

2.1	Introduction .....	25
2.2	Modèles physiques .....	26
2.2.1	Cristallisation.....	26
2.2.1.1	Cas isotherme (température constante) .....	28
2.2.1.2	Cas anisotherme (vitesse de refroidissement constante).....	29
2.2.1.3	Cas anisotherme à vitesse de refroidissement quelconque.....	30
2.2.2	Fusion .....	32
2.2.3	Diffusion macromoléculaire .....	34
2.2.3.1	Les mécanismes.....	34
2.2.3.2	Les cinétiques de diffusion par reptation.....	35
2.2.3.3	Application au soudage .....	37
2.2.4	Conductivité thermique du polyéthylène.....	40
2.2.5	Dilatation thermique .....	43
2.3	Caractérisation thermique expérimentale du PE .....	43
2.3.1	Cinétique de cristallisation et loi de fusion .....	44
2.3.1.1	Procédure expérimentale .....	44
2.3.1.2	Paramètres de Cristallisation .....	46
2.3.1.3	Fusion .....	56
2.3.2	Mesure de la conductivité en fonction de la température.....	60
2.4	Bibliographie sur les modèles numériques de soudage.....	65
2.5	Conclusion .....	70

## 2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la modélisation tant physique que numérique de l'électrosoudage.

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté le concept du soudage par électrofusion appliqué au PE. Nous avons mis en évidence à l'aide d'un essai expérimental l'évolution des champs de température au cours du soudage. Certaines zones vont bien au-delà de la température de fusion du PE (128 °C à 10 °C/min). Au cours du soudage par électrofusion la matière coexiste donc à l'état solide et à l'état fondu. Chaque état possède ses propres propriétés thermiques et mécaniques. Entre les deux, il existe une zone de transition solide/fondu, au cours de laquelle le matériau a un comportement hybride. Pour caractériser au mieux l'évolution de l'état de la matière au cours du procédé, il est nécessaire de nous intéresser aux cinétiques de fusion et de cristallisation du PE.

Nous allons donc dans la suite de ce chapitre présenter une étude bibliographique sur les lois de fusion et de cristallisation afin de choisir celles qui nous semblent être les plus pertinentes pour notre étude. Dans un deuxième temps, nous aborderons les modèles de diffusion disponibles dans la littérature pour tenter de trouver un critère pertinent permettant de prédire la qualité de la soudure.

Le chauffage de la matière entraîne par ailleurs un changement des propriétés thermiques, parmi lesquelles la conductivité thermique et le volume spécifique. Les différentes techniques utilisées pour caractériser ces deux paramètres en fonction de la température seront présentées.

En troisième partie nous verrons comment identifier les paramètres spécifiques aux différentes lois pour le PE qui nous concerne.

Enfin, nous passerons en revue les différents modèles numériques disponibles, susceptibles d'être utilisés pour modéliser un procédé de soudage. Nous tenterons notamment d'en identifier les limitations afin de proposer quelques voies d'amélioration.

## 2.2 Modèles physiques

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux phénomènes et aux mécanismes qui accompagnent le processus de cristallisation et à l'identification des modèles susceptibles de les reproduire. Nous procéderons de même pour l'étude de la fusion. Nous étudierons ensuite les phénomènes d'adhésion au sens large entre deux matériaux.

Les modèles font généralement apparaître divers paramètres caractéristiques. Nous verrons quelles méthodes permettent de les identifier pour un matériau donné.

### 2.2.1 Cristallisation

Le changement de phase en cristallisation est associé à une température de transition et une chaleur latente de transition à caractère exothermique.

Le processus de cristallisation des polymères semi-cristallins se produit en trois étapes :

- La germination : c'est l'étape pendant laquelle des germes cristallins sont formés. On distingue deux modes de germination : la germination instantanée, pour laquelle la fréquence d'activation des germes  $q$  est très élevée et l'ensemble des germes commencent à grossir simultanément, et la germination sporadique pour laquelle  $q$  est faible et l'amorçage des germes a lieu tout au long de la cristallisation.
- La croissance des cristaux : pendant cette étape, les cristaux se développent à partir des germes.
- Le perfectionnement : il correspond à une étape de réarrangement des structures cristallines. On utilise parfois également le terme de « cristallisation secondaire ».

L'objectif dans ce paragraphe est d'identifier des modèles capables de rendre compte de la cinétique de cristallisation globale, c'est-à-dire de décrire l'évolution de la fraction de polymère transformé en entités semi-cristallines en fonction du temps et de la température. Ces cinétiques, qualifiées de globales, prennent en compte les phénomènes microscopiques de germination et de croissance. Contrairement aux approches utilisant le formalisme thermodynamique pour décrire les étapes de germination et de croissance,

ces théories ne nécessitent pas une connaissance détaillée des phénomènes mis en jeu [Parent, 2006].

Les théories de cinétiques font appel aux hypothèses suivantes :

- Le volume de l'échantillon est considéré constant pendant la cristallisation,
- La répartition des germes potentiels est uniforme dans le volume de l'échantillon,
- Une entité cristalline (cristallite) peut prendre plusieurs géométries : des tiges dans un échantillon linéaire, des disques dans un échantillon plan et des sphères dans un échantillon tridimensionnel,
- La disparition des germes n'est possible que par activation ou par absorption par une entité semi-cristalline en croissance.

Kolmogorov en 1937 a proposé l'un des premiers modèles de cinétique de cristallisation, qui relie le taux de cristallinité au nombre moyen de cristallites formé par unité de temps et de volume [Mendoza, 2005]. Il exprime le taux de transformation  $\alpha_s$ , qui est le rapport entre le volume transformé et le volume total de l'échantillon, en fonction du temps ( $t$ ) dans le cas d'une transformation isotherme et en fonction de la température ( $T$ ) dans le cas contraire (anisotherme). Le taux de transformation s'exprime en fonction de la partie solide. On le notera selon le cas :

$$\alpha_s(t) = 1 - \exp(-E(t)) \quad \mathbf{2-1}$$

$$\alpha_s(T) = 1 - \exp(-E(T)) \quad \mathbf{2-2}$$

où  $E(t)$  et  $E(T)$  correspondent à la probabilité pour qu'une entité cristalline atteigne un point quelconque du volume respectivement à un instant ou une température donnés.

Le taux de cristallinité  $X_C(t, T)$  est déduit du taux de transformation  $\alpha_s$  comme suit :

$$X_C(t, T) = X_{C_\infty} * \alpha_s(t, T) \quad \mathbf{2-3}$$

où  $X_{C\infty}$  est le taux de cristallinité maximal atteint par la matière pour une condition de refroidissement donnée. Ainsi à la fin de l'étape de cristallisation, si le taux de transformation  $\alpha_S$  atteint la valeur de 1, celui de la cristallinité maximal du PE en question ne sera que de 40 à 80%.

### 2.2.1.1 Cas isotherme (température constante)

La cristallisation isotherme a été décrite par Avrami [Avrami, 1939-1940-1941], puis par Evans [Evans, 1945] et appliquée aux polymères par Meares [Meares, 1965] et Hay [Hay, 1971]. En plus des hypothèses décrites ci-dessus, la théorie d'Avrami-Evans considère la fréquence d'activation des germes  $q$  et la vitesse de croissance des entités semi-cristallines  $G$  constantes pendant la cristallisation. L'équation d'Avrami représente uniquement la proportion initiale de cristallisation des polymères et ne prend pas en compte la cristallisation secondaire.

Le taux de transformation  $\alpha_S$  est décrit comme suit :

$$\alpha_S(t) = 1 - \exp(-K_A(T).t^n) \quad \mathbf{2-4}$$

où  $n$ , l'exposant d'Avrami, est compris entre 1 et 4. Sa valeur dépend de la géométrie de croissance des entités semi-cristallines et du mode de germination.  $K_A$ , la constante d'Avrami, dépend de la température, de la concentration en germes et du mode de germination. Les constantes d'Avrami sont résumées dans le *Tableau 2-1* en fonction du mode de germination et de la géométrie [Sperling, 2006; Robert, 1979].

Géométrie de croissance	Mode de germination	$K_A$	n
Sphérolites	Sporadique	$\frac{2}{3}\pi.G^3.q$	4
	Instantané	$\frac{4}{3}\pi.G^3.N$	3
Disques	Sporadique	$\frac{\pi}{3}G^2.q.d$	3
	Instantané	$\pi.G^3.N.d$	2
Tiges	Sporadique	$\frac{\pi}{4}G.q.d^2$	2
	Instantané	$\frac{1}{2}\pi.G.N.d^2$	1

*Tableau 2-1: Paramètres d'Avrami théoriques pour la cristallisation des polymères en fonction de la géométrie et du mode de germination [Sperling, 2006]*

Dans ce tableau,  $N$  correspond au nombre de germes et  $d$  à l'épaisseur des disques ou au rayon des tiges.

La valeur du coefficient d'Avrami  $n$  obtenue par les auteurs pour le polyéthylène haute densité est comprise entre 2.6 et 2.4 [Sperling, 2006]. On notera que les valeurs obtenues ne sont pas forcément entières comme celles reportées dans le *Tableau 2-1*. Ceci est justifié par le fait que la germination n'est pas uniquement sporadique ou instantanée. La vitesse de croissance des germes n'est pas constante jusqu'à la fin de la cristallisation et leur répartition n'est pas nécessairement uniforme dans l'échantillon.

#### *2.2.1.2 Cas anisotherme (vitesse de refroidissement constante)*

La théorie d'Ozawa [Ozawa, 1971] est la plus répandue pour modéliser les cinétiques de cristallisation à vitesses de refroidissement constantes. Dans la littérature, elle a été utilisée avec succès pour décrire la cristallisation anisotherme du poly(téréphtalate d'éthylène) [Ozawa, 1971], du polyamide 6 [Kozlowski, 1972], du polypropylène [Eder, 1983; Hammami, 1995] et du polyéthylène [Jiao, 2005].

Sa théorie est basée sur le mécanisme décrit par *Kolmogorov*, *Avrami* et *Evans* pour les processus isothermes. La fréquence d'activation des germes  $q$  et la vitesse de croissance du cristal  $G$  sont considérées comme variables, et le rapport entre elles constant tout comme l'est la dérivée de la température par rapport au temps :

$$\frac{G}{q} = \text{constante} \quad 2-5$$

On peut alors exprimer le taux de transformation  $\alpha_s$  en fonction du coefficient d'*Avrami*  $n$ , de la constante d'Ozawa  $K_O$  et de la vitesse de refroidissement  $\dot{T}$ . Ces paramètres dépendent aussi du type de germination et de la géométrie de croissance de la cristallisation :

$$\alpha_s(t, T) = 1 - \exp\left(-\frac{K_O(T)}{\dot{T}^n}\right) \quad 2-6$$

### 2.2.1.3 Cas anisotherme à vitesse de refroidissement quelconque

Le refroidissement en électrofusion se fait à une vitesse variable [Gueugnaut, 1989]. La théorie d'Ozawa ne permet pas de prendre en compte une telle évolution de la vitesse de refroidissement dans le temps. Nakamura et al. [Nakamura, 1972-1973] ont surmonté le problème en modélisant la cristallisation pour des cycles de refroidissement quelconques. Ils considèrent que le processus de cristallisation est un ensemble de séquences isothermes infiniment petites [Wang, 2013]. Le modèle de *Nakamura* est en réalité une généralisation de celui d'*Avrami*. Le taux de transformation est exprimé sous la forme :

$$\alpha_s(t, T) = 1 - \exp\left(-\left(\int_0^t K_N(T).dt\right)^n\right) \quad 2-7$$

avec  $K_N(T)$  la constante de *Nakamura*, et  $n$  le coefficient d'*Avrami*.

Afin de résoudre cette équation et de calculer le taux de transformation  $\alpha_s$ , Leblond et Devaux [Leblond, 1984] ont utilisé une forme différentielle de l'équation (2-7) pour la

simulation de la solidification de l'acier et le calcul de la variation du taux de transformation  $\alpha_S$ . Cette forme permet de s'affranchir du terme dépendant du temps [Fernandes, 1985].

En se basant sur ces travaux, Patel et al. [Patel, 1991] ont procédé de même pour le polyamide 6. C'est cette formulation différentielle qui est majoritairement utilisée dans la littérature pour simuler la cristallisation des polymères dans des conditions de refroidissement quelconques [Farjas, 2006; Zhang, 2007; Galera, 2009; Antoniadis, 2011].

$$\frac{d\alpha_S}{dt} = nK_N(T)(1 - \alpha_S) \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - \alpha_S} \right) \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad 2-8$$

Expérimentalement, il n'est pas possible de mesurer directement la constante de Nakamura  $K_N$ . Hieber [Hieber, 1995] a montré l'existence d'une relation mathématique entre les théories d'Avrami, de Ozawa et de Nakamura. Cette relation mathématique permet d'exprimer  $K_N$  en fonction de  $K_A$  ou en fonction de  $K_O$  :

$$K_N = K_A^{1/n} \quad 2-9$$

$$K_N = -\frac{d(K_O^{1/n}(T))}{dT} \quad 2-10$$

Pour déterminer le taux de transformation en fonction de la constante d'Avrami, les équations (2-8) et (2-9) deviennent alors :

$$\frac{d\alpha_S}{dt} = nK_A^{1/n}(1 - \alpha_S) \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - \alpha_S} \right) \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad 2-11$$

Pour mémoire,  $K_A$  s'exprime en fonction de la vitesse de croissance du cristal  $G$  (cf. *Tableau 2-1*). Il est donc nécessaire de la déterminer pour calculer le taux de transformation. Différents auteurs ont utilisé à cet effet le modèle de Hoffman et Lauritzen [Hoffman, 1976 - 1997] qui décrit la croissance des cristaux à l'échelle microscopique [Zhang, 2007; Galera, 2009; Antoniadis, 2011] :

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{K_g}{T \cdot (T_m^\circ - T)}\right) \cdot \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \quad 2-12$$

Avec  $K_g$  une constante dépendante du régime de croissance,  $U^*$  l'énergie d'activation relative aux mouvements macromoléculaires dans le fondu,  $T_\infty$  la température à laquelle les mouvements moléculaires sont figés (en générale  $T_\infty = Tg - 30$  °C avec  $Tg$  la température de transition vitreuse) et  $T_m^\circ$  la température de fusion.

Dans le cas d'une germination sporadique en forme de tige par exemple, la constante d'Avrami s'exprime alors sous la forme :

$$K_A = \frac{\pi}{4} G \cdot q \cdot d^2 = \frac{\pi}{4} G_0 \cdot q \cdot d^2 \cdot \exp\left(-\frac{K_g}{T \cdot (T_m^\circ - T)}\right) \cdot \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \quad 2-13$$

La détermination des différents paramètres requiert un grand nombre de mesures expérimentales. C'est pourquoi on préférera exprimer le taux de transformation en fonction de la constante d'Ozawa  $K_O$ . Les équations (2-8) et (2-10) donnent dans ce second cas :

$$\frac{d\alpha_s}{dt} = -n \frac{d(K_O^{1/n}(T))}{dT} (1 - \alpha_s) \left[ \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha_s}\right) \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad 2-14$$

Ces équations basées sur les théories d'Ozawa et d'Avrami ne prennent pas en compte la cristallisation secondaire qu'on pourrait avoir lors du refroidissement des polymères. Si l'on considère que la quasi-totalité de la cristallisation a lieu au début de la transformation, on peut en première approximation négliger les phénomènes de cristallisations secondaires et donc se contenter des méthodes présentées ci-dessus.

### 2.2.2 Fusion

La température de fusion d'un polymère correspond à la température à laquelle le polymère passe d'un état solide à un état fondu. La fusion est une transition endothermique.

A l'inverse de la cristallisation, la fusion fait l'objet de très peu d'études. Ceci est lié au fait qu'à la température de fusion, le cristal du polymère fond rapidement et rend difficile l'observation des phénomènes qui se déroulent à cet instant [Cheng, 2008].

Maffezzoli et al. [Maffezzoli, 1989] ont développé une méthodologie permettant l'étude de la cinétique de fusion du cristal du PEEK dans le cadre du soudage. Cette méthode a été reprise par Ageorges et al. [Ageorges, 1998] et Nicodeau [Nicodeau, 2005] pour étudier la fusion du PEEK à haute vitesse de chauffage. Le taux de matière fondue  $\alpha_f$  est décrit comme suit [Ageorge, 2002] :

$$\frac{d\alpha_f}{dt} = K(1 - \alpha_f)^{n_f} \quad \mathbf{2-15}$$

où  $n_f$  est l'ordre de cinétique et  $K$  une constante qui peut s'exprimer sous la forme d'une loi de type Arrhenius :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \mathbf{2-16}$$

où  $K_0$  est une constante, et  $E_a$  l'énergie d'activation du processus de fusion du cristal.

Hehn [Hehn, 2006] dans ses travaux sur le soudage par bout-à-bout du PEHD, a simulé la phase de fusion en suivant une théorie similaire à celle utilisée pour décrire les cinétiques de cristallisation. Le principal avantage de cette méthode est essentiellement numérique, puisqu'il permet de développer un algorithme unique à la fois pour la fusion et la cristallisation. Comme nous le verrons au chapitre suivant, c'est cette voie que nous avons également choisie pour simuler le phénomène de fusion en définissant, par analogie avec (2-14), la variation du taux de transformation liquide sous la forme :

$$\frac{d\alpha_f}{dt} = n_f \frac{d(K_f^{1/n_f}(T))}{dT} (1 - \alpha_f) \left[ \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha_f}\right) \right]^{n_f - 1} \quad \mathbf{2-17}$$

où  $K_f$  est une constante comparable à la constante d'Ozawa pour la cristallisation et  $n_f$  un coefficient comparable à celui d'Avrami.

### 2.2.3 Diffusion macromoléculaire

Lorsque deux blocs d'un même matériau sont mis en contact pendant une certaine durée et à une température donnée, l'interface qui les sépare finit par disparaître, et les deux blocs n'en forment plus qu'un. Ce phénomène, d'importance dans le cas du soudage par électrofusion, est un phénomène clé pour définir la qualité d'une soudure.

Les études qui traitent du mécanisme d'adhésion des matériaux polymères entre eux sont nombreuses. Dans le cas du soudage par fusion, ce mécanisme résulte de la présence de deux phénomènes : le mouillage et l'inter-diffusion.

#### 2.2.3.1 Les mécanismes

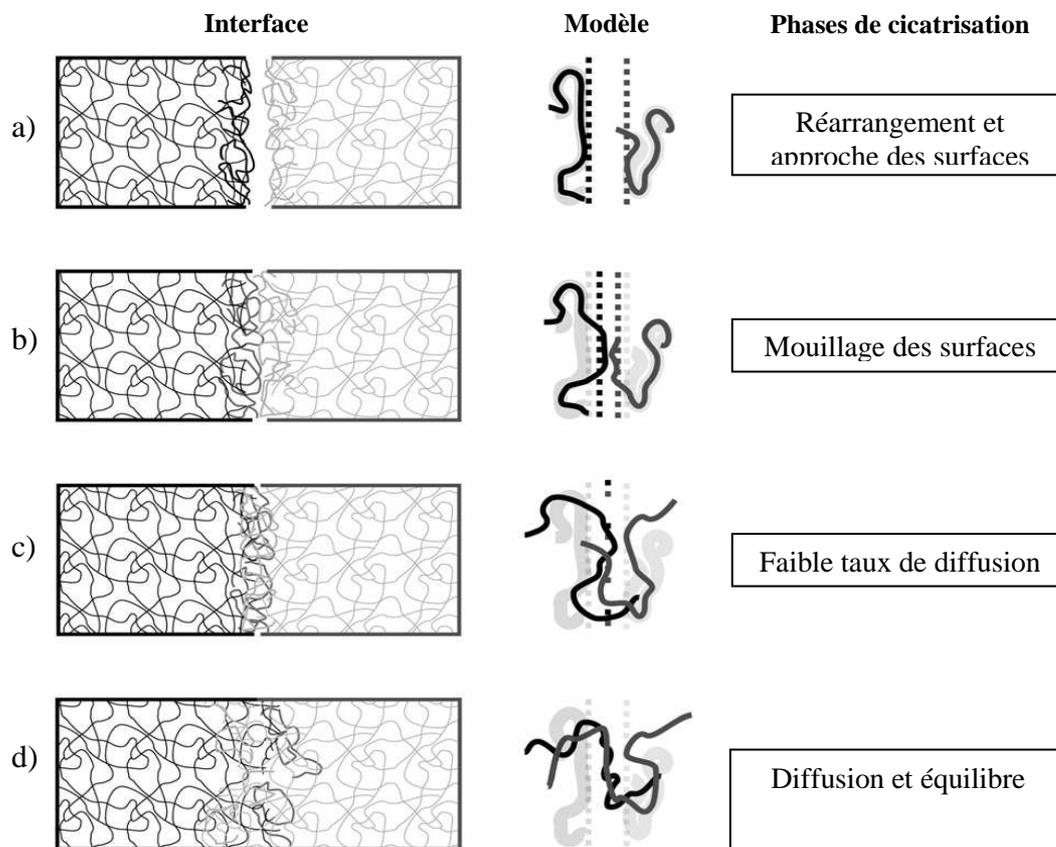
Le phénomène de « mouillage » fait intervenir les tensions de surfaces en contact et prédomine aux faibles températures inférieures à la température de fusion du polymère. Ce phénomène a été décrit par Schonhorn et Sharp [Schonhorn, 1965].

Le phénomène d'inter-diffusion des chaînes macromoléculaires (encore appelé "phénomène de cicatrisation") se traduit par un enchevêtrement des macromolécules au niveau de l'interface entre les deux polymères à assembler. Ce phénomène existe aux températures et aux temps de soudage élevés [Gent, 1972; Lavielle, 1984; Jud, 1979]. Pour que ce phénomène ait lieu, les molécules doivent en effet être suffisamment mobiles. Il dépend de la capacité des macromolécules à s'enchevêtrer et de la compatibilité entre les deux polymères assemblés [Saint-Royre, 1989].

Wool et O'Connor [Wool, 1981] ont proposé de représenter le modèle d'interdiffusion macromoléculaire en quatre étapes (*Figure 2-1*) :

- Etape 1 : Réarrangement et rapprochement des surfaces : deux surfaces sont maintenues en contact et portées à une température au dessus de la température de fusion pour que les chaînes macromoléculaires acquièrent l'énergie cinétique nécessaire à leur mobilité (*Figure 2-1 a*).
- Etape 2 : Mouillage des surfaces (*Figure 2-1 b*).

- Etape 3 : Faible taux de diffusion, les macromolécules glissent les unes par rapport aux autres et s'enchevêtrent de part et d'autre de l'interface (*Figure 2-1 c*).
- Etape 4 : Diffusion et équilibre, les macromolécules s'interpénètrent progressivement, jusqu'à atteindre l'équilibre suffisamment profondément. Les macromolécules tendent alors à se relaxer et à prendre des conformations énergétiquement favorables par rapport à leur environnement (*Figure 2-1 d*).



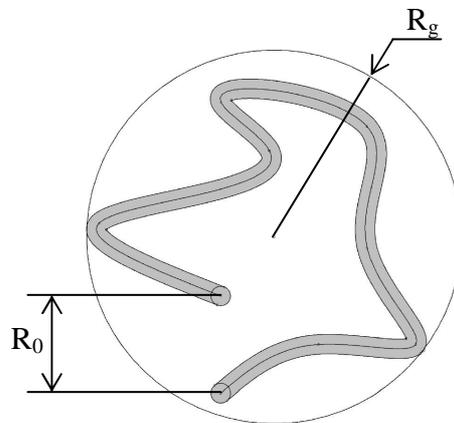
*Figure 2-1 : Mécanismes impliqués dans la cicatrisation par interdiffusion moléculaire [Wu, 2008]*

### 2.2.3.2 Les cinétiques de diffusion par reptation

L'approche microscopique du phénomène [De Gennes, 1971-1980-1982; Klein, 1979; Wool, 1981] a été décrite sous la forme d'un modèle de reptation des macromolécules se déplaçant dans des tubes virtuels. Proposé initialement par De Gennes [De Gennes,

1971], ce modèle a été détaillé dans différents ouvrages [De Gennes, 1979 et Edwards, 1986].

Dans ce modèle une macromolécule est isolée virtuellement. Elle est confinée dans un tube dont la surface représente les points de contact de la macromolécule avec le milieu environnant à l'état fondu. Les seuls mouvements possibles des chaînes correspondent à leur déplacement dans le tube. La figure suivante (*Figure 2-2*) illustre la position d'une chaîne dans un tube (en gris).  $R_0$  est la distance bout-à-bout d'une chaîne et  $R_g$  le rayon de giration défini comme une grandeur caractéristique de la taille moyenne des pelotes que forment les chaînes.



*Figure 2-2 : Macromolécule emprisonnée dans un tube*

On définit un coefficient d'« auto-diffusion » dans le tube,  $D_S$ , caractérisant le déplacement moyen des segments de la chaîne dans le tube avec un temps caractéristique  $\tau_R$  qui correspond au temps nécessaire à une chaîne pour se déplacer d'un rayon de giration  $R_g$  :

$$D_S \approx \frac{R_g^2}{\tau_R} \quad \mathbf{2-18}$$

Si on choisit un temps  $t$  quelconque différent de  $\tau_R$ , on peut relier le déplacement curviligne moyen  $\langle L^2 \rangle$  de la chaîne dans le tube au coefficient  $D_S$  par la relation :

$$\langle L^2 \rangle \approx D_S \cdot t \quad \mathbf{2-19}$$

Le déplacement moyen individuel  $\langle l^2 \rangle^{1/2}$ , dans une direction quelconque est quant à lui relié à la grandeur  $\langle L^2 \rangle$  par une relation de proportionnalité, soit :

$$\langle l^2 \rangle^{1/2} = K \langle L^2 \rangle^{1/2} \quad \text{2-20}$$

D'après la relation (2-20), le déplacement moyen individuel de part et d'autre de l'interface est lié à  $D_S$  et  $t$  :

$$\langle l^2 \rangle^{1/2} \approx K \langle D_S t \rangle^{1/2} \quad \text{2-21}$$

La relation (1-21) est à rapprocher de la loi de diffusion plus générale définie par Einstein, à savoir :

$$\langle l^2 \rangle = 2D.t \quad \text{2-22}$$

Dans le cadre de l'étude de la cicatrisation de fissure, ou du soudage par fusion, plusieurs auteurs ont relié théoriquement les paramètres thermiques et mécaniques (facteur d'intensité de contrainte, énergie de rupture, contrainte à la rupture) optimales par l'intermédiaire de la relation (2-22). Ils ont ainsi obtenu une corrélation entre les conditions thermiques du soudage et la qualité de la soudure [Wool, 1981 - 1989; Kim, 1983; Saint-Royre, 1989].

### 2.2.3.3 Application au soudage

Les différentes études menées chez GDF SUEZ montrent que la résistance mécanique de la soudure dépend de la densité d'enchevêtrements des chaînes macromoléculaires à l'interface de soudage [Saint-Royre, 1989; Federspiel, 1987; Gueugnaut, 1989; Nussbaum, 1991].

Saint-Royre et al. [Saint-Royre, 1989] en s'inspirant du travail de De Gennes, de Wool et de Kim, ont déterminé analytiquement un critère de bon soudage en fonction de la vitesse de chauffage et de la température maximale atteinte. Les paramètres propres à ce critère sont déterminés expérimentalement. Leur étude expérimentale a été réalisée en deux temps :

- Tout d'abord ils ont soudé deux à deux des lamelles de PE de très petites dimensions avec des vitesses et des temps de chauffages différents,
- Puis ils ont réalisé des essais de décohésion de l'assemblage soudé (essais de pelage).

A l'aide des essais de pelage, ils sont remontés à la température minimale  $T_m$  qu'il est nécessaire d'atteindre, pour une vitesse de chauffage-refroidissement donnée  $\dot{T}_m$ , pour obtenir une interdiffusion suffisante qui se traduit par une qualité de soudage acceptable (Figure 2-3).

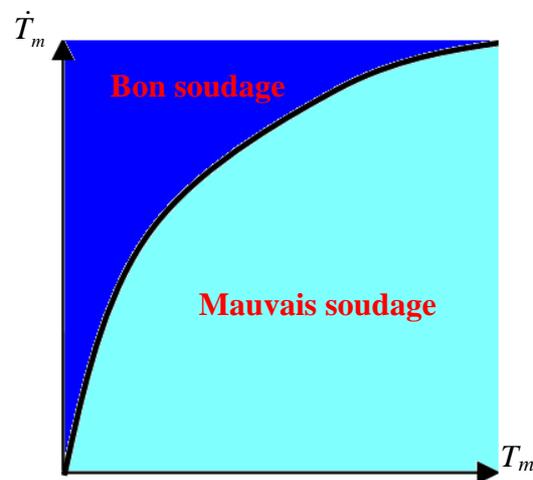


Figure 2-3 Qualité du soudage en fonction de la vitesse de chauffage et la température maximale atteinte

Pour déterminer la profondeur d'interpénétration minimale  $\langle l_m^2 \rangle$  en fonction des conditions de chauffage  $T_m$  et  $\dot{T}_m$ , Saint-Royre et al. sont partis de l'équation (2-22).

Ils ont exprimé le coefficient de diffusion  $D$  qui varie avec la température suivant une loi de type *ARRHENIUS*, soit :

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E^\#}{RT}\right) \quad \mathbf{2-23}$$

où  $D_0$  est une constante intrinsèque au matériau,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8.32 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ ), et  $E^\#$  l'énergie d'activation de diffusion. Il s'agit de la barrière d'énergie que les macromolécules doivent franchir pour pouvoir interdiffuser.

Un coefficient de diffusion moyenné sur l'intervalle  $[T_0, T_m]$ ,  $\bar{D}$ , est donné par la relation (2-24), soit :

$$\bar{D} = (T_m - T_0)^{-1} \cdot \int_{T_0}^{T_m} D(T) \cdot dT \quad 2-24$$

avec  $T_0$  la température à partir de laquelle l'interdiffusion a lieu.

Quant au temps minimal de « bon » soudage  $t_m$ , il peut être exprimé sous la forme :

$$t_m = 2 \cdot (T_m - T_0) \cdot \dot{T}^{-1} \quad 2-25$$

En reportant les expressions (2-24) et (2-25) dans la relation (2-22) il vient :

$$\langle l_m^2 \rangle = 2 \cdot \bar{D} \cdot t_m = 4(T_m - T_0)^{-1} \cdot (T_m - T_0) \cdot \dot{T}^{-1} \cdot \int_{T_0}^{T_m} D(T) \cdot dT \quad 2-26$$

Soit d'après (2-23) :

$$\frac{\langle l_m^2 \rangle}{4} \cdot \dot{T} = D_0 \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{E^\#}{RT}\right) \cdot dT \quad 2-27$$

On peut ainsi en déduire la grandeur  $A$ , proportionnelle à la profondeur de diffusion :

$$A = \frac{\langle l_m^2 \rangle}{4D_0} = \int_{t_0}^{t_m} \exp\left(-\frac{E^\#}{RT(t)}\right) \cdot dt \quad 2-28$$

Pour déterminer  $A$ , il est donc nécessaire de connaître l'énergie d'activation  $E^\#$ . Pour cela il suffit de dériver l'équation 2-28 par rapport à  $T_m$ , puis en prenant l'inverse, on obtient une forme plus simple :

$$\frac{dT_m}{dT} = \frac{\langle l_m^2 \rangle}{4D_0} \cdot \exp\left(\frac{E^\#}{RT_m}\right) \quad 2-29$$

Cette relation lie les conditions thermiques de soudage à la profondeur d'interdiffusion de la matière, et donc indirectement à la qualité de la soudure.

$E^\#$  et par voie de conséquence la profondeur de diffusion  $A$ , s'obtient finalement graphiquement en prenant la forme logarithmique de (2-29),  $E^\#$  étant proportionnelle à la pente de la droite  $\ln\left(\frac{dT_m}{dT}\right) = f\left(\frac{1}{T_m}\right)$  soit :

$$\ln\left(\frac{dT_m}{dT}\right) = \ln\left(\frac{\langle l_m^2 \rangle}{4D_0}\right) + \frac{E^\#}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad 2-30$$

Ces auteurs ont par ailleurs évalué  $E^\#$  par viscosimétrie ainsi que par optimisation numérique sur quatre PE aux comportements très différents. Ils ont ainsi montré que les valeurs de ce paramètre ainsi déterminées étaient très proches de celle obtenue graphiquement.

#### 2.2.4 Conductivité thermique du polyéthylène

La conductivité thermique correspond à la capacité qu'a un matériau à conduire la chaleur. C'est un phénomène de transport d'énergie interne depuis les molécules à énergie moléculaire élevée vers les molécules à énergie faible. Comme la température plus élevée est associée à une énergie moléculaire plus élevée, le flux de chaleur par conduction se produit dans le sens de la diminution de la température.

La conductivité des polymères (de l'ordre de  $10^{-1} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est cent fois plus faible que celle des métaux. La structure moléculaire et le taux de cristallinité peuvent avoir une influence sur la conductivité thermique des polymères [Woo, 1995; Dawson, 2006 ; Dos Santos, 2013]. Dans le cadre du soudage, le matériau subit un changement dans sa structure en passant d'un état semi-cristallin à un état amorphe.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de l'influence de différents paramètres physiques sur la conductivité des polymères en utilisant diverses techniques de mesures ou d'analyses.

Chaque technique est adaptée à un nombre limité de matériaux, en fonction de ses propriétés thermiques et de la température. On retrouve dans l'article de Rides et al. [Rides, 2009] une description et une comparaison entre ces différentes techniques. Elles peuvent être classées en deux grandes familles :

- Les techniques stationnaires, utilisées quand le matériau est dans son état d'équilibre. L'inconvénient de ces techniques est qu'elles nécessitent une durée expérimentale assez longue pour atteindre l'équilibre.
- Les techniques non stationnaires qui permettent de mesurer la conductivité tout au long de la phase de chauffage. Cette technique présente l'avantage de ne se contenter que d'un temps d'expérience relativement court.

Pour mesurer la conductivité de matériau à faible conductivité thermique, comme c'est le cas pour les polymères, on notera l'existence de plusieurs techniques adaptées :

1. La technique du « fil chaud » a été développée par Van der Held et Van Drunen [Van der Held, 1949]. Un fil chauffé est immergé dans le matériau. La dissipation de la chaleur est radiale à partir du fil dans l'échantillon. Le changement de température dans le fil est enregistré. Le tracé de la température du fil en fonction du logarithme du temps est utilisé pour calculer la conductivité thermique, à condition que la densité et la capacité thermique du fil soient connues. Cette technique fonctionne bien pour les mousses, les liquides et les polymères fondus. Pour mesurer la conductivité des solides il est possible d'adapter cette technique en plaçant le fil chauffant en sandwich entre deux plaques du matériau à tester. Underwood et Taylor [Underwood, 1978] ont utilisé cette méthode pour mesurer la conductivité de plusieurs polymères dont le polyéthylène et ont ainsi pu étudier l'influence des types de thermocouples sur les résultats obtenus. Lobo et Cohen [Lobo, 1990] ont étudié grâce à cette même technique l'influence du taux de cristallinité sur la conductivité des polymères semi-cristallins.

2. La « méthode flash » a été proposée par Parker et al. [Parker, 1961]. Une impulsion d'énergie par laser chauffe un côté d'un échantillon à faces planes et parallèles. L'élévation de température sur la face arrière du fait de l'apport d'énergie est mesurée en fonction du temps [Taylor, 1999]. Le fait de devoir connaître la densité et la chaleur spécifique constitue le principal inconvénient de cette méthode [Altun, 2008].

3. La technique « Modified Differential Scanning Calorimetry » est basée sur la DSC qui est une technique d'analyse thermique qui mesure le flux absorbé ou expulsé par un matériau en fonction du temps ou de la température. À la base, elle est utilisée pour réaliser des enregistrements de thermogrammes de cristallisation ou de fusion. Brennan et al. [1968] sont les premiers à avoir modifié une DSC de type Perkin Elmer pour pouvoir mesurer la conductivité thermique du polytetrafluoroéthylène (PTFE). Un échantillon de préférence en forme de disque est placé dans une des cellules de la DSC. On mesure la température des deux côtés de l'échantillon et le flux de chaleur qui le traverse. La conductivité est déduite grâce à la loi de Fourier. Par la suite plusieurs chercheurs ont apporté des modifications à cette technique dont Chiu et Fair [Chiu, 1979], Sircar et Wells [Sircar, 1982], Khanna et al. [Khanna, 1988], Keaing et McLaren [Keaing, 1990] et Hu et al. [Hu, 2007] pour mesurer la conductivité des thermoplastiques solides, des élastomères et des thermoplastiques fondus.

4. La méthode de « Lee's Disc [Nelkon, 1988] » appartient à la famille des méthodes « Plan chaud ». Elle consiste à placer le matériau dont la conductivité est à mesurer entre deux disques. L'un des disques doit être chauffé à une certaine température. La source de chaleur est supprimée dans un second temps. La chaleur va ainsi passer d'un disque à l'autre en traversant l'échantillon. La chaleur emmagasinée par l'échantillon conduira à une diminution de la température. En mesurant cette différence de température entre les deux disques, il est possible de remonter à la conductivité thermique de l'échantillon. En utilisant cette technique, Yue et al. [Yue, 1994] ont mesuré la conductivité thermique du PE entre 130 et 240 °C. Price et Jarratt [Price, 2002] ont mesuré la conductivité thermique du PTFE et du PTFE composite à différents taux de cristallinité en utilisant les deux techniques présentées précédemment (Lee's disc et MDSC). Les résultats obtenus par les deux méthodes sont équivalents.

### 2.2.5 Dilatation thermique

La dilatation thermique de la matière étant à l'origine des contraintes et des déplacements dans la matière, il est nécessaire de connaître avec précision son évolution en fonction de la température et de la vitesse à laquelle on refroidit ou on chauffe. L'évolution de la dilatation  $\alpha_V(T)$  dépend de la température et de l'évolution du taux de transformation, elle est exprimée en fonction du volume spécifique  $V$  : [Parant 2002] :

$$\alpha_V(T) = \frac{1}{3V} \frac{\partial V}{\partial T} \quad 2-31$$

L'évolution du volume spécifique en fonction de la température à différentes vitesses de refroidissement et de chauffage a été mesurée par Parant [Parant, 2002] et Hehn [Hehn, 2006]. Ils en ont déduit que le volume spécifique augmente linéairement dans les phases solide et fondue, et dépend du taux de transformation pendant la phase de transition :

$$\text{à l'état solide : } v_s = 0.00072 \cdot T + 1.022 \quad 2-32$$

$$\text{à l'état liquide : } v_l = 0.00093 \cdot T + 1.114 \quad 2-33$$

Ayant l'évolution du taux de transformation ( $\alpha$ ) de la matière il est ainsi possible d'utiliser une loi de mélange pour calculer l'évolution du volume spécifique en fonction de la température dans les trois états (solide ( $\alpha=0$ ), fondue ( $\alpha=1$ ), phase de transition) :

$$V = (1 - \alpha) \cdot v_s + v_l \cdot \alpha \quad 2-34$$

## 2.3 Caractérisation thermique expérimentale du PE

Dans cette partie, nous allons détailler les différentes techniques expérimentales que nous avons mises en œuvre pour caractériser les paramètres des lois de cristallisation et de fusion et la conductivité thermique correspondant au PE sélectionné pour notre étude.

Pour déterminer les paramètres de la cinétique de cristallisation et de la loi de fusion, nous avons réalisé une étude calorimétrique par DSC.

Un montage expérimental basé sur la technique de « *Lee's Disc* » a été utilisé pour mesurer l'évolution de la conductivité thermique avec la température.

Les données relatives à la densité et à la dilatation du polyéthylène en fonction de la température, ont été extraites de la littérature.

### 2.3.1 Cinétique de cristallisation et loi de fusion

La loi de comportement adoptée pour décrire la cinétique de cristallisation est celle de *Nakamura* (2-14). Les paramètres à identifier sont : le coefficient d'*Avrami* «  $n$  » et la constante d'*Ozawa* «  $K_O$  ». D'après le modèle d'*Ozawa* (eq. 2-6), ceci implique de déterminer le taux de transformation  $\alpha_S$  expérimental à vitesse de refroidissement constante. La même procédure a été utilisée pour déterminer les paramètres de la loi de fusion.

#### 2.3.1.1 Procédure expérimentale

Pour déterminer le taux de transformation expérimental  $\alpha_S$ , nous avons utilisé l'équation (2-3) qui l'exprime en fonction du taux de cristallinité  $X_C$ . Il est donc nécessaire de déterminer expérimentalement le taux de cristallinité de la matière en fonction de la température.

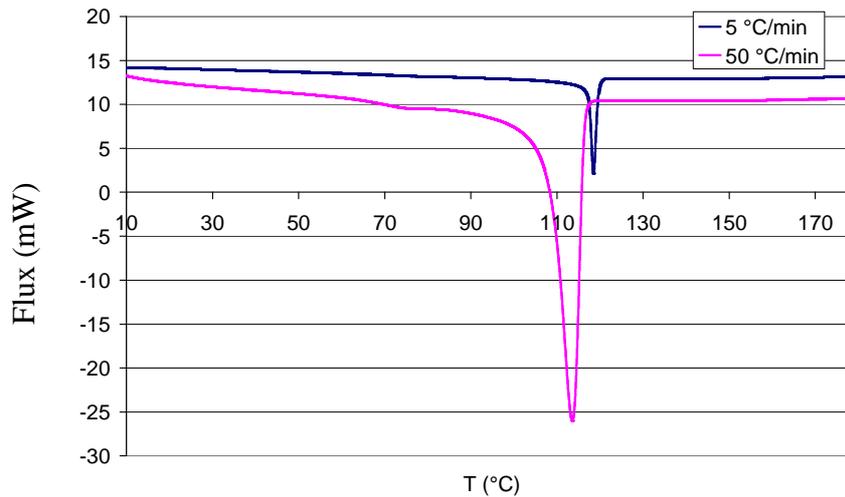
Pour obtenir le taux de cristallinité de la matière, il faut calculer l'enthalpie de fusion ou de cristallisation pour chaque vitesse de chauffage ou de refroidissement.  $X_C$  s'exprime en fonction de l'enthalpie, qui elle dépend de la température, de la façon suivante :

$$X_C(T) = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H_C^{100\%}} \quad \mathbf{2-35}$$

avec  $\Delta H(T)$  l'enthalpie dissipée et  $\Delta H_C^{100\%}$  l'enthalpie de cristallisation dissipée par un cristal pur à la fin de la cristallisation et qui vaut 290 J/g dans le cas du polyéthylène [Hehn, 2006 ; Vermogen, 2006].

Pour déterminer les enthalpies de fusion et de cristallisation, nous avons mené une campagne expérimentale par Analyse Calorimétrique Différentielle pour différentes vitesses de refroidissement et de chauffages constantes. La DSC utilisée (de type Perkin

Elmer 8500) mesure la différence de puissance nécessaire pour imposer la même température à un échantillon de matière et à un échantillon de référence (en isotherme et anisotherme à vitesse constante). On obtient ainsi des courbes représentant l'évolution de la puissance  $p(T)$  (ou flux) extraite ou apporté à l'échantillon en fonction de la température (*Figure 2-4*).



*Figure 2-4 : Evolution du flux enregistré par la DSC pour deux refroidissements à -5 °C/min et -50 °C/min*

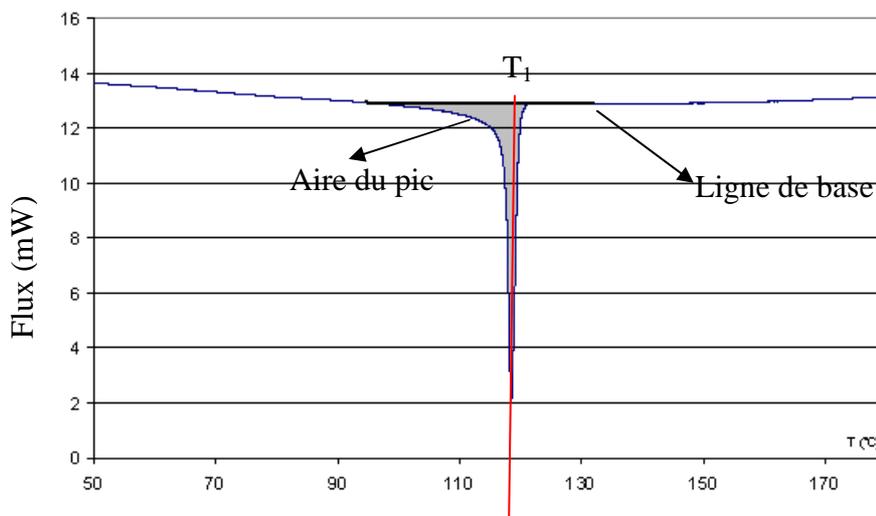
L'expression de l'enthalpie à vitesse de refroidissement ou de chauffage constante est donnée par l'équation suivante [Parant, 2002] :

$$\Delta H(T) = \frac{1}{M\dot{T}} \int_T^{T_l} p.dT - \int_T^{T_l} c_p(T).dT \quad 2-36$$

avec  $M$  la masse de l'échantillon,  $\dot{T}$  la vitesse de chauffage ou de refroidissement,  $c_p$  la chaleur spécifique,  $T_l$  la température à partir de laquelle la cristallisation ou la fusion commencent.

L'enthalpie est déduite des courbes  $p(T)$  données par la DSC (*Figure 2-5*). On soustrait tout d'abord la ligne de base d'enregistrement. L'enthalpie correspond à l'aire de l'exotherme ou de l'endotherme résultant divisée par la vitesse de chauffage ou de refroidissement et par la masse de l'échantillon.

Sur la *Figure 2-5* le pic observé correspond à la température de cristallisation du polyéthylène utilisé (soit 118 °C) pour une vitesse de refroidissement constante de - 5 °C/min.



*Figure 2-5 : Puissance dégagée lors de la cristallisation d'un PEHD pour une vitesse de refroidissement de 5°C/min*

Pour préparer les échantillons nécessaires aux mesures, des lamelles ont été prélevées à la fois dans des granulés et des tubes de polyéthylène, de façon à vérifier si le procédé de mise en œuvre modifie ou non les propriétés du PE. Elles sont ensuite placées entre deux plaques de verre dans une presse chauffante à 130 °C pour obtenir des plaques fines et d'épaisseur homogènes (environ 570  $\mu\text{m}$ ). Un emporte-pièce métallique est utilisé pour prélever des échantillons de 6 mm de diamètre dans ces plaques. Ils sont alors placés dans des capsules en aluminium. Ce protocole garantit une forme plate, une épaisseur fine et une masse faible de l'échantillon (1.622 mg).

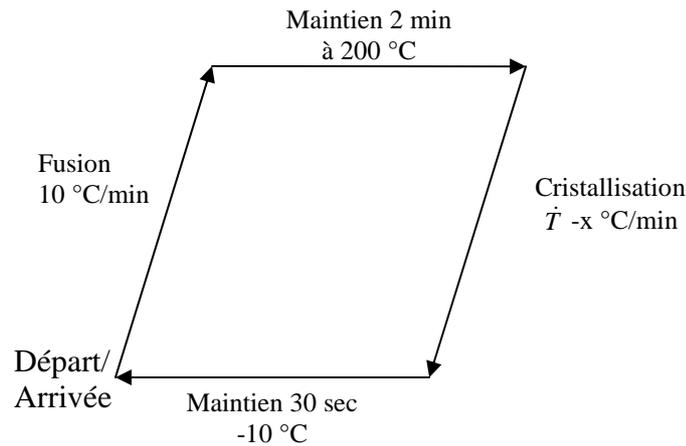
### 2.3.1.2 Paramètres de Cristallisation

#### a) Protocole

Pour l'étude de la cristallisation, tous les échantillons préparés ont été placés dans le four de la DSC, et chauffés à 200 °C à 10 °C/min, puis maintenus à cette température

pendant 2 min afin d'assurer des conditions thermiques initiales stables. Ils ont ensuite été refroidis à différentes vitesses couvrant la plage de vitesses observée lors du soudage par électrofusion : 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 et 70 °C/min. Les cycles thermiques ainsi effectués sont décrits par le schéma de la *Figure 2-6*.

Chaque essai a été réalisé trois fois par soucis de reproductibilité.



*Figure 2-6 : Cycles thermiques utilisés pour l'étude de la cristallisation*

b) Calcul des taux de cristallinité et de transformation

Pour calculer l'air sous le pic exothermique, on représente l'évolution du flux normalisé par rapport à la vitesse et au poids de l'échantillon (*Figure 2-7*). On constate que la température de cristallisation diminue quand la vitesse de refroidissement augmente (*Figure 2-7*).

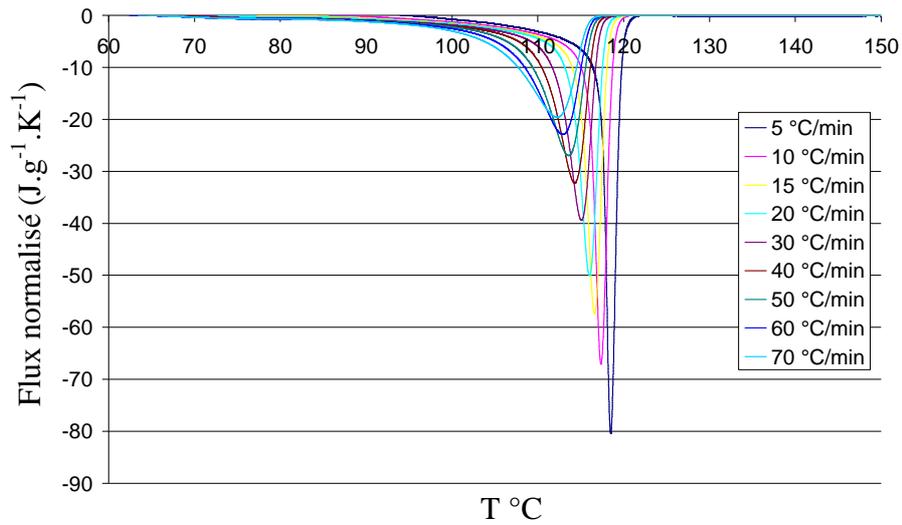


Figure 2-7 : Evolution du flux normalisé en fonction de la température pour différentes vitesses de refroidissement (de -5 à -70 °C/min)

Elle passe en effet de 118.5 °C pour une vitesse de refroidissement faible (-5 °C/min) à 112.2 °C pour les vitesses de refroidissement élevées (-70 °C/min) (Figure 2-8).

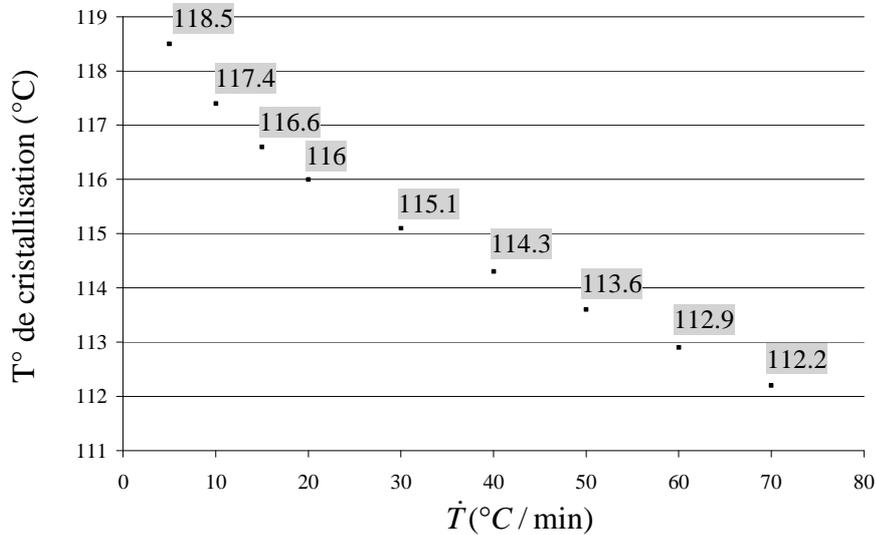
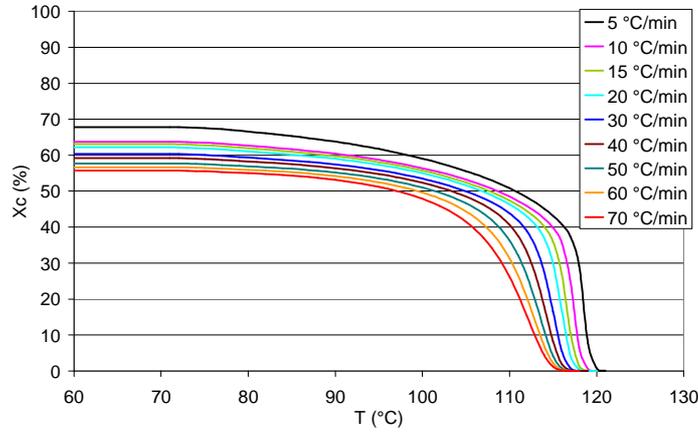


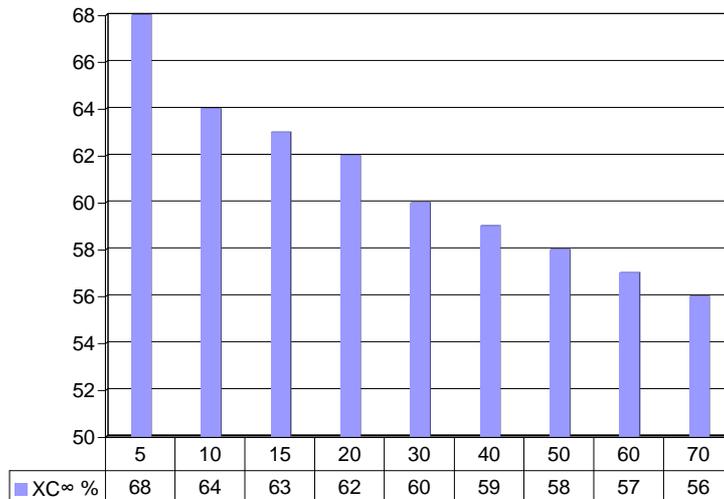
Figure 2-8 : Evolution de la température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement

Pour calculer l'enthalpie de cristallisation, l'intégration de la courbe est effectuée entre le début et la fin de la cristallisation. Il est possible ainsi d'exprimer l'évolution du taux

de cristallinité  $X_C$  en fonction de la température pour les différentes vitesses de refroidissement (*Figure 2-9*).



*Figure 2-9 : Evolution du taux de cristallinité en fonction de la température obtenue pour différentes vitesses de refroidissement*



*Figure 2-10 : Evolution du taux de cristallinité final  $X_{C\infty}$  en fonction de  $\dot{T}$*

Le taux de cristallinité à la fin de la cristallisation  $X_{C\infty}$  décroît quand la vitesse de refroidissement augmente (*Figure 2-10*). Ce taux pouvant avoir un impact non négligeable sur les propriétés finales du PE, la vitesse de refroidissement sera donc un des paramètres fondamentaux à prendre en considération lors de l'électrofusion.

Le taux de cristallinité étant désormais connu, il est à présent possible de déduire le taux de transformation  $\alpha_s$  en fonction de la température (équation 2-3). La figure suivante représente le taux de transformation en fonction de la température obtenue expérimentalement.

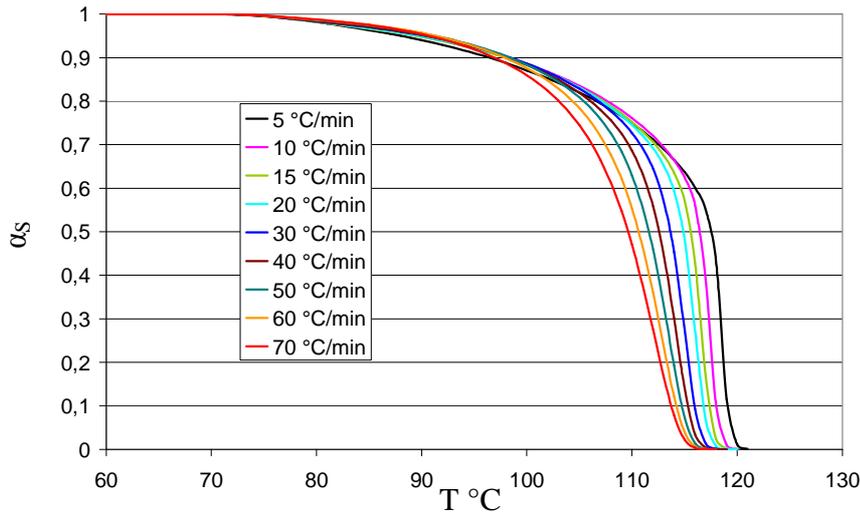


Figure 2-11 : Evolution du taux de transformation  $\alpha_s$  en fonction de la température en refroidissement

c) Détermination du coefficient d'Avrami  $n$  :

Les expériences ayant été menées à vitesses de refroidissement constantes, on applique le modèle d'Ozawa (eq. 2-6). Afin de déterminer le coefficient d'Avrami  $n$  et la constante d'Ozawa  $K_o$ , il est nécessaire de prendre la forme logarithmique de cette équation pour avoir :

$$\ln(K_o(T)) = \ln(-\ln(1 - \alpha_s(T))) + n \cdot \ln(\dot{T}) \quad \mathbf{2-37}$$

D'après l'équation (2-37), on déduit que  $\ln(-\ln(1 - \alpha_s(T)))$  dépend linéairement de  $\ln(\dot{T})$  à une température donnée. Nous avons donc tracé l'évolution de  $\ln(-\ln(1 - \alpha_s(T)))$  en fonction de  $\ln(\dot{T})$  pour différentes températures comprises entre 110 et 118 °C. Les différents points obtenus sont approchés par des droites (Figure

2-12). Le paramètre  $n$  que nous cherchons à déterminer pour chaque température correspond à la valeur absolue des coefficients directeurs de ces droites (Tableau 2-2).

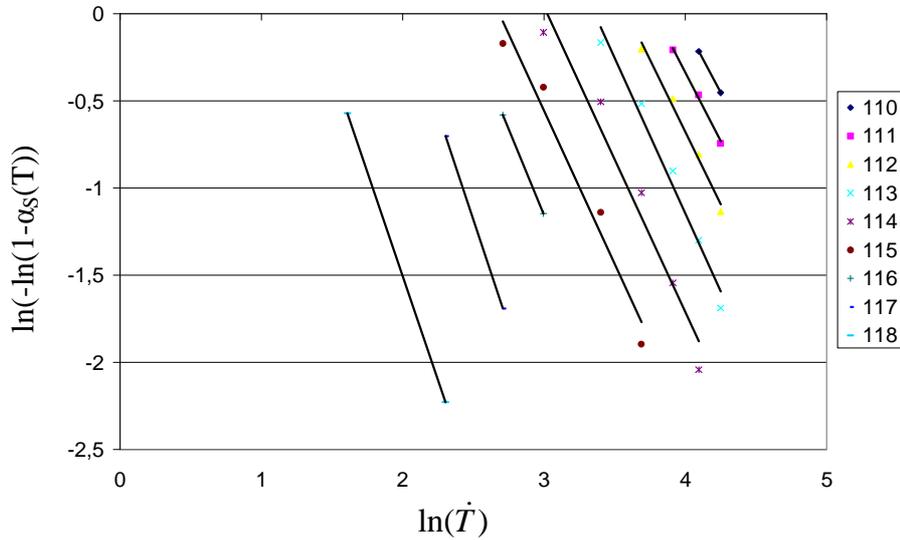


Figure 2-12 : Représentation des courbes  $\ln(-\ln(1-\alpha_s(T)))$  en fonction de  $\ln(\dot{T})$  pour différentes températures et leurs droites de régression correspondantes

T	Coefficient d'Avrami « n »
110	1,5
111	1,6
112	1,7
113	1,8
114	1,8
115	1,8
116	2,0
117	2,4
118	2,4

Tableau 2-2 : Coefficients directeurs des droites de régression correspondant aux coefficients d'Avrami (n)

Lors du soudage par électrofusion, la vitesse de cristallisation n'excède pas 50 °C/min, ce qui implique que la température de cristallisation reste au dessus de 113 °C. Nous avons opté pour le choix d'identifier un coefficient d'Avrami correspondant à la moyenne des coefficients directeurs obtenus pour les températures comprises entre 113 et 118 °C, soit  $n = 2$ . Cette valeur ne correspond pas à celles trouvée par les auteurs

[Sperling, 2006] (entre 2.4 et 2.6). Il est possible que ces valeurs soit mesurées avec des machines d'anciennes générations n'acceptant que des faibles vitesses de refroidissement plus faibles. Or ce coefficient est fortement sensible à la vitesse.

d) Détermination de la constante d'Ozawa  $K(T)$  :

Ayant  $n$ , il est désormais possible de tracer  $\ln(K_o(T))$  en fonction de la température  $T$  pour les différentes vitesses de cristallisation (Figure 2-13).

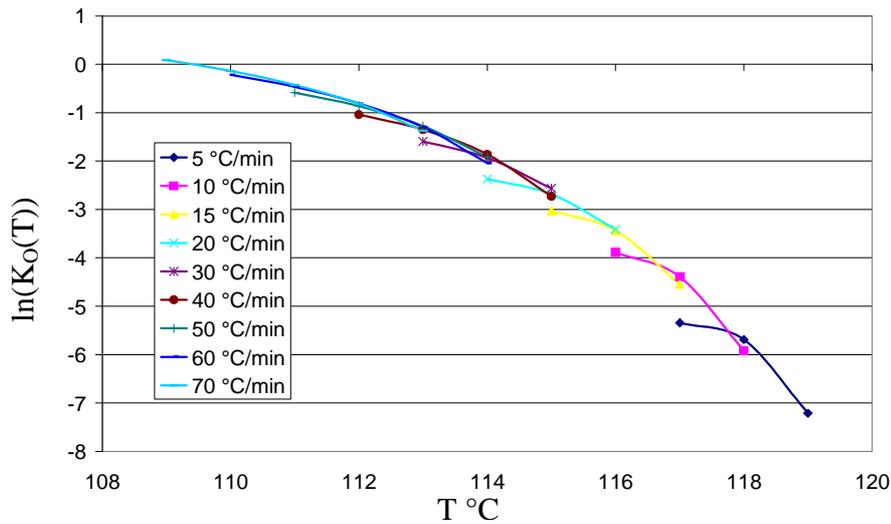


Figure 2-13 : Représentation des courbes  $\ln(K_o(T))$  en fonction de la température pour les différentes vitesses de refroidissement

Billon et al. [Billon, 1991] ont pris, quant à eux, pour hypothèse que le logarithme népérien de la constante d'Ozawa variait linéairement avec la température pour chaque vitesse de refroidissement. Ceci permet d'avoir une droite de régression propre à chaque vitesse de refroidissement.

$$\ln(K_o(T)) = A \cdot T + B \Big|_{\dot{T}} \tag{2-38}$$

$$K_o = \exp(A \cdot T + B) \Big|_{\dot{T}} \tag{2-39}$$

Le *Tableau 2-3* résume les valeurs de  $A$  et  $B$  correspondant respectivement aux coefficients directeurs obtenus et aux ordonnées à l'origine de chaque courbe de régression pour chaque vitesse.

Vitesse de refroidissement $\dot{T}$ °C/min	A	B
5	0,9355	104,31
10	1,1015	114,07
15	0,7607	84,57
20	0,5199	56,97
30	0,4865	53,42
40	0,5591	45,17
50	0,4422	48,59
60	0,4487	49,29
70	0,3597	39,39
80	0,2742	30,03
Moyenne	0,5888	62,58
Ecart type	0,2628	28,41

*Tableau 2-3 : Représentation des coefficients directeurs (A) et des ordonnées à l'origine (B) des courbes de regression pour chacune des vitesses de refroidissement.*

Comme Hehn en 2006 [Hehn, 2006], nous avons utilisé une valeur moyenne pour  $A$  et  $B$  pour des vitesses comprises entre 5 et 70 °C/min. Nous constatons sur la *Figure 2-14* que l'approximation linéaire réalisée n'est pas optimale. L'inconvénient de cette méthode est dans l'écart qu'il peut y avoir entre la valeur moyenne et la valeur maximale ou minimale. La moyenne n'est pas représentative des vitesses faibles ni des vitesses élevées avec un écart type de 0.26 équivalent à une variation de 55%.

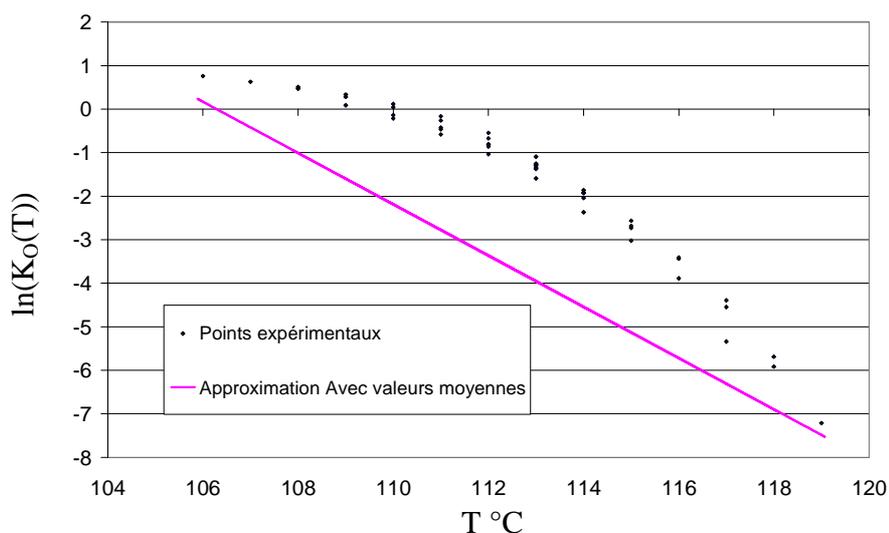


Figure 2-14 : Approximation linéaire de  $\ln(K_o(T))$  avec les valeurs moyennes obtenues

C'est pourquoi dans un second temps, nous avons préféré nous tourner vers une autre méthode dans laquelle la constante d'Ozawa est exprimée en fonction de la température avec un polynôme d'ordre 3 qui prend en compte toutes les vitesses :

$$\ln(K_o(T)) = A \cdot T^3 + B \cdot T^2 + C \cdot T + D \tag{2-40}$$

Soit  $K_o(T) = \exp(A \cdot T^3 + B \cdot T^2 + C \cdot T + D)$  2-41

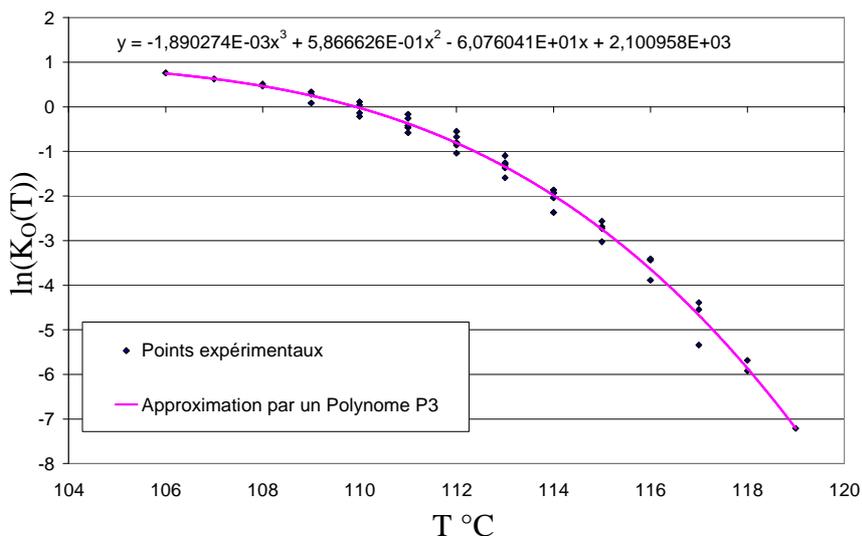


Figure 2-15 : Représentation des courbes  $\ln(K_o(T))$  en fonction de la température au cours de la cristallisation et du tracé du polynome de régression

Sur la base des résultats expérimentaux précédents, nous avons obtenu les valeurs des paramètres suivants :

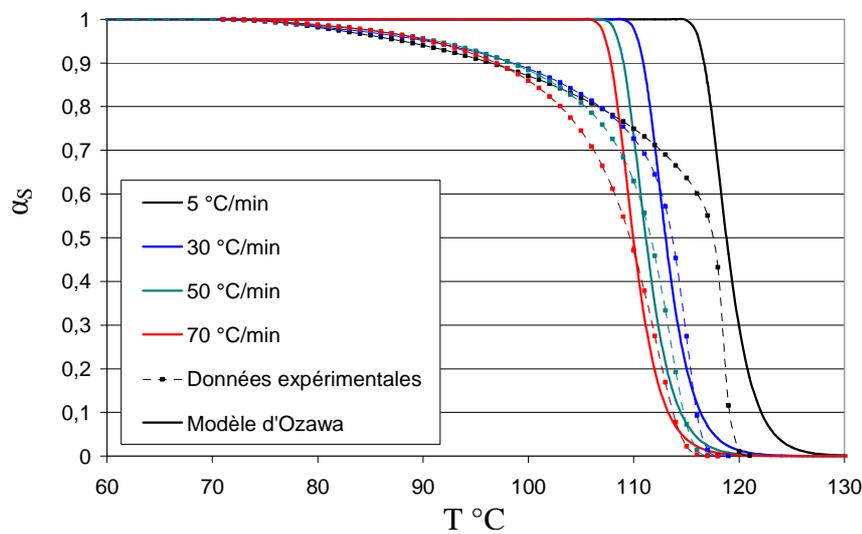
$$A = -1,890274 \cdot 10^{-3} ; B = 5,866626 \cdot 10^{-1} ; C = 6,076041 \cdot 10^{+1} ; D = 2,100958 \cdot 10^{+3}$$

Une modification minime d'un de ces paramètres entraîne des variations majeures d'où la précision affichée.

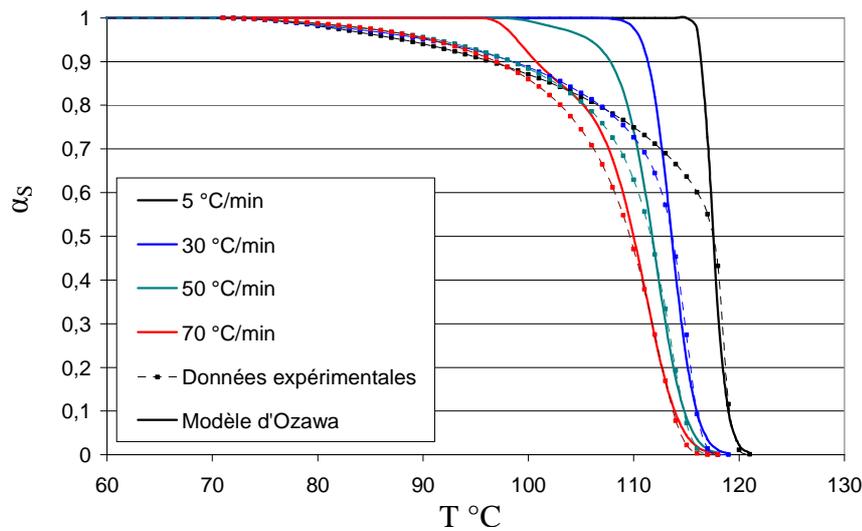
Grâce à cette méthode, on peut avoir une meilleure approximation de la valeur de  $K_O$  quelle que soit la température à laquelle on se trouve.

e) Evolution analytique du taux de transformation

Il est désormais possible de tracer l'évolution du taux de transformation obtenue par la loi d'Ozawa (avec les valeurs moyennées d'une part ou avec le polynôme d'ordre 3 d'autre part) et de la confronter aux données expérimentales pour chacune des vitesses de cristallisation considérées.



a) à partir des paramètres moyennés



b) à partir des valeurs approchées à l'aide d'un polynôme de degré 3

Figure 2-16 : Evolution du taux de transformation obtenu expérimentalement et avec le modèle d'Ozawa

On note un bien meilleur accord avec les résultats expérimentaux lorsque  $K_O$  est approximé à l'aide du polynôme d'ordre 3, en particulier au début du refroidissement quelle que soit la vitesse de refroidissement. Le modèle n'est pas pour autant parfait, notamment en fin de refroidissement. Mais si l'on considère que la majorité de la cristallisation a lieu au début de la transformation le modèle reste largement acceptable. La fin de la transformation correspond en effet à la cristallisation secondaire qui n'est pas prise en compte dans les théories d'Avrami et d'Ozawa.

### 2.3.1.3 Fusion

Pour déterminer les paramètres  $n_f$  et  $K_f$  de la fusion, la même procédure expérimentale a été employée. Les échantillons ont été chauffés à différentes vitesses et refroidis à 10 °C/min. La Figure 2-17 montre les cycles thermiques qui ont été suivis pour caractériser les propriétés de fusion de notre matériau.

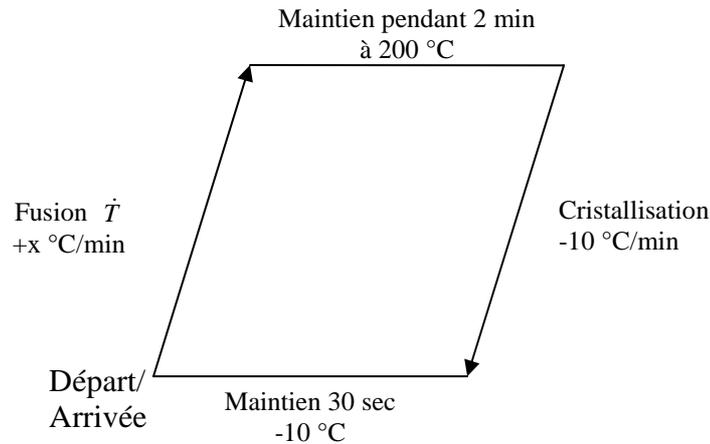


Figure 2-17 : Cycles thermiques utilisés pour l'étude de la fusion

Les vitesses de chauffages ont été choisies de façon à ce qu'elles soient du même ordre que celles observées lors du soudage par électrofusion (jusqu'à environ 150 °C/min). Malgré l'épaisseur fine des échantillons utilisés, le chauffage à grande vitesse favorise la présence d'un gradient thermique. Dans ce cas, la température mesurée ne correspond pas forcément à la température réelle de l'échantillon.

Les courbes de flux normalisées en fonction de la température pour une vitesse de chauffage donnée sont tracées sur la Figure 2-18. Ces courbes montrent le caractère endothermique de la fusion. Le sommet du pic, pour chaque vitesse, correspond à la température de fusion.

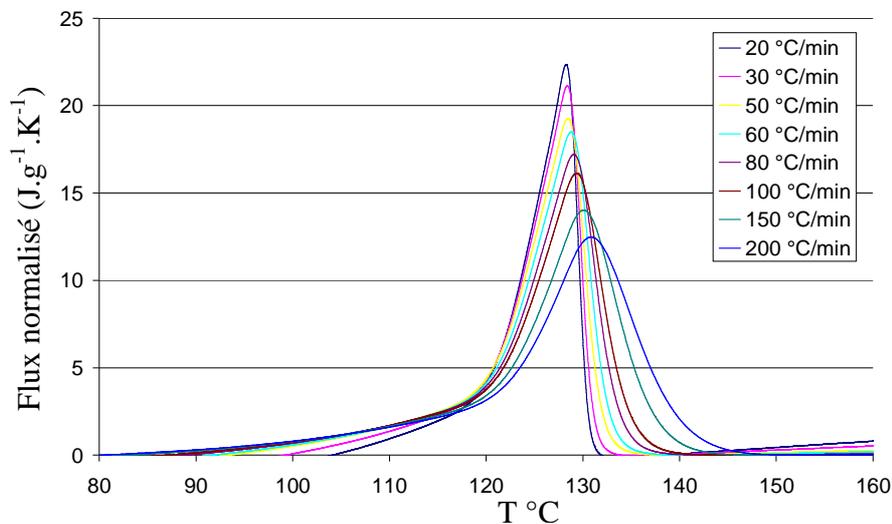


Figure 2-18 : Evolutions du flux normalisé en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage

Les températures de cristallisation et de fusion mesurées en fonction de la vitesse de chauffage ou de refroidissement ont été reportées sur la même Figure 2-19. On peut constater que la sensibilité de la température de fusion à la vitesse de chauffage est relativement faible (128,3 °C à 20 °C/min et 130,8 à 200 °C/min), alors qu'en cristallisation une différence de 8 °C selon que l'on refroidisse à 20 °C/min ou à 80 °C/min (Figure 2-19).

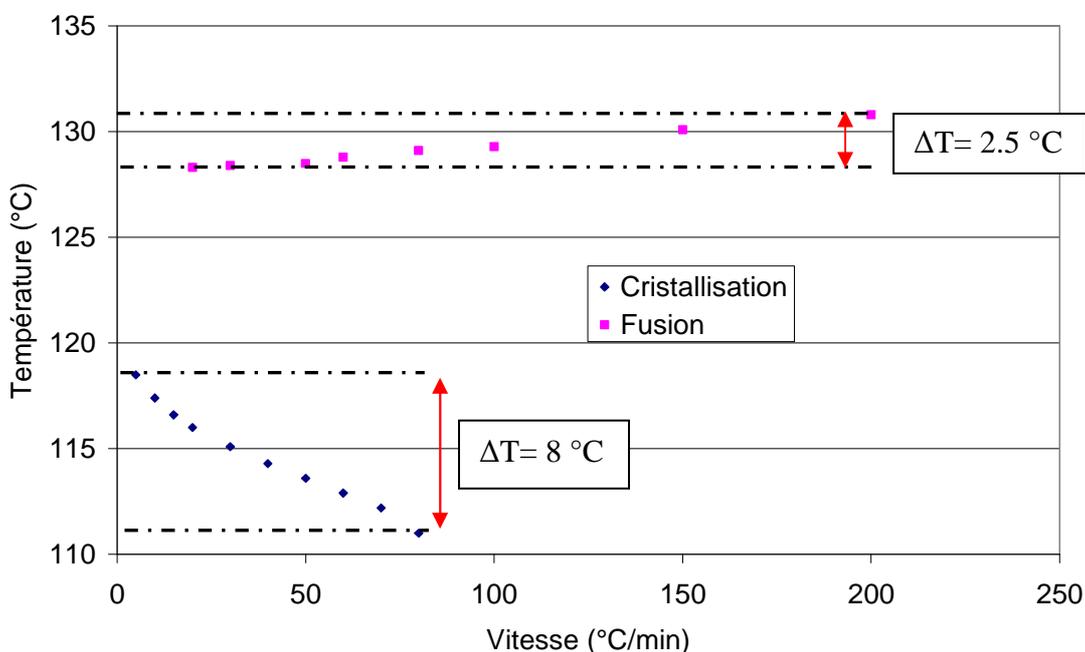


Figure 2-19 : Evolution des températures de cristallisation et de fusion en fonction de la vitesse de chauffage ou de refroidissement

On remarque sur la Figure 2-19 que la température de fusion évolue surtout au-delà de 50 °C/min. en dessous elle est relativement stable. Il est possible aux plus hautes vitesses de chauffage que la température ne soit pas homogène dans l'échantillon. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures par DSC complémentaires à 60 °C/min en faisant varier l'épaisseur des échantillons et donc leur masse (tous les échantillons ont le même diamètre). Les températures de fusion mesurées avec chacun des échantillons sont présentées sur la Figure 2-20.

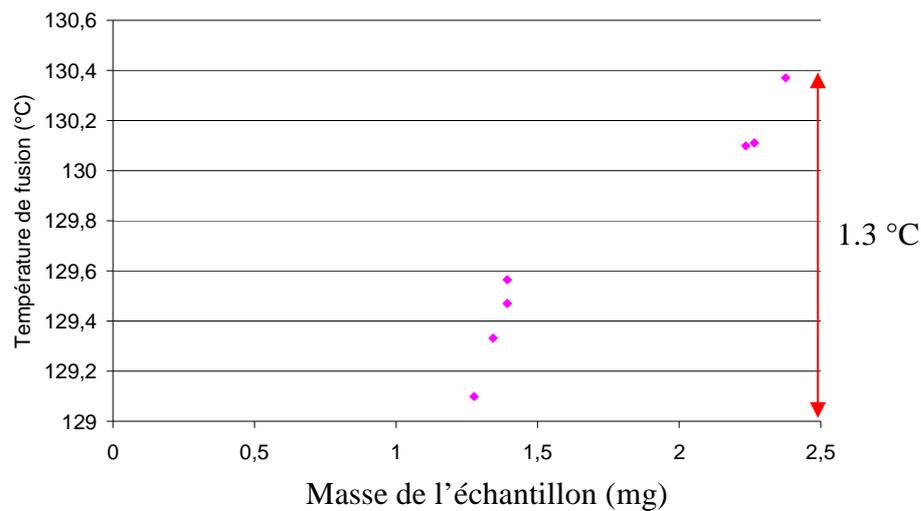


Figure 2-20 : Sensibilité de la température de fusion mesurée par DSC à la masse de l'échantillon (vitesse de refroidissement 60 °C/min)

On peut constater que la température de fusion mesurée augmente avec la masse de l'échantillon. La variation maximale obtenue est de 1,3 °C, et donc du même ordre de grandeur que les variations liées à la vitesse de chauffage ci-dessus.

Contrairement à ce qui se passe en cristallisation, nous avons donc pris la décision de négliger les effets de vitesses de chauffage sur la température de fusion et donc sur le taux de transformation.

Monasse et al. [Monasse, 1987] étaient parvenus à la même conclusion mais pour des vitesses plus faibles. Nous avons choisi les vitesses les plus faibles (de 20 à 50 °C/min) pour l'identification des paramètres et avons appliqué une procédure identique à celle utilisée en cristallisation pour déterminer l'évolution du taux de transformation expérimental et les paramètres de la loi de fusion.

La Figure 2-21 présente le tracé et la comparaison des courbes expérimentales et théoriques (modèle d'Ozawa) obtenues pour des vitesses de chauffage respectivement de 20, 30 et 50 °C /min. Pour toutes les vitesses, les courbes obtenues se superposent bien en fin de fusion. En revanche, le modèle représente assez mal le début de la fusion. On peut faire une certaine analogie avec la mauvaise prise en compte de la cristallisation secondaire lors du refroidissement. La loi utilisée, basée sur les lois

d'Avrami et d'Ozawa, représente fidèlement uniquement les parties où la quasi-totalité de transformation a lieu (fin de la fusion en chauffage et début de la cristallisation en refroidissement).

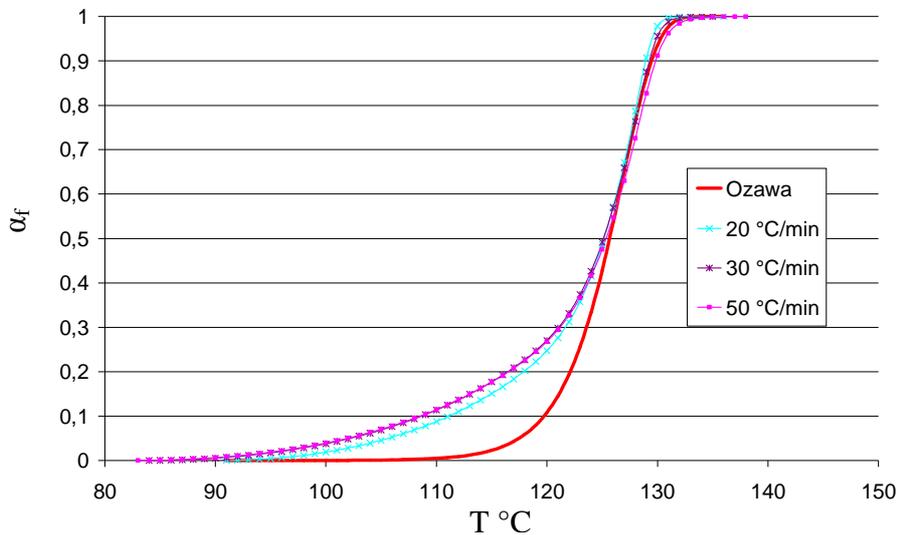


Figure 2-21 : Evolution des taux de transformation obtenus expérimentalement et avec le modèle d'Ozawa

### 2.3.2 Mesure de la conductivité en fonction de la température

L'objectif de cette étude est de mesurer la conductivité thermique du PE à différentes températures. Une technique basée sur celle du « Lee's Disc » (présentée paragraphe 2.2.4) a été utilisée, pour sa précision, son adéquation avec les plages de températures considérées et sa simplicité de mise en œuvre. Cette technique consiste à faire traverser un flux thermique dans un échantillon et à mesurer l'écart de température entre les deux cotés de l'échantillon. Connaissant le flux de chaleur et le gradient de température, on peut remonter à la conductivité thermique de l'échantillon par l'intermédiaire de la loi de Fourier :

$$Q = \lambda.A.\frac{(\Delta T)}{x} \quad 2-42$$

avec  $Q$  le flux,  $\lambda$  la conductivité thermique de l'échantillon,  $A$  la surface traversée par le flux et  $x$  l'épaisseur de l'échantillon.

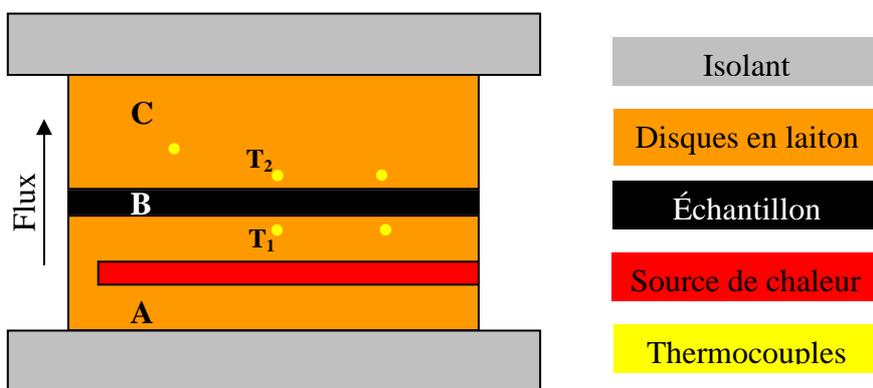
### Le montage

Comme indiqué sur la *Figure 2-22*, le montage est constitué de deux disques en laiton, une matière à haute conductivité thermique ( $120 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) (A et C), de même diamètres, isolés de part et d'autre. Les surfaces des disques sont parfaitement planes et polies pour assurer un bon contact thermique.

Un échantillon en PEHD (B) de diamètre équivalent (10 cm) est posé entre les deux disques. Son épaisseur (1 mm) est faible par rapport à son diamètre, ce qui nous permet de supposer que le transfert thermique se fait dans une seule direction (l'épaisseur) et aussi de négliger l'échange entre les extrémités de l'échantillon et l'air (*Figure 2-22*).

Le chauffage est assuré par une cartouche chauffante régulée en température.

La température est mesurée au niveau des disques de laiton, à l'aide de thermocouples, à différentes épaisseurs dans la direction radiale, pour vérifier l'homogénéité de la température dans les disques (A) et (C).



*Figure 2-22 : Montage de mesure de conductivité thermique des matériaux à faible conductivité*

### Protocole de mesure

La source de chaleur permet de réguler le flux injecté en fonction de la température voulue ( $T_1$ ). Un flux passe donc du disque (A) vers le disque (C) à travers l'échantillon (B). Le flux est maintenu jusqu'à ce que les températures mesurées  $T_1$  et  $T_2$  soient stables. L'écart entre les deux températures ( $\Delta T = T_1 - T_2$ ) est enregistré.

Si on néglige les pertes dans l'échantillon, le flux  $Q$  qui passe à travers (B) est équivalent à celui dégagé de (C) par radiation et convection. Pour le mesurer on procède au refroidissement de C comme suit :

- L'échantillon (B) est retiré rapidement,
- Les deux disques (A) et (C) sont mis en contact pour que la température de (C) augmente de  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figure 2-23 a).
- Les deux disques sont à nouveau séparés, le flux est coupé, la surface inférieure de (C) est isolée avec un isolant et la température est enregistrée au cours du refroidissement (Figure 2-23 b).

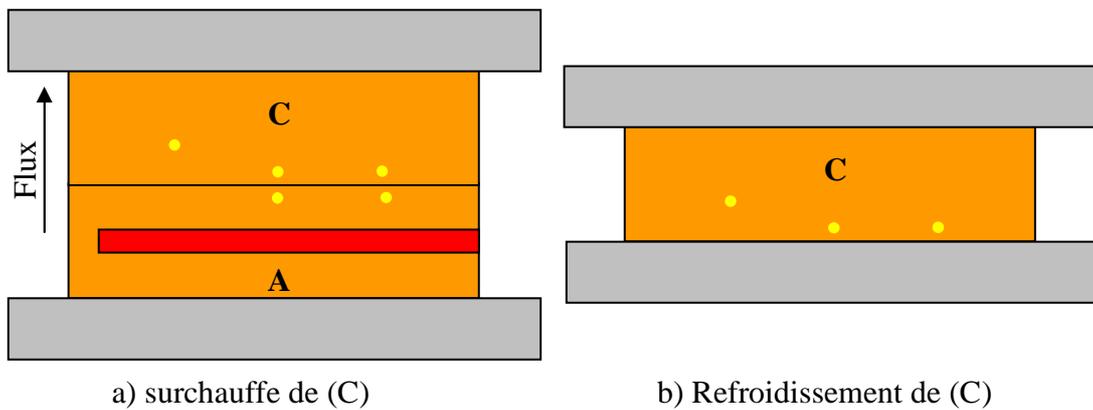


Figure 2-23 : Etapes expérimentales de mesure de la conductivité

Le tracé de la température, en fonction du temps et pendant les différentes étapes (Figure 2-24), nous permet d'identifier quatre étapes : (1) le chauffage, (2) la stabilisation de la température, (3) la surchauffe de C et (4) le refroidissement de C.

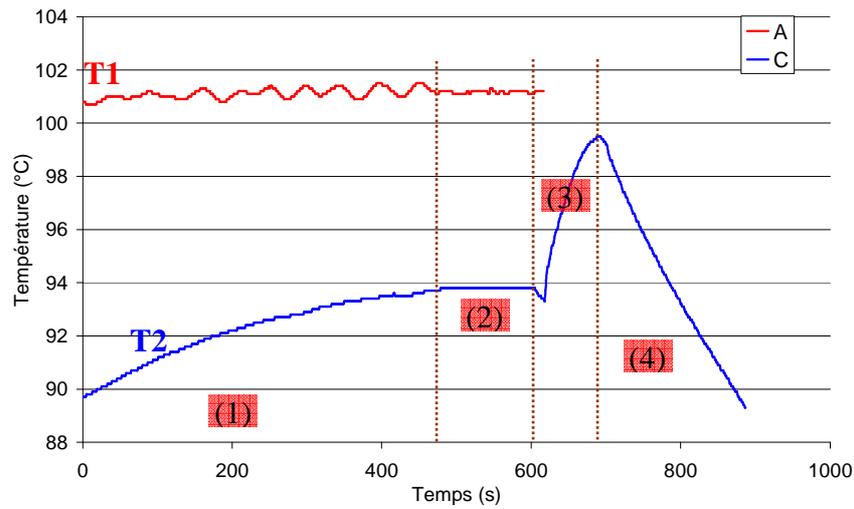


Figure 2-24 : Evolution de la température mesurée en fonction du temps (chauffage à 101°C)

Pendant le refroidissement, la température passe de  $(T_2 + 6 \text{ °C})$  à la température ambiante (Figure 2-25).

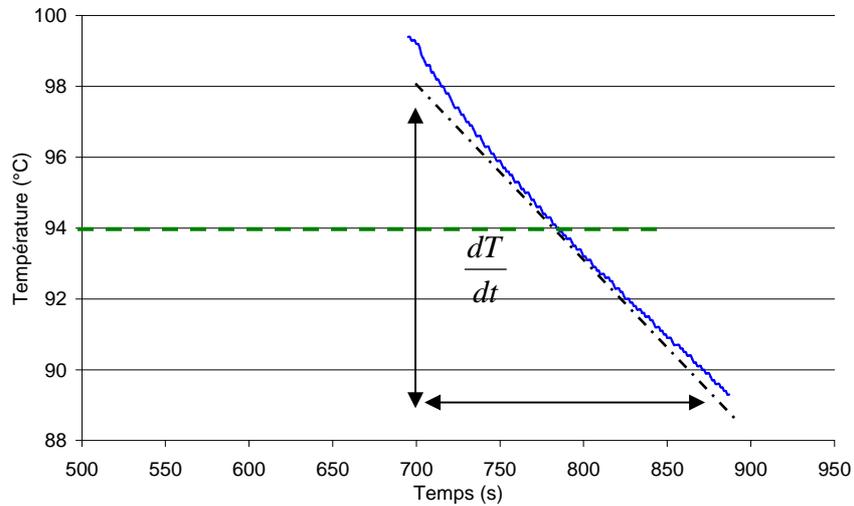


Figure 2-25 : Calcul de la pente pendant le refroidissement

On considère que quand la température est égale à  $T_2$ , le disque (C) perd de la chaleur avec le même taux qu'il en gagnait pendant son état stationnaire. On calcule donc la pente de la courbe à l'instant où la température est égale à  $T_2$  pour en déduire le flux  $Q$  :

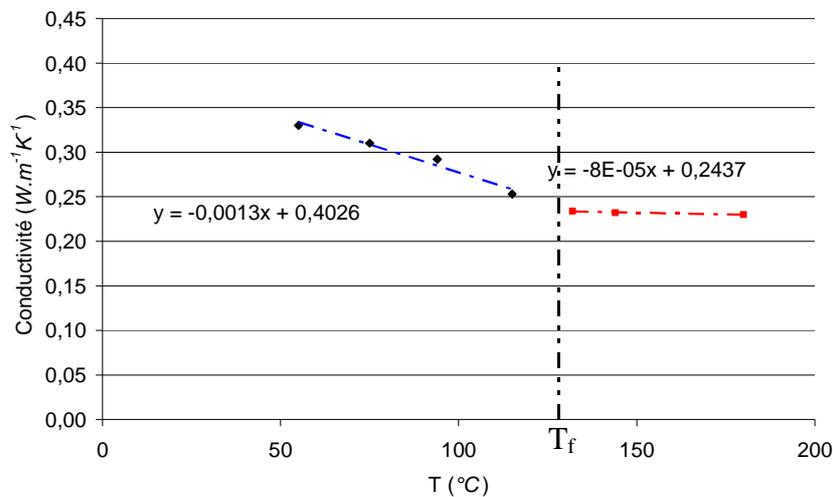
$$Q = m.C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad 2-43$$

avec  $m$  la masse du disque (C) et  $c_p$  la chaleur spécifique du disque.

La conductivité a été déterminée en combinant les équations (2-42) et (2-43) :

$$\lambda = \frac{\left( m.C_p \cdot \frac{dT}{dt} \right) \cdot x}{A \cdot \Delta T} \quad 2-44$$

La conductivité thermique du PE a été mesurée pour plusieurs températures de façon à couvrir les états solide et fondu (*Figure 2-26*). Elle décroît linéairement en fonction de la température pour une température inférieure à la température de fusion. Après la fusion, la conductivité reste constante.



*Figure 2-26 : Evolution de la conductivité mesurée en fonction de la température*

Cette technique est sensible à la méthode avec laquelle on calcule la pente de refroidissement et à la mesure de l'épaisseur de l'échantillon. Chaque conductivité mesurée correspond à celle d'un intervalle de température  $[T1 - T2]$ . Cette méthode donne un ordre de grandeur qui correspond à celui trouvé dans la littérature pour la conductivité thermique du PEHD [Nakashiba, 1993; Fujikake, 1997].

## 2.4 Bibliographie sur les modèles numériques de soudage

Il a été prouvé qu'il était possible de recourir à l'analyse numérique par la méthode des éléments finis ou des différences finies pour simuler le transfert de chaleur dans la matière ou déterminer les déformations et les contraintes susceptibles d'apparaître au cours du soudage grâce à un couplage thermomécanique. Plusieurs modèles numériques de procédés de soudage ont été utilisés pour évaluer les distributions de température et de contrainte au sein d'une pièce soudée. La plupart d'entre eux sont des modèles éléments finis bidimensionnels. Les paramètres calculés par ces modèles numériques sont classiquement : la température, la pression, le volume de la zone fondue, la surface de la zone ayant bien soudée et les contraintes résiduelles [Bowman, 1992-1997].

Dans ce paragraphe, nous allons passer en revue les principaux modèles numériques de soudage publiés à ce jour dans la littérature ainsi que les principaux phénomènes physiques qui y ont été modélisés. Bowman [Bowman, 1997] a réalisé ce travail il y a déjà quelques années spécifiquement sur le soudage par électrofusion. Nous avons pu constater que depuis, peu de nouveaux travaux ont été publiés sur ce sujet. On peut classer les différents modèles en plusieurs catégories, notamment en fonction de la dimension du modèle éléments finis (1, 2 ou 3 dimensions) et du nombre de phénomènes physiques modélisés dans le procédé.

Les études autour de la simulation du soudage par électrofusion ont commencé dans les années 80 avec Pitman [Pitman, 1985]. L'évolution de la température au sein des pièces soudées constitue le point central de son étude. Elle est déterminée à l'aide d'un modèle de transfert de chaleur à une dimension (1D). La thermodépendance des paramètres de la matière est prise en considération. Les principales hypothèses dont il a fait le postulat sont :

- La largeur de la zone couverte par le fil chauffant est très grande par rapport à l'épaisseur du tube et de l'accessoire. C'est ce qui lui a permis de se placer dans une configuration unidimensionnelle ;
- La présence de l'espacement entre l'accessoire et le tube n'a pas d'influence sur l'évolution de la température. Le contact est donc considéré parfait ;

- L'énergie délivrée par le fil chauffant est homogène le long du fil.

Ce modèle détermine la distribution de la température dans la direction axiale et néglige le gradient thermique dans les autres directions. La résistance thermique entre les différents corps n'est pas prise en compte, ni l'aspect mécanique (dilatation de la matière, loi de comportement mécanique...). La comparaison avec les mesures expérimentales n'a pas permis de valider le modèle numérique. Il permet tout de même d'avoir un ordre de grandeur de la température maximale qu'on peut atteindre à l'interface entre l'accessoire et le tube et au niveau des surfaces externes.

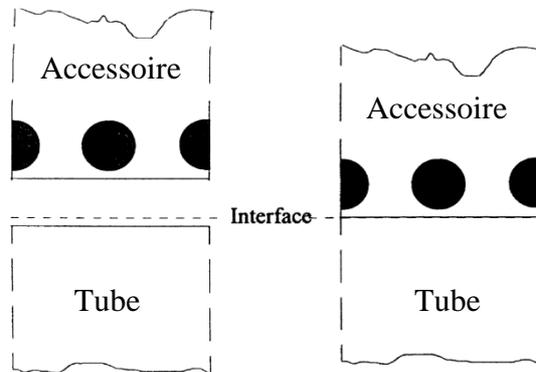
En s'inspirant de ce modèle, Dufour et Meister [Dufour 1989] ont ajouté les effets de la chaleur latente dans l'équation de la chaleur. Ceci a permis d'obtenir un calcul plus précis de la température au cours du refroidissement.

O'Donoghue et al. [O'Donoghue, 1991] et Kanninen et al. [Kanninen, 1992] ont construit un modèle de soudage thermo-mécanique à 2 dimensions en utilisant le logiciel commercial ABAQUS. Leur modèle thermo-mécanique prend en compte les chaleurs latentes et la dépendance des propriétés thermiques du matériau par rapport à la température. Le PE est considéré comme élastique avec un module d'Young et un coefficient de Poisson dépendants de la température. Ce modèle a permis d'étudier l'influence de l'espacement entre l'accessoire et le tube, sans pour autant être validé avec des mesures expérimentales.

Nakashiba et al. [Nakashiba, 1993] et Nishimura et al. [Nishimura 1994] ont développé un modèle à deux dimensions avec le logiciel éléments finis CASTEM. Ce modèle a permis d'étudier l'influence de la tension appliquée, du temps de chauffage et de la température ambiante sur l'évolution de la température au sein des pièces. Les résultats de l'étude semblent être en bonne adéquation avec les données expérimentales fournies. Cependant, la comparaison n'a pu être réalisée qu'au centre de l'interface entre le tube et l'accessoire. Les hypothèses choisies ne permettent pas en effet de valider l'évolution de la température tout au long de l'interface.

Le modèle de Rosala et al. [Rosala, 1996] semble finalement être le plus complet. Il a été développé à l'aide du logiciel commercial de simulation ABAQUS. L'objectif était

d'étudier l'influence de l'espacement qu'il peut y avoir entre le tube et l'accessoire (*Figure 2-27*). L'accessoire et le tube sont initialement séparés et grâce à la dilatation de la matière ils entrent en contact l'un avec l'autre au cours du soudage. Il prend en compte les deux aspects, thermique et mécanique du soudage.



*Figure 2-27 : Présentation du modèle de Rosala et al. [Rosala, 1996]*

Les principales hypothèses faites pour calculer le déplacement de la matière lié au soudage et la distribution de la température sont les suivantes :

- Le modèle est 2D axisymétrique ;
- Le fil chauffant est considéré fixe.
- La conductivité, la densité et la chaleur spécifique du polymère dépendent de l'évolution de la température au cours du soudage ;
- Les enthalpies de fusion et de cristallisation sont considérées indépendantes de la vitesse de chauffage ou de cristallisation ;
- Le polyéthylène suit une loi d'érouissage élasto-plastique. Le module d'Young et la limite élastique sont considérés comme dépendants de la température dans la phase solide et indépendants de celle-ci dans la phase fondue (Tableau 2-4).
- Pour contourner des problèmes de divergences, les auteurs ont choisi de prendre comme coefficient de dilatation du fil chauffant, celui du PE. Il s'agit d'une hypothèse extrêmement forte.

	25 °C	110 °C	350 °C
Module d'Young	362 MPa	34 MPa	34 MPa
Limite élastique	14 MPa	2,3 MPa	2,3 MPa
Coefficient de Poisson	0,45	0,45	0,45

Tableau 2-4 : Paramètres de la loi de comportement utilisée par Rosala

Ce modèle a permis d'étudier l'influence de l'espacement entre l'accessoire et le tube sur l'évolution de la température à l'interface. Les résultats présentés confirment, comme on pouvait s'en douter, que l'espacement influe grandement sur l'évolution de la température dans la première partie du chauffage (pour des températures inférieures à 75 °C). Une fois la matière suffisamment dilatée, le contact entre les deux corps devient parfait, et l'espacement initial n'intervient plus sur l'évolution de la température.

Fujikake et al. [Fujikake, 1997] ont effectué une simulation similaire pour étudier l'évolution de l'espacement en fonction du temps au cours du chauffage. Le comportement du PE est supposé élastique avec un module d'Young dépendant de la température. Ce modèle thermo-mécanique a permis de calculer l'évolution de la pression et de la température à l'interface en fonction du temps au cours du chauffage. La comparaison des résultats avec l'expérience montre que l'étude reste qualitative, l'accord entre expérience et simulation n'étant qu'approximatif.

Les contraintes simulées par ces modèles sont peu réalistes, la loi de comportement utilisée étant relativement simple. Le modèle ne prend pas en compte la transition entre l'état solide et l'état fondu ni la viscosité de la matière fondue. Du point de vue de la thermique, les résultats sont proches de ceux obtenus au cours des études précédentes (une fois l'influence de l'écart initial devenue négligeable). Les modèles ne renseignent en rien sur la distribution de la température dans le fil chauffant ni à l'interface.

Aucun des modèles présentés ne prend en compte l'influence des cinétiques de cristallisation sur la loi mécanique et sur l'évolution de la température dans le volume de la matière. La même loi de comportement est utilisée quel que soit l'état (solide, fondu et intermédiaire) dans lequel se trouve le polyéthylène. Au mieux, seuls les paramètres de la loi de comportement évoluent.

Hehn [Hehn, 2006] a simulé, quant à lui, le soudage bout-à-bout des tubes en polyéthylène en utilisant le modèle élément finis *Forge@2005*. Pour modéliser la rhéologie de la matière, il a eu recours à deux lois élasto-visco-plastiques, la première pour simuler la matière à l'état solide et la seconde pour la simuler à l'état fondu. Pour simuler la phase de transition, les deux lois de comportement ont été reliées par une loi de mélange, dépendante du taux de cristallinité de la matière. Le modèle proposé met en évidence l'influence de la dilatation thermique sur la formation de la soudure ainsi que le mouvement de la matière au cours du chauffage et du refroidissement.

Les géométries des pièces rencontrées dans l'électrosoudage étant relativement diverses et complexes, la modélisation en 2D ne semble pas suffisante pour rendre compte des phénomènes ayant lieu aux cours du procédé. Parmi les études thermiques proposées, le modèle de Rosala reste le plus abouti avec la prise en compte des conditions aux limites et des propriétés thermiques du PE. Le modèle mécanique proposé par Hehn et appliqué au soudage bout-à-bout, est néanmoins plus proche de la réalité que celui de Rosala.

## 2.5 Conclusion

Le soudage est un processus complexe, qui fait intervenir de nombreux facteurs. Il faut nécessairement faire un choix entre ceux qui sont indispensables pour une modélisation fiable et ceux que l'on peut négliger afin de diminuer la complexité et le temps de calcul.

Pour la suite de notre étude et de façon à dépasser les limites des modèles numériques actuels, nous avons fait le choix d'une modélisation en trois dimensions du soudage par électrofusion.

Ce chapitre nous a permis d'identifier les principaux phénomènes physiques qui interviennent lors du soudage par électrofusion : les cinétiques de fusion et de cristallisation, la dilatation thermique et l'interdiffusion moléculaire.

L'approche proposée par Nakamura a été retenue pour prédire l'évolution du taux de transformation de la matière au cours du procédé. Les paramètres des modèles ont été identifiés à l'aide d'une campagne expérimentale.

Les propriétés thermiques du PE utilisé ont été sélectionnées dans la littérature et complétées le cas échéant par des essais expérimentaux (conductivité thermique en fonction de la température).

Pour prédire la qualité du soudage en fonction des conditions de soudage, le calcul du taux d'interdiffusion basé sur la loi de reptation est le critère qui semble être le plus riche.

La dilatation de la matière est liée à son volume spécifique qui dépend de la température et de la vitesse de fusion ou de cristallisation. Nous avons fait le choix par la suite d'une loi de mélange pour déterminer le volume spécifique en fonction du taux de transformation.