles should be expected to increase in parallel. This unfortunately cannot be verify on experimental grounds. Moreover, the data of the low strain range of Fig. 5 do not seem to support this hypothesis since the elastic modulus of

the sintered materials that contain a part of nascent powder actually decreases with increasing  $M_w$ . But this latter observation results from the increasingly bad sintering of the powders as evidenced through the parallel decrease of the recrystallized fraction and the reduction of strain at break, so that it does not actually contradict our hypothesis. In contrast the increasing strain-hardening of the sintered material gives evidence of an increasing cohesiveness of the sintered particles with increasing  $M_w$ . This supports the above hypothesis regarding the  $M_w$  dependence of the powder stiffness. In such circumstances, one may devise that increasing  $M_w$  will result in reduction of viscous modulus and during the HVC process so that less viscoelastic dissipation would be available for self-heating and melting the powder.

The data of Fig. 5 also show that the strength of the HVC-compacted materials for  $N_{hits} = 46$  increases with decreasing  $M_w$  as can be seen from the increase of stress and strain at break, except for GHR8110 that is fully recrystallized. Besides, for all materials,  $\varepsilon_{break}$  is lower than for Tivar1000 (see Fig.3). This suggests that HVC was not optimized to reach high strain for  $N_{hits} = 46$  as evidence in Fig. 3 regarding GUR4113. Optimization of elongation ought to be reached using  $N_{hits} = 62$ , that just requires 5 s more in the process time.

Figure 6 shows the tensile stress–strain curves of the HVC samples that underwent complete melting and recrystallization, *i.e.*  $F_r = 100\%$  after  $N_{hits} = 62$ . A curve for the reference Tivar1000 is also plotted on this figure for the sake of comparison. In the present instance, the time laps afforded to the compacted powder for welding in the molten state

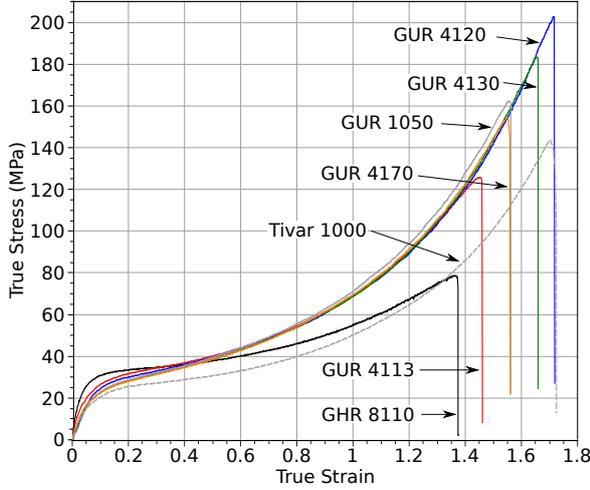


Figure 6: Tensile stress-strain curves of all HVC-compacted materials using  $N_{hits} = 62$

is  $t \approx 300$  s before crystallization takes place. All HVC-compacted materials exhibit a significant increase of  $\varepsilon_{break}$  as compared with the previous case  $N_{hits} = 46$ . Besides, most HVC-compacted samples display a more pronounced strain-hardening than Tivar1000, except GHR8110 that differs from all the other UHMWPE by its lower molecular weight and higher crystallinity.

To sum up the mechanical property evolution of the various UHMWPE as a function of the sintering completion, the relative Young's modulus of the HVC materials with respect to that of Tivar1000 is reported in Figure 7 as a function of strain at break. All grades are stiffer than Tivar1000, and for all grades stiffness and strength exhibit opposite trends. Moreover, the elastic modulus displays a global decreasing trend with increasing  $M_w$  as a consequence of gradual decrease of crystallinity (see Tab. 1), irrespective of  $N_{hits}$  and the resulting  $F_r$  values. This does not apply for GUR1050 which is additive-free.

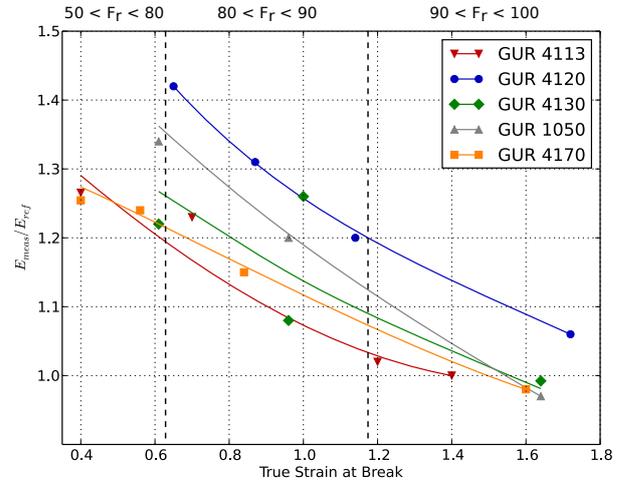


Figure 7: Relative Young's modulus for all HVC materials with respect to that of Tivar1000 as a function of strain at break (see text for details)

Three distinct regions appear in Fig. 7. For the lower values of recrystallized fractions  $50\% < F_r < 80\%$ , the HVC materials exhibit high stiffness but rather low ductility. When the recrystallized fraction increases in the mid-range  $80\% < F_r < 90\%$ , stiffness quickly drops concomitantly to the increase of drawability. For  $90\% < F_r < 100\%$ , stiffness turns out roughly constant whereas drawability reaches a high value, namely  $\varepsilon_{break} \approx 1.7$  that compares favorably with data reported in literature for melt-processed UHMWPE [20, 21].

### 3.4. Sintering mechanism at molecular scale

Jauffrès *et al.* [8] have proposed a molecular scale mechanism to account for the particle sintering. The approach was based on the previous approach of Wool and Kim [22, 23] regarding the healing of polymer interfaces and considering a chain diffusion process borrowed from de Gennes reptation theory [2]. This model conforms to previous studies [24–

26] assuming that bulk material cohesion is reached when chains have diffused over their whole length in order to restore the bulk density of molecular connections through the interface, or if the surface density of molecular bridges through the interface is equal to that of the bulk.

In this framework, the penetration distance through the interface of a chain,  $\chi(t)$ , during a lapse of time,  $t$ , is given by the following equation:

$$\chi(t) = R_g \left( \frac{t}{\tau_{rep}} \right)^{1/4} \quad (1)$$

where  $R_g$  is the gyration radius of the chain and  $\tau_{rep}$  is the reptation time that obeys the following relationship:

$$\tau_{rep} = \tau_1 \frac{N^3}{N_e} \quad (2)$$

where  $N$  is the number of monomer units per chain,  $N_e \approx 90$  is the number of monomer units between entanglements for PE [27], and  $\tau_1 \approx 10^{-10}$  s is the microscopic time of monomer motion above the melting temperature.

Moreover, the gyration radius is given by the following equation [28]:

$$R_g = b_0 \sqrt{C_\infty \frac{N}{6}} \quad (3)$$

where  $b_0 = 0.125$  nm is the C–C bond length and  $C_\infty \approx 6$  is the characteristic ratio representative of the PE chain flexibility [29].

Wool's criterion assumes that the interfacial strength of welded pieces reaches the bulk material cohesion when  $\chi(t) = R_g$ , *i. e.* when the diffusion time  $t = \tau_{rep}$  (Eq. 1). For the materials of the present study, except the one of lower  $M_w$  GHR8110, the  $\tau_{rep}$  data computed from Eq. 2 are in the range 1h–14h. These  $\tau_{rep}$  data are much

greater than the actual HVC duration for efficient welding, *i. e.*  $t \approx 200$  s for  $N_{hits} = 62$  that allows to reach the strain at break of bulk melt-compounded UHMWPE materials, namely  $\varepsilon_{break} \approx 1.7$ . This observation is quite similar to previous ones by Bastiaansen *et al.* [30] and Barham-Sadler [31] that single crystal mats of UHMWPE can turn from very brittle to highly ductile when being heated just above the melting point for very short time as compared with reptation time. This means that mechanical cohesion of the materials does not require that chains diffuse over their whole length. Partial reptation seems largely enough for complete healing of the interface.

Borrowing from Xue *et al.* study of UHMWPE welding [32], one may suspect that co-crystallization plays a role of prime importance as compared with chain re-entanglement for building up a cohesive interface between the particles. Therefore an alternative criterion for efficient welding would be that the chains have to diffuse over a distance  $\chi(t) \approx L_p$ , where  $L_p$  is the long period of the crystalline lamella stacking.

In order to provide quantitative support to the above argumentation, the data reading the partially welding materials at  $N_{hits} = 46$  have been considered, for which the welding time in the molten state was  $t \approx 200$  s. Figure 8 reports the plots as a function of molecular weight of the  $(t/\tau_{rep})^{1/4}$  factor of Wool's law and the  $(t/\tau_{L_p})^{1/4}$  factor corresponding to the alternative law for very long chains. The  $\tau_{rep}$  data were computed from Eq. 2 whereas  $\tau_{L_p}$  was computed from Eq. 1 taking  $t = \tau_{L_p}$  for  $\chi(t) = L_p$ . For the sake of comparison, Figure 8 also displays the mechanical factor  $(\varepsilon_{break}/1.7)$  where 1.7 is the

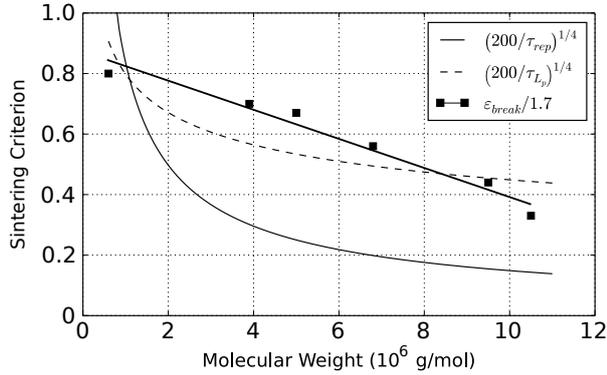


Figure 8: Mechanical and theoretical criteria for efficient welding as a function of molecular weight

$\varepsilon_{break}$  value for perfectly welded UHMWPE. This mechanical factor is analogous to the  $G_{1c}/G_{1c}^0$  factor commonly used as efficient welding criterion of planar interfaces, where  $G_{1c}$  and  $G_{1c}^0$  are the fracture energy release factors for the partly welded and the bulk material, respectively. It clearly appears that both relationships and the mechanical factor as well converge to unity for  $M_w \approx 10^6$  g/mol, indicating that chain diffusion has occurred over distances equal or larger than  $R_g$  and  $L_p$  during the welding time  $t \approx 200$  s.

However, the mechanical factor displays a steady drop with increasing  $M_w$  indicating that, at constant experimental HVC parameters, welding completion turned out increasingly difficult (this point will be further discussed below). The alternative theoretical relationship roughly fits this experimental trend whereas Wool's law deviates significantly from it. This confirms the previous conclusion that Wool's criterion for efficient welding was too severe in the case of UHMWPE.

The alternative criterion seems to be relevant for predicting the sintering of very high  $M_w$  materials.

The drastic departure of Wool's criterion with increasing  $M_w$  relies on the power 3 dependence of the reptation time on  $M_w$  (see Eq. 2). For example the reptation time for the GUR4170 having the highest  $M_w$  is about 130 hours as compared with 5 min for efficient completion of the HVC process. Figure 8 suggests that Wool's criterion is too much severe to account for the sintering efficiency of UHMWPE. It supports our hypothesis that the process does not require complete reptation of very long chains over their whole length, but is rather ruled out by chain diffusion spanning a distance that enables the occurrence of co-crystallization through the interface, namely  $L_p \approx 40$  nm in the present instance.

It is noteworthy that the distance  $L_p \approx 40$  nm corresponds to the radius of gyration of chains having  $M_w \approx 1.5 \times 10^6$  g/mol according to Eq. 3. This is perfectly consistent with the fact that Wool's criterion only applies to GHR8110, *i.e.* the only material of the study having a  $M_w$  value lower than the above mentioned one.

In this model, interfacial wetting is ignored though it is one step of the *healing process* described by Wool and O'Connor [22]. Buckley *et al* [33] defined a *wetting time* based on the nature of the material, the contact pressure, the temperature and the initial fraction of wetted area. This time may vary from several order of magnitude depending on the initial parameters. In the HVC process, an intimate contact between the neighbour particles is quickly generated by the very first high energy impacts so that interfacial wetting is expected to occur instantaneously when the mechanically induced increase of the temperature reaches the melting point.

The fact that mechanical properties almost sim-

ilar to that of conventional melt-process bulk material are obtained for rather short time of HVC process applied to UHMWPE is a piece of evidence that chain reorganization is very quick once the melting point is reached for such ultra-high molecular weight polymers. It is noteworthy that this observation is consistent with de Gennes’s concept of *explosion upon melting* [34] of disentangled PE single crystal mats, from the standpoint of the much shorter duration of the reorganization process as compared to the reptation time [30, 31]. This was taken as evidence that “entanglement coupling is related to segmental rather than to macromolecular mobility” [30]. The similarity of the present UHMWPE system with PE single crystal mats lies in the fact that native reactor powders are quasi-untangled due to polymerization conditions. However, in the present study, the reorganization process proved to be sensitive to molecular weight (Fig. 8) in contrast to the *explosion upon melting* phenomenon [31].

#### 4. Conclusion

The sintering of UHMWPE nascent powders by HVC proceeds by partial melting and subsequent recrystallization that enable wetting and welding of the powder particles. Under the high energy impacts, the friction of the particles and viscoelastic capabilities of the polymer lead to self-heating beyond the melting point. The efficiency of sintering of UHMWPE nascent powders by HVC has been shown to strongly depend on the number of impacts owing to its influence on the self-heating. Mechanical strength increases with increasing  $N_{hits}$  owing

to the increasing fraction of recrystallized material. However, stiffness decreases in parallel due to the lower crystallinity of the recrystallized material compared to the original nascent powder.

Studying the influence of the molecular weight on the achievement of powder sintering revealed a dependence on the recrystallized fraction and a concomitant incidence on the mechanical properties. The higher  $M_w$  the higher  $N_{hits}$  for achieving efficient welding. The reduced viscoelastic capabilities of UHMWPE with increasing  $M_w$  was suspected to be responsible for a decreasing self-heating effect during compaction at equivalent impact energy. This resulted in a reduced extent of the melting-recrystallization processes and therefore a less efficient wetting and welding of the powder particles.

The mechanism of particle welding could be discussed in terms of chain interdiffusion with regard to the time scale of the process. Wool’s welding criterion based on the diffusion of the chains through the interface over a distance equal to their own radius of gyration only applies to the polymers having  $M_w < 10^6$  g/mol. Indeed, it turned out that the time for efficient welding of UHMWPE having  $M_w < 10^6$  g/mol is much shorter than the reptation time. Efficient welding occurred in the time scale necessary for chain diffusion over a distance close to the stacking long period. This finding is claimed as a piece of evidence that co-crystallization a prime role on the welding of semi-crystalline polymers.

#### Acknowledgements

The authors are indebted to the CETIM (Saint-Étienne, France) for financial support to this work

and for access to the high velocity compaction machine.

## References

- [1] P. J. Flory, T. G. Fox, Treatment of Intrinsic Viscosities, *Journal of the American Chemical Society* 73 (5) (1951) 1904–1908.
- [2] P. G. de Gennes, Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *The Journal of Chemical Physics* 55 (2) (1971) 572–579.
- [3] J. M. Kelly, ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE\*, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 42 (3) (2002) 355–371.
- [4] Kurtz, *The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement*, Elsevier Academic Press, 2004.
- [5] S. Affatato, M. Zavalloni, P. Taddei, M. D. Foggia, C. Fagnano, M. Viceconti, Comparative study on the wear behaviour of different conventional and cross-linked polyethylenes for total hip replacement, *Tribology International* 41 (8) (2008) 813 – 822.
- [6] D. Jauffrès, O. Lame, G. Vigier, F. Doré, C. Chervin, Mechanical and physical characterization of polyoxymethylene processed by high-velocity compaction, *Journal of Applied Polymer Science* 106 (2007) 488–497.
- [7] D. Jauffrès, O. Lame, G. Vigier, F. Doré, Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction, *Polymer* 48-21 (2007) 6374–6383.
- [8] D. Jauffrès, O. Lame, G. Vigier, F. Doré, T. Douillard, Sintering mechanisms involved in high-velocity compaction of nascent semicrystalline polymer powders, *Acta Materialia* 57 (8) (2009) 2550 – 2559.
- [9] D. Jauffrès, O. Lame, G. Vigier, F. Doré, V. Fridrici, Yield, creep, and wear properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction, *Journal of Applied Polymer Science* 110 (5) (2008) 2579–2585.
- [10] D. Jauffrès, O. Lame, G. Vigier, F. Doré, How Nascent Structure of Semicrystalline Polymer Powders Enhances Bulk Mechanical Properties, *Macromolecules* 41 (24) (2008) 9793–9801.
- [11] Ákos Kmetty, T. Bárány, J. Karger-Kocsis, Self-reinforced polymeric materials: A review, *Progress in Polymer Science* 35 (10) (2010) 1288 – 1310.
- [12] I. M. Ward, P. J. Hine, Novel composites by hot compaction of fibers, *Polymer Engineering & Science* 37 (11) (1997) 1809–1814.
- [13] I. M. Ward, P. J. Hine, The science and technology of hot compaction, *Polymer* 45 (5) (2004) 1413 – 1427.
- [14] S. Rastogi, D. R. Lippits, G. W. H. Höhne, B. Mezari, P. C. M. M. Magusin, The role of the amorphous phase in melting of linear UHMW-PE; implications for chain dynamics, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (20) (2007) 205122.
- [15] Y. L. Joo, O. H. Han, H. K. Lee, J. K. Song, Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR, *Polymer* 41 (4) (2000) 1355 – 1368.
- [16] S. Rastogi, Y. Yao, D. R. Lippits, G. W. H. Höhne, R. Graf, H. W. Spiess, P. J. Lemstra, Segmental Mobility in the Non-crystalline Regions of Semicrystalline Polymers and its Implications on Melting, *Macromolecular Rapid Communications* 30 (9-10) (2009) 826–839.
- [17] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics; Vol.3: Crystal Melting*, Academic Press, 1981.
- [18] Y. M. T. Tervoort-Engelen, P. J. Lemstra, Morphology of nascent ultra-high molecular weight polyethylene reactor powder : chain-extended versus chain-folded crystals, *Polymer communications* 32 (1991) 343–345.
- [19] D. R. Lippits, S. Rastogi, G. W. H. Höhne, Melting Kinetics in Polymers, *Phys. Rev. Lett.* 96 (21) (2006) 218303.
- [20] P. Smith, P. J. Lemstra, H. C. Booij, Ultradrawing of high-molecular-weight polyethylene cast from solution. II. Influence of initial polymer concentration, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 19 (5) (1981) 877–888.
- [21] K. Nakayama, A. Furumiya, T. Okamoto, K. Yagi, A. Kaito, C. R. Choe, L. Wu, G. Zhang, L. Xiu, D. Liu, T. Masuda, A. Nakajima, Structure and Mechanical-properties of Ultra-high-molecular-weight Polyethylene Deformed Near Melting Temperature, *Pure and Applied Chemistry* 82 (2010) 1911–1920.

- plied Chemistry 63 (12) (1991) 1793–1804.
- [22] R. P. Wool, K. M. O'Connor, A theory crack healing in polymers, *Journal of Applied Physics* 52 (10) (1981) 5953–5963.
- [23] Y. H. Kim, R. P. Wool, A theory of healing at a polymer-polymer interface, *Macromolecules* 16 (7) (1983) 1115–1120.
- [24] S. Prager, M. Tirrell, The healing process at polymer-polymer interfaces, *The Journal of Chemical Physics* 75 (10) (1981) 5194–5198.
- [25] K. Jud, H. H. Kausch, J. G. Williams, Fracture-mechanics Studies of Crack Healing and Welding of Polymers, *Journal of Materials Science* 16 (1) (1981) 204–210.
- [26] P. G. de Gennes, The Formation of Polymer/Polymer Junctions, in: J. Georges (Ed.), *Microscopic Aspects of Adhesion and Lubrication Proceedings of the 34th International Meeting of the Société de Chimie Physique*, vol. 7 of *Tribology Series*, Elsevier, 355 – 367, 1981.
- [27] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, Wiley, 1980.
- [28] M. Doi, S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Oxford University Press, 1988.
- [29] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymers Handbook*, Wiley-Interscience, 2003.
- [30] C. Bastiaansen, H. Meyer, P. Lemstra, Memory effects in polyethylenes: influence of processing and crystallization history, *Polymer* 31 (8) (1990) 1435 – 1440.
- [31] P. J. Barham, D. M. Sadler, A neutron scattering study of the melting behaviour of polyethylene single crystals, *Polymer* 32 (3) (1991) 393 – 395.
- [32] Y.-Q. Xue, T. A. Tervoort, S. Rastogi, J. Lemstra, *Welding Behavior of Semicrystalline Polymers. 2. Effect of Cocrystallization on Autoadhesion*, *Macromolecules* 33 (19) (2000) 7084–7087, ISSN 0024-9297.
- [33] C. P. Buckley, J. Wu, D. W. Haughie, The integrity of welded interfaces in ultra high molecular weight polyethylene: Part 1–Model, *Biomaterials* 27 (17) (2006) 3178–3186, ISSN 0142-9612.
- [34] P. G. de Gennes, Explosion à la fusion, *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie* vol. 321 (1995) 363–365.



# Résumé

La Compaction à Grande Vitesse (CGV) est un procédé efficace pour mettre en œuvre par frittage, et dans un temps court, des poudres polymères semi-cristallins quelle que soit leur viscosité en partant d'une température inférieure au point de fusion. L'échauffement et la fusion du matériau est obtenu par une succession d'impacts à une énergie donnée ce qui offre la possibilité de définir finement la quantité d'énergie que l'on souhaite apporter au matériau et la qualité du frittage. Une fusion partielle de la poudre permet de profiter de la cristallinité élevée de la poudre native, un compromis est alors possible entre de hautes propriétés élastiques et une ductilité élevée. La contre-partie de cette efficacité est une mise au point délicate du procédé.

Dans le cas du polyéthylène ultra haute masse molaire (UHMWPE), il a été montré que le procédé permet une quasi-abstraction des effets de la masse molaire. Le frittage du UHMWPE demande seulement une réorganisation à courte distance des chaînes qui peut se faire dans un temps très limité. La cohésion de la poudre est assurée essentiellement par la cocrystallisation et la création de nouveaux enchevêtrements.

La modélisation du procédé a permis de comprendre comment l'énergie cinétique lors des impacts est transformée en chaleur dans la poudre et elle a permis l'établissement d'un critère de processabilité par CGV. Ce critère de processabilité repose sur la déformabilité de la poudre contenu dans la matrice au moment de l'impact. Celle-ci doit être suffisante pour que l'énergie dissipée dans le matériau permette sa fusion en moins de cent coups. Ceci a permis de comprendre pourquoi le polyoxyméthylène peut difficilement se mettre en forme par CGV.

# Abstract

High Velocity Compaction (HVC) is an efficient process to mold, in a short time, semi-crystalline polymers powders any about their viscosity by starting from a temperature below melting point. Heating and melting occur by successive impacts at a preset energy that offers the possibility to set accurately the energy amount that we would bring to the material and the sintering quality. Partial melting of powder enable to take advantage of the high cristallinity of nascent powders, a compromise is possible between high elastic properties and high ductility. The flip-side of this efficiency is a delicate process settings.

For the ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), it has been shown that the process makes it possible a quasi abstraction of molecular weight effects. UHMWPE sintering needs only a short length reorganisation of chains that could be done in a really short time. Powder cohesion is essentially bring by cocrystallisation and by new entanglements creation.

Process modelling allowed to understand how kinetic energy during hits is converted into heat in powder and it's enable to define a HVC processability criterion. This processability criterion rests on the strainability of powder place in a die during a hit. It has to be sufficient to the dissipated energy in material allows his melting in less than one hundred impacts. This criterion allows to understand why the polyoxymethylene is hard to mold by HVC.

