Étude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en polyamide 12

Aurélien Carin

▶ **To cite this version:**

Aurélien Carin. Étude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en polyamide 12. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005. Français. NNT : 2005ENMP1313 . pastel-00001816

HAL Id: pastel-00001816
https://pastel.hal.science/pastel-00001816

Submitted on 26 Jun 2006

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

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

ECOLE DES MINES
DE PARIS

Ecole Doctorale 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

N° attribué par la bibliothèque

|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux»

présentée et soutenue publiquement par

Aurélien CARIN

28 novembre 2005

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION THERMOMECANIQUE DE L'ETAPE DE CALIBRATION DANS LE PROCEDE D'EXTRUSION DE TUBES EN POLYAMIDE 12

Directeurs de thèse : Jean-Marc Haudin, Michel Vincent

Jury :

M.	José Covas	Président
M.	Patrick Bourgin	Rapporteur
M.	Gilles Régnier	Rapporteur
Mme	Gaëlle Bellet	Examinateur
M.	Jean-Marc Haudin	Examinateur
M.	Michel Vincent	Examinateur
M.	Fabrice Montezin	Membre invité

à la mémoire de mon père,

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Jean-Marc Haudin et Michel Vincent pour la qualité de leur encadrement et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée pendant ces trois ans. Merci aussi à Bernard Monasse pour avoir permis de faire avancer cette étude.

Je remercie Patrick Bourgin, José Covas, et Gilles Régnier d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie l'ensemble des personnes du Cerdato d'Arkema qui m'ont aidé dans ce travail : David Silagy, Nicolas Amouroux, Fabrice Montezin, et surtout Gaëlle Bellet qui m'a entouré de son savoir et de ses conseils pendant cette thèse. Merci aussi à toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à ce que cette thèse soit une réussite : Jérôme Chauveau, Emmanuel Veret, Patrick Douais, David Modicom, Benoît Bizet, Vincent Anthiérens, Emmanuelle Rélot…Je n'oublie pas Ludovic Liais sans qui j'aurais eu du mal à arriver au Cerdato, et bien sur la charmante Gonul Koc sans qui le S3T ne serait pas le S3T.

Je remercie aussi toutes les personnes du Cemef qui m'ont aidé dans ce travail : Jean-François Agassant, Noëlle Billon, Christian Peiti, Gabriel Monge, Alain le Floch, Christophe Thieme, et Aurélie Guyomard. Je n'oublie pas Emmanuel Levrat sans qui je serais toujours limité à 2Go…

Et puis, merci à tous ceux qui ont fait que cette thèse se passe dans les meilleures conditions : Nicolas Caillet, Véronique Vaché, Magali Egal, Eric Tourette (!), Christian Lange, et Samuel Devisme. Je n'oublie pas non plus Geneviève Anseeuw, Sylvie Massol et surtout la sémillante Marie-Françoise Guenegan, pour son soutien et ses services en toutes circonstances.

Merci aussi à Yves et Catherine pour leur soutien familial et gastronomique, à mes cousines préférées, et à Onya pour avoir animé mes longues soirées d'hiver.

Je remercie aussi mes amis pour leur soutien, leurs gestes et leur disponibilité. Merci à la pulpeuse blonde de mon enfance Laure, à Emilie & Guitoune, et à tous les autres.

Et puis il y a ceux sans qui rien n'aurait été possible…alors merci à ma petite sœur adorée Juliette, à Wemba, à ma vieille mère Maryse, à Marc et Marcelle, et surtout à Céline pour son amour, son dévouement et sa compréhension sans faille.

SOMMAIRE

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE 1 : CARACTERISATION DU MATERIAU **5**
I. GENERALITES SUR LE POLYAMIDE 12 6
II. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DE L'AESNO TL 12
III. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU POLYAMIDE 12 24
IV. CARACTERISATIONS COMPLEMENTAIRES 33
CONCLUSION 36

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS EXPERIMENTALES ET MODELISATION DU PROCEDE **39**
I. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA CALIBRATION 41
II. PARTIE EXPERIMENTALE 47
III. RESULTATS OBTENUS 55
IV. MODELISATION THERMOMECANIQUE DU PROCEDE 67
CONCLUSION 82

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES TUBES **85**
I. TECHNIQUES ET DEMARCHES EXPERIMENTALES 87
II. MICROSTRUCTURE 104
III. ETAT DE SURFACE 112
IV. PROPRIETES MECANIQUES 121
V. TUBES FLAMMES ET TUBES BICOUCHES PA/PE 127
CONCLUSION 131

CHAPITRE 4 : DE LA CALIBRATION AUX PROPRIÉTÉS **134**
I. INFLUENCE PHENOMENOLOGIQUE DE LA CALIBRATION SUR LES PROPRIETES 135
II. INTERPRETATION MICROSTRUCTURALE DES PROPRIETES 145
III. MECANIQUE DE LA RUPTURE 150
CONCLUSION 157

CONCLUSION GENERALE **159**

ANNEXES **161**

INTRODUCTION

Les tubes en polyamide 12 ($Ø_{EXT}$ = 8 mm ; e = 1 mm) sont largement employés dans l'industrie automobile, au travers de trois applications principales : les durites d'essence, les canalisations de freins à air comprimé pour poids lourds, et les systèmes de refroidissement (figure 0.1). Les cahiers des charges relatifs à l'utilisation de ces tubes et aux exigences des divers constructeurs sont variables, et dépendent de l'application visée. Toutefois, plusieurs propriétés majeures sont requises de façon récurrentes : un allongement à la rupture supérieur à 200%, une pression d'éclatement supérieure à 40MPa, et une bonne résistance à un test de choc à froid à -40°C.

(a) (b) (c)

Figure 0.1 : Principales applications des tubes en polyamide 12, source Arkema
(a) Lignes de carburant mono et multicouches (durites)
(b) Tubes de frein à air comprimé pour camion
(c) Systèmes de refroidissement (cooling)

Ces propriétés dépendent fortement des conditions de mise en œuvre. L'allongement à la rupture varie notamment entre 100 et 250% selon les paramètres du procédé utilisés lors de la mise en forme. Cependant, la variation des propriétés mécaniques en fonction des conditions appliquées lors de la mise en œuvre est encore très mal comprise, ce qui ne permet pas d'améliorer les caractéristiques mécaniques des tubes de façon systématique. L'objectif de notre travail sera donc de comprendre les effets des paramètres de mise en forme sur la structure des tubes, de façon à en améliorer les propriétés mécaniques.

La mise en œuvre des tubes se fait par extrusion. L'extrusion est une technique de transformation continue des matières thermoplastiques utilisée pour fabriquer des produits finis ou des semi-produits (films, plaques, tubes, profilés…) par passage à travers une filière. Dans le cas des tubes, une ligne d'extrusion classique (Figure 0.2) comprend les éléments suivants : une extrudeuse, une tête avec poinçon et filière, un dispositif de calibration ou conformation, un ou plusieurs bacs de refroidissement, un poste de tirage et de réception (tracteur, guillotine et enrouleur).

L'extrudeuse permet la fusion, l'homogénéisation, et la mise en pression du polymère. La matière fondue s'écoule ensuite dans l'entrefer compris entre le poinçon et la filière, avant de sortir sous forme d'un tube fondu. L'intérieur du tube est maintenu à pression atmosphérique. En sortie de filière, le

polymère encore fondu ($T_{polymère}$ ~ 230°C) subit un étirage à l'air libre sur une distance variable de quelques centimètres.

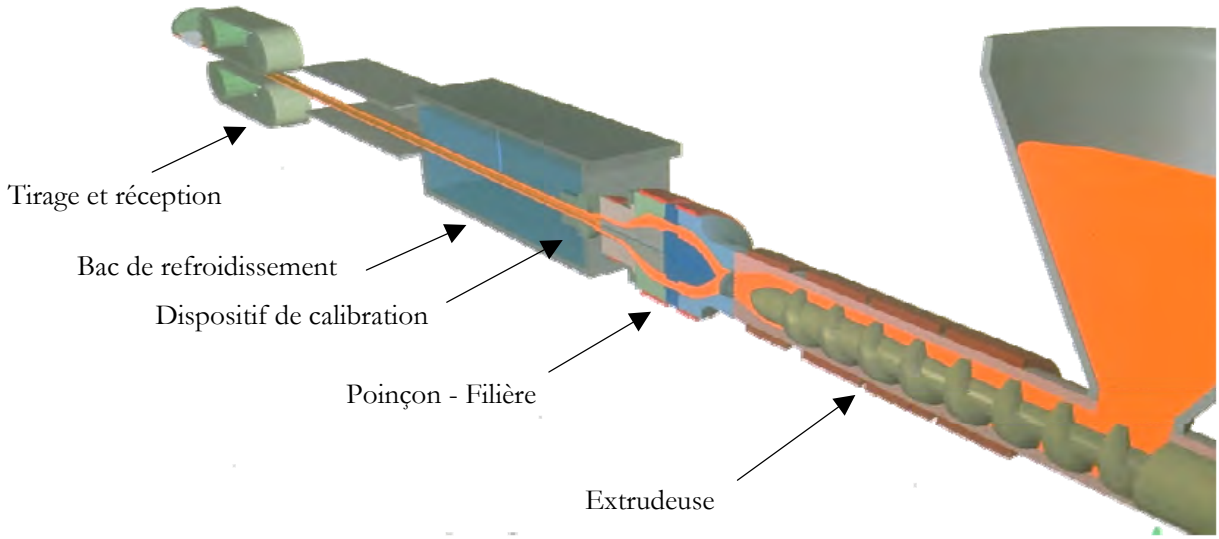


Figure 0.2 : Ligne d'extrusion de tubes

Le tube pénètre ensuite dans le dispositif de calibration (Figure 0.3). Cette étape a pour fonction essentielle de donner au tube les dimensions désirées en fin de ligne. Le tube est tiré à travers un manchon en laiton, ou calibre (Figure 0.4), situé dans un bac à eau sous vide. Le niveau de vide est fixé par la valeur de la dépression ΔP appliquée à l'aide d'une pompe à vide. Son rôle est d'ajuster le diamètre du tube en conformant sa surface externe sur la paroi du calibre. Par ailleurs, un débit d'eau (DSU) est appliqué à l'entrée du calibre, à la surface extérieure du tube, de façon à créer un film d'eau lubrifiant entre le tube et le calibre. Le refroidissement du tube se poursuit ensuite dans un second bac à eau. Après un passage à l'air libre, le tube pénètre dans un troisième bac à eau. Puis, il passe à travers un dispositif de traction qui permet de fixer la vitesse de ligne désirée. La vitesse de ligne est généralement comprise entre 15 et 40 m/min. Enfin, une guillotine automatique permet d'obtenir des tronçons de tubes de longueur déterminée.

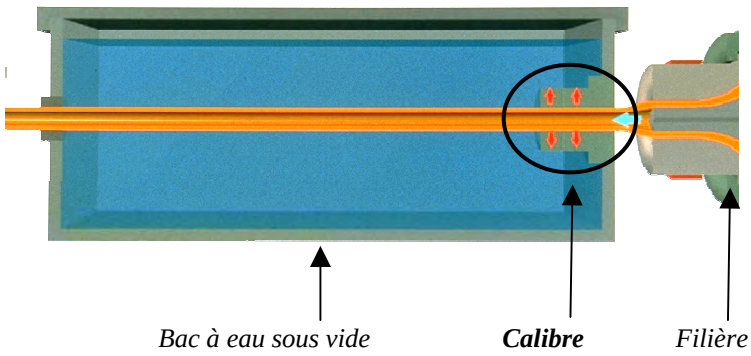


Figure 0.3. : Dispositif de calibration

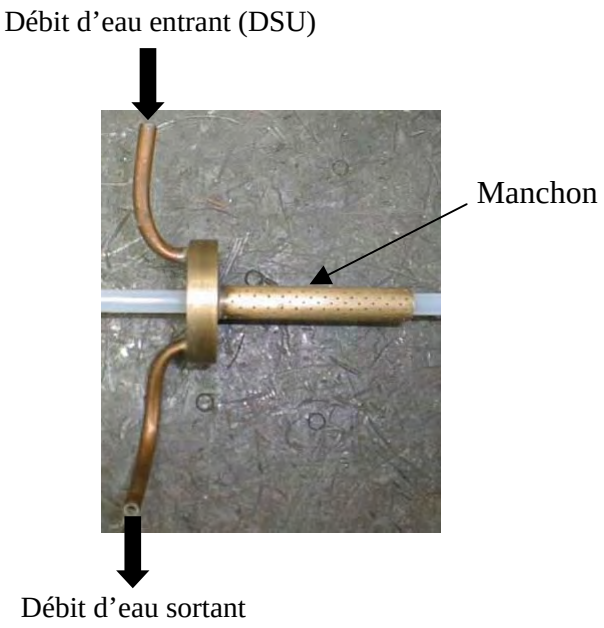


Figure 0.4. : Calibre – Design Arkema

De par les phénomènes physiques qu'elle induit au sein du tube extrudé, la calibration nous apparaît comme l'étape clé dans le développement de structure du polymère au cours du procédé.

En effet, lors de cette phase de la mise en œuvre, le tube subit un refroidissement violent en surface, probablement combiné à des sollicitations mécaniques importantes telles que l'élongation ou le cisaillement. De plus, nous pouvons supposer que les conditions de contact entre le tube et le calibre influent sur l'état de surface final du tube.

C'est pourquoi, nous avons centré l'ensemble de notre étude sur l'étude expérimentale et la modélisation thermomécanique de l'étape de calibration, dans le but de comprendre l'influence de cette phase sur la structure des tubes obtenus, pour en améliorer les propriétés mécaniques. Cette étude est menée sur le Rilsan® A, nom commercial du polyamide 12, produit du groupe Arkema. Le déroulement du manuscrit est détaillé à la figure 0.5.

Dans un premier chapitre, la détermination des caractéristiques du polyamide 12 utilisé est décrite. En effet, avant de nous intéresser à l'influence propre des conditions de mise en œuvre, il est nécessaire d'approfondir notre connaissance du produit extrudé, tout en apportant des données d'entrée essentielles à la modélisation thermique du procédé (Chapitre 2). La structure cristalline du polyamide 12 est tout d'abord présentée. Les données relatives à la cristallisation sont ensuite abordées. Puis le comportement rhéologique du polyamide 12 est détaillé dans les domaines fluide, solide, et autour de la transition liquide-solide, avec la détermination des paramètres du modèle de Maxwell multimode correspondant.

Le second chapitre est relatif à la caractérisation expérimentale et à la modélisation thermomécanique du procédé. Dans un premier temps, l'étape de calibration et ses conséquences sont détaillées. Par la

suite, les expériences de caractérisation que nous avons réalisées sur le procédé lors de l'extrusion des tubes sont décrites : l'instrumentation de la ligne d'extrusion est présentée. Nous décrivons les mesures de températures, de vitesses, d'épaisseur de film d'eau lubrifiant, et de forces de frottement, qui mettront en évidence l'histoire thermomécanique des tubes au cours de leur mise en forme. Ces mesures permettent aussi de montrer l'importance des conditions de calibration, d'étayer notre connaissance de la cinématique de l'étirage, et de caler le modèle thermique. Le choix des essais d'extrusion est également justifié.

Le troisième chapitre expose la caractérisation des tubes finaux. Les techniques expérimentales utilisées sont présentées. Deux aspects structuraux sont largement approfondis : l'orientation moléculaire dans l'épaisseur, et l'état de surface. Enfin, les propriétés mécaniques sont évaluées sur une large gamme de tubes. Les propriétés d'usage principalement requises pour une application industrielle (propriétés en traction et en éclatement, résistance au choc à froid) sont considérées.

Les principales interactions entre les conditions de calibration et les caractéristiques des tubes sont détaillées dans le quatrième chapitre. Les relations entre les paramètres de calibration, les conséquences induites, la microstructure résultante, et l'état de surface sont mises en évidence. Enfin, l'origine des propriétés mécaniques est expliquée en reprenant ces corrélations et les valeurs du troisième chapitre.

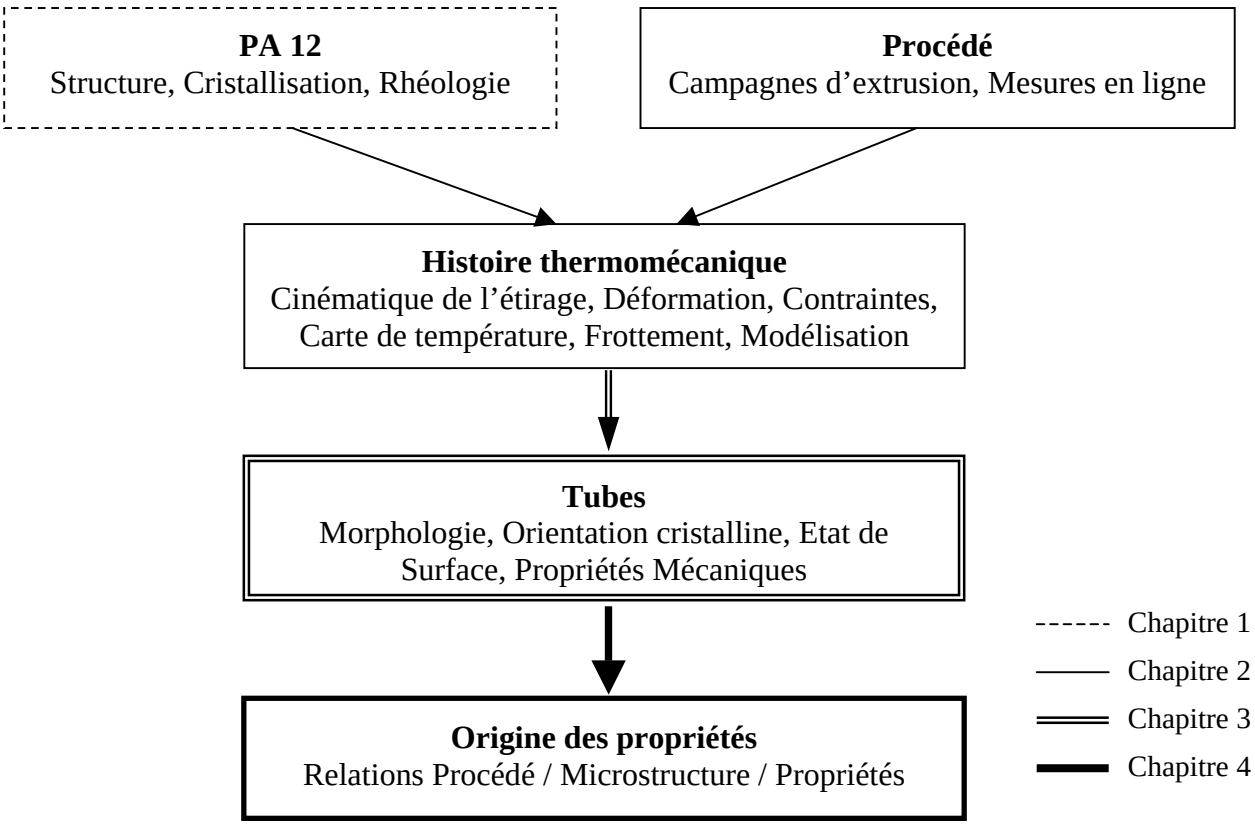


Figure 0.5. : Déroulement du manuscrit

CHAPITRE 1 : Caractérisation du matériau

CHAPITRE 1 : CARACTERISATION DU MATERIAU 5

I. GENERALITES SUR LE POLYAMIDE 12 6
I.1. Intérêts du PA12 [GUER94] *6*
I.1.1. Les liaisons hydrogène dans les polyamides 6
I.1.2. La faible absorption d'eau du PA12 7
I.2 Caractérisation moléculaire *7*
I.3. Structure cristalline du PA12 ..... *8*
I.3.1. Structures mises en évidence 8
I.3.2. Structure de l'AESNO TL utilisé 11

II. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DE L'AESNO TL 12
II.1. Procédures expérimentales *12*
II.1.1. Microscopie optique 12
II.1.2. Analyse enthalpique différentielle à compensation de puissance (DSC) 12
II.2. Cristallisations isothermes *15*
II.3. Caractérisation thermodynamique des cristallisations anisothermes *17*
II.3.1. Analyse des thermogrammes de fusion 17
II.3.2. Analyse des thermogrammes de cristallisation 17
II.3.3. Enthalpies de fusion et de cristallisation – Taux de cristallinité 19
II.4. Modélisation de la cristallisation *20*
II.4.1. Théorie 20
II.4.2. Résultats expérimentaux 21
II.4.3. Modélisation 22

III. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU POLYAMIDE 12 24
III.1. Comportement viscoélastique *24*
III.1.1. Généralités 24
III.1.2. Modèle de Maxwell généralisé 24
III.2. Techniques et protocoles expérimentaux *26*
III.2.1. Caractérisation rhéologique du PA12 fondu 26
III.2.2. Caractérisation rhéologique du PA12 solide 27
III.3. Résultats *28*
III.3.1. Influence des conditions d'élaboration des échantillons 28
III.3.2. Rhéologie du fluide 29
III.3.3. Rhéologie du solide 31

IV. CARACTERISATIONS COMPLEMENTAIRES 33
IV.1. Masse volumique – Volume spécifique *34*
IV.2. Chaleur massique – Conductivité thermique *35*

CONCLUSION 36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU PREMIER CHAPITRE 37

Caractérisation du matériau

Le matériau choisi pour l'étude est l'AESNO TL[(1)] non plastifié. Ce polymère a été sélectionné pour sa formulation simple (nombre limité d'additifs), qui permet de s'affranchir de tout effet de la composition sur les propriétés finales du produit. Le choix de ce matériau permettra donc de mieux dégager l'influence du procédé sur les propriétés des tubes, même si cela conduit à des propriétés mécaniques inférieures à celles obtenues habituellement avec le produit commercial Rilsan® A. Ce chapitre a pour but de présenter la structure du polyamide 12 et de caractériser l'AESNO TL. Cette caractérisation portera principalement sur l'étude de la cristallisation du produit, ainsi que sur son comportement rhéologique. Cette partie de la thèse permettra d'apporter les données d'entrée relatives au matériau lors de la modélisation thermique du procédé.

I. Généralités sur le Polyamide 12

I.1. Intérêts du PA12 [GUER94]

I.1.1. Les liaisons hydrogène dans les polyamides

Le polyamide 12 (PA12, figure I.1), comme la plupart des polyamides, est largement utilisé dans de nombreuses industries.

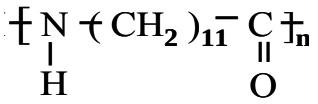


Figure I.1. : Formule chimique du polyamide 12

Le matériel pour automobile et camion, l'électricité/électronique, et la mécanique sont parmi les plus importants domaines d'application. Ceci s'explique par la variété et la qualité des propriétés mécaniques propres au matériau. Les polyamides présentent en effet la particularité de pouvoir former des liaisons hydrogène entre les chaînes macromoléculaires, au niveau des groupements amides (figure I.2). Ces interactions électrostatiques se font entre un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (atome d'azote), et un groupement polaire comportant un atome fortement électronégatif (oxygène) : -C=O ---- H-N-.

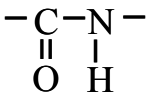


Figure I.2. : Formule chimique du groupement amide

[1] A : polyamide 12
ES : extrusion de tubes ou soufflage de corps creux
N : viscosité « normale »
O : non coloré
TL : stabilisé chaleur et lumière

Ces liaisons sont très énergétiques car elles font intervenir des moments dipolaires importants. L'énergie cohésive des polyamides est ainsi beaucoup plus élevée que celle d'autres polymères tels que le PET, le PS, le PVC, ou encore le PE. Cette caractéristique est à l'origine des bonnes propriétés des polyamides (résistance aux solvants, tenue en fatigue, résistance au choc, à l'abrasion,…), et notamment de leur résistance intrinsèque aux huiles et graisses, même à température élevée. L'utilisation qui en est faite dans le domaine des transports, automobiles et camions en est la preuve.

I.1.2. La faible absorption d'eau du PA12

Le PA12 est un polymère thermoplastique obtenu par polycondensation d'un amino-acide, le lauryllactame. Les premières tentatives de polymérisation du PA12 datent de la fin des années 1950. Le premier produit commercial issu de PA12 apparaît en 1966 (Hüls et Emser Werke) et 1971 (Aquitaine Total Organico (ATO), à l'origine d'Atochem, Atofina et Arkema).

La polycondensation correspond à un équilibre réactionnel. Dans un sens, la réaction de polymérisation se produit, avec une libération de molécules d'eau. Dans le sens inverse, il y a hydrolyse des chaînes macromoléculaires par incorporation de molécules d'eau. Ceci détruit partiellement la cohésion du matériau en augmentant la mobilité moléculaire, ce qui diminue fortement les propriétés mécaniques. Face à cela, le polyamide 12 présente un avantage supplémentaire par rapport aux autres polyamides : sa faible absorption d'eau en conditions humides. En effet, pour un polyamide, la quantité d'eau absorbée sera d'autant plus grande que la proportion de groupements amides sera élevée, i.e. que le nombre d'atomes de carbone entre deux groupements amides sera faible. C'est pourquoi, le PA12, de par ses 11 carbones entre chaque fonction amide, présente une faible reprise à l'eau, même en environnement humide (cf. Figure I.3.).

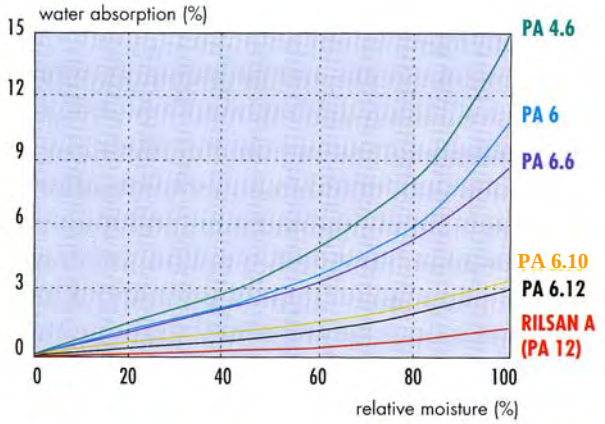


Figure I.3 : Absorption d'humidité (% en masse) en fonction de l'humidité relative (%) de l'air ambiant pour plusieurs polyamides [ELF97]

I.2 Caractérisation moléculaire

La distribution des masses molaires du PA12 (Figure I.4) a été déterminée au CERDATO [PETI03] par chromatographie d'exclusion stérique (SEC, steric exclusion chromatography, ou GPC, gel

permeation chromatography) combinée à la viscosimétrie. Le PA 12 a été dissous dans de l'alcool benzylique à 130°C pour former la phase mobile. Deux types d'échantillons ont été testés : des granulés et des joncs extrudés à partir de granulés.

Les valeurs de masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en masse (M_W) déduites de ces mesures sont regroupées dans le Tableau I.1. L'indice de polymolécularité y figure aussi : $IP = M_W / M_n$.

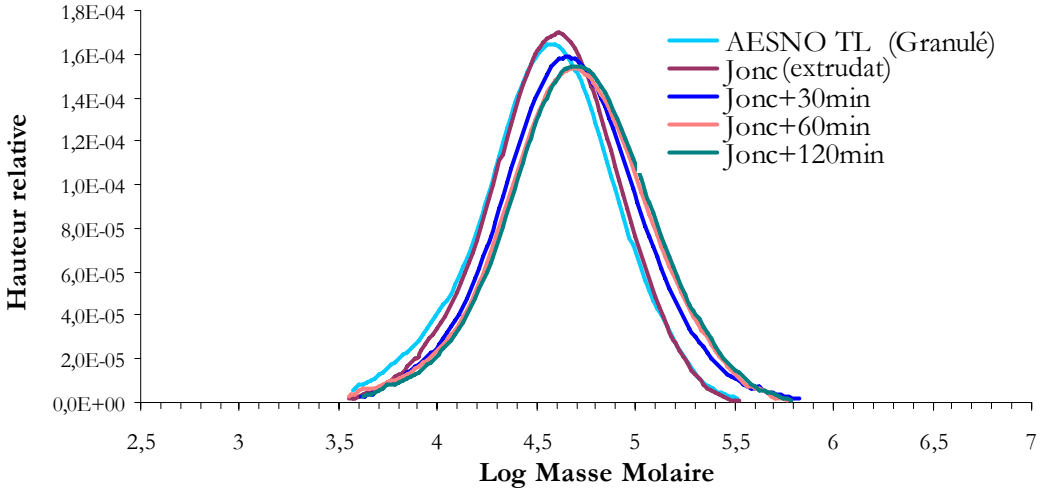


Figure I.4 : Distribution des masses molaires selon le type d'échantillon

Au-delà des valeurs de M_n et M_W, cette figure montre aussi que la polycondensation se poursuit, d'après la reprise en viscosité observée. Les molécules d'eau dégagées par la polymérisation peuvent en effet être évacuées un certain temps, avant que l'équilibre réactionnel entre polycondensation et hydrolyse des chaînes ne se stabilise après 60 min.

Echantillon	M_W (g.mol^{-1})	M_n (g.mol^{-1})	IP
AESNO TL Lot 116078 Granulé	47700	25720	1,8
AESNO TL Lot 116078 Jonc	50000	28680	1,7
JONC+30min	65200	32850	2,0
JONC+60min	68850	33500	2,0
JONC+120min	72100	36200	2,0

Tableau I.1 : Caractéristiques moléculaires de l'AESNO TL utilisé

I.3. Structure cristalline du PA12

I.3.1. Structures mises en évidence

I.3.1.1. Forme γ

Le PA12 est un polymère semi-cristallin possédant une phase amorphe vitreuse à l'ambiante. Sa température de fusion est de 178°C, et sa température de transition vitreuse voisine de 45°C. Le taux

de cristallinité peut atteindre 25%. Dans les parties cristallisées, les chaînes macromoléculaires s'alignent parallèlement les unes aux autres, et sont reliées entre elles par un maximum de liaisons hydrogènes. Les groupements amides s'agencent alternativement de chaque côté de la chaîne carbonée.

Quatre structures cristallines peuvent être mises en évidence par diffraction des rayons X aux grands angles ou WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) : α, α', γ et γ'. La structure cristalline la plus répandue à température ambiante après un refroidissement à pression atmosphérique est la forme γ. Cette dénomination concerne en fait trois structures cristallines stables, décrites dans la littérature : une forme γ monoclinique, une forme γ hexagonale, et une forme γ pseudo-hexagonale.

La plupart des études détaillant la structure cristalline du PA12 utilise des échantillons orientés afin d'obtenir des clichés de diffraction plus précis. Les différences entre les structures observées selon les auteurs semblent provenir de la méthode d'orientation utilisée : après étirage et recuit, les clichés de diffraction révèlent une maille pseudo-hexagonale, alors que le laminage génère usuellement une structure monoclinique. L'ensemble des types de structure, ainsi que les paramètres de maille correspondants, sont repris dans le tableau I.2.

Système	***Paramètres de mailles***						***Référence***
	a (Å)	*b (Å)*	*c (Å)*	*α (°)*	*β (°)*	*γ (°)*	
Hexagonal	4,7	31,0	4,7	90	120	90	[NORT72]
Pseudo-hexagonal	4,79	31,9	9,58	90	120	90	[COJA73]
Monoclinique	9,38	32,2	4,87	90	121,5	90	[INOU73]
Pseudo-hexagonal	4,79	32,0	4,79	90	120	90	[OWEN83]
Monoclinique	4,9	32,1	4,67	90	121.7	90	[OWEN83]

b correspond à l'axe des chaînes

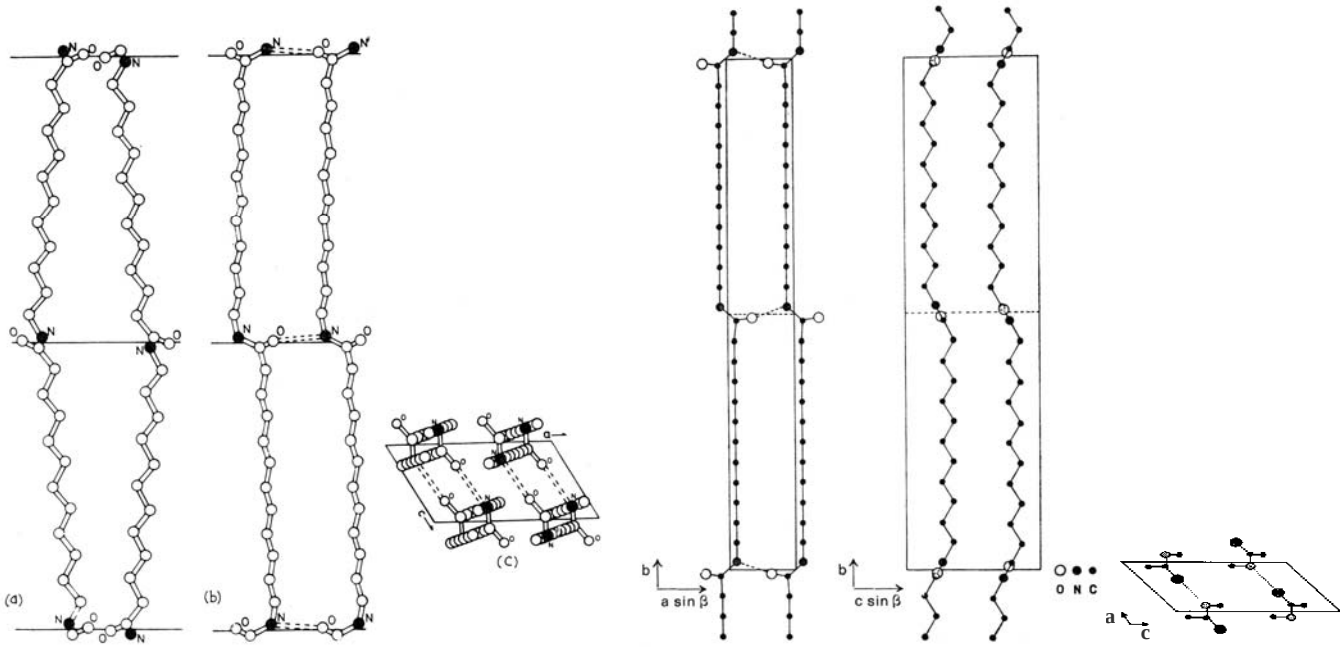
Tableau I.2 : Principales structures cristallines proposées pour la forme γ du PA12

Les premières observations de la structure cristalline du PA12 datent de 1972. A partir de clichés de diffraction des rayons X, Northolt et al. [NORT72] montre le polymorphisme du matériau selon les conditions de préparation de l'échantillon. Pour un film obtenu sous presse, trempé à l'eau, et étiré à température ambiante, la structure obtenue est hexagonale. En revanche, un film similaire étiré sous azote à une température proche de la température de fusion présentera une structure monoclinique.

A partir d'éprouvettes étirées puis recuites, Inoue et Hoshino [INOU73] mettent en évidence une structure monoclinique, proche de celle du PA6, et qui présente 4 unités constitutives (figure I.5.a). La chaîne principale est en zigzag planaire sauf au niveau des groupements amides, où la présence de liaisons hydrogènes avec les chaînes parallèles voisines implique une torsion de la chaîne carbonée. Cette torsion provoque une diminution de la maille selon l'axe des chaînes (axe $\vec{b}$).

Dans la même optique, Cojazzi et al. [COJA73] mettent en évidence une structure similaire (pseudo-hexagonale - Figure I.5.b), et proposent une longueur de 2,80Å pour les liaisons hydrogènes. De leur côté, Owen et Kollross [OWEN83] identifient aussi deux structures cristallines coexistant en

proportions égales (car équiprobables), par utilisation de WAXS. Dans chaque structure cristalline, les liaisons hydrogènes s'établissent en feuillets entre chaînes parallèles. Ces feuillets sont quasi-parallèles au plan (200). La coexistence de ces deux structures au sein du matériau engendre un certain désordre de la structure cristalline.



(a) (b)

Figure I.5. : Structures cristallines du PA12
(a) Modèle de Inoue et Hoshino [INOU73]
(b) Modèle de Cojazzi et al. [COJA73]

I.3.1.2. Autres formes

Les autres formes (α, α' et γ') s'obtiennent dans des conditions particulières. La forme γ' se crée par trempe violente du polymère fondu. Cette phase est hexagonale, et consiste en petits cristaux comprenant de nombreux défauts. La phase α peut être formée dans des conditions très spécifiques, à haute pression ou par étirage par exemple. La phase α' a été mise en évidence par Ramesh [RAME99], et correspond à la forme stable du PA12 à haute température. Li et al. [LI03] montrent que cette forme est indépendante de l'histoire thermique de l'échantillon, c'est-à-dire qu'elle s'obtient par chauffage, quelle que soit le forme de départ du PA12. Sa structure cristalline n'est pas totalement identifiée, mais il apparaît que la symétrie ne peut pas être supérieure à celle du système orthorhombique.

Les transitions entre chacune des phases ont aussi été étudiées [LI03]. La transition α'/ γ se produit par refroidissement du polymère fondu, à 120°C. La transition inverse s'obtient par chauffage et correspond à une rupture « monodimensionnelle » entre les feuillets formés par les liaisons hydrogènes. Enfin, la transition γ'/γ se fait par recuit.

I.3.2. Structure de l'AESNO TL utilisé

Pour déterminer la structure de l'AESNO TL utilisé, un diagramme de diffraction des rayons X du produit a été réalisé à partir d'un film obtenu par fusion de granulés et refroidissement libre (Figure I.6). Une raie intense apparaît autour de 4,2 Å, avec un épaulement autour de 5Å, laissant présager la présence d'une autre raie. D'autres raies, moins intenses, sont observées à 15,9Å, 8Å, et 2,4Å. Ces enregistrements diffractométriques ont été réalisés à l'aide d'une platine goniométrique θ-2θ. Un générateur équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur avant nous a permis de travailler avec un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ = 1,5405Å.

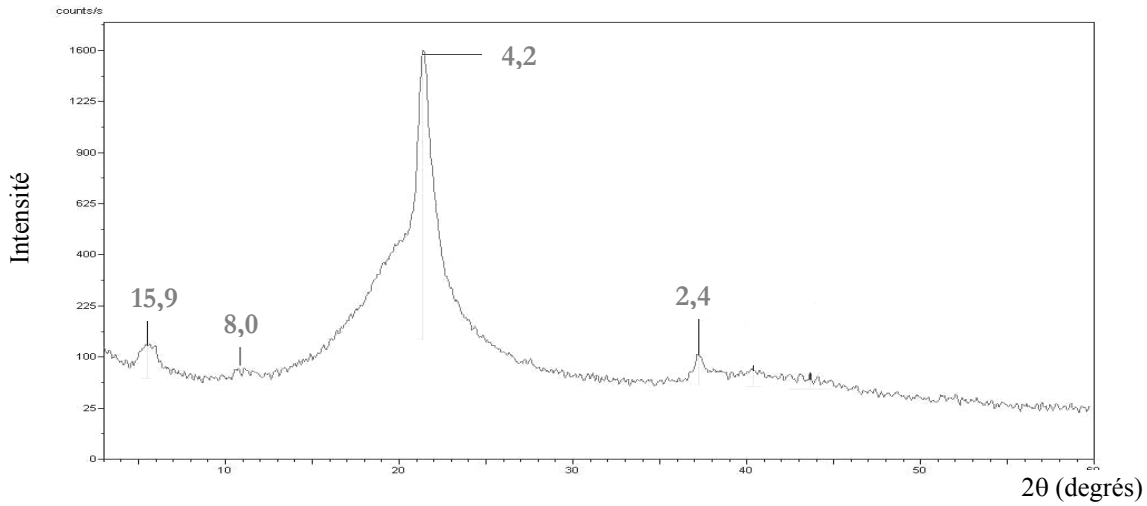


Figure I.6. : Enregistrement diffractométrique de l'AESNO TL (granulés), réalisé en reflexion, λ = 1.5405Å.
La position des pics est exprimée en angström (Å)

En reprenant les indexations des pics du PA12 de la littérature (Tableau I.3), la structure de l'AESNO TL peut être déterminée.

Indices de Miller des pics observés	***d_{hkl} (Å)***						
	[NORT72] H	*[COJA73]* P-H	*[INOU73]* M	*[OWEN83]* P-H	*[OWEN83]* M	*AESNOTL*	*Théorie [COJA73]* P-H
(0 2 0)	15,5	15,95	16,1	16,0	16,05	15,9	15,95
(0 4 0)	?	-	-	8,05	-	8,0	7,98
(2 0 0)	4,07	4,15	4,00	4,15	3,97	-	-
(0 0 1)	4,07	4,15	4,15	4,15	4,17	4,2	4,15
(-2 0 2) / (2 0 1)	2,35	2,40	2,33	2,40	2,45	2,40	2,40

Tableau I.3 : Indexation des pics du PA12 d'après Rhee et White [RHEE02]
M = Système Monoclinique - H = Système Hexagonal - P-H = Système Pseudo-hexagonal
Les plans (0k0) sont parallèles à l'axe des chaînes
Les plans de type {h00} sont perpendiculaires au plan des liaisons hydrogènes

Premièrement, la maille monoclinique peut être écartée, puisqu'elle se différencie des autres par le fait que la raie principale à 4,15Å présente un épaulement du côté des faibles distances réticulaires (pic à 4,00 ou 3,97 Å pour Inoue et Hoshino [INOU73] et Owen et Kollross [OWEN83], respectivement). Cet épaulement n'apparaît pas pour les deux autres structures. Deuxièmement, en comparant la position de nos pics avec la maille théorique pseudo-hexagonale du PA12 (deux dernières colonnes du tableau I.3), il semble clair que la position des quatre pics correspond respectivement aux raies 020, 040, 001, et 201 de la forme γ de la maille pseudo-hexagonale du PA12. A noter que cette conclusion s'applique uniquement à notre produit, et ne peut être généralisée.

II. Etude de la cristallisation de l'AESNO TL

II.1. Procédures expérimentales

II.1.1. Microscopie optique

La microscopie optique est utilisée pour l'observation des morphologies de l'AESNO TL lors de cristallisations isothermes. Les granulés, préalablement étuvés pendant 4h à 80°C sous vide dynamique, sont chauffés jusqu'à 260°C pendant 5 min sur une platine chauffante METTLER FP52 située dans la zone d'observation du microscope (LEICA DMRX), puis une rampe de température de 10°C/min est appliquée jusqu'à la température d'étude. Le microscope est couplé à un appareil photographique (Leica DC 300F) qui enregistre des photographies de l'échantillon à intervalles de temps réguliers. Les températures étudiées sont 161, 163, 165, 167°C.

II.1.2. Analyse enthalpique différentielle à compensation de puissance (DSC)

II.1.2.1. Principe

La caractérisation de la cristallisation et de la fusion des polymères peut s'effectuer en considérant les échanges thermiques liés à ces processus. En effet, lorsque le polymère cristallise, il produit de la chaleur (réaction exothermique). A l'inverse, lors de la fusion, le polymère absorbe de la chaleur (réaction endothermique). L'analyse enthalpique différentielle, ou Differential Scanning Calorimetry (DSC), permet de mesurer les quantités de chaleur dégagées ou absorbées lors de ces étapes, en appliquant le même programme de température à l'échantillon testé et à une référence inerte : lorsqu'un déséquilibre thermique se produit entre la substance et la référence (cristallisation ou fusion de l'échantillon), l'appareillage ajuste la puissance thermique fournie de manière à avoir la même température au sein de l'échantillon et de la référence, c'est le principe de la compensation de puissance. Cet ajustement de la puissance de chauffe se fait de façon continue et automatique. Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence (dw/dt) est enregistré.

L'appareil utilisé est un calorimètre PERKIN-ELMER DSC-7, composé d'une enceinte comportant deux fours isolés thermiquement, au sein desquels sont disposées les capsules contenant l'échantillon et la référence. Ces capsules sont en aluminium. La référence est une capsule vide. Le calorimètre

fonctionne sous balayage d'azote déshydraté afin de limiter la dégradation du polymère aux fortes températures. Il a été étalonné en température et en puissance avec un échantillon d'indium, de température et d'enthalpie de fusion connues (T_F = 156,6 °C ; ΔH_F = 28,4 J/g), placé dans les mêmes conditions que l'échantillon à étudier, lors d'un chauffage à 10°C/min.

Toutes les températures sont corrigées afin de tenir compte du gradient thermique entre le four et l'échantillon. La formule de correction, déterminée expérimentalement est :

$$T_{réelle} = T_{mesurée} + 0{,}173 \times (10 - \dot{T}) \quad \text{(I.1)}$$

$\dot{T}$ (vitesse de variation de la température en °C/min) est négative lors d'un refroidissement, nulle en condition isotherme, et positive lors d'un chauffage.

II.1.2.2. Evolution de la phase cristalline lors du refroidissement

Lors du refroidissement, la phase cristalline est décrite par le taux de cristallinité (χ_C). Si l'on considère le polymère comme un matériau à deux phases (une phase cristalline et une phase amorphe), le taux de cristallinité se définit comme le rapport entre la masse de la phase cristalline (m_C) et la masse totale de l'échantillon (m) :

$$\chi_C = \frac{m_C}{m} \quad \text{(I.2)}$$

Pour déterminer le taux de cristallinité, les techniques les plus fréquemment utilisées sont la DSC, la diffraction des rayons X, et les mesures de densité. La méthode calorimétrique a été préférée pour étudier l'évolution du taux de cristallinité, parce qu'elle donne directement accès aux températures et aux enthalpies de transformation du polymère. Toutefois, l'étude par DSC se faisant en conditions statiques, elle ne permet quand même pas de prendre en compte l'influence de l'écoulement (cisaillement, élongation,…) sur la cristallisation.

A vitesse de refroidissement constante $\dot{T}$, la puissance dw/dt fournie par la DSC s'exprime par la relation (I.3). En l'absence de toute transition, l'énergie fournie correspond à la variation de capacité calorifique du matériau (c_P) avec la température. Dans le cas où une transition du premier ordre (cristallisation ou fusion) se produit, l'énergie pour fournir la puissance nécessaire comprend en plus la variation d'enthalpie du matériau (ΔH).

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dw}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = m\left(c_P(T) + \frac{d\Delta H}{dT}\right)\dot{T} \quad \text{(I.3)}$$

ΔH s'exprime alors par :

$$\Delta H(T) = \frac{1}{m\dot{T}} \int_T^{TCO} \frac{dw}{dt} \cdot dT - \int_T^{TCO} c_P(T) dT \quad \text{(I.4)}$$

où TCO représente la température de début de cristallisation.

L'enthalpie totale de cristallisation correspond donc à la surface de la courbe dw/dt = f(T) après soustraction de la ligne de base (Figure I.7). L'intégration de cette surface se fera entre les températures TCO et TF_{INT}. Les températures correspondant au commencement, à la fin, et au sommet

du pic de cristallisation principal seront appelées TCO, TFI, TCR, respectivement. Ces températures seront mesurées en tenant compte de la formule de correction (I.1).

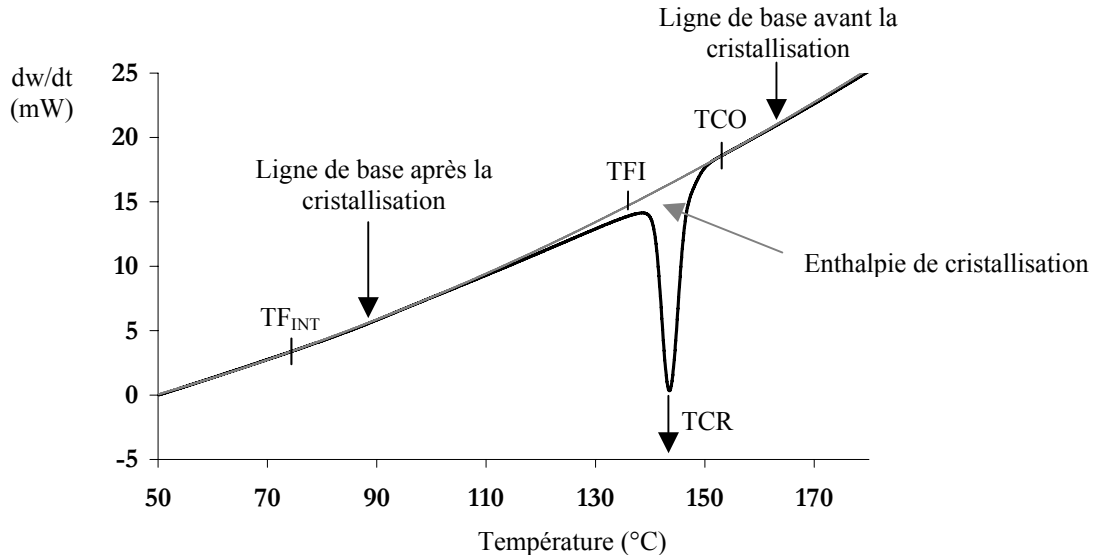


Figure I.7 : Puissance dégagée lors de la cristallisation de l'AESNO TL
Refroidissement à 10°C/min

La variation du taux de cristallinité au cours du refroidissement s'exprime alors par :

$$\chi_C(T) = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H_C} \tag{I.5}$$

où ΔH_C représente l'enthalpie massique de cristallisation d'un échantillon 100% cristallin. La valeur de ΔH_C pour le PA12 est environ égale à 230 J/g [BRAN89], valeur déterminée par extrapolation de l'enthalpie expérimentale mesurée par DSC sur des échantillons dont le taux de cristallinité avait été mesuré par ailleurs.

Par suite, le taux de transformation α au cours du refroidissement se définit, pour $\dot{T}$ donnée, par :

$$\alpha = \frac{\chi_C(T)}{\chi_C(TF_{INT})} = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H(TF_{INT})} \tag{I.6}$$

α est compris entre 0 et 1, du début à la fin du changement d'état.

II.1.2.3. Préparation des échantillons – Cycles thermiques

La préparation de chaque échantillon doit être faite juste avant l'analyse DSC, étant donné la sensibilité du polymère à l'humidité. Les granulés de PA12 sont étuvés pendant 4h à 80°C sous vide dynamique. Ils sont alors placés au dessiccateur jusqu'à leur utilisation. Ils sont ensuite fondus à 230°C à l'intérieur d'une platine chauffante METTLER FP52, entre deux lames de verres revêtues de PTFE (téflon) pour empêcher le polymère de coller à la surface du verre. Les films obtenus sont ensuite refroidis à l'air jusqu'à la température ambiante. L'homogénéité de l'épaisseur des films est garantie à l'aide de cales (lamelles de verres) disposées entre les lames de verres. L'épaisseur obtenue

est de l'ordre de 300 µm. Chaque échantillon DSC est ensuite prélevé à l'aide d'un emporte-pièce de 6 mm de diamètre et placé dans la capsule de mesure. La géométrie utilisée pour les échantillons (films) présente l'avantage d'un bon contact thermique avec le four du calorimètre. La masse de polymère introduite dans la capsule doit être supérieure à 5 mg pour avoir un signal significatif.

Les cycles thermiques réalisés sont présentés à la figure I.8. Après un chauffage à 20°C/min à partir de la température ambiante jusqu'à 260°C, l'échantillon est maintenu à cette température pendant 5 min, de façon à effacer son histoire thermique avant d'aborder l'étape de cristallisation suivante. Le refroidissement est linéaire, et se fait à des vitesses comprises entre 0,3 et 160°C/min. Toutefois, au-delà de 40°C/min, le calorimètre ne peut plus contrôler le refroidissement et l'apparition d'un gradient thermique dans l'échantillon perturbe les mesures. En conséquence, lors de l'étude de la cristallisation, seules les mesures effectuées pour des vitesses de refroidissement inférieures à 40°C/min seront considérées comme fiables.

Enfin, un chauffage est réalisé à 10°C/min, dans le but de mesurer la température et l'enthalpie de fusion du PA12 en fonction de la vitesse de refroidissement utilisée lors de la cristallisation.

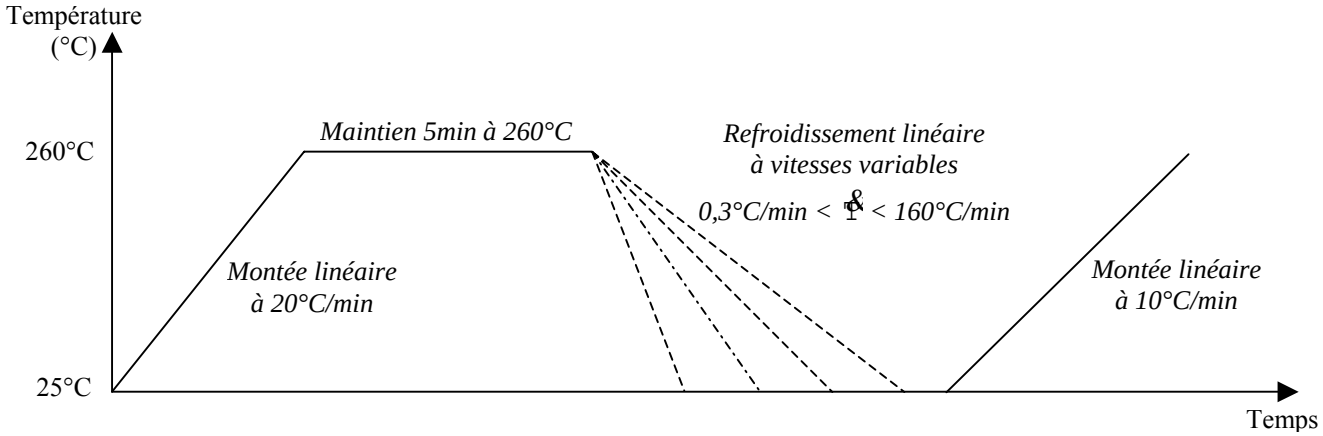


Figure I.8 : Cycles thermiques imposés en DSC

II.2. Cristallisations isothermes

L'utilisation de cristallisations isothermes a pour but d'observer les morphologies sphérolitiques de référence de l'AESNO TL, et de caractériser l'étape de croissance lors de la cristallisation de ce matériau.

Le phénomène de transcristallinité (germination à la surface des lames de verres) a considérablement limité la plage d'observation. En effet, malgré un traitement de surface (inhibiteur de germination) appliqué sur les lames de verre, la germination et la croissance des sphérolites n'ont pu être observées qu'à 165°C et 167°C, c'est-à-dire à faible surfusion (T_F = 178°C), figure I.9. Les observations ont donc été réalisées dans des conditions assez particulières.

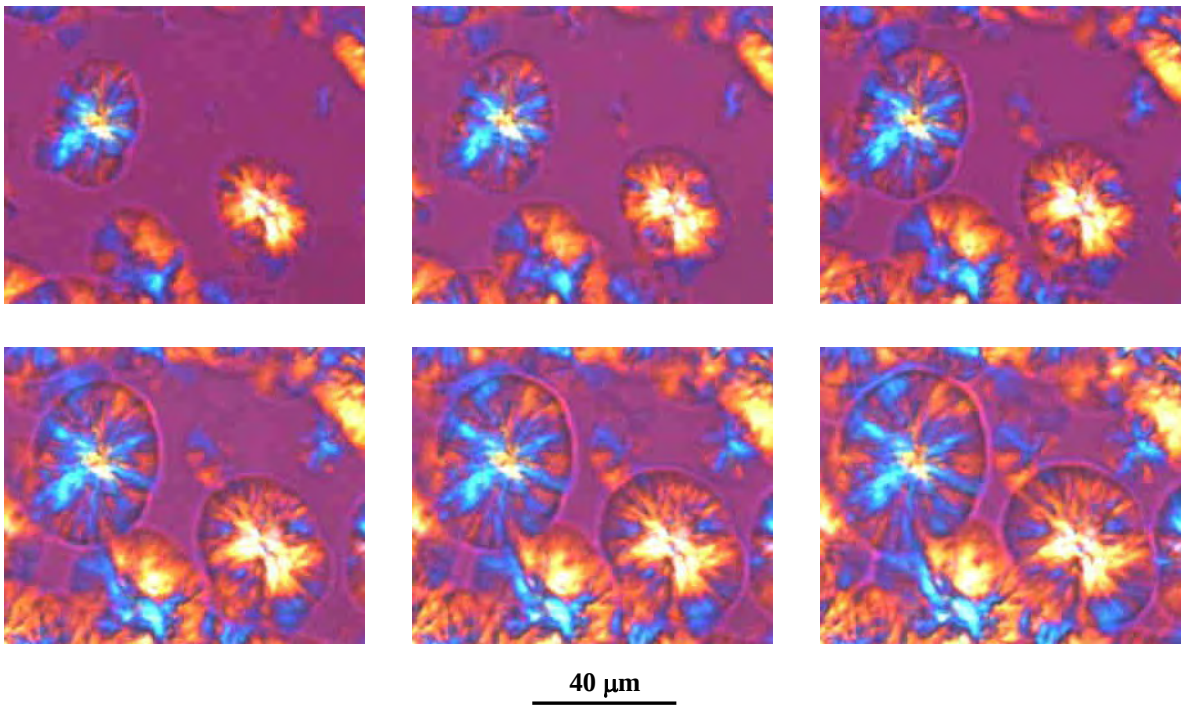


Figure I.9 : Croissance de sphérolites lors d'une cristallisation isotherme à 165°C
L'intervalle de temps entre les photos est de 120s.

D'après la figure I.9, une morphologie « en gerbes » est observable au départ. Puis, lorsque la croissance se poursuit, un contour circulaire se dessine, pour amener à des morphologies d'axialites en fin de cristallisation. Ces observations sont identiques à celles faites par Escleine [ESCL80].

Les valeurs de vitesses de croissances mesurées à partir de trois sphérolites distincts ont été : 0,007µm/s à 167°C et 0,012 µm/s à 165°C (Figure I.10). Dans cette gamme de température, la croissance des cristaux s'accélère quand la température de cristallisation diminue.

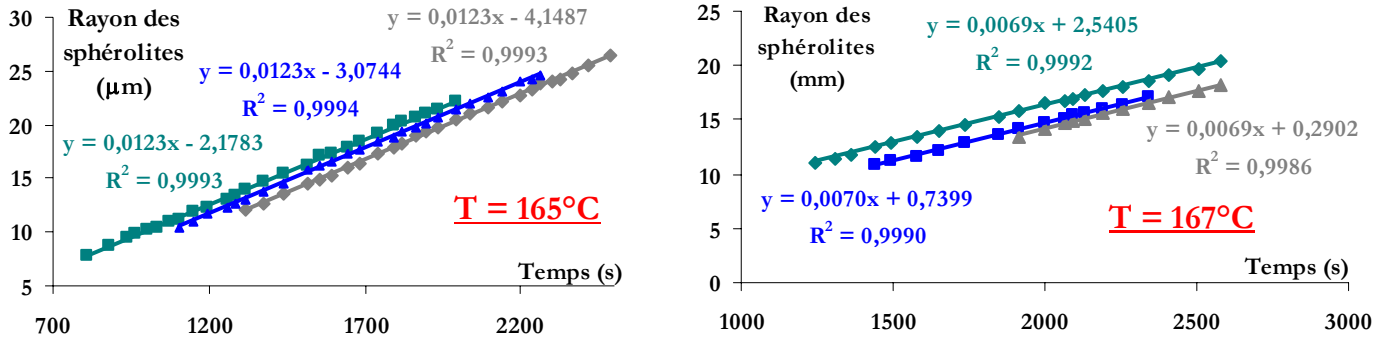


Figure I.10 : Croissance de sphérolites lors de cristallisations isothermes à 165 et 167°C

II.3. Caractérisation thermodynamique des cristallisations anisothermes

La caractérisation thermodynamique se fait en trois étapes. Après l'analyse des thermogrammes de fusion consécutifs à des cristallisations anisothermes, les thermogrammes de cristallisation sont étudiés. Puis les enthalpies de fusion et de cristallisation sont calculées.

II.3.1. Analyse des thermogrammes de fusion

Les thermogrammes de fusion sont présentés figure I.11. Il semble qu'il y ait une évolution concurrentielle de deux pics en fonction de la vitesse de refroidissement. Aux faibles vitesses, nous observons un pic dont la température de fusion (T_F) décroît logiquement lorsque $\dot{T}$ augmente. A partir de 2,5°C/min, un second pic apparaît, situé à plus haute température. Il devient le seul pic observé à fort $\dot{T}$. Aux fortes vitesses de refroidissement, T_F se stabilise et tend vers 175°C. L'origine de ces deux pics peut s'expliquer par une double population de lamelles cristallines. Ces deux populations peuvent être issues des phases cristallines décrites précédemment (cf. §I.3), ou de cristallisations primaire et secondaire (cf. §II.3.2).

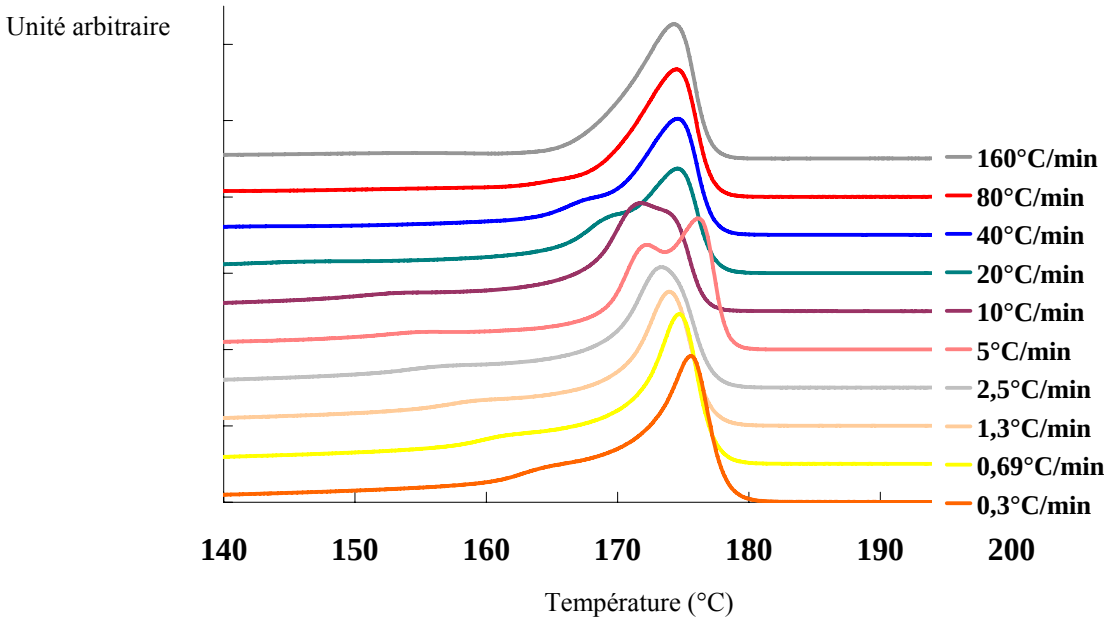


Figure I.11 : Thermogrammes de fusion consécutifs à des cristallisations en descente linéaire de température à la vitesse $\dot{T}$. La vitesse de chauffage est identique pour tous les échantillons : 20°C/min.

II.3.2. Analyse des thermogrammes de cristallisation

La figure I.12 reprend l'évolution des thermogrammes de cristallisation avec la vitesse de refroidissement. La décroissance de la température de cristallisation TCR (augmentation de la surfusion) entre 158°C (0,69°C/min) et 120°C (160°C/min), ainsi que l'élargissement du pic de cristallisation apparaissent nettement lorsque $\dot{T}$ augmente.

Les pics de cristallisation réalisés à faible vitesse de refroidissement présentent une traînée importante à T < TCR. Le pic de cristallisation peut ainsi être décomposé en deux contributions : une cristallisation primaire résultant de la germination et de la croissance des lamelles cristallines, et une cristallisation secondaire de la phase amorphe emprisonnée par les lamelles primaires. La cristallisation primaire correspond à un intervalle de température étroit (entre TCO et TFI), alors que la cristallisation secondaire s'étale jusqu'à 120°C. Tant que la température de l'échantillon est supérieure à la température de transition vitreuse (50°C pour le PA12), les chaînes macromoléculaires conservent une certaine mobilité qui permet la cristallisation secondaire. Enfin, il faut noter qu'aux fortes vitesses de refroidissement (80 et 160°C/min), les cristallisations primaire et secondaire se superposent. L'élargissement prononcé du pic de température peut dans ce cas être attribué à un effet de l'appareillage (cf. §II.1.2.3).

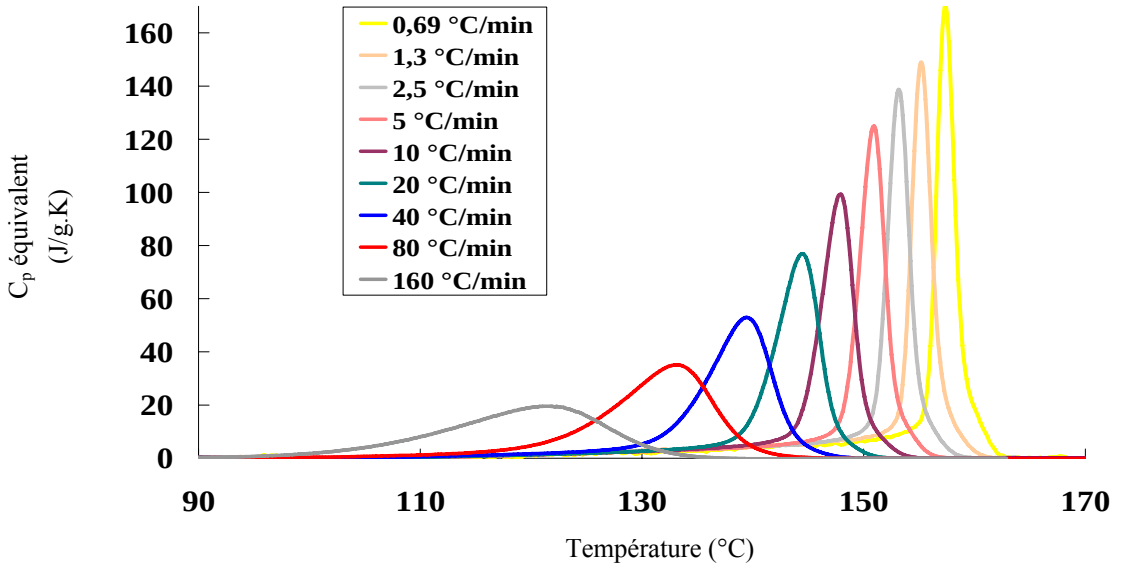


Figure I.12 : Thermogrammes de cristallisation en descente linéaire de température à la vitesse de refroidissement 1°

Les évolutions de TCR, TCO, et TFI en fonction de la vitesse de refroidissement sont tracées à la figure I.13 (échelle logarithmique). La variation est globalement linéaire. L'évolution de la TCO dans cette gamme de vitesses de refroidissement suit une loi logarithmique. Au-delà de 20°C/min, cette représentation admet une rupture de pente, attribuée au gradient thermique présent dans l'échantillon pour les fortes vitesses de refroidissement (cf. §II.1.2.3).

Ainsi, la DSC ne permet pas d'effectuer des mesures à des vitesses de refroidissement similaires à celles du procédé, ces vitesses étant de l'ordre de 400°C/s (cf. Chap.2-§IV.2.2.1.2). Toutefois, il est possible, d'après la loi d'évolution de la TCO présentée figure I.13, de situer, en première approximation, la TCO autour de 128°C pour une vitesse de refroidissement de l'ordre de 400°C/s. Ce résultat doit cependant être utilisé comme un ordre de grandeur uniquement, car l'extrapolation des valeurs DSC aux fortes vitesses de refroidissement n'est pas nécessairement vérifiée de manière aussi simple.

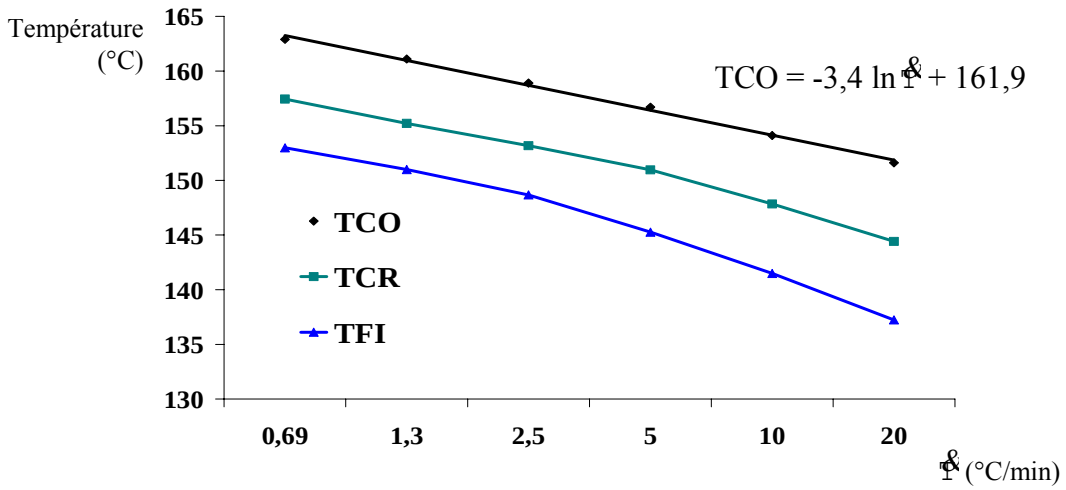
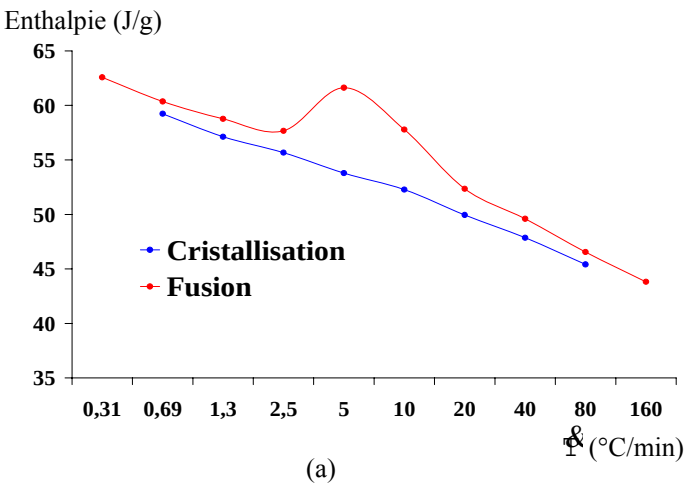


Figure I.13 :
Evolution des températures caractéristiques du pic de cristallisation avec la vitesse de refroidissement $\dot{\Phi}$

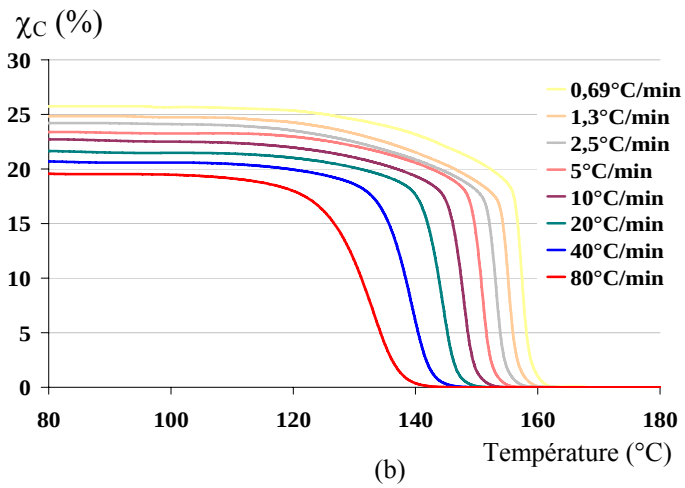
II.3.3. Enthalpies de fusion et de cristallisation – Taux de cristallinité

L'évolution des enthalpies de changement de phase est présentée figure I.14.a, en fonction de la vitesse de refroidissement. Dans l'ensemble des cas, l'enthalpie de cristallisation est légèrement inférieure à l'enthalpie de fusion consécutive à la cristallisation. L'enthalpie de cristallisation décroît linéairement avec la vitesse de refroidissement. Concernant la fusion, une décroissance semblable est observable, excepté pour des vitesses de refroidissement intermédiaires correspondant aux doubles pics de fusion (5 et 10°C/min).

De même, les taux de cristallinité correspondants, calculés à partir de la formule I.5 (§II.1.2.2), décroissent de 27,2 à 19,1% quand la vitesse passe de 0,3 à 160°C/min. L'évolution du taux de cristallinité au cours du refroidissement est présentée figure I.14.b.



(a)



(b)

Figure I.14 :
(a) Evolution des enthalpies de changements de phase en fonction de la vitesse de refroidissement
(b) Evolution du taux de cristallinité lors du refroidissement à $\dot{\Phi}$

Sur la figure I.14.b, les contributions respectives des cristallisations primaire et secondaire sont visibles aux faibles vitesses de refroidissement. La cristallisation primaire amène le taux de cristallinité à 18% environ, et la cristallisation secondaire augmente cette valeur jusqu'à plus de 22%. La cristallisation secondaire constitue donc une part limitée du taux de transformation total (α_{total}), puisqu'elle représente entre 18% ($\dot{T}$ = 20°C/min) et 30% ($\dot{T}$ = 0,69°C/min) de α_{total}.

II.4. Modélisation de la cristallisation

II.4.1. Théorie

La théorie d'Ozawa [OZAW71] est issue de la théorie d'Avrami-Evans [AVRA40], [EVAN45]. Cette dernière prévoit, dans le cas de cristallisations isothermes, que la fraction volumique transformée est décrite par :

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-k.t^{n}] \qquad (I.7)$$

où t est le temps, k une constante et n le coefficient d'Avrami.

Le coefficient d'Avrami (tableau I.4) prend des valeurs entières dans deux cas limites de germination :

- germination sporadique dans le temps : les germes potentiels sont activés tout au long de la cristallisation et la transformation en consomme peu.
- germination initiale ou instantanée : les germes sont activés dès le début de la cristallisation.

Géométrie de croissance	*Germination sporadique*	*Germination instantanée*
Sphères (3D)	4	3
Disques (2D)	3	2
Bâtonnets (1D)	2	1

Tableau I.4. : Valeurs théoriques du coefficient d'Avrami

Ozawa [OZAW71] adapte cette théorie au cas d'un refroidissement à vitesse constante $\dot{T}$ en ne considérant que les deux cas limites de germination : à l'aide d'un changement de variable temps/température, α s'exprime en fonction de la température T et de la vitesse de refroidissement $\dot{T}$, sous la forme :

$$\alpha(T,\dot{T}) = 1 - \exp[-\frac{\chi(T)}{\dot{T}^{n}}] \qquad (I.8)$$

ou encore :

$$\ln[-\ln(1-\alpha(T,\dot{T}))] = \ln\chi(T) - n\ln\dot{T} \qquad (I.9)$$

Expérimentalement, il est possible d'avoir des valeurs de α à T et $\dot{T}$ données à partir des courbes DSC. Ces valeurs permettent de tracer les courbes $\ln[-\ln(1-\alpha(T,\dot{T}))] = f(\ln\chi(T))$ à différentes températures. Elles forment un faisceau de droites dont les pentes donnent le coefficient d'Avrami, et les ordonnées

à l'origine des valeurs de la fonction $\chi(T)$. Il est ainsi possible de tracer une courbe maîtresse donnant $\chi(T)$ à partir de ces valeurs.

II.4.2. Résultats expérimentaux

Les courbes $\ln[-\ln(1-\alpha(T, \dot{T}))] = f(\ln\chi(T))$ tracées à partir des courbes DSC sont présentées à la figure I.15. Les résultats obtenus montrent que le coefficient d'Avrami évolue avec la température : il est égal à 4 entre 138°C et 151°C environ, et vaut 3 entre 152°C et 160°C. En termes de loi d'Avrami, il est possible d'interpréter nos valeurs de la façon suivante : la germination est sporadique aux faibles températures, et instantanée aux températures plus élevées. La température de transition entre ces deux modes de germination se situe autour de 152°C.

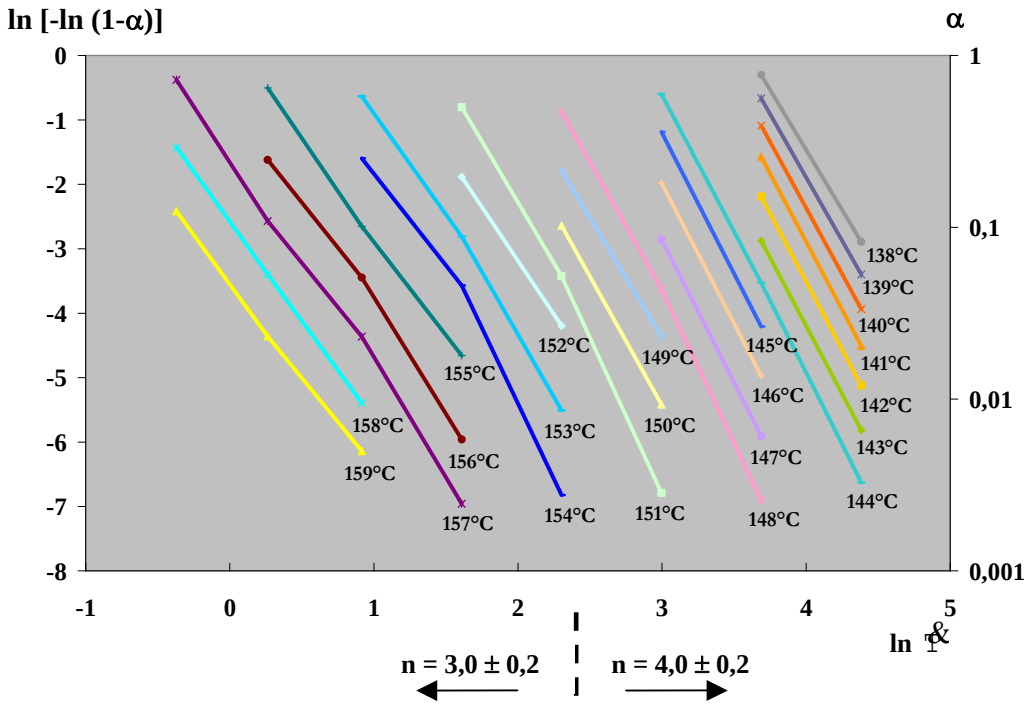


Figure I.15 :
Détermination des coefficients d'Avrami pour des refroidissements à vitesse de refroidissement constante $\dot{T}$

Dans la suite de l'étude, nous considérerons que n=4, puisque la température de cristallisation du polymère dans le procédé est inférieure à 150°C du fait des fortes vitesses de refroidissement. La courbe maîtresse $\chi(T)$ a ainsi été déterminée, figure I.16.

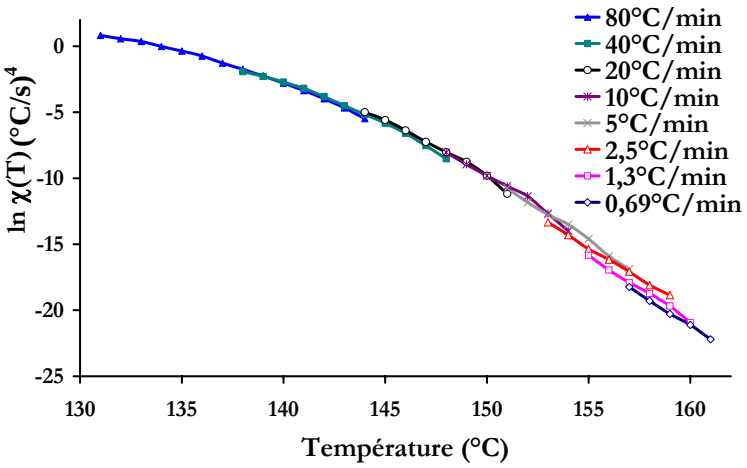


Figure I.16 : Evolution de lnχ avec la température

II.4.3. Modélisation

II.4.3.1. Polynôme d'Ozawa – Evolution lnχ(T)

Afin de pouvoir décrire la cristallisation du polymère lors de son extrusion, nous avons cherché à établir une loi d'Ozawa applicable aux fortes vitesses de refroidissement. L'évolution de lnχ en fonction de la température a ainsi été modélisée selon le polynôme de degré 5 suivant :

$$\ln\chi(T) = 54{,}1 - 0{,}59.T + 3{,}2.10^{-2}.T^2 - 6{,}26.10^{-4}.T^3 + 4{,}33.10^{-6}.T^4 - 1{,}03.10^{-8}.T^5 \qquad (I.10)$$

avec lnχ (en °C/s)^4) et T en °C.

A la manière de Duffo [DUFF90], les valeurs expérimentales (figure I.16) sont extrapolées aux températures inférieures en imposant un plateau, situé ici autour de 54,1(°C/s)^4. A noter toutefois que l'extrapolation de lnχ à basse température fait encore l'objet de beaucoup de controverses. Poutot [POUT02] offre à ce propos une synthèse des travaux sur ce sujet, en montrant les évolutions possibles de lnχ (plateau, arc de cercle, double palier…) et les théories correspondantes.

II.4.3.2. Validation

Pour vérifier la validité de la loi d'Ozawa (I.10) dans notre cas, il est possible de recalculer l'évolution du taux de cristallinité au cours d'un refroidissement à $\dot{T}$ et de le comparer à l'expérience. Un exemple de comparaison entre modélisation et expérience est montré à la figure I.17, pour une vitesse de refroidissement de 10°C/min. Comme prévu, la modélisation s'applique parfaitement dans les premiers temps de la cristallisation, et s'écarte de l'expérience quand la cristallisation secondaire intervient.

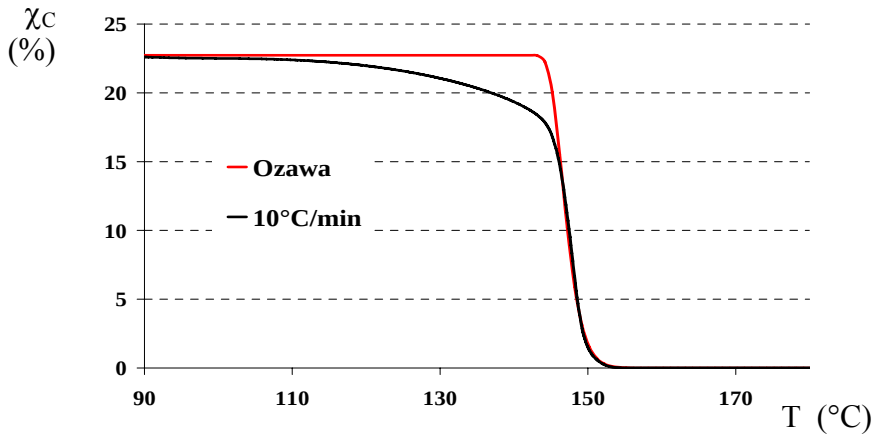


Figure I.17 :
Comparaison entre les résultats obtenus en DSC et le modèle d'Ozawa [OZAW71]
pour une vitesse de refroidissement de 10°C/min.

D'autre part, il est possible, à partir de la formule (I.8), de tracer l'évolution du taux de transformation α au cours de la cristallisation, pour différentes vitesses de refroidissement, figure I.18.

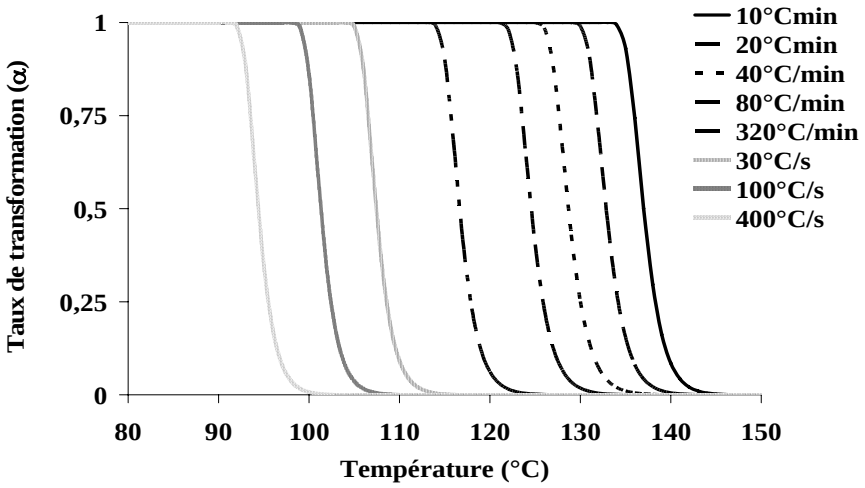


Figure I.18 :
Evolution du taux de transformation (α) pour différentes vitesses de refroidissement

Remarque I.1 :
La loi d'Ozawa ne sera pas implantée dans le modèle thermique du chapitre 2. En revanche, nous utiliserons les évolutions présentées à la figure I.18 pour prendre en compte des vitesses de refroidissement importantes (cf. Chap.2-§IV.4).

III. Comportement rhéologique du Polyamide 12

Cette partie présente la caractérisation rhéologique du PA12, dans les domaines fluide et solide. Elle va permettre de déterminer les éléments de Maxwell du matériau (cf. §III.1.2) qui nous serviront à décrire le comportement viscoélastique du polymère lors de son refroidissement, dans la modélisation thermomécanique (cf. Chapitre 2 - §IV). Ce paragraphe s'appuie sur le travail de Guyomard [GUYO05].

III.1. Comportement viscoélastique

III.1.1. Généralités

Soumis à une contrainte σ, les polymères présentent un comportement viscoélastique, du fait des réarrangements des chaînes macromoléculaires au cours de la sollicitation. Si le temps de sollicitation est court, le comportement du matériau se rapproche de celui d'un solide élastique, et les molécules n'ont pas le temps de se réorganiser. A l'inverse, pour des temps de sollicitations longs, le comportement est visqueux et les chaînes ont le temps d'accommoder la sollicitation. Il existe donc un temps caractéristique en dessous duquel les chaînes n'ont pas le temps de se réorganiser, c'est le temps de relaxation θ.

Le plus souvent, les propriétés viscoélastiques sont évaluées en soumettant l'échantillon à une déformation sinusoïdale à différentes fréquences ω et en mesurant simultanément les contraintes qui en résultent. Pour un comportement viscoélastique linéaire, contraintes et déformations varient selon un profil sinusoïdal, mais avec un déphasage δ entre les deux mesures, signature de la viscoélasticité du polymère. En notation complexe, les caractéristiques du comportement du matériau s'écrivent :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \tag{I.11}$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t+\delta)} \tag{I.12}$$

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} \tag{I.13}$$

$$\text{avec} \quad G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos(\delta) \quad \text{et} \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin(\delta) \quad \text{et} \quad \frac{G''}{G'} = \tan(\delta) \tag{I.14}$$

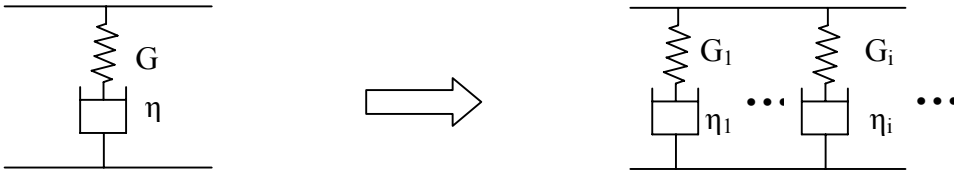
avec ε la déformation, ε_0 l'amplitude de la déformation, σ la contrainte, σ_0 l'amplitude de la contrainte, δ le déphasage, G* le module complexe, G' le module élastique, et G'' le module visqueux.

III.1.2. Modèle de Maxwell généralisé

III.1.2.1. Modèle de Maxwell dans le domaine fluide

Le modèle de Maxwell permet de décrire la relaxation des contraintes d'un fluide viscoélastique. Le modèle simple (figure I.19.a) prévoit une réponse exponentielle de la contrainte à un saut de déformation. Toutefois, le comportement d'un polymère ne peut pas être représenté par un seul temps de relaxation. Les polymères présentent en effet une distribution de temps de relaxation θ_i qui vont des temps de relaxation intrinsèques de chaque chaîne aux temps liés aux mouvements coopératifs

interchaînes. Le modèle de Maxwell généralisé consiste alors à scinder l'élément de Maxwell du modèle monomode en une distribution parallèle d'éléments (figure I.19.b).



$$\sigma + \theta \frac{d\sigma}{dt} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \qquad \text{(I.15)}$$

avec $\theta = \frac{\eta}{G}$

(a)

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^{N} \sigma_i(t) \qquad \text{(I.16)}$$

avec $\sigma_i + \theta_i \frac{d\sigma_i}{dt} = \eta_i \frac{d\varepsilon}{dt}$

(b)

Figure I.19 : Modèle de Maxwell pour le fluide
(a) Monomode
(b) Généralisé à N temps de relaxation

Pour un modèle de Maxwell à N temps de relaxation, le module de relaxation s'exprime alors par :

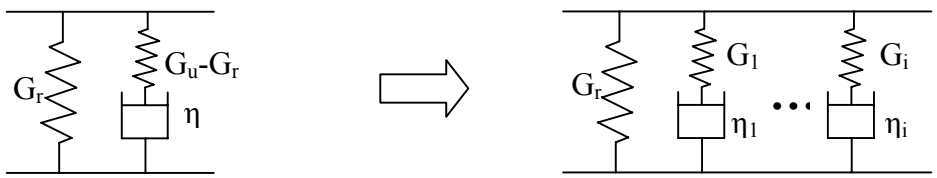
$$G(t) = \sum_{1}^{N} G_i \exp\left(\frac{-t}{\theta_i}\right) \qquad \text{(I.17)}$$

Les modules G' et G'' sont la somme des contributions de chacun des modes :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^{N} \frac{G_i \theta_i{}^2 \omega^2}{1 + \omega^2 \theta_i{}^2} \qquad \text{(I.18)} \qquad - \qquad G''(\omega) = \sum_{i=1}^{N} \frac{G_i \theta_i \omega}{1 + \omega^2 \theta_i{}^2} \qquad \text{(I.19)}$$

III.1.2.1. Modèle de Maxwell dans le domaine solide

Dans le domaine solide, l'équivalent du modèle de Maxwell monomode est le modèle de Zener ou du « standard linear solid » (figure I.20.a) qui ajoute un élément élastique de module G_r en parallèle de l'élément de Maxwell. G_u représente le module vitreux, et la différence $(G_u\text{-}G_r)$ la « force de relaxation » du matériau. Le modèle multimode s'obtient en scindant l'élément de Maxwell (figure I.20.b).



$$\sigma + \theta \frac{d\sigma}{dt} = G_r \varepsilon + G_u \theta \frac{d\varepsilon}{dt} \qquad \text{(I.20)}$$

avec $\theta = \frac{\eta}{(G_u - G_r)}$

(a)

$$\sigma = \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \qquad \text{(I.21)}$$

avec $\sigma_i + \theta_i \frac{d\sigma_i}{dt} = \eta_i \frac{d\varepsilon}{dt}$

(b)

Figure I.20 : Modèle de Maxwell pour le solide
(a) Modèle monomode de Zener
(b) Généralisé à N temps de relaxation

Pour un modèle de Maxwell à N temps de relaxation, le module s'exprime alors par :

$$G(t) = G_r + \sum G_i \exp(\frac{-t}{\tau_i}) \quad \text{(I.22)}$$

Les relations (I.18) et (I.19) établies pour le fluide restent valables dans le domaine solide.

III.2. Techniques et protocoles expérimentaux

III.2.1. Caractérisation rhéologique du PA12 fondu

III.2.1.1. Principe

La caractérisation rhéologique du fluide a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre oscillatoire plan-plan (figure I.21) de type RMS Rheometrics. Une déformation périodique de type sinusoïdal est imposée au matériau entre deux plans pour une température définie, et le couple résultant est mesuré.

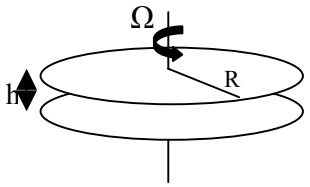


Figure I.21 : Géométrie plan-plan du rhéomètre

Le matériau est cisaillé entre les deux plans et la valeur du taux de cisaillement est $\dot{\gamma} = \frac{R\Omega}{h}$, avec Ω vitesse de rotation du plan supérieur. Le diamètre des plateaux est de 25 mm et l'entrefer de 1,5 mm. La déformation imposée est constante (10%). L'échantillon a été changé à chaque température testée. Une force constante de 0,2N est appliquée pour contrer les effets de la dilatation volumique lorsque l'échantillon est chauffé.

III.2.1.2. Mesures expérimentales

III.2.1.2.1. Temps de stabilité

Tout d'abord, il est nécessaire de déterminer le domaine de stabilité du PA12 dans la gamme de température utilisée [190-230°C]. Pour cela, nous avons mesuré l'évolution du module G* à 190°C et 230°C pour une fréquence de 1 rad/s, et nous avons considéré que le temps de stabilité (t_S) correspondait au temps au-delà duquel la variation de G* par rapport à sa valeur initiale était supérieure à 10% : $\Delta G^* = G^*(t_S) - G^*(t=0) > \pm 0{,}1 \times G^*(t=0)$.
Comme nous le verrons par la suite, t_S est de l'ordre de 1 min 30 à 230°C et d'environ 6 min à 190°C.

III.2.1.2.2. Mesures

Le module élastique G' et le module visqueux G'' sont mesurés tous les 5°C pour des températures

comprises entre 190 et 230°C (température maximale d'extrusion du polymère). Comme nous l'avons vu au paragraphe III.2.1.2.1, la faible stabilité du PA12 au cours de l'essai ne permet pas d'effectuer des balayages successifs en fréquence pour chaque température, car les propriétés du PA12 évoluent trop rapidement. Le rhéomètre est donc utilisé en mode multifréquence. Cette méthode est basée sur le principe de superposition de Boltzmann qui établit que plusieurs ondes mécaniques peuvent traverser un matériau en même temps, indépendamment les unes des autres. Chaque onde agit séparément et la déformation en un point du matériau est la somme des déformations créées par chaque onde, à la condition que la déformation totale reste dans le domaine viscoélastique linéaire du matériau. L'analyse est ainsi beaucoup plus courte, environ 60s. Les mesures ont été effectuées deux fois aux fréquences suivantes : 1, 2, 4, 8 et 16 rad/s. Les conditions d'élaboration des pastilles testées sont décrites aux paragraphes III.2.1.3 et III.3.1.

III.2.1.3. Influence des conditions de préparation des échantillons

Le mode de préparation des échantillons a fait l'objet d'une étude poussée. Le PA12 étant sensible à l'humidité (cf. figure I.3), les échantillons sont préparés à partir de granulés étuvés 3 jours sous vide à 60°C afin d'en extraire le maximum d'eau (1% en masse en moyenne). Ces échantillons sont élaborés par compression dans une presse hydraulique chauffante à l'aide d'un moule.

Plusieurs paramètres ont été testés afin de mettre en évidence l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés du PA12, et sur son temps de stabilité :

- ✓ le temps de séjour dans la presse (t_{PRESSE}). Ce temps inclue les temps de chauffage, pressage, et refroidissement ;
- ✓ la température de presse (T_{PRESSE}) ;
- ✓ le mode de refroidissement (MR) : lent (≈2°C/min) en arrêtant la presse, ou rapide (≈25°C/min) à l'aide d'un circuit de refroidissement d'eau.

Les essais réalisés sont présentés dans le tableau I.5.

	Essai 1	***Essai 2***	***Essai 3***	***Essai 4***	***Essai 5***	***Essai 6***
t_{PRESSE} *(min)*	2	2	5	10	15	90
T_{PRESSE} *(°C)*	220	230	220	220	220	220
MR	rapide	rapide	rapide	rapide	rapide	lent

Tableau I.5 : Définition des essais concernant l'influence des conditions d'élaboration des pastilles pour la caractérisation rhéologique du PA12 fluide

III.2.2. Caractérisation rhéologique du PA12 solide

L'analyse mécanique dynamique (AMD ou DMA : Dynamic Mechanical Analysis) permet de réaliser la caractérisation mécanique du polymère solide. L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale et le dispositif mesure les modules G' et G'' correspondants. Dans ce paragraphe, la DMA est utilisée en mode « flexion trois points », figure I.22. G' et G'' peuvent être mesurés en fonction du temps, de la température, de la fréquence, de la contrainte ou d'une combinaison de ces paramètres.

Figure I.22 : Analyse mécanique dynamique en flexion 3 points encastrés

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre de type « TRITEC 2000 DAM » de Bohlin Instruments. La DMA est pilotée par un ordinateur qui contrôle les paramètres d'acquisition (force pour compenser le retrait, déplacement, temps et température), analyse et traite les données. L'échantillon (parallélépipède, L = 50mm, l = 4mm, e = 2mm) est soumis à une rampe de température de 2°C/min allant de la température ambiante à 140°C. Les fréquences testées sont 1,99, 6,28, 19,85, 62,83 et 198,55 rad/s. Les conditions d'élaboration des échantillons testés sont similaires à celles des échantillons testés en fluide (§III.3.1).

III.3. Résultats

III.3.1. Influence des conditions d'élaboration des échantillons

L'influence du mode de préparation des échantillons sur le temps de stabilité (t_S) et sur la valeur de G* est présentée figures I.23 et I.24 pour les essais référencés au tableau I.5. Au passage, nous remarquons que la dérive des propriétés viscoélastiques du PA12 est plus importante à 230°C qu'à 190°C, pour des conditions de préparation identiques par ailleurs.

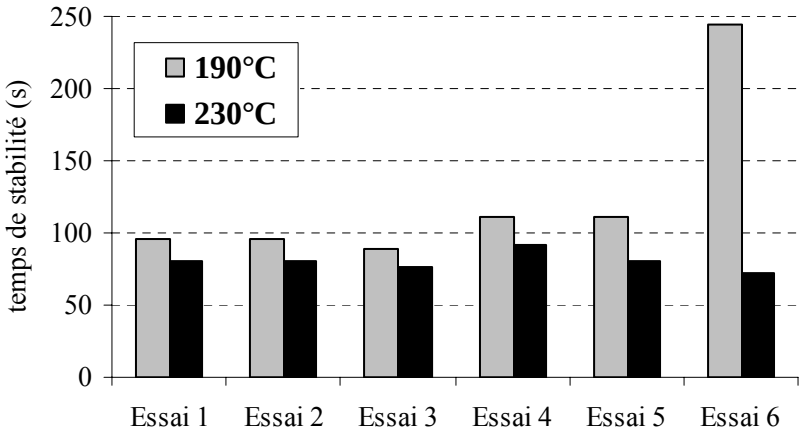


Figure I.23 : Valeur du temps de stabilité en fonction des conditions d'élaboration des pastilles

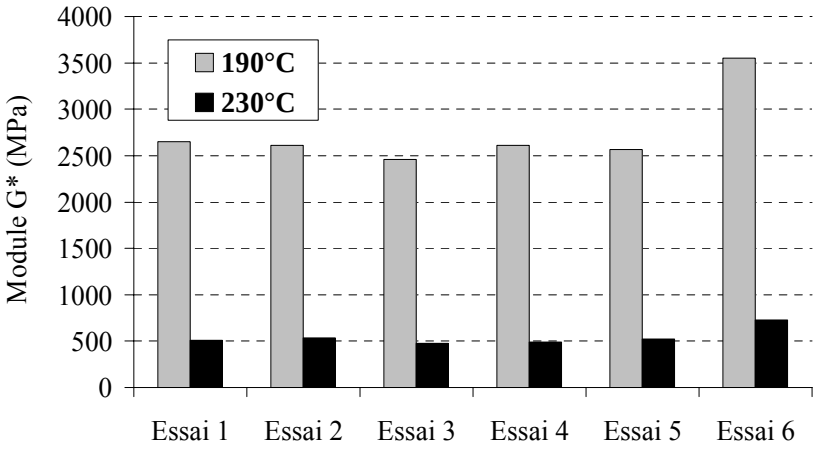


Figure I.24 : Valeur du module G* en fonction des conditions d'élaboration des pastilles

D'après ces deux figures, nous pouvons faire les observations suivantes sur l'influence de chaque paramètre d'élaboration :

- $\underline{t_{PRESSE}}$: avec un mode de refroidissement rapide et une température de presse de 220°C (essais 1, 3, 4 et 5), t_{PRESSE} ne modifie pas notablement t_S et G*. Seule une légère augmentation de t_S apparaît pour les temps de presse importants (essais 4 et 5) ;
- $\underline{T_{PRESSE}}$: un changement de la température de presse, pour un t_{PRESSE} de 2 min et un MR rapide (essais 1 et 2) ne modifie pas notablement t_S et G* ;
- MR : le mode de refroidissement influence nettement t_S et G* pour les mesures à 190°C. Lorsque les échantillons sont refroidis rapidement, t_S chute en moyenne de 60% à 190°C. En effet, le temps passé à haute température est plus élevé avec un refroidissement lent. En revanche, à 230°C, il n'y a pas d'influence notable du MR sur t_S. Ce résultat apparaît curieux, car il semblait possible de pouvoir considérer que la somme du temps de presse et du temps de stabilité était constante. En ce qui concerne le module, il chute en moyenne de 30% lorsque le refroidissement est rapide.

La totalité de ces résultats semble difficile à expliquer. Le protocole expérimental suivant a cependant été choisi pour tous les échantillons utilisés lors de la caractérisation des domaines fluide et solide :

- ✓ t_{PRESSE} = 15 min,
- ✓ T_{PRESSE} = 220°C,
- ✓ MR rapide.

Ce protocole résulte d'un compromis entre une stabilité thermique suffisante (t_{PRESSE} élevé, T_{PRESSE} réduite) et des conditions d'élaboration se rapprochant des conditions du procédé (refroidissement rapide).

III.3.2. Rhéologie du fluide

III.3.2.1. Résultats expérimentaux

L'évolution du module en fonction de la température et de la fréquence est présentée en échelle log-log (figure I.25).

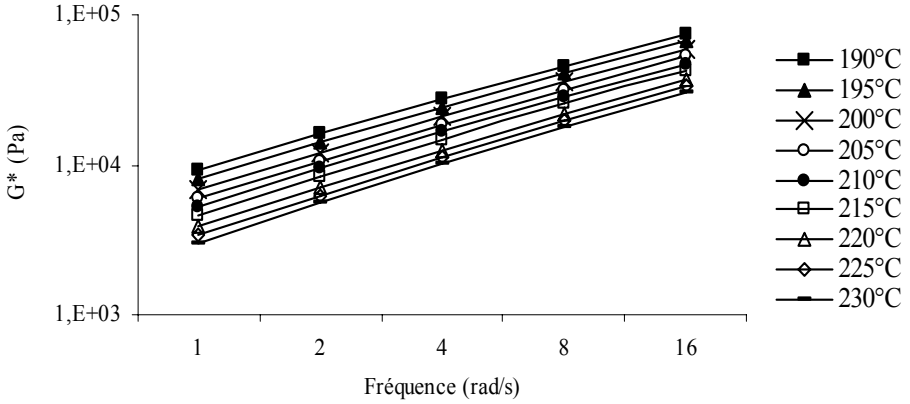


Figure I.25 : Module complexe G* en fonction de la fréquence aux différentes températures

En effectuant un glissement horizontal des courbes précédentes à une même température de référence (230°C) selon un coefficient $a_{TF} = G^*(T)/G^*(T_{ref})$, il est possible de superposer tous ces points sur une même courbe-maîtresse (figure I.26), c'est le principe de superposition temps/température.

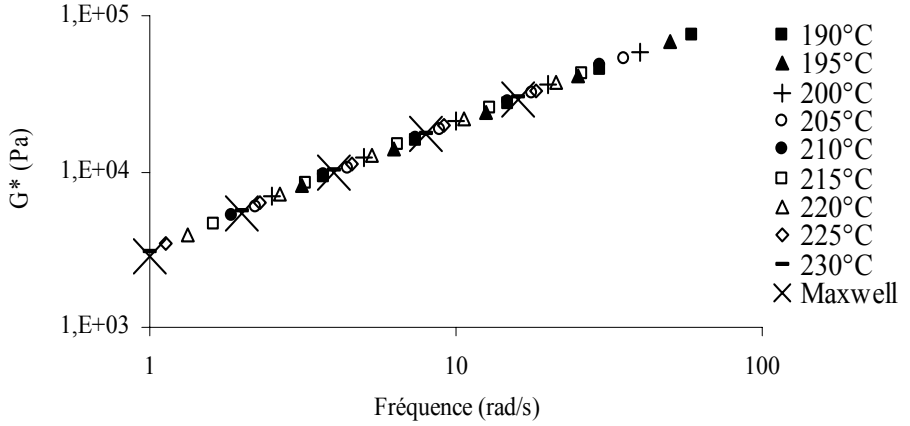


Figure I.26 : Courbe-maîtresse du module G* (T_{ref} = 230°C)
L'origine des points relatifs au modèle de Maxwell sera détaillé au §III.3.2.2.

L'évolution du coefficient a_{TF} en fonction de la température peut être représentée par une loi d'Arrhénius :

$$a_{TF} = \exp[\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}})] \qquad (I.23)$$

La pente de la droite $\ln(a_{TF}) = f(1/T)$, nous donne l'énergie d'activation du PA12 : E_a = 61kJ/mol.

D'autre part, dans la modélisation thermomécanique décrivant la rhéologie du PA12 dans le domaine fluide (cf. Chap.2-§IV), nous utiliserons la pente de la droite $\ln(a_{TF}) = f(1/T-1/T_{ref})$, exprimée en $°C^{-1}$. Cette droite est représentée figure I.27.

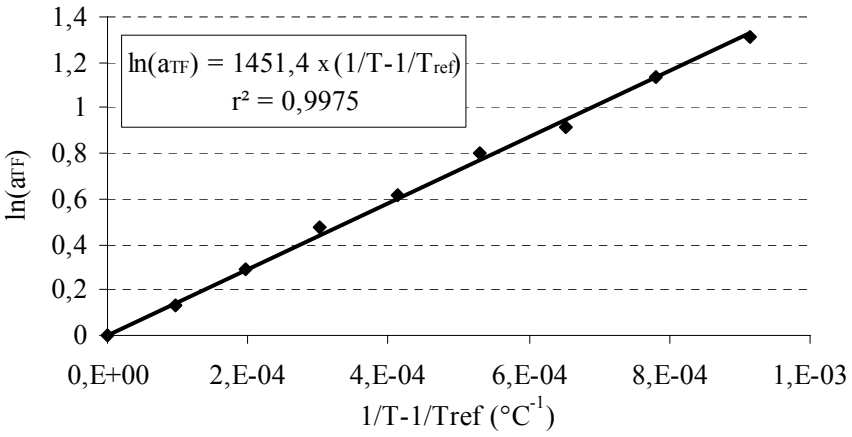


Figure I.27 : Modélisation du coefficient a_T pour le fluide (T_{ref} = 230°C)

III.3.2.2. Spectre de Maxwell multimode discret

Le logiciel du rhéomètre permet l'accès aux valeurs des couples (G_i,θ_i) en prenant comme température de référence 230°C (Tableau I.6). Ces couples seront utilisés lors de la modélisation thermomécanique du procédé.

θ_i (s)	G_i (Pa)
$6{,}40.10^{-3}$	$2{,}53.10^{4}$
$8{,}21.10^{-3}$	$4{,}07.10^{4}$
$1{,}08.10^{-2}$	$7{,}90.10^{3}$
$5{,}44.10^{-2}$	$6{,}30.10^{3}$
$7{,}31.10^{-2}$	$4{,}04.10^{3}$
$1{,}48.10^{-1}$	$2{,}17.10^{3}$
$4{,}81.10^{-1}$	$1{,}73.10^{3}$

Tableau I.6 : Couples (G_i,θ_i) décrivant le comportement à l'état fluide (T_{ref} = 230°C)

A l'aide des valeurs de ces couples, il est possible de reconstruire les modules G* correspondant aux différentes fréquences testées à partir des formules I.18 et I.19. La modélisation est satisfaisante, les points du modèle de Maxwell se superposent à la courbe-maîtresse obtenue (figure I.26).

III.3.3. Rhéologie du solide

III.3.3.1. Résultats expérimentaux

La figure I.28 donne l'évolution du module pour le domaine solide.

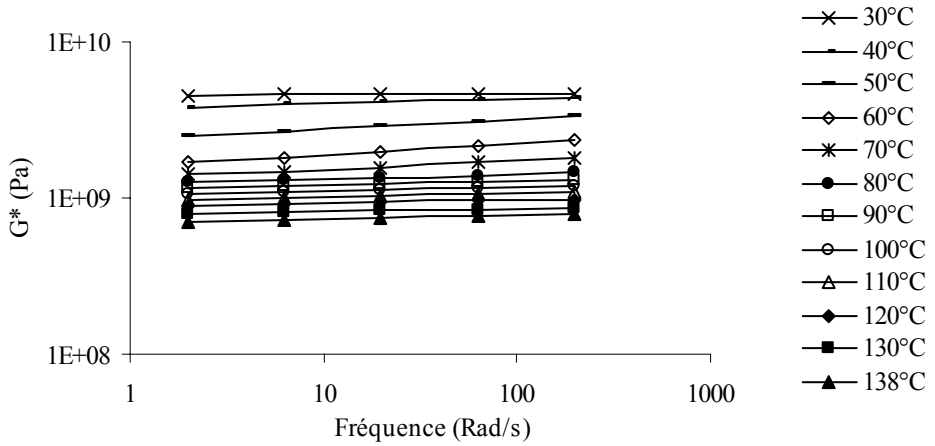


Figure I.28 : Module G* en fonction de la fréquence aux différentes températures

A la différence du domaine fluide, le comportement du polymère n'est pas rhéologiquement simple à l'état solide, et il faut introduire, en plus d'un coefficient de glissement horizontal a_{TS}, un coefficient de glissement vertical c_{TS}. Toutefois, la gamme de température étudiée couvre la transition vitreuse (autour 45°C) ce qui génère une évolution complexe des coefficients a_{TS} et c_{TS}, évolution qu'il est difficile de modéliser en dessous de 90°C. De plus, le modèle thermomécanique utilisé au chapitre 2 n'a pas été prévu pour prendre en compte la transition vitreuse [PARA02]. Nous avons donc réduit le domaine d'étude du solide aux températures comprises entre 90 et 138°C (figure I.29).

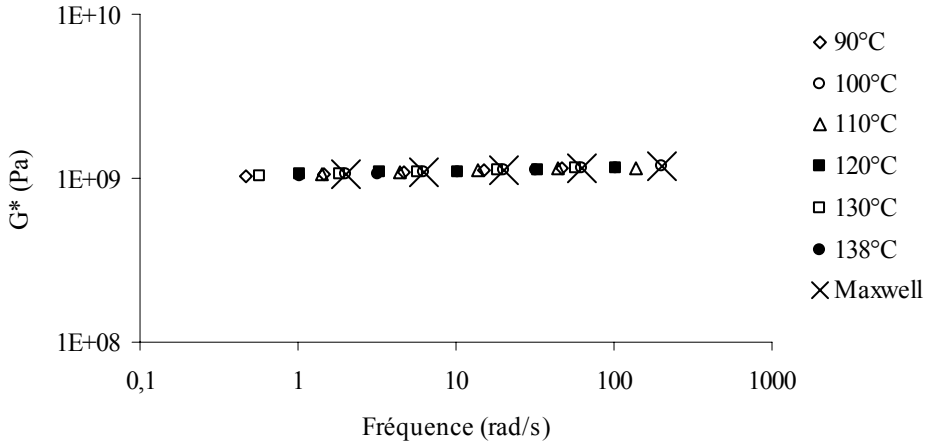
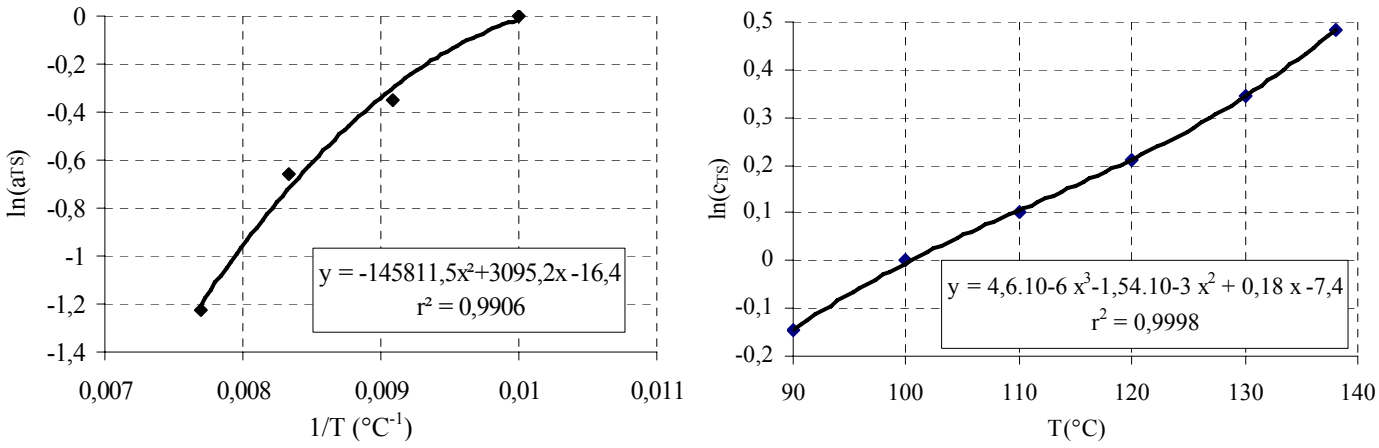


Figure I.29 : Courbe-maîtresse du module G* (T_{ref} = 100°C)
L'origine des points relatifs au modèle de Maxwell sera détaillé au §III.3.3.2.

Les évolutions, en fonction de la température, des coefficients de glissement ayant permis d'aboutir à cette courbe maîtresse sont présentées figures I.30.a et b. La température de référence est de 100°C. Modélisées par des polynômes de degrés 2 et 3, ces évolutions seront utilisées dans le modèle pour décrire la rhéologie du PA12 dans le domaine solide.



(a) (b)

Figure I.30 : Modélisation des coefficients de glissement pour le solide (T_{ref} = 100°C)
(a) Coefficient de glissement horizontal a_{TS}
(b) Coefficient de glissement vertical c_{TS}

III.3.3.2. Spectre de Maxwell multimode discret

Les couples (G_i,θ_i) du modèle de Maxwell généralisé sont présentés au tableau I.7. Ces couples seront utilisés lors de la modélisation thermomécanique du procédé.

θ_i (s)	G_i (Pa)
$1,95.10^{-3}$	$3,43.10^{7}$
$2,12.10^{-3}$	$1,01.10^{8}$
$5,29.10^{-3}$	$3,83.10^{8}$
$3,42.10^{-2}$	$4,75.10^{7}$
$4,15.10^{-1}$	$9,80.10^{7}$
2,61	$1,71.10^{8}$
$1,25.10^{1}$	$2,38.10^{8}$
$6,81.10^{1}$	$2,83.10^{8}$

Tableau I.7 : Couples (G_i,θ_i) décrivant le comportement à l'état solide (T_{ref} = 100°C)

Comme dans le domaine fluide, il est alors possible de reconstruire les modules G* correspondant aux différentes fréquences testées à partir des formules I.18 et I.19. La modélisation est satisfaisante, les points du modèle de Maxwell se superposent à la courbe-maîtresse obtenue (figure I.29).

IV. Caractérisations complémentaires

Plusieurs caractérisations complémentaires sont nécessaires à la modélisation (cf. Chapitre 2). Les évolutions de la chaleur massique (C_P), de la masse volumique (ρ), et de la conductivité thermique (k) doivent être connues sur une gamme de température correspondant à celle du procédé. Dans le modèle, ces variations sont assimilées à des droites : une droite correspondant au domaine fluide, et une autre représentant le solide.

De plus, Parant [PARA02] montre que la variation du volume spécifique au cours du refroidissement est à l'origine de contraintes résiduelles au sein du tube, contraintes qui peuvent influer sur les propriétés mécaniques des tubes. Le diagramme PVT (Pression, Volume, Température) relatif à l'AESNO TL sera donc également présenté.

L'ensemble de ces caractérisations a été réalisé par le CERDATO.

IV.1. Masse volumique – Volume spécifique

L'évolution de la masse volumique entre la température ambiante et 260°C, à pression atmosphérique, est représentée figure I.31.a. La modélisation sera la suivante :

$\rho_S = -0{,}474 \times T + 1036{,}9$ pour le domaine solide, [20-140°C], (I.24)

$\rho_F = -0{,}500 \times T + 1006{,}4$ pour le domaine fluide, [160-260°C], (I.25)

avec ρ en kg/m^3 et T en °C. L'évolution du volume spécifique entre la température ambiante et 260°C est représentée figure I.31.b, pour des pressions comprises entre 1 et 1200 bar.

Les figures I.31.a et b apportent une première information sur la variation du volume spécifique dans la gamme de température relative au procédé. Toutefois, il faut noter que ces mesures ont été réalisées à vitesse de refroidissement faible et pression constante, en restant proche de l'équilibre thermodynamique. Or nous avons vu que la vitesse de refroidissement avait une influence importante sur la plage de température où le polymère cristallise et où la variation la plus importante du volume spécifique intervient. L'utilisation de ces mesures dans la modélisation constitue donc une approximation. A noter que les températures de cristallisation observées lors de cette mesure correspondent à des vitesses de refroidissement de 2,5 à 5°C/min en DSC (cf. figure I.13).

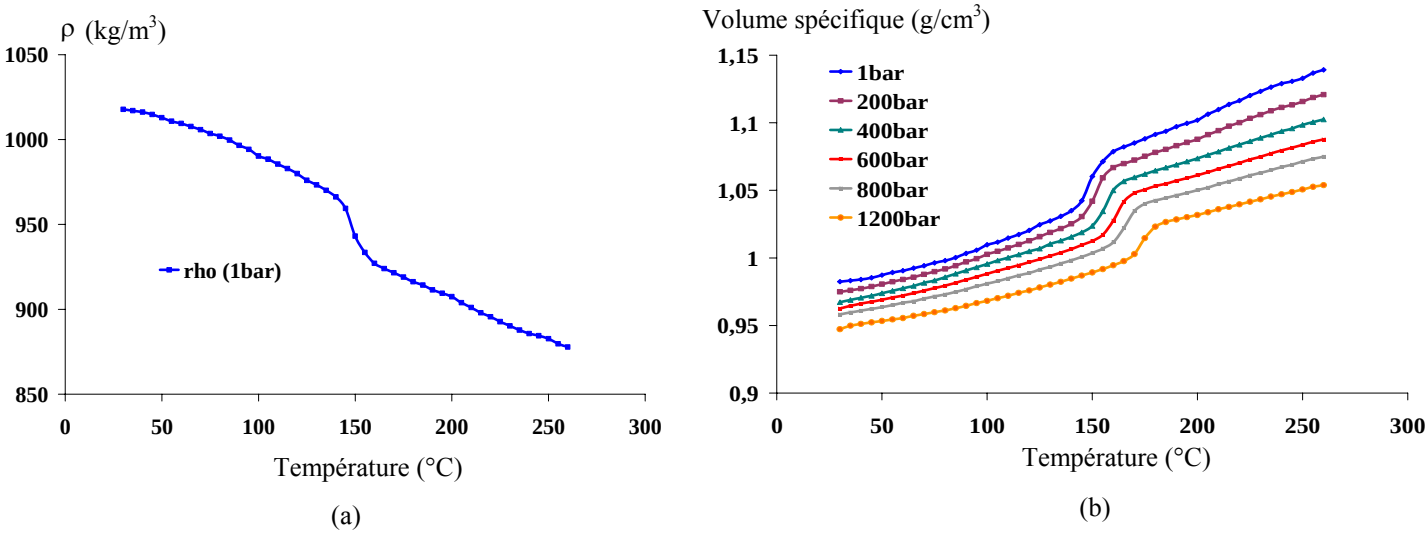


Figure I.31
(a) Evolution de la masse volumique de l'AESNO TL entre 20°C et 260°C
(b) Diagramme PVT (Pression, Volume, Température) de l'AESNO TL

IV.2. Chaleur massique – Conductivité thermique

Compte tenu de l'évolution de la chaleur massique entre 20 et 260°C, la modélisation sera la suivante :

$C_P = 10,97 \times T + 1502,8$ (J/kg.°C) pour le domaine fluide, [20-140°C], (I.26)

$C_P = 0,4656 \times T + 2596,9$ (J/kg.°C) pour le domaine fluide, [160-260°C], (I.27)

avec T en °C. Concernant la conductivité thermique (k), elle est constante sur l'intervalle de température considéré, égale à 0,25 W/°C².m.

Conclusion

Dans ce chapitre, la caractérisation du PA12 a été faite de façon poussée de manière à disposer de données d'entrée suffisantes pour la modélisation thermomécanique du procédé (cf. Chapitre 2-§IV).

Dans un premier temps, les cinétiques de cristallisation du PA12 à faible vitesse de refroidissement, déterminées à partir de mesures DSC, ont été décrites par la loi d'Ozawa, la fonction $\chi(T)$ étant modélisée par un polynôme. Ce polynôme nous a permis de décrire l'évolution du taux de transformation α à des vitesses de refroidissement importantes, plus proches de celles générées dans le procédé. Nous pourrons ainsi prendre en compte l'influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation du PA12 lors de son extrusion (cf. Chap.2-§IV.4).

Dans un deuxième temps, la caractérisation rhéologique du PA12 dans les domaines fluide et solide a été réalisée. Le comportement à l'état fluide est rhéologiquement simple, seul un coefficient de glissement horizontal est nécessaire à la superposition des courbes $G^*(\omega)$. En revanche, à l'état solide, il est nécessaire d'ajouter un coefficient de glissement vertical. D'autre part, les domaines fluide et solide peuvent être décrits par des éléments de Maxwell (G_i,θ_i).

L'évolution de ces coefficients de glissement avec la température et la connaissance des paramètres de Maxwell va nous permettre de décrire le comportement viscoélastique du polymère au cours du refroidissement (cf. Chap.2-§IV.3). A noter que la transition fluide-solide reste à caractériser. Elle pourrait être étudiée en effectuant des essais de cisaillement plan-plan dans les gammes de cristallisation et de fusion du PA12.

Références bibliographiques du premier chapitre

AVRA40 Avrami M., *Kinetics of Phase. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei*, J. Chem. Phys., 8, 212-224, 1940.

BRAN89 Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook - Third Edition*, Wiley, New York, 1989.

COJA73 Cojazzi G., Fichera A., Garbuglio C., Malta V., Zannetti, *The Crystal Structure of Polylauryllactam (Nylon 12)*, Die Makromolekulare Chemie, 168, 289-301, 1973.

DUFF90 Duffo P., *Etude théorique et expérimentale de films minces de polypropylène par extrusion-biétirage*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris – CEMEF, Sophia Antipolis, 1990.

ELF97 Elf-Atochem, *Rilsan® A: Step into the future,* brochure, Elf Atochem SA, 1997.

ESCL80 Escleine J.M., *Etudes des cinétiques de cristallisation des polyamides 11 et 12*, Rapport de Stage, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris – CEMEF, Sophia Antipolis, 1980.

EVAN45 Evans U.R., *The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals*, Trans. Faraday Soc., 41, 365-374, 1945.

GUER94 Guérin B., *Polyamides PA*, Techniques de l'Ingénieur, A3360, 1994.

GUYO05 Guyomard A., *Etude de l'histoire thermomécanique lors de l'étape de calibrage du procédé de fabrication de tubes en polyamide 12,* Rapport de Mastère Matériaux et Mise en Forme, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris – CEMEF, Sophia Antipolis, 2005.

INOU73 Inoue K., Hoshino S., *Crystal structure of Nylon 12*, J. Polym. Sci., 11, 1077-1089, 1973.

LI03 Li L., Koch M.H.J., De Jeu W.H., *Crystalline structure and morphology in Nylon-12: a small- and wide-angle X-Ray Scattering Study*, Macromolecules, 36, 1626-1632, 2003.

NORT72 Northolt M.G., Tabor B.J., Van Aartsen J.J., *Polymorphism in Nylon 12*, J. of Polym. Sci., Part A-2, 10, 191-192, 1972.

OWEN83 Owen A.J., Kollross P., *A note on the crystal structure of nylon-12*, Polym. Communications, 24, 303-306, 1983.

OZAW71 Ozawa T., *Kinetics of non-isothermal crystallization,* Polymer, 12, 150-158, 1971.

PETI03 Petiton G., *Influence du passé thermomécanique sur les propriétés micro structurales et mécaniques du Polyamide 12*, Rapport de stage ingénieur, 2003.

PARA02 Parant O., *Etude expérimentale et calcul des contraintes résiduelles dans des tubes extrudés en polyéthylène,* Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris – CEMEF, Sophia Antipolis, 2002.

POUT02 Poutot G., *Etude des transferts thermiques lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin*, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, Nantes, 2002.

RAME99 Ramesh, C., *Crystalline transition in nylon 12*, Macromolecules, 32, 5704-5706, 1999.

RHEE02 Rhee S., White J.L., *Crystal structure and morphology of biaxially oriented polyamide 12 films*, J. of Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 40, 1189-1200, 2002.

CHAPITRE 2 :
Caractérisations expérimentales et modélisation du procédé

CHAPITRE 2 : CARACTERISATIONS EXPERIMENTALES ET MODELISATION DU PROCEDE 39

I. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA CALIBRATION 41
I.1. Description du procédé *41*
I.1.1. Ligne d'extrusion 41
I.1.2. La calibration 42
I.2. Conséquences de la calibration *44*
I.2.1. Forces de frottement 44
I.2.2. Refroidissement hétérogène 45
I.2.3. Orientation macromoléculaire 45
I.2.4. Contraintes résiduelles 46
I.2.5. Positionnement des études précédentes 46

II. PARTIE EXPERIMENTALE 47
II.1. Extrusion et calibration *47*
II.2. Instrumentation du procédé *48*
II.2.1. Mesures de températures 48
II.2.2. Mesures de vitesses 50
II.2.3. Evaluation du contact tube - calibre 52

III. RESULTATS OBTENUS 55
III.1. Températures *56*
III.1.1. Etirage dans l'air 56
III.1.2. Passage dans le calibre 56
III.1.3. En aval du calibre 57
III.1.4. Flammage 57
III.2. Cinématique de l'étirage *58*
III.2.1. Résultats antérieurs : Taux d'étirage dans le calibre 58
III.2.2. Essais d'extrusion réalisés 60
III.2.3. Résultats détaillés sur deux conditions 63
III.2.4. Mesures de vitesses à la sortie du calibre 65
III.3. Frottement tube-calibre *66*
III.3.1. Film d'eau lubrifiant 66
III.3.2. Force de frottement 66

IV. MODELISATION THERMOMECANIQUE DU PROCEDE 67
IV.1. Présentation et objectifs de la modélisation *67*
IV.1.1. Généralités 67
IV.1.2. Modélisation du refroidissement : logiciel THERM 68
IV.1.3. Modèle mécanique viscoélastique de Parant [PARA02] 69

IV.1.4. Données d'entrée nécessaires 70
IV.1.5. Objectifs de la modélisation 70
IV.2. Caractérisation du refroidissement *71*
IV.2.1. Préliminaires 71
IV.2.2. Résultats : Aspects thermiques 73
IV.3. Histoire thermomécanique *77*
IV.3.1. Paramètres utilisés 77
IV.3.2. Résultats 77
IV.4. Influence de la vitesse de refroidissement *79*
IV.4.1. Influence de la vitesse de refroidissement sur la carte de température 79
IV.4.2. Influence de la vitesse de refroidissement sur le chargement thermomécanique 80
IV.4.3. Perspectives 81

CONCLUSION 82
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU SECOND CHAPITRE 83

Caractérisations expérimentales et modélisation du procédé

Ce chapitre détaille le procédé d'extrusion de tubes et plus particulièrement l'étape de calibration, brièvement abordée en introduction. Deux aspects sont traités : les caractérisations expérimentales et la modélisation du procédé. Dans un premier temps, l'ensemble des mesures effectuées in-situ sur la ligne d'extrusion est présenté. Les dispositifs expérimentaux créés pour chacune de ces mesures sont détaillés. La caractérisation du procédé est triple. Elle vise à mesurer l'évolution de la température au cours du procédé, la cinématique du tube tout au long de la ligne, ainsi que le régime de lubrification et l'importance des forces de frottements au sein du calibre. Le choix d'essais d'extrusion pertinents est argumenté. Dans un deuxième temps, la modélisation du procédé est abordée. La partie thermique est présentée, et confrontée aux mesures de températures sur la ligne. Les bases d'un modèle thermomécanique faisant intervenir la viscoélasticité du polymère au cours du refroidissement sont fournies.

I. Analyse bibliographique de la calibration

I.1. Description du procédé

I.1.1. Ligne d'extrusion

Une ligne d'extrusion comprend une extrudeuse, une tête d'extrusion, un dispositif poinçon - filière, un dispositif de calibration, un ou plusieurs bacs de refroidissement, un poste de tirage et de réception (tracteur, guillotine et enrouleur).

Les extrudeuses utilisées comprennent une vis à double filet en zone d'alimentation et de fusion. Le filet barrière en zone de fusion sépare physiquement le polymère solide du polymère fondu. La vis barrière utilisée est à double filet de pas variable (profondeur constante).

Une vue de coupe d'une tête d'extrusion utilisée classiquement est présentée figure II.1.a. Celle-ci est prolongée par la filière et le poinçon. La figure II.1.b montre les ailettes constituant la partie centrale de la tête. La matière fondue s'écoule autour des ailettes, en occasionnant des lignes de ressoudure. L'utilisation d'ailettes permet d'obtenir des temps de séjours homogènes, ainsi qu'une contre pression basse. A noter qu'une technologie à mandrins spiralés est parfois utilisée en remplacement de ce dispositif.

En sortie de filière, le polymère encore fondu subit un étirage à l'air libre (figure II.2) sur une distance variable de quelques centimètres appelée DCF : distance calibre-filière. L'étirage dans l'air correspond uniquement à une partie de l'étirage total subi par le tube au cours du procédé, comme nous le verrons par la suite.

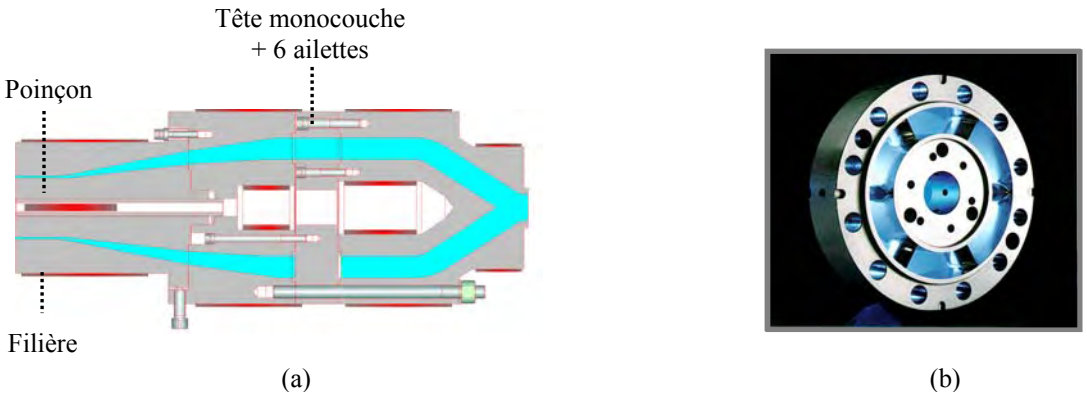


Figure II.1. :
(a) Dispositif tête d'extrusion, poinçon-filière – source : Arkema
(b) Ailettes du poinçon - source : Arkema

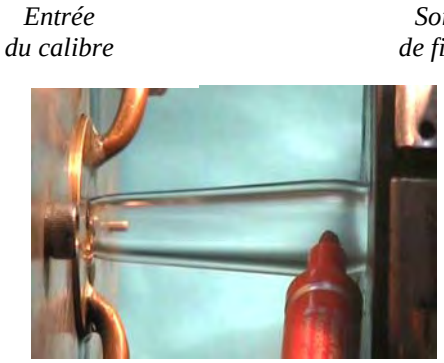


Figure II.2. :
Etirage entre filière et calibre

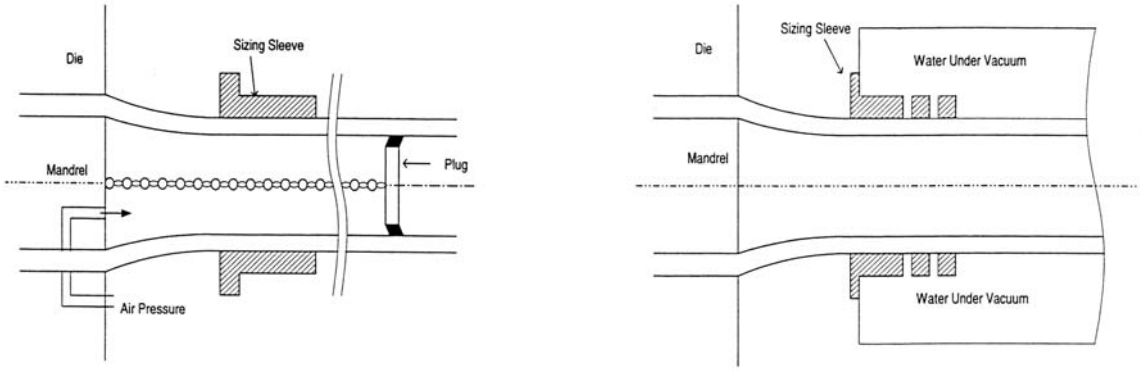
Le tube pénètre ensuite dans le dispositif de calibration (cf. §I.1.2), puis dans divers bacs à eau assurant le refroidissement. Une étape dite de « flammage » peut être ajoutée, entre deux bacs de refroidissement, lors d'un passage dans l'air : le tube traverse un anneau de flammage (mélange d'hydrogène et d'oxygène dans notre cas) qui modifie la surface extérieure du tube par élévation de température. Le flammage est généralement utilisé pour des applications en sérigraphie (impressions sur tube). Toutefois, dans certains cas, le flammage peut aussi être utilisé lorsqu'une amélioration des propriétés mécaniques est souhaitée [ELF97]. Dans notre étude, nous présenterons quelques résultats concernant les tubes flammés. Toutefois, la maîtrise du flammage, et la compréhension des phénomènes que cette étape implique, sont encore très limitées à l'heure actuelle. De ce fait, les résultats que nous présenterons (principalement à titre de complément) seront à prendre avec beaucoup de prudence.

I.1.2. La calibration

La calibration a pour fonction essentielle de fixer le diamètre et l'épaisseur du tube aux dimensions désirées en bout de ligne. Le but est de solidifier le polymère fondu sur une épaisseur suffisante par contact avec le calibre pour résister aux forces de tirage et obtenir les dimensions souhaitées. Il existe deux types de systèmes de calibration : la calibration interne et la calibration externe. Bien que la

calibration interne conduise à une distribution plus favorable des contraintes dans le tube [PRED97], son application reste limitée car cette méthode est difficile à mettre en œuvre. Par conséquent, les tubes sont généralement calibrés par l'extérieur. Deux systèmes de calibration externe sont possibles (Figure II.3) :

- calibration sous pression interne
- calibration sous vide



(a) (b)

Figure II.3 : Schématisation des deux systèmes de calibration externe d'après Hade et al. [HADE00]
(a) Calibration sous pression interne
(b) Calibration sous vide

La calibration sous vide concerne les tubes de diamètre externe compris entre 4 et 1000 mm. Le tube est tiré à travers un calibre monté dans une enceinte sous vide, à proximité de la sortie de la filière. Le calibre peut être un manchon (type Arkema, cf. §II.1) ou un calibre à disques constitué d'un empilage de disques de diamètres de plus en plus faibles (type Reifenhauser, Figure II.4).

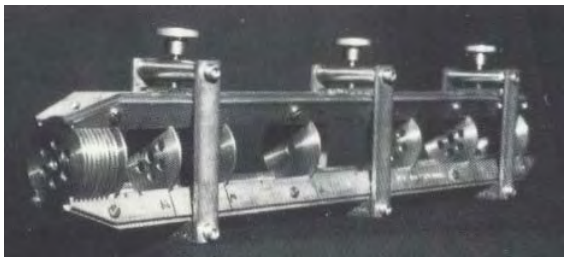


Figure II.4. : Calibration externe sous vide de type Reifenhauser

Les manchons sont fabriqués avec des matériaux possédant une bonne conductivité thermique comme le laiton, le cuivre, ou le bronze. Les manchons de géométrie cylindrique ont un diamètre supérieur à celui du tube final pour tenir compte du retrait thermique lors de la solidification. Le manchon est percé de trous qui permettent d'accéder aux dimensions désirées en plaquant la surface extérieure du tube contre le calibre, par application du vide : plus le niveau de vide est élevé, plus le diamètre final du tube sera grand.

I.2. Conséquences de la calibration

La calibration implique des phénomènes physiques importants : frottements, étirage et orientation macromoléculaire, contraintes résiduelles, refroidissement hétérogène.

I.2.1. Forces de frottement

Le principe même de la calibration génère des forces de frottement importantes entre la surface externe du tube et le conformateur, en dépit du film d'eau lubrifiant [MICH92].

Les forces de frottement ont deux conséquences principales :

- Premièrement, une adhésion temporaire du tube contre le calibre est envisageable localement, amenant à des points de collage à l'origine de défauts de surface [PHIL98], [FAN00]. Des rayures peuvent aussi être formées dans le cas où le calibre présente un état de surface rugueux. L'état de surface du tube final est donc largement affecté par les conditions de passage du tube dans le calibre.

- Deuxièmement, la force de tirage nécessaire à faire passer le matériau à travers le calibre dépend des forces de frottement. Si ces frottements sont trop importants, l'étirage imposé lors de la calibration devient inacceptable et affecte les propriétés d'usage, telles que l'allongement à la rupture. A ce titre, une étude concernant l'extrusion de profilés en PVC Conrad et Pittman [CONR02] présentent l'influence des conditions opératoires et plus précisément des forces de tirage sur les propriétés du produit final.

De nombreuses études portent sur le contact tube-calibre, et montrent l'importance de la lubrification au sein du calibre. Au niveau industriel, plusieurs dispositifs ou méthodes visant à réduire les forces de frottement et l'étirage lors de la calibration ont été brevetés. Dans la plupart des cas, un lubrifiant (huile ou tensioactif) est ajouté au débit de suintement [MITS73], [BAYE70], ce qui génère un état de surface plus lisse. Un autre moyen de réduire le coefficient de frottement est de modifier le design du calibre [DYNA75]. L'application d'une couche de PTFE a ainsi été proposée pour diminuer les frottements. D'autres essais ont été réalisés en maintenant une veine de gaz autour de l'objet extrudé [GAS99], ou en utilisant un calibre rotatif limitant le coefficient de frottement entre tube et calibre [GNEU82]. Enfin, il faut noter que les forces de frottement sont déjà prises en compte dans plusieurs modélisations de procédés faisant intervenir une calibration similaire à celle de notre étude. Des modèles viscoélastiques intégrant un terme de frottement au niveau du calibre ont ainsi été bâtis dans le cas de l'extrusion de tubes en PE [PARA02] et de profilés en PVC [CONR02], à la suite d'estimations expérimentales. Parant [PARA02] montre d'ailleurs une influence significative de la température de l'eau du bac de calibration et de la vitesse de ligne sur la valeur des forces de frottement.

Remarque II.1 :
Les forces de frottement ne concernent pas toute la longueur du calibre. En effet, sous les effets antagonistes de la dépression d'une part, et des forces de tirage et du retrait thermique d'autre part, le tube ne sera pas en contact avec le calibre (ou tout au moins avec le film d'eau lubrifiant) tout le long du manchon. Visuellement, lorsque l'on s'intéresse à la sortie de calibre, on voit très nettement que le tube n'est plus plaqué contre le manchon. Cette perte de contact avait déjà été notifiée dans une étude précédente [PARA02], et utilisée pour décrire la répartition des frottements dans le modèle thermomécanique.

I.2.2. Refroidissement hétérogène

Le système de calibration est à l'origine d'un refroidissement hétérogène. En cherchant à refroidir efficacement la surface externe du tube pour en figer les dimensions, on développe de forts gradients thermiques à travers l'épaisseur. Ainsi, la morphologie cristalline varie fortement entre la peau et le cœur du tube créés pendant la calibration. Le degré de cristallinité est donc différent à travers l'épaisseur, étant donné la différence des vitesses de refroidissement mises en jeu.

Le refroidissement hétérogène peut toutefois être nuancé par une optimisation du dispositif de calibrage. Les principales études disponibles à ce sujet portent sur la calibration de profilés. Dans le cas d'extrusion à grande vitesse, Endrass [ENDR93] montre que des modifications de la zone de refroidissement et de la géométrie du calibre permettent d'obtenir une structure plus homogène. Une autre solution, proposée par Nobrega et Carneiro [NOBR05], consiste à découper le bac de calibration en plusieurs bacs de refroidissement séparés par des zones de passage dans l'air où le profilé est flammé.

I.2.3. Orientation macromoléculaire

Une autre conséquence de la calibration pouvant être envisagée, est liée au chargement thermomécanique subi par le tube lors de son passage dans le calibre. En effet, si tout indique que, thermiquement, le polymère subit un refroidissement violent, l'aspect mécanique induit par la phase de calibrage n'est pas évident. Deux hypothèses peuvent être considérées. D'un côté, il apparaît possible de supposer que le tube se solidifie dès l'entrée dans le calibre et qu'il se comporte comme un corps solide se déplaçant à la vitesse de tirage. Le tube ne subirait alors aucun étirage pendant la calibration. Cette première hypothèse constituerait d'ailleurs une analogie avec le chargement mécanique subi par le film dans le procédé de cast-film. Cependant, d'un autre côté, il semblerait aussi envisageable qu'en augmentant la vitesse de ligne, l'étirage dans l'air puisse se poursuivre à l'intérieur du calibre, voire plus loin, le tube n'ayant pas le temps d'atteindre la vitesse de ligne. Le tube subirait alors simultanément un étirage et un refroidissement violent. Or, dans ce dernier cas, plusieurs travaux suggèrent qu'une éventuelle orientation macromoléculaire peut être générée. Maintes études montrent en effet que les effets combinés de la température et de l'étirage sont souvent à l'origine d'orientation. Par exemple, dans le cas de films de PA12 étirés de façon uni- et bi-directionnelle [$RHEE_I01$], la direction et le niveau d'orientation macromoléculaire sont dépendants de la température d'étirage et du

niveau d'allongement subi. Dans le cas de tubes, Parant [PARA02] montre une orientation macromoléculaire des tubes en surface.

A noter que la présence d'orientation moléculaire peut modifier de façon notable les propriétés mécaniques. Ainsi, un polymère semi-cristallin orienté de manière unidirectionnelle présente, dans la direction d'étirage, un module d'Young supérieur à celui d'un échantillon similaire non-orienté, mais un allongement à la rupture inférieur [WARD75]. Ainsi, l'allongement à la rupture de films de PA12 extrudés et étirés entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, est fortement corrélé à l'orientation moléculaire générée au sein du matériau [RHEE$_2$01]. Des corrélations similaires ont aussi été établies dans le cas de tubes en PA11 [LABA86] : l'allongement et la contrainte à la rupture, la résistance au choc à basse température diminuent considérablement lorsque le niveau d'orientation moléculaire augmente. De même, Michaeli et Hauck [MICH97] montrent une corrélation nette entre le niveau d'orientation mesuré en ligne et les propriétés en traction pour des films de PE et de PS.

I.2.4. Contraintes résiduelles

Les phénomènes liés à l'étape de calibration influencent fortement les mécanismes de formation des contraintes résiduelles au sein du tube. Selon Parant [PARA02], la dépression, les forces de frottement, les variations de volume spécifique et de rhéologie lors de la calibration sont les principaux paramètres qui affectent le profil de contraintes résiduelles au sein du tube. A ce titre, il montre que des contraintes de traction sont figées à la surface extérieure du tube lorsque ΔP est supérieure à 180 mbar, et que leur importance est proportionnelle aux forces de frottement. Ces contraintes de traction influent fortement sur la stabilité sous charge mécanique des tubes, le matériau pouvant être très sensible à un choc en surface par exemple. D'autre part, les contraintes résiduelles affectent notablement la stabilité dimensionnelle des tubes (respect des cotes et stabilité dimensionnelle sous chaleur).

I.2.5. Positionnement des études précédentes

Même si plusieurs études ont directement trait à la calibration et à ses conséquences, peu de publications expriment en détail l'influence des paramètres de calibration sur la structure et les propriétés du produit final. En effet, la plupart des études disponibles demeurent qualitatives, et ne mettent pas précisément en évidence l'influence des principaux paramètres de calibration (dépression ΔP, débit de suintement DSU, distance calibre-filière DCF) sur les forces de frottement, la lubrification au sein du calibre, ou encore l'orientation moléculaire dans le tube final. Il nous appartient donc de quantifier l'effet de chacun de ces paramètres sur les trois principaux aspects de la calibration (étirage, refroidissement, frottement) au moyen d'une caractérisation expérimentale fine du procédé.

II. Partie expérimentale

II.1. Extrusion et calibration

Les tubes extrudés ont un diamètre extérieur de 8 ou 10 mm et une épaisseur de 1 mm. Les essais d'extrusion ont été réalisés sur les lignes pilotes du CERDATO d'Arkema. Trois lignes ont été utilisées au cours de l'étude : une ligne monocouche comprenant une extrudeuse 60x24D de fabrication Maillefer (ligne n°1), une ligne utilisant une extrudeuse multicouche de type Mc Neil (ligne n°2), et une ligne monocouche (Samafor 45) de longueur plus réduite (10 m) présentant une vitre transparente sur le côté du bac de calibration (ligne n°3). Dans le plupart des cas, le polymère est extrudé à 227°C.

Sur la ligne Maillefer, trois bacs à eau sont utilisés : un premier bac d'une longueur de 3,50 m où est appliqué le vide (bac à vide) ; un second bac d'une longueur de 8,6 m (bac à eau n°1). Le tube passe ensuite dans l'air sur une distance de 1,34 m, avant d'être refroidi dans un 3ème bac à eau de 3,86 m de long (bac à eau n°2).

L'ensemble des essais d'extrusion a été réalisé avec un calibre de type Arkema (figure II.5). Il s'agit d'une calibration externe sous vide utilisant un manchon en laiton percé de trous, et situé dans un bac à eau sous vide.

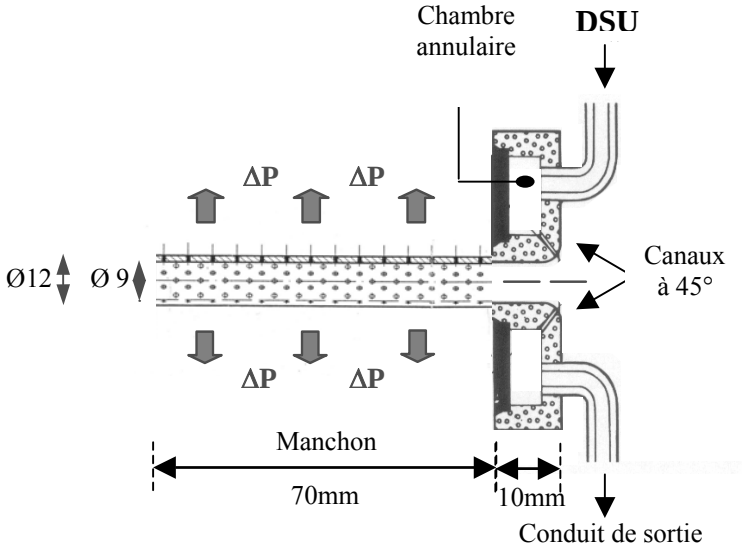


Figure II.5 : Calibre pour bac d'eau sous vide type Arkema, pour la production de tubes 6x8mm

Les trous le long du manchon ont un diamètre de 1 mm, et des axes distants de 2 mm. Le niveau de vide est ajustable à partir de la dépression ΔP appliquée à l'aide d'une pompe à vide. Il varie généralement entre 60 et 300mbar. Le calibre comprend une chambre annulaire dont la face d'entrée présente un arrondi percé de canaux, orientés à 45° par rapport à la direction d'extrusion. Ces canaux permettent de lubrifier l'entrée du calibre avec de l'eau. Un débit d'eau, dit débit de suintement (DSU), est ainsi appliqué et permet de créer un film d'eau lubrifiant entre le tube et le calibre. Dans les

conditions classiques, le DSU est compris entre 40 et 80 L/h. Le diamètre du calibre est 1,1 à 1,2 fois celui du tube.

Ce système de calibration permet donc de remplir deux fonctions essentielles : donner au tube les dimensions désirées, et refroidir efficacement le tube par renouvellement continu d'eau.

II.2. Instrumentation du procédé

Afin de juger de l'influence de certains paramètres et de caler les résultats du modèle thermique par rapport au procédé, l'évolution de la température et de la vitesse du tube, ainsi que les forces de frottement entre tube et calibre ont été mesurées.

II.2.1. Mesures de températures

II.2.1.1. Positions et méthodes de mesures

Les mesures [ANTH05] sont effectuées pour trois zones représentatives du procédé (ligne Maillefer), au niveau :

1. de la surface externe du tube entre la sortie de la filière et l'entrée dans le calibre,
2. du calibre : en façade (extérieur du bac de calibration), et à la surface du manchon (intérieur du bac),
3. de la surface externe du tube, dans les bacs de refroidissement, et lors du passage du tube dans l'air.

Aucune mesure n'a pu être réalisée sur la surface interne du tube, celle-ci n'étant pas accessible. Toutes les mesures ont été faites en régime de température établi (prise en compte de la montée en température du calibre lors de l'extrusion).

Les mesures n°1 sont faites au moyen d'un pyromètre infrarouge.

Les mesures n°2 sont réalisées en utilisant un thermocouple placé à la surface du calibre. Sur le manchon, la position de mesure est à 20 mm après la chambre annulaire.

Les mesures n°3 sont effectuées en plaçant un caisson étanche dans chacun des bacs à eau de refroidissement : ce caisson est vidé au moment de la mesure, et la température peut alors être mesurée au moyen d'un pyromètre infrarouge, le caisson étant rempli d'air. Ce type de mesure est répété à plusieurs endroits de la ligne, dans les bacs à eau n°1 et 2 uniquement, le bac à vide étant inaccessible car soumis au vide. Les positions de mesures, données à la figure II.6, sont les suivantes, l'origine étant prise à l'entrée du calibre : 4, 7, 11,5, 15,6, et 17,7 m. Plusieurs mesures sont aussi effectuées par pyromètre lors du passage du tube dans l'air (abscisses 12,2, 12,5, 12,8, 13,1 m), avant et après l'anneau de flammage situé entre les abscisses 12,6 et 12,7 m.

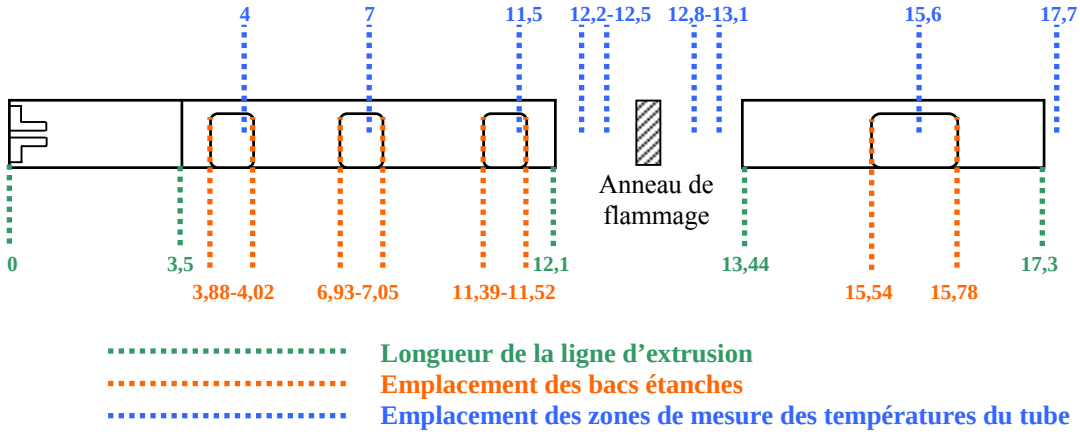


Figure II.6 : Position en mètres des mesures de température sur la ligne

D'autre part, les températures suivantes ont aussi été mesurées au cours des essais : la température des différents bacs de refroidissement, et la température des débits entrant (DSU) et sortant (DS) du calibre (cf. §II.2.3.1).

II.2.1.2. Conditions de refroidissement

Une campagne d'extrusion spécifique a été faite dans le but d'effectuer des mesures de températures. Les conditions de refroidissement ont été modifiées en jouant sur les paramètres de calibration, ainsi que sur quatre autres variables : la vitesse de ligne (w_L), la température du DSU (T_{DSU}), la température de l'eau de tous les bacs de refroidissement (T_{BAC}), et le flammage. Les conditions réalisées sont regroupées dans le tableau II.1. Pour chaque condition, le paramètre variant par rapport à la référence A est écrit en gras.

D'après la nature et l'amplitude de variation des cinq paramètres, l'influence des paramètres de calibration sera du second ordre sur les conditions de refroidissement dans les expériences considérées.

Condition	**ΔP** *mbar*	**DSU** *L/h*	**DCF** *mm*	**w_L** *m/min*	**T_{DSU}** *°C*	**T_{BAC}** *°C*	**Flammage**
A	130	30	65	19,8	20,0	19,0	Non
B	110	31	55	**30,2**	19,8	22,0	Non
C	110	46	65	**40,2**	20,6	22,0	Non
D	120	30	63	20,0	**30,5**	21,0	Non
E	120	30	45	20,0	**10,1**	22,0	Non
F	120	29	55	20,0	19,7	**25,0**	Non
G	135	28	60	19,9	20,3	**11,0**	Non
H	133	36	62	19,8	20,0	23,0	**Oui**
I	135	51	77	**39,9**	21,7	22,0	**Oui**

Tableau II.1 : Modification des conditions de refroidissement

II.2.2. Mesures de vitesses

Les mesures de vitesses vont nous permettre de déterminer le chemin de déformation subi par le tube au cours de sa mise en forme, et d'évaluer l'influence des conditions de calibration sur la cinématique de l'étirage du matériau.

Le suivi de traceurs à l'aide d'une caméra standard (25 images/s) permet, par décomposition d'images, de mesurer la vitesse de déplacement du polymère lors de sa mise en forme. Le profil de vitesse entre la sortie de la filière et l'entrée dans le calibre peut ainsi être déterminé, ainsi que des valeurs de la vitesse du tube en sortie de calibre.

Les essais d'extrusion réalisés pour effectuer ces mesures de vitesses sont présentés au paragraphe III, « Résultats obtenus ». En effet, comme nous le verrons, ces essais sont ciblés à partir de résultats préliminaires, et, à nos yeux, la construction des campagnes d'extrusion fait partie intégrante de résultats ayant trait à notre connaissance du procédé.

II.2.2.1. Profils de vitesse entre filière et calibre

Trois techniques de mesure ont été envisagées pour accéder au profil de vitesse entre filière et calibre :

1. un marquage au feutre de la surface extérieure du polymère (§II.2.2.1.1),
2. un marquage de la surface interne du tube par jet d'encre (§II.2.2.1.2),
3. l'introduction de particules d'aluminium dans l'épaisseur du tube (§II.2.2.1.3).

II.2.2.1.1. Marquage de la surface extérieure

Ce marquage (Figure II.7) a été réalisé sur la ligne d'extrusion monocouche n°1, pour chacune des conditions réalisées.

Figure II.7 : Mesure de vitesses sur la surface extérieure du tube pendant l'étirage dans l'air

II.2.2.1.2. Marquage de la surface intérieure

Ce marquage (Figure II.8) utilise un capillaire passant à travers le poinçon et les ailettes de la torpille, et relié à une seringue remplie d'encre. Cette méthode a été effectuée sur la ligne monocouche n°1, pour trois conditions différentes.

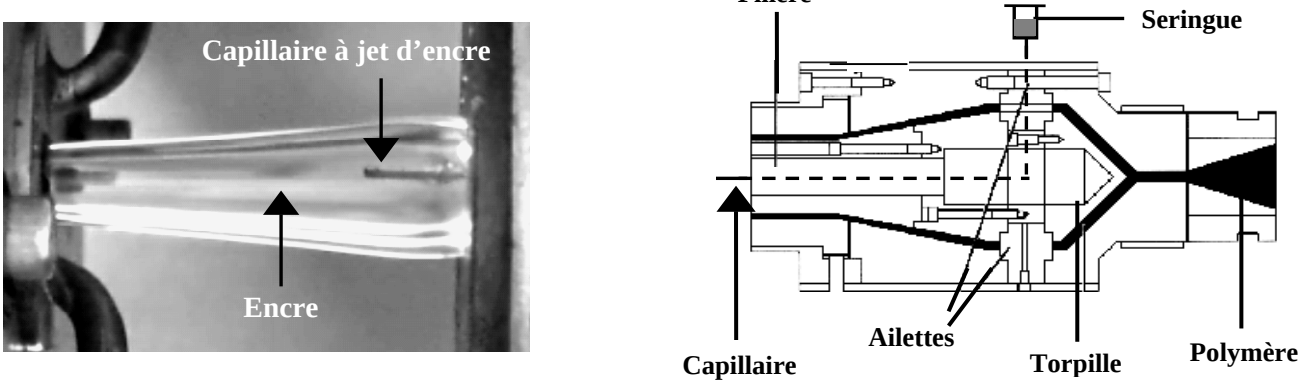


Figure II.8 :
(a) Marquage de la surface interne du tube par jet d'encre
(b) Dispositif de marquage par seringue et jet d'encre

II.2.2.1.3. Mesures de vitesses dans l'épaisseur

Ce marquage utilise la ligne multicouche (ligne n°2). Cette ligne dispose de cinq extrudeuses en parallèle qui permettent d'extruder un tube présentant cinq couches différentes (Figure II.9). Ces extrudeuses sont alimentées par des trémies distinctes. La position de chacune des couches du tube dans l'épaisseur est connue. L'épaisseur de chaque couche est variable et est ajustée en jouant sur les débits de matière des extrudeuses.

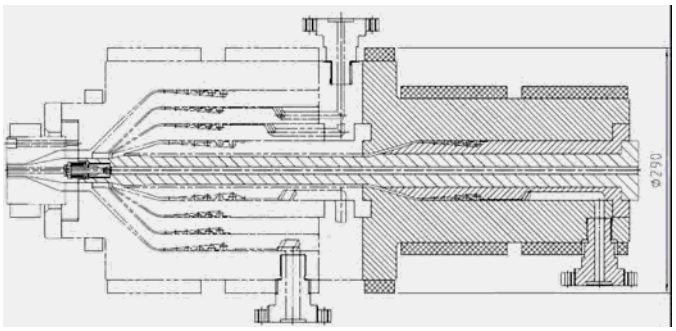


Figure II.9 : Ligne multicouche

Dans notre cas, nous avons extrudé un tube de cinq couches d'AESNO TL pour une épaisseur totale voisine de 1 mm, de façon à représenter au mieux la configuration monocouche. Les paillettes d'aluminium ont été successivement introduites dans chacune des trémies. La position de chaque

couche étant connue d'après l'emplacement des paillettes dans le tube final, les profils de vitesse du polymère ont pu être mesurés à travers l'épaisseur du tube (figure II.10).

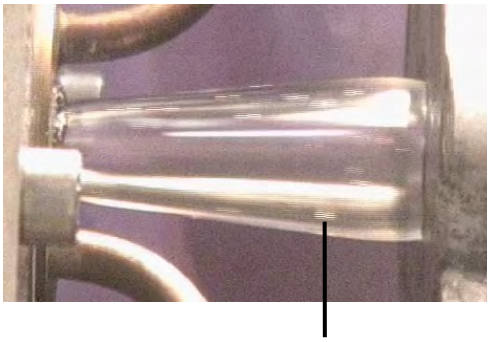


Figure II.10 : Suivi de particules d'aluminium au cours de l'étirage dans l'air

II.2.2.2. Vitesse à la sortie du calibre

La vitesse du polymère à la sortie du calibre est mesurée sur la ligne monocouche n°3. Celle-ci présente en effet une paroi vitrée sur le côté du bac de calibration. Il est donc possible de suivre le déplacement de paillettes d'aluminium à la sortie du calibre et de mesurer la vitesse du tube. De plus, dans le but d'augmenter le domaine d'étude, un calibre présentant une longueur de manchon réduite (30 mm au lieu de 70 mm) a été utilisé. Nous faisons donc l'hypothèse, en première approximation, que les conclusions établies à partir d'un manchon de longueur réduite sont valables dans le cas d'un manchon de longueur habituelle.

II.2.3. Evaluation du contact tube - calibre

II.2.3.1. Mesure de l'épaisseur du film d'eau lubrifiant

La mesure de l'épaisseur du film d'eau (e_{FILM}) lubrifiant entre le tube et le calibre va permettre de quantifier le niveau de lubrification lors de la calibration. Le film d'eau est créé à l'entrée du calibre. Nous faisons l'hypothèse que ce film forme une couronne uniforme autour du tube, qui est au moins présente sur les dix premiers millimètres du calibre (longueur de la chambre annulaire), avant qu'elle ne soit dissipée à travers les trous du manchon sous l'action du vide. L'ensemble des valeurs de e_{FILM} décrites dans notre étude fera donc uniquement référence aux dix premiers millimètres du calibre, zone où l'hypothèse d'un film uniforme autour du tube est valide.

Pour évaluer e_{FILM}, il est nécessaire de faire le bilan des débits entrant dans la chambre annulaire du calibre et en sortant (Figure II.11). DSU est le débit entrant. La plus grande partie de cette eau (DS) est rejetée par le conduit symétrique du conduit d'entrée, en aval de la chambre annulaire. L'eau restante passe à travers les canaux à 45° (cf. Figure II.5). Une partie de cette eau alimente le film d'eau lubrifiant (DF), une autre s'écoule le long du bac de calibration (DS'). Le DSU est connu, DS et DS' sont mesurés par pesée. Par différence, et en négligeant le phénomène d'évaporation, il est possible de calculer DF. L'épaisseur du film d'eau se déduit alors des expressions suivantes :

$$DF = S * Ve \quad (II.1)$$

$$S = \pi * [R^2_{CALIBRE} - (R_{CALIBRE} - e_{EAU})^2] \quad (II.2)$$

avec Ve , la vitesse à l'entrée du calibre ; S, la surface du film d'eau ; et $R_{CALIBRE}$, le rayon interne du manchon de calibration.

La vitesse d'entrée dans le calibre (Ve) est déduite des mesures de vitesses décrites précédemment (§II.2.2) avec une précision de ± 0,1 m/min (écart-type sur cinq mesures). Pour chaque condition étudiée, la mesure de DS et DS' est faite trois fois sur des périodes de cinq minutes. Le débit de fuite est déterminé avec une incertitude de 10%, et l'épaisseur du film d'eau est évaluée à ± 5 µm.

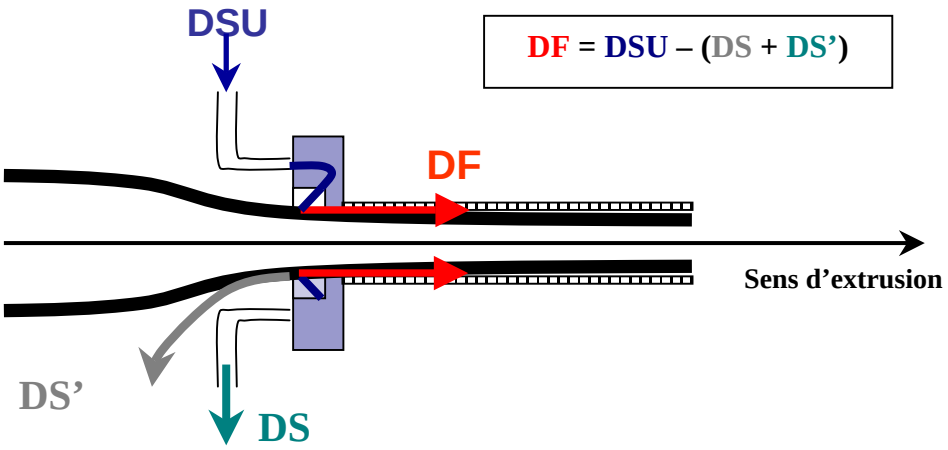


Figure II.11 : Principe de mesure du débit de fuite DF

Remarque II.2 :
Dans l'équation II.2 , nous supposons implicitement que la vitesse du film d'eau est homogène dans son épaisseur, et que l'eau subit un écoulement bouchon (Figure II.12). Un écoulement de type cisaillement simple est aussi envisageable, la vitesse moyenne intervenant dans le calcul du débit de fuite étant alors divisée par deux. Une combinaison des deux écoulements ou un écoulement plus complexe sont aussi possibles d'après le confinement et les contraintes géométriques appliqués au film d'eau à l'entrée du calibre. A noter que le choix de telle ou telle hypothèse d'écoulement change la valeur du film d'eau, mais ne modifie pas le « classement » comparatif des valeurs de film d'eau.

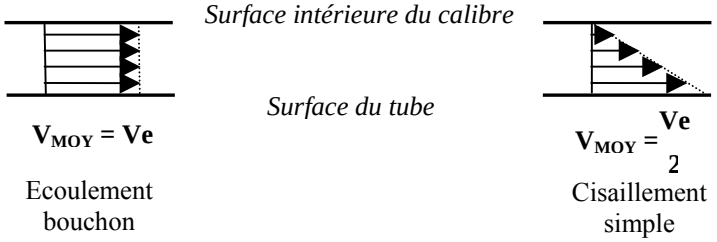


Figure II.12 : Ecoulements élémentaires envisagés pour le film d'eau lubrifiant

II.2.3.2. Mesure des forces de frottement entre le tube et le calibre

Le dispositif de mesure est présenté à la figure II.13. Les flasques métalliques situés à l'entrée et à la sortie du bac à vide sont remplacés par des flasques flexibles. Ces flasques sont maintenus entre eux par des tiges métalliques, et sont rattachés au calibre. Ce dispositif va donc suivre le déplacement du calibre lorsque le tube va venir appuyer à l'entrée du manchon. Une jauge d'effort (élément fixe du montage rattaché au bac de calibration), constituée d'une plaque isoflexion équipée d'une jauge de déformation, permet de mesurer les forces de frottement entre tube et calibre. La jauge d'effort, fabriquée spécialement pour cette mesure, a été étalonnée en suspendant des masses à son extrémité.

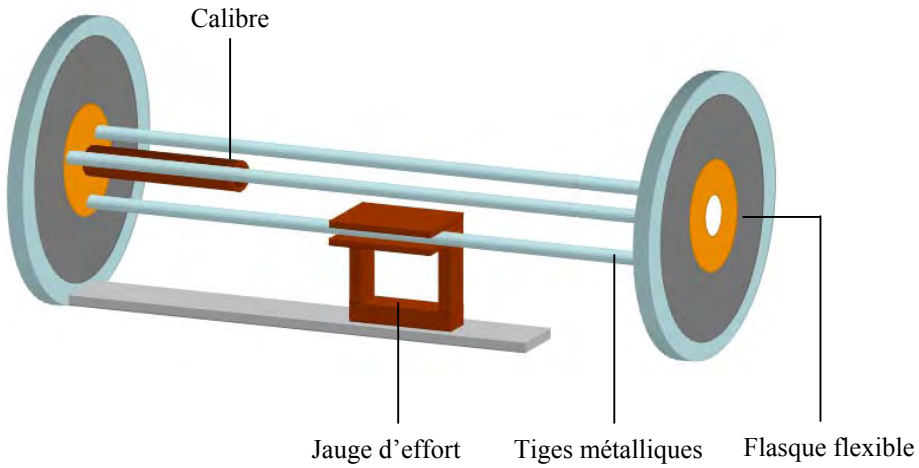


Figure II.13 : Dispositif de mesure des forces de frottement entre tube et calibre, dans le bac à vide

D'autre part, il est nécessaire de prendre en compte l'effet de la dépression lors de la mesure. En effet, sous l'action du vide, les flasques flexibles sont 'aspirés' vers l'intérieur, ce qui génère un effort que le capteur prend en compte. Pour découpler les contributions de la dépression et des forces de frottement, nous avons établi une courbe d'étalonnage à vide. Des bouchons ont été placés à chaque extrémité du bac de calibration, la dépression a été augmentée progressivement, et l'effort produit sur les flasques a été mesuré. La courbe $F = f(\Delta P)$ ainsi obtenue a ensuite été déduite de la mesure globale lors des essais d'extrusion, pour en déduire la contribution spécifique des forces de frottement.

Les mesures de forces de frottement ont été réalisées pour des DSU compris entre 44 et 70 L/h et pour les conditions de dépression suivantes : 0, 100, 150, 200, et 250 mbar. Deux conditions correspondant au bourrage du calibre (= lubrification nulle, forte compression du matériau à l'entrée du calibre) ont aussi été effectuées à 200 et 250 mbar. Dans chaque cas, la force de frottement est déterminée à ±1,25N.

II.2.3.3. Localisation du contact tube – calibre et du film d'eau lubrifiant : influence de la dépression

En complément des travaux précédents, nous avons cherché à comprendre l'influence de la dépression sur le contact tube-calibre, en montrant sur quelle longueur le tube est en contact avec le calibre, et

comment le film d'eau lubrifiant évolue une fois entré dans le bac de calibration. Deux conditions de dépression ont été envisagées : 100 et 200 mbar.

II.2.3.3.1. Longueur du contact : calibre transparent

Pour évaluer la longueur du contact tube-calibre nous avons réalisé des essais avec un calibre transparent. Le premier calibre utilisé (Figure II.14), entièrement en PMMA, n'a pas permis de calibration, le polymère fondu restant collé dès l'entrée dans le calibre. C'est pourquoi un calibre avec une façade en laiton et un manchon en PMMA a été réalisé. Même si la mise en forme reste délicate avec ce type de calibre, cette difficulté sera mise à profit, comme nous le verrons par la suite : les points de collage du tube sur le manchon PMMA permettront de mettre en évidence et de localiser le contact entre le tube et le calibre.

Bien évidemment, les conclusions dressées à partir de ces mesures ne pourront pas être strictement appliquées au cas général d'un calibre en laiton, étant donné la différence de transfert thermique lors du passage dans le calibre.

Figure II.14 : Calibre transparent en PMMA

II.2.3.3.2. Localisation du film d'eau

Pour localiser le film d'eau, nous avons coloré le DSU en ajoutant de l'encre, et avons suivi le passage de cette eau dans le bac de calibration, en filmant le manchon. Au départ, le calibre transparent devait être utilisé, mais celui-ci ne permettant pas la calibration à des dépressions supérieures à 100 mbar, nous avons travaillé avec un calibre habituel en laiton.

III. Résultats obtenus

Dans ce paragraphe, nous donnons successivement les résultats relatifs aux mesures de températures, à la cinématique de l'étirage, et à l'évaluation du contact tube-calibre.

III.1. Températures

Ces résultats s'appuient sur les essais décrits au tableau II.1, relatifs à une campagne d'extrusion dédiée spécifiquement aux mesures de températures, et réalisée au Cerdato par Anthiérens [ANTH05].

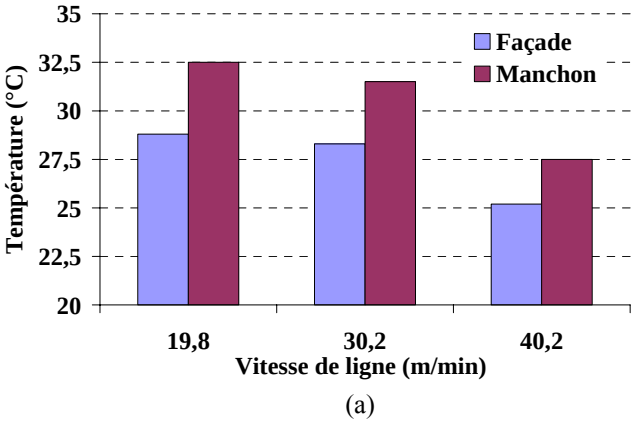
III.1.1. Etirage dans l'air

Les mesures par pyrométrie montre une légère diminution de la température (3 à 4°C) entre la sortie de la filière et l'entrée dans le calibre. Cette étape correspond donc à un étirage quasi-isotherme du polymère fondu.

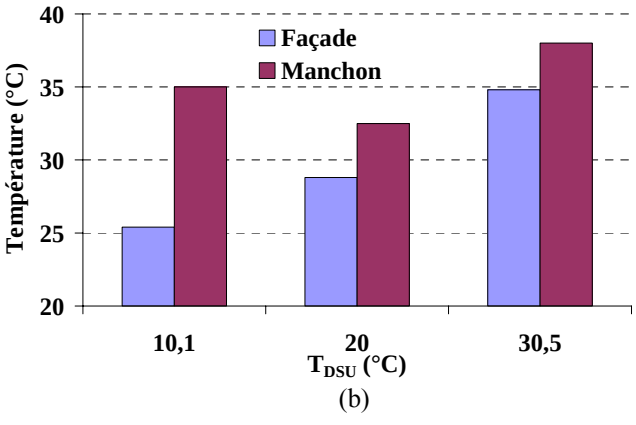
III.1.2. Passage dans le calibre

Les températures du calibre mesurées en façade (T_{FACADE}) et le long du manchon ($T_{MANCHON}$) sont présentées figure II.15, en fonction des paramètres d'essais. T_{FACADE} varie entre 25,2 et 34,8°C sur la gamme de T_{DSU} utilisée, T_{DSU} apparaissant comme le paramètre le plus influent sur T_{FACADE}. Une augmentation de w_L ou une diminution de T_{BAC} amène à une baisse de T_{FACADE} inférieure à 3°C. $T_{MANCHON}$ varie entre 26 et 42°C, principalement sous l'effet de la température de l'eau du bac. La vitesse de ligne joue aussi un rôle, puisque lorsque l'on passe de 19,8 à 40,2 m/min, la température du manchon diminue de 5°C.

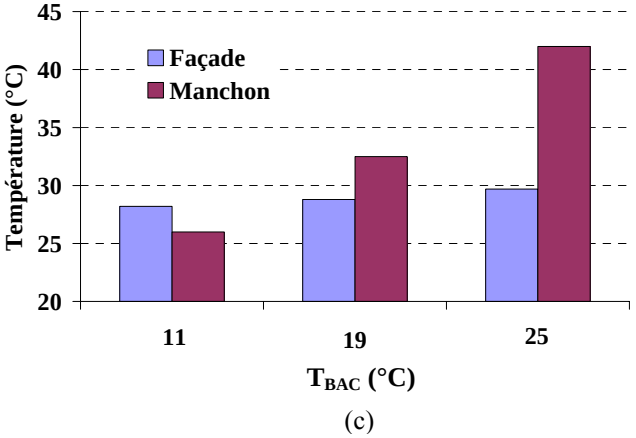
Ces résultats montrent que le calibre se réchauffe avec le passage du tube. Ceci indique que l'eau autour du bac à vide n'impose pas sa température au calibre. Ce résultat sera particulièrement intéressant lors de la discussion des conditions aux limites thermiques dans la modélisation.



(a)



(b)



(c)

Figure II.15 : Températures de la façade du calibre et du manchon en fonction de :
(a) la vitesse de ligne
(b) la température du DSU
(c) la température des bacs de refroidissement

III.1.3. En aval du calibre

La température de la surface externe du tube en aval du calibre est présentée figure II.16 en fonction de la vitesse de ligne et de la température de l'eau des bacs de refroidissement. Un léger réchauffement du tube se produit lors du passage dans l'air.

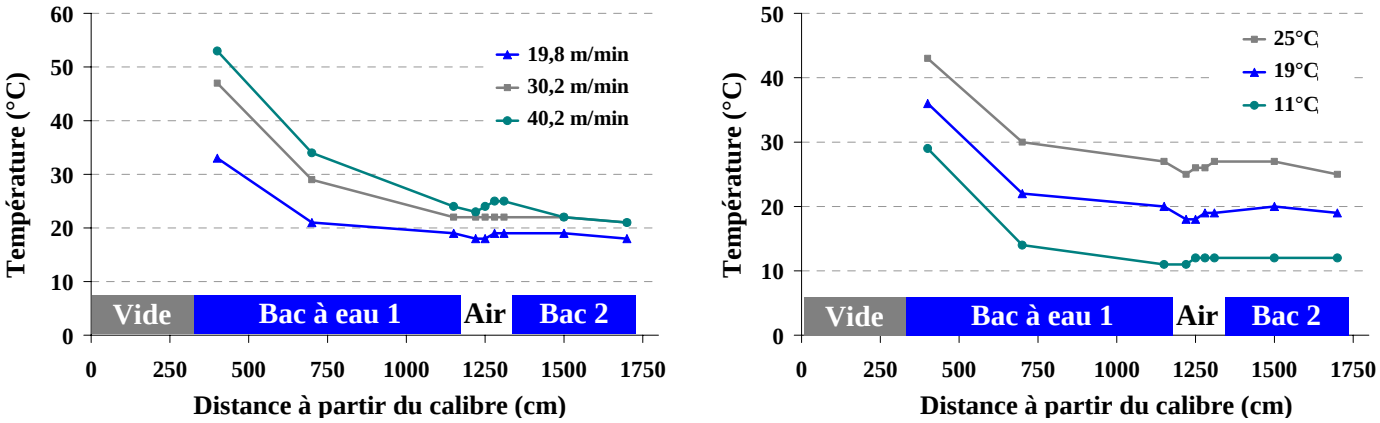


Figure II.16 : Température de la surface externe du tube en aval du calibre, en fonction de :
(a) la vitesse de ligne (T_{BAC} = 19°C)
(b) la température de l'eau des bacs de refroidissement (w_L = 19,8 m/min)

III.1.4. Flammage

La figure II.17 montre les profils de température obtenus pour des tubes flammés, à deux vitesses de ligne : 19,8 et 39,9 m/min. L'anneau de flammage est situé entre les abscisses 1260 et 1270 cm. Le maximum de température des profils présentés a été mesuré 10 cm après cet anneau, et varie entre 82 et 90°C. Ce maximum est donc inférieur à la température du tube dans l'anneau de flammage, puisque le tube s'est déjà refroidi sur 10 cm.

Deux observations peuvent être faites. Premièrement, il apparaît que la température du tube est plus élevée après le flammage lorsque la vitesse de ligne augmente. Deuxièmement, d'après la valeur températures mesurées, il semble que l'anneau de flammage ne conduise pas à une fusion en tant que telle de la surface extérieure. En effet, sur une distance de 10 cm dans l'air, il est peu probable que la température de la surface du tube passe de 178 (température de fusion) à 90°C.

Toutefois, les mesures de températures présentées ici ont été faites uniquement sur la ligne Maillefer. Or, comme nous l'avons dit précédemment (§I.1.1), le flammage reste encore aujourd'hui une technique mal maîtrisée et qui n'est pas appliquée de la même manière sur chaque ligne d'extrusion (température, mélange gazeux, position de l'anneau de flammage). Le fait qu'il n'y ait pas fusion ici ne garantit en rien un résultat identique sur d'autres lignes : les conséquences du flammage ne peuvent être transposées, à l'heure actuelle, d'une ligne à l'autre.

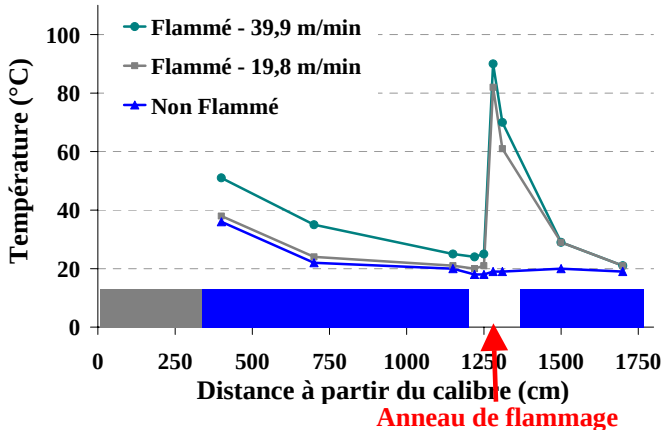


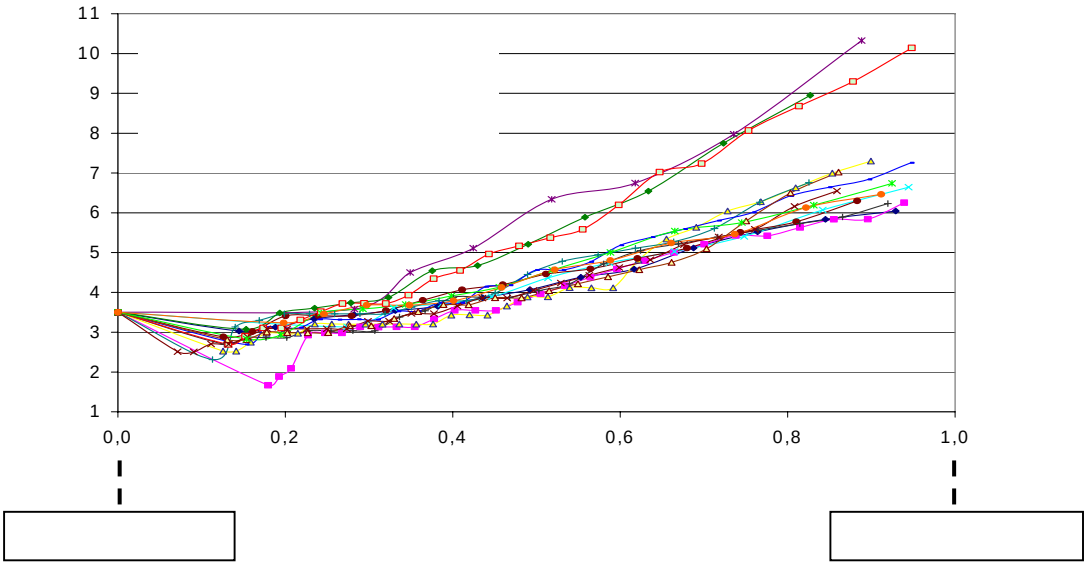
Figure II.17 : Température de la surface externe du tube avant et après l'anneau de flammage, en fonction de la vitesse de ligne

III.2. Cinématique de l'étirage

Dans ce paragraphe, nous présentons tout d'abord la manière dont les campagnes d'extrusion ont été construites autour de l'étude. Après un retour sur des travaux antérieurs (§III.2.1), nous présentons les essais préliminaires que nous avons réalisé (§III.2.2), et qui servent de base aux essais suivants (§III.2.3). Ces derniers constituent ce que nous appellerons les campagnes d'extrusion principales, et dont les conditions et les résultats sont figurés en annexe 1, par les tableaux 1 et 2. Toutefois, nous nous appuierons uniquement, dans la suite de ce paragraphe, sur deux conditions de calibration, représentatives de deux situations opposées, de façon à dégager des grandes tendances liées à la cinématique de l'étirage. En effet, les multiples conditions introduites en annexe nous servirons principalement lors de l'évaluation du contact tube-calibre (§III.3), et lors de la discussion de l'origine des propriétés au chapitre 4.

III.2.1. Résultats antérieurs : Taux d'étirage dans le calibre

Des mesures de vitesses (ligne Maillefer) avaient déjà faites en 2002 [BRIO02] sur la surface extérieure du tube (feutre), dans les conditions suivantes : une vitesse de ligne (w_L) égale à 19,6m/min, un diamètre de filière ($ø_{FILIERE}$) égal à 18 mm, un diamètre de poinçon ($ø_{POINCON}$) égal à 12 mm, et un calibre de diamètre interne ($ø_{CALIBRE}$) égal à 9 mm. Lors des mesures, seuls les trois paramètres de calibration (ΔP, DSU, DCF) sont variables. Les profils de vitesses obtenus sont présentés figure II.18, en fonction de la distance calibre-filière normalisée (rapport z/DCF).



Ces profils renseignent sur le chemin de déformation subi par le tube lors de sa mise en forme. Nous remarquons que la vitesse en entrée de calibre est comprise entre 6 et 11 m/min. Comme w_L est égale à 19,6 m/min, cela montre qu'il y a étirage après l'entrée dans le calibre. La déformation du tube se décompose en deux étirages successifs : un étirage dans l'air, et un étirage dans le bac de calibration.

D'autre part, deux populations de profils apparaissent selon les conditions de calibration : certains tubes pénètrent dans le calibre à une vitesse de 6-7 m/min, d'autres à 10-11 m/min. Toutefois, il apparaît très difficile de faire un lien direct entre la variation d'un paramètre de calibration et le profil obtenu.

Ces résultats nous ont amenés à définir un paramètre cinématique global décrivant le chemin de déformation subi par le matériau : le taux d'étirage (ou Draw Ratio) dans le bac de calibration Dr_{CAL}, rapport entre la vitesse de ligne (w_L) et la vitesse en entrée de calibre (Ve) :

$$Dr_{CAL} = \frac{w_L}{Ve} \qquad \text{(II.3)}$$

La vitesse Ve est calculée en extrapolant les derniers points expérimentaux des profils de vitesse dans l'air.

Dans le cas précédent, l'ordre de grandeur des niveaux d'étirages subis est le suivant :

- le taux d'étirage total, $Dr_{TOTAL} = \frac{w_L}{V_0}$, avec V_0 vitesse du polymère à la sortie de la filière (calculée par conservation du débit en sortie de filière) vaut 5,6 ;

- le taux d'étirage dans l'air, $Dr_{AIR} = \frac{Ve}{V_0}$, est compris entre 1,71 et 3,14 ;

- le taux d'étirage dans le calibre, $Dr_{CAL} = \frac{w_L}{Ve}$, est compris entre 3,27 et 1,78.

On notera aussi que : $Dr_{TOTAL} = Dr_{AIR} \cdot Dr_{CAL}$

A noter que les valeurs données se réfèrent à l'extérieur du tube (mesures au feutre).

Remarque II.3 :
Le taux d'étirage total est aussi appelé Draw Down Ratio (DDR), paramètre principalement employé lorsqu'on cherche à fabriquer des tubes de même diamètre avec des outillages différents. Le DDR s'exprime alors par :

$$DDR = \frac{w_L}{V_0} = \frac{ø^2_{FILIERE} - ø^2_{POINCON}}{ø^2_{EXTERNE\ TUBE} - ø^2_{INTERNE\ TUBE}} \times \frac{\rho_F}{\rho_S} = Dr_{TOTAL} \quad (II.4)$$

avec : ρ_F la masse volumique du polymère à l'état fondu et ρ_S la masse volumique du polymère à l'état solide.

III.2.2. Essais d'extrusion réalisés

III.2.2.1. Essais préliminaires

Dans un premier temps, nous avons voulu confirmer les profils de vitesses établis par Briot [BRIO02], en élargissant la fenêtre expérimentale par multiplication des chemins de déformation. Pour cela, nous avons fait varier d'autres paramètres, en plus des paramètres de calibration : les dimensions de l'outillage ($ø_{FILIERE}$, $ø_{POINCON}$, $ø_{CALIBRE}$), le débit de matière, et la vitesse de ligne. Les valeurs de vitesses initiale et finale ont ainsi pu être modifiées. Bien évidemment, les caractéristiques 6*8 mm des tubes n'ont pas pu être conservées pour l'ensemble de la campagne d'essai. Nous avons donc travaillé à épaisseur constante (1 mm) et à diamètre variable (entre 7,5 et 10,5 mm), en faisant l'hypothèse que l'épaisseur était la seule caractéristique géométrique influençant les propriétés mécaniques d'usage les plus courantes (traction et éclatement). De plus, concernant le choix des essais, il faut savoir que la nécessité d'obtenir un tube d'une épaisseur finale de 1 mm n'a pas permis de construire un plan d'expérience classique à partir des trois variables de calibration. En effet, dès lors qu'un (voire deux) paramètre est fixé, il est obligatoire d'ajuster les deux autres paramètres pour respecter la cote (e = 1 mm).

Compte tenu des ces considérations, et dans le but de cibler au mieux les essais d'extrusion, nous avons donc :

1. reproduit deux conditions de Briot [BRIO02], conditions qui nous serviront de référence et de comparatif entre les deux études,
2. fait varier la dimension de l'outillage : extrusion avec des dimensions d'outillage ($ø_{FILIERE}$; $ø_{POINCON}$) égales à (14,2;8,4), (18;12), (18;10,2), (22;14) en mm,
3. fait varier le débit de matière à vitesse de ligne constante : 26,9 et 34,6 kg/h à 19,6 m/min,
4. fait varier la vitesse de ligne à débit de matière constant : 15,6 et 25,7 m/min à 26,9 kg/h,
5. fait varier simultanément le débit de matière et la vitesse de ligne : 25,7 m/min à 34,6 kg/h, et 15,6 m/min à 21,0 kg/h.

Dans chaque cas, trois conditions de calibration particulières ont été choisies:

- une condition utilisant une ΔP élevée (250 mbar), un DSU fort (60 L/h), et une DCF ajustée
- une condition utilisant une ΔP faible (100 mbar), un DSU faible (45 L/h), et une DCF ajustée
- une condition utilisant une ΔP intermédiaire (175 mbar), un DSU ajusté, et une DCF ajustée

III.2.2.2. Construction des campagnes d'essais principales

L'objectif des campagnes d'essais principales est d'élargir la fenêtre expérimentale délimitée par les essais préliminaires, en paramétrant les chemins de déformation subi par le tube dans chaque condition. L'ensemble des essais préliminaires (§III.2.2.1) sont regroupés sur la figure II.19, en terme de chemin de déformation. Le graphique donne le taux d'étirage dans l'air en fonction du taux d'étirage dans le bac de calibration pour chaque condition. Les points expérimentaux sont rassemblés en cinq catégories correspondant à cinq valeurs de Dr_{TOTAL}, valeurs calculées à partir de la formule (II.4), connaissant les couples poinçon/filière-dimensions des tubes [($ø_{FILIERE}$; $ø_{POINCON}$), ($ø_{INTERNE\ TUBE}$; $ø_{EXTERNE\ TUBE}$)]. La taille des points expérimentaux correspond à la valeur de la dépression utilisée : trois tailles croissantes pour 100, 175, et 250 mbar, respectivement.

Dans le but de comprendre l'influence des paramètres sur la répartition de l'étirage entre l'air et le bac de calibration, nous avons tracé des courbes théoriques qui relient, à Dr_{TOTAL} donné, la relation entre le taux d'étirage dans l'air au taux d'étirage dans le calibre :

$$Dr_{AIR} = \frac{Dr_{TOTAL}}{Dr_{CAL}} \qquad (II.5)$$

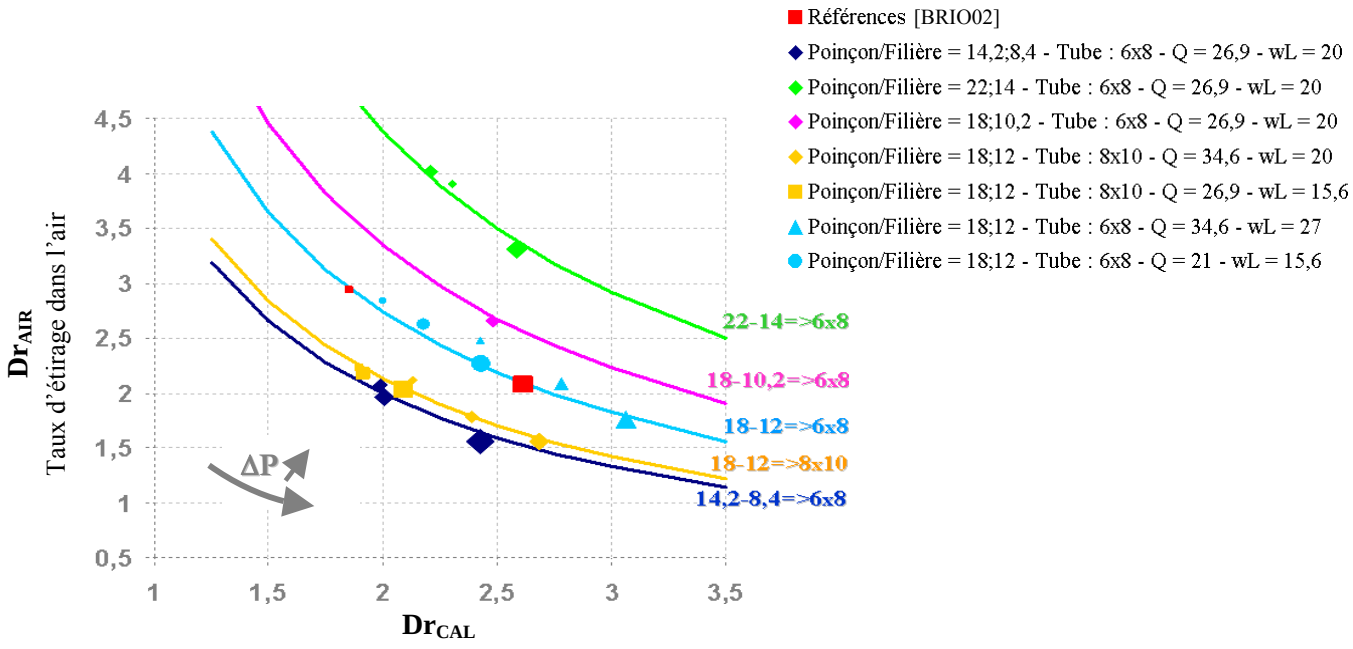


Figure II.19 : Répartition de l'étirage selon l'outillage, le diamètre du tube, et les conditions de calibration

- Les points sont issus des mesures de vitesses faites lors des essais préliminaires
- Les traits pleins correspondent à la relation théorique (II.5) qui lie, à dimensions d'outillage et de tube fixées, le taux d'étirage dans l'air au taux d'étirage dans le calibre

Les points expérimentaux et les courbes théoriques se superposent bien. De plus, pour chaque outillage, l'effet de la dépression apparaît nettement : en augmentant la dépression, on augmente la part d'étirage dans le calibre (déplacement sur les courbes de gauche à droite).

Ces résultats montrent de quelle manière il est possible d'ajuster le chemin de déformation en modifiant les paramètres d'extrusion et d'élargir la fenêtre expérimentale relative aux essais préliminaires. Par exemple, pour accéder à un domaine de faible Dr_{CAL} et de Dr_{AIR} élevé avec un couple ($ø_{FILIERE}$; $ø_{POINCON}$) égal à (18;12), il faudra chercher à diminuer la dépression, par rapport à un essai préliminaire connu (point de référence de [BRIO02] à ΔP = 100 mbar, par exemple).

Le même type de graphique peut être utilisé pour mettre en évidence l'influence de la vitesse de ligne sur le taux d'étirage dans le calibre (Figure II.20). Dr_{CAL} est exprimé en fonction d'un temps de séjour théorique du tube dans le calibre, $t_S = L_{CAL}/V_{MOYENNE}$ avec L_{CAL} = 8 cm (= $L_{CHAMBRE\ ANNULAIRE}$ + $L_{MANCHON}$), et $V_{MOYENNE} = (Ve+w_L)/2$. Les points expérimentaux sont rassemblés en trois catégories correspondant à trois vitesses de ligne. La taille des points fait référence à la valeur de la dépression.

De façon similaire à la figure II.19, il est donc également possible d'ajuster le taux d'étirage dans le calibre, en jouant sur la vitesse de ligne ainsi que sur la dépression.

Ces deux graphiques permettent de dégager quelques grandes tendances sur la répartition de l'étirage du matériau au cours de sa mise en forme (influence de ΔP, de l'outillage, de w_L,…), et de définir de nouveaux essais d'extrusion permettant une validation de l'étude sur un domaine expérimental plus vaste.

Au final, notre étude aura couvert soixante conditions d'extrusion distinctes. L'ensemble des conditions est regroupé en annexe 1, tableau 1 et 2.

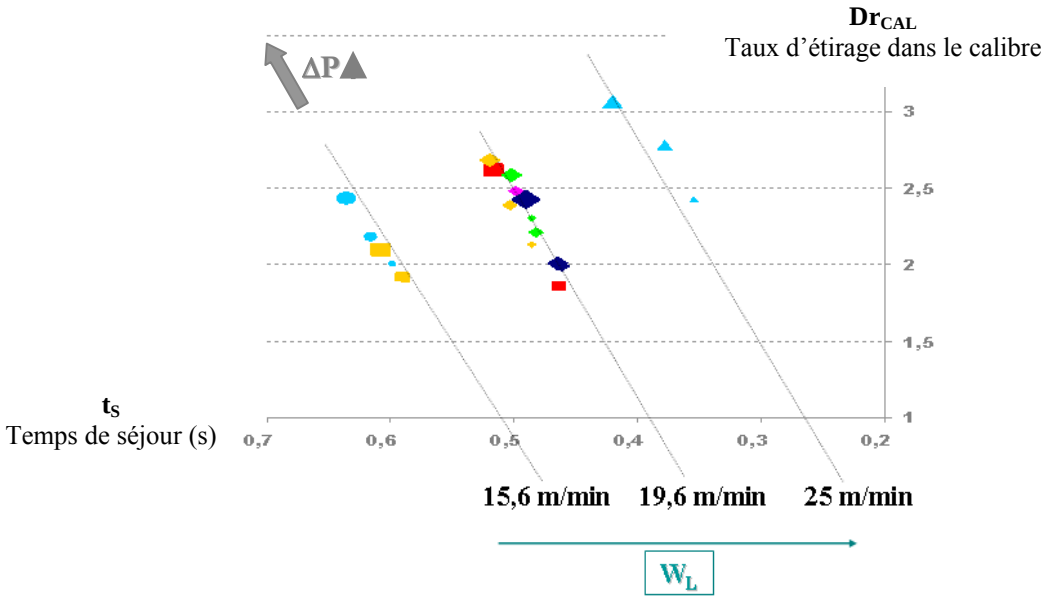


Figure II.20 : Influence de la vitesse de ligne et de la dépression sur le taux d'étirage dans le calibre

III.2.3. Résultats détaillés sur deux conditions

Les deux conditions choisies sont présentées au tableau II.2. Ces conditions sont prises comme références pour une première mise en évidence de l'influence des conditions de calibration.

Condition	*ΔP (mbar)*	*DSU (L/h)*	*DCF (mm)*	*w_L (m/min)*
1	100	73	60	19,6
2	225	48	50	19,6

Tableau II.2. : Conditions de référence 1 et 2

III.2.3.1. Mesures de vitesses à la surface externe du tube

Les profils obtenus confirment l'effet de la dépression, entrevu lors du choix des essais (figure II.19 et II.20). La figure II.21 montre l'évolution de la vitesse du tube dans l'air pour les conditions 1 et 2.

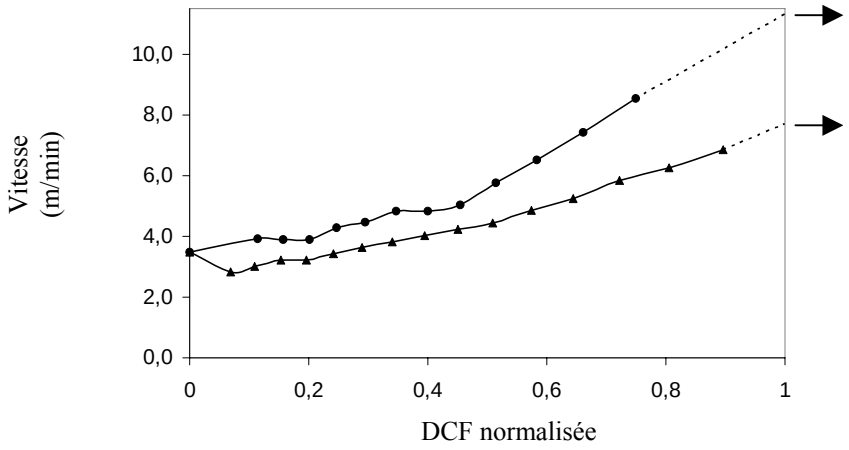


Figure II.21 : Profils de vitesse pour les conditions 1 (●) et 2 (▲)

Les dimensions d'outillage [($ø_{FILIERE}$; $ø_{POINCON}$) = (18;12) mm], la vitesse du polymère à la sortie de la filière (V_0 = 3,48 m/min), et la vitesse de ligne (w_L = 19,6 m/min) sont identiques. Toutefois, les conditions de calibration sont très différentes : la condition n°1 utilise une faible valeur de dépression (100 mbar) et un débit de suintement élevé (77 L/h), alors que la condition n°2 se réfère à une ΔP élevée (250 mbar) et un DSU faible (44 L/h). Les valeurs de vitesses en entrée de calibre (Ve) sont aussi très différentes : 11,3 m/min et 7,8 m/min pour les conditions 1 et 2 respectivement. Etant donné que w_L est identique dans les deux cas, une augmentation de ΔP et une diminution du DSU amènent à un étirage plus important dans le bac de calibration.

Remarque II.4.

La diversité des conditions balayées a conduit à une multiplicité de profils. Toutefois, deux observations générales peuvent être faites :

- il y a diminution de la vitesse dès la sortie de la filière à cause du gonflement du polymère,

- deux types d'évolution de la vitesse entre la filière et le calibre en fonction de la DCF peuvent être distingués après le gonflement en sortie de filière : une évolution linéaire pour les DCF inférieures à 40 mm, et une évolution en deux étapes (vitesse quasi-constante puis étirage) pour les DCF supérieures à 40 mm. Il n'y a donc pas d'étirage dans l'air à plus de 40 mm en amont du calibre.

III.2.3.2. Mesures de vitesses à la surface interne et dans l'épaisseur du tube

III.2.3.2.1. Position du problème

L'épaisseur du tube fondu entrant dans le calibre peut être évaluée en se basant sur la conservation du débit de matière entre la sortie de la filière et l'entrée dans le calibre (Equations II.6 et II.7). En effet, si l'on considère, en première approximation, que la vitesse est uniforme à travers l'épaisseur du tube (pas d'influence des forces de tirage), et que le refroidissement n'a pas encore commencé (pas de variation de masse volumique et pas de retrait thermique), il est possible d'écrire les équations suivantes à l'entrée du calibre :

$$\rho_0 \times S_0 \times V_0 = \rho \times S \times Ve \qquad (II.6)$$

$$\left[\left(\frac{\varnothing_{FILIERE}}{2}\right)^2 - \left(\frac{\varnothing_{POINCON}}{2}\right)^2\right] \times V_0 = \left[\left(\frac{\varnothing_{INTERNE\ CALIBRE}}{2}\right)^2 - \left(\frac{\varnothing_{INTERNE\ CALIBRE}}{2} - e_{TUBE}\right)^2\right] \times Ve \qquad (II.7)$$

avec $\rho = \rho_0 = 890$ kg/m^3; S_0 et S sont les sections du tube à la sortie de la filière et à l'entrée du calibre respectivement ; e_{TUBE} est l'épaisseur du tube à l'entrée du calibre ; $\varnothing_{FILIERE}$ = 18 mm ; $\varnothing_{POINCON}$=12mm ; $\varnothing_{INTERNE\ CALIBRE}$ = 9 mm.

En appliquant l'équation (II.7) aux conditions de calibration 1 et 2, nous obtenons les valeurs suivantes en entrée de calibre :

Condition 1 : e_{TUBE} = 1,97 mm, soit un tube de rayon interne 5,06 mm.
Condition 2 : e_{TUBE} = 4,0 mm, soit un tube de rayon interne 1 mm.

La valeur obtenue pour la condition 2 correspond à l'épaisseur maximale à laquelle on peut s'attendre en entrée de calibre, étant donné que nous n'avons pas pris en compte les effets de l'étirage et du refroidissement sur les dimensions du tube, lors de l'entrée dans le calibre. En dépit de cela, ce maximum nous paraît important, supérieur aux épaisseurs que nous aurions pu attendre qualitativement.

Nous avons donc cherché à vérifier l'hypothèse cinématique concernant un profil de vitesse uniforme dans l'épaisseur du tube en mesurant la vitesse du polymère à la surface interne et dans l'épaisseur du tube. Les méthodes présentées au §II.2.2.1.2 et §II.2.2.1.3 ont été utilisées. Ces mesures concernent uniquement la phase d'étirage dans l'air.

III.2.3.2.2. Résultats des mesures

Le marquage à jet d'encre de la surface interne amène à des profils de vitesse identiques à ceux obtenus par marquage extérieur, pour les trois conditions de calibration étudiées. De plus, les vitesses mesurées dans les cinq couches à travers l'épaisseur sont identiques. Comme les trois méthodes de marquage sont indépendantes et donnent les mêmes résultats, il est possible de conclure que la vitesse est uniforme à travers l'épaisseur du tube, pendant la phase d'étirage dans l'air.

Concernant l'épaisseur du tube en entrée de calibre, il semble donc que e_{TUBE} soit importante dans certaines conditions opératoires. Toutefois, nos mesures concernent uniquement les instants antérieurs à l'entrée dans le calibre, et ne permettent pas de déterminer avec certitude les dimensions du tube en entrée du calibre (compression du polymère à l'entrée).

III.2.4. Mesures de vitesses à la sortie du calibre

La figure II.22 montre les profils de vitesse à la sortie du calibre, ajoutés à ceux mesurés dans l'air, pour les deux conditions envisagées précédemment. Seule la DCF de la condition 2 a été modifiée pour pouvoir faire la comparaison ci-dessous. Comme nous l'avons mentionné plus haut (§II.2.2), la longueur du manchon utilisé lors de ces mesures est de 30 mm au lieu de 70 mm normalement. A et B représentent la position du calibre habituel : A correspond à l'entrée du calibre, et B à la sortie.

Les vitesses mesurées après un manchon de 30 mm ne peuvent pas être considérées comme étant exactement celles que nous aurions obtenues avec un manchon de 70 mm, du fait de frottements potentiels du tube sur le calibre, sur les 40 derniers millimètres du calibre. Cependant, l'essentiel du frottement se fait clairement au début du calibre, le retrait thermique prenant ensuite le pas sur l'effet de la dépression. Nous admettrons donc, en première approximation, que les tendances globales issues de ces mesures sont applicables au cas général.

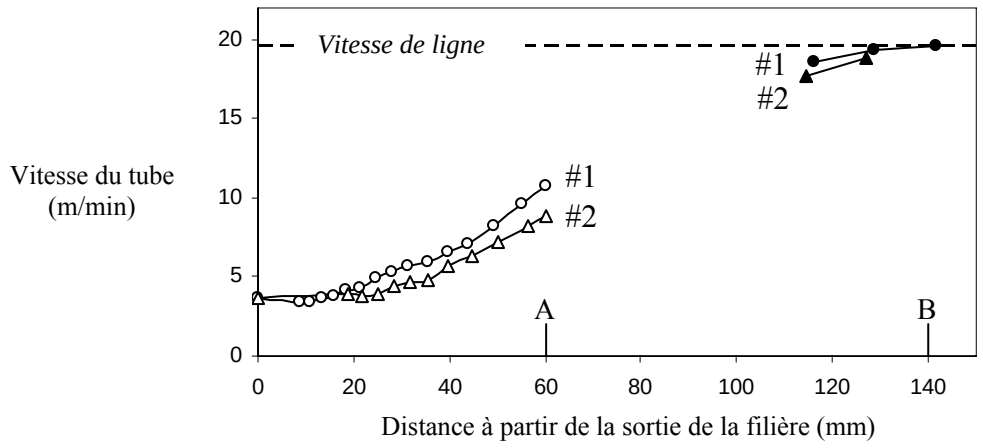


Figure II.22 : Profils de vitesse de la sortie de la filière à la sortie du calibre pour les conditions 1 (○ ; ●) et 2 (Δ ;▲)

La vitesse du tube à la sortie du calibre (abscisse B) est très proche de la vitesse de ligne, pour les deux conditions étudiées. Il n'y a donc pas d'étirage significatif du polymère après la sortie du calibre : l'étirage dans le bac de calibration est restreint au calibre.

III.3. Frottement tube-calibre

III.3.1. Film d'eau lubrifiant

L'épaisseur du film d'eau lubrifiant varie entre 10 et 200 µm pour les trente-deux conditions d'extrusion où ce film a été mesuré (cf. annexe 1 tableau 1).

Le film d'eau lubrifiant est principalement localisé sur le premier centimètre du calibre (entrée dans le bac de calibration). En effet, les observations réalisées dans le bac de calibration, après l'introduction d'encre dans le DSU, montrent que le film se dissipe à travers les trous du calibre, dès son entrée dans le bac à eau. Cette constatation est encore plus nette pour un niveau de dépression élevé, l'eau du film passant plus rapidement à travers les trous du manchon. L'hypothèse du §II.2.3.1 concernant la localisation du film d'eau est donc vérifiée.

III.3.2. Force de frottement

La force de frottement (F) entre le tube et le calibre est comprise entre 3,9 et 13,4 N selon les conditions de calibration, pour un tube de 8 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur.

Une première corrélation est fournie à la figure II.23, entre F et la dépression ΔP. Même si les conditions présentées ne sont pas exactement identiques (DSU différents), la dépression apparaît incontestablement comme un paramètre ayant une influence importante sur la valeur de F : plus le tube est plaqué contre le manchon de calibration, plus la force de frottement est importante à l'entrée du calibre.

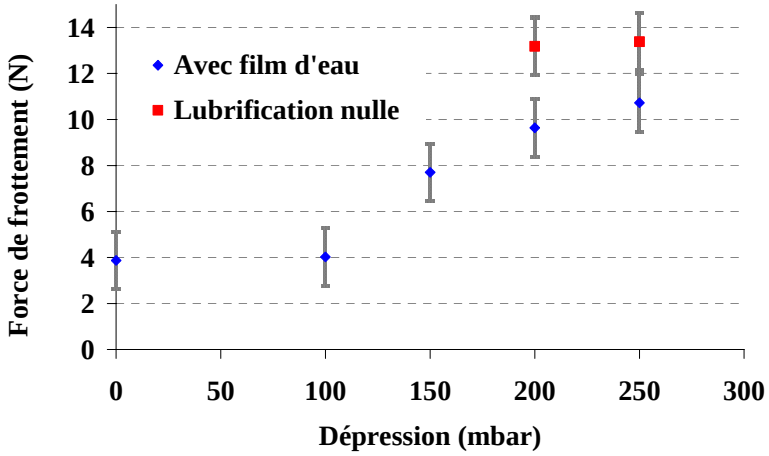


Figure II.23: Forces de frottements en fonction de la dépression

D'autre part, le dispositif de mesure enregistre un effort résiduel lorsque la dépression est nulle : le passage du tube dans le calibre produit un effort équivalent à 3,9 N. Cette valeur n'évolue pas lorsqu'on augmente la dépression jusqu'à 100 mbar. Il n'y a donc aucun effet de ΔP sur les forces de frottement pour des dépressions inférieures ou égales à 100 mbar.

Deux autres points (points rouges) ont été ajoutés sur la figure II.23. Ils correspondent à des conditions de lubrification nulle proche du bourrage du calibre : le tube est fortement comprimé à l'entrée du calibre, et l'eau du DSU n'a pas la place pour passer entre le tube et le calibre. Le niveau de lubrification influe donc aussi sur les forces de frottement.

Une estimation similaire des frottements est proposée par Parant [PARA02] et aboutit à une tendance identique concernant la relation entre la dépression appliquée et les forces de frottement mesurées. La vitesse de ligne et la température de l'eau du bac de calibration y sont aussi présentées comme des paramètres influents. Toutefois, les valeurs déterminées dans son étude étaient plus importantes (jusqu'à 70 N), du fait d'un diamètre extérieur de tubes plus important (2,5 cm).

D'autre part, concernant la répartition du contact tube-calibre, les conclusions suivantes peuvent être dressées, selon la zone du calibre :

- *entrée du calibre* : la présence d'un effort résiduel à dépression nulle, ainsi que l'impossibilité d'extruder avec un calibre entièrement en PMMA du fait du collage du tube sur le calibre, montre qu'il existe toujours un contact significatif entre le tube et le calibre, quelles que soient les conditions de calibration.
- *manchon* :

  - pour ΔP > 100 mbar : l'évolution F(ΔP) de la figure II.23 montre que l'importance, et vraisemblablement la longueur du contact, varie fortement avec la dépression : l'intensité du contact tube-manchon augmente avec la valeur de ΔP.

  - pour ΔP < 100 mbar : les observations faites tendent à montrer que le contact tube-manchon est minime, voire inexistant pour des dépressions inférieures à 100 mbar : d'une part, les forces de frottement enregistrées pour des dépressions de 0 et 100 mbar sont identiques, et d'autre part, l'utilisation du calibre laiton (façade) / PMMA (manchon) montre que la mise en forme du tube est réalisable uniquement pour des dépressions inférieures à 100 mbar ; au-delà, le tube colle au manchon et la calibration est impossible.

IV. Modélisation thermomécanique du procédé

IV.1. Présentation et objectifs de la modélisation

IV.1.1. Généralités

Le modèle utilisé dans notre étude s'appuie le code de calcul développé par Parant [PARA02]. Ce programme, dédié à la modélisation de l'extrusion de tubes en PE, traite les deux aspects de la mise en forme : la thermique et la mécanique.

Le calcul thermique s'appuie sur le logiciel THERM (cf. §IV.1.2), modèle développé au CEMEF [COTT84], [DUFF90] qui servait initialement à modéliser l'étirage dans l'air, le champ de température et l'évolution du taux de transformation dans le procédé de cast-film.

Le calcul mécanique (cf. §IV.1.3) se base sur les modèles mécaniques implémentés dans THERM par Parant [PARA02]. Ce calcul intègre le comportement rhéologique du polymère lors du refroidissement à l'aide du modèle de Maxwell, et permet d'évaluer les contraintes subies par les différentes couches du tube au cours de sa mise en forme.

Le calcul se fait de manière incrémentale (méthode de tranches). La variation de température ΔT entre les instants t et $t+\Delta t$ est déterminée à partir de THERM. Combinée à la prise en compte du chargement extérieur, cette variation permet de déterminer les incréments de déformations $\Delta\varepsilon$ et de contraintes $\Delta\sigma$ subies par le matériau.

IV.1.2. Modélisation du refroidissement : logiciel THERM

IV.1.2.1. Principe

Dans ce modèle, le procédé est découpé en n phases de refroidissement, chaque phase étant définie par sa longueur et les conditions aux limites sur chaque face du tube. Lors de la première phase, le polymère peut subir un étirage, les phases suivantes restant purement thermiques. La chaleur dégagée lors de la cristallisation est prise en compte en calculant le taux de transformation à chaque incrément. L'évolution du taux de transformation est déterminée soit en intégrant pas à pas un pic de cristallisation fixe (données DSC), ou selon une loi d'Ozawa.

Ce modèle permet de déterminer l'évolution, au cours du temps et à différentes épaisseurs du matériau, des températures, des vitesses de refroidissement, des taux de transformation α. D'autre part, il est possible de visualiser les paramètres thermiques dans l'épaisseur du matériau à divers instants : profil de température, de vitesse de refroidissement, de taux de transformation.

IV.1.2.2. Calcul

Le champ de température dans le plan (r,z) est déterminé par résolution de l'équation de la chaleur, simplifiée à partir des hypothèses suivantes :

- le régime thermique est stationnaire d'où : $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$;
- les variations de température sont négligées dans la circonférence du tube, ce qui entraîne : $\frac{\partial T}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} = 0$;
- l'écoulement se faisant suivant la direction z, la convection selon r et θ est négligée, de même que la conduction selon z ;
- la dissipation visqueuse est négligée.

La résolution s'effectue par une méthode de différences finies explicite. Un maillage bidimensionnel est effectué selon r et z. Les divers profils inconnus (T(r,z), α(r,z),…) sont discrétisés dans l'épaisseur en 51 strates. Les températures de surface sont déterminées à partir d'une dérivée non centrée du deuxième ordre.

IV.1.2.3 Conditions aux limites

Deux types de conditions aux limites peuvent être utilisés selon que le refroidissement du tube se fait par convection ou par conduction. Dans le cas de la convection, les conditions aux limites sont de type Neumann (égalité des flux de chaleur) :

$$-h(T_{surface} - T_{fluide}) = k(\frac{\partial T}{\partial r}) \quad \text{(II.8)}$$

avec h coefficient de transfert thermique, $T_{surface}$ la température à la surface du tube, T_{fluide} la température du fluide refroidissant (air ou eau), k conductivité thermique du PA12. Dans le cas de la conduction, une température d'interface est imposée, et calculée à partir des effusivités du polymère et du fluide refroidissant.

IV.1.3. Modèle mécanique viscoélastique de Parant [PARA02]

IV.1.3.1. Principe

Une description détaillée du modèle de Parant [PARA02] est présentée dans l'annexe 2. La figure A.1 donnée en fin d'annexe reprend schématiquement le principe du calcul.

Le principe général du calcul est le suivant. A chaque pas de calcul, un incrément de contrainte $\Delta\sigma$ est évalué (pour chaque direction (r,θ,z)), fonction des forces extérieures (étirage dans l'air, frottement tube/calibre) et du refroidissement (variation du volume spécifique) subi par le matériau. Pour prendre en compte le caractère viscoélastique du polymère, un incrément $\Delta\sigma_R$, correspondant aux contraintes relaxées à la température considérée pendant une durée Δt, est déduit de $\Delta\sigma$. La somme de l'ensemble des incréments $\Delta\sigma$ et $\Delta\sigma_R$ calculés à chaque pas de calcul permet de remonter aux contraintes subies par le matériau lors de sa mise en forme.

IV.1.3.2. Principaux fondements du modèle

Nous reprenons ici brièvement les points importants concernant les hypothèses et les calculs intervenant dans le modèle :

- les hypothèses cinématiques sont telles que le champ de vitesse s'exprime : v(r,θ,z) = (u(r),0,w(r,z)),
- la loi de comportement est de type viscoélastique, et le calcul des incréments $\Delta\sigma_R$ s'appuie sur les modèles de Maxwell multimode définis pour les domaines solide et liquide,
- la variation du volume spécifique est calculée à partir des évolutions de la température et du taux de transformation données par THERM,

- les forces de frottement entre le tube et le calibre sont prises en compte selon une loi de Coulomb à partir d'une dépression supérieure à 80 mbar,
- la transition fluide/solide est décrite par une loi de mélange s'appuyant, en première approximation, sur l'évolution du taux de cristallinité d'un PE [PARA02],
- les conditions aux limites sont définies selon r et z, en pression, déplacement, ou en effort.

IV.1.4. Données d'entrée nécessaires

Trois types de données d'entrée sont nécessaires :

- *les paramètres du procédé* : débit massique d'extrusion du polymère, température d'extrusion du polymère, épaisseur initiale du polymère, circonférence initiale et finale du polymère, vitesse finale du polymère, nombre de phases de refroidissement, valeur de la dépression appliquée au sein de calibre, coefficient de frottement tube/calibre,
- *les caractéristiques du PA12* : température de transition pour le calcul de la chaleur massique, coefficients de la loi de variation de la chaleur massique en fonction de la température, coefficients de la loi de variation de la conductivité thermique en fonction de la température, coefficients de la loi de variation de la masse volumique en fonction de la température, loi d'évolution du taux de transformation, viscosité de référence et valeur de l'énergie d'activation, évolution des coefficients de glissement dans le fluide et dans le solide en fonction de la température, valeurs des couples (G_i, τ_i) des spectres de relaxation de Maxwell,
- *les conditions aux limites thermiques* : mode d'échange (conduction ou convection), coefficients de transfert thermique h pour chaque phase de convection, et température d'interface pour chaque phase de conduction.

Les paramètres du procédé ont été mesurés lors des campagnes d'extrusion.

Les caractéristiques du PA12 ont été évaluées dans cette étude (cf. chapitre 1). Concernant l'évolution du taux de transformation, α sera décrit de deux manières : dans un premier temps (§IV.2 et IV.3), nous utiliserons la courbe DSC obtenue à 10°C/min ; puis nous utiliserons les profils de taux de transformation, présentés chapitre 1-§II.4.3 figure I.18, extrapolés à plus grande vitesse de refroidissement à partir du polynôme d'Ozawa. Ce dernier point sera utilisé dans le paragraphe IV.4 où nous étudierons l'influence de la vitesse de refroidissement sur les résultats thermiques et mécaniques établis aux paragraphes IV.2 et IV.3.

Les coefficients de transfert thermique h sont ajustés afin que les profils thermiques calculés coïncident avec les profils mesurés (cf. §III.1).

IV.1.5. Objectifs de la modélisation

Dans un premier temps, la composante thermique du modèle va permettre de décrire précisément le refroidissement subi par le tube lors de sa mise en forme. Nous mettrons notamment en avant les

différences de vitesses de refroidissement à travers l'épaisseur et l'influence des conditions opératoires sur les profils de température. Dans un deuxième temps, connaissant précisément la carte de température à travers l'épaisseur et au cours du procédé, nous décrirons le chargement thermomécanique subi par le tube lors de la calibration, ce qui nous servira ensuite à interpréter la structure des tubes observée au chapitre 3.

IV.2. Caractérisation du refroidissement

Dans ce paragraphe, nous présentons, après deux considérations préliminaires, les résultats de la modélisation thermique. L'évolution du taux de transformation est décrite à partir de la courbe DSC du PA12 à 10°C/min.

IV.2.1. Préliminaires

IV.2.1.1. Prise en compte du passage dans l'air dans les caissons étanches lors des mesures de température

Comme nous l'avons présenté à la figure II.6, les mesures de températures dans les bacs à eau sont faites à l'intérieur de caissons étanches. Toutefois, ces mesures ne sont pas effectuées immédiatement à l'entrée des caissons. Le tube passe donc dans l'air sur quelques centimètres. Par exemple, pour le point de mesure situé à 4 m, ce passage s'étend sur 12 cm. Or, il est nécessaire de prendre en compte ce passage dans l'air pour ajuster les coefficients de transfert thermique aux mesures expérimentales. En effet, le transfert thermique assuré par l'air n'est pas aussi efficace que celui assuré par l'eau, et les couches internes du tube réchauffent sa surface (homogénéisation du gradient thermique à travers l'épaisseur). Cette observation est principalement vérifiée lorsque le gradient thermique à travers l'épaisseur est important (mesures à 4 et 7 m, figure II.6).

Dans la suite de l'étude, les coefficients de transfert dans les bacs à eau sont donc ajustés sur les mesures faites dans les caissons étanches, en tenant compte du passage du tube dans l'air sur quelques centimètres. Ce passage dans l'air est pris en compte en utilisant des coefficients de transferts similaires à ceux utilisés pour les autres phases de refroidissement dans l'air (passage entre filière et calibre, et passage entre bac à eau 1 et 2). L'écart entre le modèle et les températures mesurées est alors évalué numériquement ($\Delta T = T_{modèle} - T_{mesure}$). Toutefois, les profils de température T(z) que nous présentons par la suite décrivent les températures réelles du tube lors du procédé : ces profils passeront donc en dessous des valeurs expérimentales présentées au §III.1. Un exemple d'ajustement et de profil réel correspondant est présenté à la figure II.24.

En ce qui concerne les mesures de température présentées au §III.1, même si les valeurs données ne peuvent pas être considérées comme les valeurs réelles de la température du tube lors du procédé, les tendances que nous avons dégagées (influence de la vitesse de ligne, de la température du bac,…) restent vraies.

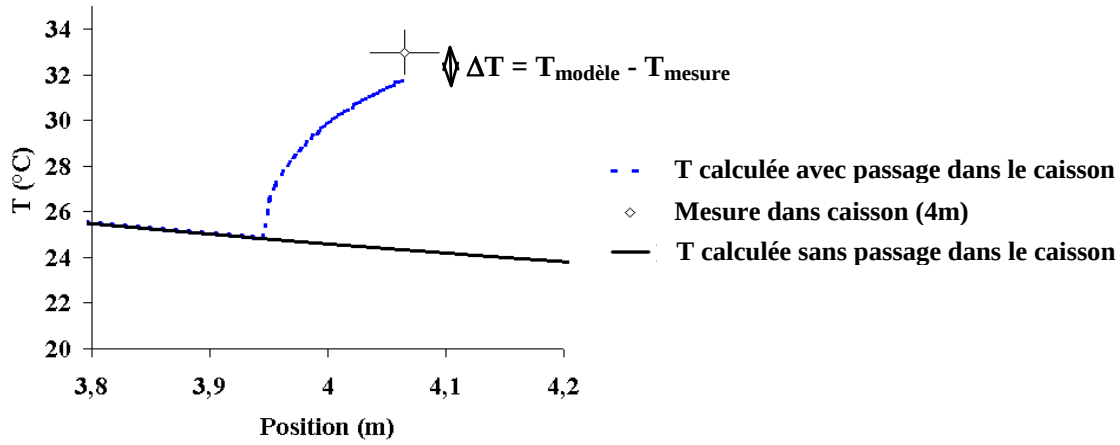


Figure II.24 : Prise en compte du passage dans l'air pour l'ajustement du modèle sur les mesures expérimentales faites dans les caissons étanches. Le profil réel de température correspond au profil retenu dans ce cas.

IV.2.1.2. Refroidissement lors du passage dans le calibre

Il est logique de penser que les étapes de refroidissement du tube par fluide extérieur (eau ou air) correspondent à un mode d'échange thermique par convection [AGAS96], et non par conduction. L'objectif de ce paragraphe est d'établir une correspondance entre les coefficients de transfert (h_{ext}) entre l'extérieur du tube et l'eau des bacs, et le refroidissement du tube lors de son passage dans le calibre. La figure II.25 montre les différentes couches que traverse le flux de chaleur, du tube vers l'eau du bac de refroidissement, en passant par le film d'eau et le calibre.

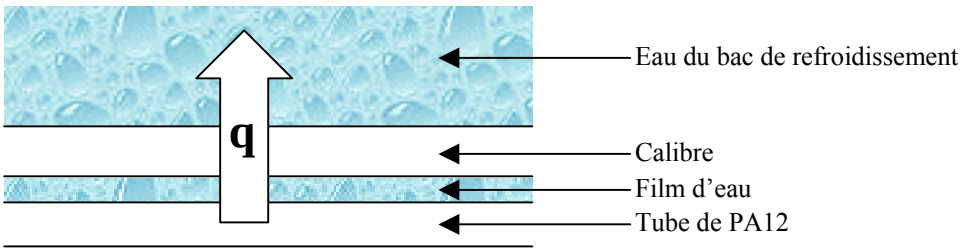


Figure II.25 : Transferts thermiques lors du passage dans le calibre

L'analyse des échanges de chaleur lors du passage du tube dans le calibre peut se faire par analogie avec les lois de l'électricité, en associant la différence de potentiel U à la différence de température ΔT et le courant I au flux de chaleur q. La loi (U =R x I) en électricité équivaut alors à $\Delta T = \frac{1}{h_T} \times q$.

Or, dans un montage d'électricité, déterminer la résistance équivalente $R_{éq}$ à n résistances R_i en série revient à additionner la valeur de chaque résistance : $R_{éq} = \sum_{i=1}^{n} R_i$.

En appliquant cette relation à notre étude et en supposant que le flux de chaleur q du polymère vers le bac à eau traverse une succession de milieux homogènes collés entre eux par un contact parfait, nous

pouvons établir que le coefficient de transfert thermique (h_{CAL}) lors du passage du tube dans le calibre s'exprime par :

$$\frac{1}{h_{CAL}} = \frac{1}{h_{calibre-eau}} + \frac{e_{calibre}}{k_{laiton}} + \frac{e_{film}}{k_{eau}} \qquad \text{(II.9)}$$

avec $h_{calibre-eau}$ coefficient de transfert entre le calibre et l'eau du bac, $e_{calibre}$ épaisseur du calibre, k_{laiton} conductivité du laiton, e_{FILM} épaisseur du film d'eau, k_{eau} conductivité de l'eau. En ordre de grandeur, les paramètres de la relation (II.9) ont pour valeur : $h_{calibre-eau} \sim 500$ W.m^{-2}.°C^{-1}, $e_{FILM} \sim 100$ µm, $k_{eau} =$ 0,63 W.°C^{-1}.m^{-1}, $e_{calibre} \sim 1$ mm, $k_{laiton} \sim 400$ W.°C^{-1}.m^{-1}.

Ce qui s'écrit :

$$\frac{1}{h_{CAL}} \approx 10^{-3} + 10^{-6} + 10^{-4}$$

Le rôle du film d'eau au cours du passage du tube dans le calibre n'est donc pas prépondérant dans les transferts thermiques : la convection entre l'eau du bac et le calibre assure principalement le transfert thermique. Le coefficient h_{CAL} dans le calibre sera donc identique à celui évalué lors du contact direct entre le tube et l'eau de refroidissement.

IV.2.2. Résultats : Aspects thermiques

IV.2.2.1. Cas standard

IV.2.2.1.1. Paramètres procédé

Les valeurs des coefficients de transfert et les caractéristiques thermiques utilisées pour la modélisation thermique dans le cas de la condition A du tableau II.1 (condition de référence) sont précisées dans le tableau II.3. Le type de transfert thermique correspond à la condition (II.8) pour l'ensemble des étapes. Les coefficients de transfert thermique extérieurs sont identiques pour toutes les phases de refroidissement à l'eau (425W.m^{-2}.°C^{-1}).

Phases de refroidissement	**Etirage dans l'air**	**Calibre**	**Bac à vide + bac à eau n°1**	**Passage dans l'air**	**Bac à eau n°2**
Longueur *(m)*	0,065	0,08	12,02	1,34	3,86
h_T extérieur *(W.m^{-2}.°C^{-1})*	13,0	425	425	12	425
T extérieure *(°C)*	23	19	19	22	19
h_T intérieur *(W.m^{-2}.°C^{-1})*	13	13	12	12	12
T intérieure *(°C)*	210	200	30	30	20

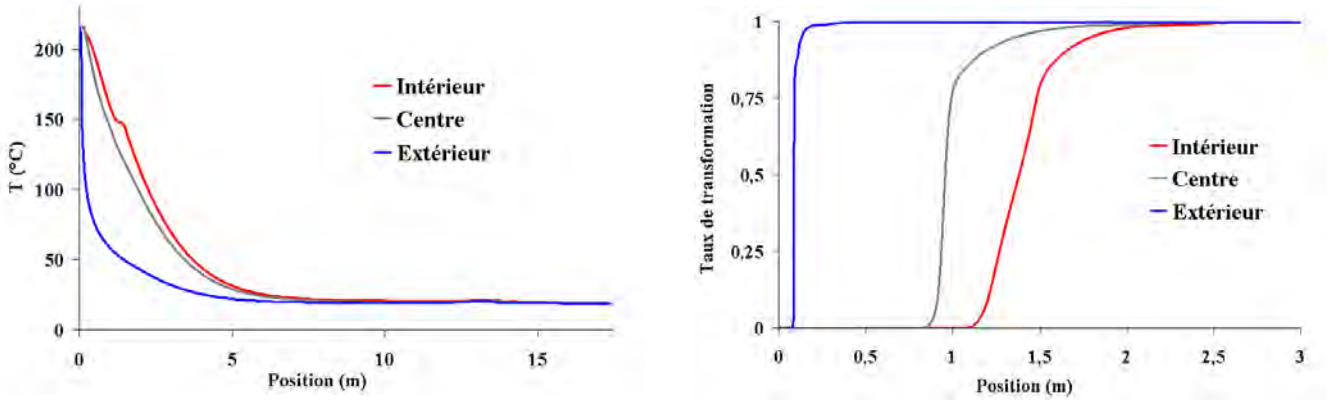
Tableau II.3 : Définition des phases et des coefficients de transfert du procédé

Ces paramètres permettent de retrouver les valeurs expérimentales déterminées au §III.1. Les écarts de température ΔT entre les températures calculées avec passage dans le caisson et les températures mesurées (cf. figure II.24 : $\Delta T = T_{modèle} - T_{mesure}$) restent en effet inférieurs à ± 0,3°C.

Les valeurs des coefficients de transfert thermique dans l'air correspondent à ceux calculés dans le cas de la convection libre [AGAS96]. En revanche, les coefficients relatifs au refroidissement dans les bacs à eau sont inférieurs à ceux que l'on peut calculer par convection libre à partir des nombres de Nusselt et de Rayleigh, et des propriétés de l'eau à la température d'interface avec le polymère [AGAS96], et qui sont de l'ordre de 900 $W.m^{-2}.°C^{-1}$. Toutefois, le calcul en convection libre s'appuie sur l'hypothèse d'un milieu semi-infini, ce qui peut être à l'origine d'une surestimation dans notre cas (bac à eau de taille réduite).

IV.2.2.1.2. Profils de température et de taux de transformation

Les évolutions de température et de taux de transformation obtenus avec les coefficients de transfert du tableau II.3 sont présentés à la figure II.26, pour trois positions dans l'épaisseur : en surface externe, au milieu et en surface interne du tube.



(a) (b)

Figure II.26 : Profils en fonction de l'avancée dans le procédé pour trois positions dans l'épaisseur. La position est repérée en fonction de la sortie de filière
(a) Profils de température
(b) Profils de taux de transformation

D'après la figure II.26, la cristallisation de la couche externe s'achève 0,15 m (α = 95%) après la sortie de filière, alors que les couches centrales et internes terminent de cristalliser à 1,5 et 1,8 m. En termes de vitesses de refroidissement, la chute de température de la couche externe se fait à 3000°C/s à l'entrée du calibre (trempe), et à environ 400°C/s sur l'ensemble du calibre. En revanche, la vitesse de refroidissement au centre et à la paroi interne du tube ne dépasse pas 60°C/s et 30°C/s, respectivement. La trempe subie par la surface externe du tube est détaillée à la figure II.27.

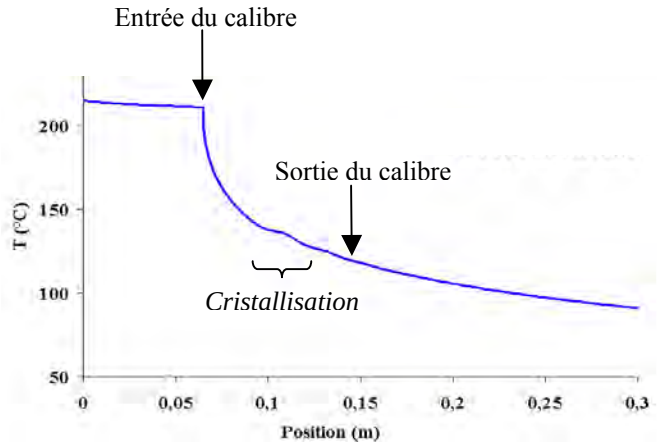


Figure II.27 : Température de la surface externe du tube en fonction de la position dans le procédé

La température de la surface externe chute donc d'environ 100°C lors du passage dans le calibre. D'autre part, nous remarquons l'exotherme de cristallisation aux alentours de 0,11 m, à une température de 125°C. L'épaisseur cristallisée est environ de 20 à 30 µm à la sortie du calibre.

IV.2.2.2. Influence de la vitesse de ligne

Nous avons cherché à retrouver les profils de température obtenus en faisant varier la vitesse de ligne (figure II.16.a). Pour cela, nous avons utilisé des étapes semblables à celles présentées au tableau II.3, en modifiant la température et le coefficient de transfert thermique utilisés pour la modélisation des phases de refroidissement dans les bacs à eau (tableau II.4). Les paramètres thermiques des étapes de refroidissement dans l'air restent inchangés.

Vitesse de ligne *(m/min)*	**19,8**	**30,2**	**40,2**
h_T ***extérieur*** *($W.m^{-2}.°C^{-1}$)*	425	580	750
T extérieure *(°C)*	19	22	22
$\Delta T = T_{modèle} - T_{mesure}$ ***à 4 m*** *(°C)*	+0,1	+0,7	+1,0
$\Delta T = T_{modèle} - T_{mesure}$ ***à 7 m*** *(°C)*	-0,3	-1,9	-2,6

Tableau II.4 : Définition des coefficients de transfert lors des phases de refroidissement à l'eau

Nous observons une évolution logique des coefficients de transfert : plus la vitesse de ligne augmente, plus le coefficient de transfert augmente. A noter que la modélisation s'avère plus imprécise lorsque la vitesse de ligne augmente. En effet, l'écart de température ΔT entre les températures calculées et les températures mesurées s'accroît quand la vitesse de ligne augmente.

Les profils de température obtenus pour la surface extérieure des tubes pour ces trois vitesses de ligne sont comparés à la figure II.28, pour des positions similaires à celles de la figure II.16.a. Ces profils montrent des tendances identiques à celles de la figure II.16.a : le refroidissement est plus lent à 40

m/min, et le réchauffement lors du passage dans l'air est plus marqué lorsque la vitesse de ligne augmente.

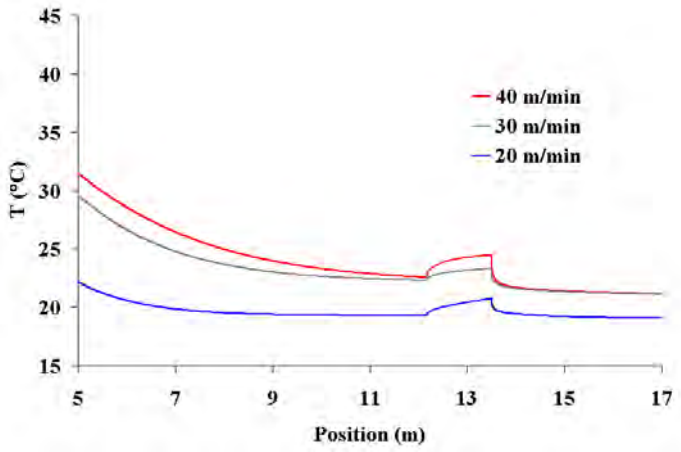


Figure II.28 : Température de la surface externe du tube en fonction de la vitesse de ligne et de la position dans le procédé

IV.2.2.3. Influence de la température du bac à eau

Nous avons cherché à retrouver les profils de température obtenus en faisant varier la température des bacs de refroidissement (figure II.16.b). Pour cela, nous avons utilisé des étapes semblables à celles présentées au tableau II.3, en modifiant la température et le coefficient de transfert thermique utilisés pour la modélisation des phases de refroidissement dans les bacs à eau (tableau II.5). Les paramètres thermiques des étapes de refroidissement dans l'air restent inchangés.

Température des bacs *(°C)*	**19**	**11**	**25**
h_T ***extérieur*** *($W.m^{-2}.°C^{-1}$)*	425	345	300
T extérieure *(°C)*	19	11	25
$\Delta T = T_{modèle} - T_{mesure}$ ***à 4 m*** *(°C)*	+0,1	+0,2	+1,6
$\Delta T = T_{modèle} - T_{mesure}$ ***à 7 m*** *(°C)*	-0,3	-0,2	-2,5

Tableau II.5 : Définition des coefficients de transfert lors des phases de refroidissement à l'eau

Il n'y a pas d'évolution logique des coefficients de transfert. De plus, l'écart de température ΔT s'accroît quand la température des bacs augmente.

Les profils de température obtenus pour trois positions dans l'épaisseur pour ces trois températures de bacs sont comparés à la figure II.29, pour des positions identiques à celles de la figure II.16.b. L'homogénéisation du tube en température est plus rapide lorsque la température des bacs est de 25°C.

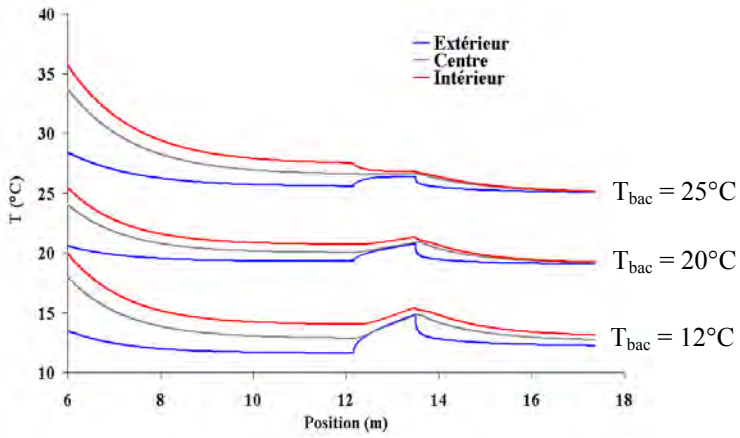


Figure II.29 : Profils de températures en trois points de l'épaisseur du tube (extérieur, centre, intérieur) pour trois températures de bacs.

IV.3. Histoire thermomécanique

IV.3.1. Paramètres utilisés

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont issus d'un calcul effectué dans le cas standard A, défini par le tableau II.1, et abordé au §IV.2.2. L'évolution du taux de transformation est donc toujours décrite à partir de la courbe DSC du PA12 à 10°C/min.

Pour évaluer l'histoire thermomécanique subie par le tube au cours du procédé, nous avons ajouté, en plus des paramètres rhéologiques détaillés au chapitre 1 (modèle de Maxwell, coefficient de glissement,…), les caractéristiques des forces axiales appliquées, à savoir une force d'étirage dans l'air de 10N, et un coefficient de frottement égal à 0,3. D'autre part, la dépression appliquée est de 130 mbar.

IV.3.2. Résultats

Comme nous le verrons par la suite (chapitre 3), c'est essentiellement le chargement mécanique du tube selon la direction z (contraintes axiales σ_{ZZ}) qui va nous intéresser. Celui-ci permettra en effet d'expliquer la structure caractéristique des tubes.

Lors de la cristallisation, les forces d'étirage appliquées au tube lors de son extrusion vont être distribuées à travers l'épaisseur [PARA02]. La figure II.30 présente la distribution des contraintes σ_{ZZ} lors de la cristallisation : chaque valeur σ_{ZZ} correspond à la contrainte distribuée dans la couche venant de cristalliser. La progression de la cristallisation est présentée en pointillés par l'évolution de l'épaisseur non cristallisée au cours de l'avancée dans le procédé.

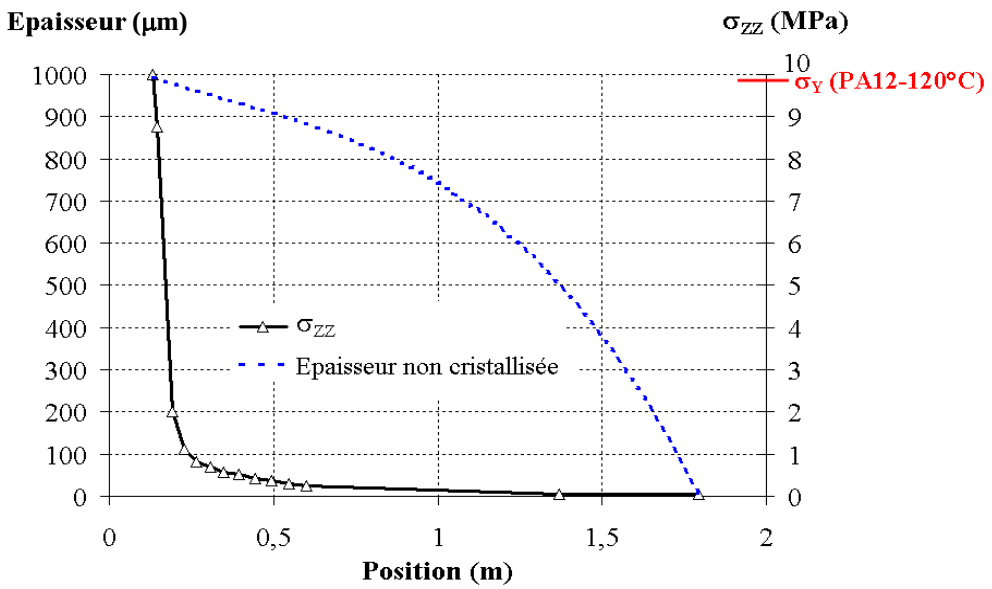


Figure II.30 : Distribution des contraintes σ_{ZZ} lors de la cristallisation
Les valeurs de σ_{ZZ} représentent les contraintes dans la couche venant de cristalliser

La figure II.30 s'étudie de la manière suivante. Si l'on se place par exemple à la position 0,2 m, l'épaisseur cristallisée est d'environ 40 µm (pointillés : 40 = 1000-960 µm), et la contrainte répartie dans la couche venant de cristalliser (c'est-à-dire la couche située à 40 µm de la surface du tube) se situe aux alentours de 1 MPa (triangle noir).

Nous constatons que les contraintes σ_{ZZ} dues aux forces d'étirage vont se concentrer principalement dans les premières couches solidifiées : ce sont les couches externes qui « encaissent » la majeure partie du chargement mécanique. En effet, les contraintes axiales subies par le tube diminuent de 10 à 2 MPa quand on progresse de 20 microns, de la surface vers l'intérieur du tube. Plus globalement, l'ensemble du chargement mécanique se répartit sur les 100 à 150 microns externes. En effet, à des profondeurs plus importantes que 150 microns, les contraintes axiales sont négligeables. Nous pouvons donc nous attendre à une élongation importante des couches externes du tube par rapport aux couches internes. A ce sujet, Parant [PARA02] montre déjà une orientation prononcée dans les couches extérieures de tubes en PEBDL.

De plus, il est utile de commenter la valeur des contraintes axiales générées à la surface du tube. Comme le montre la figure II.30, σ_{ZZ} atteint 10 MPa à l'extrême surface du tube. Or, nous disposons des courbes de traction du PA12 à hautes températures [CERD05], et la valeur du seuil d'écoulement (σ_Y) est de 9,9 MPa à 120°C (donnée sur la figure II.31), et de 6,7 MPa à 140°C. Nous avons vu que la température de cristallisation de la couche externe du tube est de 125°C environ (cf. §IV.2.2.1.2). Il est donc vraisemblable que le chargement mécanique imposé à la couche extérieure juste après sa cristallisation génère une déformation plastique de celle-ci, puisque la contrainte subie par la couche solidifiée est supérieure à sa contrainte d'écoulement à cet instant (T = 125°C). Nous confirmerons ce résultat lors de l'étude de l'orientation des tubes par mesure de biréfringence (Chapitre 3 - §II.2.4).

IV.4. Influence de la vitesse de refroidissement

Jusqu'à présent, la cristallisation a été décrite, en première approximation, à partir des données DSC du PA12 obtenues à 10°C/min. Dans ce paragraphe, nous utilisons les évolutions de α à plus fortes vitesses de températures, déduites à partir d'une loi d'Ozawa (cf. Chapitre 1 - §II.4.3). Il s'agit donc encore ici de cristallisations à vitesse de refroidissement constante, mais cette vitesse sera 180 fois supérieure à 10°C/min et donc beaucoup plus proche des vitesses de refroidissement générées par le procédé. A titre d'indication, la vitesse maximale que nous avons utilisée est 30°C/s, ce qui correspond aux vitesses de refroidissement maximales vues par les couches internes du tube. La condition d'extrusion étudiée est la condition A, définie au tableau II.1. Les coefficients de transfert thermique n'ont pas été modifiés dans ce paragraphe, les valeurs utilisées sont identiques à celles présentées au tableau II.3.

IV.4.1. Influence de la vitesse de refroidissement sur la carte de température

Les profils de températures des surfaces externe et interne sont représentés à la figure II.31 pour trois vitesses de refroidissement : 10°C/min, 80°C/min, 30°C/s. A 10°C/min, l'évolution du taux de transformation est décrit par les mesures DSC (cf. §IV.2 et IV.3), tandis qu'à 80°C/min et 30°C/s, α est décrit par des profils interpolés à partir du polynôme d'Ozawa. Le refroidissement à 80°C/min permet d'ailleurs de faire le lien entre évolutions interpolées et évolutions issues de mesures DSC, puisque cette vitesse a été étudiée expérimentalement (cf. Chap.1-§II.3.2).

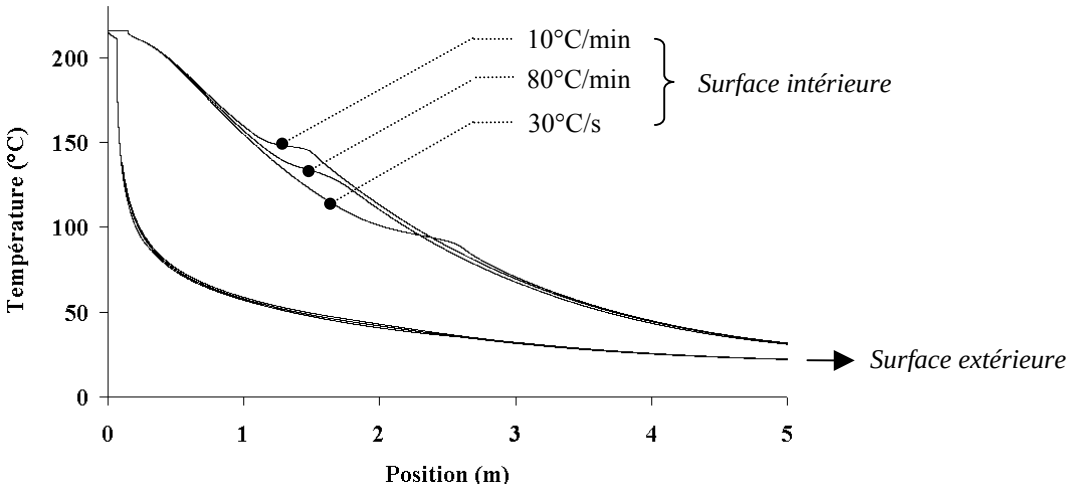


Figure II.31:
Profils de température en surfaces externe et interne pour 3 vitesses de refroidissement :
10°C/min – 80°C/min – 30°C/s

En surface externe, les profils de température se superposent. Les exothermes liés à la cristallisation modifient localement les profils. La cristallisation se fait autour de 125, 115, et 90°C à 10°C/min, 80°C/min et 30°C/s, respectivement. Toutefois, à l'issue de la cristallisation, le profil de température est identique, quelle que soit la vitesse de refroidissement.

En surface interne, ces différences sont exacerbées, puisque les exothermes de cristallisation sont plus étalés. Cependant, après la cristallisation, les profils de température sont identiques.

Il apparaît donc que, pour une vitesse de refroidissement constante, augmenter la vitesse de refroidissement ne modifie donc pas fondamentalement les profils obtenus : la prise en compte de la vitesse de refroidissement influe sur la température et la position de cristallisation sans affecter le profil de température. Ceci est d'ailleurs vérifié par le fait que les coefficients de transfert thermique (h) n'ont pas eu à être modifiés pour ajuster le profil de température sur les mesures expérimentales, lorsque la vitesse de refroidissement a été augmentée. De plus, le fait d'utiliser le code de calcul jusqu'à une vitesse de 30°C/s montre que ces résultats sont valables sur une large gamme de vitesses de refroidissement.

Enfin, il est intéressant de remarquer (figure II.32) que la cristallisation se termine plus tard lorsque la vitesse de refroidissement augmente. La position de fin de cristallisation se situe en effet à 1,8 m après la sortie de filière pour un refroidissement à 10°C/min, tandis que pour 80°C/min et 30°C/s l'abscisse de fin de transformation est à 1,9 et 2,6 m, respectivement. Ceci s'explique par le fait que, premièrement, la cristallisation commence plus tardivement lorsque la vitesse de refroidissement augmente (température de cristallisation plus basse), et que deuxièmement, l'extrapolation par le polynôme d'Ozawa étant ajustée sur les mesures DSC, elle prend en compte l'élargissement du pic avec l'augmentation de vitesse de refroidissement (cf. Chap.1- figure I.12).

IV.4.2. Influence de la vitesse de refroidissement sur le chargement thermomécanique

La figure II.32 généralise, pour des vitesses de refroidissement de 80°C/min et 30°C/s, ce qui a été vu à la figure II.30 à 10°C/min concernant la distribution des contraintes σ_{ZZ} dans l'épaisseur au cours de la cristallisation.

Contrairement aux profils de températures, l'intensité du chargement thermomécanique varie selon la vitesse de refroidissement utilisée. En effet, la contrainte σ_{ZZ} maximale augmente avec la vitesse de refroidissement : de 10 MPa à 10°C/min, elle passe à 11,5 puis 15,1 MPa lorsque la vitesse de refroidissement passe à 80°C/min puis à 30°C/s.

Toutefois, il est intéressant de noter que la distribution des contraintes se fait de façon identique, quelle que soit la vitesse de refroidissement considérée : le chargement mécanique se concentre essentiellement dans les premières couches solidifiées. Nous retrouvons alors les tendances établies au paragraphe IV.3 : le chargement mécanique est significatif sur 100 à 150 μm, et le tube subit une déformation plastique en paroi externe. A ce propos, les températures de cristallisation étant différentes d'une vitesse de refroidissement à l'autre, la température à laquelle se fait l'étirage solide des couches externes varie selon les conditions de refroidissement. A 80°C/min, l'étirage se fait autour de 115°C environ, tandis qu'à 30°C/s celui s'effectue autour de 90°C. Les contraintes subies alors par le tube doivent alors être comparées aux contraintes au seuil du matériau (σ_Y) à des températures identiques. Sachant alors que σ_Y est de 11,2 MPa à 115°C, et proche de 14,4 MPa à 100°C, il est très probable qu'il y ait déformation plastique des couches extérieures du tube.

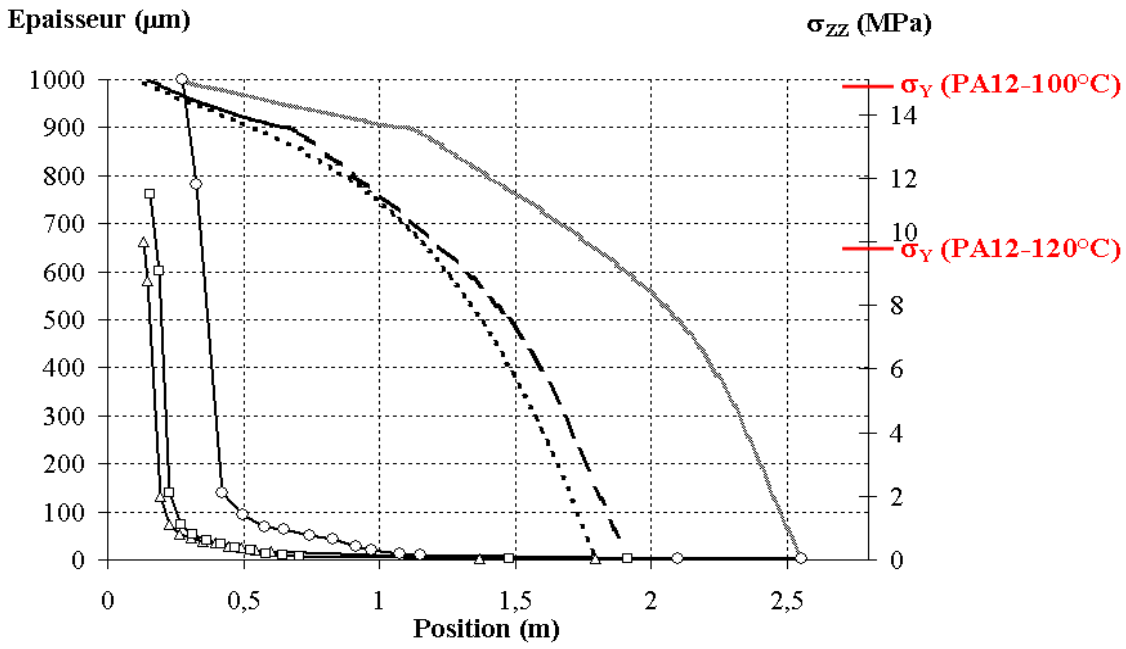


Figure II.32 :
Distribution des contraintes σ_{ZZ} lors de la cristallisation pour 3 vitesses de refroidissement :
-Δ- et …. : σ_{ZZ} et épaisseur non cristallisée pour un refroidissement à 10°C/min
-□- et --- : σ_{ZZ} et épaisseur non cristallisée pour un refroidissement à 80°C/min
-○- et ▬ : σ_{ZZ} et épaisseur non cristallisée pour un refroidissement à 30°C/s

IV.4.3. Perspectives

Au-delà de 30°C/s, il apparaît que la stabilité des résultats n'est plus assurée, et de nouveaux développements dans le code de calcul seraient nécessaires. De même, passer d'une modélisation en 'conditions statiques' (vitesse de refroidissement toujours identique) à la prise en compte d'une loi d'évolution type Ozawa, nous obligerait à l'heure actuelle à des extensions importantes du code de calcul. D'autre part, l'extrapolation des lois cinétiques de type Ozawa à de fortes vitesses de refroidissement, c'est-à-dire à basses températures de cristallisation, reste un problème ouvert.

Enfin, une autre amélioration possible du code de calcul pourrait être la prise en compte de la chaleur dégagée par dissipation visqueuse lors la déformation plastique de la surface externe.

Conclusion

Les résultats décrits dans ce chapitre montrent une très forte influence du procédé, et plus particulièrement des conditions de calibration, sur les sollicitations subies par le tube au cours de sa mise en forme.

La caractérisation du procédé a ainsi permis de montrer les résultats suivants :

- *Cinématique* :
  - la vitesse du polymère est homogène dans l'épaisseur du tube, entre la filière et le calibre ;
  - pour une vitesse en sortie de filière de 3,5 m/min et une vitesse de ligne de 20 m/min, la vitesse d'entrée dans le calibre (Ve) est comprise entre 8 et 11 m/min : il y a donc étirage du tube dans l'air à l'état fluide et étirage dans le bac de refroidissement à l'état liquide-solide ;
  - la variation de Ve entre 8 et 11 m/min est due aux conditions de calibration, et principalement au niveau de dépression appliqué. Ve augmente lorsque le niveau de dépression diminue ;

- *Frottements/lubrification* :
  - le niveau de lubrification et la force de frottement entre le tube et le calibre varient selon les conditions de calibration. L'épaisseur du film d'eau est comprise entre 10 et 200 μm et la force de frottement entre 4 et 13 N.
  - la dépression joue là encore un rôle principal : avec un faible niveau de vide, le film d'eau est mince et la force de frottement élevée.

- *Thermomécanique* :
  - les vitesses de refroidissement générées lors de la calibration sont comprises entre 30 (couche interne) et 400°C/s (couche externe) ;
  - la calibration est à l'origine d'un chargement thermomécanique particulier, au cours duquel les contraintes d'étirage subies par le tube se concentrent sur les 100-150 microns externes, et où une déformation plastique a vraisemblablement lieu à l'extrême surface du tube (20 μm).

L'étape suivante de notre travail va consister à interpréter ces résultats au niveau structural, et à généraliser l'influence des paramètres de calibration à d'autres conditions d'extrusion.

Références bibliographiques du second chapitre

AGAS96 Agassant J.-F., Avenas P., Sergent J.-P., Vergnes B., Vincent M., *La mise en forme des matières plastiques*, Lavoisier, Paris, 1996.

ANTH05 Anthiérens V., *Extrusion de tubes PA12*, Projet de BTS, CFAI de l'Eure, 2005.

BRIO02 Briot A. *Etude du calibrage de tubes extrudés en polyamide 12 et de son influence sur les propriétés mécaniques,* Rapport de stage, Mastère Matériaux et Mise en Forme, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris – CEMEF, Sophia Antipolis, 2002.

BAYE70 Farbenfabriken Bayer Aktien, *Process for the continuous production of thin-walled flexible tubes of thermoplastic plastics*, GB Patent n° 1,193,291, 1970.

CERD05 Données internes, Centre de Recherche d'Arkema, Serquigny, 2005.

CONR02 Conrad U., Pittman J.F.T., *PVC profile calibration: dependence of profile geometry and shrinkage on processing parameters*, 5th Esaform Conference on Material Forming, Krakow, Poland, 207-210, 2002.

COTT84 Cotto D., *Etude de la fabrication de films de polypropylène par extrusion et refroidissement sur rouleau thermostaté*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris – CEMEF, Sophia Antipolis, 1984.

DUFF90 Duffo P., *Etude théorique et expérimentale du procédé de fabrication de films minces polypropylène par extrusion-biétirage*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris – CEMEF, Sophia Antipolis, 1990.

DYNA75 Dynamit Nobel AG, *Process and apparatus for the extrusion and calibration of an elongated synthetic thermoplastic plastics member having a chamber extending lengthwise thereof*, GB Patent n° 1,529,370, 1975.

ELF97 Elf-Atochem, *Rilsan® A: Step into the future,* brochure, Elf Atochem SA, 1997.

ENDR93 Endrass B., *Profile mit höher Geschwindigkeit extrudieren*, Kunststoffe 83, 8, 584-586, 1993.

FAN00 Fan Ding F., Giacomin J., *Die lines in plastics extrusion*, J. Polym. Eng., 20, 1-39, 2000.

GAS99 Gas Injection Ltd, *Extrusion sizing/calibration dies with gas pressure control*, GB Patent n° 2,354,965, 1999.

GNEU82 Gneuss D., *Process for sizing pipes or tubes made of flexible plastics materials and sizing device for carrying out the process*, DE Patent n° 3,243,140, 1982.

HADE00 Hade A. J., Giacomin A. J., Slattery J. C., Githuku D. N., *Postdie extrusion of plastic pipe*, Polym. Plast. Technol. Eng., 39, 23-46, 2000.

LABA86 Labaig J.-J., Fenie M., Glotin M., *Extrusion Rilsan à grande vitesse,* Rapport de projet, Centre d'Etude de Recherche et Développement d'ATOFINA, Serquigny, 1986.

MICH92 Michaeli W., *Calibration of pipes and profiles. In : Extrusion dies for plastics and rubber*, 2ème rev. edition., Hanser Gardner Publications, Munich, 311-336, 1992.

MICH97 Michaeli W., Hauck J., *Orientierungsmessung liefert Zugfestigkeit on line*, Kunstoffe 87, 5, 582-588, 1997.

MITS73 Mitsui Petrochemical Industries, *Method of and apparatus for treating the outer surface and inner surface of a pipe of a thermoplastic resinous material produced by extrusion*, US Patent n° 4,159,889, 1973.

NOBR05 Nobrega J.M., Carneiro O.S., *Optimising the cooling efficiency of calibrators for extruded profiles*, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, paper SL01-9, Leipzig, 2005.

PARA02 Parant O., *Etude expérimentale et calcul des contraintes résiduelles dans des tubes extrudés en polyéthylène,* Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris – CEMEF, Sophia Antipolis, 2002.

PHIL98 Philipps J., Michaeli W., *Quality assurance in extrusion: defect detection on profiles by means of digital image processing*, SPE ANTEC'98, 3, 2596-2599, 1998.

PRED97 Predöhl W., Reitemeyer P., *Extrusion of pipes, profiles and cables. In : Plastics Extrusion Technology*, 2ème ed., Hanser Publications, Munich, 56-94, 1997.

$RHEE_1$01 Rhee S., White J.L., *Structure development in uni- and bi-axial stretching of extrusion cast polyamide 12 film*, SPE ANTEC'01, paper n°307, 1451-1455, 2001.

$RHEE_2$01 Rhee S., White J.L., *Orientation and mechanical properties of extrusion cast PA12 films in biaxial stretching process*, Intern. Polym. Process., 16, 388-397, 2001.

WARD75 Ward I.M., *Structure and properties of oriented polymers,* Applied Science Publishers, London, 1975.

CHAPITRE 3 : Caractérisation des tubes

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES TUBES 85

I. TECHNIQUES ET DEMARCHES EXPERIMENTALES 87
I.1. Tubes caractérisés 87
I.2. Orientation macromoléculaire 88
I.2.1. Biréfringence 88
I.2.2. Diffraction des rayons X 93
I.3. Comportement en fusion des tubes 95
I.4. Contraintes résiduelles 95
I.5. Etat de surface des tubes 96
I.5.1. Microtopographie et rugosité de surface sans contact 96
I.5.2. Démarche expérimentale 99
I.6. Propriétés mécaniques 100
I.6.1. Traction 100
I.6.2. Eclatement 101
I.6.3. Choc à froid 102

II. MICROSTRUCTURE 104
II.1. Comportement en fusion 104
II.1.1. Mesures DSC 104
II.1.2. Intensité lumineuse lors de la fusion 104
II.1.3. Complément : Morphologies dans l'épaisseur 106
II.2. Orientation cristalline 106
II.2.1. Structure cœur - peau 106
II.2.2. Mise en évidence de l'orientation superficielle par DRX et figures de pôles 107
II.2.3. Orientation à travers l'épaisseur : mesures de biréfringence 109
II.2.4. Origine de l'orientation en peau 111

III. ETAT DE SURFACE 112
III.1. Description globale de l'état de surface 112
III.1.1. Comparaison de deux conditions de calibration 112
III.1.2. Généralisation à d'autres conditions de calibration 114
III.2. Défauts de surface 115
III.2.1. Classification des défauts de surface 115
III.2.2. Evolution des défauts de surface au cours des essais de traction 117

IV. PROPRIETES MECANIQUES 121
IV.1. Traction 121
IV.1.1. Résultats 121
IV.1.2. Discussion 123
IV.2. Eclatement – Choc à Froid 125
IV.2.1. Eclatement 125
IV.3.2. Choc à froid 127

V. TUBES FLAMMES ET TUBES BICOUCHES PA/PE 127

V.1. Tubes flammés *127*
V.1.1. Orientation cristalline 128
V.1.2. Etat de surface 128
V.1.3. Propriétés mécaniques 129
V.1.4. Conclusion 130
V.2. Tubes bi-couches PE/PA *130*
V.2.1. Orientation cristalline 130
V.2.2. Etat de surface 130
V.2.3. Propriétés mécaniques 130

CONCLUSION 131
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU TROISIEME CHAPITRE 132

Caractérisation des tubes

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en avant les trois phénomènes majeurs liés à l'étape de calibration : le refroidissement du matériau, l'étirage subi au cours de la conformation, et la lubrification au sein du calibre. Qualitativement abordées au Chap.2 §I.2., les conséquences de ces trois aspects de la calibration sur la structure finale du tube vont maintenant être détaillées. Dans un premier temps, la structure caractéristique des tubes liée à l'étape de calibration est mise en évidence. Les morphologies et l'orientation moléculaire au sein des tubes sont présentées et quantifiées par microscopie optique, diffraction des rayons X, et mesures de biréfringence. Ensuite, l'état de surface des tubes est caractérisé par rugosimétrie sans contact. Il s'ensuit une classification des défauts de surface observés. Enfin, les propriétés mécaniques les plus couramment demandées dans les cahiers des charges industriels sont évaluées.

I. Techniques et démarches expérimentales

I.1. Tubes caractérisés

Le diamètre des tubes est autour de 8 ou de 10 mm. Trois types de tubes ont été extrudés pour permettre une caractérisation exhaustive :

- des tubes monocouches (e=1mm) : classiques de PA12, extrudés dans les conditions d'extrusion et de calibration présentées au chapitre 2. L'épaisseur est de 1 mm. Ces tubes sont utilisés lors des trois caractérisations envisagées ;

- des tubes bicouches PE/PA (e=100/1000µm) : une couche de polyéthylène (PE), d'une épaisseur voisine de 100 µm, entoure un tube de PA d'une épaisseur d'environ 1 mm. Le PE et le PA étant pelables à froid, il est possible de caractériser la couche de PE et le tube de PA séparément. Ces tubes seront principalement utilisés pour évaluer l'orientation moléculaire de la couche de PE (cf. §II.2.2.2) et les propriétés mécaniques du tube de PA (cf. §V.2.3) ;

- des tubes cinq couches PA/PE/PA/PE/PA (e=100/350/100/350/100µm) extrudés dans trois conditions types : faible ΔP, forte ΔP, et tube flammé (ligne McNeil). Les couches interne, médiane, et externe de PA ont une épaisseur d'environ 100 µm et les couches intermédiaires de PE sont voisines de 350 µm d'épaisseur. Le tube final a donc une épaisseur de 1 mm, de façon à se rapprocher des dimensions des tubes monocouches. Les couches interne, médiane, et externe de PA sont testées séparément, le PA et le PE étant pelables. Ces tubes seront caractérisés mécaniquement pour comparer les propriétés du matériau en surface et à cœur.

I.2. Orientation macromoléculaire

L'orientation moléculaire au sein de matières plastiques est généralement évaluée par des méthodes optiques telles que les mesures de biréfringence, des méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie infrarouge, sur des échantillons obtenus par microtomie ou simple découpe [BEN99], ou des techniques de diffraction des rayons X. Ainsi, dans le cas de films de PA12, Rhee et White [RHEE$_3$01] réalisent des figures de pôles à partir d'expériences de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).

Dans notre étude, nous utilisons des mesures de biréfringence et de diffraction des rayons X. L'apport et l'échelle d'investigation de ces deux techniques vont être présentés successivement.

I.2.1. Biréfringence

I.2.1.1. Généralités

Dans le cas de la mise en forme de matières plastiques, la biréfringence observée sur le produit final a deux origines distinctes créées par le procédé lors du refroidissement : l'orientation macromoléculaire figée et les contraintes résiduelles. La présence simultanée de ces deux composantes au sein de l'échantillon à étudier nécessite de pouvoir découpler la contribution de ces deux causes sur la valeur globale de biréfringence.

Pour mesurer la biréfringence d'orientation, la méthode consiste à découper le tube initial de façon à relaxer au maximum les contraintes résiduelles. Nous supposons qu'il ne reste alors que la biréfringence due à l'orientation. Cette hypothèse sera confirmée par la suite (cf. §II.2.3.3), en utilisant les expériences décrites au §I.2.1.5.2.

I.2.1.2. Particularités des tubes

Les observations peuvent être réalisées dans les plans (r,θ) et (r,z), cf. figure III.1. Toutefois, après une étude préliminaire, il s'avère que le plan (r,θ) ne présente qu'une très légère orientation. Ceci nous a conduit à privilégier uniquement les observations réalisées dans le plan (r,z) dans toute la suite de l'étude.

Figure III.1.:
Plans de coupe pour observation en microscopie optique

La localisation des prélèvements doit être extrêmement bien connue. Les tubes peuvent en effet présenter deux particularités qui affectent les valeurs de biréfringence selon l'endroit où on la mesure :

- *lignes de ressoudure* : six lignes de ressoudure de matière sont observables pour des coupes dans le plan (r,θ), comme le montre la figure III.2. Ces lignes de ressoudure correspondent aux six ailettes de la torpille montée dans la tête d'extrusion. Ces lignes devront être repérées lors des mesures afin d'apprécier leur influence sur les valeurs de biréfringence.

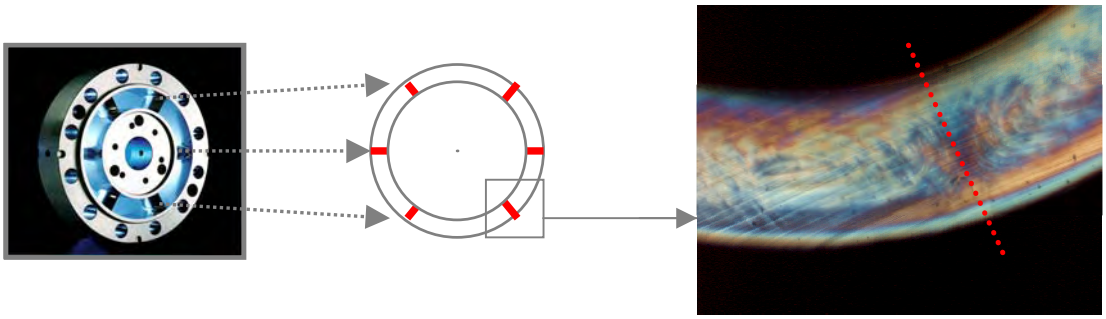


Figure III.2.
Lignes de ressoudure – Coupe dans le plan (r,θ)

- *génératrice inférieure* : lorsque l'on travaille avec des distances calibre-filière (DCF) élevées (supérieures à 60 mm) le polymère fondu est soumis à un frottement important sur le bas du conformateur du fait de la gravité. Ce frottement, combiné au refroidissement simultané induit par le DSU, peut amener à une orientation d'un niveau supérieur à celui observé en d'autres points du tube [LABR88]. La surface peut donc être plus orientée le long de la génératrice inférieure du tube dans certaines conditions de calibration.

Le repérage des lignes de ressoudure et de la génératrice inférieure doit donc être minutieux pour que les mesures de biréfringence soient reproductibles et comparables d'un tube à l'autre.

I.2.1.3. Préparation des échantillons

La préparation se fait sur une polisseuse en utilisant des papiers abrasifs de taille de grains décroissante (papiers SiC de granulométrie 180, 320, 600, et 1200) et un renouvellement d'eau continu visant à maintenir la température du matériau au contact du papier aussi basse que possible. Après chaque étape de polissage (n), la qualité de la surface polie est évaluée par observation au microscope optique, et considérée comme acceptable si les rayures générées lors de l'étape de polissage précédente (n-1) ont été totalement éliminées.

L'épaisseur des échantillons obtenus est de l'ordre de 200 µm.

I.2.1.4. Mesures de biréfringence dans l'épaisseur du tube

I.2.1.4.1. Principe de la mesure

Dans le cas d'échantillons plans d'épaisseur faible, l'effet de la différence de deux déformations principales est directement observable par un montage classique de photoélasticimétrie : une lumière monochromatique polarisée linéairement traverse l'échantillon puis un analyseur. La traversée du milieu anisotrope d'épaisseur e introduit une différence de marche $\delta = e.\Delta n = e.(n_{II}-n_I)$, avec n_I et n_{II} les indices de réfraction du matériau dans les directions I et II. Cette différence de marche est associée à un déphasage ϕ entre les composantes du rayon lumineux tel que :

$$\phi = \delta\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) = 2\pi e\left(\frac{\Delta n}{\lambda}\right) \qquad \text{(III.1)}$$

où λ désigne la longueur d'onde de la lumière monochromatique utilisée. L'intensité reçue par l'observateur est alors :

$$I = I_0.\sin^2(2\beta).\sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \qquad \text{(III.2)}$$

β désigne l'angle entre la direction du rayon polarisé incident et une direction principale du tenseur des indices de réfraction. Ceci va se traduire par un système d'interférences présentant un certain nombre de raies d'extinction. Les franges d'extinction seront observables dans deux conditions :

- $\beta = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2...$ les bandes d'extinction sont alors dites « isoclines » et sont mises en évidence par rotation simultanée des axes du polariseur et de l'analyseur.
- $\phi = 0, 2\pi, 4\pi$…les franges correspondantes sont dites « isochromes ».

La lumière peut être polarisée circulairement et les isoclines sont alors éliminées. Dans ce cas, l'intensité reçue se limite à :

$$I = I_0.\sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \qquad \text{(III.3)}$$

Il y a donc extinction totale pour $\phi = 2k\pi$, où k = 0, 1, 2…est l'ordre de la raie d'extinction. D'après l'équation III.2., la biréfringence locale est alors définie par :

$$\Delta n = \frac{k\lambda}{e} \qquad \text{(III.4)}$$

I.2.1.4.2. Méthodes de mesure

a. Orientation des échantillons

La mise en évidence de la biréfringence est la suivante : sur un microscope polarisant à polariseurs croisés, les objets biréfringents passent par l'extinction quatre fois au cours d'une rotation complète de la platine, soit tous les 90 degrés. Les directions principales de vibration de l'objet sont alors parallèles aux directions de transmission des polariseurs. C'est au milieu de ces quatre positions que l'objet est le plus clair : ces orientations de clarté maximale sont appelées positions diagonales. Les différences de

marche ne peuvent être mesurées qu'en position diagonale. En pratique, nous nous placerons sur une de ces positions pour déterminer la biréfringence.

Deux méthodes de mesures ont été employées : une mesure globale basée sur l'indexation des raies d'extinction, et une mesure locale par compensateur basculant.

b. Indexation des lignes d'extinction

Après orientation de l'échantillon, un filtre de couleur verte est ajouté au dispositif dans le but de produire une lumière monochromatique de longueur d'onde λ égale à 546 nm. Les raies d'extinction générées par la biréfringence sont observées le long de la direction d'extrusion, parallèlement à la surface du tube (cf. figure III.3). Une raie d'extinction est identifiée par un indice (k = 1, 2, 3…), et sa position est repérée dans l'épaisseur. L'indice k augmente de la raie la plus éloignée de la surface (k=1), vers les raies les plus proches de la surface externe.

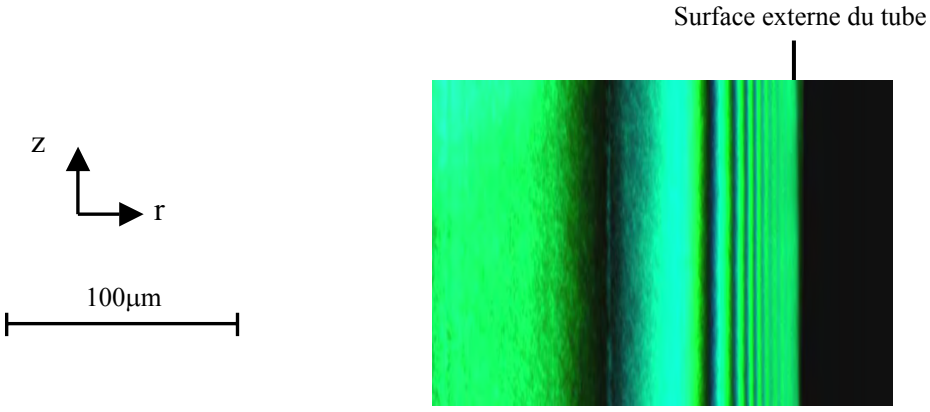


Figure III.3 : Photographie d'une coupe (r,z) d'épaisseur 220 µm en lumière monochromatique en transmission (λ = 546 nm)

En faisant l'hypothèse que les directions principales d'orientation sont les directions du procédé, la valeur de biréfringence (Δn_{rz}) dans le plan (r,z) le long de chaque ligne d'extinction se calcule à partir de la formule (III.4), avec λ = 546 nm.

Connaissant la valeur de biréfringence en plusieurs points de l'épaisseur du tube, nous en déduisons l'évolution de la biréfringence à travers l'épaisseur du tube. Ces profils sont déterminés trois fois pour chaque condition de calibration, sur trois tubes distincts.

c. Mesure locale par compensateur basculant

Nous avons ensuite cherché à vérifier les valeurs de biréfringence déterminées par indexation. Une mesure locale a donc été effectuée à l'aide d'un compensateur Leitz B (type Berek) cinq ordres, constitué d'une lame ¼ d'onde basculante (MgF_2). Cette lame permet d'introduire une différence de marche optique variable, et donc de déplacer la ligne d'extinction sur la largeur de l'échantillon, c'est-à-dire dans l'épaisseur du tube pour les coupes (r,z), comme le montrent les clichés de la figure III.4.

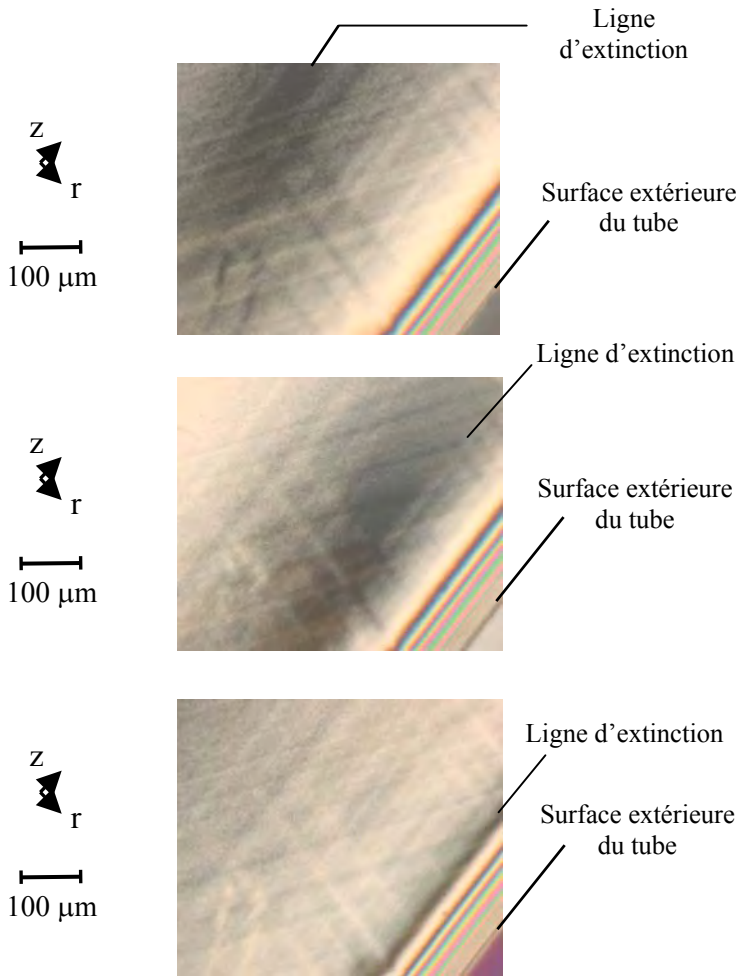


Figure III.4 : Déplacement d'une ligne d'extinction dans l'épaisseur du tube à l'aide d'un compensateur basculant - plan (r,z)

Pour chaque point de l'échantillon la raie d'extinction apparaît pour deux angles (un angle positif et un angle négatif) du compensateur basculant. De la somme de ces deux angles est déduite la différence de marche δ en ce point, à l'aide d'abaques [LEIT]. La biréfringence peut donc être mesurée en tout point de l'échantillon à partir de la formule $\Delta n = \delta/e$, connaissant l'épaisseur des échantillons. Cette mesure est répétée trois fois en dix points de l'épaisseur du tube, pour chaque condition de calibration.

I.2.1.5. Caractérisation de la peau externe du tube

I.2.1.5.1. Biréfringence

L'épaisseur des échantillons obtenus par polissage ne permet pas une mesure précise de la biréfringence à l'extrême surface du tube. En effet, les lignes d'extinction sont difficiles à distinguer lorsqu'on se rapproche de la surface. Des coupes (r,z) ont donc été réalisées au microtome dans le but d'obtenir des échantillons d'épaisseur 6, 10, et 20 µm. La biréfringence en peau peut alors être mesurée en utilisant le compensateur basculant. Ces observations permettent de compléter en surface les profils précédents.

Les mesures sont réalisées trois fois, sur trois échantillons distincts, pour chacune des conditions de calibration. Les valeurs de biréfringence sont déterminées à ± 0.001.

I.2.1.5.2. Relaxation moléculaire

Le niveau d'orientation du matériau peut aussi être évalué en considérant la relaxation moléculaire des chaînes à haute température [CARN05]. Dans notre étude, une observation en microscopie optique de la fusion de coupes (r,z) obtenues au microtome a été réalisée. L'évolution de l'intensité lumineuse de l'échantillon au cours d'un chauffage à 1°C/min est évaluée localement à travers l'épaisseur avec le logiciel Scion Image. L'intensité lumineuse est reliée à l'orientation.

I.2.2. Diffraction des rayons X

Deux techniques expérimentales ont été utilisées : la méthode de Debye-Scherrer en chambre plane et la méthode des figures de pôles.

Comme nous l'avons présenté au Chap.1-§I.3.2, les raies de diffraction les plus intenses pour le PA12 sont 020 ($2\theta = 15,9°$), 040 ($2\theta = 8,0°$), 001 ($2\theta = 4,2°$), et 201 ($2\theta = 2,4°$). Elles correspondent à une structure pseudo-hexagonale [COJA73]. Les raies 020 (ou 040) et 001 permettent d'évaluer directement l'orientation des axes cristallographiques $\vec{b}$ et $\vec{c}$, respectivement. A noter que l'axe $\vec{b}$ correspond ici à l'axe des chaînes (cf. Chap.1 - figure I.5). La raie 201 fournit une information couplée sur ces deux axes. Toutefois, la raie 201 n'est pas toujours exploitable, car nettement moins intense. D'autre part, les raies 020 et 040 sont parfois difficiles à mesurer car peu accessibles avec les dispositifs utilisés. C'est donc principalement la raie 001 qui sera exploitée. Cette raie donne une information sur les feuillets contenant les liaisons hydrogènes (cf. Chap.1 - figure I.5.b).

Pour repérer la position de l'échantillon, le système d'axes adopté est le suivant :

- DM : direction de mise en œuvre, composante z du tube dans notre cas ;
- DT : direction transverse, contenue dans le plan de l'échantillon et perpendiculaire à DM, composante θ du tube dans notre cas ;
- DN : direction normale au plan de l'échantillon, composante r du tube dans notre cas.

I.2.2.1. Méthode de Debye-Scherrer

La méthode de Debye-Scherrer permet une analyse qualitative de l'orientation cristalline. Le faisceau monochromatique incident arrive perpendiculairement à la surface de l'échantillon après avoir traversé un collimateur (figure III.5). Un film photographique plan placé parallèlement à la surface de l'échantillon intercepte les faisceaux diffractés, et laisse passer le faisceau directement transmis en son centre (faisceau non diffracté). Ce faisceau est ensuite absorbé par un puits de plomb.

La direction des faisceaux diffractés est directement liée à l'ordre cristallin de l'échantillon. En effet, selon la loi de Bragg, la condition nécessaire pour qu'une famille de plans cristallographiques d'indices {hkl} diffracte est :

$$2d_{hkl}.\sin\theta = n\lambda \qquad \text{(III.5)}$$

avec d_{hkl}, distance interréticulaire associée à la famille de plans {hkl} ; θ, l'angle d'incidence du faisceau X sur la famille de plans considérée ; n, un entier positif ; λ, la longueur d'onde des rayons X.

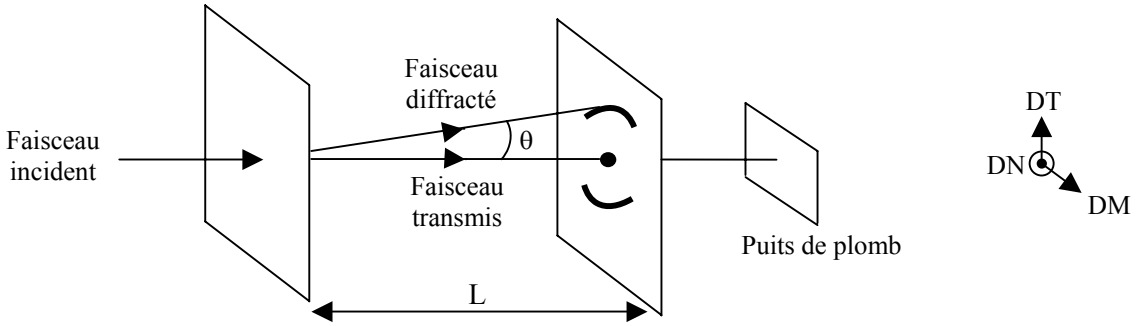


Figure III.5 : Diffraction des rayons X en chambre plane par la méthode de Debye-Scherrer

Les faisceaux diffractés se situent sur un cône dont l'intersection avec le film photographique donne un anneau ou des arcs de diffraction de rayon R = L.tan2θ, où L est la distance film-échantillon. La direction horizontale du film plan est DM, et la direction verticale est DT. Cette technique donne donc des informations sur l'orientation des axes cristallographiques par rapport aux composantes DM et DT de la mise en forme. Si le matériau est isotrope (pas d'orientation privilégiée), chaque famille de plans diffractants produit, pour une valeur de n donnée, un anneau circulaire et continu. En revanche, si la répartition des cristallites n'est pas aléatoire, la diffractogramme présente des arcs de cercle ou des taches ponctuelles, et non plus des anneaux : l'échantillon est dit orienté ou texturé. Par exemple, sur la figure III.5, les arcs indiquent une orientation prononcée des normales aux plans diffractants selon DT.

I.2.2.2. Figure de pôles

L'orientation des plans dans l'échantillon peut être représentée par la projection stéréographique des normales aux plans cristallographiques {hkl} pour l'ensemble de l'espace. La distribution des normales aux plans est obtenue en positionnant l'échantillon sur un goniomètre de texture qui permet de balayer toutes les positions de l'espace. Si l'échantillon est isotrope, les points obtenus sont uniformément répartis sur la projection. A l'inverse, dans le cas d'orientation préférentielle, le nombre de points sera plus important dans certains domaines de la projection que dans d'autres. En joignant alors, par des lignes de niveaux, les zones où la densité de points est identique, nous obtenons une figure circulaire appelée figure de pôles du plan {hkl} et notée hkl. Le plan de projection de la figure de pôles correspond au plan (DM, DT) = (z,θ).

I.2.2.3. Conditions expérimentales

La méthode de Debye-Scherrer est utilisée sur deux types d'échantillons :

- des tubes d'une épaisseur complète (1 mm),

- des coupes (θ,z) d'épaisseurs comprises entre 150 et 200 µm prélevées en peau externe des tubes.

Les clichés de diffraction sont obtenus à partir d'un bombardement au rayonnement X du cuivre, filtré au nickel, de longueur d'onde 1,5405Å.
Les figures de pôles sont réalisées sur les couches de PA des tubes cinq couches et sur la couche de PE des tubes bicouches (cf. §I.1).

I.3. Comportement en fusion des tubes

Comme nous l'avons vu au chapitre 2-§I.2.4 et dans la modélisation thermique (cf. Chap.2-§IV.2.2.1.2), les vitesses de refroidissement sont très variées entre la peau (400°C/s) et le cœur du tube (60°C/s). Les cinétiques de cristallisation sont donc différentes, et la cristallinité est variable dans l'épaisseur.

Pour évaluer la cristallinité à travers l'épaisseur du tube, deux méthodes sont employées, basées sur l'étude du comportement en fusion en fonction de la localisation dans l'épaisseur. Tout d'abord, la fusion des tubes est étudiée par DSC (cf. Chap.1-§II.1.2), pour plusieurs positions dans l'épaisseur. Des coupes (θ,z) de 25 et 500 µm d'épaisseur, obtenues par microtomie à différentes profondeurs, sont chauffées puis refroidies à 10°C/min. Les prélèvements sont réalisés à cinq niveaux, représentés figure III.6.

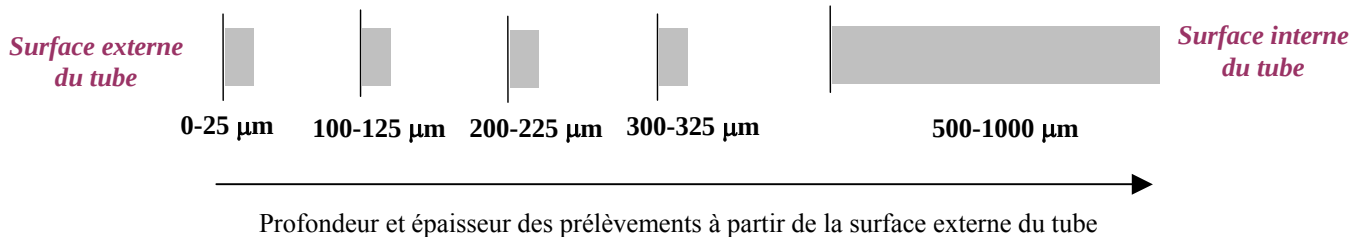


Figure III.6 : Positions des coupes (θ,z) dans l'épaisseur du tube pour l'étude DSC

Dans un deuxième temps, la fusion à 1°C/min de coupes (r,z) est suivie par microscope optique. De façon similaire à la méthode décrite au §I.2.1.5.2, l'intensité lumineuse est mesurée à plusieurs profondeurs de l'épaisseur du tube au cours du chauffage. La diminution d'intensité lumineuse au cours de la fusion, propre à chaque position étudiée, donne le profil des températures de fusion à travers l'épaisseur du tube.

I.4. Contraintes résiduelles

Il existe plusieurs méthodes de mesures des contraintes résiduelles [WILL81]. La manière la plus courante d'évaluer qualitativement les contraintes $\sigma_{\theta\theta}$ au sein de tubes, est de couper le tube le long de la génératrice (z) et de mesurer l'angle de fermeture ou d'ouverture (cf. Figure III.7).

Si le tube s'ouvre ($\alpha>0$), cela signifie que la couche externe est en traction ($\sigma_{\theta\theta}>0$) et la couche interne en compression ($\sigma_{\theta\theta}<0$). A l'inverse, si le tube se referme ($\alpha<0$), l'extérieur du tube est en compression et l'intérieur en traction. Dans notre cas, la mesure sera effectuée sur une longueur de 10 cm, la longueur pouvant influencer l'ouverture du tube [CLUT95], [PARA02].

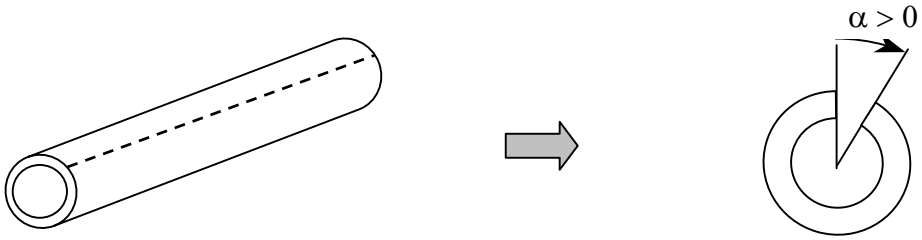


Figure III.7 : Mesure de l'angle d'ouverture ou de fermeture du tube après découpe

Même si, dans la bibliographie, la validité de cette méthode se restreint souvent au cas de tuyaux de fine épaisseur et de diamètre important, la sensibilité de l'angle α aux paramètres de calibration a été démontrée par Parant [PARA02], ce qui souligne l'intérêt de cette mesure.

A noter que d'un point de vue quantitatif, plusieurs études proposent des méthodes de calcul des contraintes $\sigma_{\theta\theta}$ et du profil de contraintes à travers l'épaisseur. Nous retiendrons la formule qui exprime, dans l'hypothèse d'un tube mince, les contraintes résiduelles $\sigma_{\theta\theta}$ en fonction de l'épaisseur e de l'échantillon, du module d'Young E, du coefficient de Poisson ν, et des diamètres du tube avant et après découpe D_0 et D_f :

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{e.E}{1-\nu^2} * \frac{D_f - D_0}{D_f.D_0} \qquad \text{(III.6)}$$

I.5. Etat de surface des tubes

I.5.1. Microtopographie et rugosité de surface sans contact

L'analyse de l'état de surface des tubes est faite par microtopographie de surface sans contact. Le principe de mesure et les paramètres statistiques usuels d'analyse sont détaillés. L'apport de cette technique est double : déterminer la rugosité moyenne de la surface étudiée, et décrire avec précision les points spécifiques observés (défauts de surface, surépaisseur, arrachements de matière,…).

I.5.1.1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de l'appareil (*Altisurf 500*) est le suivant. Un faisceau lumineux issu d'une lampe halogène (lumière blanche, polychromatique) passe par une fibre optique jusqu'à une sonde passive. Cette sonde passive possède une lentille à forte aberration chromatique. Le rôle de cette lentille est de décomposer le faisceau lumineux en ondes monochromatiques sur une certaine distance que l'on appelle gamme de mesure, ici 300 microns. En fonction du relief de la surface analysée,

certaines longueurs d'ondes vont être réfléchies. Ces dernières vont être interprétées en terme d'altitude, figure III.8. Dans la suite de l'étude, les altitudes seront notées r, pour respecter le repère (r,θ,z) défini au sein du tube.

D'autre part, même si les mesures sont faites principalement le long de la génératrice des tubes, l'influence de la courbure sur la mesure est prise en compte par le logiciel utilisé (*Altimap*). Celui-ci permet en effet, connaissant le rayon du tube étudié, de redresser la surface balayée (suppression de forme).

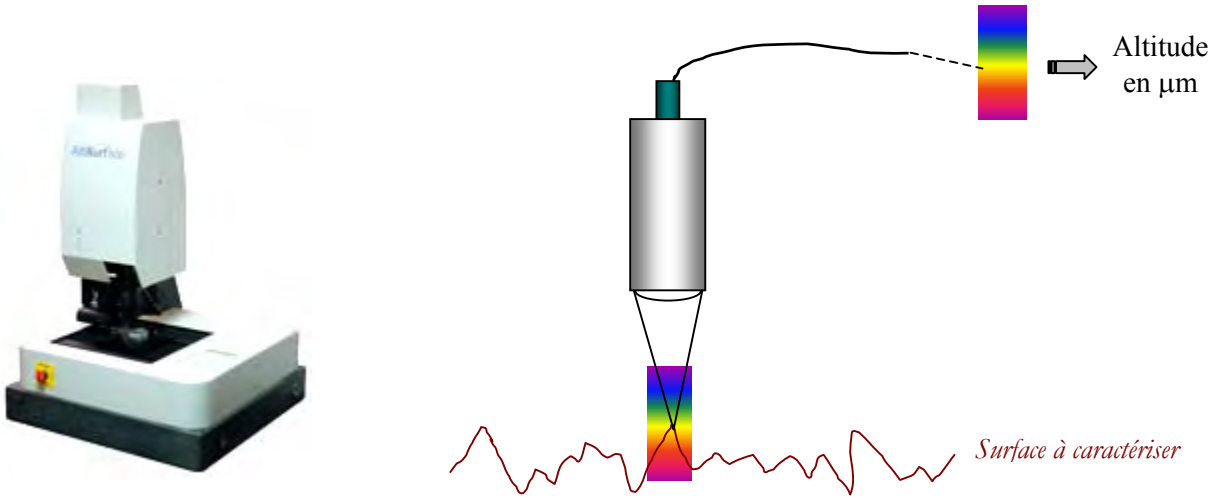


Figure III.8 : Schéma de fonctionnement de l'altisurf 500

I.5.1.2. Traitement de la surface

I.5.1.2.1. Définition des paramètres statistiques standards

Les données acquises font l'objet d'un traitement informatique (logiciel *Altimap*) permettant de caractériser l'état de la surface, calculer des paramètres normalisés 2D et 3D, mesurer des distances, hauteurs, angles, évaluer des volumes de creux ou de pics, représenter la surface en 2D et 3D suivant divers modes. Les paramètres statistiques standards les plus utiles sont regroupés par catégorie aux tableaux III.1.

Singularités			Vide / Matière	
Sv	**Sp**	**St**	**Vvv**	**Vvc**
Vallée la plus profonde	Pic le plus haut	Amplitude maximum	Volume de vide des vallées	Volume de vide à coeur

Pics			Rugosité	
Sr	**Sds**	**SPc**	**Sa**	**Sq**
Hauteur des 10 amplitudes maximales	Densité de pics	Densité de pics entre 2 altitudes	Rugosité en r	Rugosité en r²

Tableaux III.1 : Définition par catégories des paramètres standards les plus courants

La définition de chacun des paramètres est la suivante :

- Sv, *profondeur de la vallée la plus profonde*, correspond à la différence d'altitude entre le plan moyen (moyenne de toutes les altitudes de la surface étudiée) et la vallée la plus profonde. Sv est un paramètre qui décrit une particularité de la surface étudiée ;
- Sp, *hauteur du pic le plus haut*, correspond à la différence d'altitude entre le plan moyen et le pic le plus haut. Tout comme Sv, Sp est un paramètre qui décrit une particularité de surface ;
- St, *amplitude maximale de la surface*, est la somme de Sv et Sp ;
- Vvv, *volume de vide des vallées*, est le volume total de vide de la surface, obtenu en mesurant l'espace situé entre les points de la surface et un plan fictif horizontal situé à l'altitude maximale de la surface. Ce paramètre s'appuie donc sur un point particulier de la surface (pic le plus haut) ;
- Vvc, *volume de vide à cœur*, correspond au volume de vide entre deux plans centrés autour du plan médian. Le calcul de Vvc ne se base pas sur une particularité de surface ;
- Sr, *hauteur des dix points de la surface,* est la moyenne de la distance entre les cinq plus grands pics et les cinq creux les plus profonds ;
- Sds, *densité de pics*, correspond au nombre de pics par mm² étudié. Un point est considéré comme sommet s'il est plus haut que ses 8 voisins. Ce paramètre dépend donc du pas de mesure, utilisé pour balayer la surface étudiée ;
- SPc, *densité de pics entre deux altitudes*, correspond à la densité de pics entre deux altitudes r_1 et r_2 définies au départ. r_1 et r_2 sont exprimées par rapport au plan moyen. Un pic est compté s'il dépasse r_2 et redescend au dessous de r_1. SPc permet d'évaluer le nombre de pics d'une surface au dessus d'une altitude donnée. Le choix de r_1 et r_2 convenables est déterminant pour pouvoir exploiter ce paramètre ;
- Sa, *rugosité en r*, est la moyenne arithmétique des écarts à la moyenne ($\bar{r}$) et se calcule par la formule :

$$\frac{1}{NM}\sum_{\theta=0}^{N-1}\sum_{z=0}^{M-1}\left|r_{\theta,z}-\bar{r}\right| \qquad \text{(III.7)}$$

  Sa exprime la rugosité en prenant en compte toutes les aspérités en r (pics et vallées), en chaque point (θ,z) du maillage de la surface ;

- Sq, *rugosité en r²*, représente la moyenne quadratique des écarts à la moyenne :

$$\sqrt{\frac{1}{NM}\sum_{\theta=0}^{N-1}\sum_{z=0}^{M-1}\left|(r_{\theta,z}-\bar{r})^2\right|} \qquad \text{(III.8)}$$

Sq exprime la rugosité en prenant en compte toutes les aspérités en r² (pics et vallées) en chaque point (θ,z) du maillage de la surface.

I.5.1.2.2. Pertinence des paramètres standards

Comme nous allons le présenter ci-après, la caractérisation de l'état de surface consiste en deux points : une évaluation globale de la rugosité des tubes, et une description des particularités de surface. Les paramètres présentés ci-dessous ne sont pas forcément tous pertinents pour chacune des ces deux études.

Dans le premier cas, nous retiendrons les grandeurs traduisant la globalité de la surface étudiée et dont le calcul n'accorde pas une importance trop grande à des défauts de surface isolés. Nous travaillerons donc sur : Vvc, Sr, Sds, SPc, Sa, Sq (définis comme paramètres du groupe 1). Vvv pourra être ajouté à cette liste si l'altitude maximale de la surface étudiée s'intègre à la distribution globale des autres pics (écart-type convenable avec les autres sommets). Dans le second cas, nous nous attacherons principalement à décrire des profondeurs de défauts, ou des surépaisseurs. Les paramètres Sv, Sp et St (paramètres du groupe 2) seront utilisés préférentiellement.

I.5.2. Démarche expérimentale

I.5.2.1. Rugosité globale initiale

Dans cette 1ère partie, nous chercherons à décrire globalement l'état de surface des tubes, en s'appuyant sur les paramètres standards du groupe 1. Nous travaillerons donc, dans un premier temps, sur l'analyse de tubes obtenus dans des conditions de calibration antagonistes : les conditions 1 et 2, détaillées au Chap.2-§III.2.3. Puis nous tenterons de généraliser nos observations à des conditions de calibration plus variées.

Pour chaque tube, 8 mesures sont effectuées (logiciel *Altisurf*) sur la circonférence (~ tous les 45°) sur une surface de 1,2 x 1,2 mm². Environ 20% de la circonférence totale a donc été étudiée. Les paramètres standards sont calculés après avoir traité la surface brute à l'aide du logiciel *Altimap* (suppression de forme de la surface, rebouchage des points non mesurés,…). Les dimensions finales des surfaces étudiées sont 0,951 x 0,951 mm².

I.5.2.2. Caractérisation des particularités avant, pendant et après traction

Trois méthodes d'investigation ont été mises en place pour décrire et quantifier l'état de surface de chaque tube avant, pendant et après les essais de traction (cf. §I.6.1). Nous pourrons ainsi, en termes de défauts de surface, définir l'état de surface initial des tubes, observer la propagation de la rupture, et décrire le faciès de rupture. Ces caractérisations se font sur les trois couches de PA (externe, intermédiaire, et interne) des tubes cinq couches.

- Tout d'abord, les tubes sont observés en microscopie optique en réflexion (LEICA DMRX) dans le but de classifier l'ensemble des défauts de surface. La largeur, la profondeur, et la direction des défauts de surface sont évaluées avant, pendant et après le test de traction. La profondeur est mesurée par contraste interférentiel, en utilisant le dispositif de Mirau. Ce dispositif s'emploie en lumière blanche et permet la création de franges d'interférences. Ces franges sont séparées par 0,3 μm, et servent de lignes de niveau. En faisant varier la position des franges, on balaye l'ensemble des altitudes de la surface étudiée du point le plus bas jusqu'au point le plus haut. En prenant une photo chaque fois que l'on fait varier la position des franges, nous en déduisons l'altitude de chaque point de la surface par rapport à la surface médiane, et en particulier l'altitude du pic le plus haut, et du creux le plus profond.

- Parallèlement, l'analyse des défauts de surface est réalisée par microrugosimétrie sans contact avant, pendant et après les tests de traction décrits au §I.6.1.1.

- Enfin, l'évolution de l'état de surface pendant les essais de tractions décrits au §I.6.1.2 est suivie et enregistrée à l'aide d'une caméra vidéo (CANON EX1) combinée à un macroscope optique (LEICA M420). Cette méthode est utilisée pour deux directions de traction : z et θ.

I.6. Propriétés mécaniques

I.6.1. Traction

Les essais de traction sont réalisés sur deux types d'échantillons :

1. des éprouvettes en haltère prélevées dans les tubes,
2. des éprouvettes rectangulaires prélevées dans chaque couche de PA des tubes cinq couches.

I.6.1.1. Eprouvettes en haltère

La traction sur tubes entiers (mors spécifiques) ne permet pas toujours une mesure fiable de l'allongement à la rupture des tubes. Il est fréquent que le tube casse au niveau de zones fragilisées lors de l'essai de traction. Des ruptures au niveau des mors sont souvent observées, ce qui amène à des incertitudes de mesures élevées. Lors d'essais préliminaires pratiqués sur des tubes entiers, les incertitudes sur les valeurs d'allongements se situaient autour de 15%, amenant à un écart type moyen

de l'ordre de 5,8%. Comparée au domaine d'étude limité (137-240%) et à la proximité des valeurs d'allongement, cette valeur est élevée et appelle confirmation par un essai plus fiable.

Nous avons donc opté pour des essais de traction sur des éprouvettes ISO ½ (Figure III.9.) prélevées à l'emporte pièce dans les tubes, dans le sens d'extrusion. Pour chaque tube étudié, cinq éprouvettes

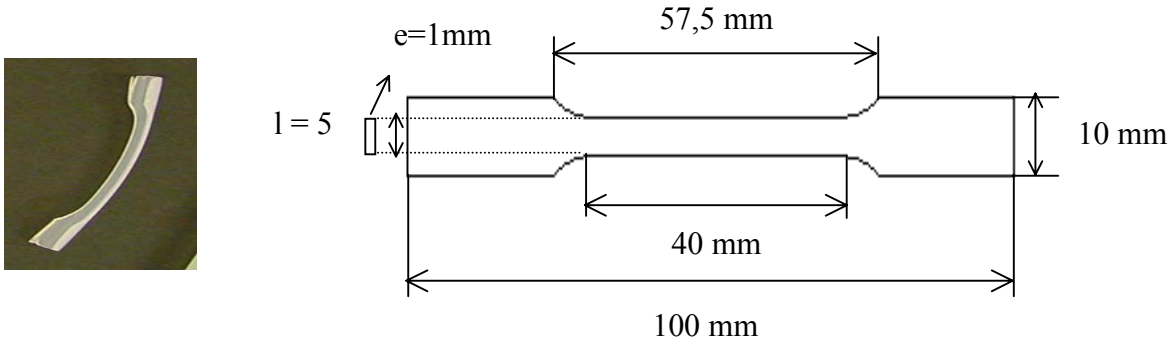


Figure III.9. : Eprouvettes ISO ½

sont testées selon z à une vitesse de traverse de 50 mm/min, à température ambiante. Ce type d'éprouvettes présente l'avantage de limiter les ruptures au niveau des mors.

I.6.1.2. Eprouvettes rectangulaires

Pour mettre en évidence la différence de propriétés mécaniques entre la surface et l'intérieur des tubes, des éprouvettes rectangulaires sont prélevées sur chacune des couches (interne, intermédiaire, et externe) de PA des tubes cinq couches. Ces éprouvettes vont aussi permettre d'évaluer les propriétés des tubes selon z et θ, à différentes positions de l'épaisseur du tube.

Dans un premier temps, nous avons testé selon z des bandes longitudinales de dimensions 0,1 x 16 x 100 mm^3 en (r,θ,z), à 50 mm/min à 25°C, avec une machine de traction Zwick.

Ensuite, des échantillons rectangulaires de dimensions 0,1 x 5 x 5 mm^3 en (r,θ,z) ont été testés séparément dans les directions z et θ, avec une machine de traction de Polymer Laboratories (Minimat) à 1 $mm.min^{-1}$ à 25°C. Ces essais ont aussi été suivis avec une caméra vidéo combinée avec un macroscope optique (cf. §I.5.2.2).

I.6.2. Eclatement

I.6.2.1. Généralités

Les essais d'éclatement apparaissent dans la plupart des cahiers des charges automobiles. Les principales normes utilisées lors de ces tests sont : DIN 53758, DIN 73378, ISO 7628, SAE 5844. En général la pression appliquée est de l'ordre de quatre fois la pression en service.

Plusieurs études ont été faites dans le but de prédire la pression d'éclatement des tubes à partir des courbes contrainte / déformation. Durban [DURB79] propose un modèle reliant contrainte d'éclatement et pression d'éclatement dans le cas de tubes à paroi mince soumis à des sollicitations radiales. Germain [GERM98] reprend cette étude dans le cas de tubes en polyamide. Pour un tube de rayon moyen R et d'épaisseur e soumis à une pression p, la contrainte orthoradiale σ_θ vaut :

$$\sigma_\theta = \frac{pR}{e} \tag{III.9}$$

Pendant l'essai d'éclatement, R augmente et e diminue selon les expressions :

$$R = R_0 \exp\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon\right) \tag{III.10}$$

$$e = e_0 \exp\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon\right) \tag{III.11}$$

où R_0 est le rayon initial du tube, e_0 l'épaisseur initiale du tube, et ε la déformation vraie.

La pression dans le tube est donnée par :

$$p = \frac{2}{\sqrt{3}}\frac{e_0}{R_0}\sigma(\varepsilon)\exp(-\sqrt{3}\varepsilon) \tag{III.12}$$

Dans cette formule, $\sigma(\varepsilon)$ désigne la contrainte vraie. La relation $\sigma(\varepsilon)$ peut être obtenue à partir d'essais de traction uniaxiaux.

La pression exprimée par la formule (III.12) passe par un maximum p_{max} : la pression d'éclatement. σ_θ s'exprime alors par :

$$\sigma_\theta = \frac{R_0}{e_0}p_{max} = \max\left\{\frac{2}{\sqrt{3}}\sigma e^{-\sqrt{3}\varepsilon}\right\} \tag{III.13}$$

I.6.2.2. Essais réalisés

Les tests d'éclatement ont été réalisés à 23°C avec une rampe de montée en pression égale à 2,5 bar/s, et à 130°C à 0,5 bar/s. Dix conditions de calibration ont été testées à vitesse de ligne identique (19,6 m/min). Ces conditions sont détaillées dans l'annexe 3.

I.6.3. Choc à froid

I.6.3.1. Intérêt

L'essai de choc consiste en une sollicitation mécanique à grande vitesse et à énergie élevée amenant à la rupture instantanée de l'échantillon étudié. Cet essai apporte un complément intéressant aux essais de traction. En effet, il permet d'évaluer la fragilité du matériau, paramètre qui est généralement synonyme de faible allongement à la rupture.

Dans cette optique, nous avons cherché à confirmer les résultats obtenus en traction, et à différencier les tubes présentant des allongements à la rupture proches. Nous avons donc opté pour un essai de choc très discriminant : le choc Charpy à -40°C.

I.6.3.2. Choc Charpy

Le choc Charpy caractérise la résistance au choc du matériau, c'est-à-dire l'énergie absorbée au cours de la rupture par l'échantillon. Le choc est produit par une masse à mouvement pendulaire (Figure III.10). L'éprouvette repose sur deux appuis simples avec une charge centrale (sollicitation en flexion). L'énergie de rupture est calculée à partir de l'angle de remontée du pendule après la rupture. Les caractéristiques des appareils de choc pendulaires doivent être conformes aux normes NF A 03-508 ou ISO 13802.

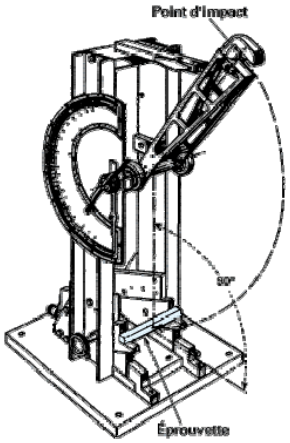


Figure III.10 : Machine d'essai de choc pendulaire (mouton-pendule) [KRAW99]

L'éprouvette testée peut être entaillée, le sens de percussion étant alors à l'opposé de l'entaille. La résistance au choc Charpy est exprimée sous forme de résilience, énergie absorbée rapportée à la section, sous entaille si elle existe (résilience transversale en J/m^2).

I.6.3.3. Essais réalisés

Les essais de choc à froid ont été réalisés sur des tubes entaillés refroidis à -40°C. La profondeur de l'entaille varie entre 100 et 500 µm, profondeur déterminée avec une précision de 10 µm. Le tube est placé de façon à ce que le point d'impact soit diamétralement opposé à l'entaille. Seules les conditions de calibration 1 et 2 (cf. Chap.2-§III.2.3) ont été étudiées.

II. Microstructure

II.1. Comportement en fusion

II.1.1. Mesures DSC

Les pics de fusion des coupes réalisées dans l'épaisseur du tube (cf. §I.3) sont présentés à la figure III.11. Les températures de fusion (sommet du pic) sont très proches, et il n'y a pas de relation apparente entre la valeur de cette température et la position dans l'épaisseur. De même la fin de la fusion intervient à une température identique quel que soit l'échantillon. En revanche, les échantillons se distinguent par trois allures de pics. En effet, il possible d'observer, pour la zone de peau 0-25 µm un pic unique dont le commencement se situe à haute température (~168°C). Pour les zones intermédiaires (100, 200, 300 µm), le pic de fusion présente un épaulement, qui débute à plus basse température (~165°C). Cet épaulement diminue d'ailleurs lorsque l'on progresse vers l'intérieur du tube. Enfin, les couches de cœur présentent un comportement particulier : un événement exothermique semblant indiquer une recristallisation située aux alentours de 161°C, puis le pic endothermique de fusion. Cette recristallisation, déjà été observée dans le cas du PEEK [WUND90], est attribuable à des domaines du matériau n'ayant pas eu le temps de cristalliser lors de la mise en forme du fait d'une vitesse de refroidissement trop importante, et qui cristallisent lors de la montée en température. Cette recristallisation n'est pas visible sur les autres pics de fusion qui correspondent pourtant à des échantillons refroidis à plus grande vitesse. Ceci fait donc apparaître que, pour les couches externes, un phénomène mécanique (étirage, cisaillement) a accéléré la cristallisation, compensant la vitesse de refroidissement.

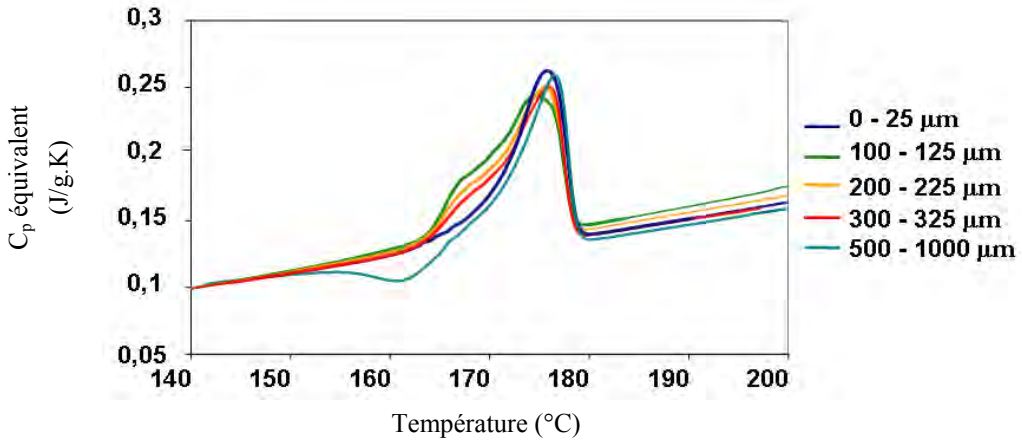


Figure III.11 : Pics de fusion en fonction de la position dans l'épaisseur

II.1.2. Intensité lumineuse lors de la fusion

Pour confirmer les résultats DSC, nous avons suivi l'évolution de l'intensité lumineuse à travers l'épaisseur du tube, sur des coupes (r,z), au cours d'une fusion à 1°C/min (figure III.12).

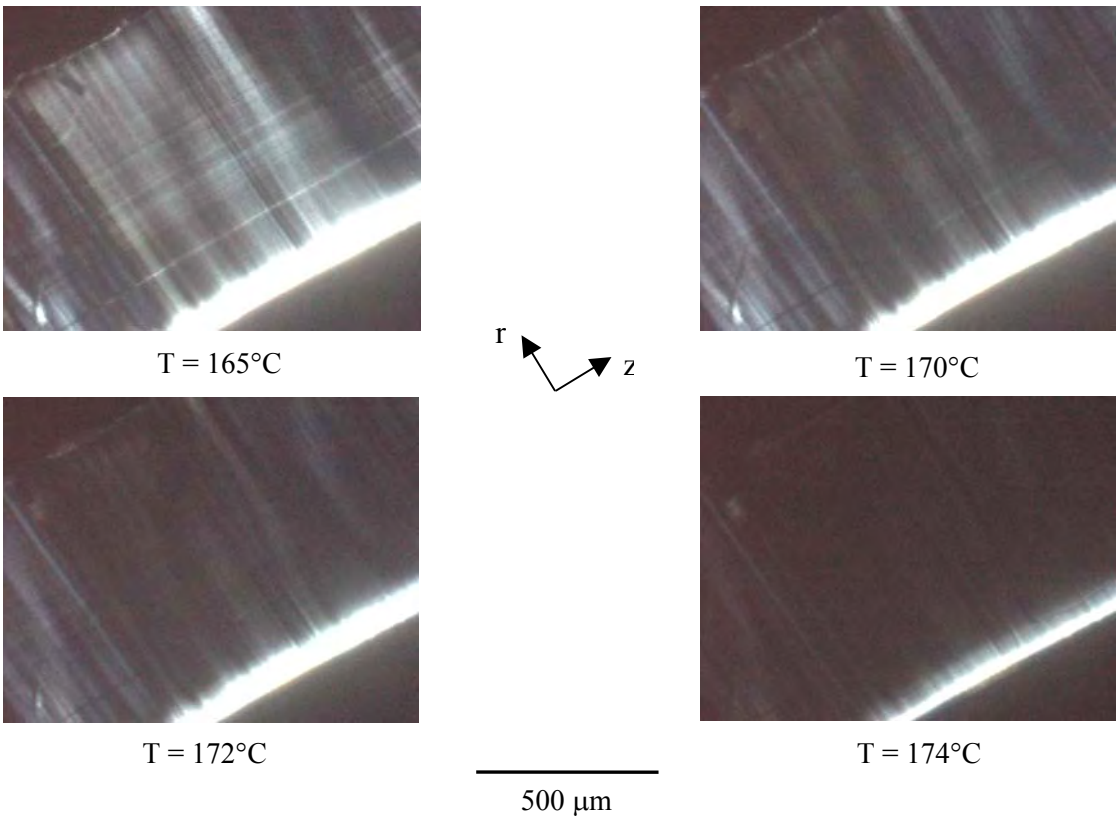


Figure III.12 : Fusion de coupes au microtome (r,z) à 1°C/min, observée en microscopie optique

Les courbes obtenues sont présentées figure III.13, pour cinq positions dans l'épaisseur : à cœur (intérieur), au centre (milieu), à 250 µm de la surface extérieure (quart extérieur), à 50 et 20 µm de la surface extérieure. Les profils observés confirment les résultats précédents. La structure de peau résiste plus longtemps au chauffage que les couches internes, tout en admettant une plage de fusion plus étroite. D'autre part, la fusion se termine à la même température pour toutes ces couches, à 176°C.

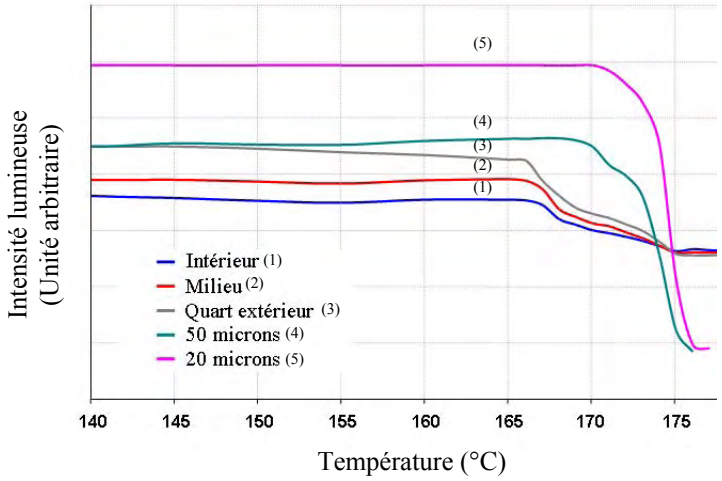


Figure III.13 : Intensité lumineuse en plusieurs positions de l'épaisseur, au cours d'un chauffage à 1°C/min.

Etant donné que la fusion des couches externes se déroule à une température similaire à celle des zones de cœur (toutes les températures de début de fusion sont comprises entre 166 et 169°C), nous pouvons confirmer qu'un effet mécanique significatif se produit dans les couches extérieures du tube. En effet, sous des effets thermiques uniquement, la température de fusion des couches externes serait inférieure à celle des couches de cœur, du fait de vitesses de refroidissement plus importantes (400°C/s en peau et 30°C/s à cœur). Des interprétations similaires apparaissent dans la littérature, avec notamment la mesure de températures de cristallisation du PE sous cisaillement [MONA95]. Dans notre cas, l'effet mécanique provient de l'étirage du tube dans le calibre, pendant le refroidissement.

II.1.3. Complément : Morphologies dans l'épaisseur

Nous avons aussi cherché à caractériser la microstructure (en dehors de l'orientation, cf. §II.2) dans l'épaisseur du tube par microscopie optique. Toutefois, les photos prises dans l'épaisseur (figure III.14) ne permettent pas de voir de sphérolites. Nos observations suggèrent tout au plus des morphologies annelées.

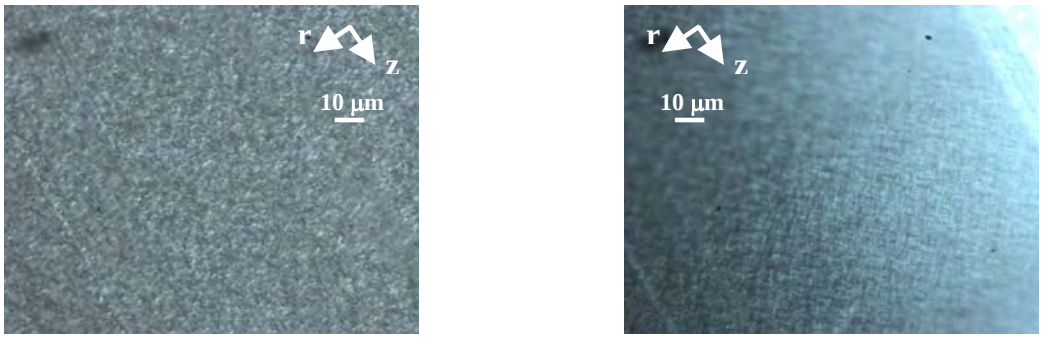


Figure III.14 : Observation des morphologies dans l'épaisseur par microscopie optique en réflexion

II.2. Orientation cristalline

II.2.1. Structure cœur - peau

Les tubes présentent une structure cœur – peau consécutive au refroidissement par la surface extérieure. Cette structure peut être mise en évidence par microscopie optique (Figure III.15). L'épaisseur de la peau est d'environ 20 µm. Comme nous allons le voir (§II.2.3) et comme on le devine déjà sur la figure III.15, la zone de peau se différencie du cœur principalement par son niveau élevé d'orientation, caractérisé par une valeur importante de biréfringence autour de 0,03.

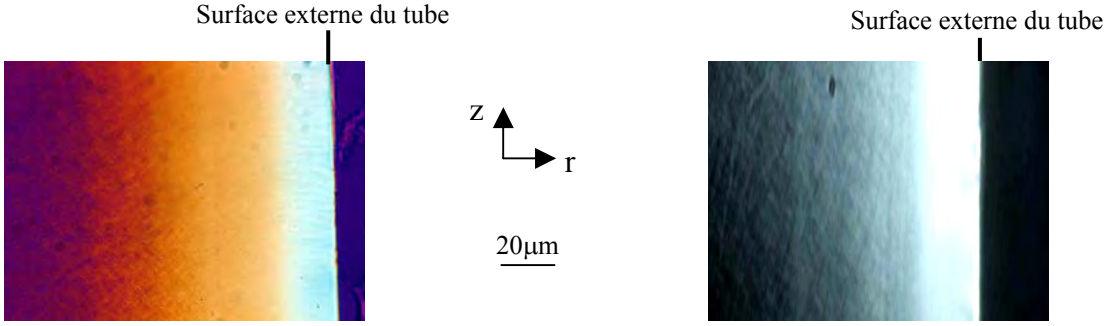


Figure III.15 : Coupe au microtome (r,z) en microscopie optique en transmission
(a) Observation simple
(b) Mise en évidence par surexposition

II.2.2. Mise en évidence de l'orientation superficielle par DRX et figures de pôles

II.2.2.1. Clichés de diffraction

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont identiques pour les conditions de calibration 1 et 2 (cf. Chap.2-§III.2.3). Les diagrammes plans réalisés à partir de l'épaisseur totale des tubes (figure III.16.a) montrent un anneau circulaire d'intensité uniforme, relatif à la raie (001) (cf. Chap.1). En revanche, les rayons diffractés par des échantillons prélevés à la surface du tube (150-200 µm), amènent à un anneau présentant des renforcements d'intensité perpendiculaires à la direction d'extrusion (figure III.16.b).

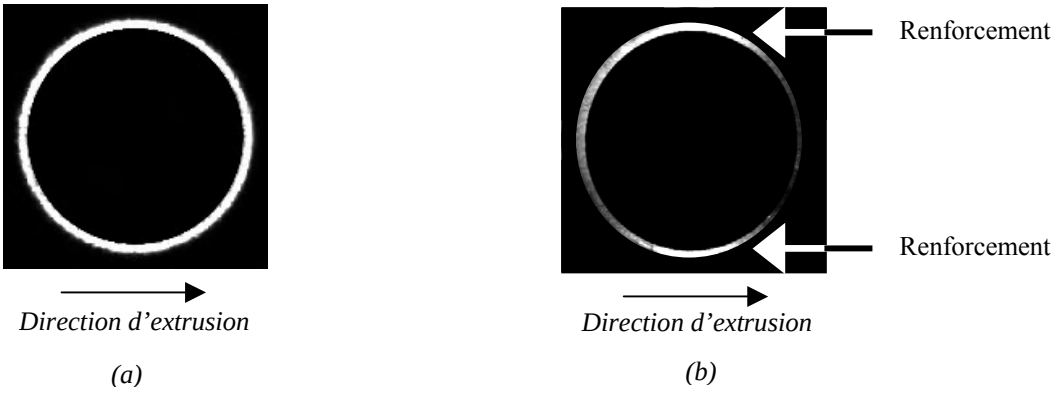


Figure III.16 : Diagrammes Debye-Scherrer réalisés à partir :
(a) de l'épaisseur totale des tubes
(b) des 200 microns externes

Nous pouvons en déduire que les chaînes macromoléculaires (axes $\vec{b}$) des couches externes des tubes sont orientées selon la direction d'étirage (direction d'extrusion) : les anneaux uniformes montrent l'isotropie globale du tube, et les renforcements d'intensité révèlent une orientation de la phase cristalline localisée sur les 150-200 microns externes.

II.2.2.2. Figures de pôles

Pour confirmer la présence d'une orientation superficielle du tube, les figures de pôles réalisées sur les trois couches de PA provenant des tubes 5 couches sont présentées à la figure III.17. Ces figures ont été faites à partir de la raie cristalline la plus intense, la raie (001).

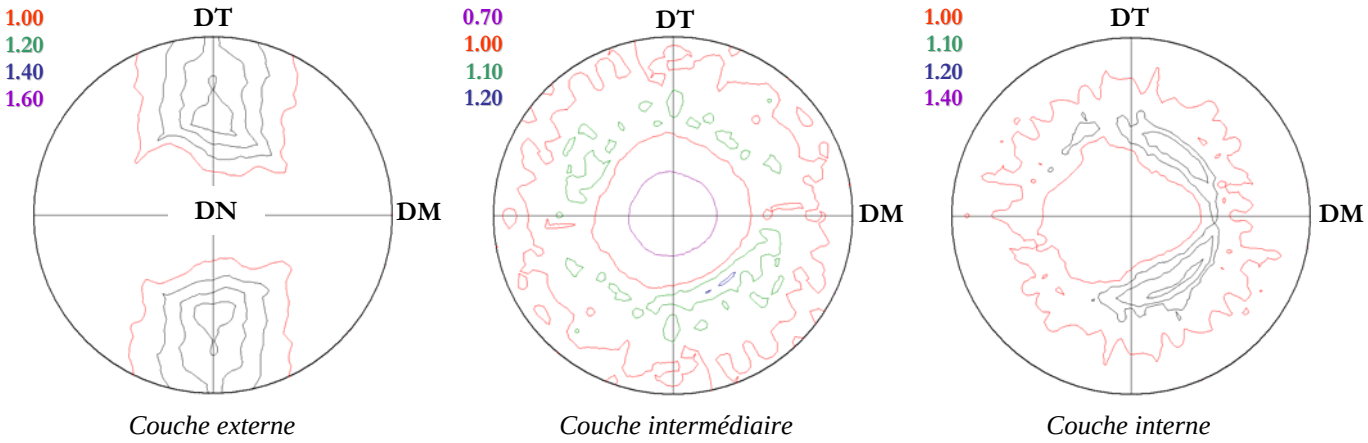
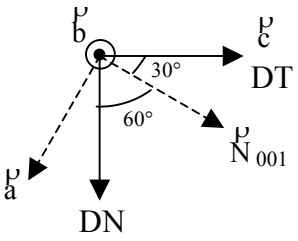


Figure III.17 : Figures de pôles 001 réalisées sur les trois couches de PA provenant des tubes 5 couches PA/PE/PA/PE/PA
DM : Direction d'extrusion (z)
DT : Direction transverse (θ)
DN : Direction normale (r)

Pour interpréter ces figures de pôles, on peut s'appuyer sur le schéma suivant, qui fait le lien entre les directions DM, DT, DN et les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, et $\vec{c}$ de la maille hexagonale [COJA73]. $\vec{N}_{001}$ représente la normale au plan (001) (plan des liaisons hydrogènes, cf. Chap.1-figure I.5.b). D'après ce schéma, $\vec{c}$ est selon DT dans la couche externe, et l'orientation observée correspond à celle de la normale $\vec{N}_{001}$. En effet, le maximum d'orientation se situe sur la ligne DN-DT, à un angle de 60° par rapport à DN et de 30° par rapport à DT, ce qui définit à la direction de la normale au plan (001). Dès lors, nous pouvons en déduire que cette normale, et par suite l'axe $\vec{c}$, sont fortement orientés selon la direction transverse θ. Cette orientation disparaît totalement pour la couche intermédiaire et la couche interne. A noter toutefois que pour cette dernière, une modification de la texture cristalline est visible, générant une légère orientation.



Etant donné que l'axe $\vec{c}$ est perpendiculaire à l'axe de chaînes (axe $\vec{b}$, cf. Chap.1-§I.3), nous pouvons en déduire que les chaînes macromoléculaires de la phase cristalline en surface du tube sont orientées selon la direction de mise en forme z.

L'orientation en surface des tubes est confirmée par les figures de pôles réalisées sur la couche de PE des tubes bi-couches PE/PA (PE en couche externe). D'après les figures de pôles (figure III.18) réalisées à partir des raies les plus intenses du PE (raie 110 et 200), il y a en effet une orientation

significative des chaînes dans la couche externe du tube. Cette texture qui se traduit par une orientation des axes $\vec{a}$ selon DM (figure de pôles 200) est rencontrée classiquement dans le PE orienté, par exemple dans les films [HAUD99].

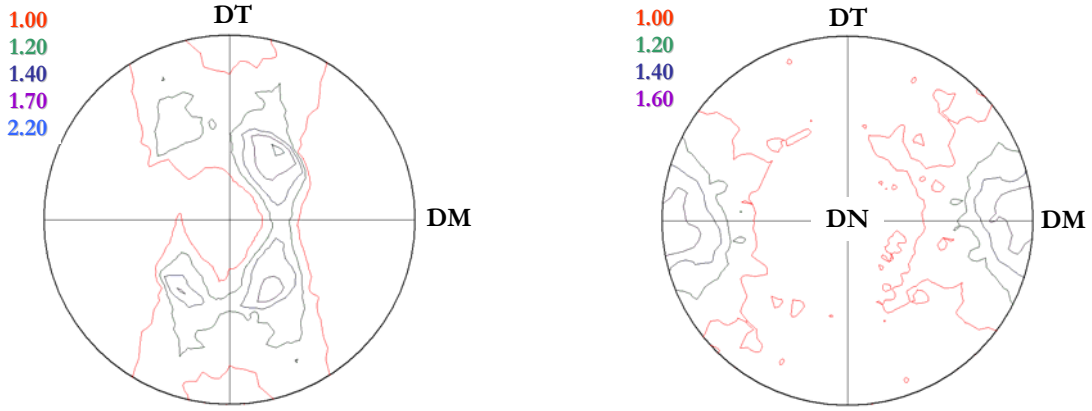


Figure III.18 : Figures de pôles réalisées sur la couche de PE provenant des tubes bi-couches PE/PA, à partir des raies cristallines les plus intenses du PE : raie 110 (figure de gauche) et 200 (à droite)

II.2.3. Orientation à travers l'épaisseur : mesures de biréfringence

II.2.3.1. Profils dans l'épaisseur

La figure III.19 donne un exemple de profil de biréfringence dans l'épaisseur. Ce profil a été obtenu par indexation des franges, et confirmé par l'utilisation du compensateur basculant. L'abscisse représente l'épaisseur du tube, de la surface (abscisse 0) vers l'intérieur (abscisses supérieures).

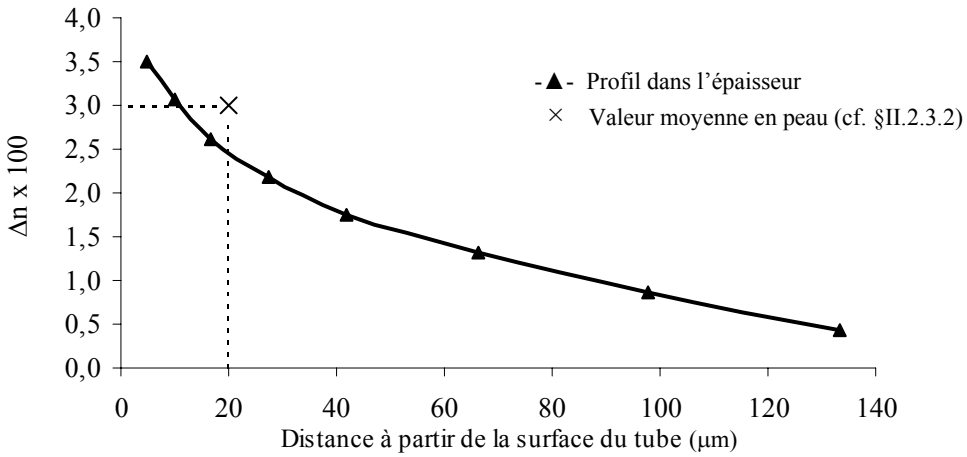


Figure III.19 : Exemple de profil de biréfringence dans l'épaisseur du tube

La biréfringence diminue selon un profil d'allure hyperbolique, de la surface vers l'intérieur du tube. Selon les conditions de calibration, on passe d'une valeur comprise entre 0,02 et 0,035 en surface, à une valeur inférieure à 0,01 au-delà des 100 microns externes. Au-delà des 150 microns externes, la

biréfringence est identique dans l'ensemble de l'épaisseur. Cette biréfringence résiduelle est proche de 0,002.

Ce profil montre que l'épaisseur du tube sur laquelle la calibration intervient directement dépasse la zone de peau uniquement. Ceci confirme la présence de renforcements sur les diagrammes Debye-Scherrer obtenus à partir d'échantillons prélevés sur les 150-200 microns externes, ainsi que la figure de pôles relative aux 100 microns externes. Nous pouvons considérer que la zone affectée par la calibration est de 150 microns.

Toutefois, l'influence des conditions de calibration est difficile à mettre en évidence sur l'ensemble de cette zone. Sur les vingt profils mesurés sur des tubes calibrés dans des conditions variées, il n'est pas possible de mettre en évidence une tendance globale. Nous pouvons simplement noter que, le plus souvent, lorsque la dépression est faible, le profil semble s'atténuer et s'élargir sur une profondeur plus importante qu'avec une dépression élevée. Cependant, cette corrélation restant assez imprécise, nous avons cherché à évaluer le niveau de biréfringence de la zone de peau uniquement (20 μm), de façon à le mettre en relation avec les conditions de calibration.

II.2.3.2. Caractérisation de la zone de peau

La biréfringence mesurée en peau (Δn_{PEAU}), moyennée sur les 20 microns externes, est très élevée, comprises entre 0,018 et 0,033 selon les conditions de calibration. Ces chiffres sont en accord avec les valeurs issues des profils présentés précédemment. D'autre part, il est possible de mesurer l'épaisseur de la zone de peau (e_{PEAU}). Celle-ci varie entre 11,6 μm et 23,3 μm pour les conditions étudiées.

II.2.3.3. Nature de la biréfringence mesurée

Les observations en microscopie optique montrent une valeur de biréfringence élevée dans la région externe des tubes. Cette valeur traduit une anisotropie optique, résultant de deux contributions : l'orientation moléculaire globale (phases cristalline et amorphe), et les contraintes résiduelles (cf. §I.2.1.1). Les contraintes résiduelles sont souvent présentes dans les tubes extrudés [WILL81], [PARA02]. Néanmoins, dans notre cas, le niveau de biréfringence est principalement lié à l'orientation moléculaire car nous travaillons sur des échantillons où les contraintes résiduelles ont été relaxées au maximum (coupes). Le raisonnement suivant confirme ce résultat.

Premièrement, la phase cristalline est orientée dans les couches externes, et une observation précise des clichés de DRX montre que le halo amorphe n'est pas isotrope non plus. Deuxièmement, le niveau de biréfringence est extrêmement élevé, étant donné que la valeur de Δn_{PEAU} s'approche de la biréfringence intrinsèque de certains polyamides : entre 0,073 et 0,089 pour les phases cristalline et amorphe du PA6 et du PA66 [CULP56], [BALC81]. Ces valeurs de biréfringence en peau sont d'ailleurs similaires à celles obtenues à la suite d'un étirage solide ou semi-fondu, dans le cas de films PA12 bi-étirés par exemple [RHEE$_2$01] où la biréfringence est d'environ 0,035. Enfin, la fusion des coupes (r,z) (figure III.12), montre que la zone de peau conserve le même niveau de luminosité jusqu'à la fusion. La luminosité étant liée à la biréfringence du matériau, ceci montre que Δn peut être

attribuée majoritairement à l'orientation moléculaire plutôt qu'aux contraintes résiduelles qui se seraient relaxées à plus basse température. Ce fait est d'ailleurs confirmé par la mesure des contraintes résiduelles par découpe du tube (cf. §I.4) : après une découpe selon z, le tube ne s'ouvre ou ne se referme aucunement ; c'est uniquement lorsque l'on découpe la couche externe (100 microns d'épaisseur) d'un tube cinq couches que cette dernière s'ouvre d'une dizaine de degrés ($\sigma_{\theta\theta}$~1MPa d'après la formule III.6) quand la dépression utilisée lors de la calibration est élevée (225 mbar). Les contraintes résiduelles sont donc faiblement présentes à la surface des tubes, et la biréfringence est principalement issue d'une forte orientation moléculaire.

II.2.4. Origine de l'orientation en peau

L'orientation observée dans les tubes affecte les 150 microns externes, mais est particulièrement élevée en peau. Deux hypothèses peuvent être émises concernant les mécanismes à l'origine de cette forte orientation sur les 20 derniers microns :

- *Cristallisation en écoulement durant la calibration* : dans ce cas, il y a compétition entre les effets mécanique et thermique : du fait de la sollicitation mécanique qu'il subit, le polymère cristallise à plus haute température ;
- *Cristallisation puis étirage à l'intérieur du calibre* : dans cette hypothèse, on considère que le tube cristallise en peau dès l'entrée du calibre avant de subir une déformation plastique.

Plusieurs faits nous incitent à privilégier la seconde hypothèse. Premièrement, la modélisation thermomécanique montre une cristallisation quasi-immédiate des couches externes dès l'entrée du tube dans le calibre. Ces premières couches solidifiées concentrent une majeure partie du chargement mécanique et les contraintes axiales subies sont supérieures au seuil d'écoulement du matériau à la température considérée. Une déformation plastique du tube en peau apparaît alors tout à fait vraisemblable (cf. Chap.2-§IV.3.2). Par ailleurs, Parant [PARA02] fait lui aussi intervenir le chargement thermomécanique dans son explication des fortes valeurs de biréfringence observées en peau. Selon lui, les contraintes dues aux forces d'étirage vont se concentrer principalement dans les premières couches solidifiées, en provoquant une élongation importante de celles-ci. A titre d'exemple, dans son étude, 80% des contraintes qui étaient équilibrées par les couches à l'état fluide sont redistribuées sur les 10% extérieurs de l'épaisseur du tube (épaisseur déjà solidifiée).

Deuxièmement, l'existence d'une déformation plastique en peau est confirmée par deux observations évoquées précédemment (§II.2.3.3 et §II.1.2). Premièrement, le niveau de biréfringence mesuré en peau est similaire à celui observé suite à une déformation plastique [RHEE$_2$01]. Deuxièmement, la fusion a lieu à plus haute température dans les couches externes que dans les couches internes, ce qui montre l'existence d'un effet mécanique important tel que la déformation plastique.

A l'heure actuelle, la seconde hypothèse nous semble donc la plus vraisemblable pour expliquer l'origine et le niveau d'orientation dans la zone de peau.

III. Etat de surface

Le deuxième aspect microstructural lié à l'étape de calibration est l'état de surface des tubes. Quelques éléments de caractérisation ont déjà été apportés au chapitre 2. Nous avons vu que lorsqu'il y a un contact entre le tube et le calibre, celui-ci se localise principalement sur les premiers centimètres à l'entrée du calibre. D'autre part, le frottement généré par ce contact est significatif puisqu'il peut atteindre 13 N pour des dépressions élevées.

Dans ce paragraphe, nous allons montrer les conséquences de ce contact sur l'état de surface des tubes, en décrivant, à partir de paramètres statistiques significatifs (cf. §I.5.2.1), la rugosité globale de surfaces obtenues dans des conditions de calibration variées. Nous aborderons ensuite les principaux défauts de surface observables par microscopie optique et rugosimétrie. Puis, nous détaillerons l'évolution de ces défauts au cours d'essais de traction selon les directions z et θ, et nous montrerons leur influence sur la rupture finale des échantillons.

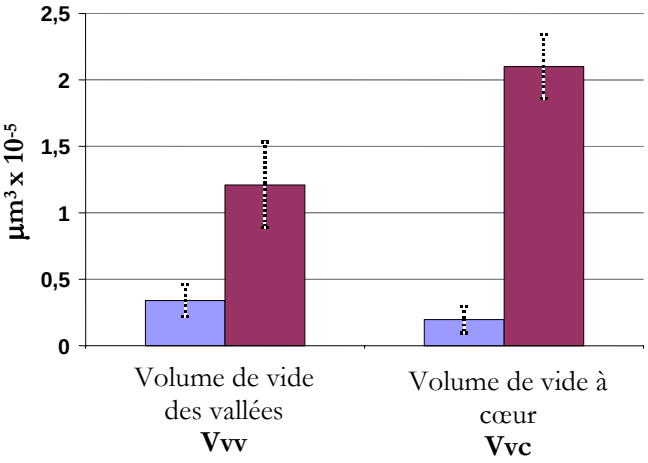
III.1. Description globale de l'état de surface

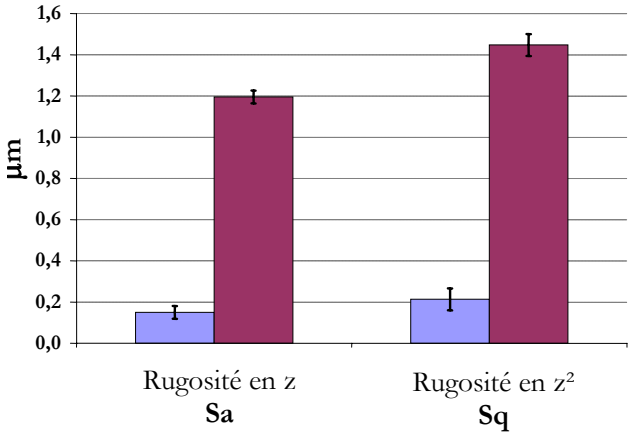
III.1.1. Comparaison de deux conditions de calibration

III.1.1.1. Variation des paramètres standards

Les paramètres du groupe 1 (cf. §I.5.1.2.2) sont comparés sur la figure III.20 pour les conditions de calibration 1 et 2 (cf. Chap.2-§III.2.3) qui correspondent à des niveaux de lubrification élevé et faible, respectivement. L'analyse est faite sur des surfaces ne présentant pas de particularités comme nous pourrons en décrire dans le paragraphe III.2 : il s'agit ici de caractériser une rugosité globale du matériau dans plusieurs conditions de calibration.

La condition 2 génère un état de surface plus rugueux que la condition 1. Les rugosités globales en r et en r² (Sa et Sq) diminuent de 87% et 85% lorsque l'on passe du cas 2 au cas 1. Ce fait est confirmé par les grandeurs Vvv et Vvc qui s'abaissent de 63 et 91% entre le tube 2 et le tube 1. En revanche, la densité globale de pics (Sds) décroît entre les cas 1 et 2, ce qui est à l'opposé des considérations précédentes. Toutefois, le calcul de Sds, qui considère que chaque point plus haut que ses 8 voisins est un sommet, ne transcrit pas ici ce que nous observons, comme le prouvent les profils (z,r) issus des mesures (figure III.21). Il semble donc nécessaire de compter le nombre de pics différemment. En effectuant un seuillage adapté, nous pouvons alors calculer une valeur de SPc plus représentative que Sds. SPc montre en effet qu'entre 0,6 et 1,8 μm, le tube 1 comporte beaucoup moins de pics que le tube 2 (diminution de 89%). Enfin, les valeurs de Sr confirment cette tendance avec une baisse de 63% entre les cas 2 et 1.





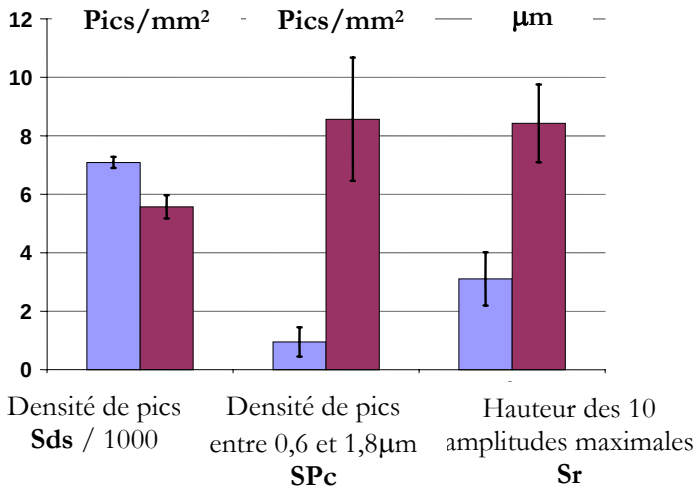
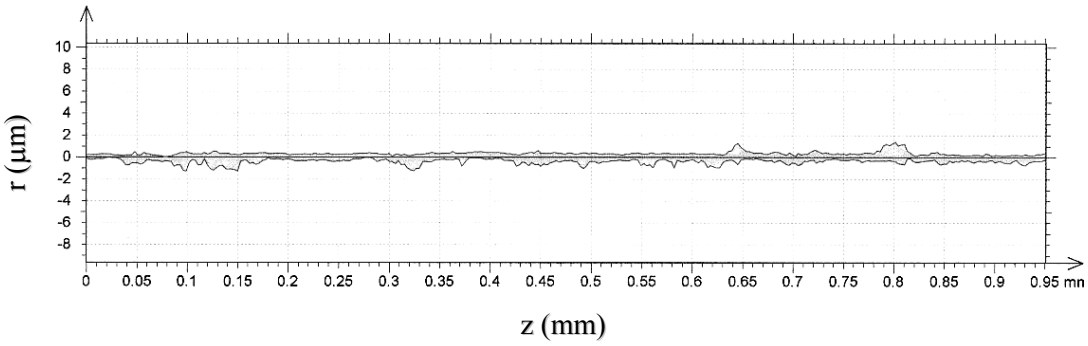


Figure III.20 : Paramètres standards évalués dans deux conditions de calibration

Forte lubrification – Condition 1

Faible lubrification – Condition 2

Condition 1



Condition 2

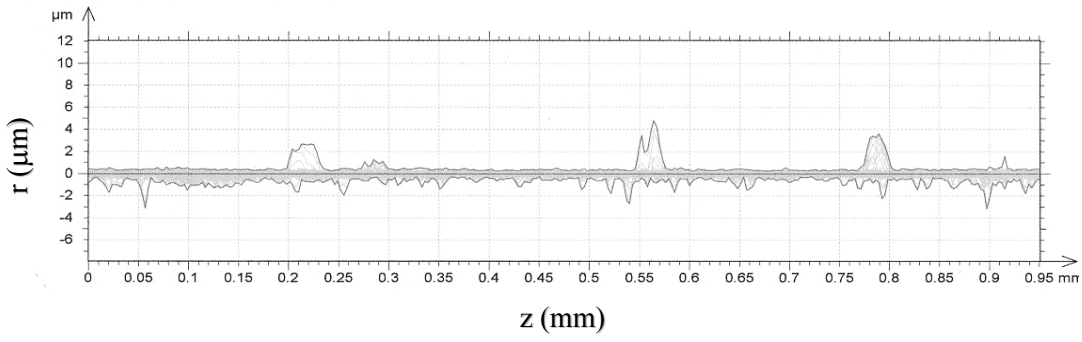
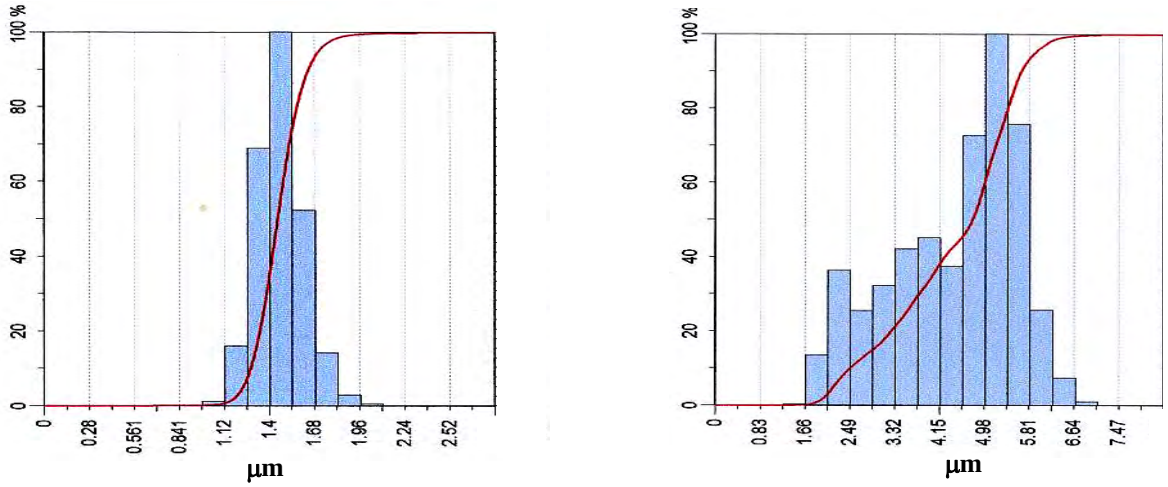


Figure III.21 : Vues (z,r) des surfaces des tubes 1 et 2
Les traits les plus marqués correspondent aux altitudes minimum et maximum à z donné.
L'ensemble des profils est figuré en gris.

III.1.1.2. Distribution des amplitudes

La figure III.22 montre la distribution des amplitudes des surfaces 1 et 2 (histogrammes bleus). Chaque amplitude correspond à la différence d'altitude entre un pic donné et les vallées qui l'entourent. L'abscisse correspond aux valeurs d'amplitude en microns, et l'ordonnée à l'occurrence de chaque valeur sur la surface étudiée. Cette ordonnée est normalisée en % : la valeur d'amplitude la plus répandue correspond à une occurrence de 100%, et la distribution des autres amplitudes se calcule à partir de cette valeur maximale. La courbe rouge permet de juger de l'allure gaussienne de la distribution des amplitudes de la surface étudiée.

Dans le cas 1, la distribution a une allure gaussienne, tandis que pour le 2, la distribution est assez hétérogène. La courbe de distribution des amplitudes (en rouge) présente des paliers dans le cas 2, alors qu'elle est bien symétrique pour le tube 1. D'autre part, la distribution est statistiquement centrée autour d'une valeur d'environ 5 µm pour le tube 2 et de 1,5 µm pour le tube 1. Ces observations confirment le fait qu'une lubrification limitée au sein du calibre génère un état de surface plus rugueux que lorsque le film d'eau est épais.



Condition 1 Condition 2

Figure III.22 : Distribution des amplitudes pour les conditions de calibration 1 et 2

III.1.2. Généralisation à d'autres conditions de calibration

Afin de généraliser les observations faites pour deux conditions de calibration opposées, nous allons comparer les quatre conditions suivantes, cf. tableau III.2. A noter que les conditions 1 et 2 sont proches des conditions III et II, respectivement.

Condition	***ΔP (mbar)***	***DSU (L/h)***	***e_{FILM} (µm)***	***Dr_{CAL}***
I	250	45	10	2,73
II	220	45	30	2,50
III	100	70	160	1,90
IV	65	70	155	1,67

Tableau III.2 : Définition des quatre conditions de calibration étudiées

Ces conditions permettent de balayer une large gamme de ΔP, DSU, e_{FILM}, Dr_{CAL}. Toutefois, aucune corrélation nette n'a pu être établie entre ces paramètres et les grandeurs statistiques standards caractérisant la surface des tubes correspondants. Seule la comparaison visuelle des surfaces 3D semblent confirmer les observations précédentes, à savoir que l'état de surface est plus tourmenté lorsque le niveau de lubrification est faible (condition I et II), cf. figure III.23. D'autre part, des stries sont observables selon la direction d'extrusion. L'origine de ces stries n'est pas connue pour le moment. Un contact tube/filière ou tube/calibre pourrait être envisagé.

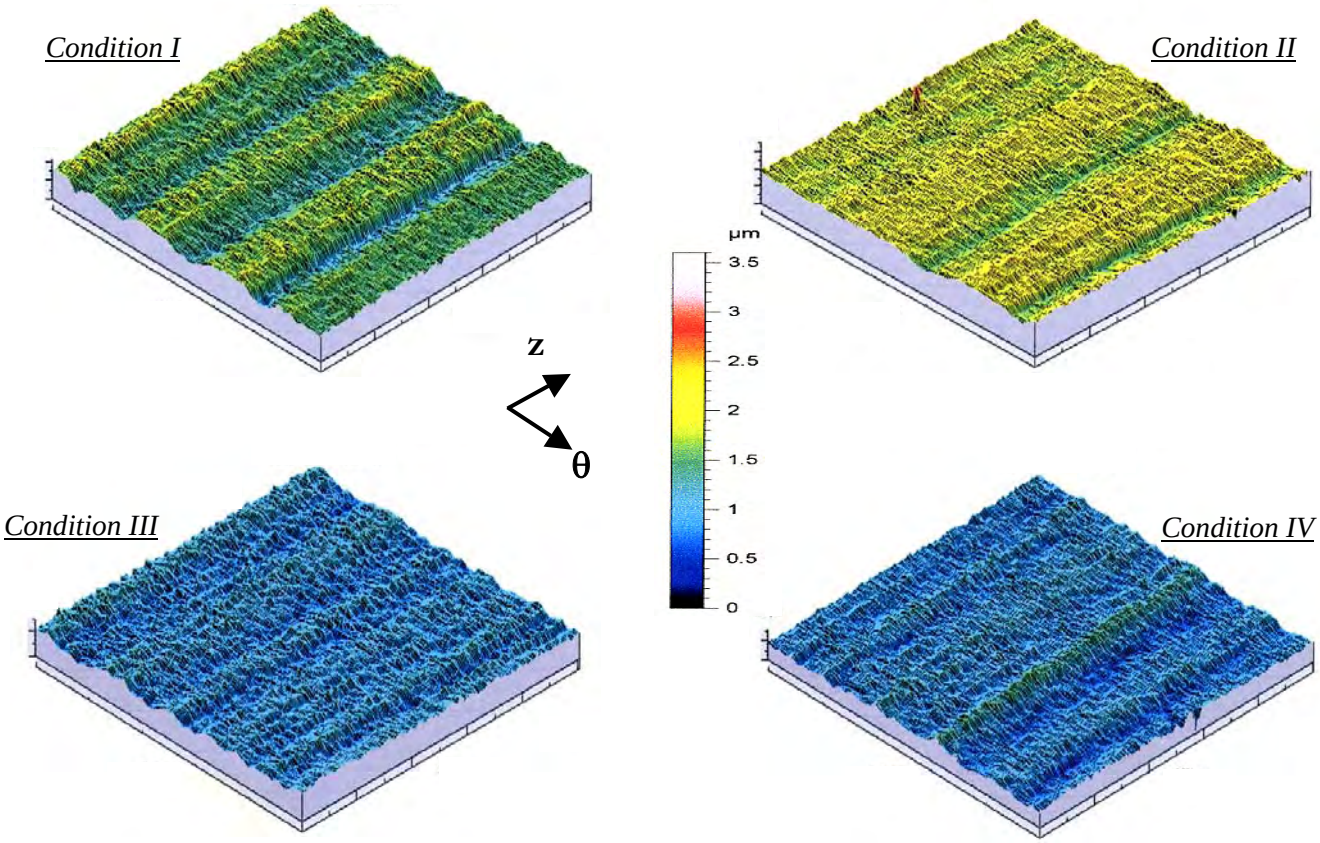


Figure III.23 : Surfaces 3D des tubes dans quatre conditions de calibration

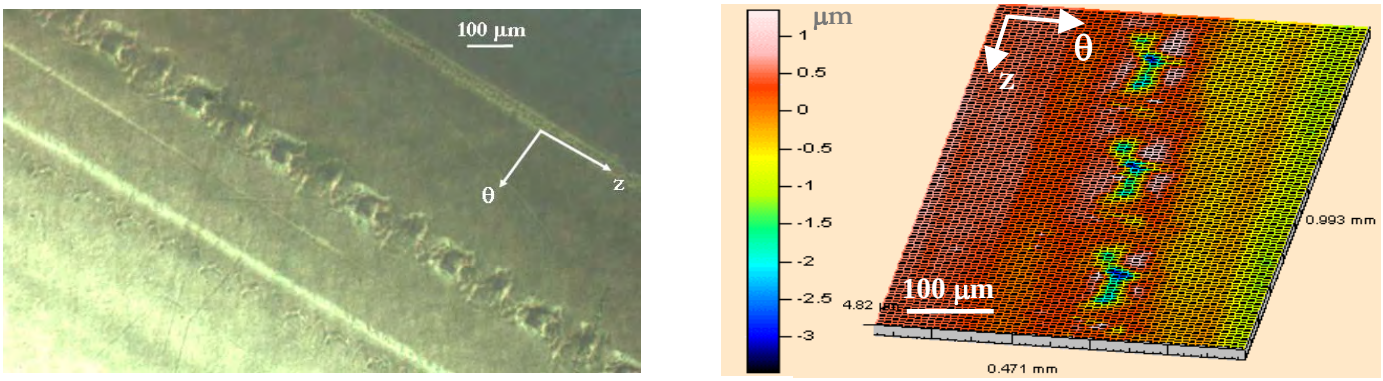
III.2. Défauts de surface

III.2.1. Classification des défauts de surface

Deux défauts majeurs sont observables sur la surface externe de l'ensemble des tubes non flammés. Les paramètres Sv, Sp, et St (groupe 2) étant peu parlants, nous avons choisi de décrire chaque défaut directement par ses dimensions micrométriques.

III.2.1.1. Défauts selon z

Le premier type de défaut est présenté à la figure III.24 en microscopie optique et par rugosimétrie 3D. Il s'agit de marques périodiques alignées, légèrement décalées par rapport à la direction d'extrusion z (défaut hélicoïdal sur l'ensemble du tube). Les dimensions caractéristiques de chaque défaut sont mesurées par deux méthodes indépendantes (cf. §I.5.2.2). Leur largeur est d'environ 70 µm selon θ, leur longueur d'environ 200 µm selon z, et leur profondeur d'environ 3,5 µm. La distance selon z, entre deux défauts consécutifs (distance bord à bord) est de 160 µm. Dans la suite de l'étude, nous désignerons ce type de défauts par le terme « défauts selon z ».



(a) (b)

Figure III.24 : Observation des défauts périodiques selon la direction d'extrusion
(a) en microscopie optique en transmission
(b) en rugosimétrie 3D

III.2.1.2. Défauts selon θ

Le second type de défaut est présenté à la figure III.25 en microscopie optique et à la figure III.26 par rugosimétrie 3D. Il s'agit d'alignements de défauts perpendiculairement à la direction d'extrusion. La dimension d'un alignement selon θ varie entre 400 et 800 µm. Chaque alignement est constitué de quatre à dix défauts unitaires. Chaque défaut unitaire a pour dimension caractéristique : 4, 60 et 80 µm, selon r, θ, et z. L'espacement, dans la direction θ, entre deux défauts unitaires (distance bord à bord) est de 50 µm environ. Dans la suite de l'étude, nous désignerons ce type de défauts par le terme « défauts selon θ ». Enfin, nous noterons d'ores et déjà que les dimensions des défauts selon z et selon θ sont très proches, seul l'espacement entre deux défauts unitaires est beaucoup plus faible pour les défauts selon θ (50 µm contre 160 µm).

Figure III.25 : Photographie d'un alignement de défauts selon la direction θ, obtenue en microscopie optique en transmission

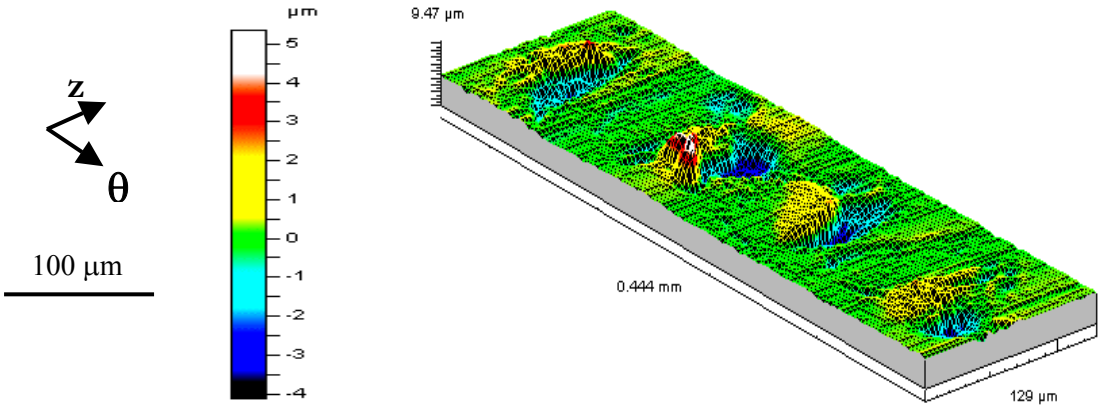


Figure III.26 : Image 3D d'un alignement de défauts de surface selon la direction θ (« défauts selon θ »)

III.2.2. Evolution des défauts de surface au cours des essais de traction

Comme nous l'avons mentionné précédemment (§I.6.1.2), les deux directions de sollicitation z et θ ont été étudiées au cours des essais de traction. L'évolution des deux types de défauts (selon z et selon θ) va maintenant être détaillée selon chaque direction d'essai. Les observations qualitatives sont valables pour l'ensemble des tubes étudiés, seul le niveau d'allongement à partir duquel les défauts de surface se développent varie selon les conditions de calibration. Dans ce qui suit, nous étudions des échantillons provenant de tubes réalisés dans les conditions de calibration n°2 (Chap.2-§III.2.3).

III.2.2.1. Evolution des défauts de surface au cours d'une traction selon z

III.2.2.1.1. Evolution des défauts de surface selon z au cours d'une traction selon z

La figure III.27 montre une image 3D des défauts de surface selon z après un allongement d'environ 80% selon la direction z.

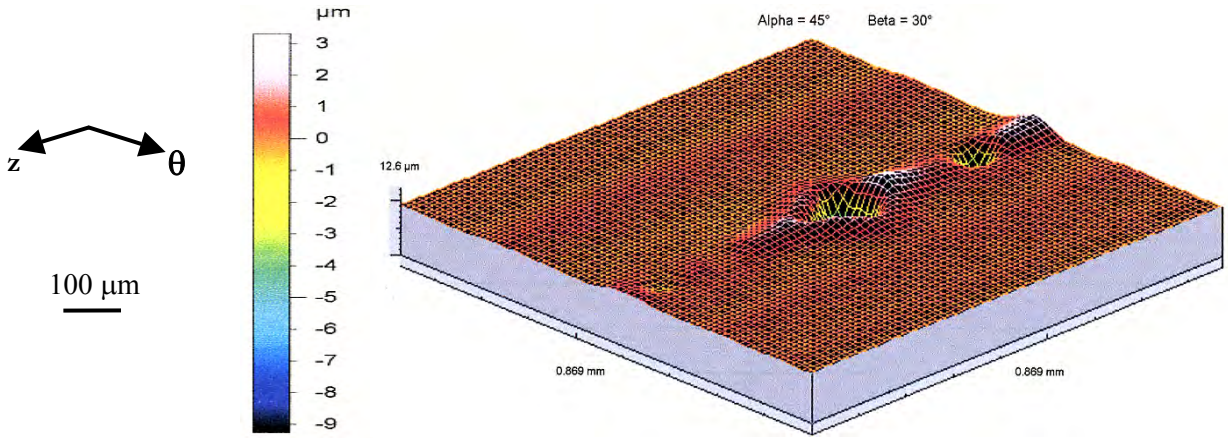


Figure III.27 : Image 3D de défauts de surface selon z après un allongement d'environ 80% selon z
Ce cliché a été obtenu sur une éprouvette prélevée dans un tube, et tractionnée dans les conditions décrites au § I.6.2.2.

Chaque défaut croît séparément, et aucune fissure ne se développe. Cette observation est confirmée par les photos prises au cours d'essais réalisés sur des éprouvettes rectangulaires (cf. §I.6.1.2) de 100 microns d'épaisseur, issues d'un tube cinq couches PA/PE, calibré dans des conditions identiques à la condition 2. La figure III.28.a montre que chaque défaut se développe de façon importante, sans pourtant qu'il y ait jonction entre deux défauts consécutifs dans la direction z. D'autre part, on observe le développement d'autres défauts alignés selon z, parallèlement à ceux décrits précédemment. Ces défauts sont plus réduits et n'étaient pas observables à l'état initial. Malgré la proximité de ces deux types de défauts selon z (cf. figure III.28.b), aucune rupture provenant de ces zones de faiblesse n'a été observée au cours de l'étude.

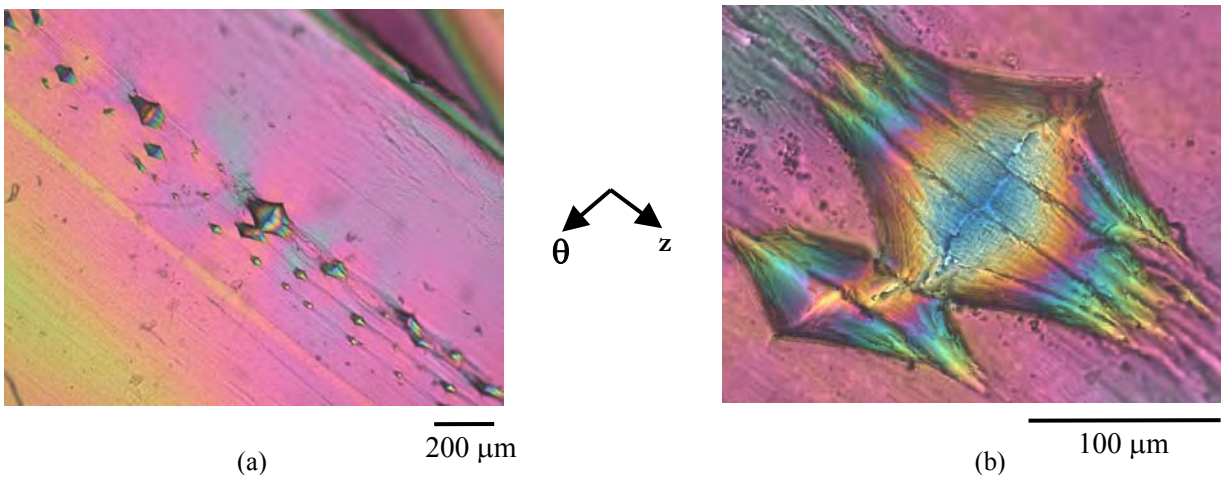


Figure III.28 : Photographies de défauts selon z au cours d'un essai de traction selon z de la couche externe d'un tube cinq couches (éprouvette rectangulaire de dimensions 0,1 x 5 x 5 mm^3 en (r,θ,z), testée à 1 mm/min)

III.2.2.1.2. Evolution des défauts de surface selon θ au cours d'une traction selon z

A l'inverse des défauts selon z, une coalescence des défauts selon θ se produit, pour un niveau d'allongement identique (80%), comme le montre la figure III.29. Une fissure importante apparaît alors au sein de l'échantillon. Dans le cas de la figure III.29, la largeur (dimension selon θ) de cette fissure correspond environ à l'alignement de 4 à 5 défauts initiaux selon θ (cf. figure III.26).

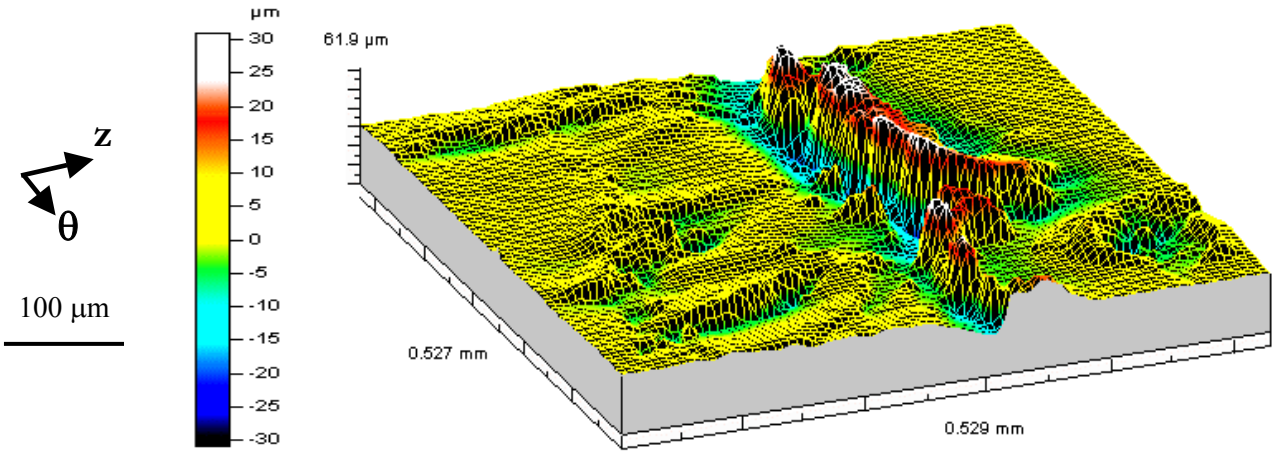


Figure III.29 : Image 3D de défauts de surface selon θ après un allongement d'environ 80% selon z
Ce cliché a été obtenu sur une éprouvette prélevée dans un tube, et tractionnée dans les conditions décrites au § I.6.1.1.

Les photos prises lors de la traction confirment cette observation. La fissure générée par la coalescence des défauts selon θ amène à la rupture de l'échantillon, (figure III.30).

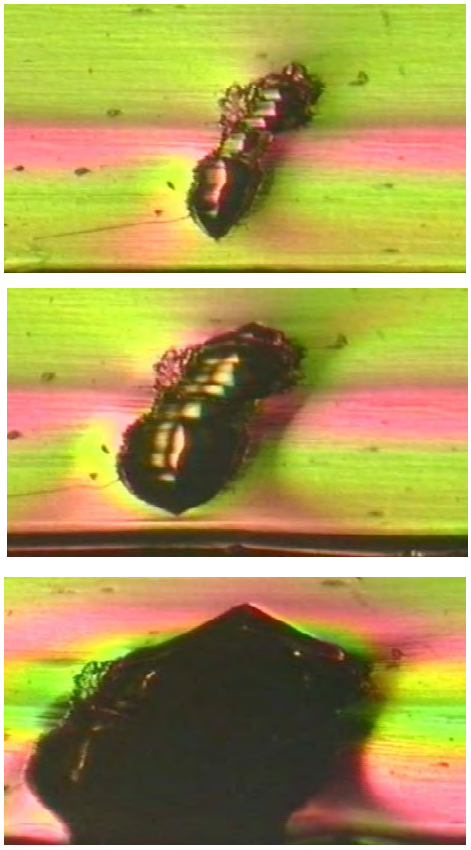
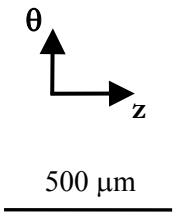


Figure III.30 :
Développement de défauts selon θ au cours d'un essai de traction selon z de la couche externe d'un tube multicouche (éprouvette rectangulaire de dimension 0,1 x 5 x 5 mm^3 en (r,θ,z), testée à 1 mm/min)



III.2.2.1.3. Discussion : origine de la rupture

D'après les observations précédentes, nous pouvons conclure que les défauts selon z se développent au cours de la traction, mais ne participent pas à la rupture, car l'espacement initial entre deux défauts est trop important pour qu'il y ait une jonction lors de l'essai. En revanche, la contribution des défauts selon θ à la rupture apparaît nettement. La coalescence de ce type de défaut crée une fissure qui est à l'origine de la rupture. Toutefois, certains défauts selon θ ne se développent pas au cours de l'essai et ne participent pas à la rupture s'ils ne sont pas positionnés sur le trajet de la fissure initiale. L'alignement de défauts à l'origine de la rupture sera donc celui qui aboutira le plus rapidement à une coalescence s'étendant sur une zone significative. La rupture se fera ainsi préférentiellement sur les alignements de défauts les plus étendus et comportant les défauts unitaires les moins espacés.

III.2.2.2. Evolution des défauts de surface au cours d'une traction selon θ

Comme nous le verrons dans l'étude des propriétés mécaniques (§IV.2), une sollicitation selon la direction θ crée une striction de la couche externe des tubes (figure III.31), ce qui n'était pas le cas des sollicitations selon z.

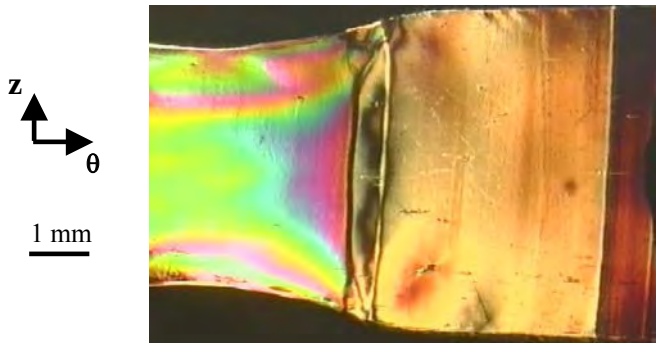


Figure III.31 : Striction de la couche externe d'un tube multicouche lors d'une sollicitation selon θ, obtenue sur une éprouvette rectangulaire de dimensions 0,1 x 5 x 5 mm^3 en (r,θ,z), à 1 mm/min

Au cours de l'essai de traction, la striction se propage à travers l'échantillon et à travers les défauts selon z et selon θ. Toutefois, nous n'observons pas d'agrandissement de défauts lors du passage de la striction. Aucune fissure n'est amorcée, comme le montre la figure III.32 lors du passage de la striction à travers un alignement de défauts selon θ.

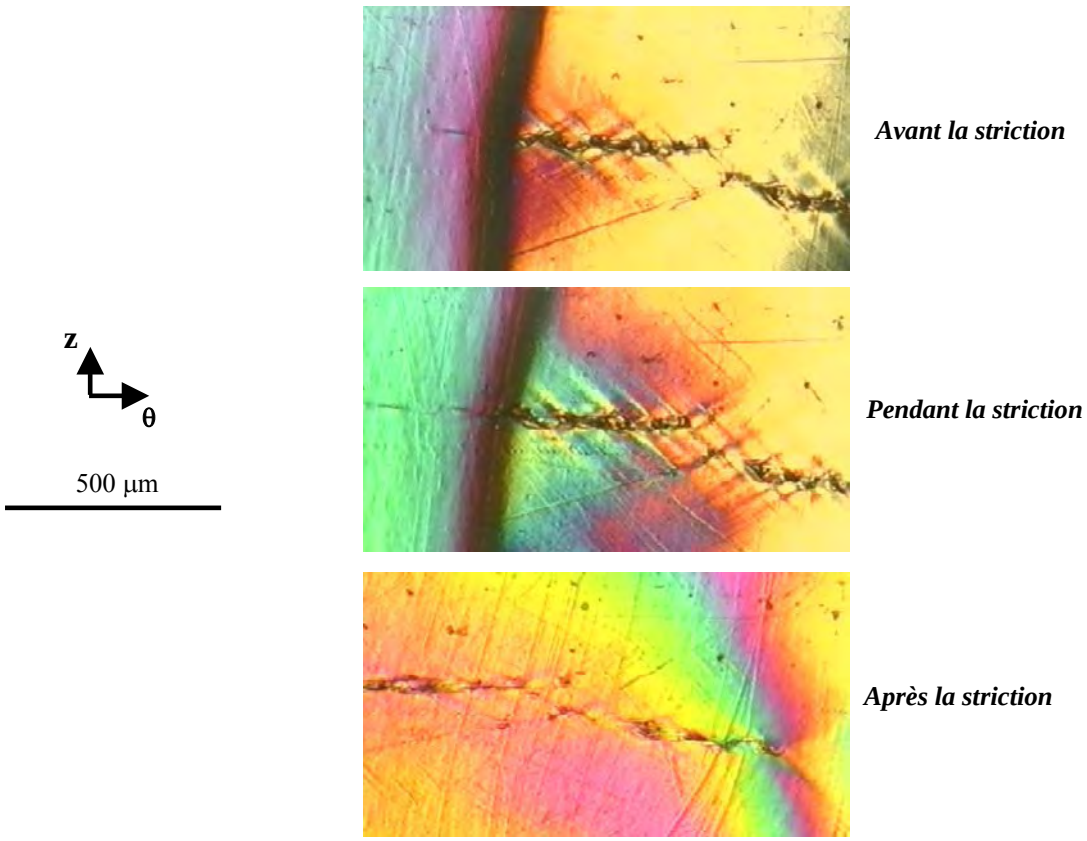


Figure III.32 :
Passage de la striction sur un alignement de défauts selon θ lors d'un essai de traction selon θ de la couche externe d'un tube multicouche

IV. Propriétés mécaniques

IV.1. Traction

IV.1.1. Résultats

Pour chaque échantillon testé et chaque condition, quatre paramètres sont déduits de l'essai de traction : le module d'Young apparent E, la contrainte d'écoulement σ_Y, la contrainte à la rupture σ_B, et l'allongement à la rupture ε_B. E est calculé à partir de la pente initiale des courbes contrainte-déformation $\sigma(\varepsilon)$. σ et ε correspondent à des grandeurs nominales. Les courbes $\sigma(\varepsilon)$ représentatives des conditions et étudiées sont présentées par les figures III.33 et III.34. Chaque figure compare des courbes obtenues pour des vitesses de sollicitations identiques.

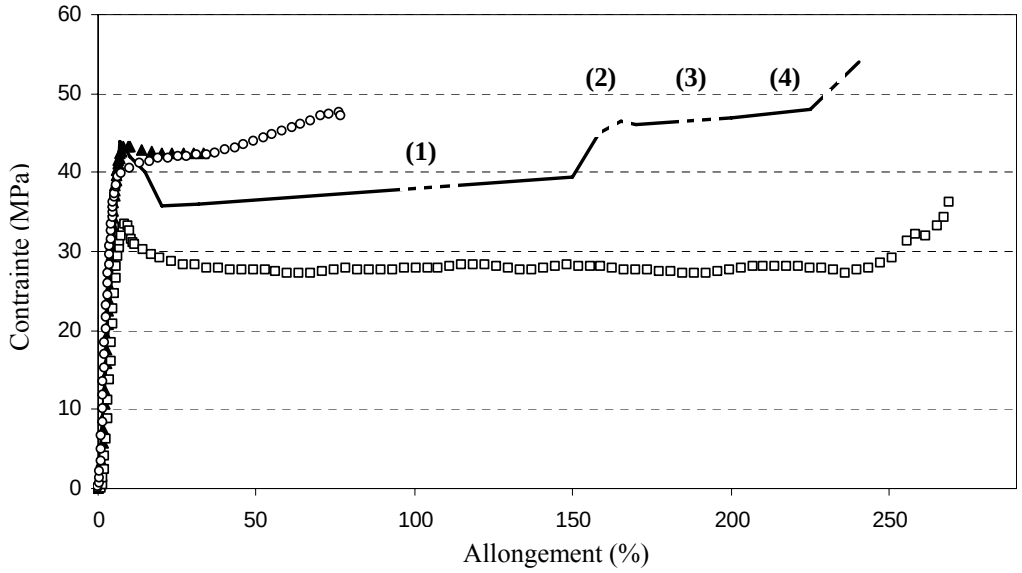


Figure III.33 : Courbes contrainte-déformation obtenues à 50 mm.min^{-1} à 25°C selon z, et représentatives :
- de l'ensemble du tube (-). Quatre niveaux d'allongement à la rupture sont présentés, de 1 à 4 ;
- de la couche externe de tubes calibrés dans les conditions n°1(○) et n°2 (▲) ;
- de la zone de coeur des tubes (□).

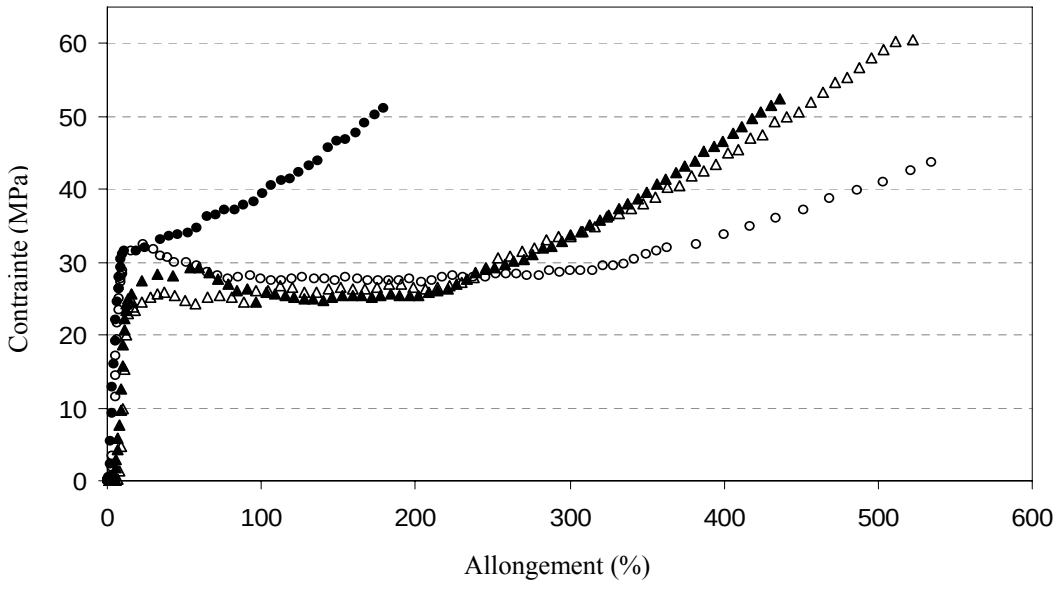


Figure III.34 : Courbes contrainte-déformation obtenues à 1 mm.min^{-1} à 25°C, et représentatives :
- de la couche externe des tubes testée selon z (●)
- de la zone de cœur des tubes testée selon θ (○)
- de la couche externe des tubes testée selon θ (▲)
- de la zone de coeur des tubes testée selon z (Δ)

IV.1.2. Discussion

La discussion des résultats va s'orienter autour de trois axes. Nous présenterons tout d'abord les résultats liés à l'épaisseur totale du tube. Puis nous montrerons les différences de comportements entre les couches externes et les zones de cœur du tube. Enfin, la réponse du matériau à des sollicitations dans les sens z et θ sera présentée pour l'ensemble des couches du tube. Pour chacun de ces points, nous donnerons les premières corrélations entre propriétés mécaniques et conditions de calibration, corrélations qui seront reprises et développées dans le chapitre 4.

IV.1.2.1. Comportement global du tube – Traction selon z

Ces résultats sont issus des tests réalisés avec les éprouvettes haltères prélevées dans les tubes (cf. §I.6.1.1).

Les courbes $\sigma(\varepsilon)$ sont similaires en termes de E, σ_Y, et d'allongement au seuil, pour l'ensemble des éprouvettes et des tubes testés selon z. Seuls les paramètres liés à la rupture sont différents selon les conditions de calibration étudiées. Ainsi, une courbe représentative peut être présentée dans ce cas, avec quatre niveaux d'allongement à la rupture, numérotés de 1 à 4 (Figure III.33). Tout d'abord, une striction se produit, et un seuil d'écoulement net est observé. Ensuite, après un plateau, une première élévation de contrainte se produit, correspondant à un niveau d'allongement de l'ordre de 150%. Cette première étape correspond à la rupture des tubes de catégorie n°1, qui cassent pour des allongements inférieurs ou égaux à 150%. Un deuxième plateau est ensuite observé (catégorie n°2 : $145<\varepsilon_B<165\%$), et une seconde augmentation de la contrainte (artefact de mesure lorsque la striction se propage dans les mors). Les tubes les plus résistants cassent au début (catégorie n°3: $165<\varepsilon_B<200\%$) ou pendant (catégorie n°4 : $\varepsilon_B>200\%$) cette phase. Nous verrons dans le chapitre 4 que ces niveaux d'allongement à la rupture sont intimement liés aux conditions de calibration.

IV.1.2.2. Propriétés mécaniques dans l'épaisseur – Traction selon z

Ces résultats sont issus des tests réalisés avec des bandes longitudinales prélevées sur les couches interne, médiane, et externe des tubes cinq couches (cf. §I.6.1.2).

La figure III.33 permet de comparer le comportement en traction des couches externes et internes des tubes. Etant donné que les couches interne et médiane des tubes amènent à des résultats identiques pour toutes les conditions de calibration, seules les propriétés de la couche médiane sont présentées, pour une unique condition.

IV.1.2.2.1. Comparaison cœur-peau

L'allongement à la rupture des couches internes est très supérieur à celui des couches externes : environ 260% contre 36 et 83%. De plus, le seuil d'écoulement apparaît de façon significative pour les zones de cœur. A l'inverse, ce seuil, et la striction qui s'ensuit, sont moins marqués pour les zones externes, et peut même disparaître dans certaines conditions de calibration (ΔP faible – DSU élevé). La

contrainte au seuil se situe aux alentours de 35MPa pour les couches de cœur, et est supérieure à 39 MPa pour les couches externes : 39,7 MPa et 43,3 MPa pour les conditions de calibration n°1 et n°2, respectivement, cf. tableau III.3. D'autre part, le niveau de contrainte observé à la suite du seuil est beaucoup plus important pour les couches externes (supérieur à 40 MPa) que pour les couches internes (inférieur à 30 MPa). Ces différences sont principalement attribuables à l'orientation superficielle des tubes décrite au paragraphe II.2. En effet, sans orientation et sous des effets thermiques uniquement, nous aurions, par exemple, une contrainte au seuil plus importante à cœur qu'en peau [JAY97].

Condition	Position	ΔP	DSU	E	σ_Y	σ_B	ε_B	ΔE	$\Delta\sigma_Y$	$\Delta\sigma_B$	$\Delta\varepsilon_B$
#	*Couche*	*mbar*	*L/h*	*MPa*	*MPa*	*MPa*	*%*	*MPa*	*MPa*	*MPa*	*%*
1	Externe	100	73	1000	39,7	46,9	83,3	20	0,2	0,2	8,3
2	Externe	225	48	1020	43,3	40,5	36,2	10	0,1	1,6	0,5
1	Interne	100	73	900	34,5	35,1	256,9	20	1,2	1,6	11,8
2	Interne	225	48	780	35,0	36,1	271,5	20	0,1	1,3	11,1

Tableau III.3 : Paramètres de traction pour les différentes couches de l'épaisseur
Traction selon z à 50 mm.min^{-1} à 25°C.
ΔE = Ecart-type sur le module d'Young
$\Delta\sigma_Y$ = Ecart-type sur le seuil d'écoulement
$\Delta\sigma_B$ = Ecart-type sur la contrainte à la rupture
$\Delta\varepsilon_B$ = Ecart-type sur l'allongement à la rupture

IV.1.2.2.2. Influence des conditions de calibration

L'influence des conditions de calibration est uniquement visible sur les propriétés des couches externes. Le tube issu de la condition 2 montre une orientation plus prononcée que le tube 1, avec des modules élastiques équivalents mais un seuil d'écoulement plus élevé et plus marqué. Par ailleurs le tube 1 montre un allongement à la rupture double de celui observé pour la condition 2. Cette première corrélation montre ainsi qu'un niveau de lubrification plus important dans le calibre est bénéfique pour les propriétés en traction souhaitées.

IV.1.2.2.3. Comparaison tube entier / couches

En comparant l'ensemble des courbes présentées à la figure III.33, on s'aperçoit que la courbe de traction du tube entier correspond à un comportement intermédiaire entre celui des couches internes et externes, mais que ce sont les couches externes qui définissent les paramètres de traction in fine.

En effet, lors de la traction de tubes entiers, on retrouve, d'un côté, un seuil d'écoulement marqué et une striction propre aux couches de coeur, mais d'un autre, un module et une valeur de σ_Y élevé, correspondant à l'orientation observée pour les couches externes. D'autre part, le niveau de d'allongement à la rupture est inférieur à celui des couches de cœur, pour l'ensemble des catégories 1 à 4. Les couches externes semblent donc être le facteur limitant des propriétés en traction des tubes.

IV.1.2.3. Propriétés mécaniques dans l'épaisseur – Traction selon z et selon θ

Ces résultats sont issus des tests réalisés avec des éprouvettes rectangulaires prélevées sur les couches interne, médiane, et externe des tubes cinq couches (cf. §I.6.1.2).

Une comparaison entre les comportements en traction selon z et selon θ est présentée à la figure III.34 et au tableau III.4, pour les couches externes et internes des tubes.

Traction	Position	E	σ_Y	σ_B	ε_B	ΔE	$\Delta\sigma_Y$	$\Delta\sigma_B$	$\Delta\varepsilon_B$
Direction	*Couche*	*MPa*	*MPa*	*MPa*	*%*	*MPa*	*MPa*	*MPa*	*%*
z	Externe	510	37,0	54,3	205	20	1,5	1,0	30
θ	Externe	520	28,4	52,1	437	20	1,0	1,5	22
z	Interne	450	29,3	43,7	572	30	3,0	2,0	50
θ	Interne	430	28,9	57,7	520	50	3,5	2,0	25

Tableau III.4 : Paramètres de traction des différentes couches de l'épaisseur sollicitées selon z et θ, à 1 mm.min^{-1} à 25°C. La valeur de σ_Y de la couche externe testée selon z ne correspond pas à un seuil d'écoulement à proprement parler (cf. figure III.34), et est donnée à titre indicatif.

En ce qui concerne les couches externes, l'allongement à la rupture est largement supérieur dans le sens θ que dans le sens z. Pour ces conditions de chargement (1 mm.min^{-1} à 25°C), ε_B est supérieur à 400% et inférieur à 200%, selon les directions θ et z, respectivement. De plus, pour ce type d'échantillon (0,1 x 5 x 5 mm^3 en (r,θ,z)), aucun seuil d'écoulement n'est observé selon z : le durcissement structural est immédiat, sans aucune striction apparente. Toutefois, les modules apparents sont similaires dans les directions z et θ (cf. tableau III.4). A noter que ces modules ne peuvent être directement comparés avec ceux du tableau III.3 car la géométrie des échantillons est différente. Il est en effet nécessaire d'appliquer un facteur correctif aux modules calculés ici [JAY97], pour que cette comparaison soit possible.

Enfin, à noter que le matériau semble isotrope à cœur. Les courbes σ(ε) sont similaires quelle que soit la direction de chargement. La contrainte à la rupture apparaît simplement supérieure selon z.

IV.2. Eclatement – Choc à Froid

IV.2.1. Eclatement

Dans ce paragraphe, il s'agit simplement de présenter les niveaux de pression d'éclatement atteints, et l'interaction entre les valeurs en éclatement et des paramètres cinématiques (vitesse d'entrée du tube dans le calibre), dimensionnels (épaisseur du tube), et mécaniques (allongement à la rupture) liés à la calibration. Les valeurs présentées correspondent à une rampe de 2,5 bar/s à 23°C.

IV.2.1.1. Vitesse d'entrée et épaisseur du tube

Les dix tubes testés en éclatement (cf. Annexe 3) ont été extrudés à une même vitesse de ligne de 19,6 m/min. La pression d'éclatement dépend de l'épaisseur du tube. Plus l'épaisseur du tube est forte, plus la pression d'éclatement sera élevée. Toutefois, comme le montre la figure III.35, la corrélation entre pression d'éclatement et épaisseur du tube diffère selon la vitesse d'entrée du tube dans le calibre, c'est-à-dire selon le taux d'étirage, puisque l'on travaille ici à vitesse de ligne identique.

Deux tendances peuvent être dégagées selon la vitesse d'entrée du tube dans le calibre. Dans la suite de l'étude, les valeurs de pression et de contrainte d'éclatement seront normalisées par rapport à l'épaisseur, de façon à limiter l'influence de ce paramètre sur les tendances observées.

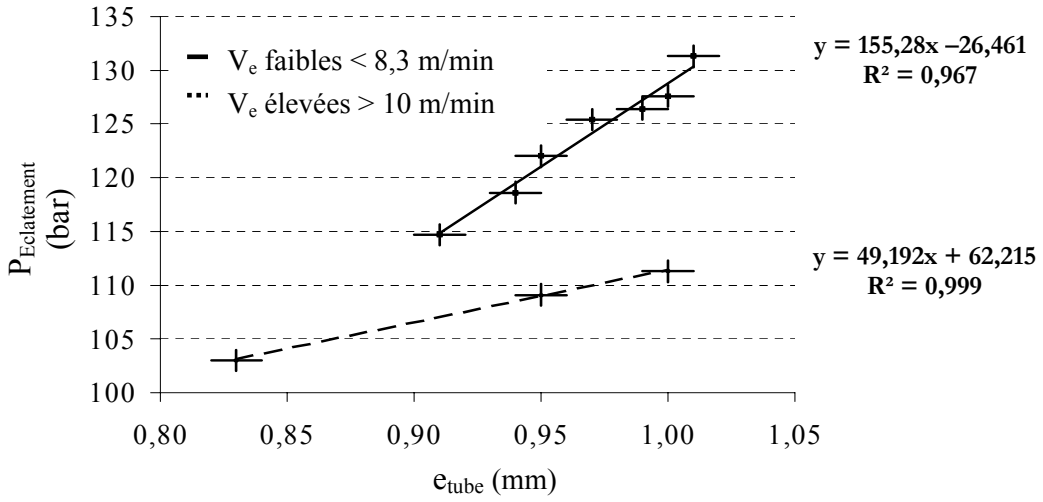


Figure III.35 : Pression d'éclatement en fonction de l'épaisseur du tube
V_e : Vitesse à l'entrée du calibre

IV.3.1.2. Contrainte d'éclatement et allongement à la rupture

La comparaison entre les valeurs d'allongement à la rupture selon z et de pression d'éclatement va permettre d'évaluer la capacité des tubes à se déformer selon les directions z et θ. Comme le montre la figure III.36, les tubes ne peuvent pas présenter des propriétés équivalentes dans ces deux directions : les tubes possédant un allongement à la rupture élevé présentent une faible contrainte d'éclatement, et vice-versa.

Cela signifie que des tubes présentant une résistance élevée selon z du fait de l'orientation, ont également une résistance élevée selon θ, ce qui est bien corrélé à un allongement à la rupture faible selon z. Ces observations sont similaires à celles faites par Taraiya et Ward [TARA91], [TARA96] dans le domaine du « solid state forming ».

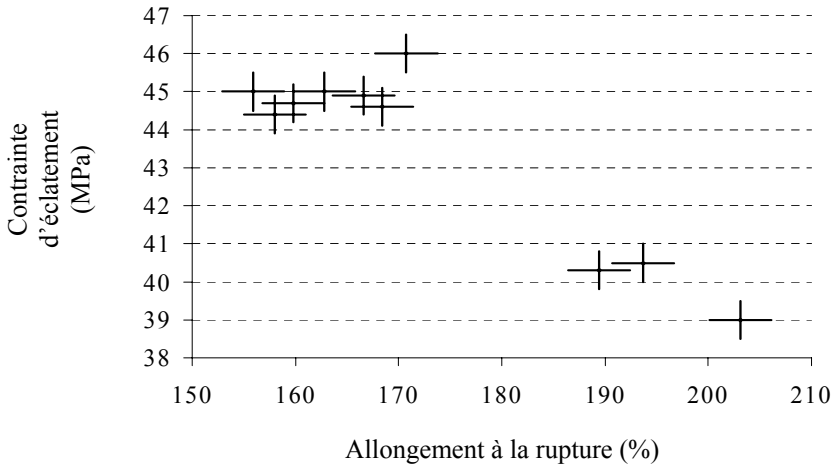


Figure III.36 : Contrainte d'éclatement en fonction de l'allongement à la rupture

IV.3.2. Choc à froid

Comme nous l'avons mentionné précédemment (cf. §I.6.3.3), nous avons cherché à différencier les conditions de calibration 1 et 2, par des essais de choc à -40°C sur des tubes entaillés. Toutefois, cette méthode n'a pu fournir un écart significatif entre ces deux conditions, la différence entre les valeurs étant inférieure à l'incertitude expérimentale, même pour des entailles de faible profondeur (100 μm). Les essais choisis étant relativement discriminants, l'influence de la calibration sur la résistance au choc des tubes semble donc limitée.

V. Tubes flammés et tubes bicouches PA/PE

En complément de la caractérisation des tubes monocouches et cinq couches, nous présentons maintenant les propriétés des tubes flammés et des tubes bicouches PA/PE. Les trois axes principaux décrits précédemment (orientation cristalline, état de surface, propriétés mécaniques) seront abordés pour chaque type de tubes.

V.1. Tubes flammés

Nous avons utilisé le flammage à deux occasions. Tout d'abord, nous avons effectué un flammage sur des tubes monocouches (ligne Maillefer) pour effectuer des mesures de températures (Chapitre 2-§III.1.4) autour de l'anneau de flammage. Nous avons alors remarqué que la fusion n'était pas réalisée par ce flammage. Ensuite, nous avons utilisé le flammage sur un tube multicouche (ligne McNeil) calibré selon la condition 1.

Dans ce paragraphe, une caractérisation structurale de ces deux types de tubes est faite. Toutefois, comme nous l'avons vu (cf. Chapitre 2-§I.1.1), le flammage étant encore mal maîtrisé, il est nécessaire

de distinguer les résultats obtenus sur chacune des lignes, pour les 'tubes flammés Maillefer' et les 'tubes flammés McNeil'.

L'orientation cristalline est caractérisée sur les 'tubes flammés Maillefer', tandis que l'état de surface et les propriétés mécaniques sont évalués sur les 'tubes flammés McNeil'.

V.1.1. Orientation cristalline

L'objectif du flammage est d'éliminer la zone orientée à la surface du tube, en fondant la couche externe sur une profondeur de 50 à 100 microns et en recristallisant cette épaisseur par une trempe à l'eau. Les études précédentes montrent une diminution de la biréfringence en peau de 25 à 3.10^{-3} [ATOC91], liée à la fusion/recristallisation de la surface extérieure sur une épaisseur de 20 à 200 µm.

Cependant, dans notre étude, les profils de biréfringence sont similaires à travers l'épaisseur des tubes flammés et non flammés. En effet, seule une légère diminution de biréfringence est observable en peau (-0,002). Ceci s'explique vraisemblablement par le fait qu'il n'y a pas eu de fusion de la surface externe du tube lors du flammage sur la ligne Maillefer (Chapitre 2-§III.1.4). Le flammage tel qu'il a été utilisé sur la ligne Maillefer ne permet donc pas de diminuer l'orientation du tube en peau.

V.1.2. Etat de surface

Le flammage utilisé sur la ligne McNeil modifie profondément l'état de surface. Avant traction, les défauts sont moins nombreux et moins étendus, ce qui est confirmé si l'on observe l'état de surface d'un tube flammé après traction selon z (figure III.37) : les points de faiblesse à la surface du tube ont totalement changé de faciès.

Nous observons toujours un défaut dans la direction θ, néanmoins celui-ci est beaucoup moins développé que précédemment : sa largeur est d'environ 0,3 mm alors qu'elle atteignait déjà 0,5 mm dans le cas des tubes non flammés après 80% d'allongement (cf. figure III.29). De plus, ce défaut est entouré de deux surépaisseurs symétriques.

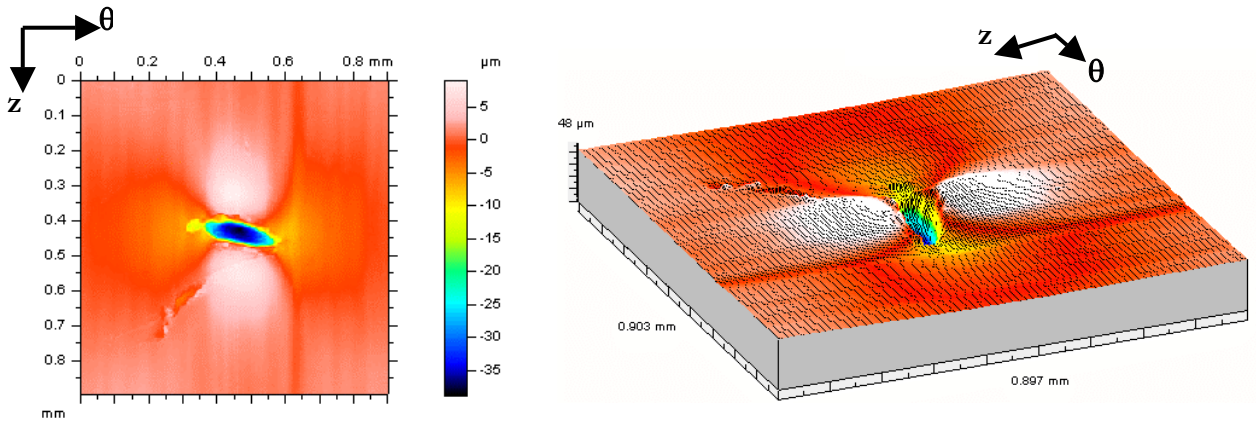


Figure III.37 : Surface d'un tube flammé après une traction selon z à 50 mm/min

V.1.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés des couches interne et externe des 'tubes flammés McNeil' sont regroupées dans le tableau III.5. Ces valeurs sont issues des mesures effectuées sur des bandes longitudinales prélevées sur les couches interne et externe du tube flammé, et sont donc à comparer avec les valeurs du tableau III.3.

Position	E	σ_Y	σ_B	ε_B	ΔE	$\Delta\sigma_Y$	$\Delta\sigma_B$	$\Delta\varepsilon_B$
Couche	*MPa*	*MPa*	*MPa*	*%*	*MPa*	*MPa*	*MPa*	*%*
Externe	910	36,1	41,3	115,3	40	0,8	1,0	14,8
Interne	950	35,5	36,4	231,9	40	0,1	1,9	15,7

Tableau III.5 : Paramètres de traction des tubes flammés McNeil pour différentes couches de l'épaisseur sollicitées selon z à 50 mm.min^{-1} à 25°C.

V.1.3.1. Comparaison entre couches interne et externe

Les paramètres de rupture s'inscrivent dans la même tendance que ceux des tubes non flammés : l'allongement à la rupture est supérieur à cœur, et la contrainte à la rupture est plus grande en zone externe du fait d'un durcissement structural plus important. En revanche, les valeurs de module et de contrainte à seuil sont quasi identiques entre l'intérieur et l'extérieur du tube, ce qui n'était pas le cas pour les tubes non flammés. Le flammage sur la ligne McNeil aboutit donc à une homogénéisation des paramètres de traction liés à la zone élastique entre les zones externe et interne.

V.1.3.2. Comparaison entre tubes flammés et non flammés

D'un point de vue général, la comparaison entre les 'tubes flammés McNeil' et les tubes non flammés montre une amélioration des propriétés de traction avec le flammage : ε_B augmente, σ_B diminue, et le matériau est moins orienté (diminution de E et de σ_Y). Toutefois, ces observations peuvent parfois être nuancées par l'influence de plusieurs paramètres (dépression forte, vitesse de ligne, diamètre du tube) qui peuvent atténuer l'amélioration entre le tube non flammé et le tube flammé.

V.1.3.3. Comparaison des propriétés selon z et selon θ

Cette comparaison s'appuie sur le tableau III.6, et les valeurs obtenues sont à rapprocher de celles présentées au tableau III.4. Globalement, on remarque que les propriétés sont plus isotropes que pour les tubes non flammés. L'allongement à la rupture et le module d'Young sont très proches selon z et selon θ. Les contraintes au seuil et à la rupture restent toutefois supérieures selon z.

Traction	Position	E	σ_Y	σ_B	ε_B	ΔE	$\Delta\sigma_Y$	$\Delta\sigma_B$	$\Delta\varepsilon_B$
Direction	*Couche*	*MPa*	*MPa*	*MPa*	*%*	*MPa*	*MPa*	*MPa*	*%*
z	Externe	490	33,5	65,5	432,1	30	0,4	1,1	16,5
θ	Externe	520	28,4	52,1	437,1	35	0,5	1,2	13,2

Tableau III.6 : Paramètres de traction des tubes flammés McNeil selon z et θ, pour la couche externe tractionnée à 1 $mm.min^{-1}$ à 25°C

V.1.4. Conclusion

Ces résultats restent à compléter. D'un côté, nous savons que l'absence de fusion lors du flammage type Maillefer n'apporte rien à la microstructure (pas de diminution de l'orientation). De l'autre, nous avons montré que le flammage tel qu'il est utilisé sur la ligne McNeil permet d'améliorer les propriétés en traction par modification de l'état de surface. Or une fusion de la surface du tube semble nécessaire pour expliquer une telle modification de l'état de surface. Des mesures de températures à la suite de l'anneau de flammage de la ligne McNeil sera donc à effectuer pour confirmer la fusion supposée ici. Une mesure de l'orientation en peau sera aussi bénéfique pour mettre en évidence une très probable diminution de la biréfringence dans le cas des 'tubes flammés McNeil'.

V.2. Tubes bi-couches PE/PA

V.2.1. Orientation cristalline

Conformément à ce qui a été vu au §II.2.2.2, la couche de PE est très orientée, et a totalement « encaissé » les forces d'étirage lors du passage dans le calibre. Le tube de PA ne présente quant à lui aucune orientation.

V.2.2. Etat de surface

La surface du tube de PA, sous la couche de PE, ne présente aucun défaut de surface, hormis quelques cavités probablement liées à des problèmes d'infondus ou d'homogénéisation dans l'extrudeuse.

V.2.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques ont été évaluées à partir de tubes entiers, et d'éprouvettes prélevées dans les tubes. Le tube PA présente une courbe $\sigma(\varepsilon)$ similaire à celle des tubes monocouches (cf. figure III.33) en termes de module, contrainte au seuil, plateaux, élévation de contrainte. En revanche, l'allongement à la rupture est nettement supérieur puisqu'il dépasse 350%. Le comportement de ce tube correspond donc à des couches de cœur habituelles, et ses propriétés ne sont pas limitées par la couche externe.

Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer, principalement pour deux conditions de calibration, les conséquences de l'étape de calibration sur la structure des tubes obtenus, et de faire le lien avec la modélisation thermomécanique.

Premièrement, la caractérisation de l'orientation cristalline par biréfringence et diffraction des rayons X a permis de montrer que les chaînes macromoléculaires sont fortement orientées sur les 100 microns externes du tube, et particulièrement sur les 20 derniers microns. Ces deux ordres de grandeur ont pu être corrélés à la concentration des contraintes d'étirage en surface externe et à la déformation plastique en peau montrées lors de la modélisation du chargement thermomécanique (chapitre 2).

Deuxièmement, une conséquence de la calibration sur la structure des tubes a été montrée lors de l'étude de l'état de surface. Les tubes présentent ont rugosité qui varient avec les conditions de calibration. De plus, nous avons observé des défauts alignés selon la direction z et selon la direction θ. Lors d'une traction selon z, les défauts selon θ coalescent et amènent à la rupture, alors que les défauts selon z, trop éloignés ne coalescent pas et ne sont pas à l'origine de la rupture. Lors d'une traction selon θ, aucun de ces deux types de défauts n'amène à la rupture. Les défauts selon les directions z et θ peuvent être générés par un contact entre le tube et le calibre ou par un étirage trop important lors du passage dans le calibre (arrachement ou déchirure locale du matériau). Ce point reste toutefois à valider par une étude complémentaire.

Troisièmement, l'étude des propriétés mécaniques a montré que la contrainte et l'allongement à la rupture sont fonction des conditions de calibration. L'allongement à la rupture des tubes varie ainsi entre 100 et 250%. Nous avons aussi mis en évidence les différences de propriétés entre le cœur et la peau du tube. Il apparaît maintenant clair que la zone de peau est la partie limitante du matériau. L'influence de l'orientation et de l'état de surface se manifestent donc sur l'extérieur du matériau et induisent une limitation des propriétés mécaniques.

Il convient à présent de généraliser ces résultats à d'autres conditions de calibration, et d'effectuer ensuite une synthèse globale expliquant l'influence concrète des paramètres de calibration sur les propriétés mécaniques par l'intermédiaire de la microstructure.

Références bibliographiques du troisième chapitre

ATOC91 Atochem., *Procédé de fabrication de tubes en polyamide présentant une résistance au choc à froid et à la traction améliorée,* Brevet européen, EP 0 245 125 B1, 1991.

BALC81 Balcerzyk E., Kozlowski W., Wesolowska E., Lewaszkiewicz W., *Intrinsic birefringence of nylon 6,* J. Appl. Polym. Sci., 26, 2573-2580, 1981.

BEN99 Ben Daly H., Cole K.C., Sanschagrin B., Nguyen K.T., *An experimental technique for the characterization of molecular orientation through the thickness of plastic products*, Polym. Eng. and Sci., 10, 1982-1992, 1999.

CARN05 Carneiro O.S., Viana J.C., Nobrega J.M., *Extruded profiles: a study on the processing-microstructure-properties relationships*, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, paper SL01-16, Leipzig, 2005.

CLUT95 Clutton E.Q., Williams J.G., *On the measurement of residual stress in plastic pipes*, Polymer Engineering and Science, 35, 1381-1386, 1995.

COJA73 Cojazzi G., Fichera A., Garbuglio C., Malta V., Zannetti, *The Crystal Structure of Polylauryllactam (Nylon 12)*, Die Makromolekulare Chemie, 168, 289-301, 1973.

CULP56 Culpin, M.F., Kemp, K.W., The orientation of the structure of 6-6 nylon fibres, Proc.Phys. Soc., 69, 1301-1308, 1956.

DURB79 Durban D., *Large strain solution for pressurized elasto/plastic tubes,* J. of Applied Mechanics, 46, 228-230, 1979.

GERM98 Germain Y., *Burst pressure prediction of polyamide pipes*, Polymer Engineering and Science, 38, 657-661, 1979.

HAUD99 Haudin J.-M., Piana A., Monasse B., Monge G., Gourdon B., *Etude des relations entre mise en forme, orientation et rétraction dans des films de polyéthylène basse densité réalisés par soufflage de gaine. II. Orientation de la phase cristalline*, Ann. Chim. Sci. Mat., 24, 555-580, 1999.

JAY97 Jay F., Haudin J.-M., Monasse B., *Mechanical properties through the thickness of polypropylene cast-films as a function of processing conditions*, 10th Int. Conf. on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Cambridge, 1997.

KRAW99 Krawczak P., *Essais mécaniques des plastiques - Caractéristiques instantanées,* Techniques de l'ingénieur, AM 3510, 1999.

LABR88 Labreze E., *Comportement sous choc multiaxial de tubes en polyamide 12 plastifié,* Rapport de projet, CERDATO, Serquigny, p.69, 1988.

LEIT Notice compensateur basculant B Leitz, 34-40.

MONA95 Monasse B., *Nucleation and anisotropic crystalline growth of polyethylene under shear*, J. Mater. Sci., 30, 5002-5012, 1995.

PARA02 Parant O., *Etude expérimentale et calcul des contraintes résiduelles dans des tubes extrudés en polyéthylène,* Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris – CEMEF, Sophia Antipolis, 2002.

$RHEE_2$01 Rhee S., White J.L., *Orientation and mechanical properties of extrusion cast PA12 films in biaxial stretching process*, Intern. Polym. Process., 16, 388-97, 2001.

$RHEE_3$01 Rhee S., White J.L., *Investigation of structure development of polyamide 11 and polyamide 12 in single bubble tubular film blowing,* Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference, 1446-1450, 2001.

TARA91 Taraiya A.K., Ward I.M., *The production and properties of die-drawn biaxially oriented polypropylene tubes,* Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 15, 5-11, 1991.

TARA96 Taraiya A.K., Ward I.M., *Production and properties of biaxially oriented polypropylene tubes,* J. Applied Polym. Sci., 59, 627-638, 1991.

WILL81 Williams J.G., Hodgkinson J.M., Gray A., *The determination of residual stresses in plastic pipe and their role in fracture*, Polym. Eng. Sci., 21, 822-828, 1981.

WUND90 Wunderlich B., *Thermal Analysis*, Academic Press, Boston, 1990.

CHAPITRE 4 :
DE LA CALIBRATION AUX PROPRIÉTÉS

CHAPITRE 4 : DE LA CALIBRATION AUX PROPRIÉTÉS 134

I. INFLUENCE PHENOMENOLOGIQUE DE LA CALIBRATION SUR LES PROPRIETES 135
I.1. Relation entre paramètres de calibration et niveau de lubrification 135
I.1.1. Corrélation entre ΔP et e_{FILM} 135
I.1.2. Corrélation entre DSU et e_{FILM} 136
I.1.3. Corrélation entre w_L et e_{FILM} 136
I.1.4. Influence conjointe de ΔP et w_L sur e_{FILM} 137
I.2. Relation entre niveau de lubrification et cinématique de l'étirage 138
I.2.1. Résultats 138
I.2.2. Discussion 139
I.3. Relation entre procédé et propriétés mécaniques 139
I.3.1. Influence directe des paramètres de calibration 139
I.3.2. Influence des paramètres induits : rôle du taux d'étirage dans le calibre 140

II. INTERPRETATION MICROSTRUCTURALE DES PROPRIETES 145
II.1. Influence du procédé sur la microstructure 145
II.1.1. Relation entre procédé et état de surface 145
II.1.2. Cinématique de l'étirage et orientation moléculaire 146
II.2. Origine des propriétés 146
II.2.1. Etat de surface et allongement à la rupture 147
II.2.2. Orientation moléculaire et allongement à la rupture 147
II.2.3. Origine des propriétés en traction 148

III. MECANIQUE DE LA RUPTURE 150
III.1. Echantillons utilisés 150
III.1.1. Type d'entailles 150
III.1.2. Echantillons testés 150
III.1.3. Dimensions 151
III.1.4. Paramètres d'essais 151
III.2. Résultats 152
III.3. Influence du niveau d'orientation dans le sens d'extrusion 154
III.3.1. Travail essentiel de rupture 154
III.3.2. Aspects complémentaires 156

CONCLUSION 157
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU QUATRIEME CHAPITRE 158

De la calibration aux propriétés

Nous allons à présent détailler l'influence des conditions de calibration sur les propriétés mécaniques. Dans un premier temps, nous généraliserons les relations, entrevues au chapitre 2 pour deux conditions de calibration, entre les paramètres de calibration, la cinématique de l'étirage, et le niveau de lubrification dans le calibre. Une première corrélation sera alors établie entre ces paramètres et l'allongement à la rupture des tubes. Dans un second temps, cette corrélation sera expliquée par l'intermédiaire de la microstructure, en montrant les liens entre niveau d'étirage et orientation moléculaire, et entre épaisseur du film d'eau et état de surface. En complément, nous aborderons en détail la mécanique de la rupture des tubes, à l'aide de la notion de travail essentiel de rupture. En conclusion, nous proposerons une synthèse globale reliant calibration, cinématique, lubrification, orientation, état de surface, et propriétés mécaniques.

I. Influence phénoménologique de la calibration sur les propriétés

Dans ce paragraphe, nous cherchons à établir un lien entre les conditions de calibration et les propriétés mécaniques, en faisant intervenir les phénomènes physiques se produisant lors de la calibration. C'est pourquoi, nous allons successivement étudier les relations entre :

- paramètres de calibration (ΔP, DSU, w_L) et niveau de lubrification (e_{FILM}) ;
- niveau de lubrification (e_{FILM}) et cinématique (Dr_{CAL}) ;
- procédé (ΔP, w_L, Dr_{CAL}, e_{FILM}) et propriétés mécaniques (ε_B, $P_{ECLATEMENT}$).

Tous les essais présentés correspondent au tableau 1 de l'annexe 1. Sauf mention spéciale (§I.3.2.3), les propriétés mécaniques en traction utilisées ici sont issues d'essais réalisés sur des éprouvettes prélevées dans les tubes (cf. Chapitre 3 - §I.6.1.2), les résultats obtenus par traction de tubes entiers présentant trop d'incertitudes.

I.1. Relation entre paramètres de calibration et niveau de lubrification

Les deux principaux paramètres de calibration (ΔP, DSU) ainsi que la vitesse de ligne vont maintenant être corrélés à l'épaisseur du film d'eau lubrifiant présent à l'entrée du calibre. Néanmoins, l'influence de chaque paramètre ne peut être étudiée séparément car il est impossible de modifier un seul paramètre sans avoir à en changer un autre, tout en respectant la cote (tubes d'1 mm d'épaisseur). Seules de grandes tendances peuvent donc être mises en évidence, en comparant des conditions similaires où un seul paramètre varie de façon importante par rapport aux autres. A noter que la DCF n'apparaît pas dans ce paragraphe, puisque aucune corrélation intéressante n'a pu être mise en évidence entre ce paramètre et le niveau de lubrification dans le calibre.

I.1.1. Corrélation entre ΔP et e_{FILM}

La figure IV.1 montre l'évolution de l'épaisseur du film d'eau en fonction de la dépression, pour cinq niveaux de vide, compris entre 65 et 250 mbar. Le DSU est identique pour les conditions 1, 4, 5 (DSU = 77 L/h) et 2, 3 (DSU = 47 L/h), respectivement. Les autres paramètres du procédé ne varient pas.

Il apparaît nettement que plus ΔP augmente, plus le film d'eau lubrifiant est fin. Cette première corrélation s'explique qualitativement par le fait que le tube est plaqué de façon importante contre le calibre lorsque le niveau de vide est élevé, ce qui limite la quantité d'eau entraînée par le tube. Le DSU ne peut pénétrer à l'intérieur du manchon du fait de la place occupé par le polymère, et est rejeté en façade. Augmenter la dépression diminue donc le niveau de lubrification au sein du calibre.

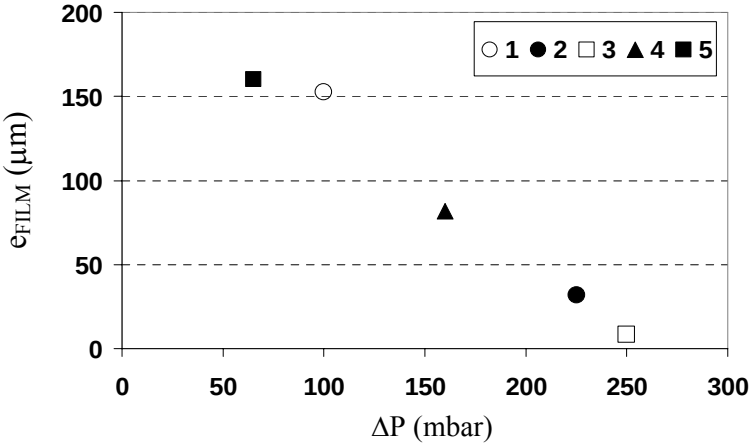


Figure IV.1 : Epaisseur du film d'eau en fonction de la dépression pour cinq conditions (cf. Annexe 1-Tableau 1)
Les numéros de conditions sont donnés par la légende

I.1.2. Corrélation entre DSU et e_{FILM}

Les conditions 1 à 15 ont été menées pour deux niveaux de DSU. Pour un DSU élevé (autour de 77L/h), e_{FILM} est comprise entre 120 et 190 µm, alors que pour un faible DSU (autour de 47 L/h), cette épaisseur est inférieure à 100 µm. Toutefois, cette tendance n'est pas vérifiée pour l'ensemble des conditions. En effet, un DSU élevé n'amène pas toujours à la formation d'un film d'eau épais, et la relation entre DSU et e_{FILM} n'est pas aussi nette que l'on pouvait l'espérer à partir du bilan des débits entrants et sortants de la chambre annulaire du calibre (cf. Chapitre 2-§II.3.1). Par exemple, il est vraisemblable que même avec un DSU élevé, une partie importante de l'eau entrante dans la chambre annulaire sera rejetée par le débit de fuite (DS) ou en façade du bac de calibration (DS'), si la dépression est suffisante pour plaquer le tube de manière significative contre le calibre. Comparé à ΔP, le DSU a donc une influence secondaire sur le niveau de lubrification.

I.1.3. Corrélation entre w_L et e_{FILM}

La figure IV.2 montre l'influence de la vitesse de ligne sur l'épaisseur du film d'eau. Les cinq conditions sont similaires, en termes de dépression (entre 250 et 300 mbar) et de DSU (autour de 47L/h).

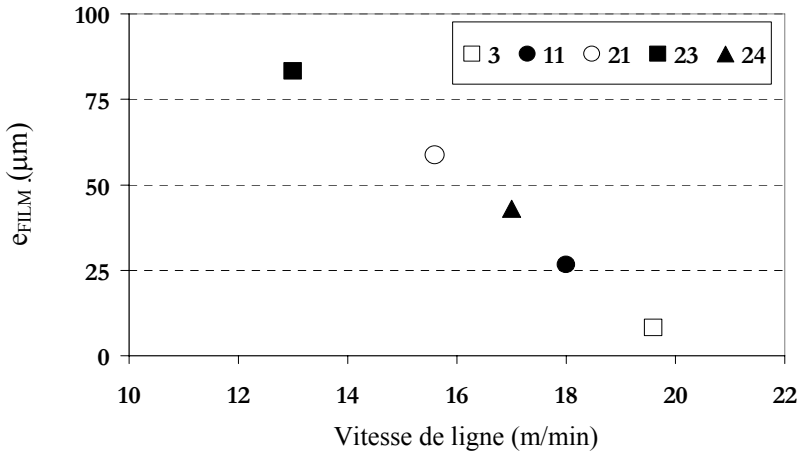


Figure IV.2 : Epaisseur du film d'eau en fonction de la vitesse de ligne

La formation d'un film d'eau épais semble donc difficile lorsque la vitesse de ligne augmente, puisque e_{FILM} décroît de façon significative quand w_L est élevée. La vitesse de ligne est donc un paramètre de premier ordre concernant la lubrification dans le calibre.

I.1.4. Influence conjointe de ΔP et w_L sur e_{FILM}

Dans le but de confirmer que les valeurs de dépression et de vitesse de ligne déterminent l'épaisseur du film d'eau, nous avons tracé $\Delta P=f(e_{FILM})$ pour les conditions du tableau 1 de l'annexe 1 (figure IV.3). Nous observons bien une tendance globale, l'ensemble du nuage de points s'inscrivant dans une évolution décroissante des hautes dépressions (faibles épaisseurs de films d'eau) vers les faibles dépressions (films d'eau épais). De plus, nous pouvons aussi observer l'influence de la vitesse de ligne pour w_L > 27 m/min. Les points entourés montrent en effet une tendance identique au nuage de point principal, mais ces points sont décalés vers le bas du fait de w_L.

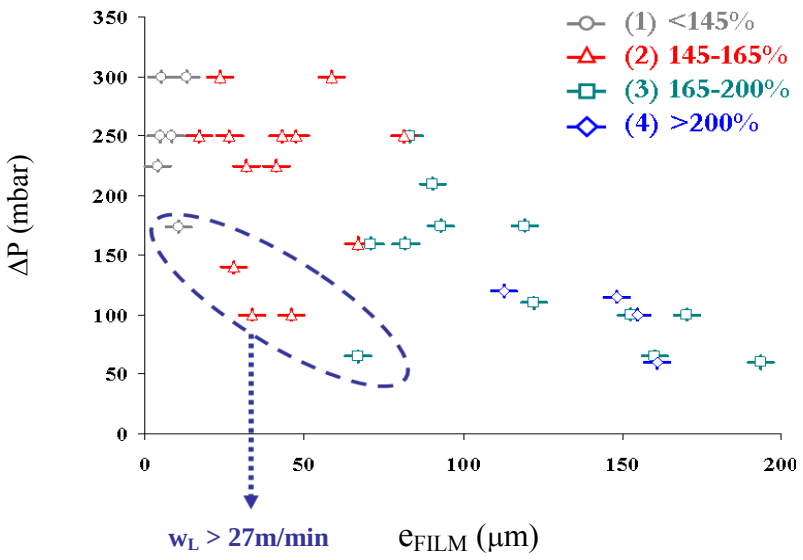


Figure IV.3 : Dépression en fonction de l'épaisseur du film d'eau

N.B : Les catégories (1 à 4) introduites figure IV.3 se réfèrent aux propriétés mécaniques selon la classification adoptée au chapitre III (cf. § IV.1.1 - Figure III.33).

I.2. Relation entre niveau de lubrification et cinématique de l'étirage

I.2.1. Résultats

Dans le chapitre 2, nous avons montré, sur deux conditions, l'influence directe de la dépression et du DSU sur la cinématique de l'étirage du tube au cours de la calibration : une dépression élevée et un faible DSU amène à une accélération moindre dans l'air et à un taux d'étirage élevé dans le calibre. Ces observations mettent implicitement en avant l'effet de la lubrification dans le calibre sur le profil de vitesse du tube, d'après ce que nous avons montré au paragraphe précédent. Pour confirmer cela, nous généralisons ces résultats à l'ensemble des conditions de calibration. La figure IV.4 établit une corrélation nette entre cinématique et lubrification, en montrant l'évolution du taux d'étirage dans le calibre en fonction de l'épaisseur du film d'eau.

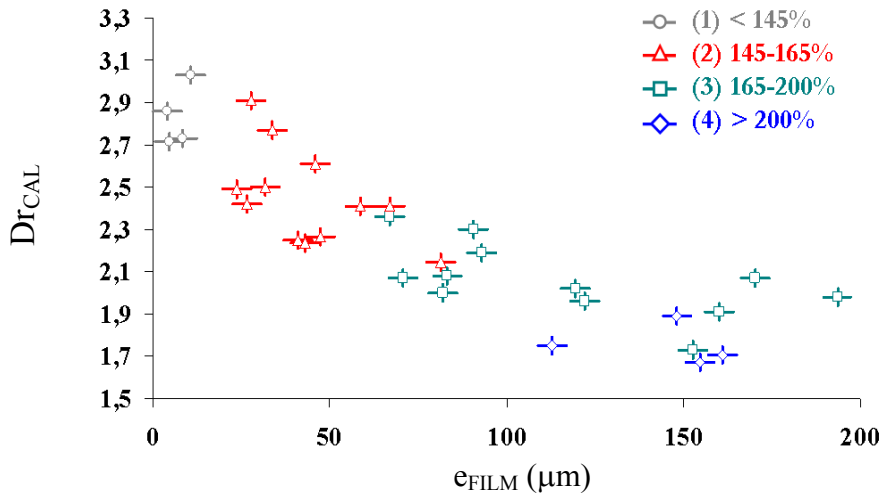


Figure IV.4 : Taux d'étirage en fonction de l'épaisseur du film d'eau

Un film d'eau fin amène à un taux d'étirage élevé dans le calibre. Le polymère entre plus lentement dans le calibre, quand le niveau de lubrification diminue. Le niveau de lubrification a donc une influence de premier ordre sur le chemin de déformation du polymère.

N.B.: Il est difficile de corréler directement Dr_{CAL} et les paramètres de calibration, même si généralement, une dépression limitée et un DSU élevé amènent à un faible taux d'étirage dans le calibre. Nous reprendrons ce point dans le paragraphe §I.3.1 en incluant les propriétés mécaniques à la discussion.

I.2.2. Discussion

La corrélation entre Dr_{CAL} et e_{FILM} peut s'expliquer de la manière suivante. Dr_{CAL} dépend fortement de la force de tirage nécessaire pour tirer le tube à travers le calibre. L'intensité de cette force est contrôlée par les forces de frottement en entrée de calibre. Etant donné que l'importance de ces forces rend compte du niveau de lubrification (cf. Chap. 2 - §III.3.2) et donc de l'épaisseur du film d'eau, Dr_{CAL} et e_{FILM} sont liés. Ceci est d'ailleurs confirmé par la relation directe existant entre le taux d'étirage dans le calibre et les forces de frottement du tube sur le calibre. La figure IV.5 montre en effet que Dr_{CAL} augmente avec le niveau de frottement.

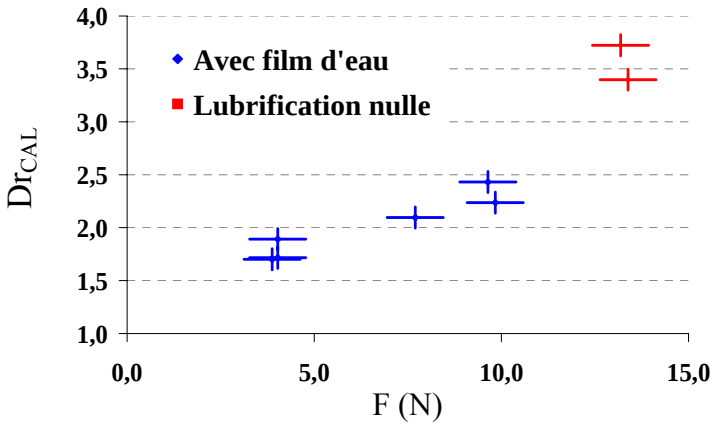


Figure IV.5 : Taux d'étirage dans le calibre en fonction des forces de frottement (F) du tube sur le calibre

Dans le but de confirmer l'influence de la lubrification sur la cinématique de l'étirage du tube, nous avons modifié la nature du lubrifiant, en ajoutant des tensioactifs (savon) à l'eau du DSU. Le profil de vitesse entre filière et calibre a été déterminé avec et sans tensioactifs, dans le cas de la condition de calibration n°2. Sans tensioactifs la vitesse d'entrée dans le calibre était de 7,8 m/min (Dr_{CAL} = 2,5), alors qu'avec les tensioactifs, elle a augmenté jusqu'à 10,7 m/min (Dr_{CAL} = 1,8). En améliorant le niveau de lubrification par modification de la nature du lubrifiant, il est donc possible, à partir d'une condition défavorable (ΔP = 225 mbar – condition 2), d'accéder aux mêmes conditions cinématiques que dans une condition lubrifiée (ΔP = 100 mbar – condition 1).

I.3. Relation entre procédé et propriétés mécaniques

I.3.1. Influence directe des paramètres de calibration

Il est difficile de dégager une conclusion nette concernant l'influence des trois paramètres de calibration (ΔP, DSU, DCF) sur les propriétés mécaniques en traction et éclatement. Seules des tendances peuvent être évaluées sur des conditions similaires, sans toutefois pouvoir être généralisées. Nous présentons ici (figure IV.6) une de ces corrélations, en montrant la relation qui lie l'allongement à la rupture et le niveau de vide appliqué dans le bac de calibration. Cette tendance, quoique fortement « bruitée » du fait de la diversité des conditions qu'elle compare (les autres paramètres d'extrusion ne

sont pas égaux par ailleurs), est la plus acceptable parmi celles obtenues. Globalement, elle montre qu'une augmentation de ΔP amène à une diminution significative de l'allongement à la rupture.

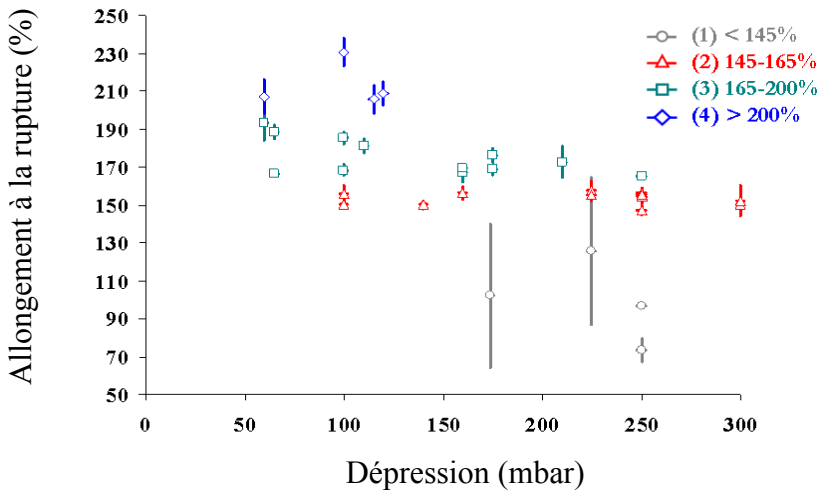


Figure IV.6 : Influence de la dépression sur l'allongement à la rupture

Il est donc nécessaire de faire intervenir les paramètres induits (niveau de lubrification, cinématique de l'étirage), dont le lien a été fait aux paragraphes §I.1 et I.2 avec les paramètres de calibration, pour expliquer les propriétés mécaniques obtenues.

Remarque IV.1

Le fait que la corrélation la plus nette entre paramètres de calibration et propriétés mécaniques soit liée à ΔP confirme les observations précédentes qui suggèrent la prépondérance de ce paramètre sur les autres d'après son influence sur le niveau de lubrification dans le calibre. La dépression a donc une influence d'ordre 1 parmi les autres conditions de calibration (DSU, DCF) sur les phénomènes induits et les propriétés résultantes.

I.3.2. Influence des paramètres induits : rôle du taux d'étirage dans le calibre

Dans l'ensemble des procédés faisant intervenir un étirage (soufflage de gaine, cast-film, filage textile,…), le taux d'étirage (ou draw ratio) est un des principaux paramètres du procédé permettant d'accéder aux dimensions finales désirées, ou de définir des domaines de stabilité. Dans notre cas, nous allons chercher à mettre en vis-à-vis ce paramètre avec les propriétés mécaniques. Après la présentation d'une étude se rapportant à un système de calibration proche du nôtre et faisant intervenir taux d'étirage et propriétés mécaniques, nous montrerons l'influence de Dr_{CAL} sur les propriétés en traction et en éclatement.

I.3.2.1. Bibliographie : taux d'étirage et propriétés mécaniques

Dans un registre proche de notre travail, Carneiro et al. [CARN05] ont récemment publié une étude sur la calibration de profilés visant à quantifier l'influence des conditions d'extrusion sur les propriétés mécaniques des produits. Quatre paramètres sont évalués : la température d'extrusion T, le débit volumique Q, la distance filière-bac de calibration (notée ici *d*), et le DDR (draw down ratio), rapport entre la vitesse de ligne et la vitesse en sortie de filière. Leur contribution respective aux propriétés finales est estimée en traction, et en essai de choc. Chaque paramètre varie sur deux niveaux (une valeur basse et une valeur haute) : T est égale à 210 et 250°C, Q à 1,84 et 3,55 cm^3s^{-1}, *d* à 5 et 50 cm, et DDR à 1,0 et 2,2. Les résultats les plus marquants concernant l'influence du taux d'étirage sont repris à la figure IV.7. Les niveaux 1 et 2 correspondent respectivement aux valeurs basses et hautes des paramètres.

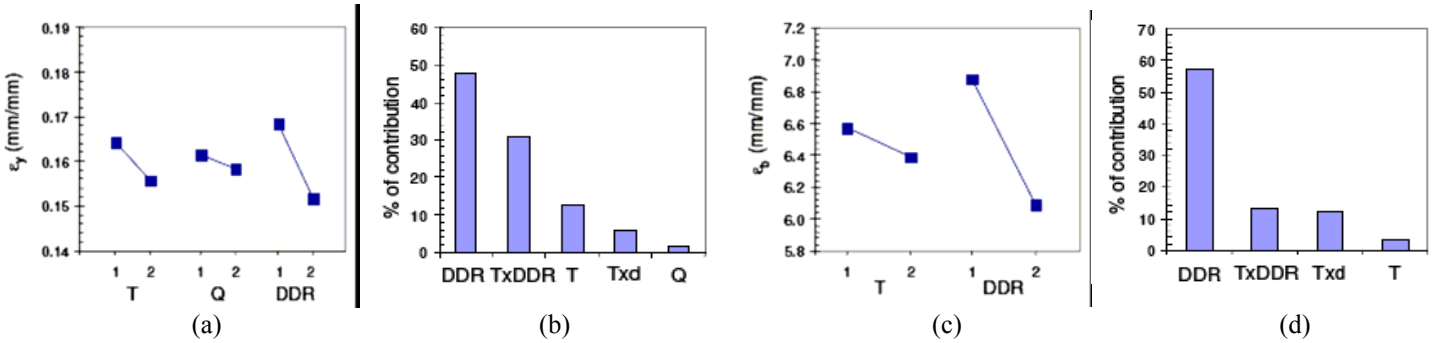


Figure IV.7 : Influence des paramètres de mise en forme sur l'allongement d'après Carneiro et al. [CARN05]
(a) Influence de T, Q, et DDR sur l'allongement au seuil d'écoulement (ε_Y)
(b) Contribution respective de chaque paramètre à la variation de ε_Y
(c) Influence de T et DDR sur l'allongement à la rupture (ε_B)
(d) Contribution respective de chaque paramètre à la variation de ε_B

L'influence du taux d'étirage se manifeste principalement aux niveaux de deux propriétés en traction : l'allongement au seuil d'écoulement (ε_Y) et l'allongement à la rupture (ε_B). D'après la figure IV.7, l'augmentation du taux d'étirage justifie essentiellement la diminution de ε_Y et ε_B. En revanche, l'influence du DDR sur les autres paramètres de traction (module, contraintes d'écoulement et à la rupture) n'apparaît pas clairement. Enfin, cette étude montre une légère diminution des propriétés des profilés en choc lorsque le taux d'étirage global augmente.

I.3.2.2. Relation entre taux d'étirage dans le calibre et allongement à la rupture

I.3.2.2.1. Relation $\varepsilon_B(Dr_{CAL})$ pour $\varepsilon_B > 150\%$

Les corrélations précédentes indiquent que le taux d'étirage dans le calibre rend compte du niveau de lubrification dans le calibre (cf. figure IV.4). Ce paramètre peut aussi être utilisé pour relier les paramètres de calibration aux propriétés mécaniques (cf. §I.3.2.1). Nous avons donc cherché à corréler Dr_{CAL} et ε_B dans notre cas.

La relation entre Dr_{CAL} et ε_B est présentée à la figure IV.8, pour des allongements à la rupture supérieur à 150% (la catégorie n°1 n'est pas figurée). Il apparaît nettement que ε_B dépend fortement de Dr_{CAL} : réduire Dr_{CAL} de 2,42 à 1,67 amène à un accroissement de l'allongement à la rupture de 147% à 231% (conditions n°11 et 14 du tableau 1-annexe 1), ce qui représente une amélioration de 57%.

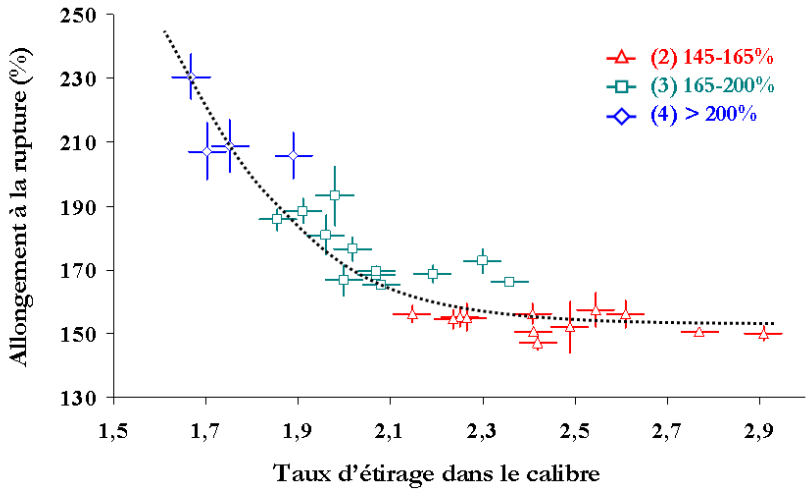


Figure IV.8 : Influence du taux d'étirage sur l'allongement à la rupture pour ε_B > 150%

D'autre part, nous avons matérialisé une tendance hyperbolique montrant la décroissance de ε_B avec Dr_{CAL} (pointillés). Cette tendance fait apparaître l'influence prépondérante du taux d'étirage dans le calibre sur l'allongement à la rupture. Ainsi, le taux d'étirage dans le calibre permet de faire le lien entre les conditions de calibration et les propriétés mécaniques, tout en faisant intervenir le niveau de lubrification dans le calibre. En effet, les corrélations établies jusqu'ici montrent successivement que :

- les paramètres de calibration définissent un niveau de lubrification dans le calibre (§I.1)
- le niveau de lubrification détermine la cinématique de l'étirage subi par le tube (§I.2)
- la cinématique de l'étirage influence fortement l'allongement à la rupture (§I.3).

Toutefois, la tendance présentée ici est uniquement valable pour des tubes monocouches non flammés, sur les gammes de ε_B et Dr_{CAL} considérés ici. En effet, les tubes de catégories n°1 (ε_B < 150%) ne s'inscrivent pas dans ce type de profil, pour des raisons que nous allons détailler plus loin (§I.3.2.2.2). Par ailleurs, il n'est pas acquis que pour des taux d'étirage supérieurs à 2,9, le niveau minimum d'allongement à la rupture atteint par les tubes soit égal à 150% (ordonnée de l'asymptote). Enfin, concernant les valeurs élevées de ε_B, il semble que nous ayons atteint les taux d'étirages les plus bas, pouvant être réalisés sur la ligne d'extrusion. La tendance n'a donc pas véritablement de réalité pour des taux d'étirages inférieurs à ceux mentionnés à la figure IV.8.

I.3.2.2.2. Influence de la dépression : ε_B < 150%

La figure IV.9 place les points correspondants à des ε_B inférieurs à 150% par rapport à la tendance précédente.

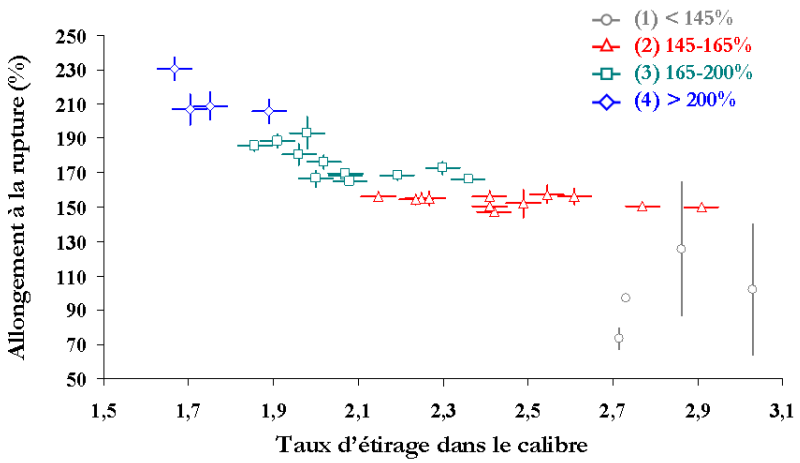


Figure IV.9 : Influence du taux d'étirage sur l'allongement à la rupture pour l'ensemble des conditions du tableau 1 de l'annexe 1

En dépit des fortes incertitudes relatives aux valeurs considérées, nous observons en fait que les tubes de catégorie 1 correspondent à des taux d'étirage élevés, mais que leurs valeurs d'allongement à la rupture sont plus faibles que celles obtenues pour la catégorie n°2 (ε_B~170%) à même Dr_{CAL}. Ceci peut s'expliquer si l'on considère, en plus de l'influence de la cinématique, celle de la dépression. En effet, lorsque l'on fait apparaître les propriétés mécaniques en fonction de la dépression et du taux d'étirage dans le calibre, nous pouvons observer que le domaine des faibles ε_B coïncide avec des valeurs élevées de couples [Dr_{CAL} ; ΔP]. La figure IV.10 montre en effet qu'augmenter la dépression limite l'étirage acceptable par le tube dans le calibre : à faible dépression (ΔP ~ 150 mbar), la valeur limite de Dr_{CAL} se situe aux alentours de 3,1, alors que pour une dépression plus importante (ΔP ~ 250 mbar) cette valeur est d'environ 2,6. C'est pourquoi la dépression accentue l'effet de l'étirage dans le calibre dans les conditions les plus contraignantes (figure IV.9).

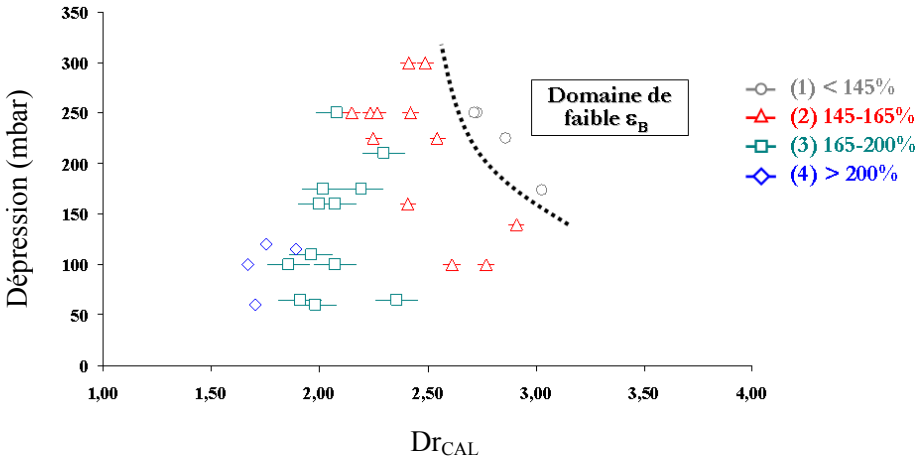


Figure IV.10 : Mise en évidence de la dépression sur le niveau d'étirage acceptable dans le calibre

Remarque IV.1

Un autre moyen de mettre en évidence l'influence du chemin de déformation sur les propriétés mécaniques est de faire le lien avec ce qui a été vu au chapitre 2 (figure II.16) concernant le paramétrage du chemin de déformation. La figure IV.11 présente ainsi la correspondance entre Dr_{AIR} et Dr_{CAL} pour les conditions du tableau 1 de l'annexe 1. Il apparaît nettement qu'augmenter la part d'étirage dans l'air et limiter la part d'étirage dans le calibre, c'est-à-dire optimiser la répartition de l'étirage du polymère lors de sa mise en forme, permet d'augmenter l'allongement à la rupture.

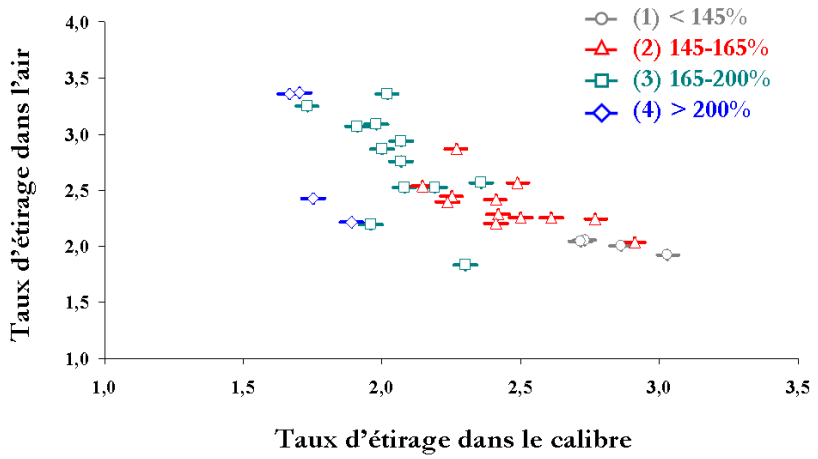


Figure IV.11 : Répartition de l'étirage entre l'air et le calibre pour w_L = 20 m/min

I.3.2.3. Influence de Dr_{CAL} sur les autres paramètres de traction

Nous avons vu au chapitre 3 - §IV.1.2.2.3 que les paramètres de traction sont définis par les couches externes du tube, d'après les valeurs de E, σ_Y, et ε_B mesurés sur des éprouvettes de 1 mm d'épaisseur et des échantillons prélevés à différentes profondeurs du tube. De plus, nous avons aussi montré que ce sont uniquement les propriétés des couches externes du tube qui varient selon les conditions de calibration, les couches de cœur étant identiques d'un tube à l'autre (cf. chapitre 3 - §IV.1.2.2.2). De ce fait, il apparaît que, dans le cas d'éprouvettes prélevées sur le tube entier, les paramètres de traction, en dehors de l'allongement à la rupture, ne varient pas suffisamment d'une condition à l'autre pour pouvoir dégager une tendance concernant l'influence du taux d'étirage dans le calibre. C'est d'ailleurs cela qui nous a permis de classer en quatre catégories d'allongement à la rupture le comportement de l'ensemble des éprouvettes testées. L'influence de Dr_{CAL} sur les autres paramètres de traction doit donc être envisagée sur les couches externes des tubes 1 et 2 (cf. Chapitre 2).

Sachant que le taux d'étirage dans le calibre est respectivement de 1,73 et de 2,50 pour les conditions 1 et 2, et d'après le tableau III.3, nous observons que Dr_{CAL} a principalement un effet sur le seuil d'écoulement : plus Dr_{CAL} est grand, plus σ_Y augmente. En revanche, la valeur du module ne varie pas en fonction de Dr_{CAL} pour ces deux conditions.

I.3.2.4. Influence de Dr_{CAL} sur la pression d'éclatement

La figure IV.12 présente les valeurs de pression d'éclatement en fonction du taux d'étirage dans le calibre pour les dix conditions testées (cf. annexe 3).

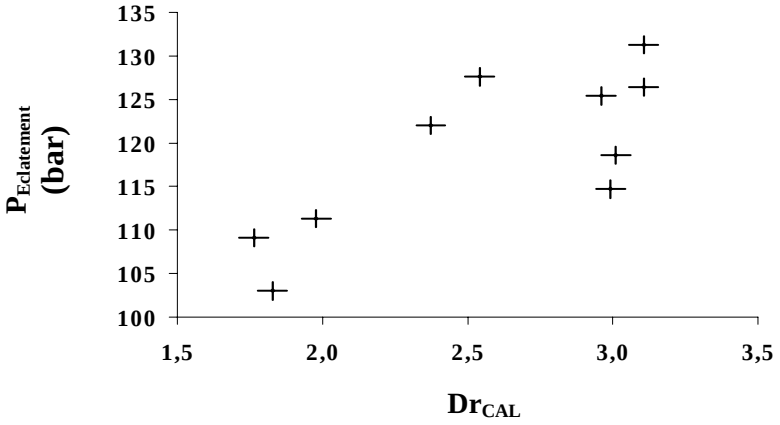


Figure IV.12 : Influence du taux d'étirage dans le calibre sur la pression d'éclatement

La pression d'éclatement augmente avec le taux d'étirage dans le calibre. Le test d'éclatement sollicitant principalement la direction orthoradiale des tubes, la diminution de l'allongement selon la direction z (allongement à la rupture) est donc compensée par une amélioration de la contrainte d'éclatement selon θ. Cette observation va dans le sens de ce que nous avions vu au chapitre 3 - §IV.3.1.2, en montrant que la contrainte d'éclatement augmente, au détriment de l'allongement à la rupture.

II. Interprétation microstructurale des propriétés

Dans le premier paragraphe, nous avons montré que le taux d'étirage dans le calibre influe directement sur les propriétés mécaniques majeures, telles que l'allongement à la rupture et la pression d'éclatement. Dans cette partie, nous allons maintenant expliquer l'influence concrète de la calibration sur la microstructure, en détaillant les interactions entre procédé, microstructure des tubes, et allongement à la rupture. La microstructure sera décrite en termes d'état de surface et d'orientation moléculaire. Dans notre démonstration, nous nous appuierons sur les valeurs des tableaux 1 et 2 de l'annexe 1, et nous nous concentrerons principalement sur l'allongement à la rupture.

II.1. Influence du procédé sur la microstructure

II.1.1. Relation entre procédé et état de surface

L'influence des paramètres du procédé sur l'état de surface final des tubes est difficile à quantifier. En effet, les dimensions des défauts sont identiques pour l'ensemble des échantillons et aucune relation directe n'a pu être mise en évidence entre la profondeur des défauts et les conditions de calibration.

Seul le nombre de défauts semble varier d'une condition à l'autre, et, qualitativement, nous observons généralement qu'avec une dépression élevée, le nombre de défauts de surface (selon z et selon θ) augmente. Dans cette optique, en attribuant l'origine des défauts à la possibilité d'un contact entre le tube et le calibre (points de collage du tube sur des surfaces réduites) du fait de la finesse du film d'eau, c'est principalement le niveau de lubrification qui détermine l'état de surface du tube. Toutefois, cette analyse est uniquement qualitative, et nécessiterait des approfondissements.

II.1.2. Cinématique de l'étirage et orientation moléculaire

L'influence de la cinématique de l'étirage sur l'orientation moléculaire est présentée figure IV.13.

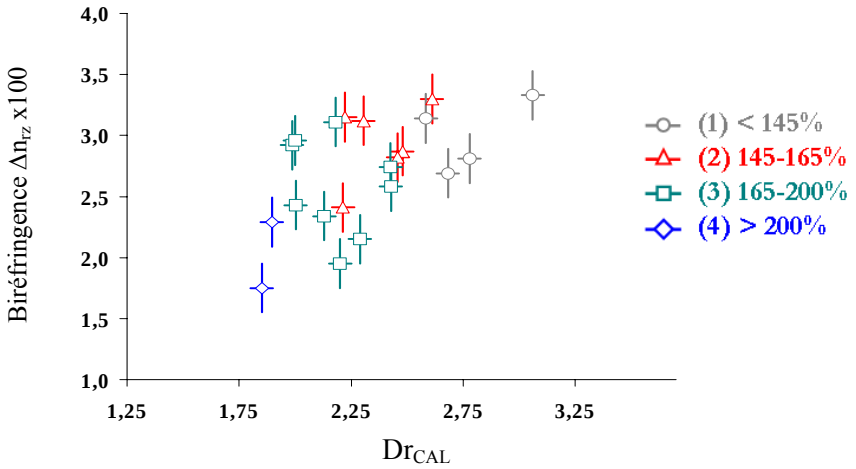


Figure IV.13 : Influence du taux d'étirage dans le calibre sur l'orientation moléculaire
Les valeurs présentées sont issues du tableau 2 de l'annexe 1

Cette figure montre l'effet concret de l'étirage dans le calibre sur la microstructure. Le niveau d'orientation en peau est intimement lié au taux d'étirage dans le calibre. Plus le polymère est étiré dans le calibre, plus l'orientation générée en peau est importante. La déformation plastique à l'origine de l'orientation en peau (cf. Chap.3 - §II.2.4) est donc plus importante lorsque Dr_{CAL} augmente. A noter que des relations similaires entre taux d'étirage et orientation des chaînes peuvent être établies sur des films de PA12 étirés de façon uni- ou bi-axiale [RHEE$_1$01], [RHEE$_2$01], [RHEE$_3$01], et, de façon générale, sur des polymères orientés [WARD75], [ZACH88]. D'autre part, comme nous en reparlerons par la suite (§II.2), cette corrélation est particulièrement intéressante car elle permet de relier paramètres de calibration et niveau de lubrification à l'orientation moléculaire par l'intermédiaire de Dr_{CAL}.

II.2. Origine des propriétés

Dans cette partie, nous allons mettre en évidence l'influence respective de l'état de surface et de l'orientation moléculaire sur l'allongement à la rupture. Puis, nous discuterons de l'influence combinée de ces deux paramètres microstructuraux lors de l'essai de traction.

II.2.1. Etat de surface et allongement à la rupture

Comme nous l'avons présenté au chapitre 3, l'amorçage de la rupture lors d'un essai de traction est situé au niveau des défauts selon θ (cf. Chap.3-§III.2.2.1.3). En considérant que le nombre de défauts de surface, c'est-à-dire le nombre d'amorces potentielles de rupture, est défini par le niveau de lubrification dans le calibre (cf. §II.1.1), la corrélation entre état de surface des tubes et allongement à la rupture peut être évaluée en traçant ε_B en fonction de l'épaisseur du film d'eau lubrifiant (figure IV.14).

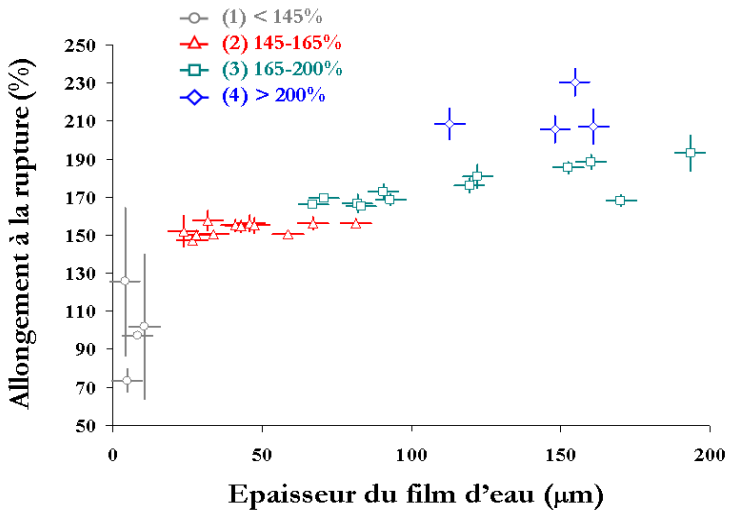


Figure IV.14 : Influence de l'épaisseur du film d'eau
Les valeurs présentées sont issues du tableau 1 de l'annexe 1

La figure IV.14 suggère l'influence de l'état de surface sur ε_B : un contact tube-calibre lubrifié génère moins d'amorces de rupture, comparé à un cas où le film d'eau est fin.

L'influence de l'état de surface est aussi visible dans le cas de tubes flammés. En effet, nous avons vu (Chap.3 - §V.1) que le flammage aboutit principalement, d'un point de vue microstructural, à une amélioration de l'état de surface par modification de la forme et limitation de l'étendue des défauts initiaux (renforcement des points de faiblesse). Or, cette modification génère une amélioration sensible des propriétés mécaniques, et plus particulièrement de l'allongement à la rupture (cf. Chap.3 - §V.1.3.2). Ceci confirme que l'influence de l'état de surface sur les valeurs de ε_B sera à prendre en compte dans la discussion générale (cf. §II.2.3).

II.2.2. Orientation moléculaire et allongement à la rupture

La figure IV.15 montre la relation entre allongement à la rupture et valeur de biréfringence en peau Δn_{rz}. Tous les résultats relatifs au tableau 2 de l'annexe 1 sont présentés. Seules les conditions 5 et 10 sont manquantes (incertitudes de mesure de ε_B supérieures à 15%).

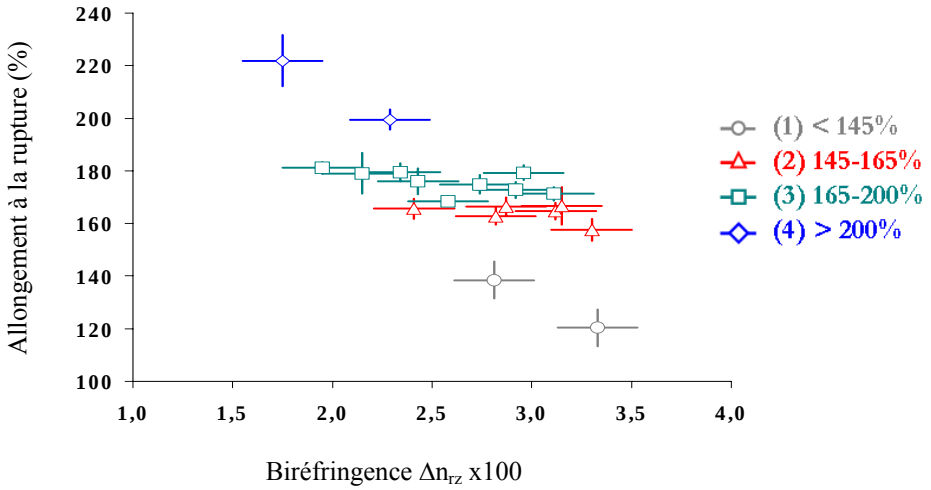


Figure IV.15 : Influence de l'orientation moléculaire sur l'allongement à la rupture
Les valeurs présentées sont issues du tableau 2 de l'annexe 1

Il apparaît que l'allongement à la rupture augmente de façon significative lorsque l'orientation en peau diminue : ε_B croît de 120% à 222% lorsque Δn_{rz} passe de 0,033 à 0,018 (conditions 16 et 1, respectivement), ce qui correspond à une amélioration de 85%.

L'influence de l'orientation des couches externes sur l'allongement à la rupture est confirmée par la comparaison des propriétés des couches externes des tubes 1 et 2 (Chap. 3 - §IV.1.2.2.1- tableau III.3). En effet, l'allongement à la rupture passe de 36 à 83% lorsque Δn_{rz} diminue de 0,030 à 0,018. A l'opposé, les couches de cœur présentent un allongement à la rupture identique. Ces observations montrent donc que ε_B est fonction de la zone de peau, et de son niveau d'orientation.

Concernant les autres paramètres de traction, de façon similaire au paragraphe §I.3.2.3, l'influence de l'orientation moléculaire n'est pas visible sur des essais faisant intervenir l'ensemble de l'épaisseur du tube. Nous en revenons donc aux observations faites au chapitre 3 - tableau III.3, qui montrent une augmentation de la contrainte d'écoulement avec l'orientation.

II.2.3. Origine des propriétés en traction

D'après l'ensemble des caractérisations expérimentales, la calibration apparaît comme l'étape déterminante dans le développement de la structure du tube et de ses propriétés finales. Le chargement thermomécanique définit l'orientation en peau (relation Δn_{rz} en fonction de Dr_{CAL} - §II.1.2), et les conditions de contact dans le calibre conditionnent l'état de surface du tube (cf. §II.1.1). Ces deux paramètres structuraux déterminent les performances du tube lors de l'essai de traction (§II.2.1 et §II.2.2). L'allongement à la rupture diminue lorsque le niveau d'orientation et le nombre de défauts augmentent.

Néanmoins, l'influence séparée de l'orientation moléculaire et de l'état de surface est difficile à mettre en évidence. En effet, le niveau d'orientation et la qualité de l'état de surface varient dans le même

sens sous l'action des conditions de calibration : un taux d'étirage élevé amène à une forte biréfringence en peau et à un nombre de défauts important. Les propriétés résultantes sont moins bonnes, mais il n'est pas évident, a priori, de savoir quel facteur – orientation ou défauts – est à l'origine de cette diminution. Nous proposons ici un certain nombre d'éléments de réponse concernant l'influence de ces deux facteurs lors de l'essai de traction, avant de compléter notre analyse par une étude spécifique portant sur la mécanique de la rupture (§III).

Lors des premiers instants de la traction, il semble que l'orientation moléculaire soit l'unique paramètre déterminant le comportement du matériau. En effet, la contrainte au seuil est plus importante lorsque le matériau est orienté, comme le montre la comparaison des couches externes des tubes 1 et 2 (cf. Chap.3 - §IV.1 – figure III.33). D'autre part, le durcissement structural qui suit le seuil d'écoulement est immédiat, et beaucoup plus fort si le matériau est orienté (cf. Chap.3 - §IV.1 – figure III.34) : de fortes contraintes sont générées dans le matériau juste après le seuil d'écoulement dans le cas d'une traction des couches externes du tube selon z, alors que ce durcissement intervient plus tardivement lorsque la traction ne s'applique pas selon la direction d'orientation des chaînes (traction des couches externes selon θ), ou que le matériau ne présente aucune orientation (traction des couches de cœur). L'état de surface n'intervient donc nullement au début de la traction, le développement des défauts étant de surcroît fortement limité à de tels allongements.

En revanche, quand l'essai de traction se poursuit, l'état de surface intervient et nous observons une influence combinée de l'orientation et de l'état de surface.

D'un côté, l'orientation moléculaire générée lors du passage dans le calibre va réduire la capacité des chaînes à être étirées durant l'essai de traction. En effet, si l'on considère que la rupture est liée à un allongement critique des chaînes, somme des allongements subis pendant la mise en forme et durant l'essai de traction, nous pouvons avancer que plus les couches externes sont étirées pendant la calibration, moins elles peuvent l'être ensuite lors de l'essai de traction, ce qui limite l'allongement à la rupture.

D'un autre côté, la rupture est liée aux zones les plus faibles du matériau, les défauts de surface selon θ. Ainsi, la rupture se produira plus tôt si la surface du tube présente de nombreux défauts. Toutefois, la rupture, quoique localisée sur les défauts de surface, va être conditionnée par la présence d'une orientation prononcée de l'échantillon qui, en plus du durcissement structural, crée une concentration de contraintes autour du défaut. De plus, les tractions réalisées selon θ montrent que malgré la présence de défauts selon z et selon θ, l'absence d'orientation retarde la rupture. A noter que cette remarque est toutefois à nuancer par le fait que, lors d'une traction dans le sens θ, les défauts prépondérants correspondent aux défauts selon z (car géométriquement équivalents aux défauts selon θ lorsque la traction est selon z), et sont donc moins prédisposés à la rupture car plus éloignés les uns des autres.

La rupture des tubes est donc conditionnée par l'orientation en peau, et accélérée par l'état de surface.

III. Mécanique de la rupture

En complément de notre travail, nous proposons ici une étude visant à caractériser la mécanique de la rupture lors de l'essai de traction, à l'aide de la méthode **EWF**, *Essential Work of Fracture*. Cette méthode est une technique très répandue pour évaluer la résistance à la traction de polymères ductiles. Elle consiste à travailler sur des éprouvettes présentant une taille et une géométrie d'entaille variables (Figure IV.16), et à mesurer la capacité du matériau à résister à la rupture. D'autre part, cette méthode permet de distinguer le travail essentiel, travail nécessaire à générer la striction et à atteindre la rupture, du travail non-essentiel, travail lié aux processus de déformation plastique en volume (cisaillement, craquelures, cavitation).

La méthode EWF est décrite en détail dans l'annexe 4. Dans notre cas, nous utiliserons cette méthode de façon à décrire l'influence de l'orientation sur la capacité des tubes à résister à la rupture.

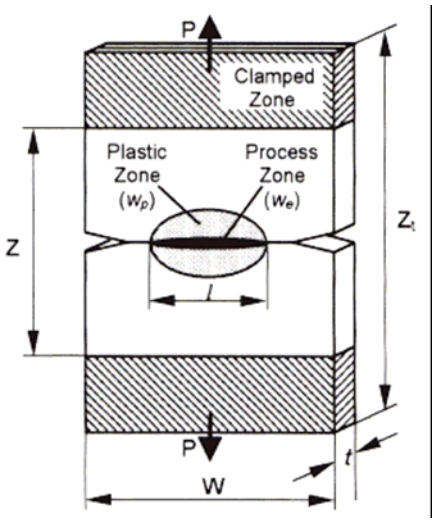


Figure IV.16 : Exemple d'éprouvette utilisée pour la technique EWF
(Eprouvette doublement entaillée [MASP00]) – *l* représente la longueur du ligament

III.1. Echantillons utilisés

III.1.1. Type d'entailles

Comme cela a été présenté dans l'annexe 4 (§A.2.2.2), la géométrie à double entaille DDENT offre les meilleures garanties d'obtenir une bonne reproductibilité dans les mesures, ainsi que des courbes de traction parfaitement homothétiques pour différentes tailles de ligaments *l*. Ceci nous amène donc à choisir une telle géométrie pour nos éprouvettes.

III.1.2. Echantillons testés

Notre étude EWF portera sur trois types de tubes multicouches (Tableau IV.1), correspondant à trois conditions d'extrusion représentatives : un tube calibré à faible dépression (référence 101), un tube

calibré à forte dépression (référence 102), et un tube 'flammé McNeil' (référence 103). Ces trois tubes ont la même structure 5 couches : PA/PE/PA/PE/PA, avec des épaisseurs respectives d'environ 100 μm pour chaque couche de PA et 350 μm pour chaque couche de PE (épaisseur totale du tube de l'ordre de 1 mm). Pour chacun des trois tubes, chaque couche extérieure de PA sera caractérisée dans le sens d'extrusion z (entaille selon θ) et dans le sens transverse θ (entailles selon z). Par ailleurs, chacune des trois couches de PA du tube #101 sera caractérisée selon z.

III.1.3. Dimensions

Dans le but de s'inscrire dans le domaine de validité de la technique EWF (cf. Annexe 4 - §A.2.2.3), les dimensions des éprouvettes testées selon z ont été choisies comme suit :

$$L = 100 \text{ mm} \qquad W = 20 \text{ mm} \qquad 2 < l < 8 \text{ mm} \qquad \text{(dim 1)}$$

avec L, longueur utile (selon z) ; W, largeur de l'éprouvette (selon θ) ; l, longueur du ligament (selon θ). Une fois les entailles réalisées (cuter), la longueur du ligament est mesurée précisément au moyen d'une binoculaire et d'un réticule. Les épaisseurs respectives de chacune des couches de PA sont notées dans le tableau IV.1.

Référence	Condition	Epaisseur (μm)
101A	ΔP = 100 mbar – Couche extérieure	**100 ± 5**
102A	ΔP = 225 mbar – Couche extérieure	**95 ± 5**
103A	Flammé McNeil – Couche extérieure	**100 ± 5**
101C	ΔP = 100 mbar – Couche intermédiaire	**90 ± 5**
101E	**ΔP = 100 mbar – Couche intérieure**	**150 ± 10**

Tableau IV.1 : Références et caractéristiques des tubes testés par EWF

Concernant les tractions dans le sens θ, d'autres dimensions sont nécessaires, étant donné que la longueur utile est limitée par la circonférence du tube. Les dimensions suivantes ont donc été choisies :

$$L = 10 \text{ mm} \qquad W = 20 \text{ mm} \qquad 2 < l < 8 \text{ mm} \qquad \text{(dim 2)}$$

avec L selon θ ; W selon z ; l selon z.

Enfin, dans le but de comparer les travaux de rupture selon z et selon θ, des éprouvettes de dimension (dim 2) ont été testées dans le sens z. Hormis pour une longueur de ligament égale à 8 mm, l'ensemble des dimensions testées se situe intégralement dans le domaine de validité de la méthode EWF (cf. Annexe 4 - §A.2.2.3.).

III.1.4. Paramètres d'essais

Les éprouvettes réalisées ont été testées à température ambiante, régulée à 25°C ± 1°C, et à une vitesse de tirage de 2 mm/min sur une machine Zwick.

III.2. Résultats

Les courbes obtenues sont présentées à la figure IV.17. Les références des échantillons sont présentées au tableau IV.2. Dans la plupart des cas, les courbes de traction sont parfaitement homothétiques, présentant ou non un crochet au seuil d'écoulement. Seuls les graphes correspondant au tube flammé semblent poser problème (courbes g et h). Nous envisagerons par la suite plusieurs explications à ces observations.

En traçant l'évolution du travail total de rupture, obtenu par intégration de l'aire sous la courbe de traction, en fonction de la longueur du ligament, il est alors possible, connaissant l'épaisseur initiale de l'éprouvette, de déterminer les travaux essentiel et non-essentiel de rupture par le biais d'une régression linéaire. Un exemple de résultat est exposé figure IV.18, dans le cas 101C, tractionné dans le sens z.

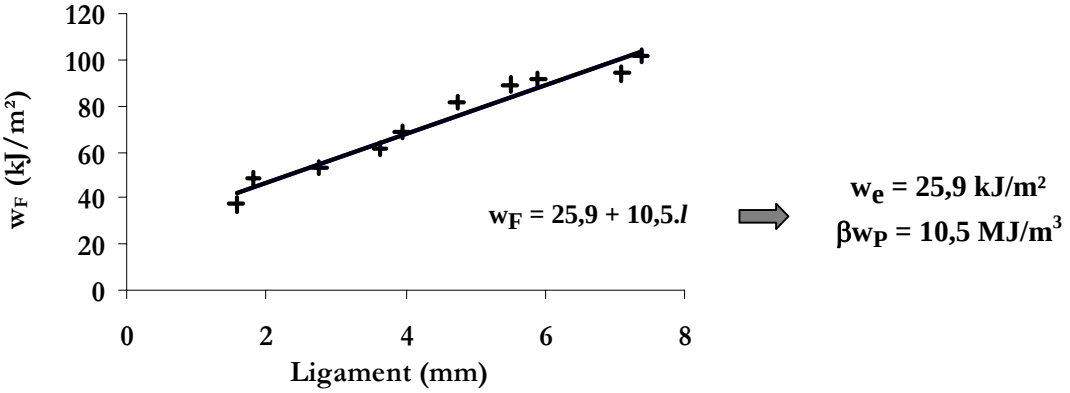


Figure IV.18 : Travail total de rupture pour le calcul de w_e et βw_P – Cas 101C, sens z

L'ensemble des valeurs est donné dans le tableau IV.2. Les valeurs de w_e sont comprises entre 12,8 (cœur du tube – 101Ez) et 107,0 kJ/m² (extérieur du tube flammé – 103Az). Les valeurs de βw_P sont comprises entre 5,6 et 16,2 MJ/m³. Ces chiffres sont tout à fait en accord avec les ordres de grandeurs établis dans la littérature. Dans le cas du polyamide 6, Yamakawa et al. [YAMA04] trouvent par exemple 36,94 kJ/m² et 16,77 MJ/m³, pour des échantillons d'une épaisseur de 1,2 mm testés à 5 mm/min.

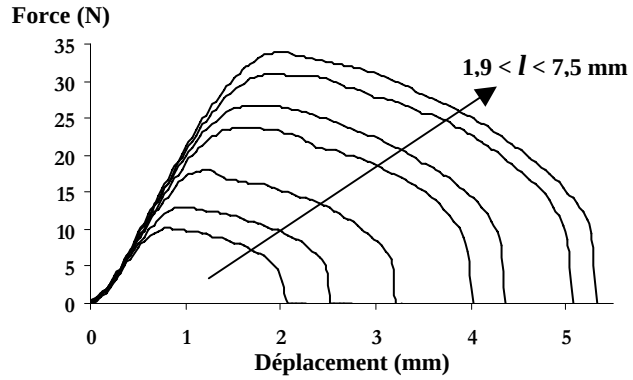
Référence	Traction selon	w_e ***(kJ/m²)***	βw_P ***(MJ/m³)***
101A z	z	47,2	**16,2**
101C z	z	25,9	**10,5**
101E z	z	12,8	**11,6**
102A z	z	66,7	**9,6**
103A z	**z**	**107,0**	**5,6**

(dimensions de l'échantillon = dim 1)

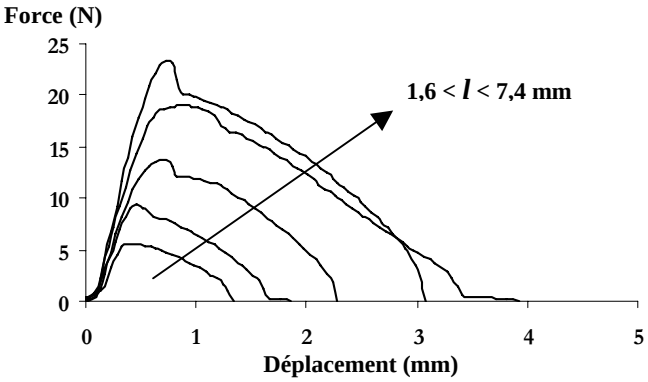
Référence	Traction selon	w_e ***(kJ/m²)***	βw_P ***(MJ/m³)***
101Aθ	θ	17,6	**7,6**
102A z'	z	53,4	**13,6**
102Aθ	θ	29,2	**7,1**
103A z'	z	70,1	**13,9**
103Aθ	**θ**	**20,6**	**12,6**

(dimensions de l'échantillon = dim 2)

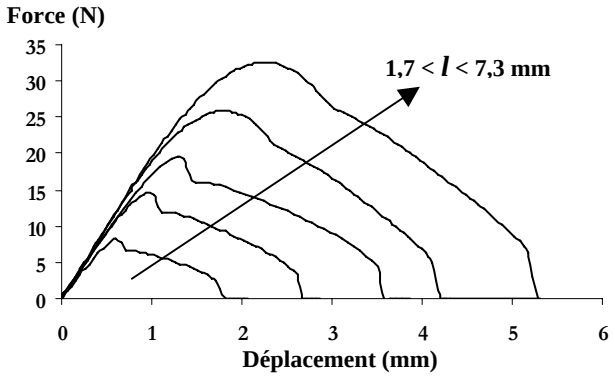
Tableau IV.2. : Travaux essentiels et non-essentiels de rupture



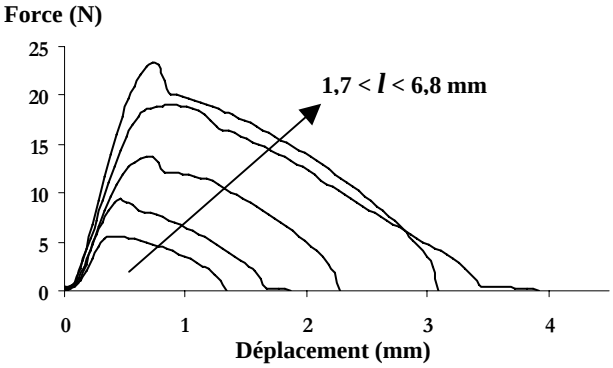
(a) 101Az
l = 1,9 ; 2,6 ; 3,7 ; 5,3 ; 5,8 ; 7,1 ; 7,5mm



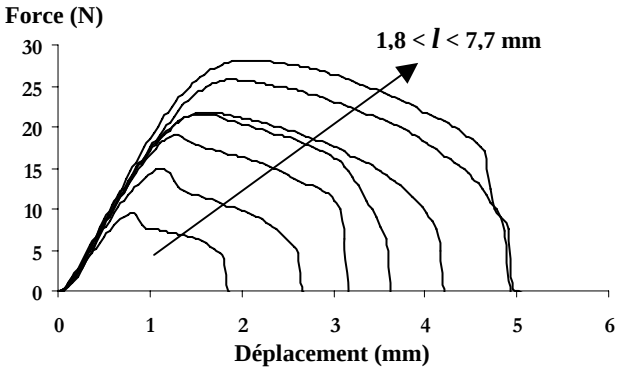
(b) 101Cz
l = 1,6 ; 1,8 ; 2,8 ; 3,6 ; 3,9 ; 4,7 ; 5,5 ; 7,1 ; 7,4mm



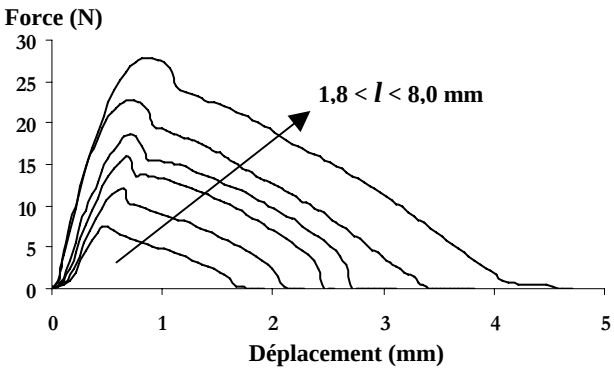
(c) 101Ez
l = 1,7 ; 3,2 ; 4,3 ; 5,8 ; 7,3mm



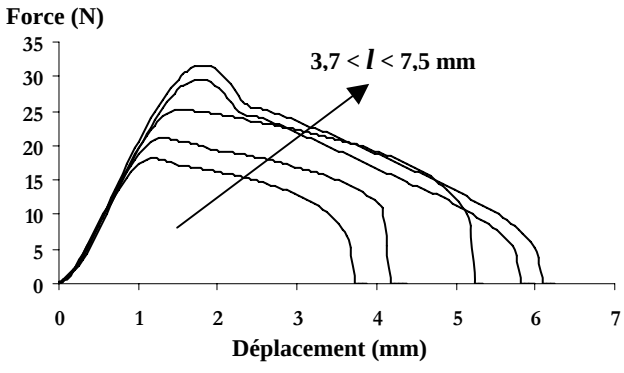
(d) 101Aθ
l = 1,7 ; 2,7 ; 3,7 ; 5,5 ; 6,8mm



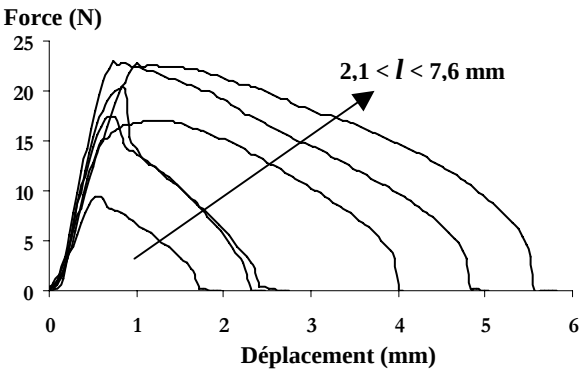
(e) 102Az
l = 1,8 ; 2,8 ; 4,0 ; 4,8 ; 5,8 ; 6,8 ; 7,7mm



(f) 102Aθ
l = 1,8 ; 2,9 ; 4,0 ; 4,7 ; 6,5 ; 8,0mm



(g) 103Az
l = 3,7 ; 4,7 ; 5,6 ; 6,8 ; 7,5mm



(h) 103Aθ
l = 2,1 ; 3,6 ; 3,9 ; 4,7 ; 6,8 ; 7,6mm

Figure IV.17 : Courbes de traction Force – Déplacement

III.3. Influence du niveau d'orientation dans le sens d'extrusion

III.3.1. Travail essentiel de rupture

Dans le but de faire apparaître les tendances de façon plus nette, les valeurs des travaux essentiels et non-essentiels sont représentées par des histogrammes, figure IV.19. Pour juger de l'influence du niveau d'orientation sur le travail de rupture, nous disposons de trois comparatifs distincts. D'une part, une comparaison est possible entre les couches internes du tube (très faible orientation) et la couche de peau (orientation très forte). D'autre part, les différences de niveaux d'orientation observés selon les conditions de calibration permettent de confirmer les premières tendances. Enfin, la comparaison des propriétés du matériau parallèlement et perpendiculairement à l'orientation des chaînes apporte un complément intéressant.

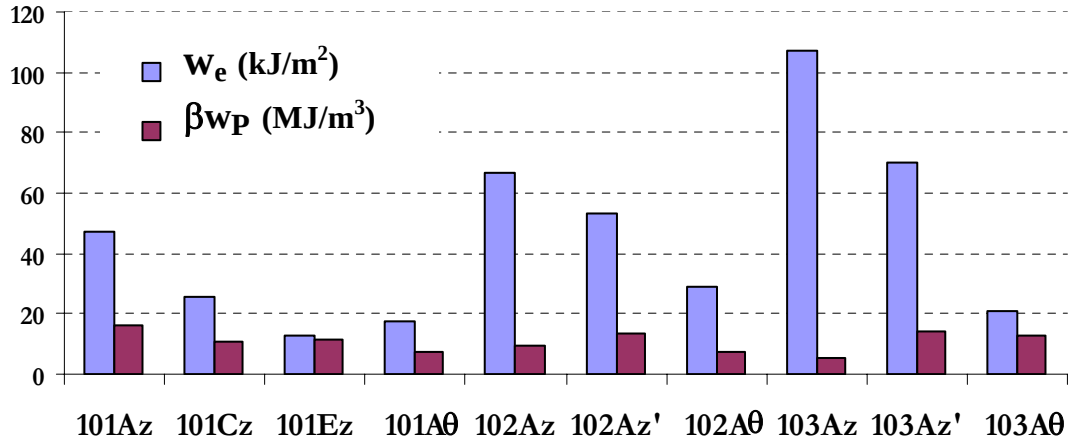


Figure IV.19 : Comparaison des travaux essentiels et non-essentiels de rupture

III.3.1.1. Comparaison Cœur-Peau

Cette comparaison s'appuie sur les échantillons 101Az, 101Cz, et 101Ez. Il apparaît nettement que le travail essentiel de rupture décroît fortement lorsque l'on progresse vers l'intérieur du tube.

Comme nous l'avons évalué en annexe 4 (cf. §A.5), dans notre cas, c'est principalement le niveau d'orientation qui explique la différence entre la couche externe et les couches de cœur. En effet, même si d'autres paramètres, tels que le taux de cristallinité, différencient les échantillons considérés, ils ne varient pas suffisamment pour justifier de tels écarts. Pour le tube considéré, il est d'ailleurs utile de rappeler le profil de biréfringence mesuré à travers l'épaisseur : d'une valeur de 0,018 en couche externe, la biréfringence est inférieure à 0,005 pour les couches internes.

En revanche, la variation du niveau d'orientation entre la couche située au centre du tube (101Cz) et la couche interne (101Ez) n'est pas assez significative pour expliquer la différence de travail essentiel observée. Il est alors possible d'envisager un effet de la cristallisation, étant donné que nous avons vu au chapitre 3 - §II.1.1 que les couches internes ne sont pas totalement cristallisées au cours du procédé

(présence d'un pic endothermique de recristallisation lors avant la fusion DSC), à la différence des couches intermédiaires. Une cristallisation plus prononcée des couches intermédiaires justifierait alors un travail essentiel de rupture plus important.

D'autre part, une diminution notable du travail non-essentiel de rupture apparaît. Toutefois, il est difficile de statuer sur une telle tendance, étant donné que le facteur de forme de la zone plastique (β) peut varier considérablement avec la morphologie de l'échantillon.

III.3.1.2. Comparaison des conditions de calibration

L'influence de l'orientation peut aussi être montrée en comparant les travaux de rupture relatifs à des couches de peau provenant de tubes calibrés dans des conditions différentes : les échantillons 101Az et 102Az confirment que le travail de rupture est plus important lorsque l'orientation du matériau augmente : 47,2 contre 66,7 kJ/m², pour des biréfringences respectives de 0,018 et 0,033. Concernant βw_P, les valeurs mesurées ne confirment pas la tendance observée précédemment.

III.3.1.3. Comparaison entre axes des chaînes et sens transverse

Comme nous l'avons énoncé en annexe 4 au §A.4.4.1, la géométrie de l'éprouvette a une influence sur la valeur du travail de rupture. La comparaison ci-dessous s'effectue donc sur des échantillons de mêmes dimensions, sollicités dans le sens des chaînes (102Az' et 103Az'), et dans le sens transverse (102Aθ et 103Aθ). La réduction des dimensions entre les échantillons z et z' engendre d'ailleurs une diminution significative : -13,3 kJ/m² pour les tubes 102A, -36,9 kJ/m² pour les tubes flammés.

En comparant les résultats des échantillons 102Aθ et 102Az', l'effet de l'orientation se confirme : le long de l'axe des chaînes, le matériau est beaucoup plus rigide, présentant une contrainte au seuil élevée et un travail essentiel de rupture beaucoup plus important (53,4 kJ/m²) que dans la direction perpendiculaire à la direction d'orientation (29,2 kJ/m²). Une diminution significative du travail non-essentiel de rupture apparaît aussi.

III.3.1.4. Conclusion

L'orientation du matériau a donc pour effet d'augmenter de manière considérable le travail essentiel de rupture. Ceci confirme les travaux de Paton et Hashemi [PATO92], et s'explique en terme de rigidité du matériau : lors du chargement élastique, l'orientation du matériau est à l'origine d'un durcissement et d'une rigidification de l'échantillon, plus importante que pour un matériau peu ou pas orienté, qui va accommoder ce chargement de façon plus ductile. La force nécessaire pour amener le matériau au seuil d'écoulement est donc plus importante dans le cas du matériau orienté, amenant à un travail de rupture plus grand.

III.3.2. Aspects complémentaires

III.3.2.1. Retour sur les tubes flammés

Les tubes 'flammés McNeil' présentent un travail essentiel à la rupture supérieur à ceux des tubes non flammés : 107,0 contre 47,2 (101Az) ou 66,7 kJ/m² (102Az). Expliquer ces valeurs sans disposer d'une mesure de l'orientation en peau du tube flammé est hasardeux. En effet, même si nous avons vu que le flammage utilisé sur la ligne Maillefer ne modifiait pas l'orientation, il est très probable que, à l'opposé, le flammage réalisé sur la ligne McNeil modifie l'orientation en peau, étant donné les résultats exposés au paragraphe V.1 du chapitre 3.

III.3.2.2. Partition amorçage/propagation de la rupture

Dans le but de distinguer l'influence de l'orientation sur les phases d'amorçage et de propagation respectivement, nous utilisons ici la méthode de partition de Karger-Kocsis et al. [KARG98], évoquée en annexe 4 au paragraphe A.2.2.4. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau IV.3. Nous retrouvons les mêmes tendances pour les phases d'amorçage et de propagation que pour le travail total essentiel : plus le matériau est orienté, plus les travaux d'amorçage et de propagation de la rupture sont importants. D'autre part, la majeure partie du travail essentiel est utilisé pour propager la rupture : le travail essentiel de propagation représente environ 60% du travail essentiel total pour les échantillons 101Az, 101Cz et 102Az, et 80% pour l'échantillon 101Ez. Ceci révèle un amorçage de la rupture facilitée au cœur du tube, ainsi qu'une ductilité plus importante.

Référence	w_e amorçage ***(kJ/m²)***	w_e propagation ***(MJ/m³)***
101A z	16,6	**30,6**
101C z	8,9	**17,0**
101Ez	2,3	**10,4**
102A z	**28,4**	**38,3**

Tableau IV.3 : Partition du travail essentiel de rupture

Conclusion

Ce chapitre aura permis de mettre en avant les interactions entre paramètres de calibration, microstructure, et propriétés mécaniques résultantes, sur une large de gamme de conditions d'extrusion. Les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit, et confirment ce qui a été entrevu au chapitre 3 pour deux conditions de calibration.

Un lien direct entre conditions de calibration et allongement à la rupture est difficile à établir, en témoigne la corrélation floue entre allongement à la rupture et dépression appliquée. C'est pourquoi il est nécessaire de faire intervenir un paramètre global, défini par les conditions de calibration, et permettant de rendre compte de la microstructure observée et des propriétés mesurées. Le paramètre global que nous avons alors introduit est le taux d'étirage dans le calibre, Dr_{CAL}. En effet, par l'intermédiaire de ce paramètre, nous avons établi l'ensemble des relations liant le procédé, la structure, et les propriétés :

- Dr_{CAL} est fonction des conditions de calibration : la dépression et le débit de suintement déterminent le niveau de lubrification dans le calibre par l'intermédiaire de l'épaisseur du film d'eau (e_{FILM}), et e_{FILM} fixe la valeur du taux d'étirage subi par le tube dans le calibre ;
- Dr_{CAL} permet de faire le lien avec la microstructure des tubes : une augmentation du taux d'étirage dans le calibre génère une plus forte orientation en peau et un nombre de défauts de surface plus important ;
- Dr_{CAL} influe sur les propriétés mécaniques : la corrélation entre allongement à la rupture et taux d'étirage dans le calibre apparaît nettement.

Références bibliographiques du quatrième chapitre

CARN05 Carneiro O.S., Viana J.C., Nobrega J.M., *Extruded profiles: a study on the processing-microstructure-properties relationships*, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, paper SL01-9, Leipzig, 2005.

KARG98 Karger-Kocsis J., Czigany T., Moskala E.J., *Deformation rate dependence of the essential and non-essential work of fracture parameters in an amorphous copolyester,* Polymer, 39, 3939-3944, 1998.

MASP00 Maspoch M.L., Henault V., Ferrer-Balas D., Velasco J.I., Santana O.O., *Essential work of fracture on PET films: influence of the thickness and the orientation,* Polymer Testing, 19, 559-68, 2000.

PATO92 Paton C.A., Hashemi S., *Plane-stress essential work of ductile fracture for polycarbonate*, J. Mater. Sci., 27, 2279-2290, 1992.

$RHEE_1$01 Rhee S., White J.L., *Structure development in uni- and bi-axial stretching of extrusion cast polyamide 12 film*, SPE ANTEC'01, 1451-1455, 2001.

$RHEE_2$01 Rhee S., White J.L., *Orientation and mechanical properties of extrusion cast PA12 films in biaxial stretching process*, Intern. Polym. Process., 16, 388-397, 2001.

$RHEE_3$01 Rhee S., White J.L., *Investigation of structure development of polyamide 11 and polyamide 12 in single bubble tubular film blowing,* SPE ANTEC'01, 1446-1450, 2001.

WARD75 Ward I.M., *Structure and properties of oriented polymers,* Applied Science Publishers, London, 1975.

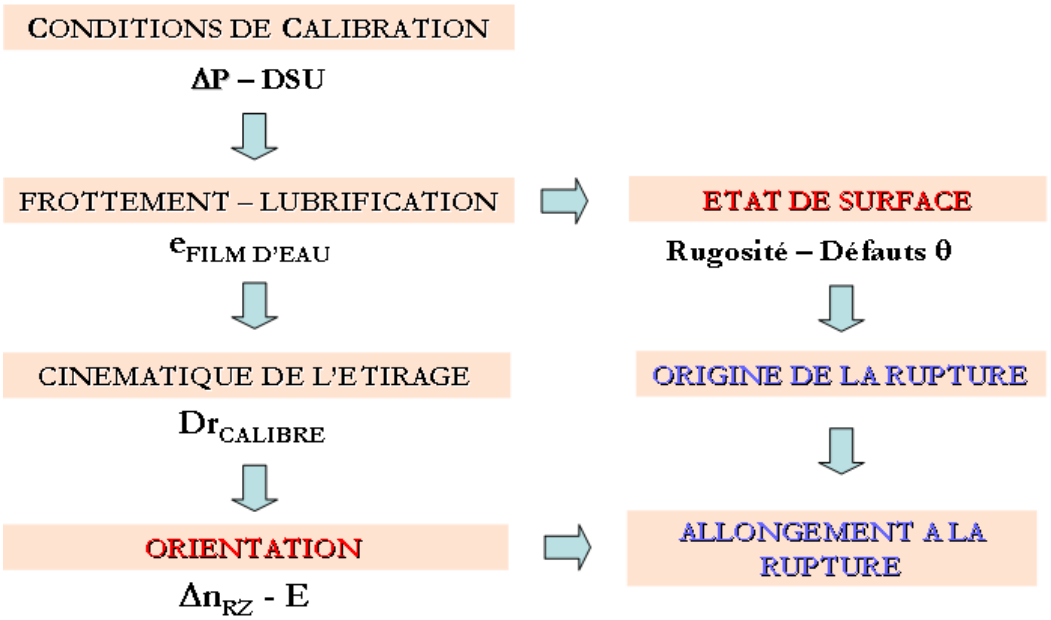
YAMA04 Yamakawa R.S., Razzino C.A., Correa C.A., Hage Jr.E., *Influence of notching and molding conditions on determination of EWF parameters in polyamide 6,* Polymer Testing, 23, 195-202, 2004.

ZACH88 Zachariades A.E., Porter R.S., *High modulus polymers. Approaches to design and development,* Marcel Dekker INC., New York and Basel, 1988.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de notre étude était de comprendre et d'expliquer l'influence de l'étape de calibration sur la structure des tubes extrudés, de façon à en améliorer les propriétés mécaniques.

La figure suivante reprend les effets que nous avons pu dégager au cours de l'étude :



Les résultats successifs présentés par cette figure sont les suivants :

- la dépression et le débit de suintement sont les deux paramètres de calibration les plus influents sur les phénomènes induits lors de cette étape. A noter que la vitesse de ligne constitue aussi un paramètre important dans certains cas (dépression haute et vitesse de ligne élevée) ;
- ces deux paramètres de calibration déterminent le niveau de lubrification et l'intensité de la force de frottement au sein du calibre par l'intermédiaire du film d'eau ;
- le niveau de lubrification au sein du calibre détermine les deux principales composantes structurales des tubes extrudés : l'orientation moléculaire et l'état de surface ;
- l'orientation est reliée au niveau de lubrification par l'intermédiaire d'un paramètre cinématique, le taux d'étirage dans le calibre. Signature du niveau de lubrification en termes de vitesse d'entrée dans le calibre, ce paramètre permet de quantifier l'intensité des sollicitations subies par les couches externes du tube lors de la calibration, et donc de décrire l'orientation moléculaire résultante ;

- l'état de surface généré par l'étape de calibration se définit par sa rugosité, et par le nombre de défauts selon z et selon θ. La corrélation entre nombre de défauts et niveau de lubrification est très probable, mais une étude complémentaire serait à envisager ;
- enfin, l'orientation moléculaire et les défauts de surface selon θ déterminent l'allongement à la rupture.

D'autre part, le modèle thermomécanique développé en parallèle de ces résultats permet d'expliquer l'orientation cristalline en peau. A la suite de la cristallisation de l'extérieur du tube, les contraintes d'étirage se concentrent majoritairement dans les premières couches solidifiées, justifiant d'une orientation moléculaire sur les 100 microns externes. De plus, ce modèle justifie aussi les fortes valeurs de biréfringence mesurées en peau en montrant qu'un étirage du polymère à l'état solide se déroule sur les 20 microns externes.

Tous ces résultats permettent à présent d'expliquer les variations importantes (entre 100 et 250%) des valeurs d'allongement à la rupture en fonction des conditions de calibration, variations que nous mentionnions en introduction sans pouvoir alors les analyser.

A partir de ces résultats, il apparaît maintenant possible d'optimiser l'allongement à la rupture en adaptant les paramètres de calibration de façon à réduire le taux d'étirage dans le calibre et à augmenter le niveau de lubrification au sein du calibre, dans le but de limiter l'orientation moléculaire et le nombre de défauts de surface.

Les perspectives de cette étude sont nombreuses, notre objectif étant, à terme, de rendre nos résultats applicables à un plus grand nombre de lignes d'extrusion de tubes et à d'autres types de polymères. Sur ce dernier point, connaissant maintenant les deux facteurs limitants des propriétés des tubes en allongement (état de surface et orientation moléculaire), il semble envisageable d'étudier la sensibilité d'autres polymères à ces deux aspects structuraux :

- les défauts formés en surface sont ils toujours identiques d'un polymère à l'autre, ou existe-t-il des produits qui accommodent mieux le contact tube-calibre en limitant les déchirures en surface ?
- l'orientation moléculaire pourrait-elle être diminuée en adoptant un produit présentant des temps de relaxation différents et concentrant donc moins de contraintes en peau ?
- la déformation plastique présente à la surface extérieure des tubes de PA12 peut elle être évitée en choisissant un produit dont le seuil d'écoulement (σ_Y) est supérieur aux contraintes σ_{ZZ} imposées aux couches externes juste après leur solidification ?

ANNEXES

ANNEXE 1 : CONDITIONS DE CALIBRATION ET RESULTATS 162

ANNEXE 2 : FORMULATION DU MODELE THERMOMECANIQUE DE PARANT [PARA02] 164

ANNEXE 3 : TUBES TESTES EN ECLATEMENT 172

ANNEXE 4 : LA METHODE EWF 173

ANNEXE 5 : INTERNATIONAL POLYMER PROCESSING, XX, 3, 296-304, 2005 . 187
EXTERNAL CALIBRATION IN PA12 TUBE EXTRUSION
Part I. On-line draw ratio measurement and lubrication estimate for determination of tensile properties

ANNEXE 6 : INTERNATIONAL POLYMER PROCESSING, XX, 3, 305-311, 2005 .. 196
EXTERNAL CALIBRATION IN PA12 TUBE EXTRUSION
Part II. Relations between molecular orientation, tensile properties and polymer drawing during calibration

ANNEXE 1 : Conditions de calibration et résultats

#	ØPOINCON-ØFILIERE	ØTUBE	DCF	ΔP	DSU	e_{FILM}	V_0	V_E	w_L	Dr_{CAL}	σ_B	ε_B	$\Delta\varepsilon_B$
	mm	*mm*	*mm*	*mbar*	*L/h*	*µm*	*m/min*	*m/min*	*m/min*		*MPa*	*%*	*%*
1	18-12	7,70	60	100	77,4	153	3,48	11,31	19,6	1,73	48,7	185,6	3,1
2	18-12	8,00	50	225	47,2	32	3,48	7,83	19,6	2,50	40,5	157,5	5,2
3	18-12	8,11	60	250	47,3	8	3,50	7,18	19,6	2,73	36,0	97,0	11,3
4	18-12	7,84	60	160	77,0	82	3,42	9,80	19,6	2,00	43,3	166,7	4,7
5	18-12	7,46	60	65	77,0	160	3,35	10,26	19,6	1,91	47,7	188,4	3,9
6	18-12	8,07	90	250	56,0	5	3,96	8,10	22,0	2,72	35,2	73,5	12,3
7	18-12	7,96	60	225	47,0	4	3,84	7,69	22,0	2,86	36,1	125,7	12,1
8	18-12	7,70	60	160	74,0	67	3,78	9,13	22,0	2,41	43,5	156,2	3,1
9	18-12	7,45	50	100	76,8	170	3,62	10,63	22,0	2,07	42,9	168,3	2,9
10	18-12	7,35	40	60	75,2	194	3,60	11,11	22,0	1,98	44,2	193,2	9,2
11	18-12	8,14	60	250	46,8	27	3,26	7,44	18,0	2,42	37,5	147,2	2,3
12	18-12	8,05	60	225	49,0	41	3,27	8,00	18,0	2,25	42,3	155,1	3,1
13	18-12	7,81	60	160	47,2	71	3,15	8,70	18,0	2,07	42,5	169,6	0,6
14	18-12	7,68	50	100	75,7	155	3,22	10,79	18,0	1,67	46,6	230,5	7,0
15	18-12	7,50	40	60	78,8	161	3,14	10,57	18,0	1,70	47,1	207,1	8,9
16	18-12	7,38	40	100	73,5	46	4,76	10,73	28,0	2,61	44,2	156,0	4,3
17	18-12	7,20	40	65	74,0	67	4,62	11,87	28,0	2,36	44,9	166,3	0,1
18	18-12	7,35	40	100	74,2	34	4,82	10,83	30,0	2,77	42,7	150,6	0,1
19	18-12	7,60	40	140	74,0	28	4,73	9,63	28,0	2,91	39,7	150,1	2,2
20	18-12	8,14	110	250	47,0	81	2,86	7,27	15,6	2,15	40,4	156,2	2,5
21	18-12	8,29	110	300	50,0	59	2,94	6,47	15,6	2,41	36,5	150,5	0,9
22	18-12	7,89	35	175	50,0	93	2,34	5,93	13,0	2,19	42,5	168,7	2,8
23	18-12	8,12	110	250	49,9	83	2,48	6,25	13,0	2,08	40,8	165,1	0,9
24	18-12	8,15	110	250	47,5	43	3,18	7,60	17,0	2,24	37,1	154,5	3,0
25	18-12	7,60	45	174	42,0	11	4,68	8,98	27,2	3,03	35,4	102,0	15,6
26	18-12	9,80	35	115	47,0	148	3,72	8,25	15,6	1,89	44,8	205,6	7,2
27	18-12	9,82	35	110	42,0	122	3,95	7,96	15,6	1,96	42,6	180,9	6,1
28	18-12	10,50	90	210	45,4	91	4,65	5,65	13,0	2,30	39,3	172,8	3,7
29	18-12	10,00	35	120	48,0	113	4,61	9,70	17,0	1,75	43,3	208,8	8,1
30	18-10,2	8,04	35	250	48,8	47	3,08	8,65	19,6	2,27	43,3	155,0	4,1
31	18-10,2	8,12	34	300	48,1	24	3,13	7,87	19,6	2,49	40,1	152,0	8,1
32	18-10,2	7,98	35	175	47,4	119	2,95	9,71	19,6	2,02	45,2	176,3	3,7

Tableau 1

#	ØPOINCON - ØFILIERE	ØTUBE	DCF	ΔP	DSU	V_0	V_E	w_L	Dr_{CAL}	Δn_{PEAU}	e_{PEAU}	ε_B	$\Delta\varepsilon_B$
	mm	*mm*	*mm*	*mbar*	*L/h*	*m/min*	*m/min*	*m/min*		*x 10²*	*µm*	*%*	*%*
1	18/12	8,25	60	100	71,4	3,60	10,59	19,6	1,85	1,75	17,3	221,9	9,8
2	18/12	8,00	50	225	41,2	3,62	7,50	19,6	2,61	3,3	23,3	157,6	4,1
3	14/8,5	8,08	45	249	39,5	5,09	9,08	20,1	2,21	2,41	20,0	165,6	3,8
4	14/8,5	7,75	35	174	37,4	4,89	10,17	20,2	1,99	2,92	16,2	172,8	3,1
5	14/8,5	8,40	75	360	53,7	5,36	7,82	20,2	2,58	3,14	18,2	122,4	15,0
6	22/14	8,08	60	250	41,5	2,35	8,72	20,1	2,31	3,12	19,6	164,7	3,2
7	22/14	7,70	30	100	63,8	2,24	9,04	20,1	2,22	3,15	19,0	166,7	7,1
8	22/14	7,83	60	175	51,7	2,25	8,11	20,1	2,48	2,87	19,8	166,4	3,4
9	18/10	8,04	35	250	45,5	3,03	8,14	20,0	2,46	2,82	19,7	162,8	3,2
10	18/12	10,60	90	248	41,5	4,70	7,31	19,6	2,68	2,69	23,1	52,2	18,0
11	18/12	9,70	35	120	41,5	4,34	9,20	19,6	2,13	2,34	11,6	179,5	3,4
12	18/12	10,00	40	168	55,7	4,60	8,56	19,6	2,29	2,15	14,8	179,1	7,8
13	18/12	10,55	95	253	45,6	3,68	7,09	15,6	2,20	1,95	20,8	181,2	2,2
14	18/12	9,65	35	105	46,6	3,68	8,22	15,6	1,90	2,29	13,4	199,5	3,9
15	18/12	10,20	35	180	45,6	3,74	7,80	15,6	2,00	2,96	16,9	179,3	2,8
16	18/12	8,09	60	251	36,4	4,66	8,20	25,1	3,06	3,33	14,7	120,4	7,0
17	18/12	7,50	40	100	74,0	4,66	11,54	28,0	2,43	2,74	15,2	174,9	3,6
18	18/12	7,75	45	174	45,6	4,69	9,79	27,2	2,78	2,81	16,1	138,5	7,0
19	18/12	8,15	60	253	33,4	2,83	6,42	15,6	2,43	2,58	20,0	168,3	1,6
20	18/12	7,85	25	100	69,9	2,74	7,79	15,6	2,00	2,43	20,7	176,0	5,0
21	18/12	7,92	35	174	43,5	2,73	7,16	15,6	2,18	3,11	17,8	171,3	2,6

Tableau 2

ANNEXE 2 : Formulation du modèle thermomécanique de Parant [PARA02]

ANNEXE 2 : FORMULATION DU MODELE THERMOMECANIQUE DE [PARA02] 164

A.1. MODELE ELASTIQUE 165
A.1.1. Equations d'équilibre *165*
A.1.2. Hypothèses cinématiques *165*
A.1.3. Conditions aux limites *166*

A.2. MODELE THERMO-ELASTIQUE 167
A.2.1. Relation contrainte – déformation en thermo-élasticité *167*
A.2.2. Détermination du champ des contraintes *167*
A.2.3. Solution approchée de Stanisic et Mc Kinley [STAN59] *168*

A.3. MODELE VISCOELASTIQUE 168
A.3.1. Principe *168*
A.3.2. Algorithme de calcul *170*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE 2 171

Formulation du modèle thermomécanique de Parant [PARA02]

Le modèle thermomécanique développé par Parant [PARA02] prend en compte le caractère viscoélastique du matériau. Il a été conçu par extensions successives, à partir d'un modèle élastique. Nous présentons ici les principales étapes de ce travail, en introduisant les équations relatives aux modèles élastique, thermo-élastique, et viscoélastique. Ces équations nous permettrons in fine de retracer l'algorithme de calcul utilisé dans le modèle viscoélastique.

A.1. Modèle élastique

A.1.1. Equations d'équilibre

Les équations d'équilibre sont exprimées ci-dessous (A.1) en coordonnées cylindriques en négligeant les forces de volume et d'inertie. Les grandeurs $\Delta\sigma$ représentent les incréments de contraintes entre les instants t et t+Δt (méthode de tranches).

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial\Delta\sigma_{rr}}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial\Delta\sigma_{r\theta}}{\partial\theta}+\frac{\partial\Delta\sigma_{rz}}{\partial z}+\frac{\Delta\sigma_{rr}-\Delta\sigma_{\theta\theta}}{r}=0\\
&\frac{\partial\Delta\sigma_{r\theta}}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial\Delta\sigma_{\theta\theta}}{\partial\theta}+\frac{\partial\Delta\sigma_{\theta z}}{\partial z}+2\frac{\Delta\sigma_{r\theta}}{r}=0\\
&\frac{\partial\Delta\sigma_{rz}}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial\Delta\sigma_{\theta z}}{\partial\theta}+\frac{\partial\Delta\sigma_{zz}}{\partial z}+\frac{\Delta\sigma_{rz}}{r}=0
\end{aligned} \qquad \text{(A.1)}$$

Les contraintes de cisaillement $\Delta\sigma_{r\theta}$ et $\Delta\sigma_{\theta z}$ sont nulles, et l'hypothèse d'axisymétrie (cf. A.3) impose $\partial\,/\partial\theta = 0$. Les équations (A.1) se simplifient donc en :

$$\Rightarrow\left|\begin{array}{ll}
\dfrac{\partial\Delta\sigma_{rr}}{\partial r}+\dfrac{\Delta\sigma_{rr}-\Delta\sigma_{\theta\theta}}{r}=0 \quad\Leftrightarrow\quad \dfrac{d}{dr}\left(r\Delta\sigma_{rr}\right)=\Delta\sigma_{\theta\theta} & (a)\\
\dfrac{\partial\Delta\sigma_{rz}}{\partial r}+\dfrac{\partial\Delta\sigma_{zz}}{\partial z}+\dfrac{\Delta\sigma_{rz}}{r}=0 & (b)
\end{array}\right. \qquad \text{(A.2)}$$

A.1.2. Hypothèses cinématiques

Le problème est axisymétrique, ce qui impose que la composante en θ du champ de vitesse et toute les dérivées suivant θ sont nulles (A.3). D'autre part, la méthode de tranches implique que la composante en z de la vitesse ne varie pas avec r.

$$U=\left|\begin{array}{c}\Delta u(r)\\ 0\\ \Delta w(z)\end{array}\right. \qquad \frac{\partial}{\partial\theta}=0 \qquad \text{(A.3)}$$

Le tenseur des déformations s'exprime alors par la relation (A.4).

$$[\Delta\varepsilon] = \begin{bmatrix} \frac{d\Delta u}{dr} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\Delta u}{r} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d\Delta w}{dz} \end{bmatrix} \quad (A.4)$$

d'où :

$$\Delta w = A_1 z + A_2 \rightarrow \Delta\varepsilon_{zz} = A_1 \quad (A.5)$$

A_1 est calculé à partir des conditions aux limites axiales (cf. (A.12)).

D'autre part, à partir de l'équation (A.4), il est possible d'établir la relation (A.6).

$$\left.\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{rr} &= \frac{d\Delta u}{dr} \\ \Delta\varepsilon_{\theta\theta} &= \frac{\Delta u}{r} \end{aligned}\right| \Rightarrow \frac{\partial\Delta\varepsilon_{\theta\theta}}{\partial r} = \frac{1}{r}\frac{d\Delta u}{dr} - \frac{\Delta u}{r^2} \quad \Rightarrow \quad r\frac{\partial\Delta\varepsilon_{\theta\theta}}{\partial r} = \Delta\varepsilon_{rr} - \Delta\varepsilon_{\theta\theta} \quad (A.6)$$

A.1.3. Conditions aux limites

Seules les conditions aux limites lors du passage dans le calibre sont présentées dans ce paragraphe.

A.1.3.1. Conditions aux limites dans le sens radial

Les conditions aux limites dans le sens radial sont différentes pour les surfaces interne et externe du tube.

La surface interne est libre et la pression est égale à la pression atmosphérique (A.7).

$$\sigma_{rr}(R_{int}) = P_{atm} \quad (A.7)$$

Pour la surface externe, deux conditions sont envisagées. Si la dépression est suffisante pour plaquer le tube contre le calibre, le déplacement radial de la surface extérieur est nul (A.8). Dans le cas contraire, la relation (A.9) doit être considérée.

$$\Delta u(R_{ext}) = 0 \quad (A.8)$$

$$\sigma_{rr}(R_{ext}) = -P_{calibre} \quad (A.9)$$

Pour avoir le même type de conditions aux limites pendant tout le procédé, des conditions aux limites en pression sont définies : lorsque le tube est encore plaqué contre le calibre, un incrément de pression extérieure nécessaire pour que la condition de contact soit vérifiée, est déterminé à chaque pas de temps à partir de la relation (A.8).

Dans la suite de l'étude, nous définirons donc les conditions aux limites radiales telles que :

$$\Delta\sigma_{rr}(R_{int}) = -P_i \tag{A.10}$$

$$\Delta\sigma_{rr}(R_{ext}) = \Delta P_e \quad \text{tant que} \quad \sum P_e \le -P_{calibre} \tag{A.11}$$

A.1.3.2. Conditions aux limites dans le sens axial

Les conditions aux limites axiales du procédé sont des conditions aux limites en effort : les contraintes axiales doivent équilibrer la force nécessaire à étirer le tube dans l'air et les forces de frottement entre le tube et le calibre (A.12).

$$\int_{R_{int}}^{R_{ext}} r\,\sigma_{zz}\,dr = \frac{F}{2\pi} \qquad \text{avec } F = F_{étirage\ air} + F_{frottement\ calibre} \tag{A.12}$$

A.2. Modèle thermo-élastique

A.2.1. Relation contrainte – déformation en thermo-élasticité

Les relations entre contrainte et déformation en thermo-élasticité s'écrivent en additionnant les effets mécaniques et thermiques (A.13). α_T correspond au coefficient de dilatation linéaire (nous considérons une expansion uniforme du matériau, proportionnelle à la variation de température).

$$\Delta\varepsilon_{rr} = \frac{1}{E}\left(\Delta\sigma_{rr} - \nu\left(\Delta\sigma_{\theta\theta} + \Delta\sigma_{zz}\right)\right) + \alpha_T\Delta T \qquad (a)$$

$$\Delta\varepsilon_{\theta\theta} = \frac{1}{E}\left(\Delta\sigma_{\theta\theta} - \nu\left(\Delta\sigma_{rr} + \Delta\sigma_{zz}\right)\right) + \alpha_T\Delta T \qquad (b) \tag{A.13}$$

$$\Delta\varepsilon_{zz} = \frac{1}{E}\left(\Delta\sigma_{zz} - \nu\left(\Delta\sigma_{rr} + \Delta\sigma_{\theta\theta}\right)\right) + \alpha_T\Delta T \qquad (c)$$

A.2.2. Détermination du champ des contraintes

A partir des relations (A.2) et (A.6), et de la méthode de Trostel [TROS58], Parant [PARA02] montre que pour un matériau présentant un module thermodépendant, il est possible d'obtenir l'équation (A.14) :

$$r\,E\frac{d^2\psi}{dr^2} + \left(E - r\frac{\partial E}{\partial r}\right)\frac{d\psi}{dr} + \left(\frac{\nu}{1-\nu}r\frac{\partial E}{\partial r} - E\right)\frac{\psi}{r} = -\frac{1}{1-\nu}r\,E^2\frac{d(\alpha_T T)}{dr} \tag{A.14}$$

avec

$$\Delta\sigma_{rr} = \frac{\psi}{r}; \quad \Delta\sigma_{\theta\theta} = \frac{d\psi}{dr}; \quad \frac{d\Delta\sigma_{\theta\theta}}{dr} = \frac{d^2\psi}{dr^2}; \quad \left(\Delta\sigma_{\theta\theta} - \Delta\sigma_{rr}\right) = \frac{d\psi}{dr} - \frac{\psi}{r}$$

L'équation (A.14) est résolue par la méthode de Stanisic et Mc Kinley [STAN59].

A.2.3. Solution approchée de Stanisic et Mc Kinley [STAN59]

A partir de la solution de Trostel [TROS58], Stanisic et Mc Kinley [STAN59] proposent une solution approchée de l'équation (A.14) pour un coefficient de Poisson quelconque mais constant dans l'épaisseur, et pour un module d'Young thermo-dépendant. Pour des conditions aux limites radiales telles que (A.10) et (A.11), cette solution s'écrit, (A.15) :

$$\begin{aligned}
\Delta\sigma_{rr} &= -Pi - \left(\Delta Pe - Pi\right)\left(\frac{\varphi_1(r)}{\varphi_1(R_{ext})}\right) + \frac{1}{1-\nu}\varphi_1(R_{ext})\left(\frac{\varphi_1(r)}{\varphi_1(R_{ext})} - \frac{\varphi_3(r)}{\varphi_3(R_{ext})}\right) \\
\Delta\sigma_{\theta\theta} &= -Pi - \left(\Delta Pe - Pi\right)\left(\frac{\frac{E}{r^2} + \varphi_1(r)}{\varphi_1(R_{ext})}\right) + \frac{1}{1-\nu}\varphi_1(R_{ext})\left(\frac{\frac{E}{r^2} + \varphi_1(r)}{\varphi_1(R_{ext})} - \frac{\varphi_2(r) + \varphi_3(r)}{\varphi_3(R_{ext})}\right) \\
\Delta\sigma_{zz} &= \nu\left(\Delta\sigma_{rr} + \Delta\sigma_{\theta\theta}\right) + A_1 E - E\,\alpha_T\,\Delta T
\end{aligned} \qquad \text{(A.15)}$$

avec :

$$\varphi_1(r) = \int_{R\,int}^{r} \frac{E}{\rho^3}\,d\rho$$

$$\varphi_2(r) = \frac{E}{r^2}\int_{R\,int}^{r} \rho^2\,\alpha_T\,\frac{d\Delta T}{d\rho}\,d\rho$$

$$\varphi_3(r) = \int_{R\,int}^{r} \frac{1}{\rho}\,\varphi_2(\rho)\,d\rho$$

Pour chaque incrément $\Delta\sigma_{zz}$, la constante A_1 est calculée à partir du chargement extérieur. C'est à ce niveau du calcul que les forces extérieures (étirage, frottement) sont prises en compte.

A.3. Modèle viscoélastique

A.3.1. Principe

A.3.1.1. Module viscoélastique et répartition des éléments de Maxwell

Le modèle viscoélastique est une adaptation du modèle élastique thermo-dépendant utilisant une loi de comportement viscoélastique linéaire.

Un module viscoélastique $\overline{E}(t)$ est défini dans le cas du modèle de Maxwell multimode incompressible. Soient ($G^{(n)}$; $\tau^{(n)}$) les couples (module ; temps de relaxation : ($G^{(n)};\tau^{(n)}$) = (G_i ;θ_i)) du spectre de Maxwell, $\overline{E}(t)$ s'écrit alors, avec N le nombre d'éléments du modèle de Maxwell, (A.16) :

$$\overline{E}(t)=\sum_{n=1}^{N}\overline{E}^{(n)}(t) \text{ avec } \overline{E}^{(n)}(t)=3G^{(n)}\exp\left(-\frac{t}{\tau^{(n)}}\right)H(t) \quad (A.16)$$

avec H(t) est la fonction d'Heaviside. $\begin{cases}=1 \text{ si } 0<t<\infty\\=0 \text{ si } -\infty<t<0\end{cases}$

Dans le modèle viscoélastique, l'incrément de contrainte $\Delta\sigma_{ii}(t)$ calculé à chaque pas de calcul par les relations (A.15) va être relaxé en s'appuyant sur le spectre de Maxwell du matériau. Connaissant $\overline{E}(t)$ et $\Delta\sigma_{ii}(t)$, un incrément de déformation fictive $\Delta\varepsilon_{ii}(t)$ est défini, A.17. t est pris comme origine des temps, et t'>t :

$$\Delta\varepsilon_{ii}(t) = \Delta\sigma_{ii}(t)/\overline{E}(t) \quad (A.17)$$

Cet incrément est ensuite redistribué sur chacun des éléments de Maxwell, (A.18) :

$$\Delta\sigma_{ii}^{(n)}(t) = \Delta\varepsilon_{ii}(t).\overline{E}^{(n)}(t) \quad (A.18)$$

Puis la contrainte est relaxée sur un temps $\Delta t = t'-t$, pour chacun des éléments de Maxwell, (A.19) :

$$\Delta\sigma_{ii}^{(n)}(t'-t) = \Delta\sigma_{ii}^{(n)}(t)\cdot\exp(-\frac{(t'-t)}{\tau^{(n)}}) \quad (A.19)$$

L'incrément de contrainte global s'écrit alors, (A.20) :

$$\Delta\sigma_{ii}(t'-t) = \sum_{n=1}^{N}\Delta\sigma_{ii}^{(n)}(t'-t) \quad (A.20)$$

Ce calcul est effectué pour chaque couche j de l'épaisseur, l'épaisseur étant divisée en 51 strates (cf. Chapitre 2).

A.3.1.2. Notion de temps virtuel

Nous avons vu au chapitre 1 que le comportement viscoélastique d'un matériau thermo-rhéologiquement simple est complètement défini à partir d'une courbe maîtresse à une température de référence T_0, et des facteurs de glissement a_T. D'après ce principe d'équivalence temps-température, il est possible de faire intervenir la température dans le calcul du module viscoélastique (A.16). En effet, dans le cas d'un matériau thermo-rhéologiquement simple, un module à une température T, G(t,T), peut être calculé à partir d'un module à la température de référence T_0, associée une nouvelle échelle de temps : le temps virtuel $\xi = a_T\, t$. Ceci peut s'écrire, (A.21) :

$$G(t,T) = G(a_T\, t, T_0) = G(\xi, T_0) \qquad \Rightarrow \qquad \xi = a_T\, t$$
$$\text{si} \quad T < T_0 \quad \xi < t$$
$$T = T_0 \quad \xi = t \qquad \text{(A.21)}$$
$$T > T_0 \quad \xi > t$$

Dans des conditions anisothermes, l'expression du temps virtuel devient, (A.22) :

$$\xi = f(t) = \int_0^t a_T(\tau) d\tau \qquad \text{(A.22)}$$

A noter que dans le cas du solide, pour tenir compte du glissement vertical, le module viscoélastique calculé par la relation (A.16) au temps virtuel ξ est divisé par le coefficient c_T. Nous retrouvons ainsi ce qui a été vu au chapitre 1 : a_T intervient sur l'échelle de temps, tandis que c_T intervient directement sur la valeur du module.

A.3.2. Algorithme de calcul

Disposant de tous les éléments permettant le calcul des incréments de contrainte dans le cas d'un comportement viscoélastique, il est possible de résumer le principe du calcul par la figure A.1. Les données d'entrée nécessaire au calcul de l'incrément de contrainte sont encadrées.

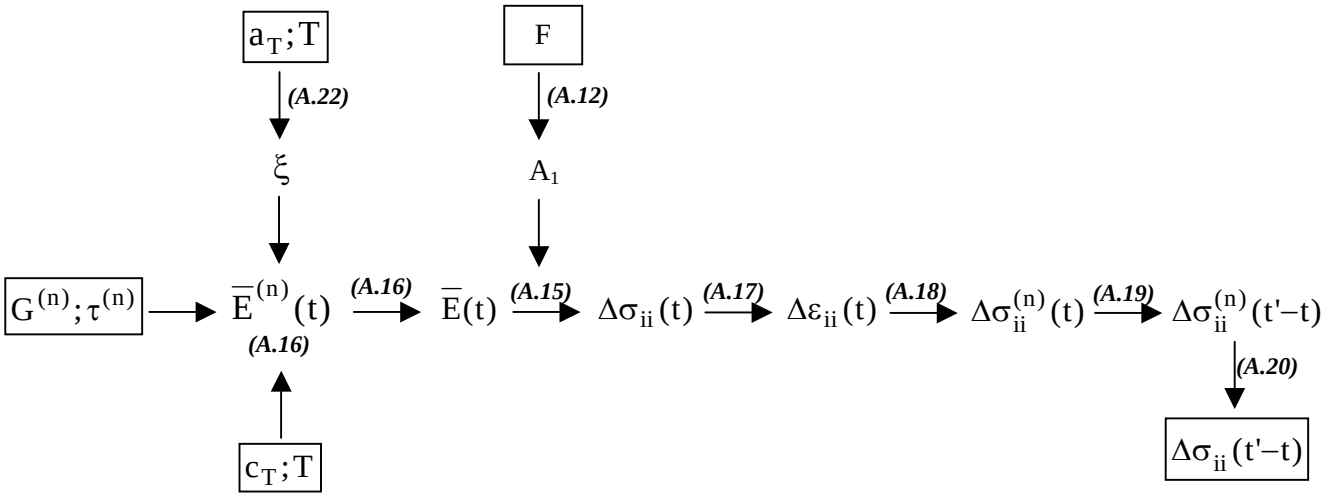


Figure A.1 : Calcul des incréments de contraintes par le modèle thermomécanique viscoélastique de [PARA02] pour une couche j de l'épaisseur du tube

Références bibliographiques de l'annexe 2

PARA02 Parant O., *Etude expérimentale et calcul des contraintes résiduelles dans des tubes extrudés en polyéthylène,* Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris – CEMEF, Sophia Antipolis, 2002.

STAN59 Stanisic M.M., Mc Kinley R.M., *A note on thermal stresses in hollow cylinder*, Ingenieur Archiv, 1959.

TROS58 Trostel R., *Wärmespannungen in Hohlzylinder mit temperatureabhängigen Stoffwerten*, Ingenieur Archiv, 26, 134-142, 1958.

ANNEXE 3 : Tubes testés en éclatement

Conditions étudiées	***DCF*** *(mm)*	***DSU*** *(L/H)*	***ΔP*** *(mbar)*	e_{min} *(mm)*	***Diamètre moyen*** *(mm)*	$P_{23°C}$ *(bar)*	$\sigma_{23°C}$ *(Mpa)*	$P_{130°C}$ *(bar)*	$\sigma_{130°C}$ *(Mpa)*	***Ratio 23/130***	Dr_{air}	Dr_{cal}	ε_B *(%)*
						2,5 bar/s		*0,5 bar/s*					
I	50	41,2	228	0,99	6,96	**126,4**	**44,4**	**28,6**	**10,1**	0,23	1,80	3,11	158,0
II	50	41,2	225	1,01	6,94	**131,3**	**45,0**	**29,3**	**10,0**	0,22	1,80	3,11	162,8
III	100	19,1	190	0,91	7,11	**114,7**	**44,9**	**25,9**	**10,1**	0,22	1,87	2,99	166,6
IV	110	30,0	215	0,95	7,02	**122,0**	**45,0**	**27,1**	**10,0**	0,22	2,36	2,37	155,9
V	60	30,0	206	0,97	7,06	**125,4**	**46,0**	**27,3**	**10,0**	0,23	1,89	2,96	170,8
VI	80	41,2	204	1,00	7,00	**127,6**	**44,6**	**28,6**	**10,0**	0,22	2,20	2,54	168,4
VII	80	41,0	200	0,94	7,05	**118,6**	**44,7**	**26,3**	**9,9**	0,22	1,86	3,01	159,8
VIII	47	63,0	93	0,95	7,05	**109,1**	**40,3**	**24,6**	**9,3**	0,22	3,17	1,76	189,5
IX	60	71,4	100	1,00	7,00	**111,3**	**39,0**	**24,8**	**9,9**	0,25	2,83	1,98	203,1
X	100	71,4	150	0,83	7,35	**103,0**	**45,50**	**23,3**	**10,20**	0,22	3,06	1,83	193,7

ANNEXE 4 : La méthode EWF

ANNEXE 4 : LA METHODE EWF 173

A.1. INTERET DU EWF 174

A.2. PRINCIPE DE LA METHODE 175
A.2.1. Fondements théoriques 175
A.2.2. Méthode expérimentale 175

A.3. ANALOGIE AUX PARAMETRES USUELS DE MECANIQUE DE LA RUPTURE 180

A.4. INFLUENCE DES PRINCIPAUX PARAMETRES SUR LES TRAVAUX DE RUPTURE. 181
A.4.1. Paramètres d'essai 181
A.4.2. Paramètres structuraux 182

A.5. SYNTHESE ET CONCLUSIONS 184

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE 4 185

La méthode EWF

La méthode EWF, Essential Work of Fracture, est une technique très répandue pour évaluer la résistance à la traction de polymères ductiles. Elle consiste à travailler sur des éprouvettes présentant une taille et une géométrie d'entaille variables (chapitre 4 - §III- figure IV.16), et à mesurer la capacité du matériau à résister à la rupture. Dans un premier temps, une revue bibliographique est effectuée afin de montrer l'intérêt de la technique EWF et de son application au domaine des polymères. Puis, nous présentons de façon détaillée les fondements théoriques et les méthodes expérimentales les plus couramment utilisées. Dans un troisième temps, nous verrons comment les paramètres structuraux influent sur la résistance du matériau. Enfin nous concluons sur la pertinence de cette technique pour décrire l'influence de l'orientation sur le comportement en traction de tubes en PA12.

A.1. Intérêt du EWF

Dans le cas de la rupture de polymères fragiles tels que le PS et le PMMA, le travail total de rupture (W_F) est intimement associé à la ligne de fracture autour de la fissure. L'amorçage de fissures peut être décrit par l'énergie critique de déformation, G_C, ou le facteur critique d'intensité des contraintes, K_C. En revanche, pour les polymères ductiles tels que le PE et le PP, le travail total de rupture n'est pas une constante du matériau étant donné qu'une proportion importante de la plastification en tête de fissure n'est pas directement impliquée dans le développement de la rupture. A ce titre, Broberg [BROB68] suggère, dans le cas de comportements ductiles, que la zone plastique en tête de fissure peut se diviser en deux régions (chapitre 4 - §III - figure IV.16) :

- une zone interne où a lieu la rupture, **FPZ** (= Fracture Process Zone)
- une zone externe au processus de rupture, où sont distribuées les grandes déformations générées par le déformation plastique. Cette zone est communément appelée **OPZ**, pour Outer Process Zone.

Ainsi, G_C et K_C ne peuvent pas être utilisés pour caractériser le processus de rupture. Seul le travail dissipé dans la FPZ permet de décrire le comportement intrinsèque de chaque matériau, alors que celui dissipé dans la OPZ est notamment fonction de la géométrie de l'échantillon utilisé et du type de sollicitation.

Il est donc nécessaire de pouvoir décomposer le travail total de rupture en deux composantes :

$$W_F = W_e + W_P \qquad (A.1)$$

où W_e représente le travail essentiel de rupture associé à la FPZ, englobant le travail nécessaire à générer la striction et à atteindre la rupture ; et W_P est le travail plastique non-essentiel dissipé en dehors de la FPZ, et lié aux processus de déformation plastique dans le volume de la OPZ (cisaillement, craquelures, cavitation).

Une telle décomposition est possible par l'évaluation des propriétés d'éprouvettes présentant des tailles et des géométries d'entailles différentes.

A.2. Principe de la méthode

A.2.1. Fondements théoriques

Broberg [BROB68] introduit pour la première fois la notion de travail essentiel de rupture, mais ce sont les travaux de Cotterell et Reddell [COTT77], et de Mai et Cotterell [MAI80], [COTT82] qui utilisent les premiers la démarche EWF dans le cas des tôles métalliques, avant de la généraliser aux polymères quelques années plus tard [MAI86], [MAI87]. La plupart des polymères ont ensuite été caractérisés. Nous retiendrons : le PA66 [MAI86], [CHAN94], [YAMA04] ; le PE [MAI86], [MAI87], [CHAN94] ; le PP [KARG$_1$96] ; le PET [HASH93], [KARG$_2$96], [KARG97], [KARG98], [MASP00], [KARG01], [CHEN04] ; le polycarbonate [PATO92]. Les raisonnements employés sont les suivants.

W_e est une énergie essentiellement superficielle et donc proportionnelle à l'aire du ligament (l) qui relie les deux parties de l'échantillon de part et d'autre des entailles (chapitre 4 - figure IV.16). A l'inverse, W_P dépend du volume de la OPZ, et est donc proportionnel à l^2. Soit t l'épaisseur de l'échantillon testé, il vient :

$$W_F = w_F.l.t = w_e.l.t + \beta.w_P.l^2.t \quad (A.2)$$

D'où :

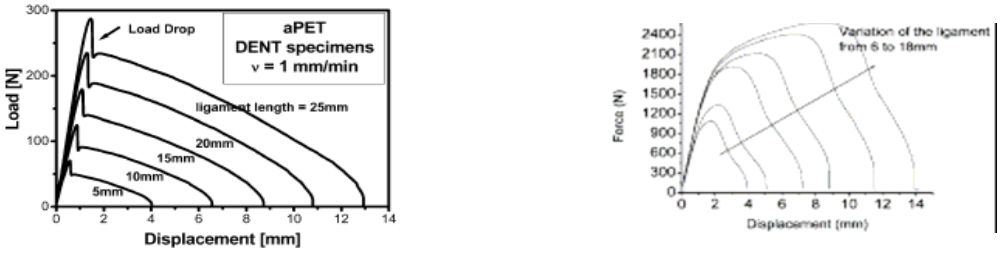
$$w_F = (W_F / lt) = w_e + \beta w_P\, l \quad (A.3)$$

où w_e est le travail spécifique essentiel de rupture par unité de surface (kJ.m^{-2}), w_P représente le travail spécifique plastique non-essentiel par unité de volume (MJ.m^{-3}), et β un facteur de forme (sans unité) associé à la géométrie de la OPZ. w_e constitue un paramètre propre au matériau, dépendant uniquement de l'épaisseur de l'échantillon [MAI87], [MAI91]. w_P dépend quant à lui de la géométrie de l'éprouvette testée (cf. §A.2.2.2).

A.2.2. Méthode expérimentale

A.2.2.1. Principe

Expérimentalement, la procédure de décomposition du travail de rupture total (W_F) et de détermination du w_e consiste à faire varier la taille du ligament dans des conditions de contrainte plane. Les courbes de traction obtenues pour chaque taille de ligament sont homothétiques (figure A1), et permettent de calculer le travail total de rupture en fonction de l, à partir de l'aire sous la courbe Force-Déplacement F(x). A partir de là, connaissant l'épaisseur et la longueur du ligament initial, le travail total de rupture par unité de surface (w_F) est déterminé pour chaque taille de ligament. Puis, pour une gamme donnée de ligaments (cf. §A.2.2.3), il est possible de tracer w_F en fonction de l, droite de pente βw_P et d'ordonnée à l'origine w_e. Les vitesses de traction utilisées lors de ces essais sont généralement comprises entre 1 et 5 mm/min.



(a) (b)

Figure A1 : Courbes de traction F(x) caractéristiques obtenues à partir d'essais EWF
(a) Cas d'un PET [CHEN04] (b) Cas d'un PA6 [YAMA04]

A.2.2.2. Géométrie des éprouvettes

Plusieurs géométries d'éprouvettes peuvent être utilisées dans la technique EWF. La géométrie la plus répandue est la géométrie à double entaille, DDENT (Deep Double Edge-Notched Tension), présentée chapitre 4 - §III - figure IV.16. Dans cette géométrie, la fissure se propage de façon symétrique de chaque côté du ligament, ce qui permet d'obtenir des courbes de traction parfaitement homothétiques pour différentes tailles de ligaments, ainsi qu'une reproductibilité accrue (figure A2).

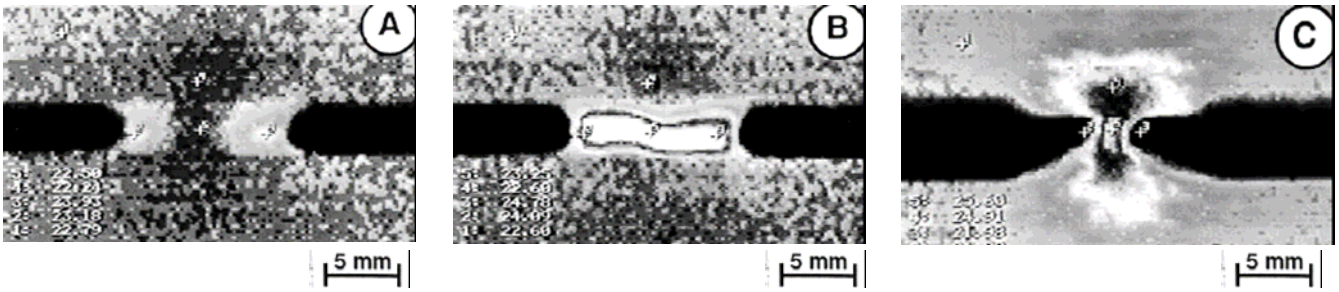


Figure A2 : Propagation d'une fissure dans une éprouvette DDENT
Observation en thermographie infrarouge [KARG00]

D'autres géométries peuvent être utilisées en complément (figure A3), principalement dans le but de montrer que w_e est un paramètre propre au matériau, fonction de l'épaisseur et indépendant de la géométrie des échantillons.

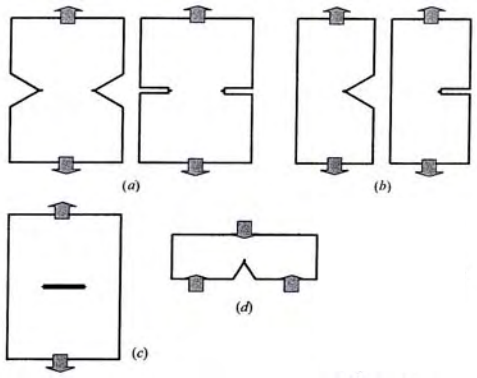


Figure A3 : Différents types d'éprouvettes utilisées dans la méthode EWF
(a) DDENT (b) DSENT (c) DCNT (d) SENB

La géométrie à une seule entaille, géométrie DSENT (Deep Single Edge-Notched Tension), est ainsi largement utilisée. Cependant, à l'inverse de la géométrie DDENT, les deux parties de l'échantillon vont subir des rotations importantes au cours de l'essai, générant une différence de comportement mécanique pour différentes tailles de ligament, et empêchant d'obtenir des courbes F(x) exactement homothétiques. D'autre part, il faut noter que l'état de contrainte au sein du ligament est différent dans les deux géométries : la contrainte est biaxiale dans le cas DDENT, alors qu'elle est uniaxiale dans le cas DSENT. Les travaux de Mai et al. [MAI86], [MAI87] tendent à minimiser l'influence de l'état de contrainte sur w_e, en montrant que si le mode de rupture et la déformation du ligament pendant la striction sont semblables, la valeur de w_e est identique pour les deux géométries utilisées. Toutefois, les relations entre l'état de contrainte au sein du ligament et w_e sont peu abordées dans la littérature, et l'homogénéité du chargement plaide en faveur d'essais utilisant la géométrie DDENT.

Un troisième format d'éprouvettes utilisant une entaille centrée, ou DCNT (Deep Center Notched Tension) peut être envisagé dans le but d'éliminer les effets géométriques liés à la méthode DSENT. Les ligaments réalisés sont assez petits pour permettre une plastification complète, confinée au ligament, avant l'amorçage de la déchirure. Enfin, une autre géométrie, en rapport avec un mode de sollicitation en flexion, peut aussi être proposée : la géométrie SENB, Single Edge-Notched Bending.

A.2.2.3. Validité de la technique EWF

La technique EWF n'est valable que sur une certaine gamme de longueur de ligament. Plusieurs restrictions ont ainsi été définies. La figure A4 offre un récapitulatif des principales conditions à remplir.

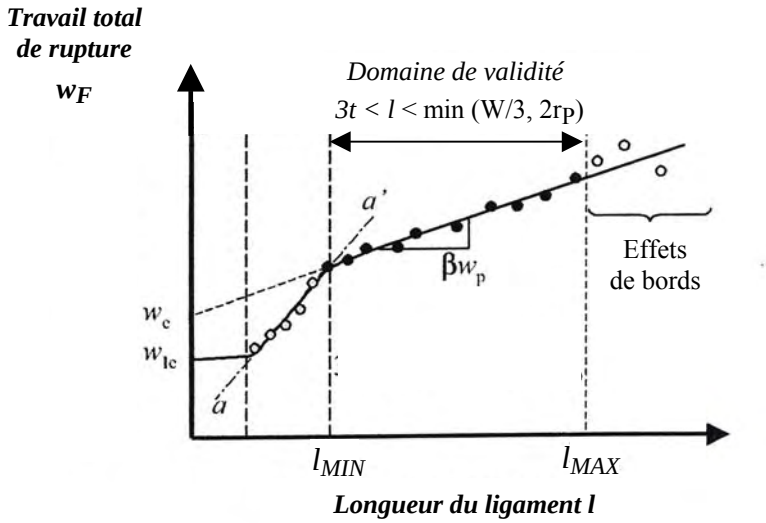


Figure A4 : Domaine de validité de la technique EWF (points noirs) [SANC03]

Les auteurs se sont tout d'abord intéressés à la longueur maximale que le ligament doit avoir pour que la méthode EWF soit applicable. Cotterell et Reddell [COTT77] préconisent ainsi l < W/3, avec W,

largeur de l'éprouvette testée. Saleemi et Nairn [SALE90] et Chan et Williams [CHAN94] étendent ce critère, en formulant la condition suivante :

$$l < l_{MAX} = \min (W/3, 2r_P) \qquad (A.4)$$

où $2r_P$ caractérise la taille de la zone plastique. La condition $l < W/3$ permet d'éviter les effets de bord pouvant influer sur la forme de la OPZ. La condition $l < 2r_P$ assure que le ligament est plastifié et qu'il correspond bien à la FPZ. La valeur de $2r_P$ est généralement calculée à l'aide de la formule suivante [CHAN94] :

$$2r_p = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{E.w_e}{\sigma_Y^2} \quad \text{(zone plastique de forme circulaire)} \qquad (A.5)$$

où E est le module du matériau, et σ_Y la contrainte au seuil.

En ce qui concerne la longueur minimum de ligament à respecter, les conditions de sollicitation en contrainte plane définissent [MAI86], [MAI91], [PATO92] :

$$l > l_{MIN} = 3t \qquad (A.6)$$

où t est l'épaisseur de l'échantillon.

D'autres restrictions sont disponibles dans la littérature. Il est notamment possible de trouver les relations suivantes :

$Z > 7l$ avec Z longueur de la zone entre les mors, [MAI91]
$t > 25(w_{Ie}/\sigma_y)$ avec w_{Ie} valeur de w_e interpolé aux faibles l, [COTT82]

Enfin, le dernier critère à vérifier pour que la technique EWF soit valable, est le suivant :

$$\sigma_{MAX} < 1{,}15\ \sigma_Y \qquad (A.7)$$

où σ_{MAX} est égal à F_{MAX}/lt, et σ_Y est déterminé à partir d'un essai de traction uniaxial à une vitesse de déformation similaire à celle utilisée dans le EWF. Cette condition est reprise à la figure A5.

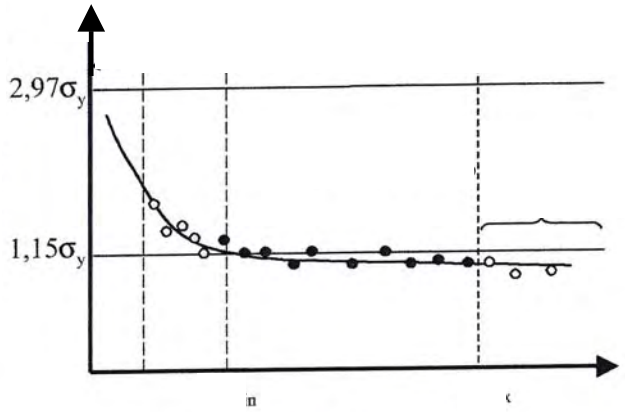


Figure A5 : Domaine de validité de la technique EWF (●) – Critère en contrainte [SANC03]

A.2.2.4. Compléments

A.2.2.4.1. Calcul de w_P

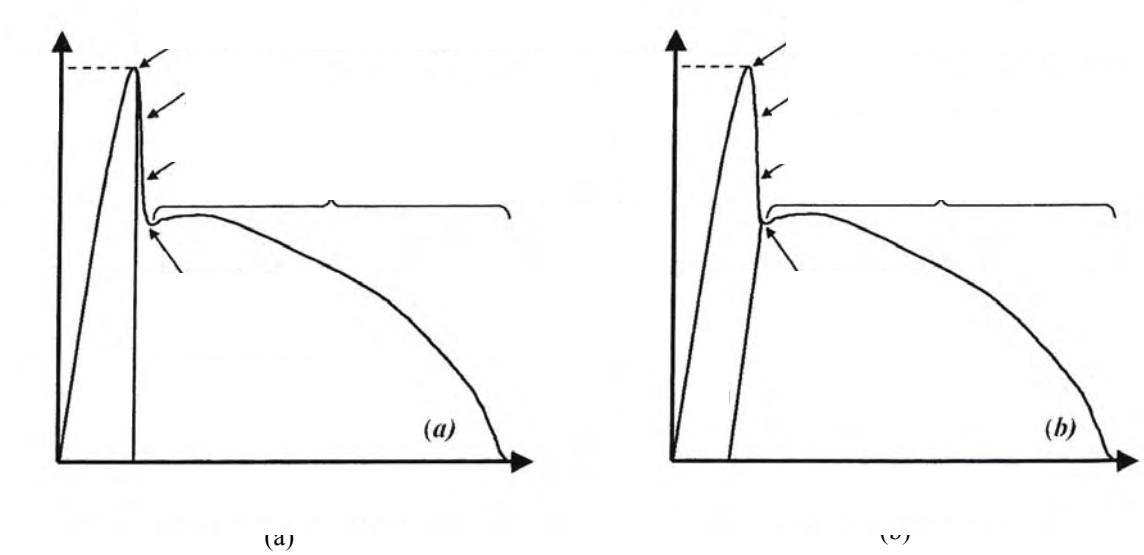
Le travail non-essentiel de rupture w_P n'est pas un paramètre propre au matériau. Dépendant fortement de la géométrie de l'échantillon utilisé, il ne peut être utilisé comme comparatif que dans des conditions géométriques similaires. De plus, à la différence de w_e, sa détermination n'est pas directe à partir des courbes de traction qui permettent uniquement d'accéder à la valeur $\beta.w_P$. Il est donc nécessaire de définir la forme géométrique de la OPZ au cours de l'essai pour estimer β. La méthode consiste à suivre l'évolution de la OPZ lors de la traction, par microscopie optique ou thermographie infrarouge [KARG$_2$96], [KARG97], [KARG00] (figure IV.18). Il est alors possible d'attribuer une forme à la OPZ (circulaire, elliptique, parabolique,…) et de calculer une facteur de forme correspondant.

A.2.2.4.2. Partition du travail total de rupture : Amorçage - Propagation

La décomposition du travail total de rupture (W_F) en deux composantes distinctes liées respectivement à l'amorçage et à la propagation de la rupture fait l'objet d'un intérêt constant. Plusieurs décompositions peuvent être envisagées. La plus commune, développée par Karger-Kocsis et al. [KARG98], [KARG00], [KARG01] et [KARG03], consiste à diviser l'aire totale sous la courbe de traction en deux aires réparties de part et d'autre d'une verticale partant du seuil de plasticité (figure A6a). Ces deux aires sont respectivement attribuées au travail de plastification W_{FY} (amorçage de la rupture) et au travail de striction W_{FN} (propagation de la rupture). Chacun de ces travaux peut ensuite être décomposé, à l'aide de la technique EWF, en deux composantes essentielle et non-essentielle en fonction de la taille du ligament l :

$$w_{FY} = w_{eY} + \beta_Y w_{PY}\, l \qquad \text{(IV.8)} \qquad\qquad w_{FN} = w_{eN} + \beta_N w_{PN}\, l \qquad \text{(IV.9)}$$

avec $w_e = w_{eY} + w_{eN}$ et $\beta w_P = \beta_Y w_{PY} + \beta_N w_{PN}$. A noter d'ailleurs que rien ne justifie que β soit égal à $\beta_Y + \beta_N$, étant donné que ces deux facteurs de forme se rapportent à deux processus distincts de la rupture.



(a) (b)

Figure A6 : Méthode dite de « partition » de W_F [SANC03]

(a) Méthode de Karger-Kocsis (b) Méthode de Ferrer-Balas

La seconde décomposition, introduite par Mai et Cotterell [MAI86], sépare parties élastique et plastique du chargement. Elle consiste à repérer le déplacement correspondant au début de la propagation, puis à tracer la parallèle au chargement élastique initial, divisant le travail total en deux aires relatives à l'amorçage et la propagation. Cette technique a ensuite été reprise par Ferrer-Balas [FERR99], figure A6b.

A.3. Analogie aux paramètres usuels de mécanique de la rupture

Une analogie peut être faite entre les valeurs obtenues par la technique EWF et les paramètres usuels de mécanique de la rupture tels que le facteur critique d'intensité de contraintes, K_C, et l'intégrale J_C, intégrale curviligne définie le long d'un contour fermé (Γ) entourant le front de fissure (figure A7) :

$$J_C = \int_{\Gamma} [W^* dx_2 - T \frac{\partial u}{\partial x_1} ds] \qquad (A.10)$$

où W* représente la densité d'énergie de déformation, T le vecteur contrainte sur le contour, u le vecteur déplacement, ds l'élément de contour, x_1 et x_2 les coordonnées cartésiennes dans le plan.

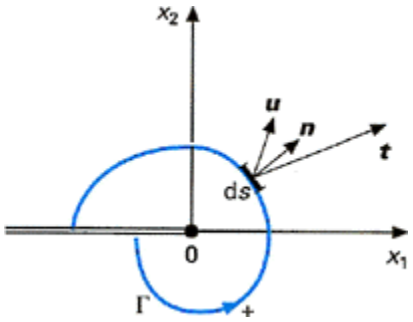


Figure A7 : Définition de l'intégrale J_C

Paton et Hashemi [PATO92] établissent ainsi la relation $K_C^2 = E.\ w_e$, dans le cas de la rupture ductile d'un polycarbonate. Concernant l'intégrale de contour J_C, de nombreuses études font apparaître une forte analogie avec les paramètres EWF, et montrent que le calcul de J_C permet de recalculer les travaux w_e et w_P. En effet, Mai et al. [MAI86], [MAI91] montrent que la formule initiale définissant J_C (A.10) peut être simplifiée, dans des conditions de fissuration contrôlées, en :

$$J_C = J_{1C} + (dJ/da)\ \Delta a \qquad (A.11)$$

où J_{1C} se rapporte à l'initiation de la rupture, et Δa représente l'ouverture de la fissure. Les analogies suivantes peuvent alors être faites :

$$J \equiv w_F \quad ; \quad w_e \equiv J_{1C} \quad ; \quad \beta w_P \equiv \alpha(dJ/da)$$

où α est un facteur de proportionnalité dépendant de la géométrie, égal à 0,25 pour la géométrie DDENT [MAI91].

L'équivalence de ces divers paramètres est avérée numériquement dans plusieurs études : Mai et Cotterell [MAI86] pour le PA6-6 et un PE ; Mai et Powell [MAI91] dans le cas d'un PEHD ; ou encore Paton et Hashemi [PATO92] dans le cas d'un polycarbonate. Ces analogies confirment l'intérêt de la technique EWF dans la caractérisation du comportement à la rupture.

A.4. Influence des principaux paramètres sur les travaux de rupture

De nombreux travaux cherchent à étudier l'influence de paramètres, structuraux ou non, sur les valeurs des travaux de rupture, et notamment sur w_e.

A.4.1. Paramètres d'essai

A.4.1.1. Influence de la géométrie de l'éprouvette

La plupart des études montrent, en comparant les valeurs obtenues à partir des géométries DDENT, DSENT et DCNT, que w_e est indépendant de la géométrie de l'échantillon caractérisé, et que seule l'épaisseur a une influence [MAI86], [MAI87], [MAI91], [PATO92]. Cette constatation est bien évidemment effectuée à partir d'essais réalisés sur des ligaments correspondant au domaine de validité de la méthode EWF (§A.2.2.3). A l'inverse, ces mêmes travaux tendent à prouver que w_P n'est pas un paramètre propre au matériau, et qu'il varie selon la largeur et la longueur de l'éprouvette testée. Chan et Williams [CHAN94] montrent ainsi que pour les échantillons DSENT, βw_P augmente avec la largeur W, alors que pour les DDENT, c'est l'inverse.

A.4.1.2. Influence de la vitesse de traction

Trois études [CHAN94] [YAMA04] [KARG$_2$96] font apparaître une influence équivoque de la vitesse de traction sur les différents travaux essentiels de rupture. Pour des vitesses de traction allant de 5 à 500 mm/min, Yamakawa et al. [YAMA04] montrent par exemple que w_e passe par un minimum.

A.4.1.3. Influence de la précision de l'entaille

La précision des entailles réalisées sur les éprouvettes affecte considérablement la reproductibilité des essais. Yamakawa et al. [YAMA04] font ainsi apparaître une dispersion notable des résultats avec des entailles faites au cutter, alors que cette dispersion est minime avec l'utilisation d'une lame de rasoir. D'autre part, la qualité des entailles peut générer des différences importantes dans les valeurs de βw_P. En comparant les droites w_F (l) pour des éprouvettes entaillées de manière différente, Paton et Hashemi [PATO92] montrent que la pente βw_P augmente lorsque l'entaille est moins précise (cutter).

A.4.1.4. Influence de la température de l'essai

Peu de littérature est disponible à ce sujet, la technique EWF étant principalement utilisée à la température ambiante. Arkhireyeva et Hashemi [ARKH02] offrent toutefois une étude complète du

comportement à la rupture d'un polyéthylène naphtalate (PEN) sur une large gamme de température. Trois régions distinctes sont dégagées, en rapport avec les valeurs de w_e. Entre 23 et 80°C, w_e apparaît constant ; entre 80 et 120°C, w_e augmente sensiblement, pour enfin diminuer au-dessus de 120°C. L'influence de la température d'essai semble donc importante à prendre en compte, d'autant que cette même étude montre par exemple que w_e est maximum à proximité de la transition vitreuse (évolution structurale du matériau avec la température). Dans notre cas, cherchant à expliquer les divers comportements observés en traction sur des tubes à la température ambiante, nous nous contenterons d'appliquer la technique EWF à cette même température, en veillant bien à respecter scrupuleusement cette condition d'un essai à l'autre.

A.4.2. Paramètres structuraux

A.4.2.1. Paramètres de la masse molaire M_W

Les relations entre M_W et w_e ne sont pas clairement établies. Mai et al. [MAI87] montrent que le travail essentiel de rupture est plus important dans le cas d'un PE de haut poids moléculaire que dans le cas du UHMWPE (Ultra High Molecular Weight PE). Toutefois, cette observation est à l'opposé de ce qui avait été vu auparavant dans le cas de polymères fragiles du type PS et PMMA, où une augmentation de la masse molaire engendrait un accroissement de w_e [KUSY76]. Une étude plus complète [KARG00] utilisant la technique de partition (cf. §A.2.2.4) apporte un complément intéressant, en montrant que le travail essentiel de rupture lié à la propagation est fortement influencé par M_W : les échantillons de hauts M_W rompent par fissuration stable, alors que pour les faibles M_W, la fissuration est plus instable dans la partie strictionnée. Ceci s'explique par la capacité des longues chaînes à répartir le chargement.

A.4.2.2. Paramètres du taux de cristallinité

L'influence du taux de cristallinité sur w_e peut être évaluée à partir des études réalisées sur divers PET. Chan et Williams [CHAN94] et Karger-Kocsis et Czigany [KARG$_2$96] montrent à ce titre que le travail essentiel de rupture d'un PET cristallin est plus important que celui d'un amorphe. Dans le même ordre d'idée, Karger-Kocsis et al. [KARG03] indiquent qu'en augmentant la quantité de plastifiant (i.e. diminution du taux de cristallinité), le travail essentiel w_{eY} lié à l'amorçage de la rupture diminue. A noter que ce type de comparaison n'a de valeur qu'à masse molaire égale.

A.4.2.3. Influence des enchevêtrements

Plusieurs travaux montrent l'influence de la densité d'enchevêtrements sur le travail total de rupture, et particulièrement les travaux liés à la propagation de la rupture [KARG00] [CHEN04]. Karger-Kocsis et al. [KARG01] mettent ainsi en évidence que le travail essentiel de propagation w_{eN} (cf. §A.2.2.4.2 - [KARG98]) s'accroît lorsque la densité d'enchevêtrements ν augmente ; avec $\nu = \rho N_a/M_e$, où ρ représente la densité, N_a le nombre d'Avogadro ($6{,}023.10^{23} mol^{-1}$), et M_e la masse molaire entre enchevêtrements. w_{eN} passe ainsi de 20 à 35 kJ/m^2 quand ν augmente de 15 à 50.10^{25} m^{-3}, dans le cas de copolyesters.

A.4.2.4. Influence de l'orientation du matériau

L'orientation macromoléculaire du matériau influence de façon prépondérante la valeur du travail de rupture. Une première étude a été publiée par Paton et Hashemi [PATO92] à ce sujet. A partir d'entailles réalisées parallèlement, perpendiculairement, et à 45° par rapport à la direction d'écoulement, Paton et Hashemi [PATO92] montrent que la résistance du matériau est supérieure dans le sens de l'axe des chaînes (i.e. éprouvettes entaillées perpendiculairement à l'écoulement). Cette tendance est reprise par la figure A8, par le biais de la relation entre w_e et l'orientation θ de l'entaille par rapport à la direction d'écoulement.

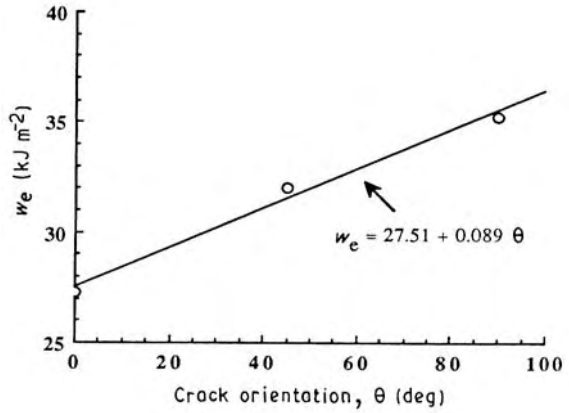


Figure A8 : Influence de l'orientation moléculaire sur le travail essentiel de rupture [PATO92]

L'orientation du matériau influe aussi sur βw_P, puisque, dans cette même étude, les valeurs de βw_P sont respectivement de 3,01 ; 4,09 et 3,46 pour des entailles perpendiculaire, à 45°, et parallèle à l'écoulement respectivement. La taille et la forme de la zone plastique sont donc dépendantes de l'orientation. Maspoch et al. [MASP00] confirment ces observations dans le cas de films de PET orientés dans le sens d'extrusion et perpendiculairement au sens d'extrusion.

A.4.2.5. Influence des conditions de mise en forme

Très peu d'études parviennent à corréler travail de rupture et conditions de mise en forme de façon convaincante, tant le nombre de paramètres structuraux variant d'une condition à une autre peut être important. Toutefois, Yamakawa et al. [YAMA04] montrent, dans le cas du polyamide 6, que les conditions d'injection peuvent influer sur le travail essentiel w_e, ainsi que sur la capacité du ligament à accommoder la déformation plastique.

A.4.2.6. Influence des modifiants choc

La technique EWF permet aussi d'expliquer le rôle des modifiants qui assurent le renforcement choc du matériau. Dans le cas du PET, Meyer [MEYE99] montre que l'addition de modifiants choc, réactifs ou non, aboutit à une augmentation du travail non-essentiel de rupture : le modifiant choc contribue à la création d'une zone de déformation plastique ou endommagée en tête de fissure.

A.5. Synthèse et conclusions

A la lueur de l'ensemble des travaux réalisés avec la technique EWF, il est possible de conclure que cette méthode est tout à fait pertinente dans notre étude. En effet, le champ des polymères utilisés et les résultats probants qui en découlent, prouvent la validité de cette méthode pour l'étude du comportement mécanique à la rupture de polymères ductiles, tels que le PA12.

De plus, l'influence de l'orientation macromoléculaire sur le travail de rupture des tubes va pouvoir être caractérisée. En effet, parmi les paramètres influents sur w_e (cf. §A.4.2), l'orientation sera le principal paramètre à varier d'un échantillon à l'autre. Les principaux écarts entre les valeurs de w_e pourront ainsi être majoritairement expliqués en termes de niveaux d'orientation générés par le procédé. De façon similaire, les travaux de rupture pourront aussi être interprétés en termes de ductilité du matériau : plus le matériau présentera un w_e élevé lié à une contrainte au seuil importante, plus ce matériau révèlera une faible ductilité lors du chargement mécanique.

Enfin, l'utilisation de cette technique va aussi nous permettre de découpler les effets des défauts de surface et de l'orientation sur le comportement en traction. En effet, en créant un lieu spécifique de rupture (ligament), l'influence des points de fragilité du matériau amenant habituellement à la rupture (défauts de surface) sera totalement absente, la réponse du matériau étant uniquement dictée par l'orientation au sein du ligament.

Références bibliographiques de l'annexe 4

ARKH02 Arkhireyeva A., Hashemi S., *Fracture behaviour of polyethylene naphtalate (PEN),* Polymer, 43, 289-300, 2002.

BROB68 Broberg K.B., *Critical review of some theories in fracture mechanics*, Int. J. Fracture Mech., 4, 11-18, 1968.

CHAN94 Chan W.Y.F., Williams J.G., *Determination of the fracture toughness of polymeric films by the essential work method,* Polymer, 35, 1666-1672, 1994.

CHEN04 Chen H., Karger-Kocsis J., Wu J., *Effects of molecular structure on the essential work of fracture of amorphous copolyesters at various deformation rates,* Polymer, 45, 6375-6382, 2004.

COTT77 Cotterell B., Reddell J.K., *The Essential Work of Plane Stress Ductile Fracture,* Int. J. Fract. ,13, 267-277, 1977.

COTT82 Cotterell B., Mai Y.-W., *Plane Stress Ductile Fracture,* Advances in Fracture Research (Fracture 81), Cannes, France, 4, 1683-1695, 1982.

FERR99 Ferrer-Balas D., Maspoch M.L., Martinez A.B., Santana O.O., *Essential work of fracture method: energy partitioning of the fracture process in IPP films*, Polymer Bulletin, 42, 101-108, 1999.

HASH93 Hashemi S., *Ductile fracture of polyester films*, Plast. Rubb. Compos. Process. Applic., 20, 229-237, 1993.

$KARG_1$96 Karger-Kocsis J., *How does phase transformation toughening work in semicrystalline polymers?*, Polym. Eng. Sci., 36, 203-210, 1996.

$KARG_2$96 Karger-Kocsis J., Czigany T., *On the essential and non-essential work of fracture of biaxial-oriented filled PET film,* Polymer, 37, 2433-2438, 1996.

KARG97 Karger-Kocsis J., Czigany T., Moskala E.J., *Thickness dependence of work of fracture parameters of an amorphous copolyester,* Polymer, 38, 4587-4593, 1997.

KARG98 Karger-Kocsis J., Czigany T., Moskala E.J., *Deformation rate dependence of the essential and non-essential work of fracture parameters in an amorphous copolyester,* Polymer, 39, 3939-3944, 1998.

KARG00 Karger-Kocsis J., Moskala E.J., *Molecular dependence of the essential and non-essential work of fracture of amorphous films of poly(ethylene-2,6-naphthalate) (PEN),* Polymer, 41, 6301-6310, 2000.

KARG01 Karger-Kocsis J., Moskala E.J., Shang P.P., *Work of fracture and strain-induced cold crystallization behaviour of amourphous copolyester sheets,* J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 63, 671-678, 2001.

KARG03 Karger-Kocsis J., Bárány T., Moskala E.J., *Plane stress fracture toughness of physically aged plasticized PETG as assessed by the essential work of fracture (EWF) method,* Polymer, 44, 5691-5699, 2003.

KUSY76 Kusy R.P., Turner D.T., *Influence of the molecular weight of poly(methyl methacrylate) on fracture surface energy in notched tension*, Polymer, 17, 161-166, 1976.

MAI80 Mai Y.-W., Cotterell B., *Effects of Prestrain on Plane Stress Ductile Fracture in Alpha-Brass,* J. Mater. Sci., 15, 2296-2306, 1980.

MAI86 Mai Y.-W., Cotterell B., *On the Essential Work of Ductile Fracture in Polymers,* Int. J. Fract., 32, 105-125, 1986.

MAI87 Mai Y.-W., Cotterell B., Horlyck R., Vigna G., *The essential work of plane stress ductile fracture of linear polyethylenes,* Polym. Eng. Sci., 27, 804-809, 1987.

MAI91 Mai Y.-W., Powell, P., *Essential work of fracture and J-integral measurements for ductile polymers,* J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 29, 785-793, 1991.

MASP00 Maspoch M.L., Henault V., Ferrer-Balas D., Velasco J.I., Santana O.O., *Essential work of fracture on PET films: influence of the thickness and the orientation,* Polymer Testing, 19, 559-68, 2000.

MEYE99 Meyer J.-P., *Etude expérimentale du renforcement du polyethylène terephtalate par des élastomères coeur-coquille : relations microstructure résistance au choc*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris – CEMEF, Sophia Antipolis, 1999.

PATO92 Paton C.A., Hashemi S., *Plane-stress essential work of ductile fracture for polycarbonate*, J. Mater. Sci., 27, 2279-2290, 1992.

SALE90 Saleemi A.S., Nairn J.A., *The plane-strain essential work of fracture as a measure of the fracture toughness of ductile polymers*, Polym. Eng. Sci., 30, 211-218, 1990.

SANC03 Sanchez Mora J.J., *Comportamiento Térmico y Mécanico del Poli(Etiléno Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A,* Thèse de Doctorat, Universitat Politècnica de Catalunya / Departament de Ciénia dels Materials i Enginyeria Metal-lùrgica (ETSEIB), Barcelona, 2003.

YAMA04 Yamakawa R.S., Razzino C.A., Correa C.A., Hage Jr.E., *Influence of notching and molding conditions on determination of EWF parameters in polyamide 6,* Polymer Testing, 23, 195-202, 2004.

A. Carin[1], J.-M. Haudin[1], M. Vincent[1], B. Monasse[1], G. Bellet[2], D. Silagy[2]*

[1] *Centre de Mise en Forme des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, France*
[2] *Arkema, Cerdato, Serquigny, France*

External Calibration in PA12 Tube Extrusion

Part I: On-line Draw Ratio Measurement and Lubrication Estimate for Determination of Tensile Properties

In PA12 tube extrusion, calibration or sizing is the key step of the process that affects subsequent mechanical properties. The extruded tube is pulled through a cylindrical calibrator under vacuum. A water flow rate is applied at the inner side of the calibrator, creating a lubricant water layer at the polymer outer surface. The scope of this article is to show how this lubrication influences the elongation at break of tubes through drawing kinematics of the polymer. Lubricant water layer thickness measurements and on-line video recording have been employed to monitor the lubrication dependence of the velocity profiles from the extruder die to the end of calibrator. Velocities were measured through three independent innovative methods and thirty-two calibration conditions have been carried out to validate our work. Three main calibration parameters were found to determine the water layer thickness: the level of vacuum applied in the calibration tank, the water flow rate at the calibrator entrance, and the line speed. The influence of each parameter on lubrication level was found out. Simultaneously, the draw ratio in the calibration tank was deduced from velocity profiles. This parameter was found to affect tensile properties and to depend strongly on the level of lubrication during calibration. We showed quantitatively that rising the water layer thickness leads to a diminution of the draw ratio in the calibration tank and an increase of the elongation at break. This implies that we are now able to optimize tensile properties by fitting the main calibration parameters to improve lubrication and restrict draw ratio in the calibration tank.

1 Introduction

In polyamide 12 (PA12) tube extrusion, the material emerging from the forming die has a tendency to swell, to change its shape and to deviate from the required dimensions. A calibration step is necessary to give the needed shape and dimensions to the extruded tube. This calibration is usually external: the extruded tube is pulled through a cylindrical calibration die named calibrator, placed in a spray tank under vacuum. Level of vacuum (ΔP) is adjustable and enables to fit tube external diameter. A water flow rate (Q_W) is applied upstream of the calibrator. The water creates a lubricant layer between the calibration die and the polymer, at the inlet of the calibrator. However, the calibration die reduces the section of the tube by compressing and stretching the material, while it solidifies. Consequently, a frictional resistance appears between tube outer surface and calibrator surface despite the lubricant water layer [1]. Sometimes, local catching or temporary adhesion of the material to the calibrator on a small or localized area can create pick-up marks resulting in surface defects [2, 3]. This can affect the surface state of the finished tube. The haul-off force required to pull the material depends on the lubrication, and in some circumstances unacceptable elongation of the material can result and affect the end-use properties of the extruded product [4], such as elongation at break. Therefore, there is considerable interest in understanding the lubrication and water layer impacts on polymer drawing during calibration in tube extrusion. Friction forces in calibration have already been taken into consideration and introduced into a viscoelastic model in the case of PVC profile extrusion [4], and also in polyethylene tube extrusion after an experimental estimation [5].

Calibrator lubrication is of constant practical interest in extrusion of tubes. Several industrial companies have already attempted to reduce frictional force and drawing during the calibration step. Standard methods consist in adding a lubricant liquid (oil or surface active agent) to the cooling water upstream of the calibrator [6, 7]. This leads to a smoother final surface state. Another means of reducing the friction coefficient is to modify the design of the calibrator [8]. Thereby, calibration has been investigated by coating the calibrator surface with PTFE to produce a surface with a reduced friction coefficient. Attempts have also been achieved by maintaining a gas pressure in the space between the calibrator surface and the extrudate [9]. Rotary calibrators have also been looked at [10] leading to an improved surface finish and to a limited haul-off force. However, none of these works describes quantitatively how the calibrator lubrication is able to affect polymer drawing and resulting properties.

The aim of the present work is to characterize the lubrication influence during calibration on tensile properties through the polymer drawing kinematics. To evaluate the level of lubrication, the thickness of the lubricant water layer between the extruded tube and the calibrator is measured for several calibra-

* Mail address: A. Carin, Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS n° 7635, Ecole des Mines de Paris, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France
E-mail: Aurelien.Carin@ensmp.fr

IPP_ipp_2005_03_1891 – 24.6.05/druckhaus

tion conditions. Polymer drawing is measured by tracer techniques. Finally, tensile properties of specimens extracted from tubes are determined and correlated to drawing kinematics and lubrication.

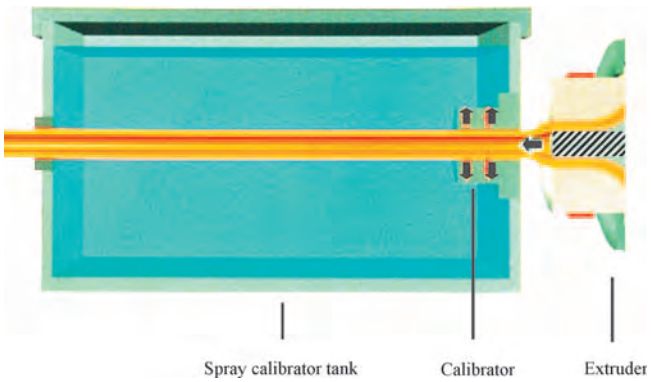


Fig. 1. Extrusion die and vacuum tank

2 Experimental

2.1 Material

Pellets of polyamide 12 were obtained from Arkema. We used a special grade for extrusion and blowing. Its average molar mass is about 25 700 g mol^{-1} in number and 47 700 g mol^{-1} in weight. This grade was stabilized against heat and light, but no plasticizers were included. This material is highly hygroscopic and was packed under controlled conditions up to its extrusion to prevent water absorption. The melting point of this material is about 178 °C.

2.2 Extrusion Line and Calibration Device

Experiments were carried out on three Arkema experimental extrusion lines producing 8 and 10 mm diameter PA12 tubes: a monolayer line (#I), a multilayer line (#II), and a monolayer line (#III) including a window in the water calibration spray

#	$Ø_{DIE}-Ø_{PIN}$ mm	$Ø_{TUBE}$ mm	DDS mm	ΔP mbar	Q_W 10^{-5} m^3 s^{-1}	e_{LAYER} µm	V_0 m/min	V_C m/min	w_L m/min	Dr_{TANK}	σ_B MPa	ε_B %	$\Delta\varepsilon_B$ %
1	18–12	7.70	60	100	2.17	153	3.48	11.31	19.6	1.73	48.7	185.6	3.1
2	18–12	8.00	50	225	1.33	32	3.48	7.83	19.6	2.50	40.5	157.5	5.2
3	18–12	8.11	60	250	1.33	8	3.50	7.18	19.6	2.73	36.0	97.0	11.3
4	18–12	7.84	60	160	2.17	82	3.42	9.80	19.6	2.00	43.3	166.7	4.7
5	18–12	7.46	60	65	2.17	160	3.35	10.26	19.6	1.91	47.7	188.4	3.9
6	18–12	8.07	90	250	1.50	5	3.96	8.10	22.0	2.72	35.2	73.5	12.3
7	18–12	7.96	60	225	1.33	4	3.84	7.69	22.0	2.86	36.1	125.7	12.1
8	18–12	7.70	60	160	2.00	67	3.78	9.13	22.0	2.41	43.5	156.2	3.1
9	18–12	7.45	50	100	2.17	170	3.62	10.63	22.0	2.07	42.9	168.3	2.9
10	18–12	7.35	40	60	2.17	194	3.60	11.11	22.0	1.98	44.2	193.2	9.2
11	18–12	8.14	60	250	1.33	27	3.26	7.44	18.0	2.42	37.5	147.2	2.3
12	18–12	8.05	60	225	1.33	41	3.27	8.00	18.0	2.25	42.3	155.1	3.1
13	18–12	7.81	60	160	1.33	71	3.15	8.70	18.0	2.07	42.5	169.6	0.6
14	18–12	7.68	50	100	2.17	155	3.22	10.79	18.0	1.67	46.6	230.5	7.0
15	18–12	7.50	40	60	2.17	161	3.14	10.57	18.0	1.70	47.1	207.1	8.9
16	18–12	7.38	40	100	2.00	46	4.76	10.73	28.0	2.61	44.2	156.0	4.3
17	18–12	7.20	40	65	2.00	67	4.62	11.87	28.0	2.36	44.9	166.3	0.1
18	18–12	7.35	40	100	2.00	34	4.82	10.83	30.0	2.77	42.7	150.6	0.1
19	18–12	7.60	40	140	2.00	28	4.73	9.63	28.0	2.91	39.7	150.1	2.2
20	18–12	8.14	110	250	1.33	81	2.86	7.27	15.6	2.15	40.4	156.2	2.5
21	18–12	8.29	110	300	1.33	59	2.94	6.47	15.6	2.41	36.5	150.5	0.9
22	18–12	7.89	35	175	0.01	93	2.34	5.93	13.0	2.19	42.5	168.7	2.8
23	18–12	8.12	110	250	1.33	83	2.48	6.25	13.0	2.08	40.8	165.1	0.9
24	18–12	8.15	110	250	1.33	43	3.18	7.60	17.0	2.24	37.1	154.5	3.0
25	18–12	7.60	45	174	1.50	11	4.68	8.98	27.2	3.03	35.4	102.0	15.6
26	18–12	9.80	35	115	1.33	148	3.72	8.25	15.6	1.89	44.8	205.6	7.2
27	18–12	9.82	35	110	1.17	122	3.95	7.96	15.6	1.96	42.6	180.9	6.1
28	18–12	10.50	90	210	1.33	91	4.65	5.65	13.0	2.30	39.3	172.8	3.7
29	18–12	10.00	35	120	1.33	113	4.61	9.70	17.0	1.75	43.3	208.8	8.1
30	18–10.2	8.04	35	250	1.33	47	3.08	8.65	19.6	2.27	43.3	155.0	4.1
31	18–10.2	8.12	34	300	1.33	24	3.13	7.87	19.6	2.49	40.1	152.0	8.1
32	18–10.2	7.98	35	175	1.33	119	2.95	9.71	19.6	2.02	45.2	176.3	3.7

Table 1. Process operating data and results – extrusion line #I
$Ø_{DIE} - Ø_{PIN}$ = inner diameter of extruder die – outer diameter of the pin, $Ø_{TUBE}$ = tube outer diameter, DDS = distance from extruder die to calibrator entrance, ΔP = level of vacuum applied in the calibration tank, Q_W = water flow rate that fills the annular channel of the calibrator, e_{LAYER} = water layer thickness, V_0 = polymer velocity at extruder die exit, V_C = polymer velocity at the entrance of the calibrator, w_L = line speed, Dr_{TANK} = draw ratio in calibration tank, σ_B = stress at break, ε_B = elongation at break, $\Delta\varepsilon_B$ = elongation at break uncertainty

IPP_ipp_2005_03_1891 – 24.6.05/druckhaus

tank. Extrusion line organization remained the same for all these lines. The extruded tube was pulled through a cylindrical calibrator made of brass and located in a spray tank under vacuum, downstream of the forming die (Fig. 1). Fig. 2 details the design of the calibrator used. Holes have been bored along the sizing sleeve to enable the vacuum action. The sizing sleeve length was 70 mm. The calibrator inner diameter was 9 mm for a tube final diameter around 8 mm (between 7.20 and 8.29 mm) and 11.3 mm for a tube final diameter around 10 mm (between 9.80 and 10.50 mm). At the entrance, water fills an annular chamber, and channels arranged at 45° with respect to the extrusion direction supply water between the sizing sleeve and the tube. The main calibration parameters are: the level of vacuum in the calibration tank (ΔP), the water flow rate applied upstream of the calibrator (Q_W), and the distance between the extruder die and the entrance of the calibrator (Distance Die-Start of calibrator = DDS).

2.3 Extrusion Conditions

All the process operating data are summarized in Table 1. Thirty-two calibration conditions have been completed to assess the polymer speed and the water layer thickness. As tube thickness can influence mechanical properties, all tubes are 1 mm thick. The polymer was extruded at 230 °C. The following parameters were modified and measured in each condition: the level of vacuum in the calibration tank (ΔP), the water flow rate applied upstream of the calibrator (Q_W), the distance between the extruder die and the entrance of the calibrator (DDS), the line speed (w_L), the extrusion die diameter ($ø_{DIE}$), the pin diameter ($ø_{PIN}$), and the calibrator inner diameter ($ø_{CALIBRATOR}$). Final tube outer diameter ($ø_{TUBE}$) varies between 7.20 and 10.50 mm depending on the extrusion conditions.

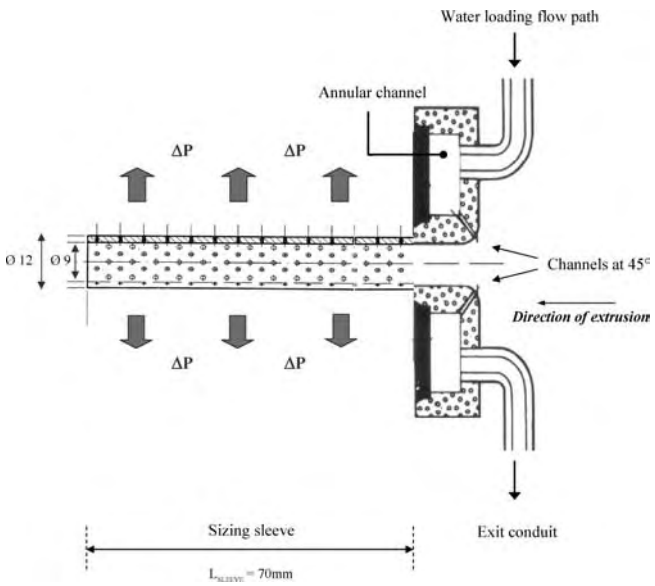


Fig. 2. Calibration device

2.4 On-line Video Measurement of Polymer Velocity

Tracers were introduced into the melt and their displacement was recorded by a digital camera (25 images/s) from the extruder die exit to the end of the calibrator. Then, the polymer speed was deduced by image sequencing. Thus, velocity profiles were determined between extruder die and calibrator entrance, and downstream of the calibrator as well.

2.4.1 Video Measurements between the Extruder and the Calibrator Entrance

Velocity profiles between the extruder and the calibrator entrance were determined by means of three different tracers:

- a felt tip mark was left on the outer surface of the melt emerging from the extruder die (Fig. 3). This method was carried out on the monolayer line #I and applied to each extrusion condition.
- an ink jet device was used to mark the melt inner surface emerging from the extruder die (Fig. 4). A capillary tube goes through the pin and a blade of the torpedo, and is connected to a syringe filled of ink (Fig. 5). This method was carried out on the monolayer line #I for conditions # 1, 2 and 3 (see Table 1).
- glittered aluminium particles were introduced into the melt (Fig. 6). These measurements were performed on the multilayer line #II for conditions #1 and #2 (see Table 1). This line allows tracers to be introduced separately in each layer (by the feed hoppers). We extruded five-layer tubes. Since each layer position in the thickness is known, the polymer velocity can be determined in the whole thickness of the tube.

From these velocity profiles, the polymer speed at the entrance of the calibrator (V_C) was deduced by extrapolation of the last experimental points. Results were reproducible within ±0.1 m/min.

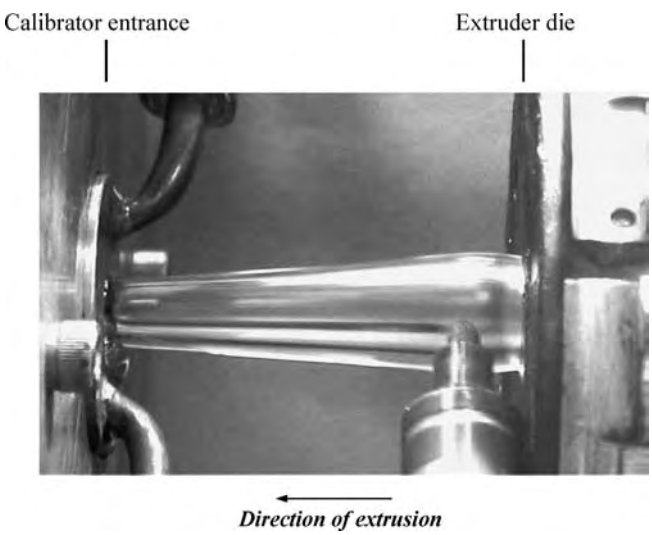


Fig. 3. Marking of the polymer outer surface to evaluate speed during drawing through the air

IPP_ipp_2005_03_1891 – 24.6.05/druckhaus

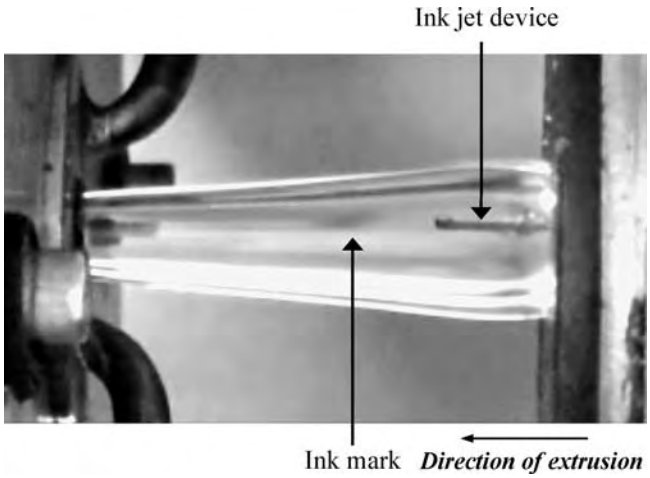


Fig. 4. Ink marking of the polymer inner surface

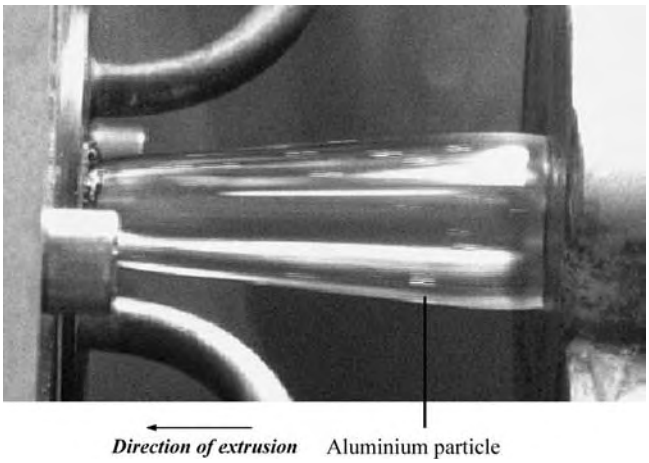


Fig. 6. Multilayer technique to measure velocity in tube thickness: aluminium particles in the thickness of the tube throughout polymer air drawing

2.4.2 Video Measurements downstream of the Calibrator

These measurements were achieved on the monolayer line (#III) which includes a window in the water calibration spray tank. Instead of the standard 70 mm-long sizing sleeve, a shorter (30 mm) was used to increase our study field. Aluminium particles were added in the feed hopper, and their displacement downstream of the calibrator was recorded. Four calibration conditions were investigated (see Table 2) at two line speeds: 10 m/min and 20 m/min. We tried to have the same parameters as those of conditions 1 and 2 completed on monolayer line #I: the same ΔP and Q_W were applied; only the DDS differed from these previous conditions (Table 2). Measurements were reproducible within ± 0.1 m/min.

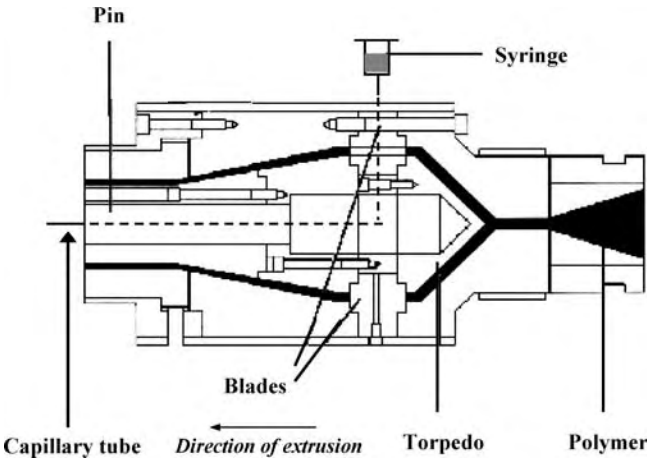


Fig. 5. Ink jet device for inner surface marking

2.5 On-line Measurement of the Thickness of the Water Layer between Tube and Calibrator

The lubricating water layer is created between the tube and the calibrator at the sizer inlet. We assume that this layer creates a uniform ring around the tube, that it is present only on the first ten millimetres of the calibrator, before being dissipated through the holes of the sizing-sleeve into the calibration water tank due to the action of the vacuum. In fact, lubrication, and therefore friction, is mainly localized at the calibrator inlet, where the material is compressed to enter the sizer. Consequently, all the values of water layer thickness discussed in this paper are related to a layer at the beginning of the calibrator (first millimetres).

On-line measurements of the thickness of the water layer were completed for all conditions. The incoming water flow rate (Q_W) is divided into three parts (Fig. 7). Most of the water (Q_{EXIT}) is rejected by a symmetric conduit downstream of the annular section. The remaining water goes through the 45°-oriented channels. A part of this water goes into the sizing sleeve and supplies the lubricant water layer between the tube and the calibrator (Q_{LUB}). The remaining part falls down at the entrance ($Q_{LEAKAGE}$). Q_W was measured by a flow meter.

Condition #	$Ø_{DIE}-Ø_{PIN}$ mm	ΔP mbar	Q_W 10^{-5} m^3s^{-1})	DDS mm	V_0 m/min	V_C m/min	w_L m/min	Dr_{TANK}
1′	18–12	100	2.15	60	3.48	10.73	20.0	1.86
2′	18–12	200	1.31	60		8.86		2.26
1″	18–12	100	2.15	30	1.78	4.90	10.0	2.04
2″	18–12	200	1.31	30		3.67		2.72

Table 2. Process operating data and results for four conditions carried out on the monolayer line #III

IPP_ipp_2005_03_1891 – 24.6.05/druckhaus

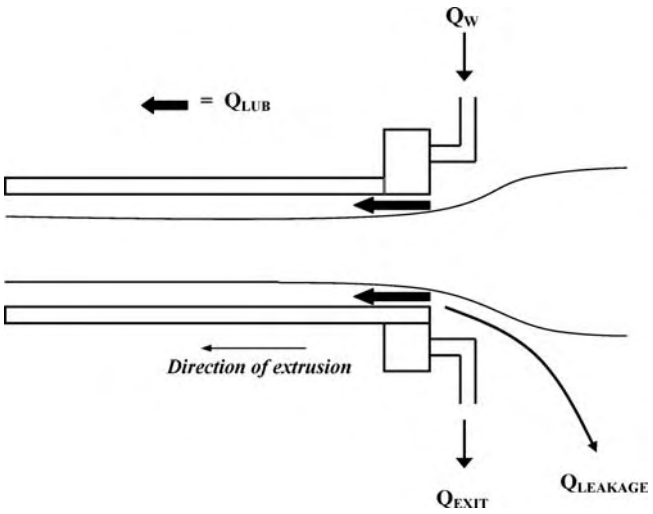


Fig. 7. Water flow balance during calibration step

Amounts of water coming from Q_{EXIT} and $Q_{LEAKAGE}$ were three times collected during five minutes and weighed within ± 10 %. Q_{LUB} was deduced by difference neglecting water evaporation:

$$Q_{LUB} = Q_W - (Q_{EXIT} + Q_{LEAKAGE}). \quad (1)$$

The thickness of the lubricant water layer at the calibrator inlet (e_{LAYER}) was evaluated assuming that this layer creates a ring around the tube, and that all the water layer moves at velocity V_C:

$$Q_{LUB} = S \cdot V_C, \quad (2)$$

$$S = \pi \cdot [R^2_{CALIBRATOR} - (R_{CALIBRATOR} - e_{LAYER})], \quad (3)$$

where S is the section of the lubricant water ring, V_C the polymer speed at the entrance of the calibrator, $R_{CALIBRATOR}$ the inner radius of the sizing-sleeve. e_{LAYER} was determined within ± 5 µm according to the water flow measurements, and is only valid at the calibrator inlet.

2.6 Mechanical Properties along the Extrusion Direction

Stress and elongation at break (σ_B and ε_B) of specimens (Fig. 8) extracted from tubes along the extrusion direction (z) were measured five times along z for each condition with a Zwick tensile machine at 50 mm min^{-1} at 25 °C. Compared to a tensile testing directly performed on tubes, using these specimens enables us to decrease measurement uncertainties and avoid any rupture between the grips.

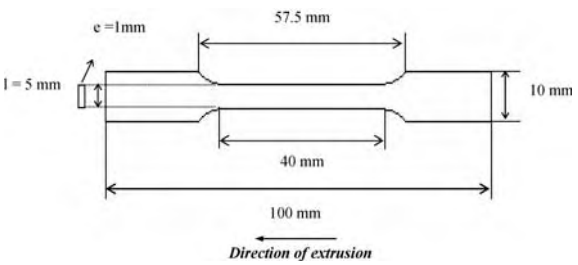


Fig. 8. Specimen extracted from tubes for tensile testing

3 Results

All the processing parameters (geometry of the extrusion die, distance die-start of the calibrator DDS, water flow rate Q_W, level of vacuum ΔP, extrusion velocity V_o, extrusion line speed w_L) and measurements (water layer thickness e_{LAYER} , polymer velocity at the entrance of the calibrator V_C, stress at break σ_B, and elongation at break ε_B with its uncertainty $\Delta\varepsilon_B$) are shown in Table 1.

3.1 Outer Surface Velocity

Fig. 9 shows the outer surface velocity evolution between the extrusion die exit and the calibrator entrance, for conditions 1 and 2 (see Table 1). The extrusion die dimensions, the speed of the polymer at the extrusion die exit (V_0 = 3.48 m/min), and at the end of the extrusion line (w_L = 19.6 m/min) are the same for these two conditions. Conversely, the calibration conditions are very different: condition 1 corresponds to a low level of vacuum (ΔP) and a great water flow rate (Q_W), whereas condition 2 is related to a high ΔP and a low Q_W. As the air path is different, a reduced DDS has been used: 0 corresponds to the extrusion die exit, and 1 to the calibrator entrance. For condition 2, the velocity first decreases, probably because of die swell, and then increases regularly. For condition 1, the velocity increases slowly until a reduced DDS of about 0.5, and then more rapidly.

The polymer velocities at the entrance of the calibrator (V_C) are very different: 11.3 m/min for condition 1, and 7.8 m/min for condition 2. As the line velocity is w_L = 19.6 m/min, this means that an important elongation (more important in condition 2) takes place downstream of the calibrator entrance. The evolutions for other conditions with identical w_L and die dimension values are between the curves of conditions 1 and 2.

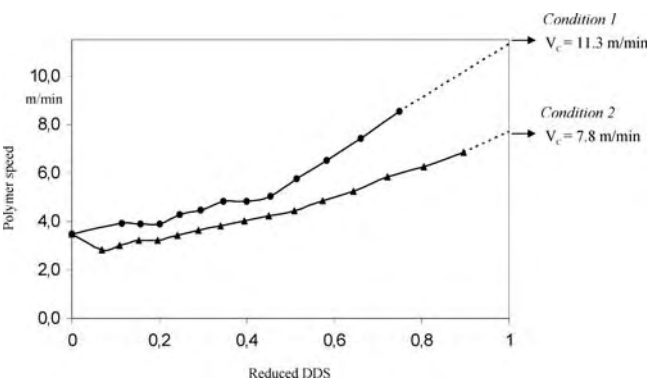


Fig. 9. Outer velocity profiles for conditions #1 (●) and #2 (▲), extrusion line #I

IPP_ipp_2005_03_1891 – 24.6.05/druckhaus

3.2 Inner Surface Velocity and Velocity in Tube Thickness

Ink jet technique leads exactly to the same velocity as the outer surface one in the three calibration conditions we studied. Moreover, the velocities measured in the five layers were almost the same in these conditions. As these three independent marking methods give similar results, we can be confident in the velocity values we got, and conclude that velocity is constant in the tube thickness.

3.3 Velocity Profiles downstream of the Calibrator

Fig. 10 displays the velocity profiles downstream of the calibrator, added to those measured between the extruder and the calibrator entrance. As presented in the experimental part, the length of the sizing sleeve was 30 mm instead of 70 mm to increase our study field. A and B represent the position of the usual 70 mm-long calibrator: A stands for the entrance and B for the exit of the sizer. Nevertheless, polymer velocities measured after a sizing sleeve of 30 mm cannot strictly stand for those we would obtain with a length of 70 mm, because of potential friction between calibrator and tube outer surface on the last 40 mm of the sizing sleeve. However, we assume that measurements carried out with a length of 30 mm leads to similar drawing kinematics and identical conclusions.

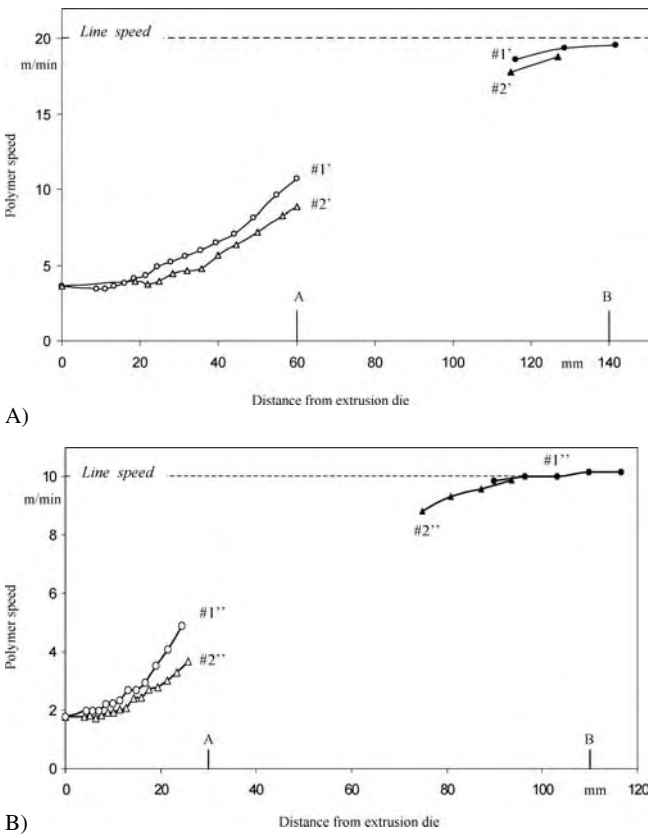


Fig. 10. Velocity profiles downstream of the calibrator for conditions of type #1 (●) and #2 (▲) at 20 m/min (A) and 10 m/min (B), extrusion line #III (Table 2). Profiles between the extrusion die and the calibrator entrance (○; △), and line speed (- - -) have been added. Positions A and B represent the entrance and the end of the usual calibrator, respectively

V_C values in conditions #1′ and #2′ are similar to those measured for conditions #1 and #2 on the monolayer line #I (see Tables 1 and 2). According to Fig. 10A, we can infer that the polymer velocity at the end of the usual calibrator (position B) is very close to the line speed, 20 m/min. There is no significant polymer drawing downstream of the calibrator exit (after position B). Similarly, no important drawing seems to appear downstream of the calibrator for a line speed of 10 m/min (conditions #1″ and #2″ – Fig. 10B). In this way, we can conclude that the polymer drawing mainly takes place from extruder die to the end of calibrator. For a sizing sleeve of 70 mm, polymer velocity is probably lower at the position B, because of more friction on the tube outer surface. Nevertheless, we can also admit in this case that no decisive drawing occurs after the calibrator exit.

3.4 Influence of a Lubricant in the Water Layer

As a lubricant agent, soap was added to the water flow applied upstream of the calibrator (Q_W), in order to know how the polymer velocity can be influenced by the water layer. Velocity was successively measured between extruder die and calibrator with and without soap in Q_W. Experiments were carried out for condition #2 corresponding to a low polymer speed at the calibrator entrance, V_C = 7.8 m/min. With soap, V_C increases to 10.7 m/min, i. e., almost the same value as condition #1 without soap (V_C = 11.3 m/min). In fact, the use of soap reduces the polymer elongation in the calibrator, by reducing friction at the sizer inlet.

3.5 Mechanical Properties along the Extrusion Direction

ε_B varies between 97.0 % and 230.5 %, whereas σ_B varies between 35.2 and 48.7 MPa. Elongation at break uncertainties ($\Delta\varepsilon_B$) are given, see Table 1. Since measurements were carried out on specimens extracted from tubes, uncertainties are limited.

4 Discussion

Numerous investigations have been conducted on the drawing kinematics of the polymer during extrusion and on lubrication in sizing sleeve. It is now necessary to connect quantitatively calibration parameters, lubrication level, drawing kinematics and tensile properties in order to understand the calibration influence on mechanical properties. In this way, correlation between calibration parameters and thickness of lubricant water layer is first tackled. Then, the water layer influence on drawing kinematics is displayed. Finally, drawing kinematics is connected to elongation at break of the material. Thus, calibration parameters will be directly linked to tube mechanical properties through lubrication and drawing kinematics.

IPP_ipp_2005_03_1891 – 24.6.05/druckhaus

4.1 Drawing Kinematics during the Calibration

First of all, it is necessary to identify where the polymer drawing mainly takes place, and how it is influenced by the calibration parameters and the water layer. According to velocity measurements downstream of the calibrator, it is possible to deduce that the polymer drawing is almost finished when the tube goes out of the calibrator, that is to say around 80 mm after the sizer die entrance. In this way, we can conclude that polymer drawing is located between the extruder and the calibrator exit, and can be divided into two steps: a first elongation through the air, and a second in the calibrator.

Besides, polymer velocity evolution between the extruder and the calibrator exit is greatly affected by the calibration conditions and the water layer. Indeed, if we consider the conditions #1 and #2 for example, polymer velocity seems to be very sensitive to ΔP and e_{LAYER}. The lower ΔP and the thicker e_{LAYER} are (condition #1), the more the polymer is drawn in the air: respective parts of drawing through the air and drawing in the calibration tank are dependent on the level of lubrication. For conditions #1 and #2, the elongation parts in the calibration tank are 52 and 75 %, and the air drawing parts are 48 % and 25 %, respectively. Therefore, drawing kinematics seems to be very dependent on lubrication conditions at the calibrator inlet. Experiments achieved with soap in the water layer confirm this fact. Indeed, elongation repartition between air and calibration tank is modified by disturbing the level of lubrication in the calibrator: V_C increases by 3 m/min with soap.

Nevertheless, this analysis is carried out on only two conditions, and has to be validated by correlations including all the other calibration conditions.

4.2 Correlation between Calibration Parameters and Thickness of Lubricant Water Layer

The main calibration parameters (ΔP, Q_W, DDS) have been correlated to the thickness of the lubricant water layer present at the calibrator inlet. Line speed has also been added to this correlation. Nevertheless, the influence of each parameter cannot be regarded separately because it is impossible to modify a parameter without disturbing the others, while keeping a tube thickness of 1 mm. Only the main tendencies can be drawn for similar conditions.

4.2.1 Correlation between ΔP and e_{LAYER}

In conditions 1 to 5, it is mainly ΔP which has been modified (from 65 to 250 mbar). Fig. 11 shows that the thickness of the water layer decreases when the level of vacuum increases. This could be explained by the fact that the tube is greatly pinned against the calibrator under vacuum action when ΔP is high. Consequently, less water is able to be dragged in the calibrator, along the tube. This implies that increasing ΔP reduces lubrication level at the sizer inlet.

4.2.2 Correlation between Q_W and e_{LAYER}

Conditions 1 to 15 are carried out with two levels of Q_W. For a high Q_W (around 2.17 $10^{-5}m^3s^{-1}$) e_{LAYER} is in the range 120 to 190 µm, whereas for a low Q_W (around 1.33 $10^{-5}m^3s^{-1}$) this thickness is lower than 100 µm. However, this general trend is not checked for each condition. Indeed, a high Q_W does not always lead to a high e_{LAYER}, and the link between Q_W and e_{LAYER} is not as clear as expected from the water flow rate balance. For instance, it is possible to assume that even with a great Q_W, a major part of the incoming water can be rejected either by the exit conduit or along the calibrator frontage (Q_{EXIT} and $Q_{LEAKAGE}$) if ΔP is great enough to pin significantly the tube against the calibrator.

4.2.3 Correlation between w_L and e_{LAYER}

Fig. 12 shows that for similar ΔP (250 mbar) and Q_W (around 1.33 $10^{-5}m^3s^{-1}$), e_{LAYER} decreases significantly with w_L (conditions #3, 11, 21, 23, 24 in Table 1). The development of the water layer at high line speeds is therefore difficult. Another correlation between velocity and lubrication can be considered with e_{LAYER} vs. V_C, since V_C refers to conditions at the calibrator inlet where the water layer is present. This comparison will be investigated in the next part (4.3) via a kinematic parameter that involves V_C.

In conclusion, the lubricant water layer thickness is sensitive to variations of three main parameters: ΔP, Q_W, and w_L. Usually, thicker lubricant water layers will be achieved with low ΔP, great Q_W and low w_L. The next step is to show how the e_{LAYER} influences the polymer velocity.

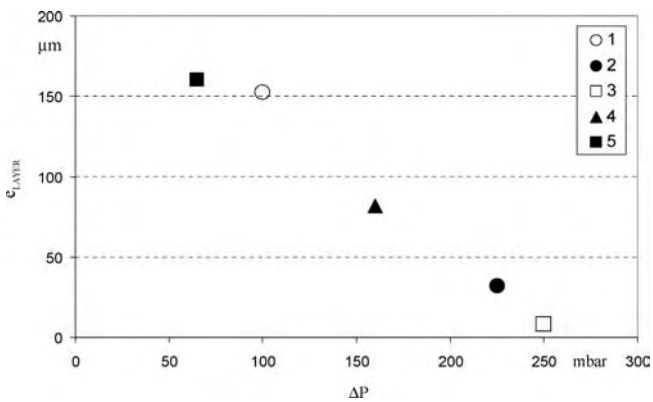


Fig. 11. Thickness of lubricant water layer vs. level of vacuum applied in the calibrator for conditions #1 to 5 of Table 1

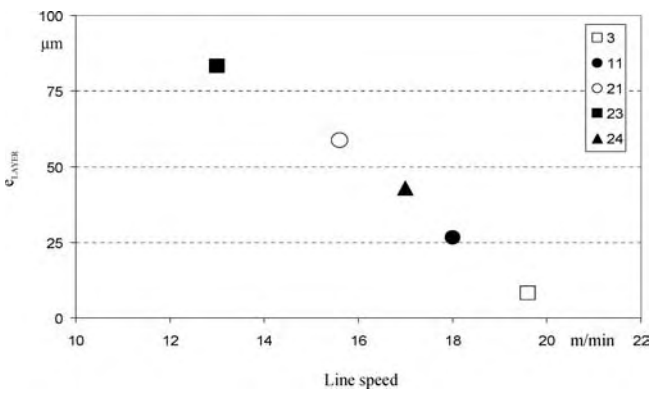


Fig. 12. Thickness of lubricant water layer vs. line speed for conditions #3, 11, 21, 23, 24 of Table 1

IPP_ipp_2005_03_1891 – 24.6.05/druckhaus

4.3 Influence of Water Layer Thickness on Drawing Kinematics

Until now, we have shown the evolution of polymer velocity during the process, in relation to lubrication. Nevertheless, stresses and elongations occurring during extrusion are also important parameters that affect the material, its structure, and its end-use properties. In this way, we will now focus on elongation and drawing of the polymer during the calibration. Therefore, it is necessary to introduce a quantitative kinematic parameter to correlate drawing and lubrication. Several parameters were investigated, and one of them was correlated successfully to the water layer thickness: the calibration tank draw ratio (Dr_{TANK}) defined by:

$$Dr_{TANK} = \frac{w_L}{V_C}. \quad (4)$$

Fig. 13 shows a great interaction between Dr_{TANK} and e_{LAYER} for all calibration conditions: a thin lubricant water layer leads to a high Dr_{TANK}. The polymer enters slower the calibrator when the lubrication decreases. Lubrication is therefore an important parameter determining the drawing kinematics.

A global explanation about the correlation between Dr_{TANK} and e_{LAYER} could be the following. Dr_{TANK} strongly depends on the haul-off force necessary to pull the tube through the calibrator. The intensity of this force is obviously controlled by the level of friction at the calibrator entrance. As this level is governed by the lubrication in the calibrator that depends on the water layer thickness at the sizer inlet, Dr_{TANK} and e_{LAYER} are linked.

Nota: It is difficult to correlate directly Dr_{TANK} and calibration parameters. Nevertheless, a limited ΔP and a great Q_W generally lead to a low Dr_{TANK} (condition #1).

4.4 Correlation between Tensile Properties and Lubrication through Dr_{TANK}

Previous correlations indicate that Dr_{TANK} accounts for lubrication in the calibrator. This parameter can thus be used to connect lubrication to tensile properties. The Dr_{TANK} dependence of elongation at break (ε_B) is displayed in Fig. 14 for twenty-eight calibration conditions. It soon becomes apparent that ε_B is highly correlated to lubrication through Dr_{TANK}: reducing Dr_{TANK} from 2.42 to 1.67 increases ε_B from 147 to 231 % (conditions #11 and 14), which represents an improvement of 57 %. High elongation in the calibration tank leads to low properties: for a Dr_{TANK} greater than 2.40, ε_B does not exceed 150 %. This dependence does not appear for stress at break. It is interesting to note that Figs. 13 and 14 compare twenty-eight various calibration conditions. Nevertheless, tendencies appear unquestionably: it is clear that Dr_{TANK} is a global parameter which connects lubrication to mechanical properties. As we know the relations between the main parameters of calibration and e_{LAYER}, between e_{LAYER} and Dr_{TANK}, and between Dr_{TANK} and ε_B, it is now possible to understand effects of ΔP, Q_W, and w_L on ε_B. Lubrication and drawing in the calibrator are the key points of the process concerning an optimization of the mechanical properties.

5 Conclusion

Drawing kinematics during extrusion of tube has been determined and detailed through innovative on-line methods. Firstly, from the evaluation of the water layer thickness between tube and calibrator at the sizer entrance (e_{LAYER}), level of lubrication has been shown to be dependent on three main calibration parameters: the level of vacuum in the calibration tank (ΔP), the water flow rate applied upstream the calibrator (Q_W), and the line speed (w_L): low ΔP, high Q_W, and low w_L lead to the thickest water layers. Secondly, according to our measurements, polymer velocity is mainly controlled by the lubrication at the calibrator inlet: the draw ratio in calibration tank (Dr_{TANK}) decreases when e_{LAYER} rises. Finally, elongation at break appears to be very sensitive to the drawing kinematics in calibration tank: high elongation at break was achieved with tubes extruded with a reduced Dr_{TANK}.

Consequently, we are now able to optimize tube elongation at break by fitting ΔP, Q_W, and w_L, to improve lubrication level and to reduce the draw ratio in the calibration tank.

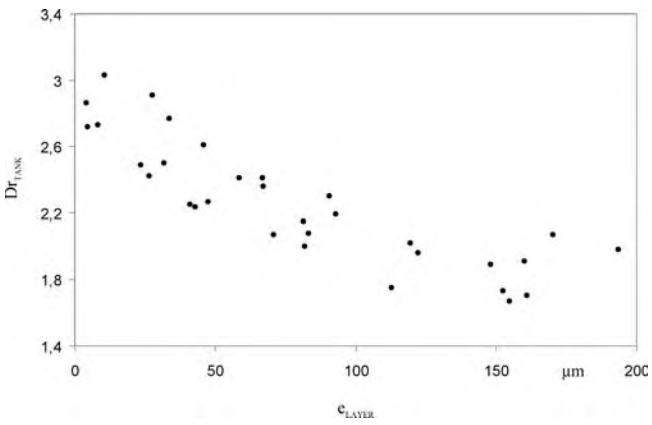


Fig. 13. Draw ratio in calibration tank vs. thickness of lubricant water layer for all conditions of Table 1

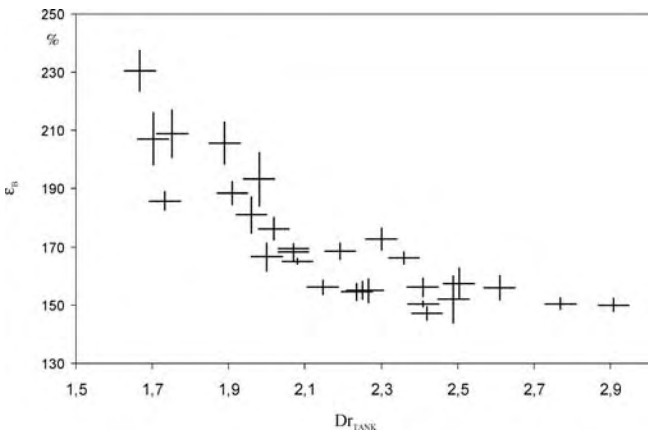


Fig. 14. Elongation at break vs. draw ratio in calibration tank. All results are presented except for conditions #3, 6, 7, and 25 whose uncertainties exceed 10 %

IPP_ipp_2005_03_1891 – 24.6.05/druckhaus

References

1 *Michaeli, W.:* Extrusion dies for Plastics and Rubber. Hanser, München (1992)
2 *Philipps, J., Michaeli, W.:* SPE ANTEC Tech. Papers, p. 2596 (1998)
3 *Fan Ding, F., Giacomin, J.:* J. Polym. Eng. 20, p. 1 (2000)
4 *Conrad, U., Pittman, J. F. T.:* Paper presented at 5th Esaform Conference on Material Forming, Krakow, Poland (2002)
5 *Parant, O.:* Thesis, Ecole des Mines de Paris, France (2002)
6 US Patent 4 159 889 (1973), *Mitsui Petrochemical Industries*
7 GB Patent 1 193 291 (1970), *Farbenfabriken Bayer Aktien*
8 GB Patent 1 529 370 (1975), *Dynamit Nobel AG*
9 GB Patent 2 354 965 (1999), *Gas Injection Ltd*
10 DE Patent 3 243 140 (1982), *Gneuss, D.*

Date received: November 15, 2004
Date accepted: May 13, 2005

IPP_ipp_2005_03_1891 – 24.6.05/druckhaus

A. Carin[1], J.-M. Haudin[1], M. Vincent[1], B. Monasse[1], G. Bellet[2], N. Amouroux[2]*

[1] *Centre de Mise en Forme des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, France*
[2] *Arkema, Cerdato, Serquigny, France*

External Calibration in PA12 Tube Extrusion

Part II: Relations between Molecular Orientation, Tensile Properties and Polymer Drawing during Calibration

Elongation at break is one of the major end-use properties of polyamide 12 extruded tubes. It is strongly affected by the tube microstructure and the molecular orientation resulting from extrusion conditions. Molecular orientation was characterized by X-ray diffraction and birefringence evaluation in light microscopy. Measurements were carried out on (r, z) sections obtained by polishing and microtoming. On the other hand, polymer drawing was measured on line by tracer techniques. Calibration stage was determined as the key step of the process that generates orientation in tubes: as the tube is drawn through a cylindrical calibrator under vacuum and cooled from its outside surface, calibration leads to a highly oriented zone in the twenty external microns. Calibration conditions and elongation at break have been connected through orientation level in this region. Molecular orientation was found to strongly depend on the draw ratio in the calibration tank. Finally, birefringence of the tube external layers and elongation at break were successfully correlated. Elongation at break can be enhanced by reducing orientation resulting from calibration conditions.

1 Introduction

Tensile properties of polyamide 12 (PA12) tubes are crucial in industrial applications such as fuel lines, air brakes, and quick fit connectors. In previous papers [1, 2], we have demonstrated that these properties are greatly affected by the calibration conditions and particularly by the polymer drawing during this stage. Indeed, in external calibration, the polymer emerging from the extruder die is first drawn in the air, and then pulled through a cylindrical die to be recalibrated into the needed shape and dimensions. Since this calibrator is positioned in a spray tank under vacuum, various mechanical and thermal stresses are generated during this step. For instance, a combination of drawing and quenching takes place in the outer layers of the tube. Consequently, the microstructure of the tube is strongly influenced by the calibration step, and residual macromolecular orientation can be created in final products [3]. Actually, both effects of temperature and drawing generally create a macromolecular orientation. In uni- and bi-axial stretching of extrusion cast PA12 film [4], for example, direction and level of macromolecular orientation are largely dependent on the drawing temperature and on the extension ratios. Molecular orientation across plastic products is generally characterized by means of both microtoming or milling [5] and optical techniques such as birefringence and infrared spectroscopy. WAXS and pole figures can also be used [6].

Numerous investigations have been carried out to establish correlations between mechanical properties and molecular orientation. For example, it has been demonstrated that, compared with an unoriented sample, a uniaxially stretched semi-crystalline polymer has a higher Young modulus along the drawing direction, but a lower elongation at break [7]. Similarly, for PA12 extruded films drawn between glass transition and melting temperatures, elongation at break is related to birefringence [8]: elongation at break decreased from 600 to 40 % while birefringence rose from 0.006 to 0.028. Correlations have also been investigated on PA11 tubes extruded at a high speed [9]: elongation, stress at break and impact resistance at low temperature were significantly reduced as birefringence of the external layers increased. Therefore, molecular orientation strongly affects mechanical properties and particularly the elongation at break.

The scope of the paper is to generalize and to explain the correlation between elongation at break and molecular orientation in the case of PA12 extruded tubes. We will show how calibration parameters can influence tensile properties of the final tube by affecting the orientation level in the tube. Molecular orientation is investigated by X-ray diffraction and birefringence evaluation in light microscopy. Measurements are performed on (r, z) sections obtained by polishing and microtoming. On the other hand, polymer drawing is measured by tracer techniques and on-line video recording, in order to link molecular orientation and level of stress imposed to the tube during calibration. Tensile properties of specimens extracted from tubes are determined. Twenty-one calibration conditions are carried out to validate our work.

2 Experimental

2.1 Material

Pellets of polyamide 12 were obtained from Arkema. We used a special grade for extrusion and blow molding. Its average molar mass is about 25 700 g/mol in number and 47 700 g/mol in

* Mail address: A. Carin, Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS n° 7635, Ecole des Mines de Paris, BP 2 07, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France
E-mail: Aurelien.Carin@ensmp.fr

IPP_ipp_2005_03_1892 – 24.6.05/druckhaus

#	$Ø_{DIE}-Ø_{MANDREL}$ mm	$Ø_{TUBE}$ mm	DDS mm	ΔP mbar	Q_W 10^{-5} m^3 s^{-1}	V_0 m/min	V_C m/min	w_L m/min	Dr_{TANK}	Dn_{SKIN} $\times 10^2$	e_{SKIN} µm	ε_B %	$\Delta\varepsilon_B$ %
1	18–12	8.25	60	100	1.98	3.60	10.59	19.6	1.85	1.75	17.3	221.9	9.8
2	18–12	8.00	50	225	1.15	3.62	7.50	19.6	2.61	3.3	23.3	157.6	4.1
3	14–8.5	8.08	45	249	1.10	5.09	9.08	20.1	2.21	2.41	20.0	165.6	3.8
4	14–8.5	7.75	35	174	1.03	4.89	10.17	20.2	1.99	2.92	16.2	172.8	3.1
5	14–8.5	8.40	75	360	1.50	5.36	7.82	20.2	2.58	3.14	18.2	122.4	15.0
6	22–14	8.08	60	250	1.15	2.35	8.72	20.1	2.31	3.12	19.6	164.7	3.2
7	22–14	7.70	30	100	1.77	2.24	9.04	20.1	2.22	3.15	19.0	166.7	7.1
8	22–14	7.83	60	175	1.43	2.25	8.11	20.1	2.48	2.87	19.8	166.4	3.4
9	18–10	8.04	35	250	1.27	3.03	8.14	20.0	2.46	2.82	19.7	162.8	3.2
10	18–12	10.60	90	248	1.15	4.70	7.31	19.6	2.68	2.69	23.1	52.2	18.0
11	18–12	9.70	35	120	1.15	4.34	9.20	19.6	2.13	2.34	11.6	179.5	3.4
12	18–12	10.00	40	168	1.55	4.60	8.56	19.6	2.29	2.15	14.8	179.1	7.8
13	18–12	10.55	95	253	1.27	3.68	7.09	15.6	2.20	1.95	20.8	181.2	2.2
14	18–12	9.65	35	105	1.30	3.68	8.22	15.6	1.90	2.29	13.4	199.5	3.9
15	18–12	10.20	35	180	1.27	3.74	7.80	15.6	2.00	2.96	16.9	179.3	2.8
16	18–12	8.09	60	251	1.02	4.66	8.20	25.1	3.06	3.33	14.7	120.4	7.0
17	18–12	7.50	40	100	2.05	4.66	11.54	28.0	2.43	2.74	15.2	174.9	3.6
18	18–12	7.75	45	174	1.27	4.69	9.79	27.2	2.78	2.81	16.1	138.5	7.0
19	18–12	8.15	60	253	0.93	2.83	6.42	15.6	2.43	2.58	20.0	168.3	1.6
20	18–12	7.85	25	100	1.95	2.74	7.79	15.6	2.00	2.43	20.7	176.0	5.0
21	18–12	7.92	35	174	1.22	2.73	7.16	15.6	2.18	3.11	17.8	171.3	2.6

Table 1. Process operating data and results
$Ø_{DIE} - Ø_{MANDREL}$ = inner diameter of extruder die – outer diameter of the mandrel, $Ø_{TUBE}$ = tube outer diameter, DDS = distance from extruder die to calibrator entrance, ΔP = level of vacuum applied in the calibration tank, Q_W = water flow rate that fills the annular channel of the calibrator, V_0 = polymer velocity at extruder die exit, V_C = polymer velocity at the entrance of the calibrator, w_L = line speed, Dr_{TANK} = draw ratio in calibration tank, Δn_{SKIN} = skin birefringence, e_{SKIN} = oriented external skin thickness, ε_B = elongation at break, $\Delta\varepsilon_B$ = elongation at break uncertainty

weight. This grade was stabilized against heat and light, but no plasticizers were included. This material is highly hygroscopic and was packed under controlled conditions up to its extrusion to prevent water absorption. The melting point of this material is about 178 °C.

2.2 Extrusion and Calibration

Experiments (Table 1) were carried out on an Arkema experimental extrusion line producing 8 or 10 mm diameter PA12 tubes. The polymer was extruded at 230 °C and pulled through a cylindrical calibrator made of brass. The calibrator was located in a spray tank under vacuum, downstream of the forming die, as described in our previous papers [1, 2]. Level of vacuum (ΔP) is adjustable and allows tube external diameter to be fitted. At the entrance, water fills an annular channel, which supplies water between tube and calibrator. The sizing sleeve length was 70 mm. The calibrator inner diameter was 9 mm for a tube final diameter around 8 mm (between 7.5 and 8.4 mm) and 11.3 mm for a tube final diameter around 10 mm (between 9.65 and 10.60 mm). All the process operating data are summarized in Table 1. Final tube thickness was 1 mm.

2.3 X-Ray Diffraction

Molecular orientation in crystalline phase was investigated by X-ray diffraction on tube thickness and on (r, z) slices (from 150 to 200 µm thick) obtained by polishing. X-ray patterns were taken using the flat camera technique with Ni-filtered Cu X-ray radiation (wavelength λ = 1.5405 Å).

2.4 Birefringence Evaluation

Molecular orientation was also examined with a light polarizing microscope (Leica DMRX). Since the samples are birefringent, there are four extinction positions (normal positions) with crossed polarizers during a complete rotation of the object. Midway between two extinction positions the samples reach the maximum of brightness (diagonal positions) where phase differences have to be measured. All the samples were oriented in a diagonal position to measure birefringence.

2.4.1 Birefringence Profiles in Tube Thickness

Investigation in tube thickness was carried out on (r, z) slices (around 200 µm thick) obtained by polishing. The polishing process was conducted on a rotating polishing machine with abrasive papers of decreasing particle sizes (180, 320, 600 and 1200 grit SiC) and water cooling to maintain the temperature as low as possible. After each step of the polishing process, the quality of the polished surface was checked using an optical microscope and considered as acceptable if the scratches generated during a previous polishing step were completely eliminated. Polishing was preferred to microtomy because morphological characteristics of the cut sections could have been affected by the cutting conditions and the quality of the knife. Thus, compression of the section during the cutting was avoided.

Two independent methods were executed:

– *Identification of extinction lines in monochromatic light:* after orientation of the sample and setting of the micro-

IPP_ipp_2005_03_1892 – 24.6.05/druckhaus

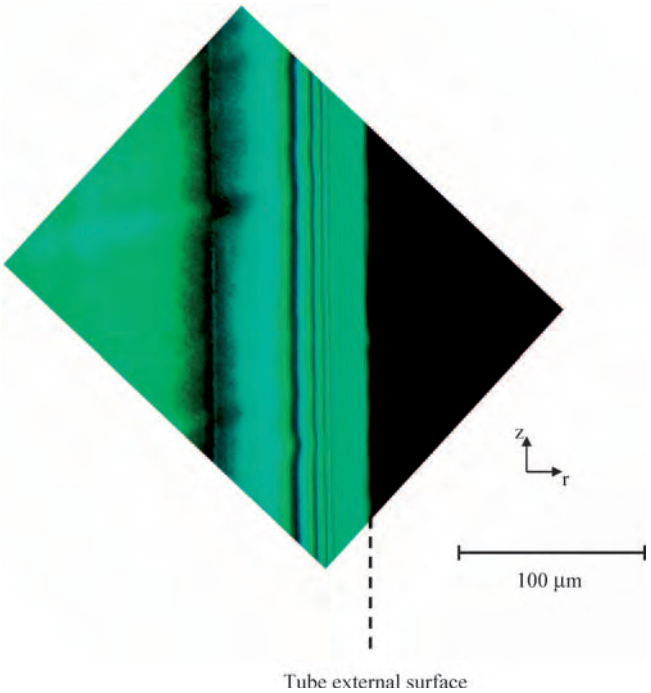


Fig. 1. Polished tube (r, z) slice (condition #1; e = 220 µm) observed by light microscopy in transmitted monochromatic light (λ = 546 nm)

scope in white light, a green filter was added to the apparatus in order to generate monochromatic light (λ = 546 nm). Produced by birefringence, extinction lines were observed along the direction of extrusion (Fig. 1). Each extinction line was identified by an order (k = 1, 2, 3 ...) in relationship with its position in tube thickness: k was increasing from the furthest (k = 1) to the nearest extinction line from tube external surface. Positions of extinction lines in tube thickness were also measured. Birefringence value (Δn_{rz}) along each extinction line k was deduced by:

$$\Delta n_{rz} = \frac{k\lambda}{e}, \quad (1)$$

where e is the thickness of the sample, and λ is the wavelength of the monochromatic light. Thus, from position and birefringence of each extinction line, we were able to deduce the evolution of birefringence in tube thickness. Measurements were performed three times for each condition.

– *Local measurement using tilting compensator:* these measurements were completed to confirm previous birefringence values. Local investigations were achieved with a Leitz five-order compensator B (Berek type) using a tilting plate (MgF_2). This plate enabled to add a variable phase difference and therefore to shift an extinction line across the tube thickness (Fig. 2). For each position (r) in the sample, an extinction line appeared for two tilt angles of the plate: one is positive, the other is negative. Thanks to an abacus, the sum of these angles gave the path difference δ of the studied position. It was thus possible to deduce the local birefringence value in each point of the sample from $\Delta n_{rz} = \delta/e$, where e is the thickness of the sample. Measurements were performed three times in ten points of the tube thickness, for each condition.

2.4.2 Characterization of External Surface

Characterization of tube external surface was performed on (r, z) thin cuts (6, 10, 20 µm) obtained by microtomy. It was investigated with a Leitz compensator B. Measurements were achieved three times on three different samples for each condition. Birefringence results were reproducible within ±0.001.

Melting of microtomed sections was also investigated in light microscopy through a heating at 1 °C/min. Local brightness of the samples was evaluated during this stage in order to study the molecular relaxation.

2.5 Mechanical Properties

Stress and elongation at break (σ_B and ε_B) of specimens (Fig. 3) extracted from tubes were measured five times for each condition with a Zwick tensile machine at 50 mm min^{-1} at 25 °C. Elongation at break uncertainties ($\Delta\varepsilon_B$) are given in Table 1.

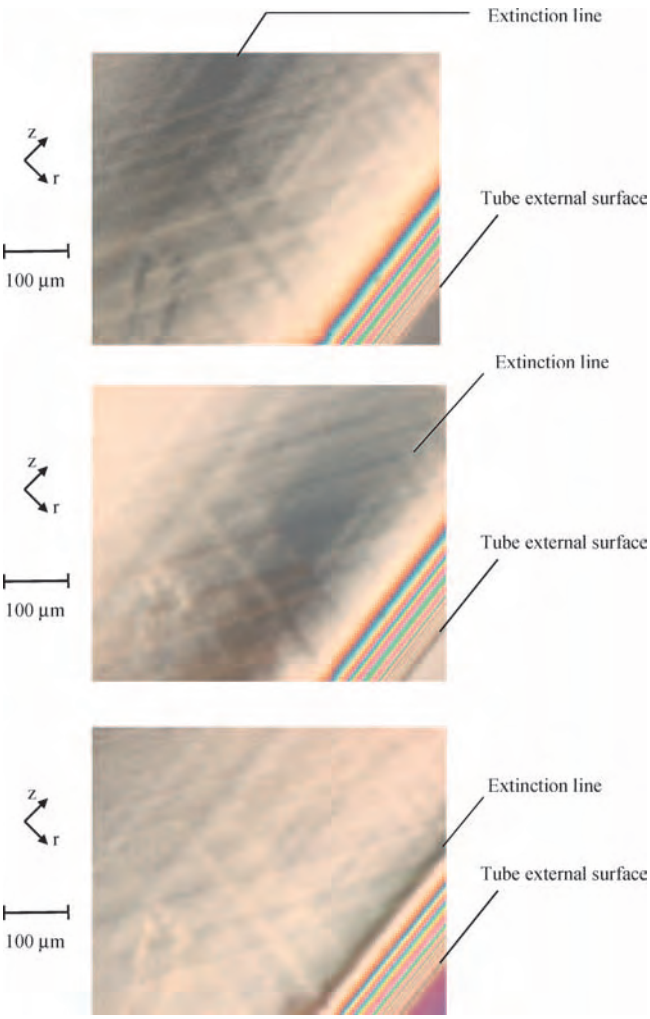


Fig. 2. Polished tube (r, z) slice (condition #1; e = 220 µm) observed by light microscopy in transmitted light. The position of the extinction line is modified thanks to a tilting compensator

IPP_ipp_2005_03_1892 – 24.6.05/druckhaus

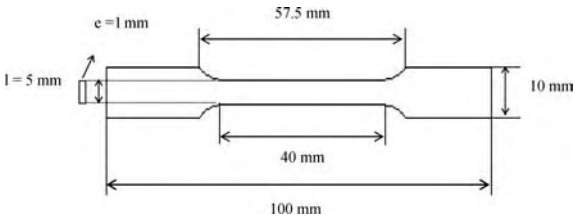


Fig. 3. Specimen extracted from tubes for tensile testing

2.6 On-line Video Measurements of Polymer Velocity

Methods and devices used are the same as in our previous paper [2]. Tracers were introduced into the melt and their displacement was recorded by a digital camera (25 images/s) from the extruder die exit to the end of the calibrator. Then, the polymer speed was determined by image sequencing. Three tracers were used successively: felt tip mark at the outer surface of the tube, ink jet mark at the inner surface, and aluminium particles in the thickness. Thus, velocity profiles from extruder die to calibrator entrance were determined and the polymer speed at the entrance of the calibrator (V_C) was deduced by extrapolation of the last positions. Measurements were achieved three times for each condition. Results were reproducible within ± 0.1 m/min.

3 Results

All the results are summarized in Table 1.

3.1 X-ray Diffraction (XRD)

All tubes led to similar results. Fig. 4 displays the diffraction patterns obtained under transmission for a tube extruded in condition 1. Fig. 4A shows that tests carried out on the whole tube thickness (1 mm) lead to uniform circular continuous rings. On the contrary, beams diffracted by polished samples extracted from the tube external surface (150 µm) generate a ring which presents intensity reinforcements perpendicular to the extrusion direction (Fig. 4B).

3.2 Birefringence Profiles in the Tube Thickness

Fig. 5 displays birefringence profiles in the 200 external microns of the tube for three extrusion conditions (#16, 17, 18). Results acquired in conditions 16, 17 and 18 are representative of the profiles obtained from tubes extruded with a level of vacuum of 250, 100, and 175 mbar, respectively. These profiles were obtained by identification of extinction lines in monochromatic light (Fig. 1) and confirmed by local measurement with a tilting compensator (Fig. 2). X-axis corresponds to the tube thickness from tube external surface (0 µm) to inner layers ($X > 0$ µm). For all conditions, birefringence values (Δn_{rz}) decrease as a hyperbola, from external surface to the inside of the tube. The Δn_{rz} of external surface are all included between 0.02 and 0.035, while they are lower than 0.005 beyond the 100 external microns. Under the 150 external microns, Δn_{rz} remains the same in the tube, around 0.002.

3.3 Characterization of Tube External Surface

Tube external surface was characterized on microtomed (r, z) sections for all extrusion conditions. A high birefringence value is measured in the twenty external microns. This zone can be highlighted by overexposure (Fig. 6). Thickness (e_{SKIN}) and birefringence value (Δn_{SKIN}) of this external skin are summarized in Table 1. e_{SKIN} was determined within ± 0.5 µm and Δn_{SKIN} within ± 0.001. e_{SKIN} varies from 11.6 µm to 23.3 µm

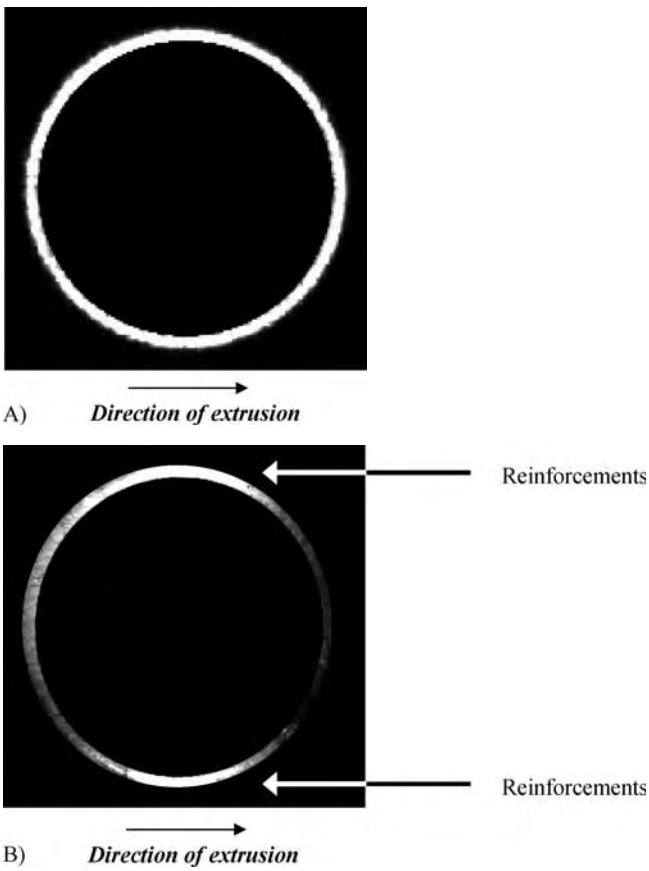


Fig. 4. X-Ray Diffraction patterns (condition #1); (A) tube thickness (condition #1), (B) external 150 µm of the tube (condition #1)

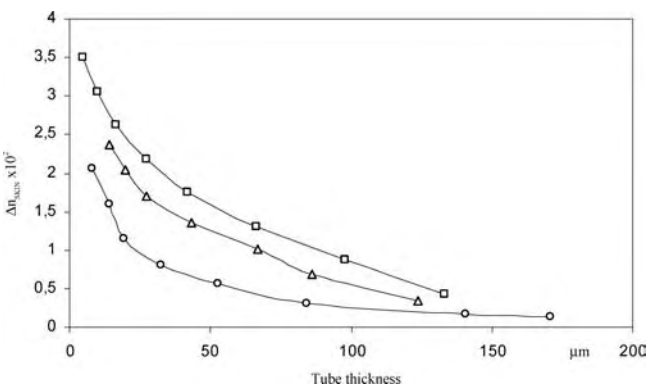


Fig. 5. Birefringence profiles in tube thickness for conditions #16 (○), 17 (□), and 18 (△). X-axis corresponds to the tube thickness from tube external surface (0 µm) to inner layers (X > 0 µm)

IPP_ipp_2005_03_1892 – 24.6.05/druckhaus

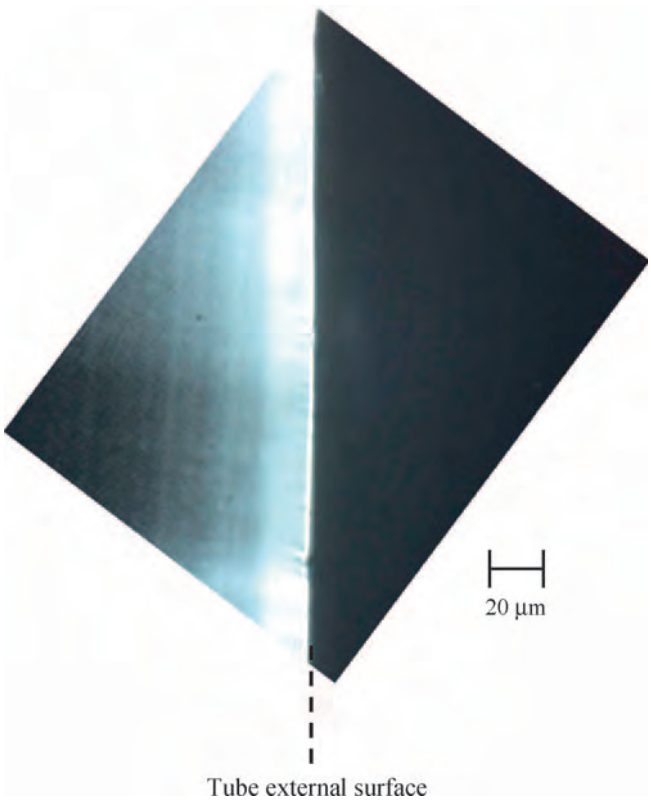


Fig. 6. Microtomed tube (r, z) slice observed by optical microscopy in transmitted light. This figure was obtained in condition 1

(conditions 11 and 2, respectively). Δn_{SKIN} are all included between 0.018 and 0.033 (conditions 1 and 16).

Furthermore, observations of microtomed sections on a hot stage shows that the melting occurs around 170 °C for the tube inner layers, and around 175 °C for the outer layers (Fig. 7).

3.4 Polymer Velocity

Image sequencing leads to the same velocity profiles with the three marking methods. V_c values are given in Table 1 for all extrusion conditions.

4 Discussion

4.1 Superficial Macromolecular Orientation

From X-Ray diffraction (XRD) measurements, it can be deduced that crystalline macromolecular chains of tube external surface are oriented in drawing direction (extrusion direction z): uniform rings show the average isotropy of the whole tube, while reinforcements reveal a superficial orientation in the crystalline phase. Light microscopy observations show a high birefringence in the external region. Birefringence measurements reveal an optical anisotropy, which may be due either to global molecular orientation (crystalline and amorphous phases), or to residual stresses. Residual stresses are frequently present in extruded tubes [3, 10, 11]. Nevertheless, we think that the birefringence level in our specimens is largely due to molecular orientation. First, the crystalline phase is oriented in the external layers, and a close examination of the X-ray pat-

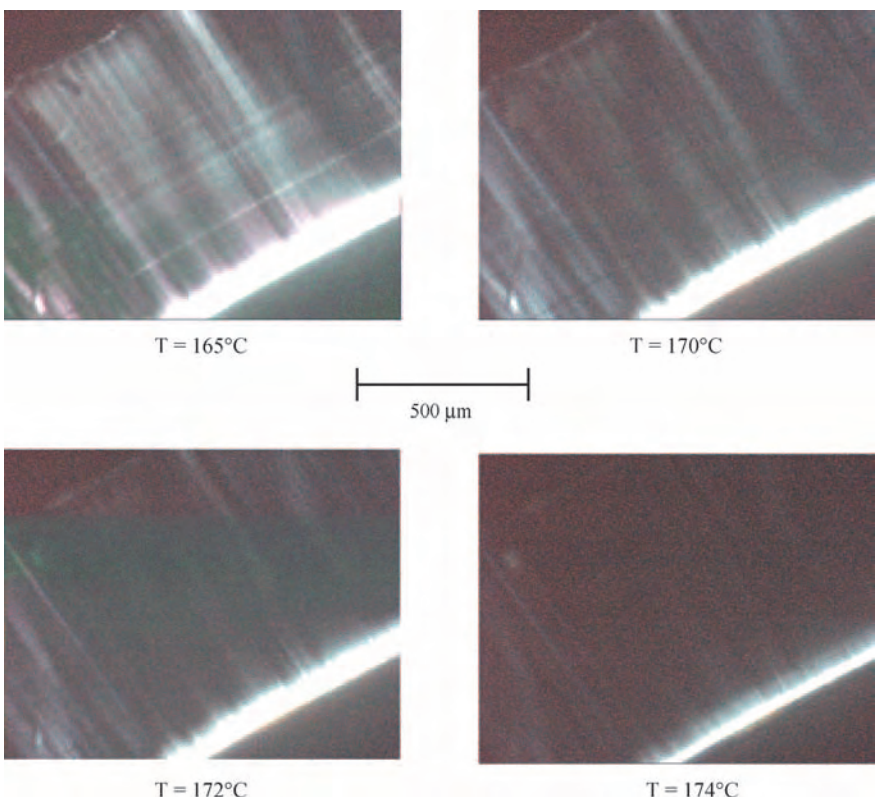


Fig. 7. Melting of a microtomed section on a hot stage (heating at 1 °C/min) observed by optical microscopy

IPP_ipp_2005_03_1892 – 24.6.05/druckhaus

terns shows that the amorphous halo is not isotropic either. Second, the level of birefringence is extremely high, since Δn_{SKIN} can be compared to the intrinsic birefringence of some common nylons: between 0.073 and 0.089 for crystalline and amorphous phases of nylon 6 and nylon 66 [12, 13]. The values are similar to those obtained for drawing in the solid or semi-molten state, e. g. in biaxially stretched films [8] (values around 0.035). Finally, the melting of microtomed sections on a hot stage (Fig. 7) shows that the skin keeps its brightness due to birefringence up to melting, which occurs about 5 °C higher than in the inner zones. Residual stresses would have relaxed at a lower temperature. In the next sections, this superficial molecular orientation will be explained from the analysis of the process.

4.2 Origin of the Orientation

It is now necessary to identify the key step of the process that generates the superficial orientation of the tube. Origin of orientation is twofold: cooling and mechanical drawing. According to our previous study [2], polymer drawing mainly takes place between the extruder die and the end of the calibrator. Besides, the level of birefringence measured at the tube external surface is similar to that generated by a plastic strain [8]. As the cooling occurs from the outside of the tube, the drawing in the calibration tank definitely happens in the external region at a lower temperature than the melting point: some outer layers of the tube were probably already solidified before the end of the drawing inside the calibrator, leading to a greater orientation than in the inner layers. The fact that a plastic strain takes place in the external layers is supported by the melting temperatures determined previously in the tube thickness using a hot stage (Fig. 7). Indeed, as the melting occurs at a higher temperature in the external layers than in the inner zones, we can deduce that a significant mechanical effect occurs during the cooling. Otherwise, the melting temperature of the external layers would have been lower than those of the inner zones, due to thermal effects only (faster cooling rate for outer zones). Similar interpretation was validated on the temperatures of crystallization of PE under shear [14].

Thus, as the calibration step generates a quenching and a plastic strain of the tube external surface, this stage creates a major part of the macromolecular orientation in the tube. Nevertheless, to validate this statement, level of orientation must be connected to calibration conditions.

4.3 Correlation between Macromolecular Orientation and Calibration Conditions

First, correlation between orientation and calibration conditions can be investigated from tube external surface characterization in two opposite conditions (conditions #1 and 2). In condition 1, level of vacuum (ΔP) applied in the calibration tank is low and water flow rate (Q_W) is high, while ΔP is high and Q_W is low in condition 2. Orientation measured in condition 2 is greater than in condition 1: Δn_{SKIN} are 0.033 and 0.0175 for conditions 2 and 1, respectively.

From Fig. 5, it is also possible to show the influence of calibration conditions on birefringence profiles. As these profiles are representative of the three levels of vacuum (ΔP) applied in the calibration tank, we can notice that at a high ΔP (250 mbar – condition #16) birefringence value deeply decreases from 0.02 to 0.005 on the 50 external microns. On the contrary, the lower is ΔP, the slower is the decrease of birefringence (100 and 175 mbar – conditions #17 and 18). Thus, macromolecular orientation is more distributed in the thickness with a low ΔP. This phenomenon appears for most of extruded tubes. However, it is difficult to connect directly ΔP (or another calibration parameter) to macromolecular orientation: no clear matching was found between ΔP and Δn_{SKIN}, for instance. Consequently, we tried to correlate implicitly calibration conditions to macromolecular orientation through a kinematic parameter already introduced in previous work [1, 2]: the draw ratio in calibration tank (Dr_{TANK}), defined by:

$$Dr_{TANK} = \frac{w_L}{V_C}, \tag{2}$$

where w_L is the line speed and V_C the polymer velocity at the entrance of the calibrator. Indeed, this parameter has been found to be determined by the main calibration parameters [2] and can account for the sizing step. Besides, we showed that Dr_{TANK} is strongly connected to mechanical properties of the resulting tubes: reduce Dr_{TANK} enables us to improve elongation at break [2]. Thus, correlation between macromolecular orientation and calibration conditions has been looked at through Δn_{SKIN} vs. Dr_{TANK} (Fig. 8) and through e_{SKIN} vs. Dr_{TANK} curves. Fig. 8 shows that birefringence of tube external skin significantly increases with the draw ratio in calibration tank. Therefore, macromolecular orientation in tube thickness is determined by the strength the tube is drawn through the calibrator. Since birefringence values account for resulting orientation and stress, this correlation is in good agreement with the fact that rising the draw ratio in calibration tank leads to more plastic strain at the tube external surface. These results are consistent with previous work carried out on uni- and bi-axially PA12 stretched films [4, 6, 8].

Conversely, no clear matching was found between the draw ratio in calibration tank and the thickness of the highly oriented zone. Moreover, no apparent relationship was noticed between Δn_{SKIN} and e_{SKIN}.

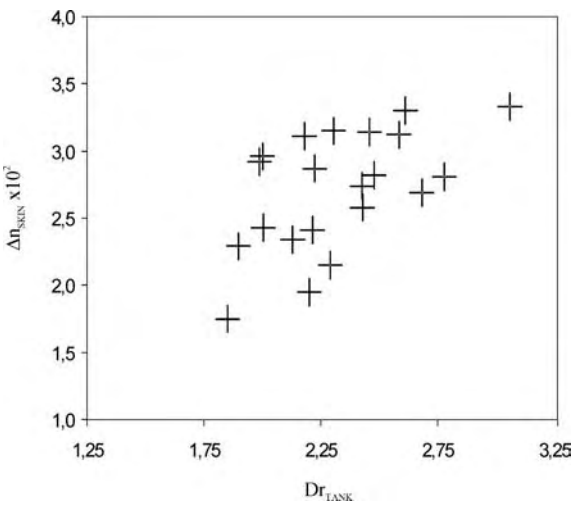


Fig. 8. Skin birefringence value vs. draw ratio in calibration tank for the twenty-one conditions indicated in Table 1

IPP_ipp_2005_03_1892 – 24.6.05/druckhaus

4.4 Correlation between Macromolecular Orientation and Mechanical Properties

In our previous work, we found that elongation at break (ε_B) is greatly affected by the draw ratio in calibration tank [2]. Besides, we have demonstrated in this paper that tube superficial macromolecular orientation is strongly determined by the level of drawing applied to the tube during its calibration. Therefore, there is a great interest in connecting tube orientation to ε_B. Fig. 9 shows the relationship between ε_B and birefringence values of tube external surface. All the results are presented except for conditions #5 and 10 whose uncertainties exceed 10 %. It appears that elongation at break significantly decreases as the skin orientation increases: ε_B rises from 120 to 222 % when Δn_{SKIN} is reduced from 0.033 to 0.018 (conditions #16 and 1). This means an improvement of around 85 %. Therefore, orientation level of the external skin strongly affects elongation at break: a high level of superficial orientation is baneful for elongation at break. As birefringence accounts for orientation and residual elongation of the macromolecular chains in the final tube, this can be explained by the fact that the more the macromolecular chains are oriented and stretched during the calibration (high level of birefringence of the extruded tube), the less they are able to be elongated again during the tensile test (low level of ε_B). Since the level of chain extension is maximum at the external surface after extrusion, these are the outer layers that limit the elongation at break. Conversely, no clear correlation was found between Δn_{SKIN} and stress at break.

4.5 Correlation between Elongation at Break and Draw Ratio, through Superficial Orientation

From results and correlations, it is now possible to explain the influence of calibration step on elongation at break through microstructure: calibration parameters impose the draw ratio in calibration tank [2], which determines the maximum of birefringence of the tube (Fig. 8) by affecting the properties of external surface through a quenching and an elongation. This maximum limits the elongation at break of the tube (Fig. 9).

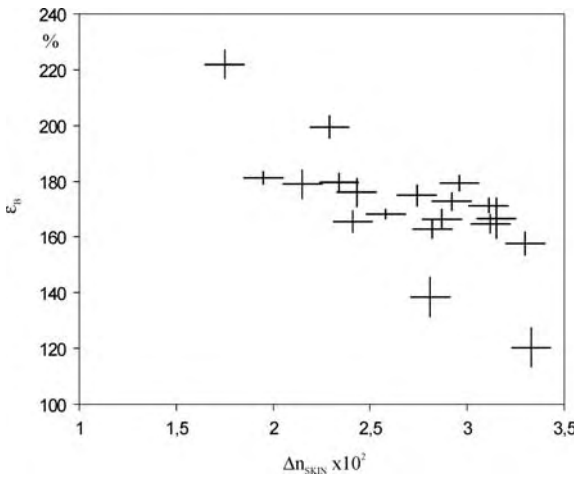


Fig. 9. Elongation at break vs. skin birefringence value. All the results are presented except for conditions #5 and 10 whose uncertainties exceed 10 %

In this way, elongation at break can be improved by limiting the orientation of the external surface by means of a reduction of the draw ratio in calibration tank.

5 Conclusion

Microstructure of PA12 extruded tubes has been investigated. X-ray diffraction and birefringence evaluation in light microscopy have been carried out to characterize macromolecular orientation. From birefringence profiles in tube thickness, orientation has been shown to be dependent on the drawing during the calibration stage: this elongation generates a residual orientation of the macromolecular chains along the extrusion direction in the final tubes. The orientation is maximum on the external surface of the tube, due to a combination of a plastic strain and a quenching of the outer layers during calibration stage. Besides, elongation at break appears to be very sensitive to the orientation level of this external skin: high residual elongation of macromolecular chains leads to low elongation at break.

Influence of calibration stage on elongation at break is now understood via microstructure. Three main calibration parameters determine the level of lubrication and the draw ratio in calibration tank [2]: the level of vacuum applied in the calibration tank, the amount of water between tube and sizing sleeve, and the line speed. The drawing in calibration tank controls the level of orientation in the tube thickness and particularly at the external surface. Oriented superficial macromolecular chains govern the elongation at break. Thus, it is now possible to optimize elongation at break of the tube by fitting the calibration parameters to reduce draw ratio in calibration tank and subsequent outer layer orientation.

References

1 *Carin, A., Haudin, J.-M., Vincent, M., Monasse, B., Bellet, G., Amouroux, N.:* submitted to Research Disclosure (2004)
2 *Carin, A., Haudin, J.-M., Vincent, M., Monasse, B., Bellet, G., Amouroux, N.:* Intern. Polym. Process. 21(3), p. ■ (2005)
3 *Parant, O.:* Thesis, Ecole des Mines de Paris, France (2002)
4 *Rhee, S., White, J. L.:* SPE ANTEC, p. 1451 (2001)
5 *Ben Daly, H., Cole, K. C., Sanschagrin, B., Nguyen, K. T.:* Polym. Eng. Sci. 39, p.1982 (1999)
6 *Rhee, S., White, J. L.:* SPE ANTEC, p. 1446 (2001)
7 *Ward, I. M.:* Structure and properties of oriented polymers, Applied Science Publishers, London (1975)
8 *Rhee, S., White, J. L.:* Intern. Polym. Process. 16, p. 388 (2001)
9 *Labaig, J.-J., Fenie, M., Glotin, M.:* Project report. Centre d'Etude de Recherche et Développement d'ATOFINA, Serquigny, France (1986)
10 *Hodgkinson, J. M., Williams, J. G.:* Plastics and Rubber Processing and Applications 3, p. 37 (1983)
11 *Williams, J. G., Hodgkinson, J. M.:* Polym. Eng. Sci. 21, p. 822 (1981)
12 *Culpin, M. F., Kemp, K. W.:* Proc. Phys. Soc. 69, p. 1301 (1956)
13 *Balcerzyk, E., Kozlowski, W., Wesolowska, E., Lewaszkiewicz, W.:* J. Appl. Polym. Sci. 26, p. 2573 (1981)
14 *Monasse, B.:* J. Mat. Sci. 30, p. 5002 (1995)

Date received: November 15, 2004
Date accepted: May 13, 2005

IPP_ipp_2005_03_1892 – 24.6.05/druckhaus

Dans le procédé d'extrusion de tubes en polyamide 12, l'étape de calibration a une influence prépondérante sur les propriétés mécaniques résultantes. Lors de la calibration, le polymère fondu est tiré à travers un manchon cylindrique (calibre) situé dans un bac à eau sous vide. Le niveau de vide (dépression ΔP) est ajustable. Un débit d'eau (débit de suintement DSU) est appliqué à l'entrée du calibre et permet la formation d'un film d'eau qui lubrifie le contact tube/calibre. La calibration combine une trempe et un étirage des couches extérieures du tube, ce qui conduit à une orientation moléculaire importante dans cette zone (zone de peau). Par ailleurs, l'état de surface du tube est défini par les conditions de contact entre tube et calibre. La vitesse du polymère en entrée de calibre et l'épaisseur du film d'eau entre tube et calibre ont été mesurées. Nous avons ainsi montré qu'augmenter la lubrification dans le calibre amène à une diminution du taux d'étirage dans le calibre, taux noté Dr_{CAL} (rapport entre la vitesse de ligne et la vitesse en entrée de calibre). Niveau de lubrification et état de surface ont été corrélés par rugosimétrie. Par ailleurs, l'orientation des couches externes a été évaluée par des mesures de biréfringence. Une corrélation nette a été montrée entre la biréfringence en peau (Δn_{PEAU}) et Dr_{CAL}: réduire Dr_{CAL} conduit à une orientation plus faible en surface. Une modélisation thermomécanique a permis de déterminer la carte de température au cours du refroidissement, et de montrer de quelle manière les forces d'étirage se concentrent en peau lors de la cristallisation et génèrent des contraintes à l'origine de l'orientation dans le produit final. Enfin, Δn_{PEAU} et l'état de surface ont été reliés aux propriétés mécaniques : l'allongement à la rupture augmente lorsque l'orientation diminue et que le nombre de défauts de surface est limité. Connaissant les relations entre les paramètres du procédé, la structure des tubes, et les propriétés mécaniques, il est à présent possible d'adapter les paramètres de calibration de façon à augmenter le niveau de lubrification au sein du calibre et à réduire le taux d'étirage dans le calibre pour améliorer systématiquement les propriétés mécaniques résultantes.

Mots-clé : polyamide 12, extrusion de tube, calibration, taux d'étirage, biréfringence, lubrification, défauts de surface, allongement à la rupture.

In polyamide 12 tube extrusion, calibration - or sizing - is the key step that affects subsequent mechanical properties. In external calibration, the extruded tube is pulled through a cylindrical calibrator located in a water tank under vacuum. The level of vacuum (ΔP) is adjustable. A water flow rate (DSU) is applied at the calibrator inner side creating a lubricant water layer at the polymer outer surface. Influence of calibration is twofold. Since it combines a quenching and a mechanical drawing of the tube external surface, high molecular orientation is generated in this zone. Simultaneously, the surface state of the tube can be affected by local catching to the calibrator surface. On-line video recording and lubricating water layer thickness measurements have been carried out to monitor the lubrication dependence of the polymer drawing kinematics. We have shown quantitatively that increasing the water layer thickness leads to a diminution of the draw ratio in calibrator, Dr_{CAL} (ratio between line velocity and velocity at the calibrator entrance). Lubrication and surface state have been correlated through microtopography. Tube molecular orientation was characterized by X-ray diffraction, light microscopy and birefringence measurements. Excellent correlation has been found between tube superficial crystalline orientation (Δn_{SKIN}) and Dr_{CAL}: a reduced elongation of the polymer in the calibrator leads to less superficial orientation. A thermomechanical model was also used to predict temperatures in the tube thickness and to show how drawing forces, concentrated at the external skin during the crystallization, lead to orientation. Besides, elongation at break has been found to strongly depend on Δn_{SKIN} and on the surface defects resulting from calibration. By showing the relationships between process parameters, tube structure, and mechanical properties, this study enables us now to fit the calibration parameters to improve lubrication and reduce the draw ratio in calibrator, in order to obtain strongly better properties.

Key-words: polyamide 12, tube extrusion, calibration, draw ratio, birefringence, lubrication, surface defects, elongation at break.