Soudage de polymères semi-cristallins utilisés dans l'isolation de pipeline offshore. Approches thermiques, rhéologiques et mécaniques

Margaux Aris-Brosou

▶ **To cite this version:**

Margaux Aris-Brosou. Soudage de polymères semi-cristallins utilisés dans l'isolation de pipeline offshore. Approches thermiques, rhéologiques et mécaniques. Polymères. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLEM024 . tel-01740231

HAL Id: tel-01740231

https://pastel.hal.science/tel-01740231

Submitted on 21 Mar 2018

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.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Soudage de polymères semi-cristallins utilisés dans l'isolation de pipeline offshore

Approches thermiques, rhéologiques et mécaniques

Ecole doctorale n°364

Science Fondamentales et Appliquées

Spécialité Mécanique Numérique et Matériaux

COMPOSITION DU JURY :

M. Christian CARROT
IMP-UJM, Faculté de Sciences et Techniques de Saint Etienne
Président du jury

M. Nicolas BOYARD
LTN, Université de Nantes
Rapporteur

M. Gilles REGNIER
PIMM, Arts et Métiers ParisTech
Rapporteur

Mme. Céline JABLONSKI
Subsea 7
Examinateur

M. Jean-François AGASSANT
CEMEF, Mines ParisTech
Invité

Mme. Noëlle BILLON
CEMEF, Mines ParisTech
Examinateur

M. Michel VINCENT
CEMEF, Mines ParisTech
Examinateur

Soutenue par **Margaux ARIS-BROSOU**
le 21.06.2017

Dirigée par **Noëlle BILLON**
Michel VINCENT

Remerciements

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds à mes trois directeurs de thèse, Jean-François Agassant, Noëlle Billon et Michel Vincent. Ces trois années de thèse ont été rythmées par de nombreux échanges et leurs précieuses contributions ont permis de réaliser un travail de qualité. Leur soutien, scientifique et humain, continu pendant ce doctorat a été primordial dans la réussite de ce dernier et n'aurait pu être mené de meilleure façon. Je les remercie donc profondément d'avoir parié, il y a un peu plus de trois ans maintenant, sur moi pour effectuer ce travail et accepter de me léguer une partie de leur connaissance sur le monde.

Je souhaite adresser mes remerciements à Messieurs Nicolas Boyard et Gilles Régnier pour avoir accepté de rapporter cette thèse et pour s'être acquitté consciencieusement de cette tâche. Je remercie également Monsieur Christian Carrot pour m'avoir fait l'honneur de présider ce dernier.

J'adresse une attention particulière aux personnes de Subsea 7 avec qui j'ai collaborées au cours de ce travail. Merci à Céline Jablonski d'avoir accepté de reprendre l'étude en cours pour les six derniers mois et d'endosser le rôle d'examinateur. Un profond merci à Sylvain Popineau pour son aide précieuse pendant ces trois années de thèse et de m'avoir initié au monde des pipelines. Je tiens également à remercier Philippe Hoffmann pour sa contribution à ce beau projet.

Je suis particulièrement reconnaissante envers les personnes suivantes pour leurs contributions aux diverses tâches qui ont rendues possibles la réalisation de ce travail. Je remercie l'ensemble de l'atelier du CEMEF pour son aide et sa bonne humeur. Plus particulièrement, je tiens à remercier Marc Bouyssou qui a au travers de l'usinage des échantillons participé à tous les essais de cette thèse. Merci Marc, le roi de la fraiseuse, pour ces centaines d'usinages réalisés en des temps record. Merci à Gabriel Monge pour ses interprétations des essais de cristallisation et ceux de rayon X. Un immense merci à Francis Fournier et Arnaud Pignolet ! Sans qui le chapitre IV de cette thèse ne serait pas là. Je pense pouvoir affirmer que cette semaine d'essai à Burnley nous aura marqué pour un grand moment. Merci, merci, merci. Je remercie Christophe Pradille pour son aide inestimable lors des essais mécaniques, merci pour tes nombreuses formations sur VIC et tes interprétations sur mes résultats pas toujours simples. J'exprime ensuite toute ma gratitude envers Romain Castellani pour son aide dans la mise en place des essais de rhéologie.

Je remercie tous ceux que j'ai pu côtoyés pendant ces trois années (et demie) et qui ont fait de cette expérience une aventure humaine formidable. Je pense tout d'abord à Miren et Ruben qui ont fait de ces six derniers mois les meilleurs. Nos rendez-vous quotidiens à l'aube m'ont permis d'arriver au bout de ce travail de thèse et surtout de lier une amitié. Merci de m'avoir coaché et motivé ! Cette rencontre n'est pas prête de toucher à sa fin. Merci à Stéphanie pour nos merveilleux instants de commérages dans nos bureaux. Merci à Luis dont ses visites quotidiennes m'ont bien manqué sur la fin de la rédaction. Merci à Carlos pour sa présence sur les derniers temps et sa bonne humeur. Merci à Jérôme pour sa folie quotidienne au cours des deux premières années. Merci à Sabrina d'avoir été la meilleure co-bureau du monde et de m'avoir si bien accueilli. Merci à Noura et Ali pour nos sorties sportives et culinaires. Je pense aussi à Grégoire, Antoine, Quentin B., Victor, Nela pour leur contribution à ces merveilleux moments.

J'ai aussi une très grosse pensée pour le trio montréalais, ça y est moi aussi je suis docteur les filles ! Je ne pourrais conclure cette partie sans parler de Lucie, Ana, Héloïse, Hélène, Juliette et Edouard. Tout simplement, pour moi, notre amitié est magique.

Ce dernier paragraphe je le réserve pour les personnes qui me sont le plus proche au monde. Je commence par Guillaume, la plus belle rencontre de ces trois dernières années et comme quoi la vie fait très bien les choses. Un immense merci pour son aide, son soutien (plus que) quotidien et son amour. Un merci à ma Marraine pour sa présence lors de toutes les étapes importantes de ma vie. Un énorme merci à ma filleule Clémence pour assister à ma soutenance, tu vas voir Clémence le

plastique n’aura plus de secret pour toi après. Je tiens aussi à remercier Antoine et Camille, Charlotte, Clara, Jean, Nicolas et Jacques. De magnifiques moments tous ensemble et il en reste tellement à venir ! Je remercie mon frère Charles, Anaïs et Jeanne, vous êtes ma famille et vous êtes donc ce que j’ai de plus précieux. Je finis par les deux personnes dont leurs présences et leurs amours sans faille depuis plus de 27 ans rythme mon quotidien : mon papa et ma maman. Sans vous, tout ça n’aurait pas été possible, je ne vous remercierais jamais assez !

Table des matières

Introduction **5**

Chapitre I : Contexte industriel **7**

1.1 Qu'est-ce qu'un pipeline ? 8

1.1.1 Assemblage et transport d'un pipeline 8

1.1.2 Composition d'un pipeline 9

1.1.3 Revêtement : le parent coating 10

1.1.4 Revêtement : le field joint coating 11

1.2 Procédé de fabrication d'un pipeline 12

1.2.1 Fabrication globale d'un pipeline 12

1.2.2 Fabrication du revêtement : le parent coating 14

1.2.3 Fabrication du revêtement : le field joint coating 15

1.3 La soudure entre le parent coating et le field joint coating 17

1.4 Conclusion 18

Chapitre II : Caractérisation des matériaux lors de la fusion et de la cristallisation **20**

2.1 Matériaux constituant le revêtement des pipelines 21

2.1.1 Matériau du field joint coating : Hifax 23

2.1.2 Matériau du parent coating : GSPP 24

2.2 Etude de la cristallisation et de la fusion 26

2.2.1 Protocole expérimental 26

2.2.2 Cristallisation et fusion anisotherme de l'Hifax 28

2.2.3 Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation de l'Hifax 30

2.2.4 Evolution de la fusion de l'Hifax 31

2.2.5 Cristallisation et fusion anisotherme du GSPP 32

2.2.6 Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation du GSPP 33

2.2.7 Evolution de la fusion du GSPP 34

2.3 Etude des phases cristallines 36

2.3.1 Evolution des phases cristallines avec la température 38

2.3.2 Influence de la chauffe sur les phases cristallines de l'Hifax 41

2.3.3 Influence du refroidissement sur les phases cristallines de l'Hifax 45

2.3.4 Influence de la chauffe sur les phases cristallines du GSPP 46

2.3.5 Influence du refroidissement sur les phases cristallines du GSPP 48

2.4 Conclusion....50

Chapitre III : Caractérisation thermomécanique des matériaux dans la zone de soudage 51

3.1 Rhéologie fluide....52

3.1.1 Courbes maîtresses....54

3.1.2 Balayage en température....57

3.2 Analyse thermomécanique dynamique en torsion....57

3.2.1 Balayage en température....58

3.2.2 Comparaison avec les essais de DMTA....59

3.3 Rhéologie dans la zone de transition....60

3.3.1 Influence de la vitesse de refroidissement et de chauffe....63

3.3.2 Influence de la fréquence de sollicitation....65

3.4 Relation rhéologie dans la zone de transition / analyse thermodynamique....67

3.4.1 Etat de l'art....67

3.4.2 Effet de la cristallisation et de la fusion sur les propriétés rhéologiques....72

3.4.3 Corrélation avec le taux de transformation....79

3.5 Conclusion....86

Chapitre IV : Etude expérimentale et numérique de la thermique du procédé industriel et de l'expérience « image » de soudage....87

4.1 Etude du procédé industriel : instrumentation d'un pipeline....88

4.1.1 Mise en place de l'instrumentation....88

4.1.2 Procédé industriel de fabrication des soudures....92

4.1.3 Cartographie de l'instrumentation dans le revêtement du pipeline....97

4.1.4 Evolution de la température dans le tube métallique....97

4.1.5 Evolution de la température dans le field joint coating....98

4.1.6 Evolution de la température dans le parent coating....100

4.1.7 Etude de la sensibilité des mesures....104

4.1.8 Cinétiques expérimentales de refroidissement et de chauffe....107

4.2 Modélisation par éléments finis de la thermique du procédé de soudage....109

4.2.1 Géométrie du pipeline dans le logiciel Abaqus....109

4.2.2 Maillage de la géométrie dans le logiciel Abaqus....109

4.2.3 Données matériaux dans le logiciel Abaqus....110

4.2.4 Conditions de la modélisation....111

4.3 Confrontation des données expérimentales et de la modélisation....115

4.3.1 Evolution des températures dans le tube métallique....115

4.3.2 Evolution des températures dans le field joint coating....116

4.3.3 Evolution des températures dans le parent coating....117
4.4 Cartographie des champs thermiques....119
4.5 Zone affectée thermiquement....125
4.6 Mise en place d'une expérience « image » de soudage à échelle laboratoire....129
4.6.1 Dimensionnement et plan d'expérience....130
4.6.2 Modélisation par éléments finis de l'expérience....134
4.6.3 Zone affectée thermiquement....139
4.7 Conclusion....140

Chapitre V : Caractérisation thermomécanique du soudage entre les deux matériaux du revêtement....143

5.1 Adhésion : les mécanismes mis en jeu....145
5.1.1 Etape de la diffusion moléculaire ou de l'interdiffusion....146
5.1.2 Interface de soudage....147
5.2 Etude préalable des températures de transition des matériaux sollicités aux petites déformations....148
5.2.1 Protocole expérimental....148
5.2.2 Température de transition des matériaux....148
5.3 Protocole d'essai mécanique....150
5.3.1 Utilisation de la corrélation d'images digitale « VIC-3D ® »....150
5.3.2 Conditions des essais en traction uniaxiale....153
5.4 Comportement mécanique des matériaux du revêtement....154
5.4.1 Protocole expérimental....154
5.4.2 Field joint coating : Hifax....156
5.4.3 Parent coating : GSPP....159
5.4.4 Comparaison des deux matériaux de l'étude....164
5.5 Caractérisation de la soudure fabriquée lors des essais à l'échelle du laboratoire....164
5.5.1 Protocole expérimental....165
5.5.2 Comportement thermomécanique général d'une soudure....166
5.5.3 Choix des conditions de préchauffage....170
5.5.4 Influence des conditions de préchauffage....171
5.5.5 Influence de la température de l'essai de traction....174
5.5.6 Analyse des conditions à rupture....177
5.5.7 Schéma récapitulatif des soudures laboratoires....182
5.6 Caractérisation de la soudure fabriquée lors des essais d'instrumentation du procédé industriel....183
5.6.1 Protocole expérimental....183

5.6.2 Comportement mécanique des soudures industrielles 184
5.6.3 Analyse des conditions à rupture 186
5.6.4 Interprétation des résultats des soudures industrielles 188
5.7 Comparaison des soudures laboratoires et industrielles 188
5.8 Modélisation par éléments finis des essais de traction 189
5.8.1 Modélisation sur les éprouvettes de matériaux seuls 190
5.8.2 Modélisation sur les éprouvettes avec soudure 192
5.9 Conclusion 194

Conclusion générale 197

Références bibliographiques 203

Annexes 211

Introduction

Afin de transporter le pétrole de son lieu de forage à son lieu d'exploitation, des réseaux de plusieurs milliers de kilomètres de pipeline offshore sont réalisés. Ces réseaux résultent de l'assemblage de tubes élémentaires soudés les uns aux autres. L'ensemble d'un réseau de pipeline comprend ainsi plusieurs milliers de soudure qui peuvent représenter un point de faiblesse dans l'assemblage due à la présence de certaines discontinuités ou non-homogénéités des propriétés. De par la quantité considérable de soudures, il est primordial que la tenue mécanique de ces dernières soit optimale.

Les pipelines offshores sont constitués d'un tube métallique au travers duquel s'écoule le pétrole. L'isolation thermique du pipeline est assurée par un épais revêtement, 70 mm, en polymère thermoplastique appliqué en surface du tube métallique. L'assemblage des tubes élémentaires nécessite dans un premier temps le soudage des tubes métalliques (non concerné par cette étude) et dans un second temps la restitution de l'isolant par injection du revêtement. Le travail de cette thèse se place dans le cadre de cette seconde étape avec la caractérisation des matériaux du revêtement isolant ainsi que la caractérisation de la soudure et de la zone affectée thermiquement lors du procédé de fabrication.

Ce travail est réalisé en collaboration avec la société Subsea 7, société leader mondial dans la conception, la construction et la mise en œuvre d'infrastructures sous-marines dans le domaine parapétrolier. Cette collaboration entre la société Subsea 7 et le CEMEF a pour but d'étudier le comportement des matériaux lors du procédé de soudage ainsi que de caractériser les soudures du revêtement.

Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse sont les suivants :

- Etude expérimentale du chemin thermique suivi par les matériaux constituant le revêtement isolant des pipelines lors du procédé industriel de fabrication des soudures dudit revêtement.
- Modélisation par éléments finis de la thermique du procédé industriel afin d'obtenir l'intégralité des évolutions thermiques au sein de la soudure et les alentours.
- Caractérisation des deux matériaux principaux constituant le revêtement aux abords de la zone de soudure. Cette étude se focalise sur deux étapes cruciales lors du soudage : la fusion et la cristallisation. L'évolution des grandeurs thermiques, des grandeurs rhéologiques et cristallines sont étudiées.
- Etude du comportement mécanique de la soudure réalisée entre les deux polymères thermoplastiques du revêtement. La qualité des soudures est attestée par leur tenue mécanique.
- Développement d'une expérience « image » à l'échelle du laboratoire qui permet de reproduire le procédé industriel marqué par des dimensions imposantes. Cette étude permet de faire varier différents paramètres de soudage et de déterminer leurs influences.

Démarche générale

La démarche suivie dans cette étude consiste dans un premier temps à étudier les matériaux impliqués dans le soudage du revêtement d'un pipeline. Cette étape analyse le comportement des deux polymères thermoplastiques dans leurs zones de fusion et de cristallisation, étapes clés du soudage. Dans un second temps, ce travail caractérise mécaniquement la soudure du revêtement elle-même ainsi qu'une soudure « image ».

Le Chapitre I a pour but de présenter l'univers des pipelines : de la définition d'un pipeline au procédé d'élaboration des soudures entre les différents tubes pour former un réseau de pipeline.

Le Chapitre II est consacré aux caractérisations des deux matériaux du revêtement (Hifax et GSPP) lors de la cristallisation et de la fusion sur une large gamme de vitesse. De par l'importante épaisseur du revêtement, 70 mm, les gradients thermiques sont importants à l'issue des nombreuses phases de fusion et de cristallisation. Les cinétiques de cristallisation et de fusion jouent donc un rôle considérable dans l'élaboration des soudures. Cette étude est réalisée par le biais de la calorimétrie différentielle à balayage et de la diffraction des rayons X. Ces deux techniques sont corrélées afin de mettre en évidence les différentes transitions ainsi que les phases cristallines en présence. Une étude approfondie de la microstructure des deux matériaux n'est pas réalisée dans ce travail de thèse. Néanmoins, ce point d'étude peut constituer un axe de développement dans la continuité de ce travail. Effectivement, la microstructure des polymères dépend fortement des conditions de refroidissement et est à l'origine des propriétés mécaniques finales du matériau et donc in fine du revêtement.

Le Chapitre III traite du comportement thermomécanique de l'Hifax et du GSPP déterminé par des essais de rhéologie dans le domaine fondu et solide. Une importante étude est effectuée sur l'évolution des modules dynamiques dans la zone de transition des matériaux lors de chauffes et de refroidissements à différentes vitesses. Ces évolutions sont corrélées avec les grandeurs thermiques de cristallisation et de fusion étudiées au Chapitre II.

Le Chapitre IV présente le procédé industriel de fabrication du soudage d'un point de vue thermique. Des thermocouples positionnés dans le revêtement d'un pipeline ont permis de déterminer l'évolution des champs thermiques lors du procédé industriel. Ces points expérimentaux ont pu être utilisés pour valider une modélisation par éléments finis (logiciel Abaqus) de la thermique du procédé. La simulation permet d'avoir accès à l'intégralité des zones affectées thermiquement des matériaux lors de l'élaboration de la soudure et ainsi procurer une compréhension des conditions de soudage. De plus, une expérience « image » à l'échelle du laboratoire a été mise en place afin de reprendre les deux étapes cruciales dans un soudage : préchauffage de la surface à souder et mise en contact des deux matériaux. Cette expérience « image » permet de faire varier les différents paramètres de préchauffage de la surface et d'étudier leurs influences.

Le Chapitre V est consacré à la caractérisation mécanique des matériaux du revêtement et de la soudure. Cette caractérisation est effectuée par le biais d'essais de traction uniaxiaux à différentes températures. Les soudures étudiées sont à la fois des échantillons prélevés dans un revêtement de pipeline issu du procédé industriel et de l'expérience « image » (Chapitre IV).

L'étude se termine par une conclusion générale rassemblant tous les éléments observés dans ce travail et les reliant entre eux pour la compréhension du comportement des matériaux au niveau de la soudure. Cette partie permet de revenir au contexte industriel dans lequel ce projet s'inscrit.

Chapitre I : Contexte industriel

Table des matières

1 Contexte industriel 8
1.1 Qu'est-ce qu'un pipeline ? 8
1.1.1 Assemblage et transport d'un pipeline 8
1.1.2 Composition d'un pipeline 9
1.1.3 Revêtement : le parent coating 10
1.1.4 Revêtement : le field joint coating 11
1.2 Procédé de fabrication d'un pipeline 12
1.2.1 Fabrication globale d'un pipeline 12
1.2.2 Fabrication du revêtement : le parent coating 14
1.2.3 Fabrication du revêtement : le field joint coating 15
1.3 La soudure entre le parent coating et le field joint coating 17
1.4 Conclusion 18

1 Contexte industriel

Avec une consommation de 4331 milliards de tonnes, le pétrole représente 32,9% de l'énergie primaire consommée dans le monde, faisant ainsi du pétrole la première ressource énergétique mondiale (Vially, 2016). De ce fait, le transport du pétrole de son lieu de forage à son lieu d'exploitation doit se dérouler dans des conditions optimales afin d'éviter tout problème lié à une fuite dans l'environnement. Le transport s'effectue principalement par le biais de pipelines enfouis sous terre ou sous-marins. En 2014, il a été recensé un total d'un peu moins de 3,5 millions de kilomètres de pipeline à travers 120 pays du monde (The World Factbook, 2016). Il est important de noter qu'un puits est exploité pendant une vingtaine ou une trentaine d'années, tant que le flux de pétrole est suffisant. Il est donc nécessaire de développer des pipelines capables d'assurer leurs rôles sur cette même période et donc de contrôler les propriétés des matériaux du pipeline.

Dans notre étude, nous nous focalisons sur les matériaux assurant l'isolation des pipelines offshore qui sont utilisés en mer à des profondeurs variables dépendant essentiellement de la profondeur où se trouve la ressource exploitable. Au cours de ces dernières années, afin de répondre à la demande grandissante en pétrole, les ressources exploitées se trouvent à des profondeurs de plus en plus importantes. En effet, en 10 ans, les puits de forage sont passés de 1000 mètres à 3000 mètres sous le niveau de la mer (Bruschi *et al.*, 2015 ; Barton *et al.*, 2015). Cette différence de profondeur entraîne de nouveaux défis auxquels le revêtement isolant des pipelines doit répondre de façon concluante. Citons les trois principaux (Choqueuse *et al.*, 2002-2010 ; Bouchonneau *et al.*, 2010 ; Choqueuse, 2012 ; Le Gall *et al.*, 2014 ; Le Gac *et al.*, 2015) :

- Le pipeline va subir une pression importante de l'ordre de 30 MPa pendant tout le temps de son utilisation (20 – 30 ans). Le revêtement du pipeline doit donc posséder une résistance hydrostatique élevée.
- A 3000 mètres sous le niveau de la mer, la température avoisine les 4°C. En revanche, le pétrole en sortie de tête de forage peut atteindre 150°C et ne doit pas trop refroidir au risque de figer dans le pipe (Turner, 2011). L'isolation thermique du revêtement doit donc être particulièrement efficace.
- Le vieillissement du revêtement au contact avec l'eau environnante doit être limité le plus possible au cours des années.

L'isolation thermique du pipeline représente un enjeu considérable pour l'exploitation du pétrole. En effet, le pétrole brut qui est constitué essentiellement d'hydrocarbures de nature chimique variée est présent sous des formes liquides plus ou moins visqueuses (Tocqué et Travers, 2010). La viscosité du pétrole dépend de sa composition qui dépend quant à elle de la zone géographique d'exploitation ainsi que de la température du pétrole. Afin de s'écouler dans le pipeline, le pétrole doit être maintenu à une certaine viscosité, qui dépend donc de sa température. En dessous d'une certaine température, les différentes paraffines présentes dans le pétrole peuvent cristalliser formant ainsi un gel et changeant les propriétés rhéologiques de ce dernier (Vinay *et al.*, 2005-2006 ; Benallal *et al.*, 2008 ; Mendes *et al.*, 2015). Si l'écoulement du pétrole est arrêté en raison d'un incident quelconque sur la plateforme par exemple, alors la remise en route du pipeline devient très compliquée à de telles profondeurs d'exploitation et engendre un coût financier élevé. De ce fait, le pipeline est isolé thermiquement de l'eau environnante par un revêtement en polymère thermoplastique très épais.

1.1 Qu'est-ce qu'un pipeline ?

1.1.1 Assemblage et transport d'un pipeline

Un pipeline est le résultat de l'assemblage de tubes élémentaires de 12 mètres de long chacun composé d'un tube métallique recouvert d'un revêtement en polymère. Ces tubes sont fabriqués dans

des usines spécialisées (Figure 1.1 (a)). Les tubes sont ensuite acheminés jusqu'aux quais du port le plus proche du lieu de forage, où ils sont assemblés en sections d'environ 6 km. L'assemblage se fait par soudure de l'âme en acier et par la reconstitution de l'isolation qui nécessite un soudage entre les matériaux polymères, c'est là le cadre de notre étude. Les sections sont enroulées sur des bobines d'environ 8 m de diamètre sur le bateau (Figure 1.1 (b), (c) et (d)). La section de pipeline et son isolation doivent donc accepter une courbure assez importante sans générer de fissures. Le bateau transporte ensuite les sections de pipelines jusqu'au gisement de pétrole en mer et une nouvelle soudure est réalisée en sortie de bateau tous les 6 km juste avant l'immersion dans l'eau.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figure 1.1 : Photos des différentes étapes de construction d'un pipeline : (a) tubes élémentaires, (b) assemblage en section de 6 km sur le quai et embobinage sur le bateau, (c) et (d) bobines sur les bateaux de transport et de dépose (Choqueuse, 2012 ; Popineau, 2013).

1.1.2 Composition d'un pipeline

Un pipeline est donc composé d'un tube métallique recouvert d'un revêtement appelé par sa dénomination anglaise « parent coating ». Pour souder l'âme en acier, le parent coating doit être retiré aux extrémités de chaque tube puis restauré pour conserver l'intégrité de l'isolation avec ce que l'on nomme le « field joint coating ».

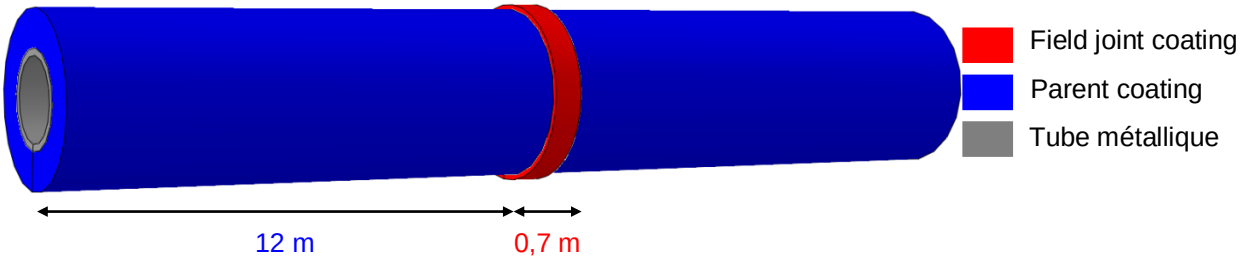


Figure 1.2 : Illustration d'un pipeline.

Il est important de noter qu'afin de former un pipeline de plusieurs dizaines de kilomètres, plus d'un milliers de tubes sont nécessaires donc autant de soudures à réaliser. Un autre point qu'il convient de souligner est la dimension du field joint qui mesure environ 0,7 mètres de long.

1.1.3 Revêtement : le parent coating

Il existe différents types de revêtement de pipeline dépendant du lieu géographique d'utilisation ainsi que de la profondeur d'exploitation des puits. Ce sont à la base des structures multicouches dont les principales sont à base de polypropylène (PP) comprenant 3 couches « 3LPP » ou 5 couches « 5LPP ».

Dans notre étude, nous nous intéressons au revêtement de 5 couches : « 5LPP ». Ce revêtement convient bien à l'exploitation de pétrole offshore en eau profonde (-3000 mètres). Ce dernier est caractérisé par son importante épaisseur, plus de 70 mm de polymères entourent le tube métallique permettant notamment de répondre aux besoins d'isolation thermique. La Figure 1.3 illustre l'ensemble des couches présentes sur le pipeline et que nous détaillons ci-après.

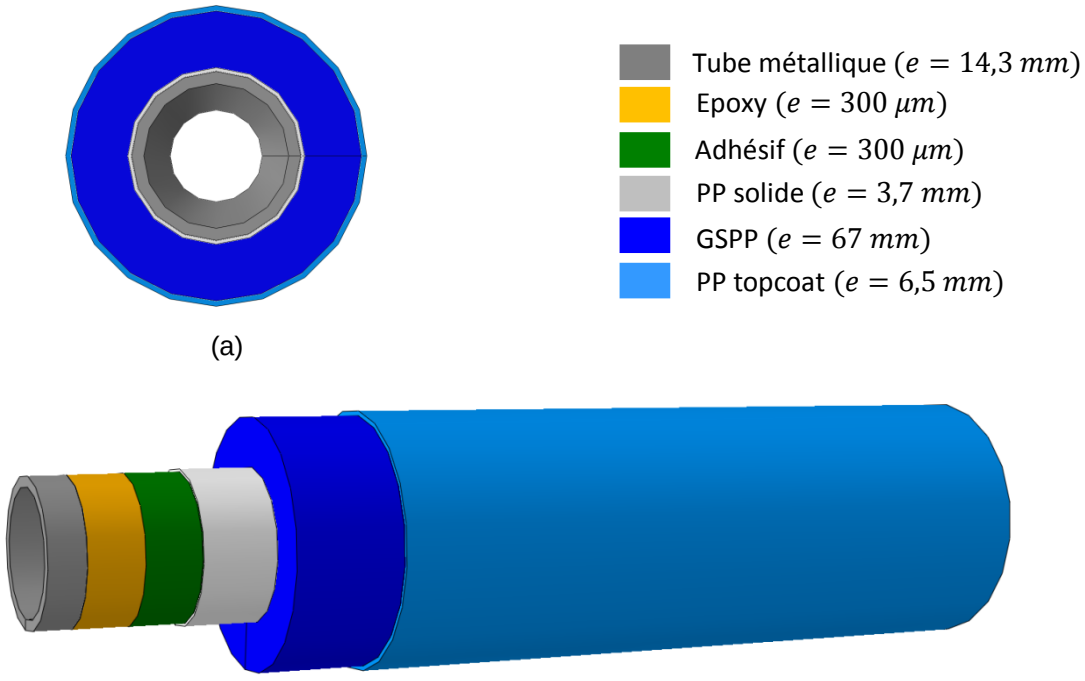


Figure 1.3 : Illustrations du revêtement « 5LPP » d'un pipeline (a) vue en coupe et (b) vue des différentes couches ainsi que leurs épaisseurs.

- ***Tube métallique***

Le tube métallique de 12 m de long est à base d'acier X60 et X70 d'une épaisseur de 14,3 mm et de rayon interne 85,5 mm. L'intérieur du tube est recouvert d'une fine couche d'alliage nickel-chrome (Inconel 625) afin de protéger ce dernier de la corrosion. L'extérieur, destiné à recevoir le revêtement isolant, est nettoyé par sablage.

- ***Epoxy***

La couche d'époxy ou FBE (de l'anglais « Fusion Bonded Epoxy ») est en contact direct avec le tube métallique et a pour rôle d'empêcher sa corrosion. Une fine couche de 300 µm d'épaisseur suffit pour assurer ce rôle.

- ***Adhésif***

La couche d'adhésif de faible épaisseur (300 µm) assure l'adhésion entre la couche d'époxy et la couche de PP solide. Cette couche est un copolymère à base de polypropylène possédant une grande stabilité thermique et sur laquelle ont été greffés des groupes polaires permettant l'adhésion avec les couches alentours.

- ***PP solide***

Cette couche de PP solide est composée de polymère à base polypropylène sur une épaisseur de 3,7 mm. Son rôle est de protéger les deux couches précédentes.

Dans le cas d'un revêtement « 3LPP » on ne prend en compte que les trois couches décrites ci-dessus (époxy, adhésif et PP solide).

- ***GSPP***

Le GSPP (de l'anglais « Glass Syntactic Polypropylene ») est la couche qui confère au revêtement son caractère d'isolant thermique grâce à l'introduction de microbilles de verre creuses dans une matrice à base de polypropylène (Lachambre *et al.*, 2013 ; Phan *et al.*, 2013). L'épaisseur de cette couche dépend du niveau d'isolation nécessaire mais dans notre étude elle est de 67 mm.

- ***PP topcoat***

Le PP topcoat d'une épaisseur de 6,5 mm a pour rôle de protéger le revêtement de l'environnement extérieur lors de son stockage, de son transport et de sa mise en place. Cette couche offre donc une protection mécanique, une protection aux UV et à l'abrasion au cours de la vie du pipeline.

1.1.4 Revêtement : le field joint coating

Le field joint possède une structure différente du parent coating, en effet on ne retrouve pas toutes les couches du « 5LPP » mais seulement les deux premières (époxy et adhésif) pour protéger le tube métallique d'une éventuelle corrosion à laquelle est ajoutée une épaisse couche de 83,7 mm d'un matériau à base polypropylène qui vient assurer la continuité de l'isolation avec le parent coating (Figure 1.4).

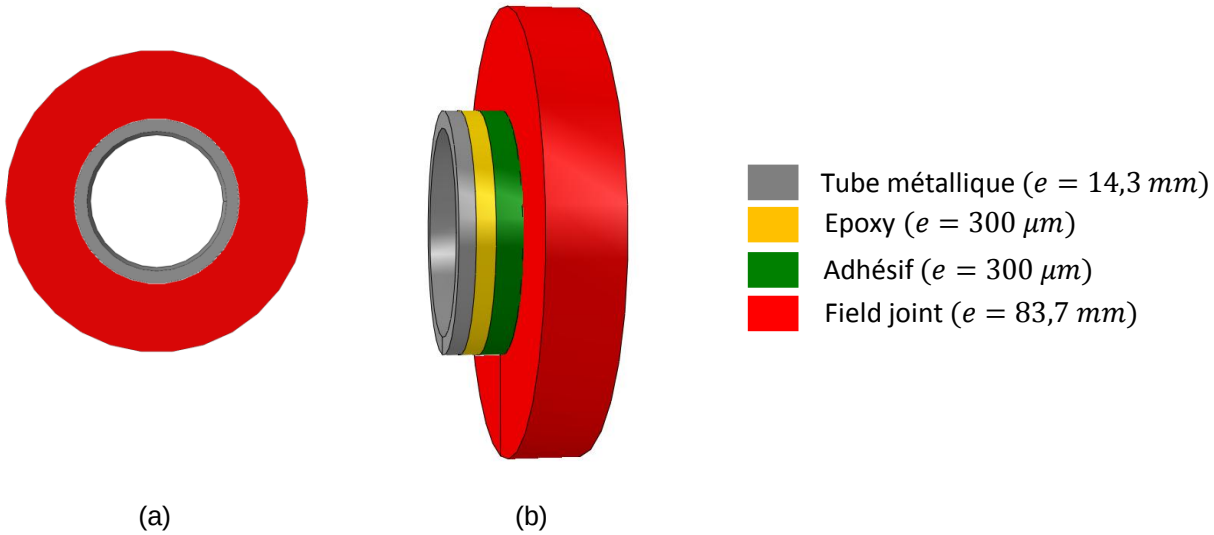


Figure 1.4 : Illustrations du revêtement « 5LPP » d'un pipeline au niveau du field joint, (a) vue en coupe, (b) vue des différentes couches ainsi que leurs épaisseurs.

L'étude se focalise sur l'analyse et la compréhension des phénomènes à la jonction entre le parent coating et le field joint.

1.2 Procédé de fabrication d'un pipeline

1.2.1 Fabrication globale d'un pipeline

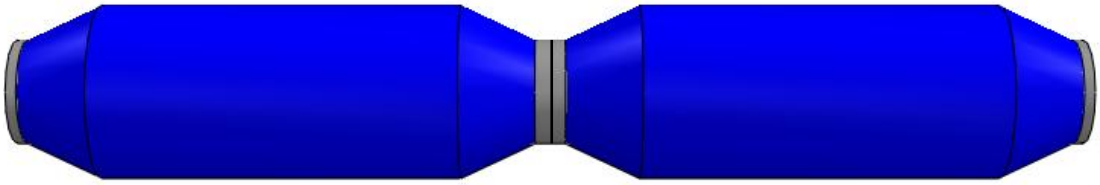
Le processus de fabrication global est schématisé à la Figure 1.5 et comporte cinq étapes :

1) Nettoyage de l'intérieur et de l'extérieur du tube métallique puis sablage de la surface externe du tube.
2) Dépôt sur le tube métallique du revêtement : le parent coating.
3) Chanfreinage des extrémités du parent coating avec un angle de 25° : on enlève sur une dizaine de centimètres le revêtement parent coating afin de permettre le soudage de deux tubes métalliques.
4) Soudage à l'arc des tubes métalliques.
5) Rétablissement du revêtement sur la zone de soudure : le field joint.

1)

2)

3)



4)

5)

Figure 1.5 : Illustrations du procédé d'assemblage d'un pipeline (gris : tube métallique, bleu : parent coating, rouge : field joint coating).

D'après les Figures 1.2 et 1.5, un pipeline est donc composé de deux éléments (le field joint coating et le parent coating) qui sont répétés des centaines ou des milliers de fois afin d'obtenir la longueur désirée de pipeline.

1.2.2 Fabrication du revêtement : le parent coating

Cette partie s'intéresse plus en détail au dépôt du parent coating sur le tube métallique et est illustrée à la Figure 1.6. Elle correspond aux étapes 1) à 3) du paragraphe 1.2.1. On peut diviser ce procédé en 7 étapes pendant lesquelles le tube métallique avance constamment sur la ligne de fabrication en tournant sur lui-même :

1) Nettoyage et dépôt d'une couche de protection à l'intérieur du tube. Nettoyage et sablage de la surface extérieure du tube métallique afin d'éliminer toute trace éventuelle de rouille et d'apporter à la surface la rugosité nécessaire pour l'ancrage mécanique des couches de polymères suivantes.

2) Chauffage par induction du tube métallique à 230°C pendant environ 10 minutes.
3) Dépôt de la couche d'époxy puis d'un mélange époxy-adhésif puis de la couche d'adhésif seul (Tchoquessi, 2013 ; Surkein *et al.*, 2013). L'époxy et l'adhésif se trouvent initialement sous la forme de poudre qui, pulvérisée sur le tube métallique chaud, va fondre et polymériser (Surkein et LaFontaine, 2010).
4) Dépôt de la couche de PP solide puis de GSPP et finalement de la couche de PP topcoat par extrusion en filière plate en plusieurs passage afin d'atteindre l'épaisseur finale désirée.
5) Trempe à l'eau du revêtement.
6) Inspection du revêtement pour la détection d'éventuelles porosités ou défauts.
7) Chanfreinage du parent coating aux extrémités du tube afin de permettre le soudage ultérieur des tubes métalliques.

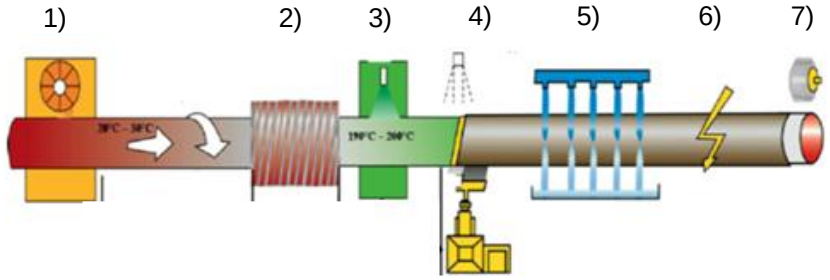


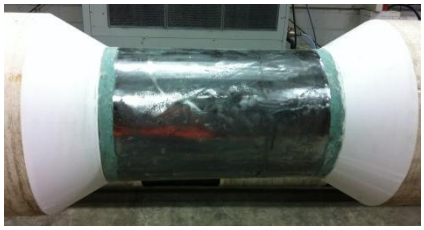
Figure 1.6 : Illustration du procédé de dépôt du parent coating (Tchoquessi *et al.*, 2013).

1.2.3 Fabrication du revêtement : le field joint coating

Dans cette thèse, notre étude porte sur la soudure entre les matériaux du parent coating et du field joint.

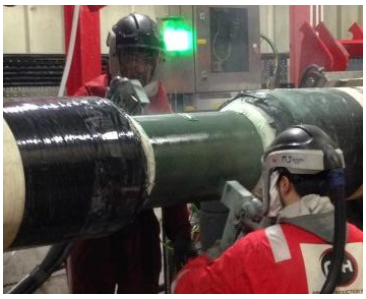
Cette partie correspond à l'étape 5) du paragraphe 1.2.1 et peut être développée en 12 étapes. L'état initial correspond à la fin de l'étape 4) c'est-à-dire que les deux tubes métalliques sont soudés. L'ensemble de ce procédé de fabrication est souvent partiellement automatisé. Les phases manuelles peuvent induire de légères incertitudes, notamment sur les temps de chaque étape du procédé.

1) Chauffage par induction de la surface métallique au niveau de la soudure. Durée : 10 minutes à 230°C.
2) Retrait du système de chauffage par induction et préparation du système de dépôt d'époxy et d'adhésif. Durée maximale : 1 minute afin d'éviter le refroidissement du tube métallique.
3) Dépôt des couches d'époxy et d'adhésif. Durée : 4 minutes.
4) Mise en place du système de chauffage par infrarouge. Durée : 5 minutes.
5) Chauffage par infrarouge des chanfreins du parent coating afin de préparer le tube métallique pour la soudure. Durée : 3 minutes.
6) Retrait du système de chauffage par infrarouge et mise en place du moule d'injection. Durée maximale : 1 minute pour éviter le refroidissement du parent coating.
7) Injection du field joint afin de réaliser la soudure avec le parent coating. Durée : 1 minute.
8) Maintien dans le moule d'injection. Durée : 2 minutes.
9) Refroidissement du moule d'injection. Durée : 10 minutes.
10) Retrait du moule d'injection et mise en place du système de trempe.
11) Trempe à l'eau du field joint. Durée : 15 minutes.
12) Refroidissement à l'air libre du pipeline. Durée : 24 heures.

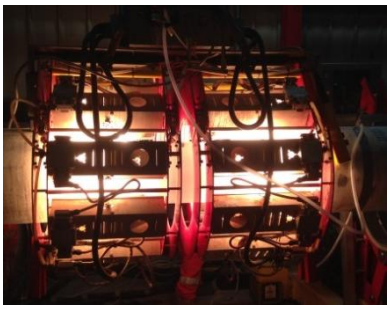


Etat initial

1)



3)



5)

7) à 9)

11)

Figure 1.7 : Photos des différentes étapes de fabrication du field joint coating.

Le temps total pour la fabrication d'un field joint est d'environ 1 heure sans compter l'étape de refroidissement qui à elle seule dure au minimum 24 heures si l'on désire que l'intégralité du revêtement soit à température ambiante. Néanmoins, les différentes étapes sont réalisées en parallèle ce qui permet de réaliser une soudure toutes les 15 minutes environ. Ce temps de fabrication peut paraître raisonnable au vu de toutes les étapes et actions pour le faire mais il faut garder en tête que, pour concevoir un pipeline utilisé dans des profondeurs importantes, il est nécessaire de réaliser des milliers voire des dizaines de milliers de soudures, multipliant ainsi considérablement le temps de préparation des pipelines sur les quais du port et engendrant des frais importants pour les compagnies parapétrolière et pétrolière.

De plus, de par le lieu de fabrication des field joints, ces derniers sont sujets au climat du pays c'est-à-dire à la pluie, au froid ou à la chaleur et ceci peut ainsi influencer divers paramètres du procédé (temps de chauffe, temps de refroidissement…).

En outre, lors de la fabrication du pipeline, toutes les étapes du procédé du field joint se font à la chaîne les unes après les autres. C'est le pipeline qui avance d'une étape à la suivante, les stations sont, elles, fixes. De ce fait, il est important que toutes les étapes se déroulent sans aucun problème et dans les temps impartis car, dans le cas contraire, cela entraîne un retard sur tout le reste du pipeline.

Ce procédé d'élaboration de la soudure entre le parent coating et le field joint sera repris en détail par la suite au Chapitre IV.

1.3 La soudure entre le parent coating et le field joint coating

Cette thèse a pour objectif de caractériser la soudure entre le parent coating et le field joint. En effet, cette zone de soudure est le siège de contraintes résiduelles et de défauts qui peuvent apparaître lors de la fabrication du revêtement, lors du stockage du pipeline ou de son transport.

Il a été mis en évidence par Tchoquessi (2013) la présence de contraintes résiduelles dans le revêtement du parent coating et par Moosavi (2010) dans le field joint. Ces contraintes résiduelles sont d'origines thermiques et mécaniques et vont par la suite être modifiées par le bobinage pour le transport et par la pose du pipeline. Ces contraintes résultent du chemin thermique et mécanique des matériaux composant le pipeline et vont gouverner les propriétés finales d'utilisation du pipeline. Les contraintes résiduelles se créent à différentes étapes :

- Lors du refroidissement des différentes couches du parent coating, des contraintes résiduelles essentiellement d'origine thermique sont créées. De plus, la différence de coefficient de dilatation entre l'acier (1.10^{-5} °C^{-1}), l'époxy (2.10^{-5} °C^{-1}) et le polymère (1.10^{-4} °C^{-1}) génère des contraintes (Tchoquessi, 2013).
- Lors de l'usinage du chanfrein, les matériaux du parent coating vont subir un échauffement puis un refroidissement. Guo *et al.* (2011) et Garner (2016) ont montré par le biais de simulation par éléments finis (logiciel Abaqus) l'importance de la valeur de l'angle du chanfrein du GSPP et du PP solide sur les contraintes. Cette valeur doit être choisie afin de réduire au maximum les contraintes interfaciales qui pourraient engendrer des décohésions des matériaux. Il est conclu que l'angle du chanfrein doit être de l'ordre de 30° (Garner, 2016). Dans notre étude, les angles sont de 25° pour le chanfrein du GSPP et de 27,5° pour la languette du PP solide.
- Lors du soudage lui-même où de nouvelles contraintes sont créées lors des différentes étapes de dépôt du field joint (Moosavi, 2010 ; Guo *et al.*, 2011).

Cette thèse se concentre sur l'analyse thermomécanique des comportements des matériaux lors du procédé sans toutefois développer une analyse poussée sur le phénomène d'apparition des contraintes résiduelles.

Les défauts fréquemment observés dans la zone de soudure entre le field joint et le parent coating sont listés ci-dessous et illustrés à la Figure 1.8 :

a) Bulles d'air dans la partie inférieure du field joint injecté qui apparaissent lors du refroidissement de ce dernier.
b) Ridules dans la couche d'époxy en contact avec le field joint provoquant des problèmes d'adhésion (Garner, 2016). Ces défauts peuvent être à l'origine de la formation de fissures.
c) Décohésions totales ou partielles entre les différentes couches du parent coating et du field joint ou entre la couche d'époxy et le tube métallique.
d) Fissures dans le parent coating et le field joint.

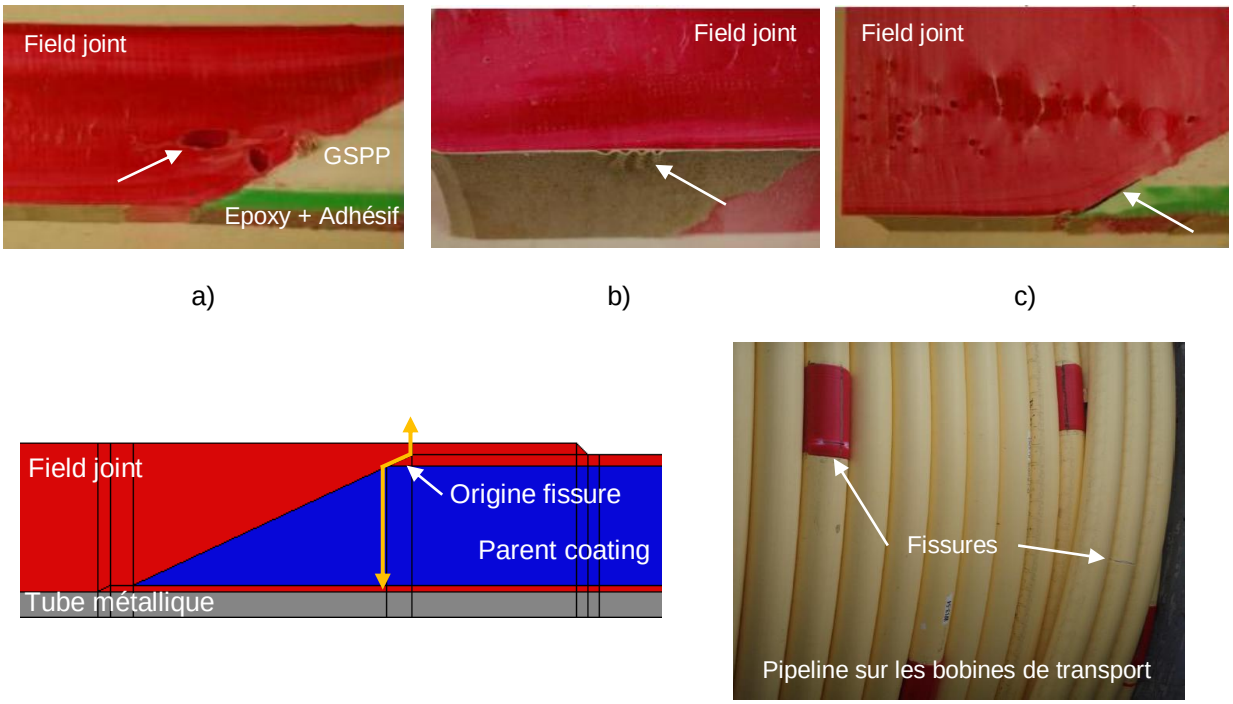


Figure 1.8 : Photos et schéma des différents défauts rencontrés dans le revêtement d'un pipeline (rouge : field joint, vert : PP solide, blanc : GSPP, beige : parent coating) (Popineau, 2013).

Les trois premiers défauts sont dorénavant bien contrôlés lors du procédé de fabrication et n'apparaissent que très rarement et ne feront donc pas l'objet d'une étude plus approfondie.

Les fissures, quant à elles, semblent apparaître le plus souvent lors du bobinage du pipeline pendant l'étape de transport. Cet enroulement est souvent réalisé très rapidement après la réalisation du field joint. Une fissure est un défaut très néfaste car elle peut faire office de point froid dans le pipeline et localement réduire l'isolation thermique du revêtement. Ce point froid peut à terme causer un risque d'élévation de la viscosité du pétrole et ainsi diminuer voire arrêter le flux de pétrole dans le pipeline. L'origine de la fissure est supposée se situer au niveau du soudage entre le field joint et le parent coating en haut du chanfrein. Cette zone en haut de chanfrein sera par la suite étudiée de façon plus précise.

1.4 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de définir les conditions de l'étude ainsi que l'ensemble de la terminologie associée aux pipelines. Ces notions permettent d'acquérir une vision globale des pipelines et en particulier du revêtement isolant en polymère d'une épaisseur de 70 mm. L'aspect multi couches de ce dernier a été mis en évidence ainsi que son procédé de fabrication. La soudure réalisée entre le field joint et le parent coating représente un point stratégique dans la réalisation d'un pipeline et se place donc au centre de notre étude. Le chapitre suivant va étudier en détail les polymères impliqués dans le soudage du revêtement lors des étapes de fusion et de cristallisation.

Chapitre II : Caractérisation des matériaux lors de la fusion et de la cristallisation

Table des matières

2 Caractérisation des matériaux lors de la fusion et de la cristallisation 21

2.1 Matériaux constituant le revêtement des pipelines 21

2.1.1 Matériau du field joint coating : Hifax 23

2.1.2 Matériau du parent coating : GSPP 24

2.2 Etude de la cristallisation et de la fusion 26

2.2.1 Protocole expérimental 26

2.2.2 Cristallisation et fusion anisotherme de l'Hifax 28

2.2.3 Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation de l'Hifax 30

2.2.4 Evolution de la fusion de l'Hifax 31

2.2.5 Cristallisation et fusion anisotherme du GSPP 32

2.2.6 Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation du GSPP 33

2.2.7 Evolution de la fusion du GSPP 34

2.3 Etude des phases cristallines 36

2.3.1 Evolution des phases cristallines avec la température 38

2.3.2 Influence de la chauffe sur les phases cristallines de l'Hifax 41

2.3.3 Influence du refroidissement sur les phases cristallines de l'Hifax 45

2.3.4 Influence de la chauffe sur les phases cristallines du GSPP 46

2.3.5 Influence du refroidissement sur les phases cristallines du GSPP 48

2.4 Conclusion 50

2 Caractérisation des matériaux lors de la fusion et de la cristallisation

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux deux matériaux constituant le revêtement du pipeline. Une première approche de ces matériaux est réalisée par le biais des données fournies par l'entreprise commercialisant ces derniers. Ces données non exhaustives sont alors complétées par des analyses dans le but d'étudier le comportement à la fusion et à la cristallisation des matériaux. Ces deux étapes sont cruciales dans l'élaboration d'un soudage entre deux polymères. En effet, ces deux matériaux du revêtement subissent lors du procédé industriel de soudage plusieurs phases de chauffe et de refroidissement (Chapitres I et IV). De par l'importante épaisseur du revêtement, 70 mm, la cinétique de ces phases dépend considérablement de la position dans le revêtement en raison des forts gradients thermiques.

Une première étude est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage afin d'observer l'évolution de la cristallisation et des fusions subséquentes à différentes cinétiques. Ensuite, la diffraction des rayons X aux petits et aux grands angles est utilisée afin d'étudier l'évolution des phases cristallines lors des chauffes et des refroidissements.

2.1 Matériaux constituant le revêtement des pipelines

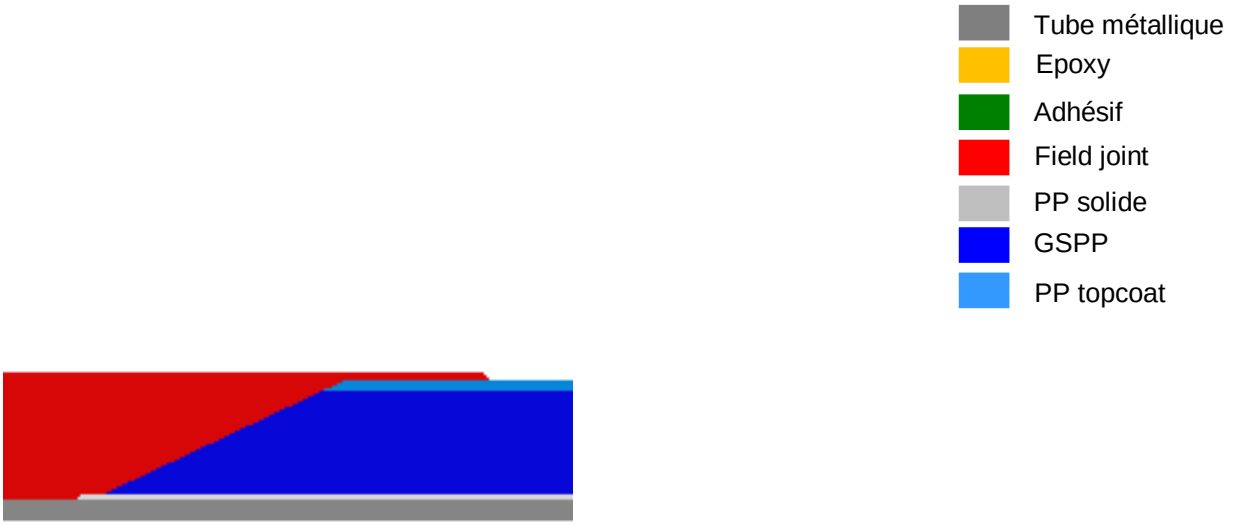
Les matériaux utilisés dans le revêtement des pipelines sont choisis en fonction des critères de sélection suivants (Moosavi, 2000) :

- Coût
- Climat du lieu d'utilisation : température de l'eau
- Durée de vie, conditions de vieillissement
- Conditions de mise en œuvre du matériau : température, équipement, qualification du personnel
- Compatibilité avec les autres composants du revêtement
- Connaissances sur le comportement de ce matériau
- Régulations de santé et environnementales

Ils répondent donc à beaucoup de ces critères et, si leurs comportements peuvent paraître complexes au premier abord, leur choix n'est pas le fruit du hasard.

La Figure 2.1 (a) rappelle les différentes couches de protection du parent coating et du field joint qui assurent notamment l'isolation thermique du pipeline et lui confèrent ses propriétés mécaniques. Sur cette figure, les couches d'époxy et d'adhésif ne sont pas visibles car elles sont très fines (Chapitre I, paragraphe 1.1.3). Dans cette thèse, les propriétés du tube métallique ainsi que celles de la couche d'époxy et d'adhésif ne sont pas étudiées. L'étude se focalise sur les couches de PP solide, GSPP, PP topcoat et sur le field joint.

La Figure 2.1 (b) indique les différents matériaux présents dans le revêtement et contribuant à la soudure. Ces deux matériaux, l'Hifax et le GSPP, seront analysés en détail par la suite.


Tube métallique
Epoxy
Adhésif
Field joint
PP solide
GSPP
PP topcoat

(a)

(b)

Figure 2.1 : (a) Illustration des différentes couches de matériau du revêtement field joint coating / parent coating. (b) Les différents matériaux étudié du revêtement.

2.1.1 Matériau du field joint coating : Hifax

Le field joint ainsi que le PP solide et le PP topcoat du parent coating sont des couches faites à partir du même matériau : l'Hifax CA 197 J white commercialisé par LyondellBasell. Ce matériau est un mélange de polyoléfines (polyéthylène et polypropylène) présenté sous la forme de granulés blancs. Les caractéristiques de ce matériau sont une bonne résistance à l'impact et aux UV, une bonne aptitude à la mise en œuvre, une bonne stabilité thermique, une non toxicité et une rigidité moyenne (LyondellBasell, 2016). Les données physico-chimiques de l'Hifax sont répertoriées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimiques et caractéristiques de l'Hifax CA 197 J, (*) données fournisseur, (**) données déterminées lors de cette thèse.

Masse volumique (25°C) *	0,9 g.cm^{-3}
Masse volumique (155°C - 190°C - 230°C) **	0,83 - 0,81 - 0,79 g.cm^{-3}
Indice de fluidité (230°C/2,16 Kg) *	6,0 g.10min^{-1}
Température du point Vicat (A50) *	105°C

Température de fusion *	148°C
Conductivité thermique (25°C - 100°C - 200°C) *	0,19 - 0,17 - 0,15 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Procédé de mise en œuvre *	Injection

2.1.2 Matériau du parent coating : GSPP

Le GSPP est un matériau composite comportant 43% en volume de microbilles de verre creuses. La matrice est un mélange de Moplen EP 340 K et d'Hifax CA 10 A commercialisée par LyondellBasell. Le Moplen EP 340 K est un copolymère bloc (polypropylène et polyéthylène) possédant une forte résistance à l'impact, une bonne rigidité et une bonne aptitude à la mise en œuvre (LyondellBasell, 2016). L'Hifax CA 10 A est un copolymère (propylène-éthylène) qui présente une bonne résistance à l'impact, une forte résistance à la fissuration et à la compression sous l'effet des contraintes environnementales (ESCR) et une faible dureté (LyondellBasell, 2016). Les microbilles de verre fournies par 3M sous la référence Glass Bubbles S38XHS sont conçues pour diminuer la conductivité thermique du polymère dans lequel elles sont incorporées. Ces dernières sont creuses et possèdent une paroi très fine (3M, 2016). Les données physico-chimiques des trois composants du GSPP sont répertoriées dans le Tableau 2.2 et celles du GSPP sont données dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.2 : Propriétés physico-chimiques et caractéristiques du Moplen EP 340 K, de l'Hifax CA 10 A et des microbilles de verre, (*) données fournisseur LyondellBasell, (**) données fournisseur 3M.

Moplen EP 340 K	Masse volumique (25°C) *	0,9 $g.cm^{-3}$
	Indice de fluidité (230°C/2,16 Kg) *	4 $g.10min^{-1}$
	Température du point Vicat (A50) *	140°C
	Procédé de mise en œuvre *	Extrusion, injection
Hifax CA 10 A	Masse volumique (25°C) *	0,88 $g.cm^{-3}$
	Indice de fluidité (230°C/2,16 Kg) *	0,6 $g.10min^{-1}$
	Température du point Vicat (A50) *	60°C
	Température de fusion *	142°C
	Procédé de mise en œuvre *	Extrusion, calandrage
Microbilles de verre creuses	Masse volumique **	0,38 $g.cm^{-3}$
	Température de ramollissement **	600°C
	Diamètre moyen **	30 µm
	Conductivité thermique **	0,13 $W.m^{-1}.K^{-1}$
	Composition **	Verre sodo-calcique et borosilicate

Le Tableau 2.3 met en évidence le rôle des microbilles de verre creuses qui abaissent la conductivité thermique du matériau ainsi que la masse volumique du matériau, ce qui permet de diminuer le poids total du pipeline et de faciliter par exemple son transport.

Tableau 2.3 : Propriétés physico-chimiques et caractéristiques du GSPP déterminées lors de cette thèse.

Composition en microbilles de verre	43% en volume 24% en masse
Masse volumique (25°C)	0,6 $g.cm^{-3}$
Température de fusion	160°C
Conductivité thermique (25°C)	0,15 $W.m^{-1}.K^{-1}$

La proportion en microbilles de verre donnée au Tableau 2.3 est obtenue après calcination dans un four Nabatherm. Le programme est choisi d'après la littérature et consiste en un chauffage de la température ambiante à 500°C suivi d'un palier d'une heure à 500°C (Beyler et Hirschler, 2002). Le résidu, microbilles et dioxyde de titane (TiO_2) est refroidi à l'air ambiant avant d'être pesé. La présence de TiO_2 est confirmée par la diffraction des rayons X (Figure 2.2) où trois pics correspondant au TiO_2 (rutile) et un halo amorphe correspondant au verre sont observables (Kasetsart, 2008 ; Pardis, 2011).

Connaissant le pourcentage de dioxyde de titane dans le matériau, on obtient alors un pourcentage en masse de microbille de verre de 24% soit un pourcentage volumique de 43%.

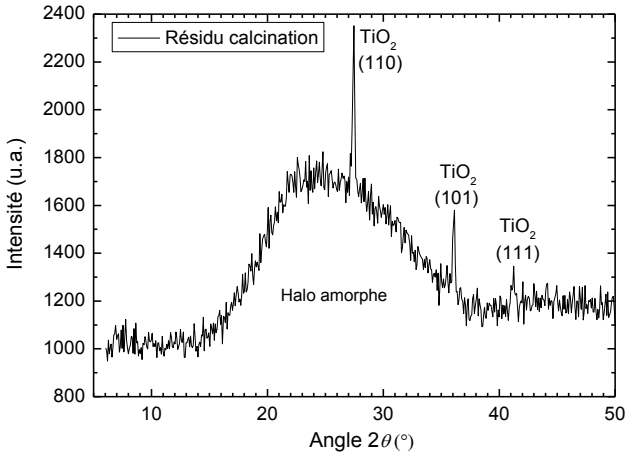
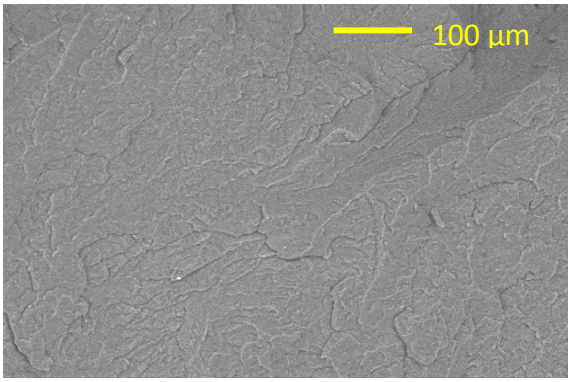


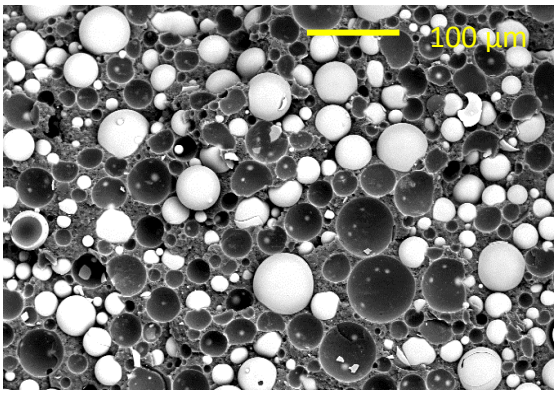
Figure 2.2 : Diffractogramme des rayons X du résidu de calcination.

Sur une coupe obtenue par cryofracture et analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 2.3), les microbilles de verre sont observées soit directement soit par leurs empreintes laissées dans la matrice polymère. La dispersion des microbilles est homogène dans tout le matériau. En revanche, on constate une distribution étendue de leur taille. En effet, le diamètre moyen est de 30 µm mais varie entre 5 et 70 µm. L'image (c) montre une microbille de verre cassée et met en évidence la fine épaisseur de leur paroi. Les microbilles de verre creuses jouent ici le rôle d'isolant thermique dans le matériau d'où leur nombre important (Li *et al.*, 2013 ; Lu *et al.*, 2015).

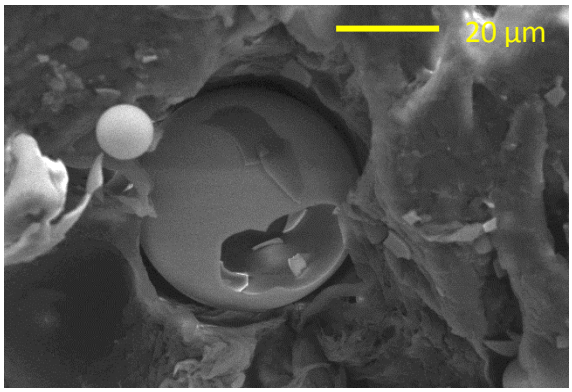
Par comparaison, l'Hifax présente une microstructure plus homogène (Figure 2.3 (a)).



(a)



(b)



(c)

Figure 2.3 : Images rétrodiffusées MEB (Philips XL30 ESEM) (a) de l'Hifax à un grandissement $\times 400$, (b) du GSPP à un grandissement $\times 500$ et (c) une microbille de verre creuse cassée à un grandissement $\times 2000$. Les surfaces ont été obtenues par cryofracture dans de l'azote liquide. Métallisation 7 nm de platine. Tension 15 kV, pression 0,5 mbar et distance 10 mm des échantillons.

2.2 Etude de la cristallisation et de la fusion

Un élément clef de notre étude est le comportement des polymères au cours de chauffage, au-delà de la fusion, et de refroidissement en deçà de la cristallisation. La cristallisation des polymères est connue pour être très sensible aux conditions de refroidissement.

2.2.1 Protocole expérimental

La technique principale employée est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui permet d'avoir accès aux transitions thermiques se produisant dans un matériau soumis à un chauffage ou un refroidissement.

Dans cette étude, la DSC utilisée est une Perkin Elmer 8500 à compensation de puissance. La calibration des mesures est réalisée à +10 °C.min^{-1} à l'aide d'une capsule plate d'aluminium avec 1,87 mg d'indium. Les relevés de température des essais aux différentes vitesses de descente ou de montée en température $\dot{T}$ sont corrigés par rapport à la calibration précédente à +10 °C.min^{-1} à l'aide de la relation suivante :

$$T_{réelle} = T_{mesurée} + 0{,}03\left(10 - \dot{T}\right) \quad (2.1)$$

Les échantillons sont sous la forme de film fin (environ 750 µm d'épaisseur) permettant d'assurer un bon contact avec la capsule et une température homogène dans l'épaisseur du matériau et placés dans des capsules en aluminium scellées.

Pour les analyses DSC, trois types d'essais sont réalisés. Dans le premier programme (en vert à la Figure 2.4), les échantillons subissent tous une chauffe à +20 °C.min^{-1}, allant de 25°C jusqu'à 230°C. L'échantillon est maintenu à 230°C pendant 3 minutes afin d'effacer tout le passé thermomécanique du matériau. Ils sont ensuite refroidis jusqu'à la température ambiante. Plusieurs vitesses de refroidissement ont été étudiées, afin de vérifier leurs influences sur le matériau : -0,5 ; -1 ; -5 ; -10 ; -20 ; -50 et -80 °C.min^{-1}. Enfin, l'échantillon est de nouveau chauffé jusqu'à 230°C à une vitesse unique de +10 °C.min^{-1}. Ce programme permet d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur la fusion consécutive. Dans le deuxième programme (en rouge à la Figure 2.4), les échantillons sont chauffés à +20 °C.min^{-1} de 25°C à 230°C puis maintenus 3 minutes à 230°C. Ils sont alors refroidis à la température ambiante à -10 °C.min^{-1}. Ceci permet d'assurer un état de cristallisation identique à tous les échantillons. Une nouvelle chauffe est effectuée jusqu'à 230°C à une vitesse variable : +1 ; +5 ; +10 ; +20 ; +50 ; +80 °C.min^{-1} afin d'étudier l'influence de la vitesse de chauffe sur la fusion. Dans le troisième programme (en bleu à la Figure 2.4) l'échantillon, dont on a au préalable éliminé le passé thermomécanique, est refroidi à une certaine vitesse puis chauffé à cette même vitesse. Les vitesses étudiées sont les mêmes que pour le premier programme ci-dessus. Cet essai permet ainsi d'étudier la cristallisation anisotherme et la fusion qui en dépend à la même vitesse. Ce programme est mis au point afin d'être utilisé par la suite dans le Chapitre III.

Dans les graphiques suivants, chaque résultat est donné après une normalisation du flux thermique en le divisant par la vitesse de refroidissement ou de chauffe et la masse de l'échantillon afin de s'affranchir de ces variations entre deux essais.

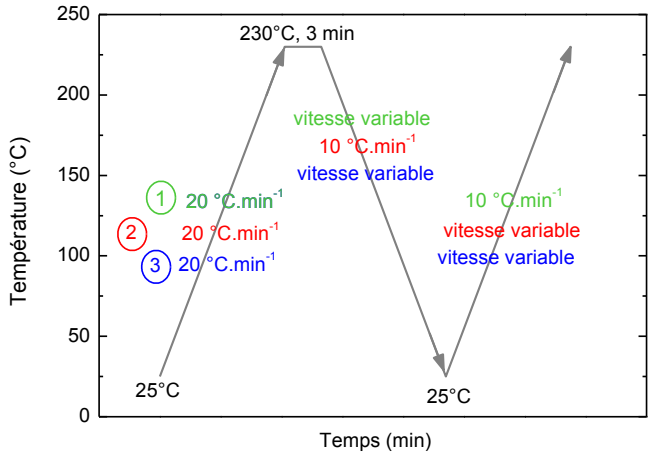


Figure 2.4 : Schéma du programme d'analyse DSC pour étudier la cristallisation et la fusion des matériaux. Vert : premier programme (cristallisation). Rouge : deuxième programme (fusion). Bleu : troisième programme (cristallisation-fusion).

Les deux matériaux de l'étude sont potentiellement composés de copolymères propylène-éthylène, de polypropylène homopolymère et polyéthylène. Il aurait donc pu être intéressant de déterminer plusieurs taux de cristallinité. Cependant, les proportions de chacun des polymères sont inconnues et les transitions ne sont pas discernables précisément dans tous les cas ce qui ne permet pas de déterminer exactement le taux de cristallinité des deux phases. Néanmoins, on peut définir une fraction massique (rapportée à la masse totale) de cristal de polypropylène $\chi_c(PP)$ et de cristal de polyéthylène $\chi_c(PE)$. Une fraction totale de cristal $\chi_c(total)$ sera déterminée à l'aide des relations suivantes (Li *et al.*, 2013) :

$$\chi_c(PP) = \frac{\Delta H_{PP}}{f.\Delta H_{PP\,100\%}} \times 100 \qquad \chi_c(PE) = \frac{\Delta H_{PE}}{f.\Delta H_{PE\,100\%}} \times 100 \qquad (2.2)$$

$$\chi_c(total) = \chi_c(PP) + \chi_c(PE) \qquad (2.3)$$

Avec ΔH_{PP} *et* ΔH_{PE} les parts d'enthalpie globale attribuées respectivement au polypropylène et au polyéthylène, $\Delta H_{PP\,100\%}$ et $\Delta H_{PE\,100\%}$ l'enthalpie théorique de cristallisation d'un polypropylène et d'un polyéthylène 100% cristallin et f la fraction massique de polymère dans le composite qui est égal à 1 pour l'Hifax et 0,76 pour le GSPP compte tenu de la présence des billes de verre.

Nous adoptons des enthalpies théoriques $\Delta H_{PP\,100\%}$ de 207 J.g^{-1} et $\Delta H_{PE\,100\%}$ de 296 J.g^{-1} (Blaine ; Viana *et al.*, 2002 ; Montagna *et al.*, 2016). L'enthalpie de cristallisation ΔH est déterminée expérimentalement par DSC en prenant l'aire sous le pic de cristallisation de la courbe de DSC après y avoir soustrait la ligne de base.

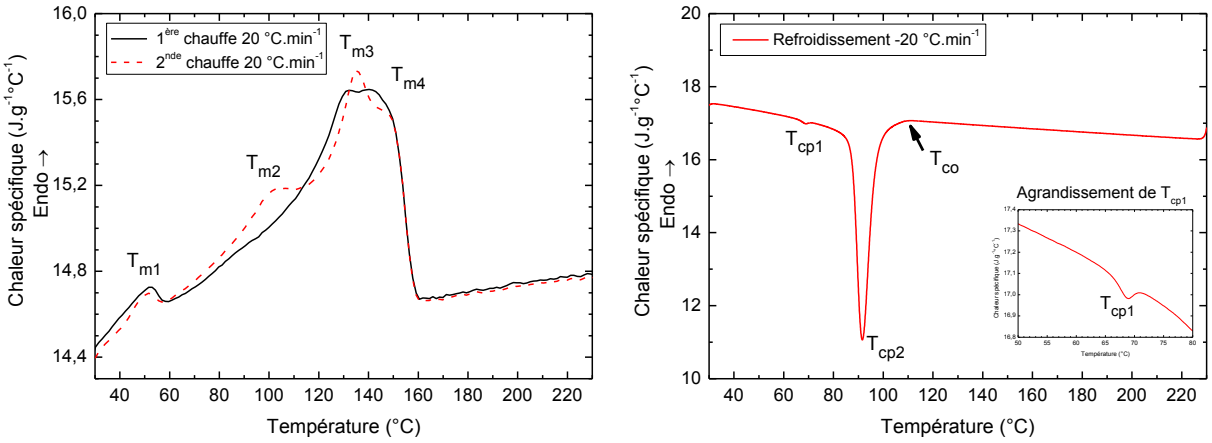
Ces différentes fractions de cristal sont déterminées à partir du premier et du deuxième programme de DSC (Figure 2.4) : cristallisation anisotherme.

Pour cette étude DSC, les échantillons d'Hifax sont mis en forme par thermocompression. A partir des granulés, des pastilles sont préparées à l'aide d'une presse thermorégulée Carver M 3853-0. Pour les réaliser, trois plaques sont utilisées : deux plaques pleines en acier et une plaque trouée en aluminium sur laquelle on peut réaliser jusqu'à 25 pastilles de 25 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur. La plaque trouée est placée entre les deux plaques pleines et des feuillets de téflon sont placés entre chaque plaque afin de faciliter le démoulage. Une fois les granulés répartis sur la plaque trouée, le système est inséré entre deux plateaux chauffants, régulés à 200°C. Les granulés sont alors fondus pendant une durée de 3 minutes, puis une pression de 21 MPa est appliquée pendant 8 minutes. Le système est ensuite refroidi par circulation d'eau jusqu'à la température ambiante où les pastilles peuvent être démoulées.

Pour le GSPP les échantillons sont directement prélevés sur le revêtement d'un tube à environ mi-épaisseur.

2.2.2 Cristallisation et fusion anisotherme de l'Hifax

La Figure 2.5 montre les courbes DSC (a) de première fusion (i.e. consécutive à la thermocompression) et de deuxième fusion (consécutive à un refroidissement contrôlé à -20 °C.min^{-1}) ainsi que (b) la courbe de cristallisation de l'Hifax. On constate que la première et la seconde fusion ne sont pas identiques car la fusion dépend du passé thermique du matériau c'est-à-dire de son refroidissement précédent. La première traduit la façon dont l'échantillon a été mis en forme alors que la seconde dépend du refroidissement effectué lors du programme d'étude (ici (b), c'est-à-dire à -20 °C.min^{-1}). De manière générale, on remarque que les pics de fusion de l'Hifax sont à des températures inférieures à celles d'un polypropylène isotactique homopolymère dont la gamme de fusion est 165-175°C (Turner Jones *et al.*, 1964). De plus, on observe une forme de pic de fusion assez complexe composé de 4 pics et s'étendant sur une large gamme de température. La fusion de l'Hifax commence à une température légèrement supérieure à l'ambiante et va jusqu'à 160°C. Pour le refroidissement, on observe un pic majeur de cristallisation T_{cp2} et un très léger pic à température plus basse T_{cp1}, les deux étant à de faibles températures comparées à un polypropylène isotactique ($T_{cp\,(iPP)}$ = 110°C) pour une même vitesse de descente en température.



(a) (b)

Figure 2.5 : Courbes DSC de l'Hifax (a) de la 1ère et 2nde chauffe et (b) du refroidissement à -20 °C.min^{-1} avec un agrandissement du pic T_{cp1}.

Le Tableau 2.4 détaille les températures des pics de fusion et de cristallisation, prises au sommet des pics, ainsi que leur possible attribution.

Tableau 2.4 : Attribution des pics de fusion et de cristallisation de l'Hifax.

Nom et température du pic		Attribution
1ère chauffe (+20 °C.min^{-1})	T_{m1} = 53°C	Polyéthylène basse densité (Morawiec *et al.*, 2005)
	T_{m3} = 131°C	Polypropylène : deux épaisseurs de lamelles cristallines dues aux conditions de refroidissement préalables (Ou, 2002 ; Genoves et Shanks, 2004 ; Wellen *et al.*, 2015)
	T_{m4} = 142°C	
Refroidissement (-20 °C.min^{-1})	T_{cp1} = 70°C	Polyéthylène
	T_{cp2} = 93°C	Polypropylène
2nde chauffe (+20 °C.min^{-1})	T_{m1} = 52°C	Polyéthylène basse densité
	T_{m2} = 101°C	
	T_{m3} = 135°C	Polypropylène : deux épaisseurs de lamelles cristallines dues aux conditions de refroidissement préalables
	T_{m4} = 150°C	

Les pics de fusion multiples sont assez répandus pour les polymères semi-cristallins et c'est ce qu'on observe ici avec les pics T_{m3} et T_{m4}. Ces derniers correspondent à la fusion de différents types de cristaux avec des tailles et des stabilités thermiques différentes. De manière générale, les cristaux plus petits et moins parfaits fondent à plus basse température que les plus grands et plus parfaits (Wellen *et al.*, 2015). On remarque donc que l'Hifax est un mélange polypropylène-polyéthylène composé en majeure partie de polypropylène. Cela est aussi visible sur les diffractogrammes des rayons X du matériau (Figure 2.13).

2.2.3 Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation de l'Hifax

La Figure 2.6 et le Tableau 2.5 montrent l'évolution des températures de cristallisation de l'Hifax en fonction de la vitesse de refroidissement. On remarque que pour les faibles vitesses (-0,5 et -1 °C.min^{-1}) la ligne de base du signal n'est pas nette mais évolue due à la sensibilité de l'appareil et ne permet pas de déterminer le pic de cristallisation T_{cp1}. On observe de façon générale que l'augmentation de la vitesse de refroidissement entraîne un décalage des pics de cristallisation vers les basses températures (Di Lorenzo et Silvestre, 1999 ; Piccarolo *et al.*, 2000 ; Lamberti et Titomanlio, 2001 ; Lamberti, 2004). On constate aussi une évolution dans la forme du pic. Ce dernier a tendance à s'élargir lorsque la vitesse augmente. De par sa forme, à -80 °C.min^{-1}, un seul pic de cristallisation T_{cp2} est observé car l'épaulement présent aux basses températures cache le deuxième pic. De plus, on observe une diminution de l'enthalpie du pic de cristallisation donc une diminution de la cristallinité avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

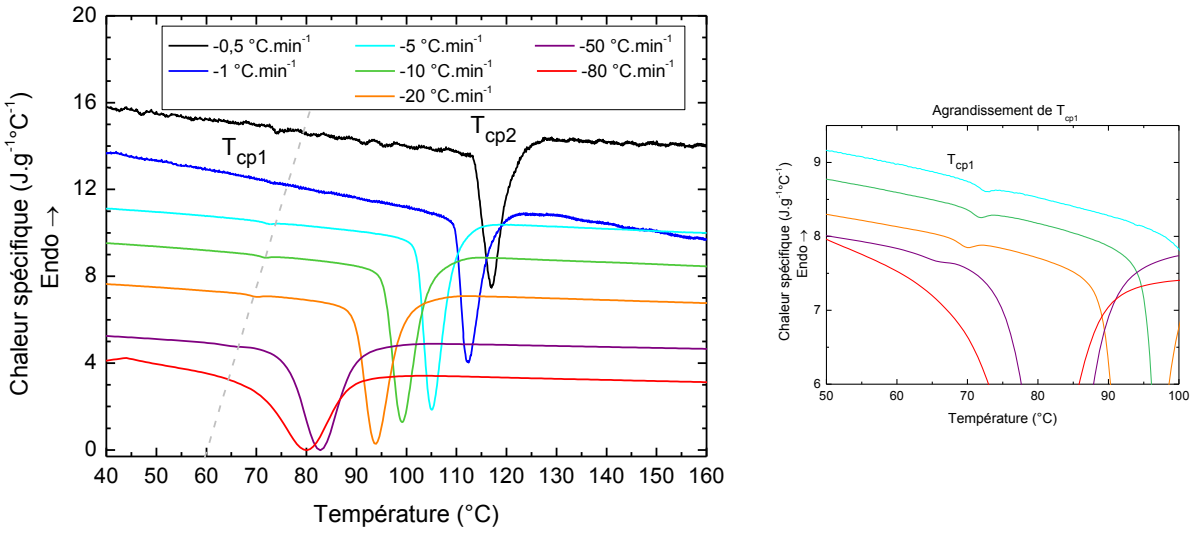


Figure 2.6 : Evolution des températures de cristallisation T_{cp1} et T_{cp2} avec la vitesse de refroidissement de l'Hifax avec un agrandissement de T_{cp1} (décalage vertical des courbes).

Tableau 2.5 : Valeurs des pics de cristallisation et des fractions de cristaux en fonction de la vitesse de refroidissement de l'Hifax avec T_{co} la température du début de cristallisation du pic à T_{cp2}.

Vitesse (°C.min^{-1})	T_{cp1} (°C)	T_{cp2} (°C)	T_{co} (°C)	$\chi_c(PE)$ (%)	$\chi_c(PP)$ (%)	$\chi_c(total)$ (%)
-0,5	/	117	128	/	22,0	22,0
-1	/	112	123	/	20,2	20,2
-5	73	105	116	0,050	18,6	18,7
-10	72	99	113	0,046	18,0	18,1
-20	70	93	111	0,039	17,5	17,6
-50	66	88	100	0,020	17,2	17,2
-80	/	80	98	/	16,9	16,9

Les fractions de cristaux $\chi_c(total)$ pour les vitesses -0,5 ; -1 et -80 °C.min^{-1} sont données seulement par rapport au polypropylène car le pic de cristallisation du polyéthylène n'est pas visible. De plus, il est important de garder à l'idée que, ne connaissant pas la proportion exacte de polyéthylène par rapport au polypropylène, il ne nous est pas possible de pondérer le taux de cristallinité. D'après le Tableau 2.5, on remarque que la cristallinité des deux polymères ainsi que le total diminue quand la vitesse de refroidissement augmente, passant de 22% à 17%. De manière générale, le taux de cristallinité de l'Hifax semble très faible comparé à un polypropylène isotactique qui est de l'ordre de 60% (Normand, 2016).

2.2.4 Evolution de la fusion de l'Hifax

Pour l'étude de la fusion, les trois programmes de DSC mis en place et repris dans la Figure 2.4 peuvent être utilisés. La fusion est un phénomène diffus durant lequel les entités cristallines préalablement formées vont fondre jusqu'à n'obtenir qu'une seule phase fondue sans aucun ordre cristallin. Les chaînes de polymère sont alors libres de tout mouvement et le matériau peut donc être mis en forme. Seule la partie cristalline du polymère semi-cristallin est concernée par la fusion et donc fortement dépendante du refroidissement préalable.

- ***Influence du refroidissement sur la fusion***

Pour cela, on utilise le premier programme de DSC (Figure 2.4, vert) où l'on refroidit le matériau à une vitesse variant de -0,5 à -80 °C.min^{-1} suivi d'une chauffe à +10 °C.min^{-1}. On observe alors que la vitesse de refroidissement a une forte influence sur la fusion ultérieure. Les résultats sont montrés à la Figure 2.7. Tout d'abord, on observe que, plus la vitesse de refroidissement est rapide, moins les pics de fusion sont définis et « propres ». De plus, on remarque un décalage des pics T_{m2}, T_{m3} et T_{m4} vers les basses températures quand la vitesse augmente. Par exemple, T_{m3} se décale d'environ 15°C entre les deux vitesses extrêmes. Cela est lié au fait qu'en augmentant la vitesse de refroidissement, les chaînes de polymères n'ont pas le temps de s'organiser aussi parfaitement qu'aux faibles vitesses.

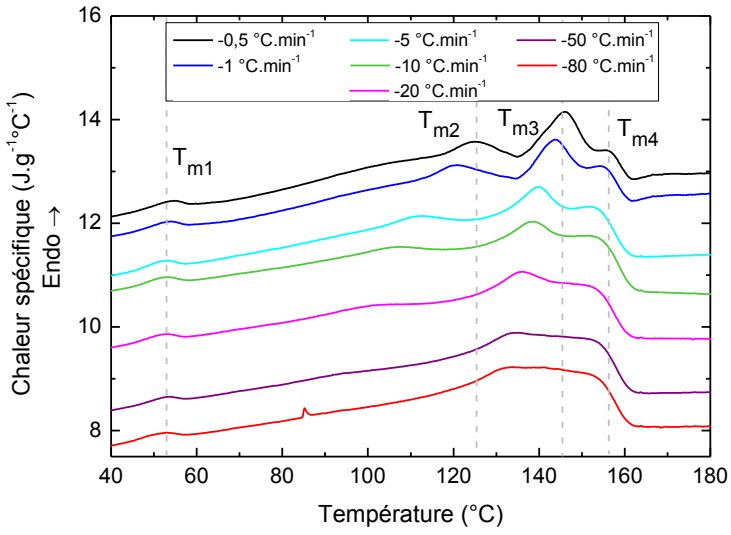


Figure 2.7 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la fusion de l'Hifax (décalage vertical des courbes).

- ***Influence de la vitesse de chauffe après un refroidissement à une même vitesse***

Le deuxième programme (Figure 2.4, rouge) consiste à chauffer l'échantillon une première fois pour éliminer son passé thermique puis à le refroidir à une même vitesse (-10 °C.min^{-1}) et à nouveau le chauffer à différentes vitesses variant de +1 à +80 °C.min^{-1}. L'évolution des pics de fusion en fonction

de la vitesse de chauffe, après un refroidissement à -10 °C.min^{-1} est montrée à la Figure 2.8. On observe que la forme globale des pics évolue ainsi qu'un léger décalage de certains d'entre eux. En augmentant la vitesse de chauffe, on remarque que le pic T_{m4} devient de moins en moins marqué. On observe que T_{m4} se décale vers les basses températures avec l'augmentation de la vitesse alors que T_{m3} reste inchangé. Ce phénomène a été observé par Toda *et al.* (2013) sur un polypropylène isotactique. De leur côté, Cho *et al.* (1999) montrent un décalage du pic de fusion du polypropylène vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffe augmente. C'est ce qui est observé pour le pic T_{m2} correspondant à la fusion du polyéthylène. De son côté, le pic T_{m1} n'est pas influencé par la vitesse de chauffe.

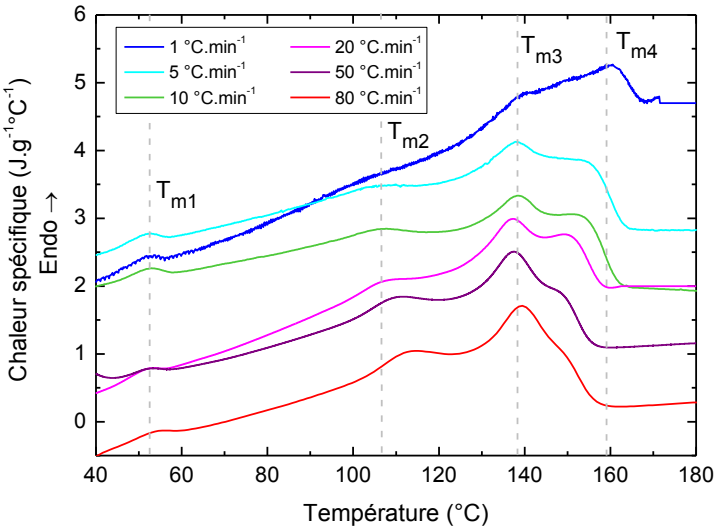


Figure 2.8 : Influence de la vitesse de chauffe sur la fusion de l'Hifax (décalage vertical des courbes).

- ***Influence de la vitesse de chauffe et de la vitesse de refroidissement***

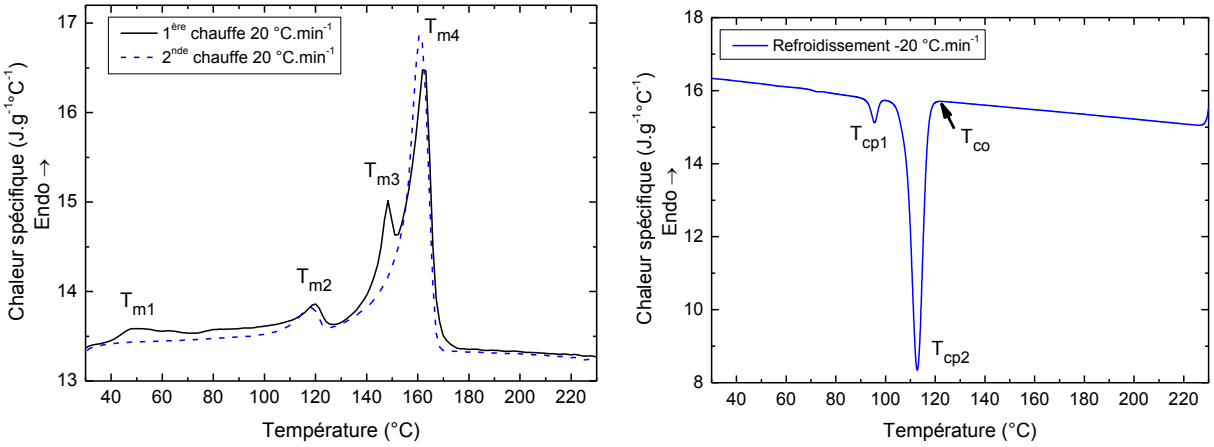
Dans ce paragraphe, le programme de DSC utilisé est le troisième qui consiste à refroidir puis chauffer à nouveau le matériau à une même vitesse. De cette façon, il est possible d'étudier à la fois l'influence du refroidissement et de la vitesse de chauffe sur la fusion. Les résultats de cette partie seront détaillés au Chapitre III mettant en parallèle les données obtenues en rhéologie en phase fondu et dans la transition solide-fondu ou fondu-solide et en DSC.

De façon générale, on observe que l'augmentation de la vitesse de refroidissement entraîne un décalage des pics de cristallisation vers les basses températures mais aussi une diminution de la cristallinité. A ce résultat s'ajoute, lors de la fusion qui s'en suit, un décalage des pics de fusion vers les basses températures mais aussi une disparition du pic de fusion le plus haut lorsque la vitesse augmente.

Dans ce programme, on combine les effets observés séparément aux paragraphes précédents (parties 2.2.3 et 2.2.4).

2.2.5 Cristallisation et fusion anisotherme du GSPP

La Figure 2.9 montre les courbes DSC du GSPP lors (a) de la chauffe et lors (b) du refroidissement pour une même vitesse de 20 °C.min^{-1}. Pour les raisons similaires à l'Hifax, on observe que la première et la seconde chauffe ne sont pas identiques. Suivant que l'on étudie la première ou la seconde chauffe, on observe 4 ou 2 pics de fusion. Pour le refroidissement, on observe un pic majeur de cristallisation T_{cp2} et un plus petit pic à température plus basse T_{cp1}. Le Tableau 2.6 détaille les températures des pics de fusion et de cristallisation ainsi qu'une attribution possible au polyéthylène et au polypropylène.



(a) (b)

Figure 2.9 : Courbes DSC du GSPP (a) de la 1ère et 2nde chauffe et (b) du refroidissement à -20 °C.min^{-1}.

Tableau 2.6 : Attribution des pics de fusion et de cristallisation du GSPP.

Nom et température du pic		Attribution
1ère chauffe (+20 °C.min^{-1})	T_{m1} = 48°C	Polyéthylène basse densité (Morawiec *et al.*, 2005)
	T_{m2} = 117°C	Polyéthylène
	T_{m3} = 148°C	Polypropylène : deux épaisseurs de lamelles cristallines dues aux conditions de refroidissement préalables (Ou, 2002 ; Genoves et Shanks, 2004 ; Wellen *et al.*, 2015)
	T_{m4} = 160°C	
Refroidissement (-20 °C.min^{-1})	T_{cp1} = 95°C	Polyéthylène
	T_{cp2} = 113°C	Polypropylène
2nde chauffe (+20 °C.min^{-1})	T_{m2} = 117°C	Polyéthylène
	T_{m4} = 160°C	Polypropylène

2.2.6 Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation du GSPP

La Figure 2.10 montre l'évolution des pics de cristallisation du GSPP en fonction des vitesses de refroidissement. Comme pour l'Hifax, on observe qu'une augmentation de la vitesse décale les températures de cristallisation (T_{cp1} et T_{cp2}) vers les basses températures ainsi qu'une diminution de l'enthalpie de cristallisation. Le pic principal T_{cp2} devient de plus en plus petit et large quand la vitesse augmente. A -80 °C.min^{-1} le pic du polyéthylène T_{cp1} a tendance à disparaître et ne représente presque qu'un épaulement.

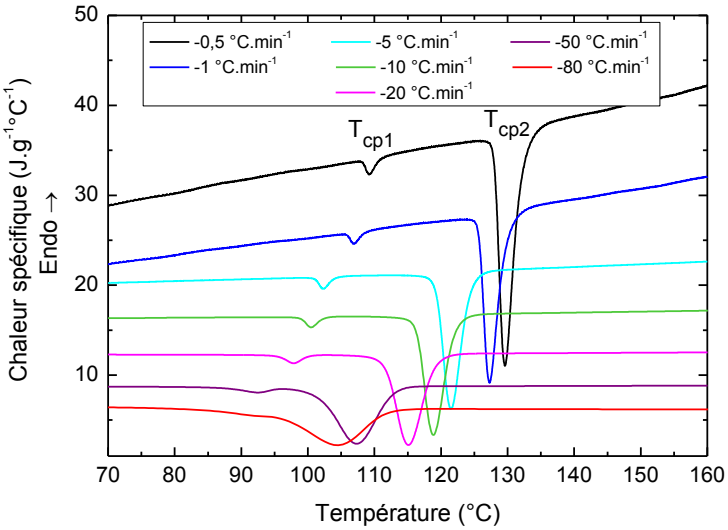


Figure 2.10 : Evolution des températures de cristallisation avec la vitesse de refroidissement du GSPP (décalage vertical des courbes).

Les valeurs numériques de ces évolutions sont données dans le Tableau 2.7 avec les valeurs des fractions cristallines. Dans le cas du GSPP, il ne faut prendre en compte que la partie polymère du matériau pour les calculs de cristallinité donc enlever la masse correspondant aux microbilles de verre (f dans l'équation 2.2).

Tableau 2.7 : Valeurs des pics de cristallisation et des fractions de cristaux en fonction de la vitesse de refroidissement du GSPP avec T_{co} la température du début de cristallisation du pic à T_{cp2}.

Vitesse (°C.min^{-1})	T_{cp1} (°C)	T_{cp2} (°C)	T_{co} (°C)	$\chi_c(PE)$ (%)	$\chi_c(PP)$ (%)	$\chi_c(total)$ (%)
-0,5	109	130	137	0,94	32,1	33,1
-1	107	127	133	0,88	31,4	32,3
-5	102	121	129	0,87	30,5	31,3
-10	100	118	127	0,85	29,5	30,3
-20	97	114	123	0,77	28,9	29,7
-50	92	107	117	0,70	26,9	27,7
-80	90	103	113	0,002	28,7	28,7

2.2.7 Evolution de la fusion du GSPP

- ***Influence du refroidissement sur la fusion***

De manière similaire à l'Hifax, la vitesse de refroidissement a un effet sur la fusion subséquente du GSPP. La Figure 2.11 montre l'évolution des courbes de fusion du GSPP en fonction de la vitesse de refroidissement (Figure 2.4, vert). On remarque que l'augmentation de la vitesse de refroidissement décale vers les basses températures T_{m2} et T_{m4}. De plus, la forme même du pic T_{m4} évolue. Plus la vitesse est importante, plus on observe la formation d'un double pic de fusion correspondant à la

fusion de deux entités cristallines d'épaisseurs différentes. Les pics deviennent de plus en plus faibles en intensité et de plus en plus larges traduisant bien la diminution des entités cristallines lors du refroidissement préalable.

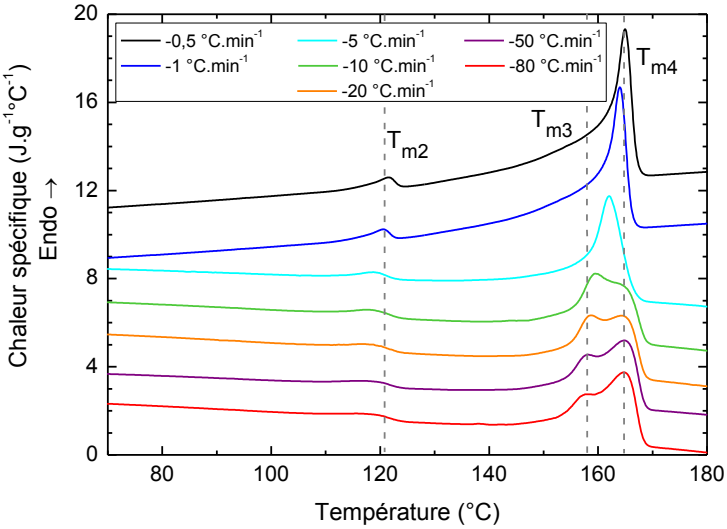


Figure 2.11 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la fusion du GSPP (décalage vertical des courbes).

- ***Influence de la vitesse de chauffe après un refroidissement à une même vitesse***

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence de la vitesse de chauffe (Figure 2.4, rouge) et les résultats sont donnés à la Figure 2.12. On note un dédoublement des pics T_{m3} et T_{m4} lorsque la vitesse de chauffe diminue. La position du pic T_{m3} n'est pas modifiée lors de ces essais. En effet, à +80 °C.min^{-1}, le GSPP ne possède qu'un seul large pic vers 160°C mais à partir de +5 °C.min^{-1} ce dernier se dédouble. Tout d'abord, il se forme un épaulement à plus haute température puis un deuxième pic distinct quand la vitesse diminue encore. Cela semble indiquer un phénomène de fusion-recristallisation de l'échantillon. Quant au pic du polyéthylène T_{m2}, on n'observe aucune influence de la vitesse de chauffe.

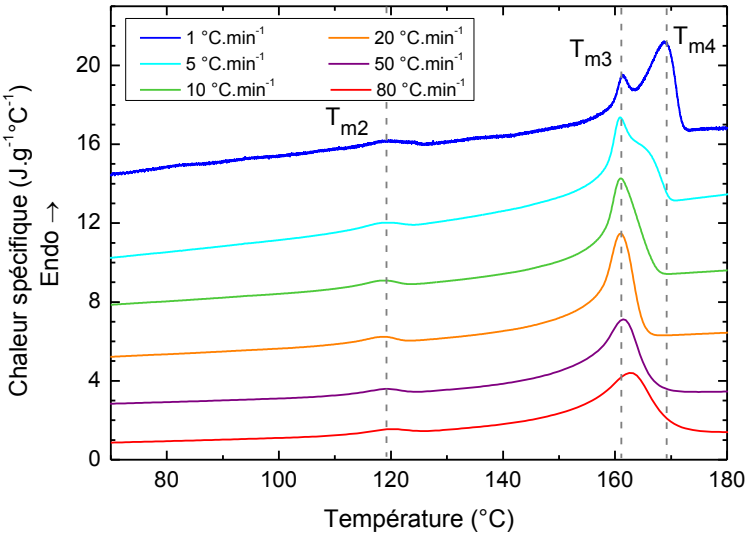


Figure 2.12 : Influence de la vitesse de chauffe sur la fusion du GSPP (décalage vertical des courbes).

En conclusion, nos polymères ont des comportements à la fusion et à la cristallisation complexes dépendant des vitesses. La compréhension de leur état dans les différentes étapes du procédé de soudage nécessitera d'en tenir compte.

Notons pour finir que nous avons attribué les pics de fusion à une phase. Ce travail s'est en partie appuyé sur une analyse de diffraction des rayons X détaillée dans la suite et qui apporte des indications complémentaires.

2.3 Etude des phases cristallines

- ***Description de la technique***

Dans un premier temps, les produits de l'étude ont été caractérisés par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS pour « Wide Angle X-ray Scattering » en anglais). Le diffractomètre utilisé est un appareil PANalytical X'pert Pro MRD équipé d'une anticathode en cuivre qui utilise la raie $K_{\alpha 2}$ du cuivre, de longueur d'onde λ = 1,540456 Å. Le faisceau incident de rayons X est diffracté à la surface de l'échantillon, pour être ensuite collecté à l'aide d'un diffractomètre (montage en réflexion). Les pics de diffraction correspondent à des familles de plans réticulaires (hkl) associés aux structures présentes. La loi de Bragg permet à partir de la position angulaire des pics θ_n de remonter à la distance interréticulaire d_{hkl} associée à la famille de plans hkl. On rappelle ici la loi de Bragg :

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\sin\theta \tag{2.4}$$

Avec n ordre de réflexion, λ longueur d'onde de l'anticathode utilisée, d_{hkl} distance caractéristique de la famille de plans hkl et θ angle du faisceau incident.

Les diffractogrammes ont été collectés par un balayage en angle 2θ de 5 à 70°. Les Figures 2.13 et 2.14 montrent les structures des deux matériaux entre 5 et 50° car, au-delà, aucun pic caractéristique n'est visible.

De plus, à partir des diffractogrammes obtenus, il est possible de déterminer le taux de cristallinité global du matériau. Pour cela, nous utilisons la méthode d'Hermans et Weidinger en nous focalisant sur les pics compris pour un angle 2θ variant entre 6 et 28°. Afin d'appliquer cette méthode, tous les diffractogrammes doivent être traités de la manière suivante : élimination du bruit de fond, définition du halo amorphe, déconvolution de tous les pics de diffraction et ainsi nous pouvons appliquer la formule d'Hermans et Weidinger (équation 2.5) :

$$\chi_c(WAXS) = \frac{1}{1 + 1{,}297\frac{S_a}{S_c}} \tag{2.5}$$

Avec $\chi_c(WAXS)$ le taux de cristallinité, S_a la surface en dessous du halo amorphe du diffractogramme et S_c la surface des pics de diffraction qui représentent la phase cristalline.

- ***Hifax***

Le diffractogramme des rayons X de l'Hifax (Figure 2.13) indique la présence de polypropylène sous ses deux phases cristallines : la phase monoclinique α et la phase orthorhombique γ. On observe aussi les pics fins caractéristiques du TiO_2 (indexation Figure 2.2). La présence de polyéthylène n'est pas visible par cette technique de diffraction des rayons X. En effet, les pics caractéristiques du polyéthylène de plans réticulaires (110) et (200) diffractent respectivement à 21,4° et 23,9°. Or d'après la Figure 2.13, on ne peut voir le premier pic (110) du polyéthylène car il peut être caché par le pic (110) du polypropylène et le second pic (200), lui, n'est pas présent. Ceci peut être expliqué par la faible quantité de polyéthylène dans le matériau comparé au polypropylène, comme le montrent les

courbes DSC au paragraphe 2.2. Une hypothèse supplémentaire évoquée pour expliquer l'absence du pic (200) peut être que cette technique de caractérisation n'est sensible qu'aux 100 ou 200 premiers microns de l'échantillon. On ne peut alors pas éliminer le risque d'une composition de surface un peu différente du cœur.

On cherche à vérifier la présence de la phase γ dans l'Hifax. Cette phase traduit une structure de chaîne désordonnée avec la présence de défauts ce qui a pour conséquence d'abaisser les températures de fusion des matériaux et aussi de modifier les propriétés mécaniques (paragraphe 2.2). Pour vérifier la présence de phase γ, le matériau est refroidi à une vitesse plus lente de -1 °C.min^{-1} afin de favoriser la formation de phase orthorhombique. La Figure 2.13 (b) montre une nette augmentation du pic (117) caractéristique de cette phase (Chiari *et al.*, 2007).

Il est possible de calculer la quantité de phase α et de phase γ dans le matériau. Il faut au préalable, à l'aide du logiciel de traitement de donnée, déconvoluer les pics afin de séparer le halo amorphe de la phase cristalline et ainsi avoir accès aux intensités des différents pics et à la cristallinité du matériau χ_c. On utilise ensuite les formules suivantes (Turner Jones *et al.*, 1964 ; Sowinski *et al.*, 2015) :

$$K_\gamma = \frac{I(117)_\gamma}{I(117)_\gamma + I(130)_\alpha} \tag{2.6}$$

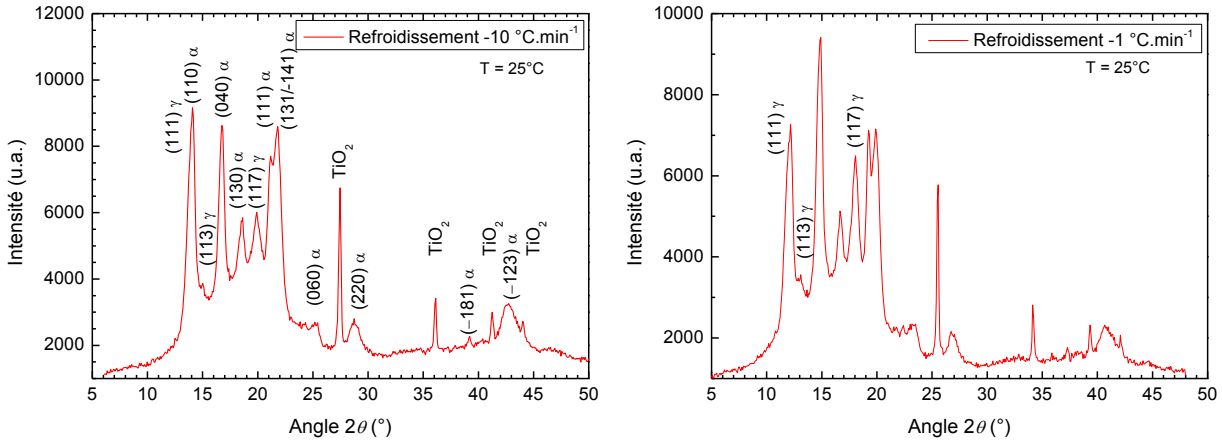
$$K_\alpha = 1 - K_\gamma \tag{2.7}$$

Avec $I(117)_\gamma$ qui représente l'intégrale de l'intensité du pic $(117)_\gamma$ et de même pour $I(130)_\alpha$.

On obtient par la suite la quantité absolue de phase α et γ en multipliant K_α, K_γ par la cristallinité χ_c obtenue par diffraction des rayons X. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2.8 où l'on observe dans un premier temps une valeur de cristallinité beaucoup plus importante que les fractions de cristaux obtenues en DSC (paragraphe 2.2.3) mais où la tendance générale reste la même avec une diminution de la cristallinité globale du matériau lorsque l'on augmente la vitesse de refroidissement. Cette différence provient de la manière dont le taux de cristallinité est déterminé en WAXS qui est considéré comme moins précise. En effet, ce calcul dépend de la façon dont on définit la surface du halo amorphe. Elle est subjective et assez complexe à déterminer suivant la forme des pics. On remarque que, pour le refroidissement à -10 °C.min^{-1}, les quantités de phases α et γ sont sensiblement les mêmes alors que pour le refroidissement à -1 °C.min^{-1}, la quantité de phase α est inférieure à celle de la phase γ. Ceci confirme donc bien l'hypothèse qu'une vitesse de refroidissement plus lente entraîne la formation de phase orthorhombique dans le matériau.

Tableau 2.8 : Cristallinité de l'Hifax et quantité absolue de phase cristalline α et γ déterminées par diffraction des rayons X.

Hifax	Cristallinité χ_c (WAXS)	Quantité absolue de phase α	Quantité absolue de phase γ
Refroidissement -10 °C.min^{-1}	0,60	0,31	0,30
Refroidissement -1 °C.min^{-1}	0,68	0,29	0,40



(a) (b)

Figure 2.13 : Diffractogrammes des rayons X de l'Hifax obtenu après un refroidissement (a) à -10 °C.min^{-1} et (b) à -1 °C.min^{-1} avec indexation des pics (Lee *et al.*, 1996 ; Nishino *et al.*, 2000 ; Foresta *et al.*, 2001 ; Lin *et al.*, 2015).

Compte tenu de l'épaisseur du revêtement, 70 mm, on note des vitesses de refroidissement très différentes suivant la position dans ce dernier. Cela entraîne donc la formation plus ou moins importante de phase γ et donc potentiellement in fine des propriétés mécaniques différentes.

- ***GSPP***

La Figure 2.14 est le diffractogramme des rayons X du GSPP où l'on observe une seule et même phase cristalline : la phase α ainsi que les pics du TiO_2. Comme pour l'Hifax, la présence de polyéthylène ne peut pas être déterminée par cette technique.

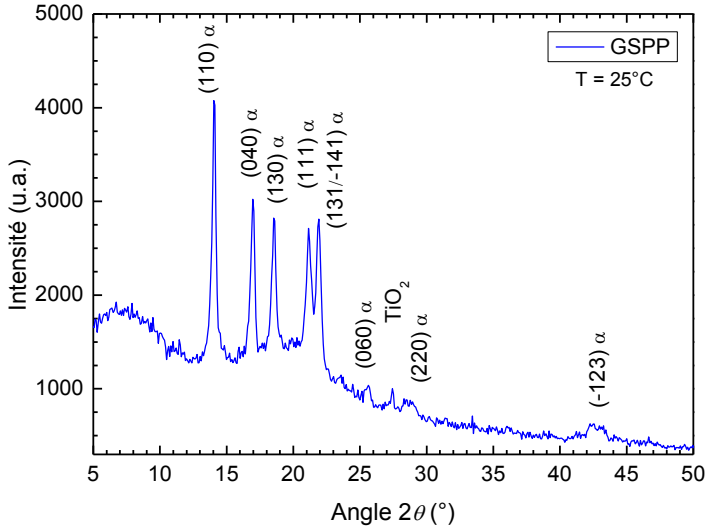


Figure 2.14 : Diffractogramme des rayons X du GSPP à température ambiante avec indexation des pics (Lee *et al.*, 1996 ; Nishino *et al.*, 2000 ; Foresta *et al.*, 2001 ; Lin *et al.*, 2015).

2.3.1 Evolution des phases cristallines avec la température

Nous avons mis en évidence des fusions « multiples » qui pourraient aussi bien être des cycles recristallisation-fusion en DSC. Nous avons pris le parti d'affecter les différents pics. Toutefois pour

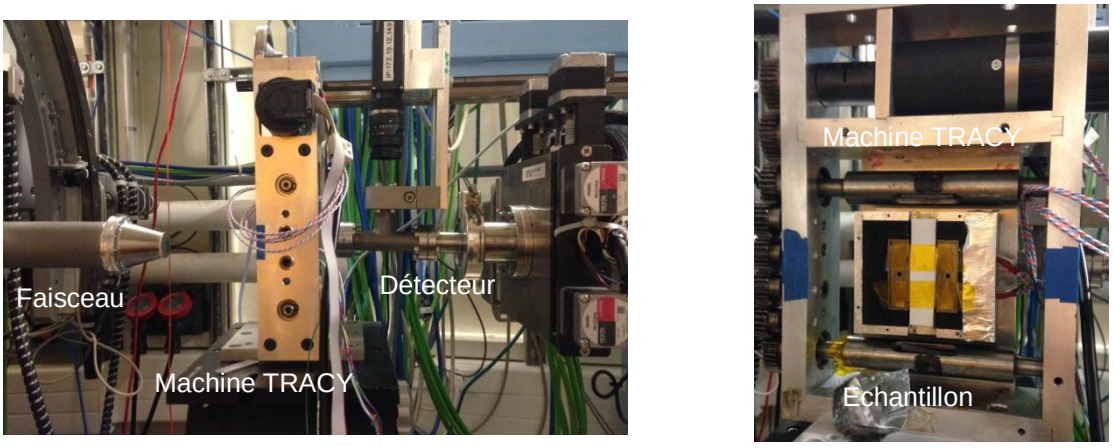
essayer d'asseoir ces affectations des essais synchrotron ont été mis à profit. L'objectif est ici de dresser une cinétique de fusion et de cristallisation en termes d'évolution de phases.

Des essais en température sur les deux matériaux ont été menés sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL à Saclay en octobre 2015. Cette étude a pu être réalisée lors de travaux effectués par un doctorant du CEMEF, Grégoire Quandalle, sur cette même ligne du synchrotron. Les deux matériaux d'étude ont pu être analysés à la fois aux grands (WAXS) et petits angles (SAXS) à différentes températures en chauffe et en refroidissement. En plus de la ligne du synchrotron, le four de la mini-machine TRACY, développée et conçue par le Centre des Matériaux (Mines ParisTech) a été utilisé (Pannier *et al.*, 2010).

Le rayonnement du synchrotron permet de réduire considérablement le temps de pose pour l'acquisition des clichés de diffraction. Cette propriété permet de visualiser certains phénomènes trop rapides pour des bancs de diffraction classique. Dans notre cas, cela nous assure une mesure rapide pour capturer les étapes de fusion ou de cristallisation.

L'acquisition des données WAXS est réalisée à l'aide d'un détecteur XPAD (détecteur de pixels avec une taille de pixel de 130×130 μm^2). La longueur d'onde utilisée est de 1,03 Å.

La Figure 2.15 montre en (a) une photo du montage avec le faisceau incident, l'échantillon et, juste derrière, le détecteur. En (b), la photo montre en détail la machine TRACY et l'échantillon étudié maintenu par du ruban adhésif kapton afin de résister en température. Les échantillons sont des rectangles de 10 cm de long sur 1 cm de large et 1 mm d'épaisseur. L'échantillon est chauffé par contact sur une seule face. Un temps de 10 minutes est laissé afin d'obtenir une température homogène dans toute l'épaisseur du matériau. Pour les études en refroidissement, le four de la machine est coupé et des diffractogrammes sont réalisés toutes les 10 secondes pendant 10 minutes. Lors de ces acquisitions en refroidissement, les plus hautes températures n'ont pu être enregistrées car une minute est nécessaire pour effectuer le processus de sécurité du synchrotron et relancer le faisceau après avoir quitté la salle de mesure. Pour avoir accès aux températures correspondantes pendant les temps d'acquisition, un calibrage du four est réalisé au préalable avec les différents matériaux. Pour les deux matériaux, le refroidissement se fait à environ -20 °C.min^{-1}.



(a) (b)

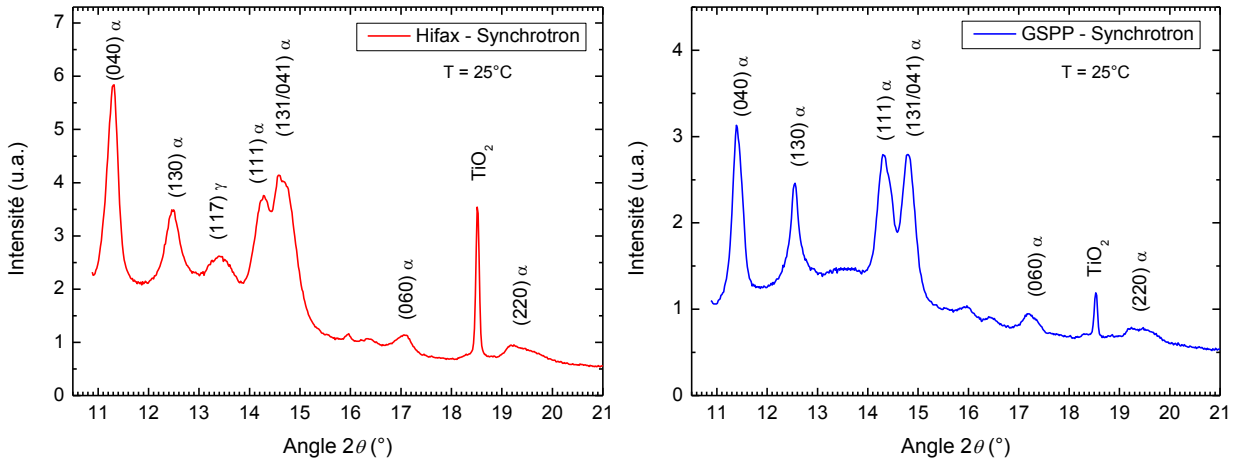
Figure 2.15 : Photos (a) du montage sur la ligne du synchrotron et (b) de la machine TRACY avec un échantillon attaché au kapton.

Avant toute analyse des clichés de diffraction, il est nécessaire de réaliser plusieurs corrections sur les données brutes acquises par le détecteur XPAD. Les corrections sont les suivantes :

- Définition précise de la distance entre l'échantillon et le détecteur afin de connaître la plage angulaire de la diffraction. Cela est réalisé à l'aide d'un matériau étalon dont on connaît les pics de diffraction. Il s'agit ici du polyoxyméthylène (POM) et de son pic 2θ = 22,16°.
- Elimination du bruit électronique ou bruit blanc qui correspond au signal mesuré par le détecteur sans le faisceau incident.
- Soustraction de la part liée à la diffusion de l'air. Ceci correspond au signal mesuré par le détecteur sans échantillon mais avec le faisceau incident et à travers le kapton. Il s'agit de l'ensemble des photons diffusé par l'air ambiant lorsque le faisceau traverse le dispositif expérimental (Figure 2.15).
- Correction d'intensité du faisceau incident qui évolue avec le temps. En effet, pour alimenter l'anneau du synchrotron, des paquets d'électrons sont régulièrement injectés augmentant ainsi l'intensité du faisceau. L'intensité diminue progressivement entre deux injections. De plus, tout le signal envoyé sur l'échantillon n'est pas diffracté mais une partie est transmise et est alors mesurée par un « beamstop » situé derrière le montage.

Ces 4 corrections sont appliquées à chaque essai afin d'obtenir un diffractogramme intrinsèque à notre échantillon. De plus, lors de chaque essai en température, douze acquisitions sont réalisées. Ces douze acquisitions sont identiques, indiquant que l'échantillon n'a pas évolué pendant le temps de la mesure. Les clichés présentés par la suite représentent donc une de ces douze acquisitions.

A l'aide de la loi de Bragg (équation 2.4), il est possible de relier les diffractogrammes acquis au CEMEF avec une longueur d'onde de 1,54 Å à ceux acquis au synchrotron avec une longueur d'onde de 1,03 Å. Les correspondances en 2θ sont données en Annexe (Chapitre II, Annexe A). La Figure 2.16 montre les diffractogrammes obtenus pour les deux matériaux au synchrotron à température ambiante. Les angles de diffraction accessibles ne permettent malheureusement pas de visualiser la totalité des pics de diffraction. En effet, on s'aperçoit que la famille de plan du polypropylène (110 – α) qui diffracte à une valeur inférieure à 11° n'est pas visible ici.



(a) (b)

Figure 2.16 : Diffractogrammes des rayons X aux grands angles (a) de l'Hifax et (b) du GSPP réalisés au synchrotron à température ambiante.

En parallèle des essais aux grands angles de diffraction (WAXS), des mesures aux petits angles de diffraction (SAXS) sont réalisées en chauffe et en refroidissement. Le balayage est réalisé pour des

valeurs de 2θ variant de 0,24 à 2°. Le montage utilisé est donc le même que décrit précédemment au paragraphe 2.3.1 ainsi que les corrections à apporter aux diffractogrammes.

Ces essais vont permettre d'obtenir la valeur de la longue période du matériau semi-cristallin. En effet, tous les polymères semi-cristallins peuvent être visualisés comme un modèle à deux phases qui rend compte à la fois d'une cristallinité partielle et de l'existence de cristaux lamellaires. On admet donc qu'un semi-cristallin est une alternance de lamelles cristallines, d'épaisseur L_c, et de zones amorphes, d'épaisseur L_a. Une périodicité peut être définie par la somme des lamelles cristallines et des zones amorphes : la longue période L_p.

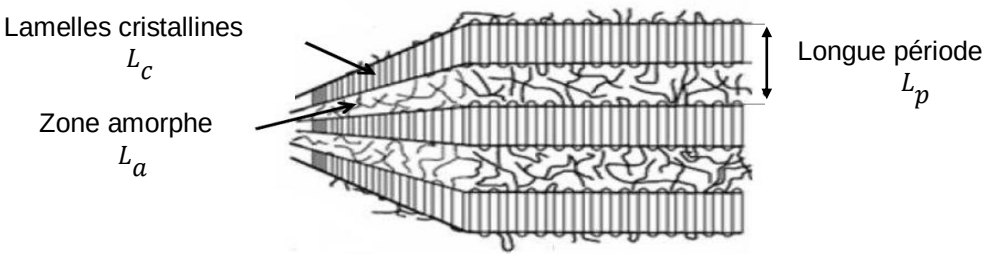


Figure 2.17 : Modèle à deux phases pour un polymère semi-cristallin. Notion de longue période (Chaudemanche, 2013).

Selon Cser (2001), dans le cas des polymères semi-cristallins, la différence de densités d'électrons entre les phases amorphes et cristallines varie de 10 à 15%. Ce contraste entre les deux phases permet alors une diffusion caractéristique de la structure semi-cristalline.

Afin d'analyser les résultats, les données sont tracées sous la représentation de Kratky. Il s'agit de multiplier l'intensité I par le vecteur de diffusion au carré q^2. Ainsi l'évolution de $I.q^2$ en fonction de q est représentée. A partir de ces clichés SAXS, la position du pic de diffraction q_{max} peut être déterminée et la longue période du matériau est obtenue à l'aide de l'équation (2.8) (Supahol *et al.*, 2000 ; Cser, 2001 ; Deschamps, 2009 ; Chaudemanche, 2013).

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}} \tag{2.8}$$

Avec q_{max} le vecteur de diffusion maximal défini par la relation mathématique suivante :

$$q_{max} = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \tag{2.9}$$

Une fois la valeur de la longue période déterminée pour les différentes conditions de l'étude, il est possible d'obtenir l'épaisseur des lamelles cristallines L_c par la relation suivante :

$$L_c = L_p \, \chi_c(WAXS) \tag{2.10}$$

Cependant, dans notre étude, l'épaisseur des lamelles cristallines ne peut pas être déterminée car nous n'avons pas accès à la totalité de la cristallinité $\chi_c(WAXS)$ du fait du manque du premier pic de diffraction (110)-α (paragraphe 2.3.1) donc on en reste à la mesure de L_p.

2.3.2 Influence de la chauffe sur les phases cristallines de l'Hifax

Les diffractogrammes présentés à la Figure 2.18 ont été réalisés à différentes températures entre l'ambiante et 150°C, correspondant au dernier pic de fusion T_{m4} de l'Hifax. Les températures étudiées sont choisies de manière à observer l'impact des différents pics de fusion du matériau, détaillés au Tableau 2.4, sur les phases cristallines. La Figure (a) illustre l'ensemble des diffractogrammes au

cours de la chauffe. La Figure (b) est un agrandissement des deux premiers pics de la phase α. La Figure (c) représente l'intensité maximale de chaque famille de plan normalisée afin de permettre une comparaison générale. Cette évolution d'intensité est mise en parallèle de l'évolution obtenue par DSC.

De manière générale, on remarque sur la Figure (a) que le diffractogramme obtenu à température ambiante est constitué de tous les pics de diffraction des deux phases cristallines en présence. Au contraire celui réalisé à 150°C, ne comporte plus aucun pic de diffraction. On observe que le pic du TiO_2 ne subit aucun changement au cours de la chauffe car sa température de fusion est à 1843°C. Pour tous les pics correspondants aux phases cristallines α et γ, on note une diminution de l'intensité du pic de diffraction et un décalage en 2θ lorsque la température augmente (O'Kane *et al.*, 1994 ; Ryan *et al.*, 1997).

De l'ambiante à 110°C, on observe un décalage des pics (040) et (130) vers les petits angles de diffraction sans pour autant perdre en intensité. Ce décalage indique une dilatation de la phase α. Au-delà de 110°C, ces mêmes pics se décalent dans le sens contraire vers les grands angles et l'intensité décroit rapidement indiquant une disparition des lamelles α (Figure 2.18 (a) et (b)).

D'après la Figure (c), on observe que l'intensité des pics (111), (-131) et (117) décroît dès les premières mesures à 30°C. On constate tout d'abord une diminution progressive jusqu'à environ 115°C puis une chute plus abrupte. De plus, on constate que le halo amorphe semble évoluer de façon notable seulement à partir de 70°C et ce jusqu'à 130°C sur la Figure (b). Cette évolution est contemporaine du début du pic T_{m2} identifié en DSC. Le début de l'épaulement T_{m2} correspond à la température où la phase γ disparaît totalement.

La Figure (c) permet de visualiser le fait que, jusqu'à 110°C, les pics de la phase α perdent très peu en intensité voire s'intensifient. Cela pourrait indiquer la trace d'un phénomène de recristallisation où la phase imparfaite γ fond puis recristallise en α ou fond directement. Ceci pondère notre affectation au polyéthylène qui, s'il existe, ne serait pas en grande quantité et explique le fait que nous n'en discernons pas la diffraction.

Concernant l'augmentation de l'angle on peut peut-être imaginer que la périodicité moyenne résulte de zones plus ou moins bien formées. Les zones les plus imparfaites fondraient en premier laissant la place aux cristaux les plus « parfaits ».

L'épaulement T_{m3} est plutôt contemporain de la disparition rapide de la cristallinité. Il correspondrait à un ralentissement de la cinétique de perte d'intensité α, peut être le signe d'une compétition entre la fusion des petites lamelles et/ou l'épaississement des grosses.

La fin de fusion identifiée en DSC (150°C) correspond bien à la disparition de la diffraction aux grands angles. Cependant, les études aux petits angles mettent en évidence des signaux qui perdurent à cette température même si ils restent difficiles à interpréter sur nos mesures.

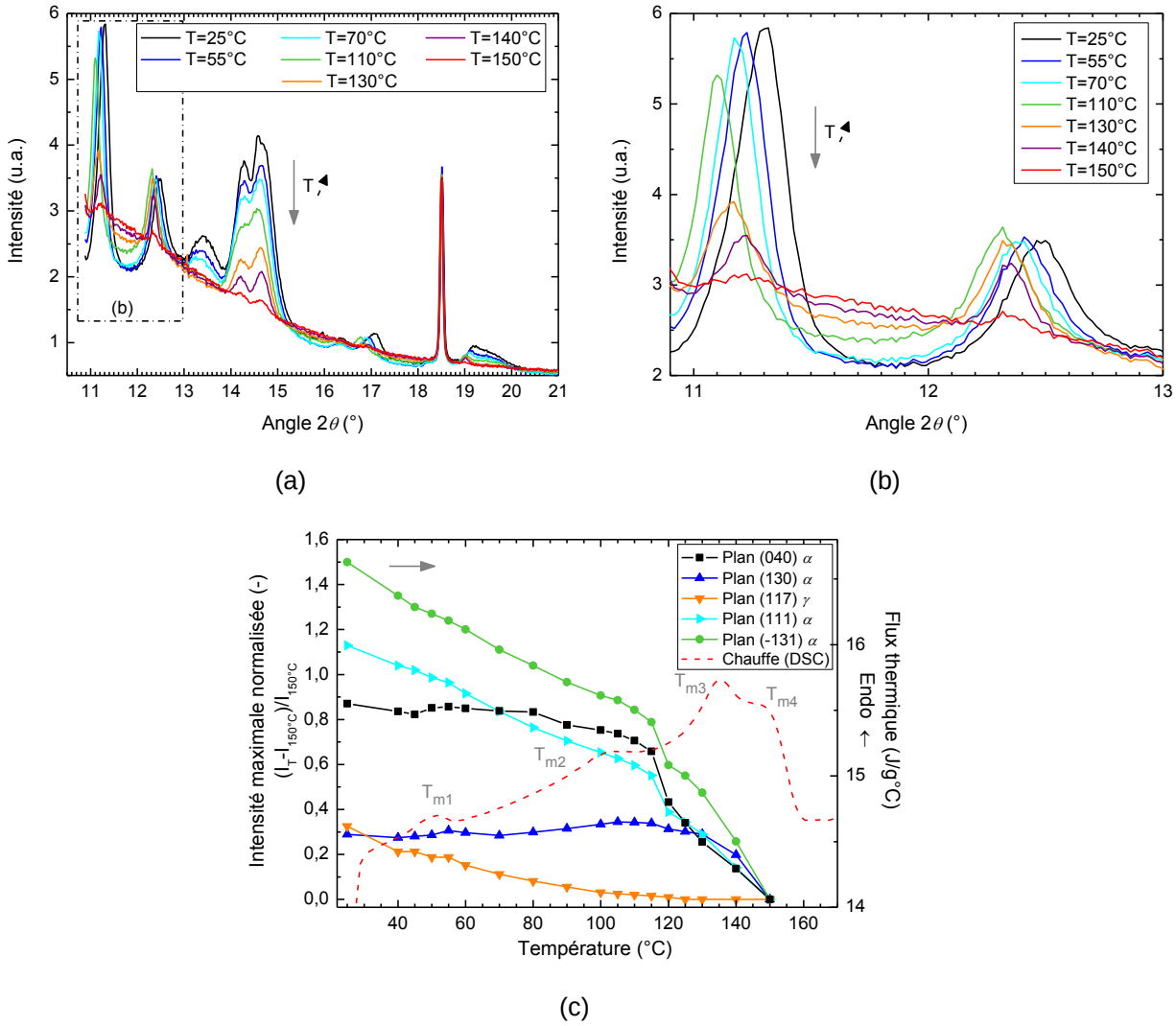
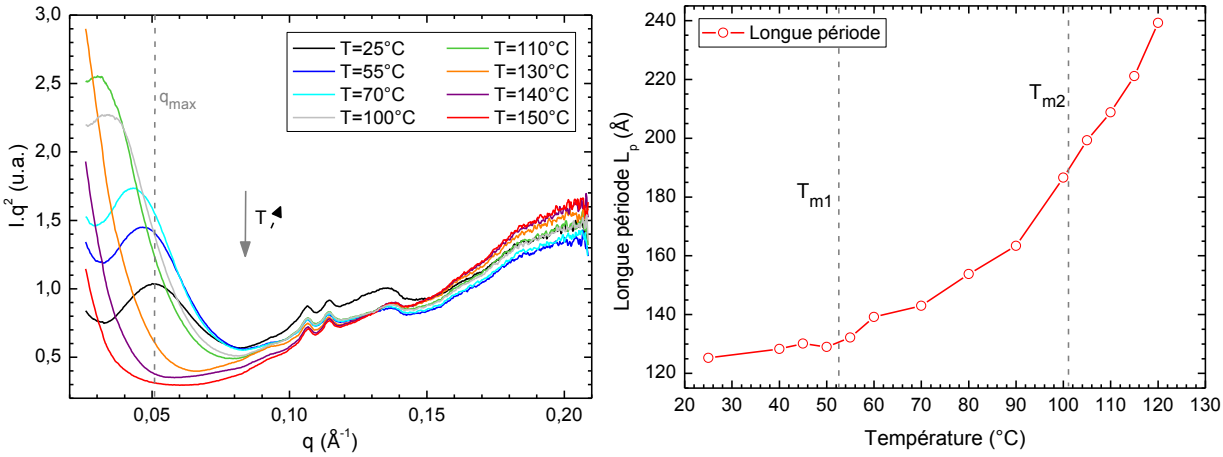


Figure 2.18 : (a) Evolution des diffractogrammes avec la température lors de la chauffe de l'Hifax, (b) agrandissement des deux premiers pics. (c) Evolution de l'intensité maximale de chaque pic de diffraction en fonction de la température.

Cette étude est complétée par l'observation des signaux aux petits angles lors de cette même chauffe. La Figure 2.19 montre la représentation de Kratky : $I.q^2$ = f(q) en fonction de la température. On observe trois pics à 0,106 – 0,114 et 0,137 Å^{-1} qui ne subissent aucune modification (décalage et/ou intensité) lors du chauffage du matériau. Nous nous focalisons alors sur les faibles valeurs de q où l'on observe un changement et qui correspond à la longue période. On remarque que, quand la température augmente, le pic a tendance à se décaler vers les faibles valeurs de q ce qui indique une augmentation de la longue période L_p (Figure (b)) (Fischer et Schmidt, 1962 ; *Sultanov et al.*, 1976). De plus, ce pic est de plus en plus combiné avec une intensité diffusée aux très petits angles. Cette forte intensité aux bas angles est probablement due à la structure désordonnée formée dans le mélange fondu hétérogène. La taille moyenne de ces structures désordonnées est de quelques centaines d'angströms. Quoiqu'il en soit cette structuration reste dans la zone de détection du SAXS (Wang *et al.*, 2001). L'intensité du pic associée aux lamelles semble augmenter mais il est probable que ce soit un artefact lié à la convolution de deux phénomènes puisque brusquement, une fois 130°C atteint, on ne distingue plus de pic q_{max}. Il s'agit de la zone où la fusion devient évidente dans l'analyse WAXS qui, même si elle ne permet pas la mesure du taux de cristallinité, montre bien une perte d'intensité sur toutes les diffractions. Au-dessus de 130°C, la courbe se décale vers les basses

valeurs du vecteur de diffusion. Il est difficile de dire si les périodicités résiduelles sont représentatives d'une structuration à des échelles de plus en plus grandes ou si la structuration s'efface.



(a) (b)

Figure 2.19 : Evolution (a) de $I.q^2$ en fonction de q et (b) de la longue période lors de la chauffe de l'Hifax.

Les valeurs numériques de q_{max}, de l'intensité I et de la longue période L_p sont récapitulées dans le Tableau 2.9. Les valeurs trouvées pour q_{max} et L_p sont du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées pour un polypropylène isotactique par Chaudemanche (2013) : q_{max} = 0,043 Å^{-1} et L_p = 146,1 Å ou par Mendoza (2005) : $115 \leq L_p \leq 130$ Å.

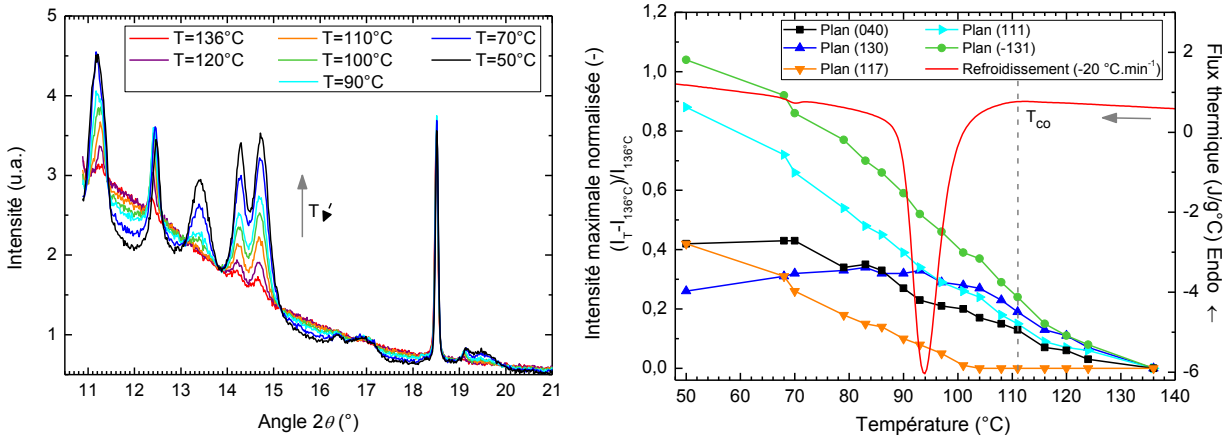
Tableau 2.9 : Evolution du q_{max}, de l'intensité I et de la longue période L_p lors de la chauffe de l'Hifax.

Température (°C)	25	55	70	100	110	120	130-140-150
$q_{max} \times 10^{-2}$ (Å^{-1})	5,02	4,75	4,39	3,37	3,01	2,63	/
Intensité (u.a.)	5,32	6,42	8,98	20,04	28,22	43,57	/
L_p (Å)	125,3	132,2	143	186,6	208,8	239,2	/

On constate, à l'image des observations WAXS, que le matériau évolue dès les basses températures. La longue période augmente peut-être d'abord à cause des dilatations thermiques. Cette augmentation s'accélère aux alentours de 50°C, ce qui est contemporain du début du pic de fusion T_{m1} tel que visible sur une trace DSC, mais pas d'une grande perte de cristallinité dans l'observation WAXS. La longue période moyenne augmente alors rapidement peut-être du fait de la fusion des lamelles les plus petites. Ces observations sont en accord avec les études de Fischer et Schmidt (1962) sur le polyéthylène dans la zone de fusion. A 130°C la perte de périodicité aux petits angles serait concomitante du ralentissement de la perte d'intensité aux grands angles proches de T_{m3}.

2.3.3 Influence du refroidissement sur les phases cristallines de l'Hifax

Une fois la température maximale atteinte (ici 150°C), le four est éteint et l'échantillon est refroidi librement à l'air ambiant. On obtient alors les diffractogrammes présentés à la Figure 2.20 où l'on observe que lorsque la température diminue, les pics de diffractions réapparaissent et augmentent en intensité. Les entités cristallines se reforment dans l'échantillon lors de la cristallisation (O'Kane *et al.*, 1994 ; Ryan *et al.*, 1997 ; Gradys *et al.*, 2005). On observe bien la formation de la phase cristalline γ au cours du refroidissement. La Figure 2.20 (b) montre l'évolution des intensités maximales des différents pics de diffraction en fonction de la température ainsi que sa corrélation avec la courbe de refroidissement à -20 °C.min^{-1} obtenue en DSC. Les premières traces de cristallisation sont perceptibles dès 125°C, c'est-à-dire avant que le thermogramme nous permette de définir la température de début de cristallisation T_{co} à environ 111°C. Cette dernière température est plus significative de l'évolution du halo amorphe. A partir de cette température, l'intensité augmente de façon plus rapide et cette augmentation se poursuit jusqu'à 50°C.



(a) (b)

Figure 2.20 : (a) Evolution des diffractogrammes avec la température en refroidissement de l'Hifax. (b) Evolution des intensités maximales de chaque pic de diffraction en fonction de la température.

Des diffractogrammes de SAXS enregistrés lors du refroidissement de l'Hifax sont montrés à la Figure 2.21. On remarque toujours les trois pics présents lors de la chauffe (Figure 2.19) qui ne subissent aucun changement ici lors du refroidissement. De 136 à 70°C, vers les faibles valeurs de q on n'observe pas de pic mais un décalage de la courbe vers les hautes valeurs de q ou de 2θ (flèche en pointillé). A partir de 60°C on constate la formation d'un pic à 0,038 Å^{-1} qui se décale vers les hauts q à 50°C et devient discernable car isolé de la diffusion centrale. Deux hypothèses peuvent être invoquées quant à la formation de ce pic. On pourrait en déduire une longue période qui diminue lors du refroidissement passant de 165,5 Å pour 60°C à de 139,8 Å pour 50°C. Ou bien on pourrait imaginer un effet de convolution entre un signal représentatif des lamelles cristallines dont l'intensité relative augmente et la diffusion centrale qui perd en intensité. Les analyses DSC et WAXS semblent corroborer la seconde hypothèse. En effet, la température de cristallisation de l'Hifax à cette vitesse est de 93°C, donc la périodicité des lamelles cristalline devrait être corrélée à de cette température et non 20°C en dessous.

Lors des essais, nous n'avons pas pu atteindre des valeurs de refroidissement inférieures à 50°C car, à partir de cette température, le refroidissement devient plus lent et le temps d'accès au synchrotron ne nous le permettait pas. Cependant, les premiers points permettent de voir la tendance pour la suite des températures avec la formation du pic q_{max} et son décalage vers les hautes valeurs de q.

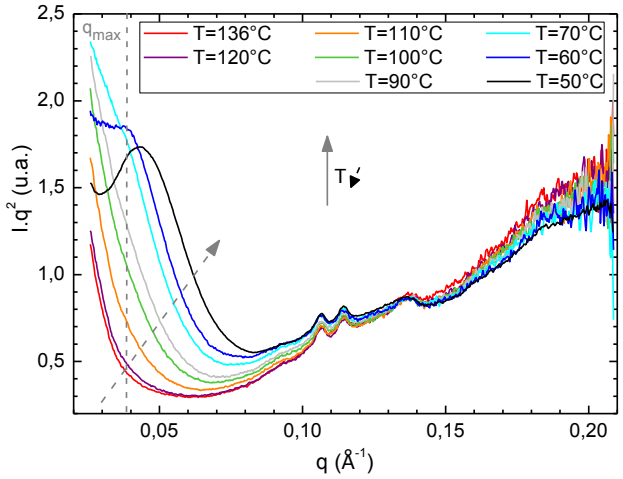


Figure 2.21 : Evolution de $I.q^2$ en fonction de q lors du refroidissement de l'Hifax.

2.3.4 Influence de la chauffe sur les phases cristallines du GSPP

De la même manière, des essais ont été réalisés sur le GSPP en balayage en température de l'ambiante à 170°C. Les résultats sont donnés à la Figure 2.22. Comme pour l'Hifax, on observe que lors de la chauffe, l'intensité des pics de diffractions diminue traduisant une perte de structure cristalline dans le matériau. On observe que ce phénomène est diffus jusqu'à 160°C puis à 168°C, l'ensemble des pics disparaissent abruptement. Pour les pics entre 11 et 15°, on observe comme pour l'Hifax, d'abord un décalage des sommets des pics vers les bas angles puis vers 150°C un décalage en sens inverse. Cette évolution non monotone est difficile à expliquer à ce stade. L'intensité maximale des pics est donnée à la Figure 2.22 (c) où l'on observe une quasi stabilité des intensités entre l'ambiante et 150°C puis une diminution abrupte.

De plus, le halo amorphe évolue notablement au début du pic DSC, vers 140°C. Un signal aux petits angles est visible après la fusion qui peut être une trace d'une structuration du fluide.

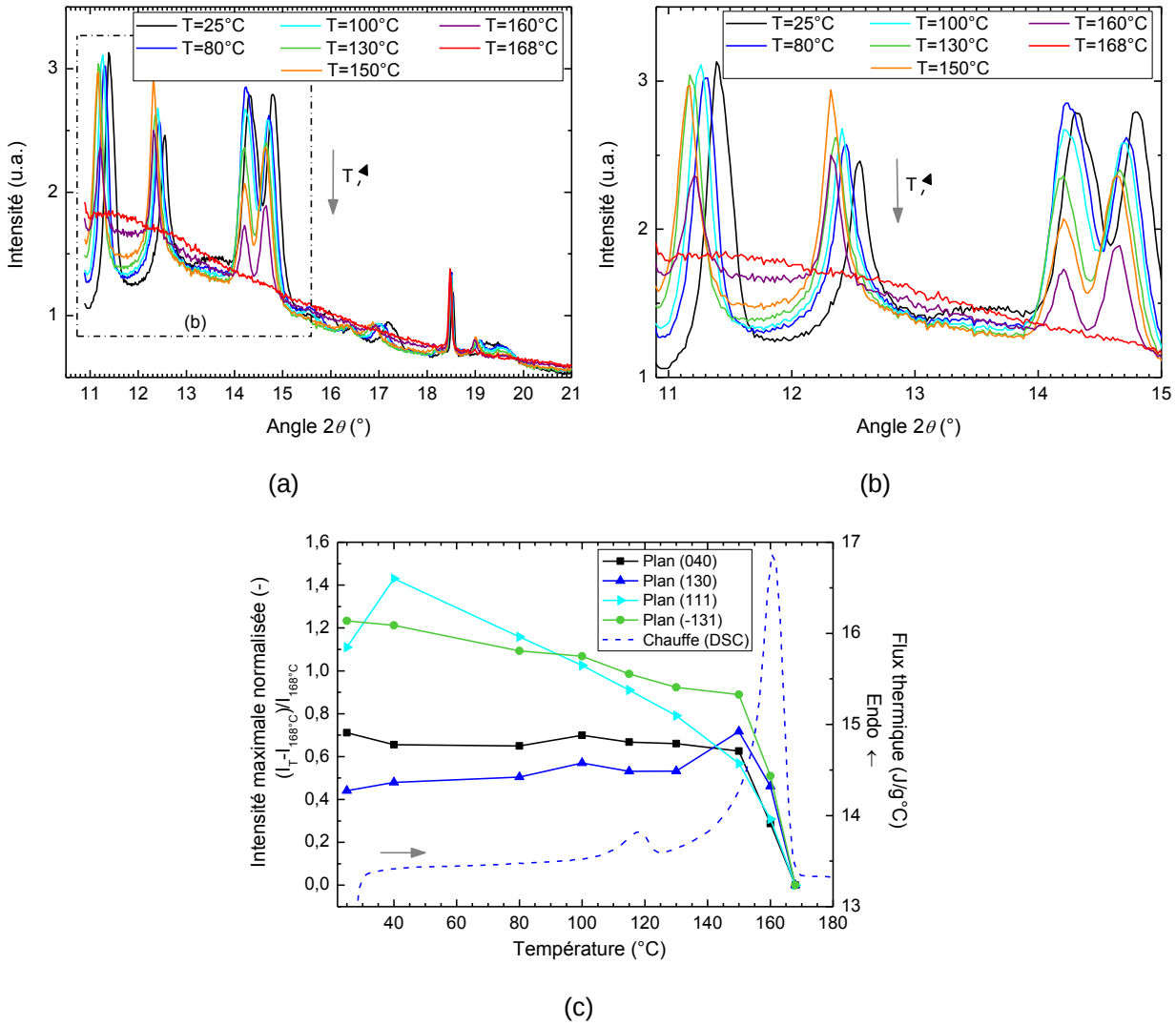
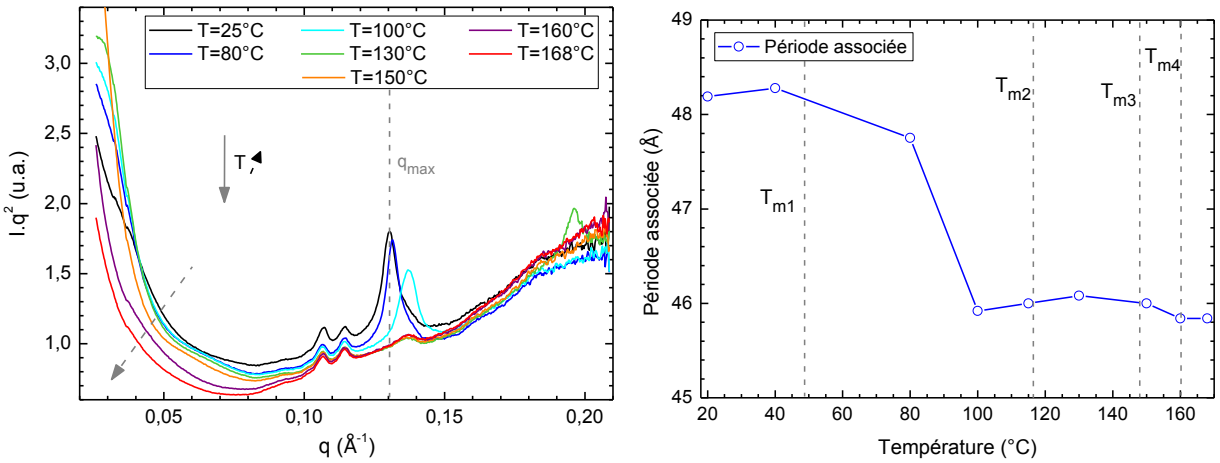


Figure 2.22 : (a) Evolution des diffractogrammes avec la température lors de la chauffe du GSPP, (b) un agrandissement des trois premiers pics. (c) Evolution de l'intensité maximale de chaque pic de diffraction en fonction de la température.

Les résultats SAXS sont donnés à la Figure 2.23. Comme pour l'Hifax, on observe les deux mêmes pics à 0,106 et 0,114 $Å^{-1}$ qui ne subissent aucune modification pendant la chauffe. Mais contrairement à l'Hifax, le pic de diffraction à 0,137 $Å^{-1}$ évolue au cours de la chauffe. Effectivement, lorsque la température augmente, la valeur de q_{max} augmente ce qui implique donc une diminution de la période associée. Cependant, on constate que l'évolution de ce pic et donc de la période associée reste faible, comparé à celle de l'Hifax, sur la totalité du domaine de température étudiée. On remarque que la période associée à la diffraction chute à partir de T_{m1} correspondant à la fusion du polyéthylène basse densité du GSPP identifiée lors de la première chauffe en DSC. Les valeurs de q_{max} ainsi que de la période associée sont résumées dans le Tableau 2.10. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 50 Å. Contrairement à l'Hifax, on n'observe pas nettement de pic aux faibles valeurs de q. On distingue une légère courbure vers 0,04 $Å^{-1}$ pour la courbe obtenue à 25°C qui aurait tendance à se décaler vers les basses valeurs de q lors de la chauffe. D'après la flèche en pointillé, on observe un décalage des courbes.



(a) (b)

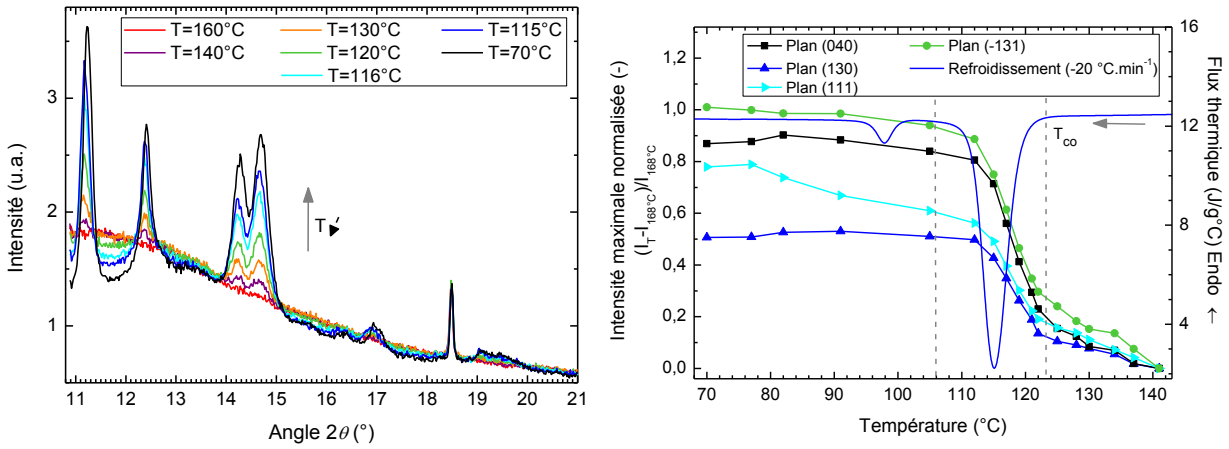
Figure 2.23 : Evolution (a) de $I.q^2$ en fonction de q et (b) de la longue période lors de la chauffe du GSPP.

Tableau 2.10 : Evolution du q_{max}, de l'intensité I et de la période associée lors de la chauffe du GSPP.

Température (°C)	25	80	100	130-150-160-168
$q_{max} \times 10^{-1}$ (Å^{-1})	1,30	1,32	1,37	1,37
Intensité (u.a.)	1,06	1,01	0,81	0,56
Période (Å)	48,2	47,8	45,9	45,8

2.3.5 Influence du refroidissement sur les phases cristallines du GSPP

A 168°C, le four est éteint afin de laisser l'échantillon refroidir à l'air libre et des acquisitions de diffractogrammes sont réalisées pendant 10 minutes toutes les 12 secondes. La Figure 2.24 (a) montre les diffractogrammes à certaines de ces températures. Comme pour l'Hifax, on observe que le refroidissement induit la formation de la phase cristalline α (O'Kane *et al.*, 1994 ; Ryan *et al.*, 1997 ; Gradys *et al.*, 2005). La Figure 2.24 (b) reprend les intensités maximales (sommet du pic) normalisées en fonction de la température ainsi que la courbe DSC du refroidissement du GSPP à -20 °C.min^{-1}. On observe trois phases dans la variation de l'intensité des pics. La première phase de 143 à 123°C où l'intensité augmente doucement. La seconde de 123 à 110°C où l'intensité augmente de façon abrupte et ensuite une dernière phase de 110 à 70°C où l'intensité des pics est quasi constante. Si l'on s'intéresse à la deuxième phase et qu'on la corrèle avec les données de cristallisation obtenue en DSC, on remarque que cela correspond exactement au pic de cristallisation (T_{cp2}) du polypropylène à -20 °C.min^{-1} (vitesse trouvée lors de la calibration du four). On remarque que le début de la cristallisation T_{co} identifiable par DSC coïncide avec la forte montée de l'intensité. Cependant, il est difficile de justifier la première phase d'augmentation de l'intensité car elle se trouve 20°C au-dessus de T_{co}.



(a) (b)

Figure 2.24 : (a) Evolution des diffractogrammes avec la température en refroidissement du GSPP. (b) Evolution des intensités maximales de chaque pic de diffraction en fonction de la température.

La Figure 2.25 illustre les signaux aux petits angles où l'on constate encore les deux pics à 0,106 et 0,114 Å^{-1} qui ne subissent aucun changement. Le pic à 0,137 Å^{-1} qui était modifié lors du chauffage ne subit dans le cas du refroidissement aucune modification en intensité ou valeur de q. Deux hypothèses peuvent être trouvées pour expliquer cela. La première hypothèse est que la vitesse de refroidissement de l'étude ne permet pas la formation de la structuration responsable de ce pic. La deuxième hypothèse est que, lors des essais, les températures atteintes ne sont pas encore assez faibles pour observer une modification de ce pic.

On observe aux basses valeurs de q l'apparition d'un pic similaire à celui de l'Hifax. En effet, à partir de 115°C, on observe une bosse se former puis se décaler vers les hauts q indiquant ainsi une diminution de la longue période. A 155°C, q_{max} est à 0,031 Å^{-1} et à 70°C, il est de 0,039 Å^{-1}. Ce pic qui n'était pas réellement visible lors de la chauffe indique soit que cette espèce cristalline se forme sous certaines conditions de refroidissement soit que nous avons un problème de déconvolution. Notons toutefois que l'épaulement apparaît à 115 °C ce qui est contemporain de la cristallisation observée en DSC.

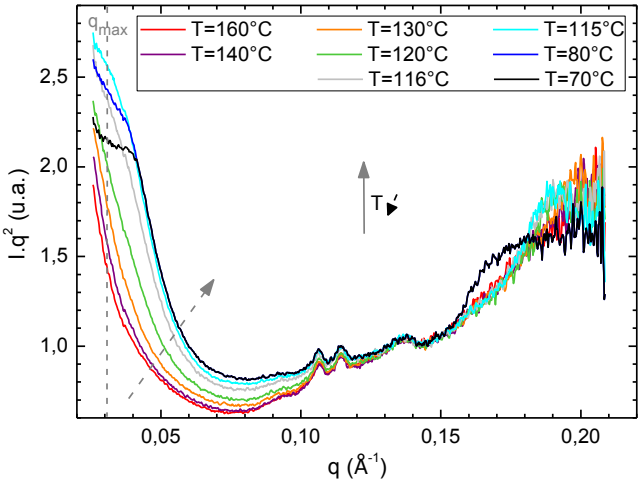


Figure 2.25 : Evolution de $I.q^2$ en fonction de q lors du refroidissement du GSPP.

Nous venons de mettre en évidence des évolutions microstructurales qui accompagnent les évolutions de température.

Nous retiendrons ici qu'à un instant donné la microstructure du matériau (taux de cristallinité, taille de lamelle et composition en phase γ) ne dépend pas que de la température mais de toute l'histoire thermique (chauffage, refroidissement, vitesse).

Les analyses DSC permettent d'estimer les débuts et fins de transition de phases mais on ne peut pas exclure que les petites évolutions observées en diffraction des rayons X (existence d'une périodicité cristalline avant l'offset ou persistance d'une texturation après fusion) n'aient un effet mécanique.

2.4 Conclusion

Ce chapitre est axé sur la caractérisation des deux matériaux constituant le revêtement des pipelines offshore. Le premier matériau, l'Hifax, est présent à la fois dans la field joint coating et le PP solide et le PP topcoat du parent coating. Le deuxième matériau, le GSPP est le constituant principal du parent coating. Ces deux matériaux vont au cours du procédé industriel subir des phases de chauffe et de refroidissement.

Les différences des propriétés physico-chimiques ainsi que la microstructure des deux matériaux a été misent en évidence. L'Hifax est un mélange de polyéthylène et de polypropylène alors que le GSPP est un composite avec une matrice mélange de copolymères éthylène-propylène et des microbilles de verre creuses. Ces microbilles de verre ont pour but d'abaisser la conductivité thermique du matériau.

Le comportement thermique de l'Hifax et du GSPP est étudié en détail à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage. Nous avons déterminé leurs températures de cristallisation et de fusion en fonction de la vitesse. La gamme de vitesse choisie est en adéquation avec les vitesses trouvées dans le procédé industriel déterminées à la fois par simulation numérique et par instrumentation du revêtement d'un pipeline lors du procédé industriel (Chapitre IV).

Une première série d'analyse de diffraction des rayons X aux grands angles a permis de mettre en évidence la présence de phases cristallines α et γ dans l'Hifax. La proportion de ces phases dépend de la vitesse du refroidissement préalable du matériau : plus le refroidissement est lent, plus la quantité de phase γ est importante. De ce fait, suivant la position, à peau ou à cœur, dans l'épaisseur du revêtement (70 mm) le matériau aura des propriétés mécaniques différentes. De son côté, le GSPP n'est composé que d'une seule phase cristalline α.

Une étude de l'évolution des phases cristallines des matériaux a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X aux grands et petits angles lors d'essai au synchrotron. Ces derniers ont été menés à la fois en chauffe et en refroidissement et mettent en évidence des différences d'évolution entre les deux matériaux. Lors de la chauffe, l'évolution de la structure cristalline du GSPP est quasi stable jusqu'à 140°C où elle chute de façon brutale. Cela met donc en exergue la nécessité de dépasser cette température de 140°C pour permettre la réalisation du soudage. De son côté, l'Hifax évolue dès le début de la chauffe de façon régulière. Lors du refroidissement, un comportement similaire à celui décrit précédemment pour la chauffe est observé respectivement pour les deux matériaux. Les essais sur l'Hifax mettent en évidence la capacité de ce matériau à accommoder le développement de contraintes sur un domaine très étendu de température lors du refroidissement, ce qui n'est pas le cas du GSPP.

Chapitre III : Caractérisation thermomécanique des matériaux dans la zone de soudage

Table des matières

3 Caractérisation thermomécanique des matériaux dans la gamme de soudage 52

3.1 Rhéologie fluide.....52

3.1.1 Courbes maîtresses.....54

3.1.2 Balayage en température.....57

3.2 Analyse thermomécanique dynamique en torsion.....57

3.2.1 Balayage en température.....58

3.2.2 Comparaison avec les essais de DMTA.....59

3.3 Rhéologie dans la zone de transition.....60

3.3.1 Influence de la vitesse de refroidissement et de chauffe.....63

3.3.2 Influence de la fréquence de sollicitation.....65

3.4 Relation rhéologie dans la zone de transition / analyse thermodynamique.....67

3.4.1 Etat de l'art.....67

3.4.2 Effet de la cristallisation et de la fusion sur les propriétés rhéologiques.....72

3.4.3 Corrélation avec le taux de transformation.....79

3.5 Conclusion.....86

3 Caractérisation thermomécanique des matériaux dans la gamme de soudage

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux comportements thermomécaniques des deux matériaux constituant le revêtement des pipelines offshore dans la gamme de soudage. Cette gamme de soudage fait référence au domaine de températures où les matériaux passent de l'état fondu à l'état solide et inversement de l'état solide à l'état fondu.

Dans un premier temps, les matériaux sont caractérisés de façon classique dans le domaine fondu à l'aide de la rhéologie dynamique. Cette étude permet notamment de déterminer les temps de relaxation rhéologiques du matériau. Dans un second temps, le comportement des matériaux est étudié dans le domaine solide par le biais de l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) en torsion rectangulaire. Ces données sont confrontées aux résultats obtenus en traction rapportés au Chapitre V. Finalement, nous nous sommes intéressés aux comportements dans la zone de transition pendant la cristallisation ou la fusion. Cette étude est précédée d'un état de l'art détaillé sur la corrélation entre la viscosité complexe d'un matériau et son taux de transformation. Grâce aux données sur la cristallisation et la fusion, obtenues en DSC au Chapitre II, nous établirons une corrélation entre les grandeurs rhéologiques et d'une part la cristallisation et d'autre part la fusion.

3.1 Rhéologie fluide

- ***Description de la technique***

Les analyses rhéologiques ont été effectuées en cisaillement oscillatoire sur un rhéomètre à contrainte imposée Anton Paar MCR-302. Le rhéomètre applique une contrainte sur le disque supérieur et mesure le déplacement angulaire de l'échantillon sous l'effet de la contrainte à l'aide d'un capteur de déplacement. La géométrie utilisée ici est de type plan-plan de diamètre 25 mm avec un entrefer imposé de 1 mm. Le rhéomètre peut imposer des fréquences angulaires ω allant de 10^{-7} à 628 rad.s^{-1} et sa gamme de mesure de couple s'étend de 1.10^{-8} à 2.10^{-2} N.m. L'outil inférieur, fixe, du rhéomètre est équipé d'un thermocouple, c'est donc la température du plateau inférieur qui sera assimilée à celle de l'échantillon. Les mesures sont le plus souvent réalisées à température constante. Les balayages en températures sont effectués à faibles vitesses. Tous les essais sont faits sous atmosphère d'azote afin d'éviter l'oxydation des échantillons. Les pastilles de 25 mm par 1,5 mm sont préformées par thermocompression simple dans le cas de l'Hifax et prélevées dans le revêtement d'un pipe dans le cas du GSPP (Chapitre II, paragraphe 2.2.1).

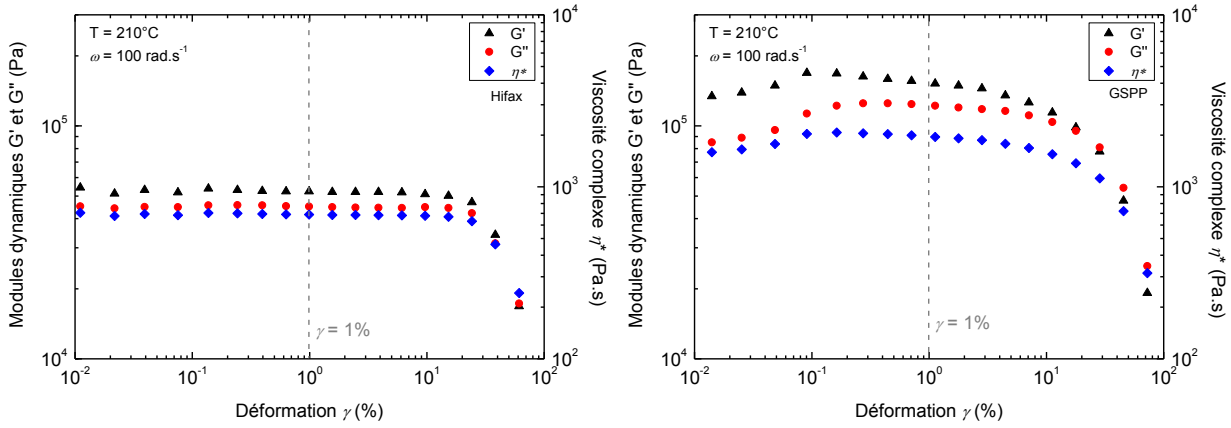
Différentes mesures ont été effectuées, puis traitées par le logiciel du fournisseur, comme le module élastique G', le module de perte G'' et la viscosité complexe η^*. Les modules G' et G'' correspondent aux parties réelles et imaginaires du module de cisaillement complexe. Ils donnent une indication sur le comportement du matériau : si $G' > G''$, le matériau a un comportement pseudo-solide ; si au contraire $G' < G''$, le matériau a un comportement pseudo-liquide. La viscosité complexe est reliée aux modules élastique et de perte par la relation suivante :

$$\eta^*(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i\frac{G'(\omega)}{\omega} \tag{3.1}$$

- ***Domaine de viscoélasticité linéaire***

Un balayage en déformation est réalisé entre 0,01 et 100% à une fréquence angulaire de 100 rad.s^{-1} et une température de 210°C. Ce test permet de déterminer le domaine viscoélastique linéaire du matériau. Dans ce domaine, les modules observés ne sont pas fonction de l'amplitude de la

déformation. Le domaine viscoélastique linéaire dépend de la fréquence de sollicitation imposée par le rhéomètre. On admettra que ce domaine que l'on détermine à haute fréquence sera aussi valable à plus faibles fréquences conformément aux habitudes (Carrot et Guillet, 1999). La Figure 3.1 illustre les domaines viscoélastiques linéaires des deux matériaux à 210°C et 100 rad.s^{-1} correspondant ainsi à la fréquence la plus élevée de nos essais. Pour l'Hifax, on observe que les modules dynamiques sont constants sur une gamme de déformation allant de 0,01 et 100% et ensuite ils chutent. On décide de se positionner à 1% de déformation par la suite. Pour le GSPP, les modules croissent d'abord, puis se stabilisent, puis décroissent. De par sa composition, le GSPP a un aspect hétérogène, il est donc possible que des effets de structure perturbent l'analyse rhéologique. Il est toutefois nécessaire de concilier à la fois la précision des mesures, délicates à basses déformations, et l'analyse mécanique : nous choisissons d'imposer une déformation de 1%.

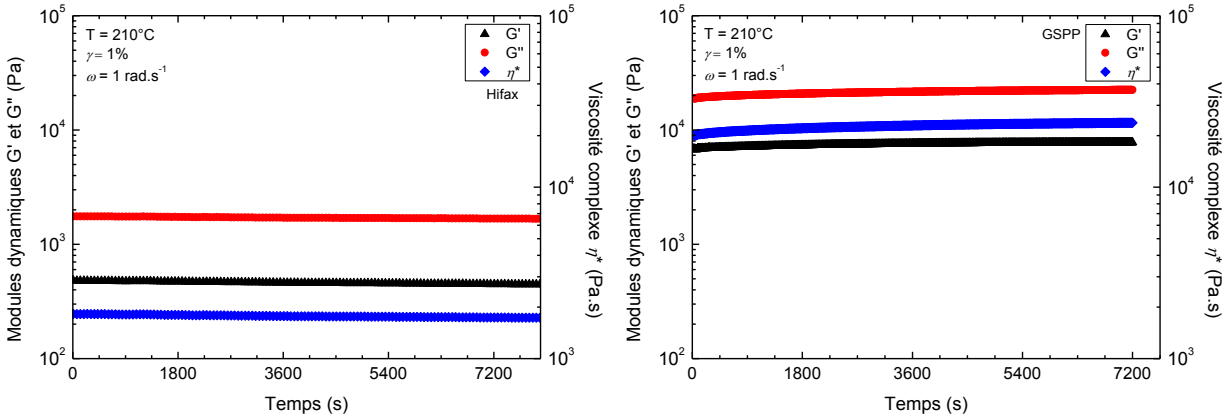


(a) (b)

Figure 3.1 : Evolution des modules dynamiques et de la viscosité complexe en fonction de la déformation à T = 210°C et ω = 100 rad.s^{-1} (a) de l'Hifax et (b) du GSPP.

- ***Stabilité thermique***

Les essais, surtout à basses fréquences, peuvent imposer au polymère des temps de séjour à haute température assez long. L'absence d'oxygène réduit les risques de dégradation mais ne les annule pas. Il convient donc de s'assurer que les polymères ne se dégradent pas. Pour cela, les échantillons sont placés à 210°C à une déformation de 1% et une fréquence angulaire de 1 rad.s^{-1} pendant 2 heures. La température de 210°C est la limite maximale testée et il sera admis que si le polymère est stable à cette température alors il le sera pour des températures inférieures. La Figure 3.2 illustre l'évolution des modules dynamiques G' et G'' ainsi que la viscosité complexe η^* en fonction du temps. On remarque que les modules de l'Hifax sont stables pendant le temps d'analyse. Au bout de 7200 secondes, le module élastique G' varie de seulement 6% et le module de perte G'' de 4%. Quant au GSPP, on constate une légère augmentation des modules au début de l'analyse puis une stabilisation. Dans ce cas, G' varie de 11% et G'' de 16% en 7200 secondes, ce qui est supérieur aux variations de l'Hifax. Cependant, cette analyse est réalisée sur un temps long et les balayages en fréquence réalisés ultérieurement (paragraphe 3.1.1) durent moins longtemps, en moyenne 45 minutes (2700 secondes). Cette augmentation est peut être, elle aussi à associer à la nature hétérogène du matériau. Nous retiendrons seulement que les modules augmentent alors que les polypropylènes ne sont pas connus pour réticuler mais plutôt pour se dégrader par coupures de chaînes. Même si on ne peut pas totalement exclure une consommation de plastifiant le polymère ne doit pas être le siège d'une dégradation notable. Une incertitude de 10 à 16% reste acceptable pour nos essais.



(a) (b)

Figure 3.2 : Evolution des modules dynamiques et de la viscosité complexe en fonction du temps à T = 210°C, γ = 1% et ω = 1 rad.s^{-1} (a) de l'Hifax et (b) du GSPP.

3.1.1 Courbes maîtresses

Des balayages en fréquence ont été effectués entre 10^{-2} et 10^{2} rad.s^{-1} à différentes températures allant de 170 à 220°C. A l'aide du principe de superposition temps-température, on fait glisser les courbes les unes par rapport aux autres afin d'obtenir une courbe maîtresse des modules dynamiques sur une plus large gamme de fréquence.

La Figure 3.3 illustre les courbes maîtresses des modules dynamiques des deux matériaux. De manière générale, on remarque que les modules dynamiques du GSPP sont plus élevés que ceux de l'Hifax de pratiquement un facteur 10. L'Hifax a un comportement newtonien (viscosité indépendante du taux de cisaillement) à basses fréquences, puis il présente un comportement rhéofluidifiant lorsque la fréquence augmente. Le comportement du GSPP diffère de celui de l'Hifax aux basses fréquences avec la présence d'une contrainte seuil qui se traduit par l'augmentation de la viscosité complexe. Pour les polymères classiques, dans la zone terminale (basses fréquences), la pente théorique de G'' est de 1 et celle de G' est de 2 (Agassant *et al.*, 2014). Cela est à peu près vérifié pour l'Hifax où l'on retrouve une pente de 0,97 pour le module de perte et de 1,58 pour le module élastique. Pour le GSPP les valeurs obtenues sont beaucoup plus faibles : 0,69 pour G' et 0,76 pour G'' (valeurs prises avant le changement de pente) et on observe un plateau aux fréquences les plus basses. Cet effet est proche de celui observé dans les nanocomposites (Lertwimolnun et Vergnes, 2004-2005 ; Cassagnau, 2008 ; Dorigato *et al.*, 2010 ; Vergnes, 2001 et Normand, 2016) attribué à des effets de percolation de charge. Ce phénomène a déjà été rapporté dans les travaux de Bretas et Powell (1985), sur des polymères renforcés de billes de verre. Ils montrent que la hauteur du plateau dépend fortement des interactions physicochimiques entre les billes de verre et la matrice polymère mais aussi entre les billes de verre elles-mêmes. Le même phénomène est observé par Li *et al.* (1990) sur des ABS contenant des nodules de caoutchouc. Dans notre cas, les microbilles de verre du GSPP pourraient se réorganiser dans la matrice. Cette réorganisation pourrait introduire une contribution d'échelle de temps plus longue, différente de celle du polymère.

Il est possible d'obtenir la courbe maîtresse de la viscosité en fonction de la fréquence en traçant la viscosité réduite $\eta^*/_{aT}$ (Figure 3.3). La variation de la viscosité complexe avec la fréquence est bien représentée par le modèle de Carreau-Yasuda classique (Equation 3.2) pour l'Hifax et de Carreau-Yasuda avec une contrainte seuil (Equation 3.3) pour le GSPP :

$$\eta^*(\omega) = \eta_0[1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{(m-1)}{a}} \quad (3.2)$$

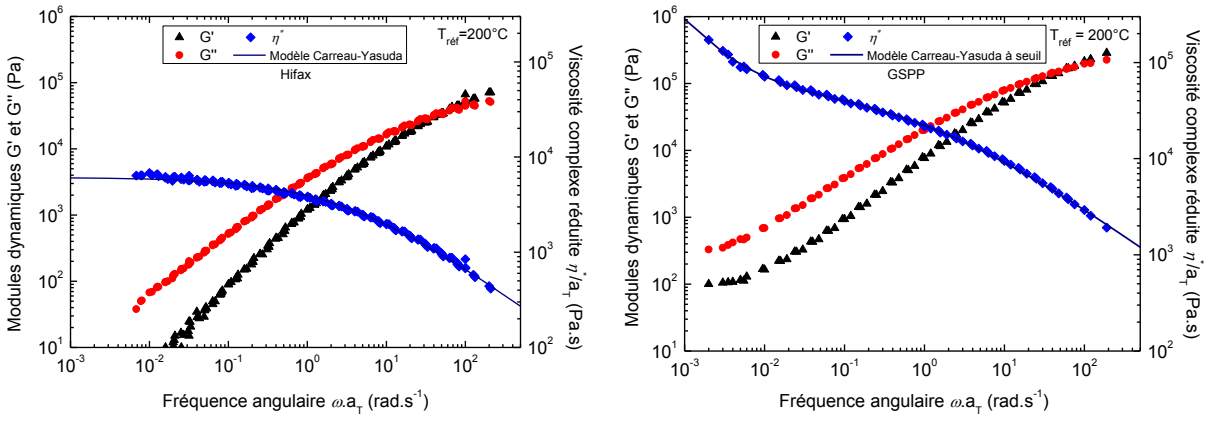
$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0[1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{(m-1)}{a}} \quad (3.3)$$

Avec σ_0 une contrainte seuil, η_0 la viscosité newtonienne, λ un temps caractéristique, a le paramètre de Yasuda et m l'indice de pseudoplasticité. L'indice de pseudoplasticité m varie entre 0 et 1 correspondant respectivement à un corps rigide plastique et un fluide newtonien. Entre 0 et 1, on retrouve le comportement d'un matériau pseudoplastique.

En appliquant la méthode des moindres carrés, on peut identifier les différents paramètres du modèle pour les deux matériaux. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 3.1 et la Figure 3.3 montre une bonne corrélation entre ce modèle et les valeurs expérimentales.

Tableau 3.1 : Valeurs des paramètres de Carreau-Yasuda.

Matériau	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	λ (s)	a (-)	m (-)
Hifax	/	6100	0,327	0,57	0,4
GSPP	230	57570	1,111	0,45	0,4



(a) (b)

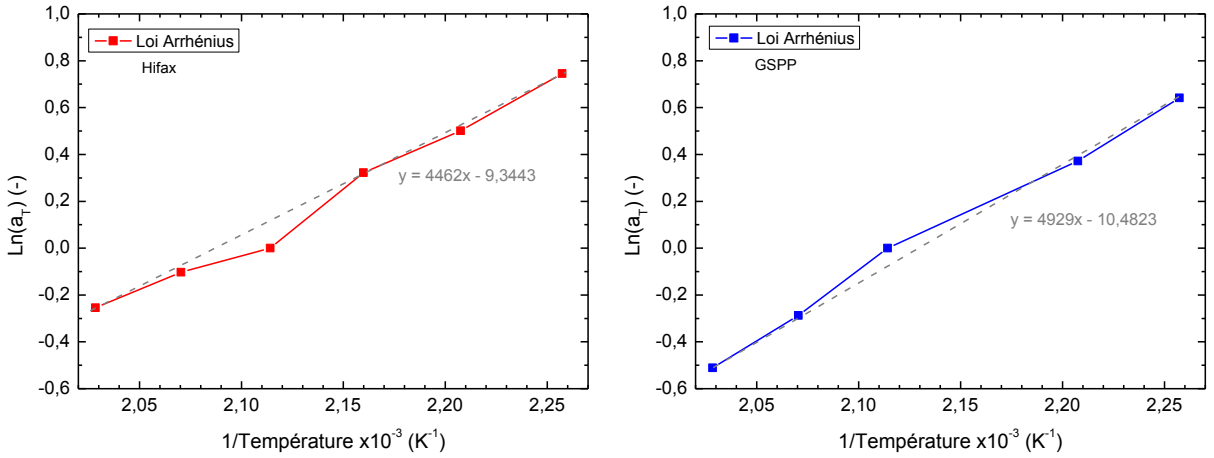
Figure 3.3 : Courbes maîtresses des modules G' et G'' et de la viscosité complexe η^* et la comparaison avec le modèle de Carreau-Yasuda (a) de l'Hifax et (b) du GSPP ($T_{réf}$ = 200°C).

Les facteurs de glissement utilisés pour les courbes maîtresses obéissent à une loi d'Arrhénius (Figure 3.4) :

$$a_T = exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{réf}}\right)\right] \quad (3.4)$$

Avec E_a l'énergie d'activation du matériau, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température de la mesure et $T_{réf}$ une température de référence arbitraire.

Les énergies d'activation des deux matériaux sont proches : E_a(Hifax) = 36 kJ.mol^{-1} et E_a (GSPP) = 41 kJ.mol^{-1}.



(a) (b)

Figure 3.4 : Détermination de l'énergie d'activation (a) de l'Hifax et (b) du GSPP à l'aide de la loi d'Arrhénius.

Grâce à la loi d'Arrhénius et à l'énergie d'activation déterminée précédemment, il est possible de calculer les temps de relaxation rhéologique à différentes températures. Pour cela, il est d'usage de faire l'hypothèse que le temps de relaxation suit la même évolution que la viscosité complexe avec la température. Deux méthodes sont employées pour déterminer ces temps de relaxation rhéologique (Nicodeau, 2005). La première consiste à prendre l'intersection entre les courbes de modules G' et G'' (modèle de Maxwell) et la seconde consiste à prendre le temps caractéristique λ du modèle de Carreau-Yasuda. Les temps obtenus par ces méthodes sont détaillés au Tableau 3.2 pour diverses températures qui seront utilisées dans les Chapitres IV et V. De façon générale, on note qu'une diminution de température entraîne une augmentation du temps de relaxation. A partir de l'intersection des courbes de modules, on trouve un temps de relaxation à 200°C de 0,018 s et de 0,016 s pour respectivement l'Hifax et le GSPP. Ce temps de relaxation est donc similaire pour les deux matériaux. A partir du modèle de Carreau-Yasuda, on trouve un temps de relaxation à 200°C de 0,327 s et de 1,111 s pour respectivement l'Hifax et le GSPP. On constate, avec cette méthode, un rapport de presque 4 entre les deux matériaux et cela pour toutes les températures. On note donc que les temps obtenus sont très différents suivant la méthode employée. Nous nous baserons par la suite, dans le Chapitre V, sur les temps les plus longs.

Tableau 3.2 : Temps de relaxation rhéologiques déterminés à partir de l'intersection des courbes des modules et du modèle de Carreau-Yasuda à différentes températures d'études pour l'Hifax et le GSPP.

Temps de relaxation (s)		120°C	150°C	160°C	180°C	200°C $T_{référence}$
Intersection modules	Hifax	0,113	0,052	0,040	0,026	0,018
	GSPP	0,133	0,054	0,042	0,025	0,016
Carreau-Yasuda	Hifax	2,137	0,974	0,769	0,494	0,327
	GSPP	9,269	3,807	2,908	1,759	1,111

3.1.2 Balayage en température

Un balayage en température réalisé de 230 à 130°C à ω = 10 rad.s^{-1} pour les deux matériaux mène à des considérations équivalentes avec un GSPP significativement plus visqueux que l'Hifax (Figure 3.5). Le GSPP présente de nouveau, au-delà de 225°C les plateaux observables sur les courbes maîtresses à la Figure 3.3.

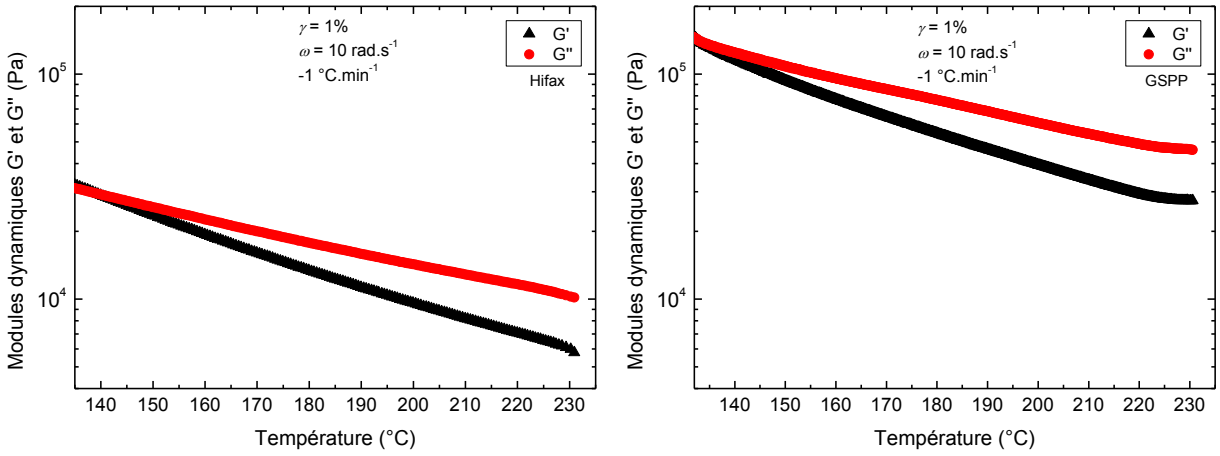


Figure 3.5 : Evolution des modules dynamiques en fonction de la température (domaine fondu) à γ = 1%, ω = 10 rad.s^{-1} et en refroidissement à -1 °C.min^{-1} (a) de l'Hifax et (b) du GSPP.

3.2 Analyse thermomécanique dynamique en torsion

Dans cette partie, on s'intéresse à la rhéologie des matériaux du revêtement dans le domaine solide en réalisant des balayages en température.

- ***Description de la technique***

Les essais dynamiques de torsion rectangulaire s'effectuent à l'aide d'un rhéomètre ARES de Rheometric Scientific. L'échantillon est maintenu entre deux mors et le mors inférieur impose, grâce à un moteur, une faible déformation avec une sollicitation sinusoïdale (Figure 3.6). Le mors supérieur est muni d'une mesure de couple. La contrainte de cisaillement et son déphasage sont déduits de cette mesure. Après avoir vérifié comme précédemment le domaine de viscoélasticité linéaire, des balayages en température en refroidissement à -1 °C.min^{-1} sont réalisés de 125°C à -50°C pour l'Hifax et de 150°C à 25°C pour le GSPP. Dans le four à convection, les basses températures en-dessous de l'ambiante sont atteintes avec de l'azote liquide.

Les échantillons d'Hifax aux dimensions 40 × 10 × 4 mm sont usinés dans des plaques obtenues par thermocompression (Chapitre II, paragraphe 2.2.1). La longueur effective des échantillons lors des essais est de 40 mm afin de limiter le risque de flambage. Les échantillons de GSPP sont directement prélevés dans le revêtement du pipeline et usinés aux dimensions désirées.

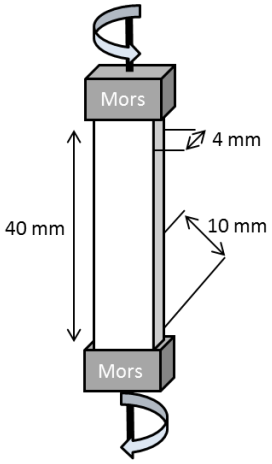


Figure 3.6 : Schéma du montage en torsion rectangulaire.

- ***Domaine de viscoélasticité linéaire***

Des balayages en déformation sont réalisés entre 10^{-5} et 10^{-1}% à une fréquence angulaire de 100 rad.s^{-1} et des températures variant de -50 à 125°C pour l'Hifax et de 25°C à 150°C pour le GSPP. Sur la gamme de déformation étudiée, G' est constant. Pour G'', on observe des variations importantes à basses déformations mais on se trouve à la limite de résolution de l'appareil. La Figure 3.7 montre le domaine obtenu à 25°C. Une déformation de 0,01% est choisie pour les deux matériaux lors des essais de balayages en température.

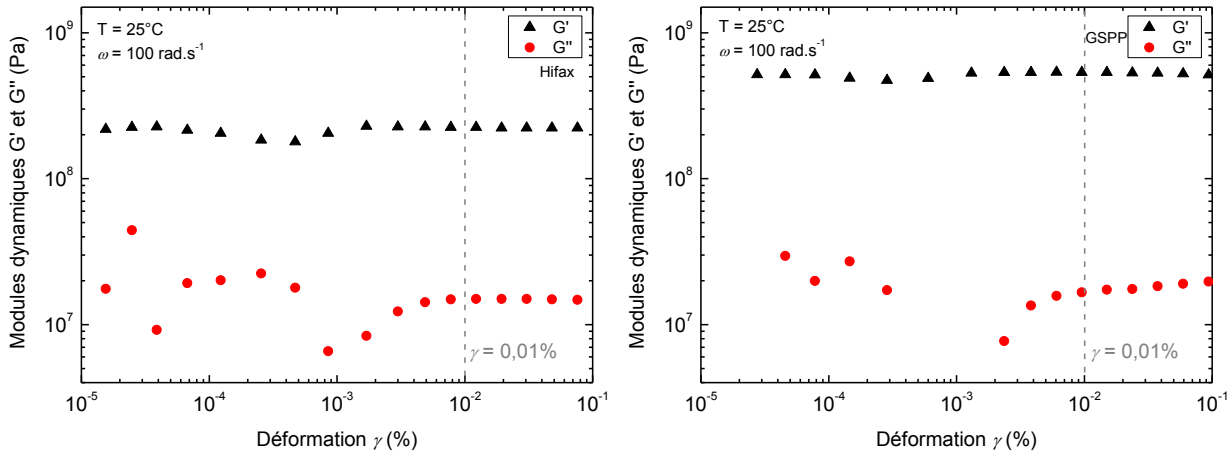


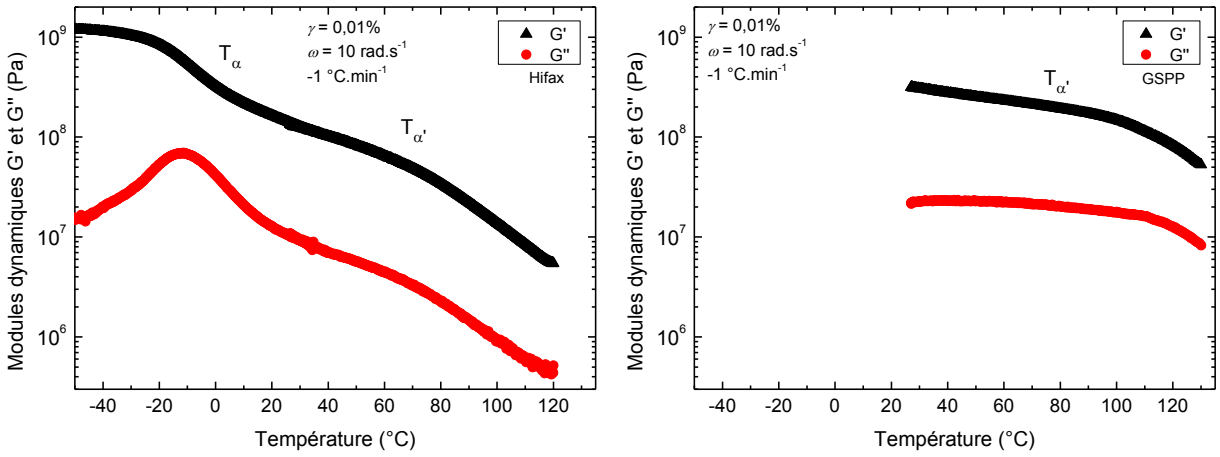
Figure 3.7 : Evolution des modules dynamiques en fonction de la déformation à T = 25°C et ω = 100 rad.s^{-1} (a) de l'Hifax et (b) du GSPP.

3.2.1 Balayage en température

La Figure 3.8 montre l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la température à 10 rad.s^{-1} et 0,01%. Pour l'Hifax, les essais de -50°C à 120°C montrent les deux transitions T_α et $T_{\alpha'}$ observées en DMTA (Chapitre V, paragraphe 5.2). Pour le GSPP, seules les données de l'ambiante à 130°C ont pu être obtenues en raison d'une panne du module réfrigérant. La seconde transition $T_{\alpha'}$ n'est pas visible dans ces conditions contrairement aux résultats du facteur de perte tan δ obtenus en DMTA.

On constate que, si à 120°C, le module élastique est 10 fois plus important pour le GSPP (comme à haute température, paragraphes 3.1.1 et 3.1.2), à 30°C, l'écart est réduit à un facteur 3. Cette perte de

rigidité à la fusion, plus faible pour le GSPP que pour l'Hifax est vraisemblablement liée aux billes de verre qui ne fondent pas. Il n'en reste pas moins que le GSPP est un matériau plus rigide que l'Hifax et cela sera de nouveau mis en évidence lors des essais de traction uniaxiale du Chapitre V.



(a) (b)

Figure 3.8 : Evolution des modules dynamiques en fonction de la température (domaine solide) à γ = 0,01%, ω = 10 rad.s^{-1} et en refroidissement à -1 °C.min^{-1} (a) de l'Hifax et (b) du GSPP.

3.2.2 Comparaison avec les essais de DMTA

Les modules de cisaillement identifiés ici et les modules de traction obtenus au chapitre V, paragraphe 5.2 sont reliés par le coefficient de Poisson. Afin de vérifier la cohérence de toutes nos mesures il est intéressant de comparer ces mesures.

Admettons pour cela que les relations classiques de l'élasticité s'appliquent au module de conservation, soit :

$$G' = \frac{E'}{2(1+\nu)} \tag{3.5}$$

Avec E' le module de conservation obtenu en DMTA, G' le module obtenu par les essais en torsion et ν le coefficient de Poisson. On admet la même relation reliant E'' à G''. La valeur du coefficient de Poisson est issue des essais de traction (Chapitre V, paragraphe 5.4). Pour l'Hifax, la valeur du coefficient de Poisson est 0,47 traduisant son caractère proche de l'incompressibilité. Au contraire, pour le GSPP il est de 0,07 indiquant une compressibilité importante assez inhabituelle mais imputable à la faible comptabilisation entre les billes de verre et la matrice.

Dans ce paragraphe, nous cherchons à comparer les modules dynamiques lors d'un refroidissement de 110 à -50°C ou 25°C selon le matériau à -1 °C.min^{-1} et une fréquence de 10 rad.s^{-1} (Figure 3.9). On remarque que pour l'Hifax, les deux méthodes donnent des résultats identiques. On remarque uniquement qu'aux basses températures la mesure DMTA réalisée sur un échantillon plus petit est plus bruitée que la mesure en torsion qui utilise un échantillon plus grand et donc mesure des efforts plus importants. Pour le GSPP, les deux méthodes donnent aussi des résultats similaires. Ceci nous permet d'extrapoler le comportement des modules du GSPP sur toute la gamme de température de 130°C à -40°C malgré les mesures de cisaillement interrompues en dessous de 25°C pour des raisons techniques.

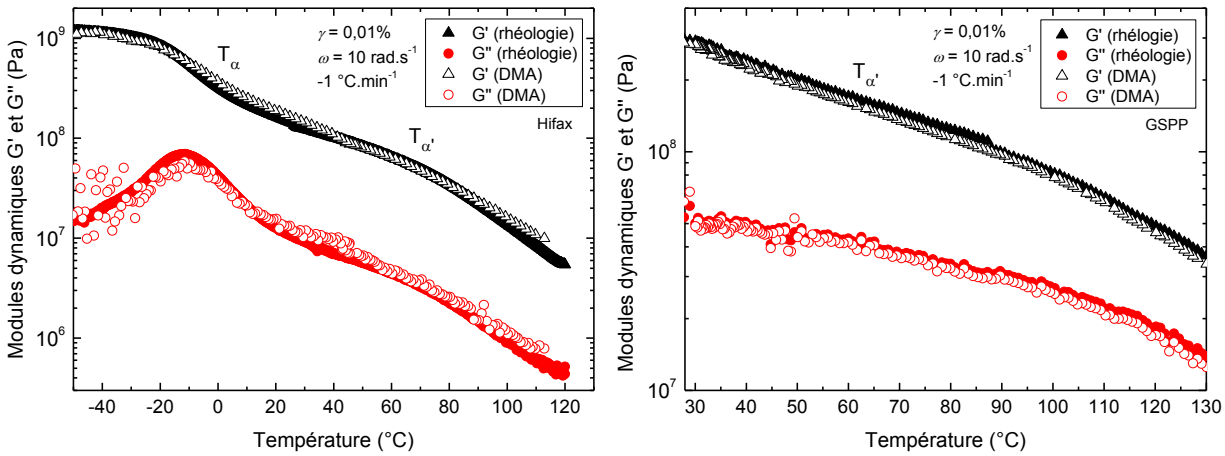


Figure 3.9 : Comparaison des modules dynamiques déterminés par méthode DMTA et rhéologie du solide (a) de l'Hifax et (b) du GSPP.

3.3 Rhéologie dans la zone de transition

Nous avons étudiée les propriétés rhéologiques des deux matériaux du revêtement dans le domaine fondu en réalisant des analyses à l'aide de géométries plan-plan et dans le domaine solide en utilisant la torsion rectangulaire. La Figure 3.10 montre les résultats obtenus par ces deux méthodes dans le solide et le fondu. On note quelques points isolés (cadre en pointillé noir) qui correspondent aux zones de transitions de phase : début de la cristallisation pour la rhéologie oscillatoire et début de la fusion pour le DMTA. Ces points sont insuffisants et trop imprécis. Il reste donc une gamme de température d'environ 40°C où les propriétés rhéologiques restent à déterminer.

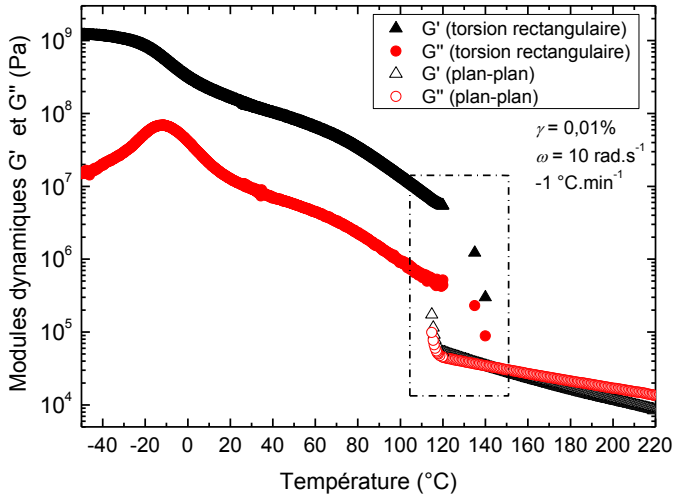


Figure 3.10 : Evolution des modules dynamiques de l'Hifax dans le domaine solide (méthode : torsion rectangulaire) et dans le domaine fondu (méthode : plan-plan) avec γ = 0,01%, ω = 10 rad.s^{-1} et en refroidissement à -1 °C.min^{-1}.

Nous nous intéressons donc maintenant à l'évolution des modules dynamiques dans la zone de transition du matériau c'est-à-dire au passage de l'état fondu à l'état solide et inversement. Nous couplerons ainsi les résultats obtenus avec la cristallisation et la fusion étudiées au Chapitre II.

- ***Description de la technique***

Les analyses rhéologiques dans cette zone de transition ont été effectuées en cisaillement oscillatoire sur un rhéomètre à contrainte imposée Anton Paar MCR-302. La géométrie utilisée ici est de type plan-plan de diamètre 25 mm pour celle du haut et de 35 mm pour celle du bas. Afin de limiter les phénomènes de glissement de la matière sur la géométrie, les plans sont striés permettant ainsi un meilleur ancrage mécanique (Figure 3.11). Dans ces analyses, l'entrefer n'est pas imposé mais libre de s'adapter au cours de l'analyse en fonction de la dilatation, respectivement rétraction, thermique du matériau et de l'outillage et ainsi permettre de garder une force normale raisonnable.

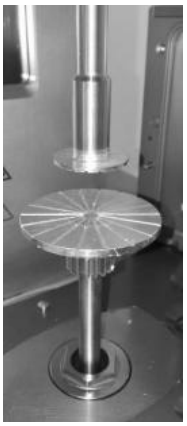


Figure 3.11 : Photo des géométries striées utilisées pour les analyses rhéologiques dans la zone de transition.

Le protocole de caractérisation de la zone de transition est le suivant : l'échantillon est fondu à 180°C pendant 5 minutes (pour assurer un bon contact fluide avec les plateaux) puis refroidi à une vitesse constante jusqu'à 90°C pour l'Hifax et 110°C pour le GSPP. Après 3 minutes à ces températures, l'échantillon est chauffé à la même vitesse que lors de l'étape de refroidissement jusqu'à 180°C pour observer la fusion. Les vitesses de montée et de descente en température étudiées sont les suivantes : $\pm$0,1 ; $\pm$0,5 ; $\pm$1 ; $\pm$5 et $\pm$10 °C.min^{-1}. En effet, la dépendance de la cinétique de cristallisation à ce paramètre impose de le prendre en compte pour la mesure de rhéologie. Des vitesses plus importantes ne peuvent être contrôlées avec l'appareil utilisé et pourraient induire un gradient de température dans l'épaisseur. En réalité, ces vitesses sont cohérentes avec les vitesses observées dans le procédé industriel de fabrication du revêtement des pipelines. En effet, d'après les données présentées au Chapitre IV, les vitesses de refroidissement varient entre -0,1 et -20 °C.min^{-1} alors que celles de la chauffe varient entre +0,1 et +40 °C.min^{-1}. Conformément aux essais réalisés dans le domaine solide et fondu, la déformation imposée est de 0,01 % et la fréquence de sollicitation de 10 rad.s^{-1} (sauf indication contraire). Afin de vérifier que l'échantillon suit la vitesse de refroidissement ou de chauffe demandée par la consigne du rhéomètre, un thermocouple est placé au sein de l'échantillon lors de certains tests. La vitesse globale de refroidissement ou de chauffe ainsi mesurée coïncide bien avec la consigne du rhéomètre.

- ***Evolution des propriétés rhéologiques dans cette zone de transition***

Les résultats obtenus pour un refroidissement et une chauffe à 1 °C.min^{-1} pour les deux matériaux sont détaillés aux Figures 3.12 et 3.13. On observe que les propriétés rhéologiques G', G'' et η^* des deux matériaux subissent de grands changements au cours du test ce qui met en évidence la très grande sensibilité des modules dynamiques et de la viscosité complexe aux changements structuraux du matériau (Boutahar *et al.*, 1998 ; Steenbakkers et Peters, 2008).

Dans le cas de l'Hifax (Figure 3.12), lors du refroidissement, on note que les modules augmentent très peu de 170 à 125°C. A partir de 120°C, les deux modules augmentent de façon abrupte jusqu'à

atteindre une valeur maximale correspondant à un état solide. L'augmentation est d'un facteur 100 pour le module élastique et d'un facteur 10 pour le module de perte. Lors de la chauffe, le module élastique décroit lentement jusqu'à 140°C tandis que le module de perte reste constant. Puis au-delà de 140°C, les deux modules chutent considérablement pour atteindre les valeurs des modules initiaux à l'état fondu. Le comportement de la viscosité complexe lors du refroidissement et de la chauffe à une même vitesse est en tout point similaire à celui du module élastique avec le saut de propriété à la même température : les valeurs de viscosité complexe évoluent entre $2{,}5.10^3$ et $4{,}3.10^5$ Pa.s.

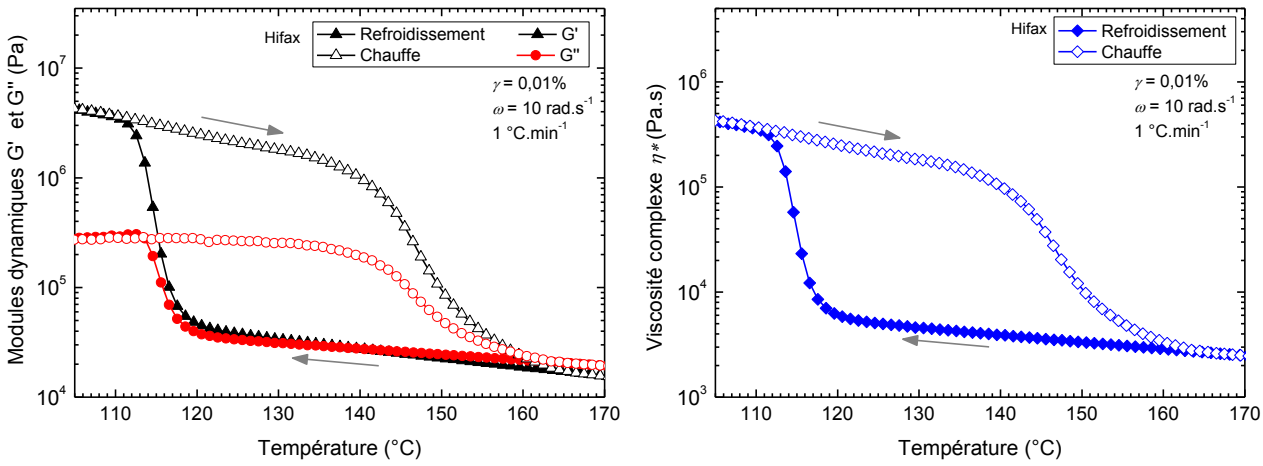


Figure 3.12 : Evolution (a) des modules dynamiques et (b) de la viscosité complexe lors d'un refroidissement et d'une chauffe à 1 °C.min^{-1} dans la zone de transition fondu-solide de l'Hifax.

Dans le cas du GSPP (Figure 3.13), lors du refroidissement, les deux modules augmentent très légèrement de façon linéaire de 180°C à 135°C. A environ 130°C, les modules augmentent considérablement pour atteindre un plateau dans le cas du module élastique (×100) et un maximum puis une diminution avec un comportement perturbé pour le module de perte. Lors de la chauffe, le module élastique n'évolue que très peu jusqu'à environ 160°C où il chute jusqu'à 170°C pour atteindre les valeurs dans la zone fondue. Le module de perte quant à lui augmente linéairement de quasiment un facteur 10 jusqu'à la fusion à 160°C puis chute aussi pour atteindre les valeurs du fondu. Cette chute ne permet pas de retrouver les valeurs obtenues lors des mesures à l'état fondu. Notons, que les analyses de la stabilité thermique du GSPP au paragraphe 3.1 ont montré une certaine instabilité au début des mesures. Le phénomène observé ici est peut-être lié à la dépendance du comportement du matériau avec le temps. Enfin, l'évolution de la viscosité complexe du GSPP est similaire à celle du module élastique avec des valeurs variant de $1{,}5.10^4$ à $9{,}5.10^5$ Pa.s.

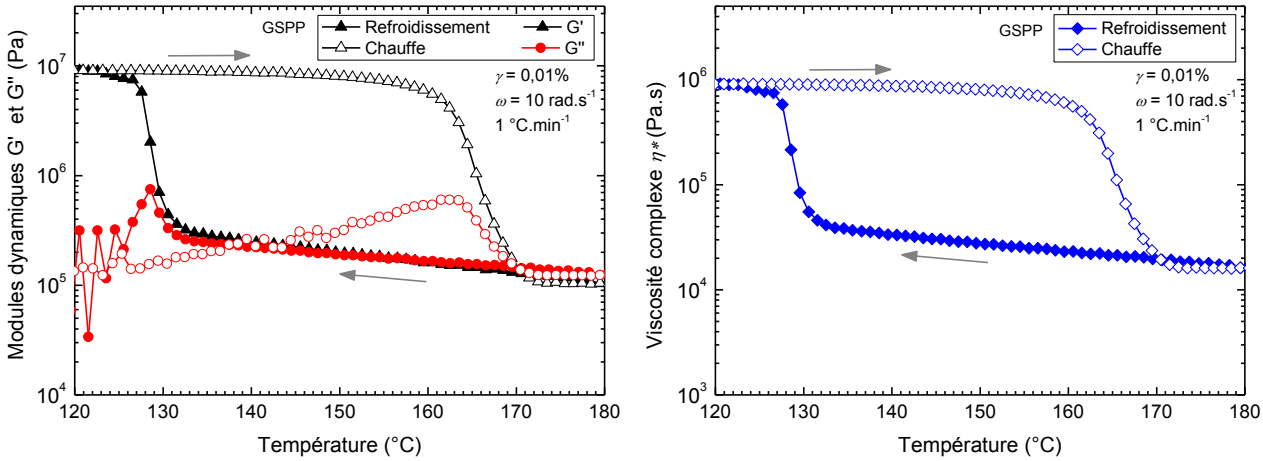


Figure 3.13 : Evolution (a) des modules dynamiques et (b) de la viscosité complexe lors d'un refroidissement et d'une chauffe à 1 °C.min^{-1} dans la zone de transition fondu-solide du GSPP.

Les différences entre les deux matériaux se situent au niveau de la valeur des modules qui est plus élevée pour le GSPP et la température à laquelle les transitions ont lieu.

De plus, on remarque que le chemin suivi lors du refroidissement n'est pas le même que celui suivi lors de la chauffe. Une zone d'hystérèse d'environ 40°C est présente due aux cinétiques de cristallisation et de fusion. Dans ce domaine, les modules vont donc dépendre à la fois de la température et de la vitesse d'évolution de la température en terme de valeur et de signe.

Par ailleurs, pour les deux matériaux, on observe des valeurs de module qui sont sensiblement inférieures aux valeurs mesurées en DMTA en torsion. Ceci peut-être dû aux modes de préparation différents des échantillons.

3.3.1 Influence de la vitesse de refroidissement et de chauffe

Des balayages en température dans la zone de transition sont réalisés à différentes vitesses en refroidissement et en chauffe suivant le protocole décrit précédemment pour étudier la zone de transition du fondu au solide et du solide au fondu.

- ***Hifax***

La Figure 3.14 illustre l'influence de la vitesse de refroidissement et de chauffe sur (a) le module élastique et (b) le facteur de perte de l'Hifax. De façon générale, on observe qu'avant et après la transition un état d'équilibre est atteint dans le fondu et dans le solide et ce quelles que soient les vitesses. On remarque qu'augmenter la vitesse de l'essai entraîne un décalage de l'augmentation abrupte de module vers les basses températures (Peiti *et al.*, 2008). En effet, dans le cas du refroidissement, à -0,1°C.min^{-1} la transition commence à 134°C alors qu'à -10°C.min^{-1} elle s'amorce à 111°C. Dans le cas de la chauffe, à +0,1°C.min^{-1}, la transition s'amorce à 145°C et à +10°C.min^{-1} à 129°C. L'intervalle entre la plus faible et la plus importante des vitesses de refroidissement est de 20°C alors qu'il n'est que de 10°C pour le chauffage. L'intervalle de température en refroidissement dépend de la cristallisation du matériau qui est un phénomène fortement dépendant de la cinétique de refroidissement. On observe un intervalle plus restreint pour la chauffe car la fusion est moins sensible à la cinétique tout en dépendant de la cristallisation antérieure. Cela confirme la dépendance de la cristallisation à la cinétique de refroidissement.

La Figure 3.14 (b) montre l'évolution du facteur de perte tan δ (G''/G') dans cette même gamme de température. On observe évidemment les mêmes comportements vis-à-vis de la vitesse que décrits précédemment pour le module élastique. De plus, si l'on considère qu'une valeur de 1 pour tan δ ($G' = G''$) correspond au passage de l'état fondu à l'état caoutchoutique, on peut observer à la Figure 3.14 (c) que, lors du refroidissement, ce passage se fait à une même température $T_{m/r}$ indépendante de la vitesse alors que le passage dans le sens inverse, de l'état caoutchoutique à l'état fondu se fait à des températures $T_{r/m}$ dépendantes de la vitesse (Figure 3.14 (c)). Cette dernière diminue lorsque la vitesse de chauffe augmente.

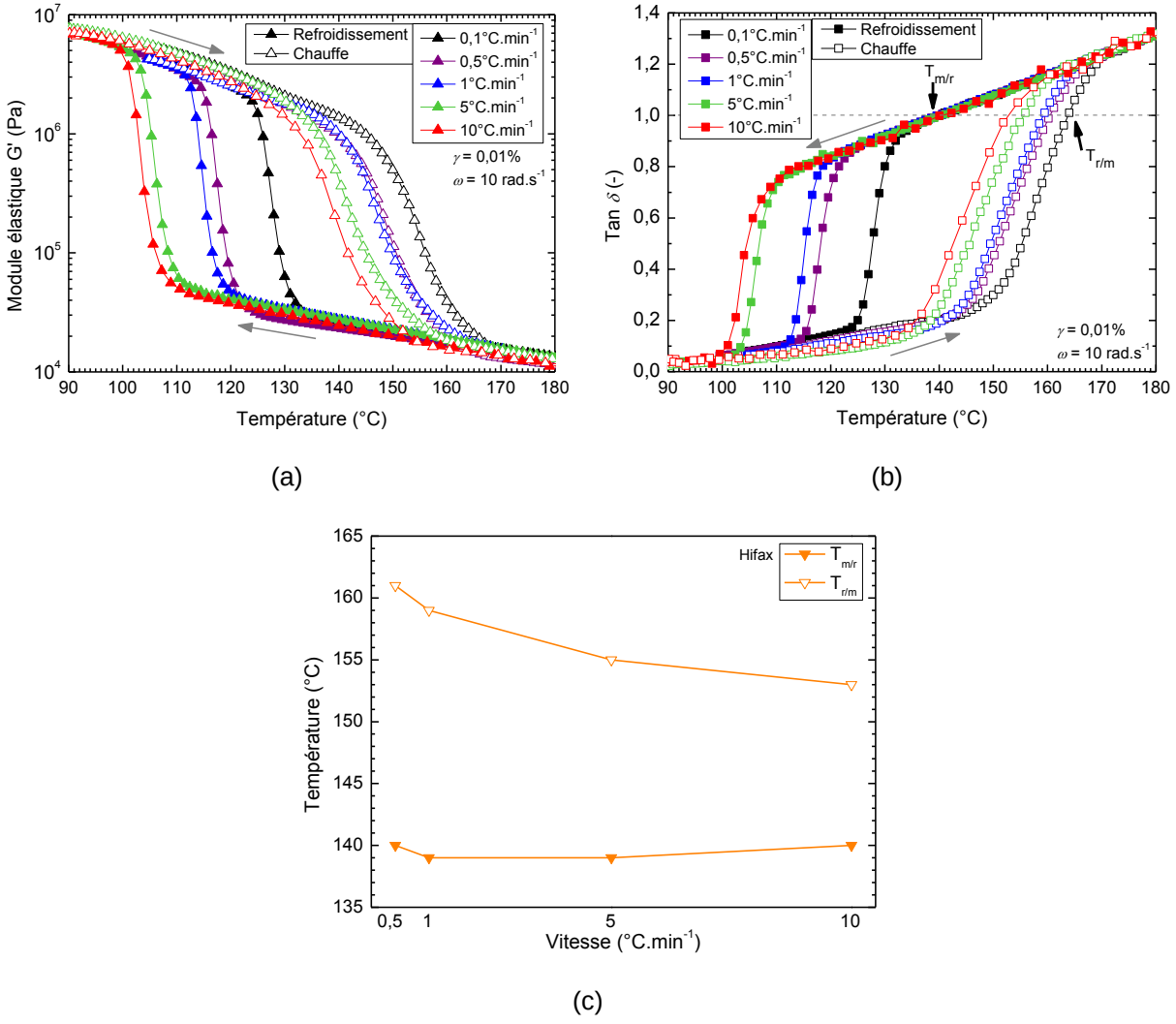


Figure 3.14 : Influence de la vitesse de refroidissement et de chauffe avec γ = 0,01% et ω = 10 rad.s^{-1} sur (a) le module élastique, (b) tan δ et (c) les températures $T_{m/r}$ et $T_{r/m}$ de l'Hifax.

- ***GSPP***

Pour le GSPP, les résultats sont illustrés à la Figure 3.15 et indiquent un comportement identique à celui de l'Hifax avec des transitions à plus hautes températures, ceci provenant du fait que le GSPP possède des températures de cristallisation et de fusion plus hautes que l'Hifax. De plus, les valeurs de modules obtenues à l'état fondu lors de la chauffe ne se superposent pas avec celles obtenues lors du refroidissement.

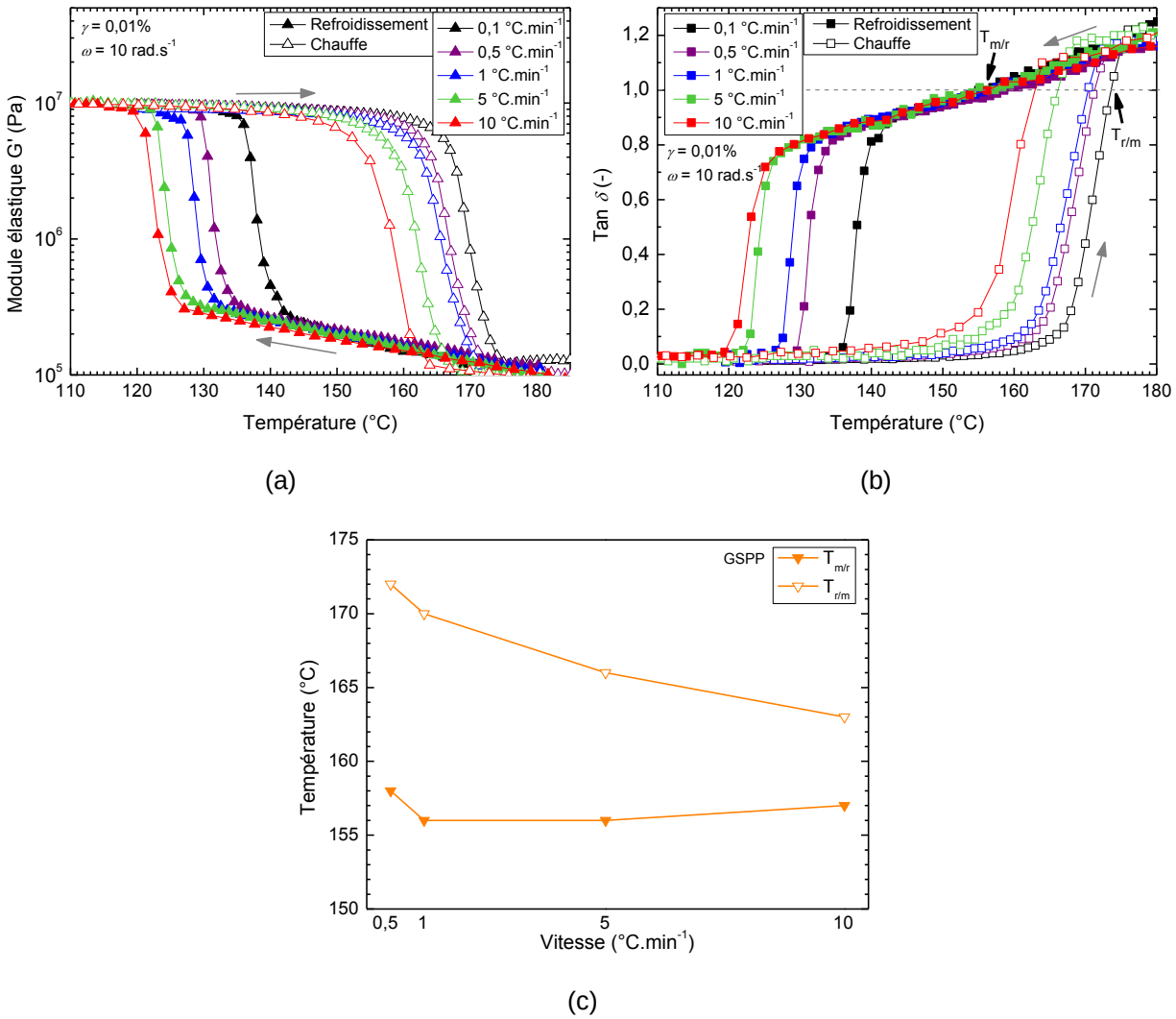


Figure 3.15 : Influence de la vitesse de refroidissement et de chauffe avec γ = 0,01% et ω = 10 rad.s^{-1} sur (a) le module élastique, (b) tan δ et (c) les températures $T_{m/r}$ et $T_{r/m}$ du GSPP.

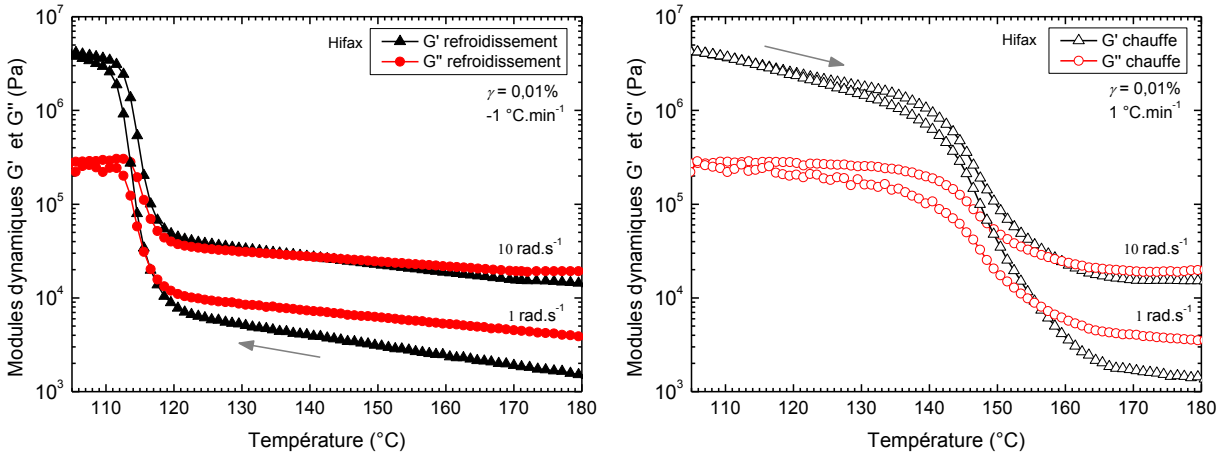
3.3.2 Influence de la fréquence de sollicitation

Dans ce paragraphe, la fréquence de sollicitation des essais est modifiée afin d'observer son effet sur les modules dynamiques dans la zone de transition. Pour cela, deux fréquences sont testées soit 1 et 10 rad.s^{-1} lors d'un refroidissement puis une chauffe à 1 °C.min^{-1} et une déformation de 0,01%. Les résultats obtenus sont détaillés ci-dessous pour chaque matériau.

- ***Hifax***

L'effet de la fréquence de l'essai est indiqué à la Figure 3.16 pour les modules élastique et de perte lors (a) du refroidissement et (b) de la chauffe. A haute température, au-delà de 125°C pour le refroidissement et au-delà de 165°C pour la chauffe, le matériau se trouve à l'état fondu et est donc dépendant de la fréquence de sollicitation de l'essai. En effet, plus la fréquence est haute, plus la valeur des modules dynamiques est importante. Par exemple, à 170°C, on observe qu'une augmentation de la fréquence par un facteur 10 augmente d'un facteur 8 le module élastique et d'un facteur 4 le module de perte. De plus, on note que pour la plus basse fréquence les valeurs des modules G' et G'' sont plus éloignées dans le fondu. Dans la zone de transition où les modules évoluent abruptement (augmentation en refroidissement et diminution en chauffe), on observe un

léger décalage de la température du saut vers les basses températures quand la fréquence diminue. On constate, lors du refroidissement, que le croisement des modules dynamiques est à environ 135°C pour une fréquence de sollicitation de 10 rad.s^{-1} et à environ 116°C à 1 rad.s^{-1}. Aux basses températures, correspondant à la fin de la cristallisation, les courbes du module élastique se rejoignent alors que les valeurs atteintes pour le module de perte semblent plus dispersées. Cela peut être attribué soit au glissement de la matière entre les plans mais nous avons limité cet effet à l'aide d'outils striés, soit à la mauvaise résolution du déphasage pour un comportement très élastique du matériau. Ces comportements lors du refroidissement sont similaires à ceux observés par Boutahar *et al.* (1998) sur des polypropylènes isotactiques en conditions isothermes.



(a) (b)

Figure 3.16 : Influence de la fréquence de sollicitation sur les modules dynamiques à γ = 0,01% et 1 °C.min^{-1} (a) en refroidissement et (b) en chauffe de l'Hifax.

- ***GSPP***

La Figure 3.17 montre l'influence de la fréquence sur les modules dynamiques pour le GSPP. On observe un comportement global similaire à celui de l'Hifax. La diminution de la fréquence entraîne un décalage de la transition des modules dynamiques vers les faibles températures.

Alors que, pour l'Hifax les modules G' et G'' étaient indépendants de la fréquence de sollicitation à l'état solide, pour le GSPP cela reste vrai pour le module élastique mais pas pour le module de perte qui est supérieur à 1 rad.s^{-1} à celui observé à 10 rad.s^{-1}. Lors de la chauffe, à environ 165°C, les modules de perte aux deux fréquences se croisent. On note par ailleurs que G'' augmente avec la température pour le GSPP alors qu'il était à peu près constant pour l'Hifax.

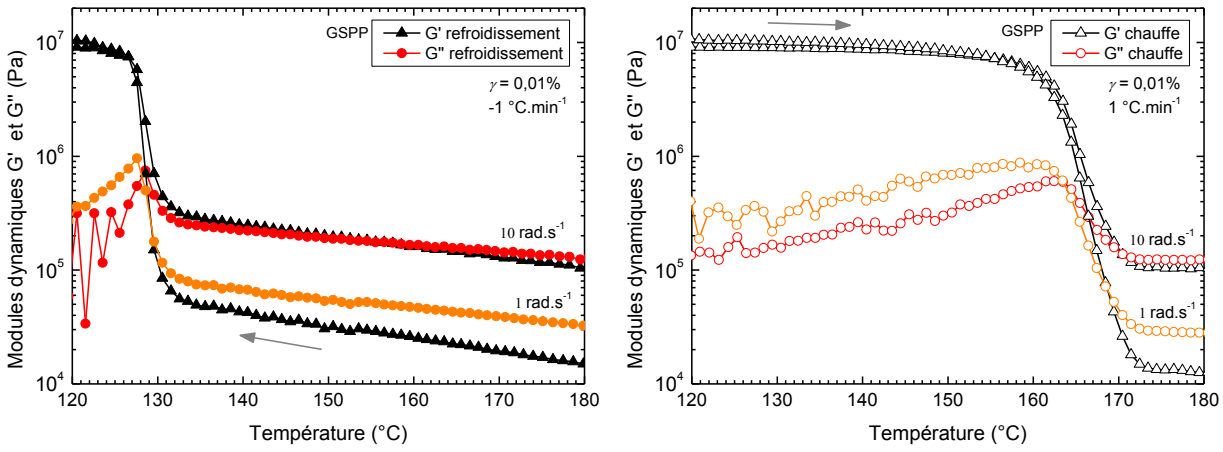


Figure 3.17 : Influence de la fréquence de sollicitation sur les modules dynamiques à γ = 0,01% et 1 °C.min^{-1} (a) en refroidissement et (b) en chauffe du GSPP.

3.4 Relation rhéologie dans la zone de transition / analyse thermodynamique

L'objectif est de relier les mesures de cristallisation et de fusion obtenues par DSC au Chapitre II avec les mesures rhéologiques précédentes. Auparavant, un état de l'art est dressé sur cette thématique.

3.4.1 Etat de l'art

Afin de corréler les phénomènes de cristallisation aux propriétés rhéologiques, plusieurs études ont été menées par différents groupes de chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Pour établir une relation entre ces phénomènes, les acquisitions des données se font par le biais des techniques suivantes : la calorimétrie à balayage différentielle (DSC), la rhéologie rotationnelle ou oscillatoire et la microscopie optique. Suivant les chercheurs, ces techniques sont utilisées de façon indépendante les unes des autres (Carrot *et al.*, 1993 ; Boutahar *et al.*, 1996-1998 ; Han et Wang, 1997 ; Titomanlio *et al.*, 1997 ; Pantani *et al.*, 2001 ; Acierno et Grizzuti, 2003 ; Lamberti *et al.*, 2007) ou couplées (Janssens *et al.*, 2009-2010 ; Roozemond *et al.*, 2012 ; Derakhshandeh *et al.*, 2014 ; Derakhshandeh, 2015 ; Pantani *et al.*, 2015).

Le polypropylène isotactique (iPP) est le candidat principal pour ces études de corrélation de par la large connaissance de ses différentes propriétés. On retrouve aussi souvent comme matériau d'étude le polyéthylène (PE) et le polyéthylène téréphtalate (PET).

De façon quasi systématique, les études menées en cristallisation et en rhéologie sont réalisées en conditions isothermes à des températures inférieures à la température de fusion thermodynamique (de l'ordre de 165°C pour le polypropylène). Les températures couramment étudiées pour le polypropylène isotactique varient entre 135 et 150°C. Sachant que la température de cristallisation classique d'un iPP est de l'ordre de 115°C, les mesures isothermes ne permettent d'étudier le matériau qu'à des températures de cristallisation plus hautes. En effet, si la mesure est réalisée à température plus basse, le phénomène de cristallisation est très rapide et il est difficile de nettement observer les différentes phases de la cristallisation : la germination et la croissance des entités cristallines.

Dans la littérature la grandeur rhéologique couramment observée est la viscosité complexe η^* du matériau. Ce paramètre est très employé pour décrire l'état du polymère lors de sa mise en forme. A

partir d'un certain seuil de viscosité, le matériau sera considéré comme figé et ne pourra s'écouler lors de la mise en œuvre. La cristallisation du matériau va se traduire par une brusque augmentation de la viscosité. Le ratio de cristallinité qui correspond à une augmentation d'un facteur 10 de la viscosité varie de 2 à 40% suivant la littérature (Boutahar *et al.*, 1998 ; Pogodina et Winter, 1998 ; Lamberti *et al.*, 2007). Cette large gamme de valeur provient de l'extrême sensibilité de la cinétique de cristallisation du matériau vis-à-vis de la température. La Figure 3.18 montre l'évolution de la fonction rhéologique normalisée $\Gamma_{\eta*}$ en fonction de l'évolution de la cristallinité pour diverses études réalisées sur des iPP sauf pour l'étude de Han et Wang qui est faite sur un PET. La fonction rhéologique normalisée représente l'évolution de la viscosité complexe et est définie par la relation 3.6 au paragraphe 3.4.2. Cette figure met en évidence la variété des valeurs de taux de transformation obtenues pour l'évolution d'un facteur 10 de la fonction rhéologique. Par exemple, Pogodina et Winter indiquent, pour des mesures à 150°C et ω = 1 rad.s^{-1}, un taux de transformation de l'ordre de 0,03. Boutahar *et al.*, indiquent, pour des mesures à 135°C et ω = 100 rad.s^{-1}, un taux de transformation de 0,8. Il est important de noter pour la suite les différences de notation utilisées pour définir l'évolution de la cristallisation ainsi que la façon dont les données sont tracées graphiquement (échelle linéaire ou logarithmique). Dans certaines études, la cristallisation est définie par le taux de transformation et dans d'autres cas par le taux de cristallinité.

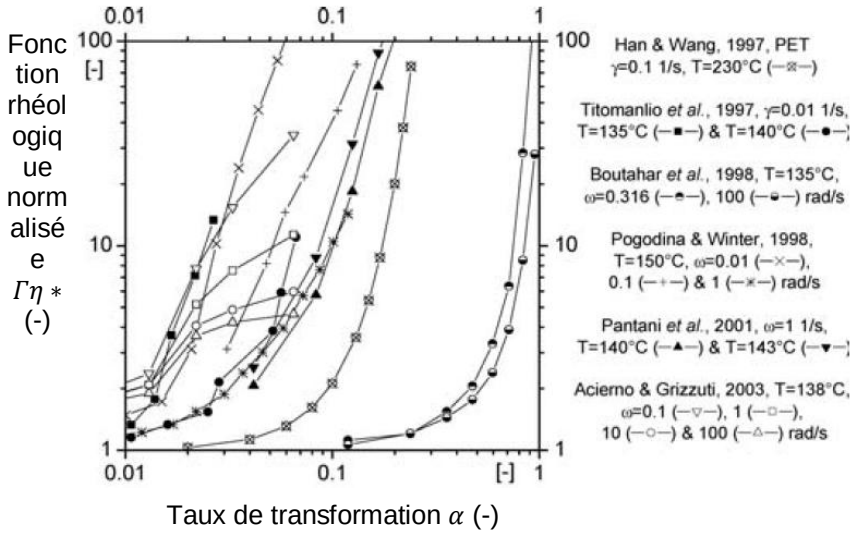


Figure 3.18 : Evolution de la fonction rhéologique $\Gamma_{\eta*}$ avec le taux de transformation α mesurée de façon non simultanée par différents auteurs de la littérature (Lamberti *et al.*, 2007).

Lors du procédé de fabrication d'un objet, l'écoulement de matière est le siège de cisaillement et d'élongation engendrant alors deux conséquences fondamentales sur la cristallisation de la matière. La première est une accélération de la cinétique de cristallisation en regard de la cinétique en condition de repos. La deuxième est une modification des morphologies des entités semi-cristallines ainsi que l'orientation des cristaux. On parle alors de cristallisation induite sous écoulement (Tribout *et al.*, 1996 ; Jay *et al.*, 1999 ; Steenbakkers et Peters, 2011). L'écoulement a donc une influence importante sur la cristallisation et donc sur les propriétés rhéologiques du matériau. Pour comprendre, modéliser ou encore prédire les transformations subies pendant le procédé de fabrication, le lien entre la cristallisation et la viscosité complexe du polymère est important à déterminer. Cependant, lors de la cristallisation, la microstructure du matériau évolue et lors des essais de rhéologie, le cisaillement engendre de la cristallisation. De ce fait, la mesure de la viscosité complexe du polymère n'est pas réalisée dans des conditions d'équilibre stables (Vleeshouwers et Meijer, 1996 ; Koscher et Fulchiron, 2002 ; Zheng et Kennedy, 2004 ; Pantani *et al.*, 2010). Pour remédier à ce problème, Acierno et Grizzuti (Acierno et Grizzuti, 2003 ; Coppola *et al.*, 2006) ont développé la méthode de « trempe

inverse » dans laquelle les propriétés rhéologiques du matériau sont mesurées à un certain degré de cristallinité connu. Cette méthode consiste à chauffer le matériau au lieu de le refroidir afin d'obtenir une microstructure stable c'est-à-dire une phase amorphe fondue et une phase cristalline dont les entités n'évoluent pas. Pour cela, la température de la trempe doit être judicieusement choisie afin de garder cette stabilité assez longtemps pour réaliser les essais de caractérisation. Cette méthode est basée sur le principe suivant : quand un polymère fondu est ramené sous sa température de fusion thermodynamique alors il cristallise avec une cinétique qui elle dépend du degré de surfusion, $\Delta T = T_m - T$. Quand T est assez proche de T_m, c'est-à-dire quand les effets entropiques dominent, alors la cinétique de cristallisation augmente lorsque la température diminue (Lauritzen et Hoffman, 1960). La Figure 3.19 schématise l'histoire thermique suivie par le matériau lors d'une « trempe inverse ». L'échantillon est tout d'abord chauffé à T_a afin d'effacer son passé thermique puis refroidi à sa température de cristallisation T_c où il est maintenu quelques instants. L'échantillon est ensuite chauffé à sa température de trempe inverse T_{iq} ($T_c < T_{iq} < T_m$) où il est maintenu plusieurs minutes pour effectuer les mesures désirées. Dans le cas d'un polypropylène isotactique, la température optimale de trempe inverse est 158°C. Cette méthode permet donc d'étudier des polymères semi-cristallins dans des conditions stables et contrôlées et dont le degré de cristallinité peut être choisi à des faibles valeurs auparavant inaccessibles en raison de la cinétique de cristallisation trop rapide. Cette technique peut permettre de comprendre la microstructure d'un polymère semi-cristallin lors de la transition de l'état fondu à l'état solide.

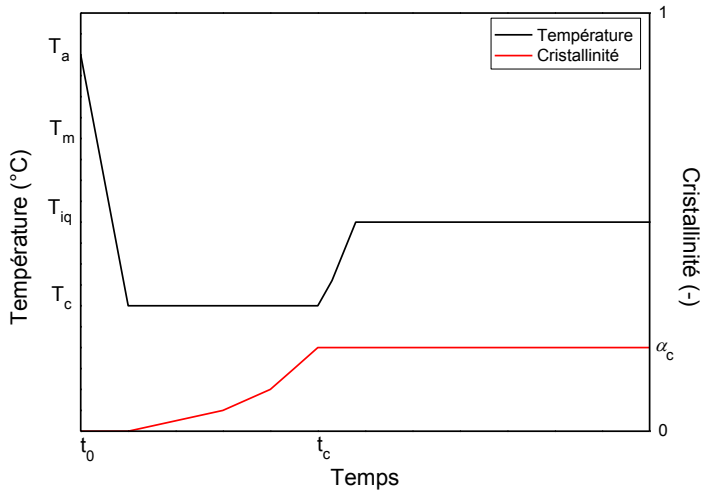


Figure 3.19 : Schéma du procédé de « trempe inverse » développé par Acierno et Grizzuti avec T_a la température de recuit, T_m la température de fusion, T_{iq} la température de trempe inverse, T_c la température de cristallisation et α_c la cristallinité fixée pour l'étude (Acierno et Grizzuti, 2003).

De par l'extrême sensibilité de la cinétique de cristallisation à la température, des groupes de chercheurs comme Janssens *et al.*, Watanabe *et al.* ou encore Pantani *et al.* ont développé des instruments de mesure couplant à la fois les mesures rhéologiques et celles de cristallisation par DSC ou par microscopie optique. Pour le groupe de Leuven (Janssens *et al.*, 2009-2010), l'appareil mis en place est la RheoDSC permettant ainsi de réaliser ces deux analyses sur un seul et même échantillon en suivant exactement le même chemin thermique au cours de l'analyse. Une campagne d'essai a été réalisée sur du polycaprolactone (PCL) afin de comparer les données obtenues par rhéologie et DSC séparément et à l'aide de la RheoDSC et ainsi montrer que la mesure de rhéologie oscillatoire ou rotationnelle ne modifie pas les températures de fusion et de cristallisation mesurées. De plus, des mesures en conditions non isothermes ont été effectuées sur la RheoDSC. On observe à la Figure 3.20 que la température de début cristallisation coïncide parfaitement avec le début de la hausse de la viscosité complexe. De même, lors de la chauffe, à la température de fusion, la viscosité chute.

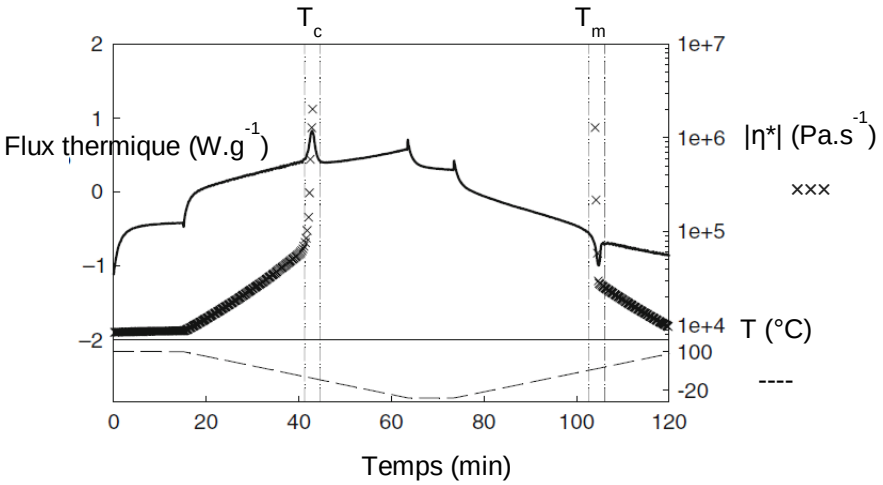


Figure 3.20 : Mesures réalisées par RheoDSC sur le polycaprolactone pendant un refroidissement puis une chauffe à 2,5 °C.min^{-1} en mode oscillatoire avec ω = 1 rad.s^{-1} et σ = 2000 Pa et après une étape de conditionnement à 100°C pendant 15 minutes (Janssens *et al.*, 2009).

Afin d'effectuer les mesures, les échantillons avaient les dimensions suivantes : un diamètre de 5 mm et une épaisseur de 350 µm. Cela permet d'éviter un gradient thermique au sein de l'échantillon et de limiter le couple lors de la mesure de rhéologie (Janssens *et al.*, 2009-2010). Cependant, cette faible épaisseur d'échantillon peut avoir une influence sur la cristallisation du matériau qui peut en effet être modifiée par les effets de surface.

Le groupe de Watanabe (Watanabe *et al.*, 2003), a développé un appareil couplant un rhéomètre de type Couette avec un microscope optique afin d'observer la germination et la croissance des entités cristallines du polybutène-1 sous cisaillement et en conditions isothermes. Cette machine permet d'appliquer une contrainte de cisaillement constante, une température stable pendant une durée importante. Dans ces études, l'échantillon a une épaisseur de 500 µm pour observer les entités cristallines.

Le groupe de Pantani (Pantani *et al.*, 2015) travaille à l'aide d'un dispositif regroupant un rhéomètre dynamique (plan-plan) et un module optique pour observer l'évolution de la morphologie pendant la mesure de la viscosité complexe. Ces essais sont réalisés sur un polypropylène isotactique en conditions isothermes. Le microscope optique est placé au niveau de l'entrefer des deux géométries du rhéomètre afin de visualiser la formation des sphérolites dans l'épaisseur de la pastille au cours du test. L'évolution des entités cristallines est ensuite reportée sur une représentation 3D, obtenue à partir du niveau de netteté de l'image, afin de capturer le volume occupé par ces dernières et ainsi déterminer la cristallinité relative. L'équipe a montré, pour un test réalisé à 140°C et ω = 10 rad.s^{-1}, que l'augmentation d'un facteur 10 de la fonction rhéologique correspond à une cristallinité relative de l'ordre de 0,19 (Figure 3.21, test A). Ce ratio est bien dans la gamme des 2 à 40% établie précédemment par la littérature. On note également que pour des faibles valeurs de cristallisation, jusqu'à 0,05, la viscosité complexe reste quasiment stable. Au-delà de 0,05, la viscosité complexe augmente rapidement.

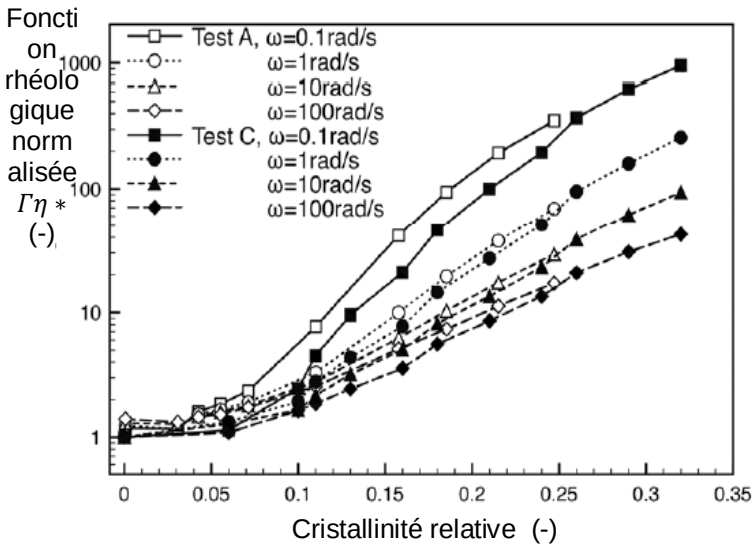


Figure 3.21 : Evolution de la fonction normalisée avec la cristallinité relative à 140°C avec test A : entrefer de 1100 µm et test C : entrefer de 2000 µm (Pantani *et al.*, 2015).

Le Tableau 3.3 regroupe les différentes études sur la corrélation entre les propriétés rhéologiques et la cristallisation des matériaux semi-cristallins.

Tableau 3.3 : Récapitulatif des résultats expérimentaux trouvés dans la littérature sur la corrélation entre les propriétés rhéologiques et la cristallinité.

Références	Technique de mesure de cristallinité	Technique de mesure rhéologiques	Matériaux de l'étude	Températures de l'étude
Carrot *et al.*, 1993 Boutahar *et al.*, 1996-1998	DSC	Rhéomètre plan-plan	HDPE iPP	124,7 à 127,5°C 135°C
Titomanlio *et al.*, 1997	DSC	Rhéomètre plan-plan	iPP	135 – 140°C
Han et Wang, 1997	DSC	Rhéomètre plan-plan	PET	230°C
Pogodina et Winter, 1998	DSC (modèle de Kim *et al.*, 1993)	Rhéomètre plan-plan	iPP	150°C
Acierno et Grizzuti, 2003	DSC – Microscope optique	Rhéomètre plan-plan	iPP	138°C
Watanabe *et al.*, 2003	Couplage techniques : Microscope optique / rhéomètre Couette		PB-1	102°C
Lamberti *et al.*, 2007	DSC	Rhéomètre plan-plan	iPP	122 à 138°C
Steenbakkers et Peters, 2008	Microscope optique et SAXS	Rhéomètre plan-plan	iPP	/

Janssens *et al.*, 2009-2010	Couplage techniques : DSC / Rhéomètre plan-plan (RheoDSC)	iPP PCL	145 – 148°C 42 – 44°C
Roozemond *et al.,* 2012	Couplage techniques : DSC / Rhéomètre plan-plan (RheoDSC)	HDPE	124°C
Derakhshandeh *et al.*, 2014-2015	Couplage techniques : Microscope optique / Rhéomètre plan-plan	iPP	142,4°C
Pantani *et al.*, 2015	Couplage techniques : Microscope optique / Rhéomètre plan-plan	iPP	140°C

D'après la littérature précédente, l'étude de la corrélation entre la viscosité complexe et la cristallinité se fait en conditions isothermes sur un polymère classique et connu de type polypropylène isotactique. Dans les articles récents, un couplage des techniques de caractérisation est employé afin de réduire au maximum les erreurs de lecture engendrées par une différence de cinétique, de température ou de passé thermique de l'échantillon.

Nous nous sommes intéressés à la corrélation des modules dynamiques G' et G'' ainsi que la viscosité complexe η^* avec la cristallinité lors de refroidissement, mais aussi la corrélation avec la fusion lors de chauffe. Ne disposant pas d'appareil couplé au sein du laboratoire, les tests de rhéologie et de caractérisation thermique (DSC) sont réalisés de façon indépendante en prenant toutes les précautions nécessaires pour éliminer le passé thermique du matériau et pour appliquer les mêmes cycles thermiques. De plus, de par le nombre important de microbilles de verre dans le GSPP, l'observation au microscope optique de la germination et de la croissance des entités cristallines lors du refroidissement est très difficile et ne permet donc pas un couplage comme développé par Pantani *et al.*. Précisons que la reproductibilité des résultats est testée dans chaque condition sur trois échantillons. Les essais sont réalisés en refroidissement en conditions non isothermes afin d'atteindre les températures de cristallisation même les plus basses et contrôler le chemin thermique suivi par le matériau. Par ailleurs, une attention particulière est portée sur l'étude de la chauffe du matériau et donc sa fusion. Les conditions anisothermes ainsi que les cinétiques de refroidissement et de chauffe choisies sont en accord avec celles trouvées dans le procédé industriel et permettent donc de reproduire les chemins thermiques empruntés par les matériaux du revêtement des pipelines (Chapitre IV). Cette partie du travail a fait l'objet de publications (Aris-Brosou *et al.*, 2016 ; Aris-Brosou *et al.*, 2017).

3.4.2 Effet de la cristallisation et de la fusion sur les propriétés rhéologiques

Afin d'étudier la corrélation entre la cristallisation et les propriétés rhéologiques, il est d'usage de normaliser la fonction rhéologiques de la manière suivante (Roozemond *et al.*, 2012 ; Pantani *et al.*, 2015) :

$$\Gamma_{\eta^*}(\omega, \chi_c) = \frac{\eta^*(\omega, \chi_c)}{\eta^*(\omega, \chi_c = 0)} \tag{3.6}$$

Avec $\eta^*(\omega, \chi_c = 0)$ la valeur de la viscosité complexe à l'état fondu pris à 180°C pour l'Hifax et le GSPP.

Il est également possible d'obtenir la normalisation du module élastique $\Gamma_{G'}$ et du module de perte $\Gamma_{G''}$ par le biais de cette relation.

- ***Données cristallisation et fusion***

Les courbes de refroidissement et de chauffe obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été présentées au Chapitre II, paragraphe 2.3. Le programme utilisé ici est le suivant : chauffe de 25°C à 230°C à 20 °C.min^{-1} suivi d'un maintien de 3 minutes à 230°C pour effacer le passé thermique du matériau. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante à une vitesse variant de 0,5 à 10 °C.min^{-1}, suivi d'une chauffe jusqu'à 230°C à la même vitesse que le refroidissement précédent. Ce programme (Figure 2.4, bleu) permet de se positionner dans des conditions similaires aux essais réalisés en rhéologie et ainsi pouvoir comparer et corréler ces derniers entres eux.

Introduisons les grandeurs thermiques suivantes :

- T_{cp2}, T_{co}, T_{ce}, T_{mo} et T_{me} obtenues à partir des essais réalisés en DSC

T_{cp2} : Température du pic de cristallisation ; T_{co} : Température de début de cristallisation ; T_{ce} : Température de fin du pic de cristallisation ; T_{mo} : Température de début de fusion et T_{me} : Température de fin de fusion

- T_{cf}, T_{ci}, T_{mi}, T_{mf}, $T_{m/r}$ et $T_{r/m}$ obtenues à partir des essais réalisés en rhéologie à partir des courbes de tan δ

T_{cf} : Température de fin de cristallisation ; T_{ci} : Température de début de cristallisation ; T_{mi} : Température de début de fusion ; T_{mf} : Température de fin de fusion ; $T_{m/r}$: Température de passage de l'état fondu à l'état caoutchoutique (tan δ = 1) et $T_{r/m}$: Température de passage de l'état caoutchoutique à l'état fondu (tan δ = 1)

Notons que les températures T_{cp2}, $T_{m/r}$ et $T_{r/m}$ sont très facilement identifiables graphiquement car elles correspondent à un point précis des données. Les valeurs des autres températures sont plus spéculatives et obtenues au point où l'on s'écarte de la tangente à la courbe, soit de DSC soit de tan δ. Cette manière d'identification des points permet, par la suite, de procéder à une étude comparative.

- ***Corrélation des données dans le cas de l'Hifax***

La corrélation des données de cristallisation et de fusion avec les propriétés rhéologiques pour une vitesse de 5 °C.min^{-1} est illustrée à la Figure 3.22. On retrouve sur ces figures les températures caractéristiques dont les évolutions par rapport aux vitesses de refroidissement ou de chauffe seront discutées par la suite.

Les courbes de corrélation de ces données pour les autres vitesses d'étude sont détaillées en Annexe (Chapitre III, Annexe A).

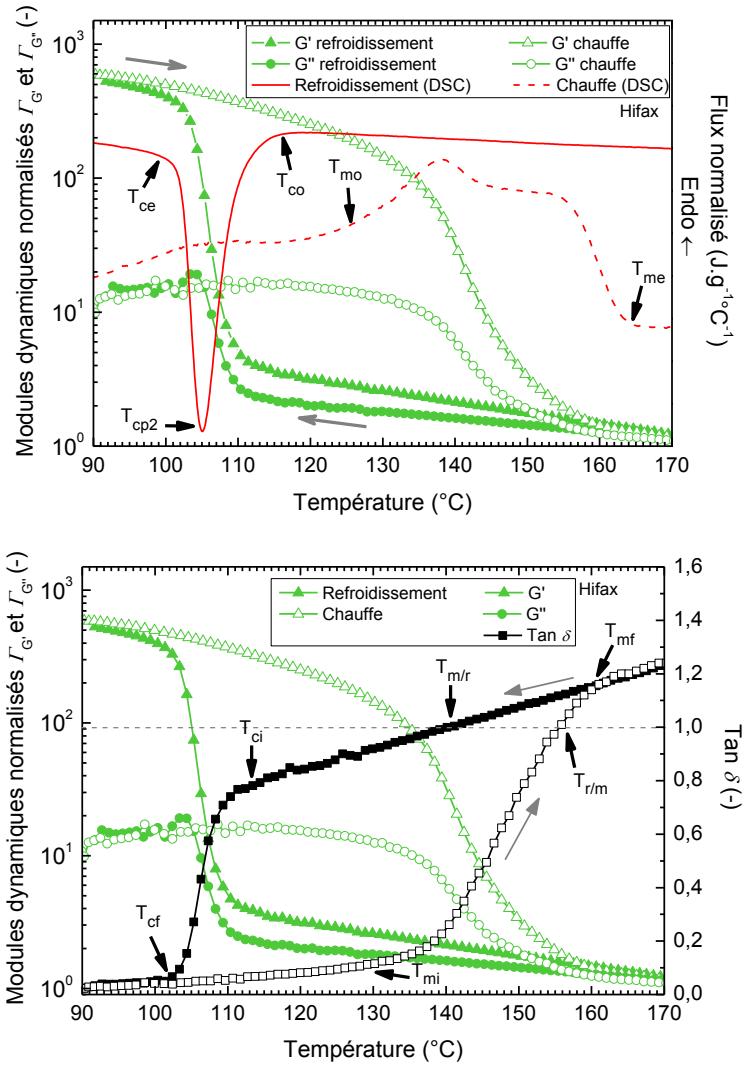


Figure 3.22 : Corrélation des phénomènes de cristallisation et de fusion avec les propriétés rhéologiques avec γ = 0,01% et ω = 10 rad.s^{-1} de l'Hifax à 5 °C.min^{-1}.

- ***Etude de la cristallisation de l'Hifax***

D'après le Chapitre II, l'augmentation de la vitesse de refroidissement a pour effet de décaler les températures de cristallisation (T_{cp2} et T_{co}) vers les basses températures. D'après le paragraphe 3.3.1, l'augmentation de la vitesse de refroidissement ou de chauffe a pour effet d'abaisser la température de la transition observée sur les modules dynamiques (saut abrupt). Ces tendances générales se retrouvent donc à la Figure 3.24.

On remarque que la température de début de cristallisation (T_{co}) déterminée en DSC coïncide à 2 - 4°C près au début de la descente abrupte du rapport de G'' sur G' (notée T_{ci}). Comme indiqué dans la littérature précédente, un léger décalage peut apparaitre entre les deux phénomènes lorsque les mesures sont réalisées de façons non simultanées. Ce décalage est dû à la sensibilité thermique relative de la cristallinité et des modules. De plus, on observe que la température du pic de cristallisation (T_{cp2}) correspond étroitement avec la température de fin de cristallisation (T_{cf}) obtenue en rhéologie au moment où la courbe de tan δ en refroidissement atteint un pseudo-plateau. Cela indique que le début de la cristallisation a une signature rhéologique importante conformément à la littérature (Pogodina et Winter, 1998 ; Pantani *et al.*, 2014). Une interprétation possible lors de la phase de refroidissement est la suivante : au-dessus de $T_{m/r}$ (température pour laquelle tan δ = 1), le

polymère est à l'état fondu et au niveau de $T_{m/r}$ il devient caoutchoutique. Ensuite, de $T_{m/r}$ à T_{co}, les propriétés du matériau évoluent avec l'apparition des entités cristallines. A T_{co}, le nombre et la taille des sphérolites sont suffisants pour engendrer une modification mécanique des propriétés rhéologiques et du signal calorimétrique. On peut imaginer deux contributions à prendre en compte : un effet lié à la fraction de sphérolites supposées « dures » par rapport à une phase molle qui serait le liquide résiduel et un effet de structure qui serait lié à la morphologie (nombre et taille de sphérolites). A T_{cp2}, les entités sont assez grosses pour être en contact les unes avec les autres et ainsi conférer au matériau des propriétés « solides ». Cette évolution est reprise de façon schématique à la Figure 3.23 où l'on fait l'hypothèse que les entités semi-cristallines sont des sphérolites qui suivent une germination instantanée et une croissance identique.

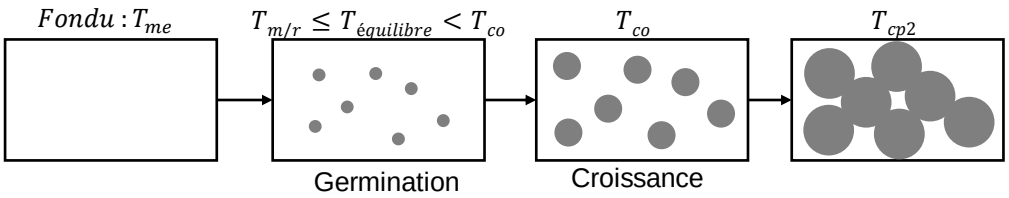


Figure 3.23 : Schéma de l'évolution des entités semi-cristallines lors du refroidissement.

De manière générale, pour l'Hifax, on note que les températures caractéristiques obtenues en DSC sont toujours supérieures à celle obtenues par les mesures de rhéologique.

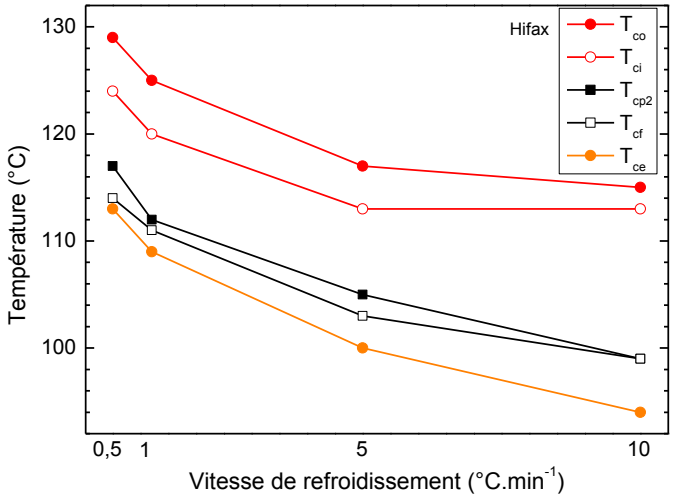


Figure 3.24 : Evolution des températures caractéristiques de l'Hifax lors du refroidissement à différentes vitesses (symboles pleins : mesure DSC et symboles vides : mesure rhéologie).

- ***Etude de la fusion de l'Hifax***

Lors de l'étude de la chauffe, on observe que le module élastique G' diminue lentement de 100°C jusqu'à T_{mi} correspondant à la fusion d'une épaisseur de lamelle du polypropylène (Chapitre II, Tableau 2.4). Quant au module de perte G'', il reste quasi stable jusqu'à cette même température et ne semble pas affecté par la fusion de cette épaisseur de lamelle. A partir de T_{mi}, les deux modules chutent brutalement (×100) jusqu'à rejoindre les courbes des modules dans le fondu à T_{mf}. La fusion est beaucoup plus diffuse que la cristallisation car on constate une quarantaine de degrés d'écart entre T_{mo} et T_{me} et seulement une vingtaine entre T_{co} et T_{ce}. Dans le solide, les entités semi-cristallines recouvrent l'intégralité du volume. Lors de la chauffe, l'augmentation de température entraîne la fusion des lamelles, d'abord les plus petites puis ensuite les plus grosses. A partir de T_{mo}, la fusion s'amplifie jusqu'à faire disparaître toutes les entités cristallines en T_{me}.

Le décalage entre les températures T_{mo} et T_{mi} varie entre 5 et 8 °C suivant la vitesse de chauffe. On constate que ce décalage est plus important lors de la chauffe que lors du refroidissement et ceci pourrait se justifier par le fait que le système mécanique en jeu est totalement différent entre la fusion et la cristallisation. En effet, lors de la cristallisation, les entités semi-cristallines, plus dures, ont un comportement quasi constant et ces dernières croissent et occupent tout l'espace disponible. Dans le cas de la fusion, des « grains » connexes voient leur taux de cristallinité décroitre sans changer de forme. On pourrait supposer que le comportement mécanique des sphérolites ou des « grains » serait peu sensible à la disparition des lamelles les plus petites qui fondent en premier car les plus grosses lamelles sont conservées et lui confèrent encore un « squelette solide ».

Contrairement au refroidissement, on constate que pour la température de début de fusion, les valeurs les plus hautes sont obtenues par les mesures de rhéologie.

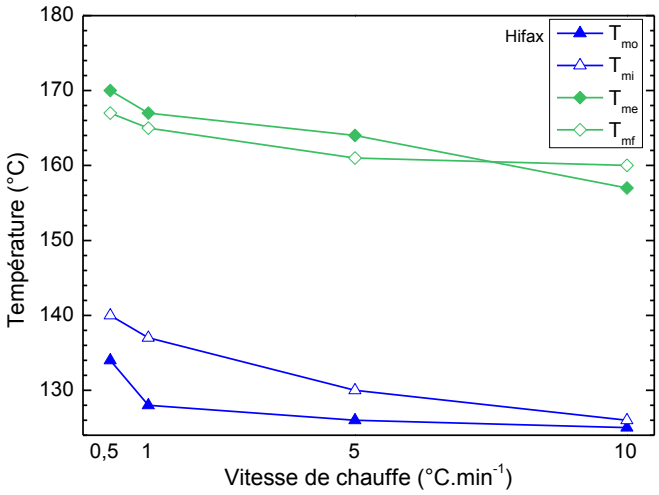


Figure 3.25 : Evolution des températures caractéristiques de l'Hifax lors de la chauffe à différentes vitesses (symboles pleins : mesure DSC et symboles vides : mesure rhéologie).

- ***Corrélation des données dans le cas du GSPP***

Les mêmes études sont réalisées sur le GSPP afin de corréler les phénomènes de cristallisation et de fusion aux propriétés rhéologiques en fonction de la vitesse de refroidissement ou de chauffe. Les résultats sont répertoriés à la Figure 3.26 et en Annexe (Chapitre III, Annexe A).

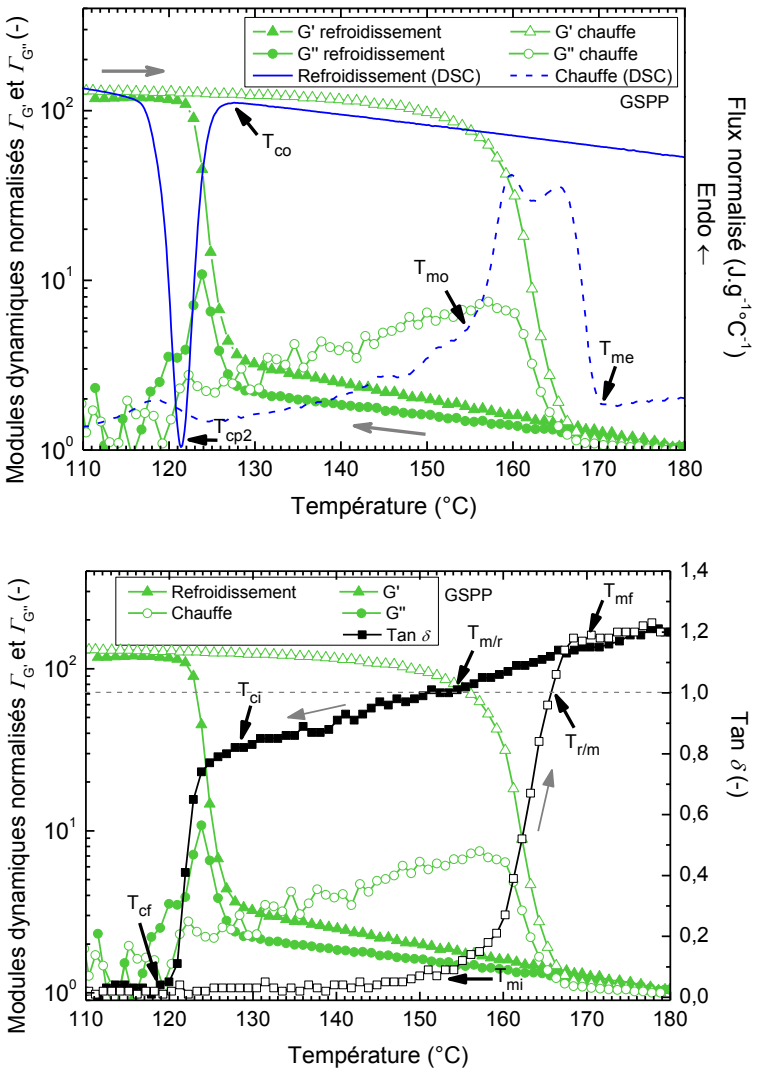


Figure 3.26 : Corrélation des phénomènes de cristallisation et de fusion avec les propriétés rhéologiques avec γ = 0,01% et ω = 10 rad.s^{-1} du GSPP à 5 °C.min^{-1}.

- ***Etude de la cristallisation du GSPP***

On constate aux Figures 3.26 et 3.27, que le sommet du pic de cristallisation T_{cp2} correspond étroitement à la température T_{cf} où le facteur de perte atteint un plateau aux basses températures. Dans le cas du GSPP, T_{cf} correspond au moment où le module élastique G' atteint un pseudo-plateau. Un écart de 2°C est observé entre les deux températures. Cependant, contrairement à l'Hifax, la température de début de cristallisation T_{co} relevée en DSC coïncide parfaitement avec le début de la chute abrupte (×100) du rapport des modules élastiques et de perte (T_{ci}). On peut, comme pour l'Hifax, en déduire que le début de cristallisation est responsable du changement des propriétés mécaniques du matériau.

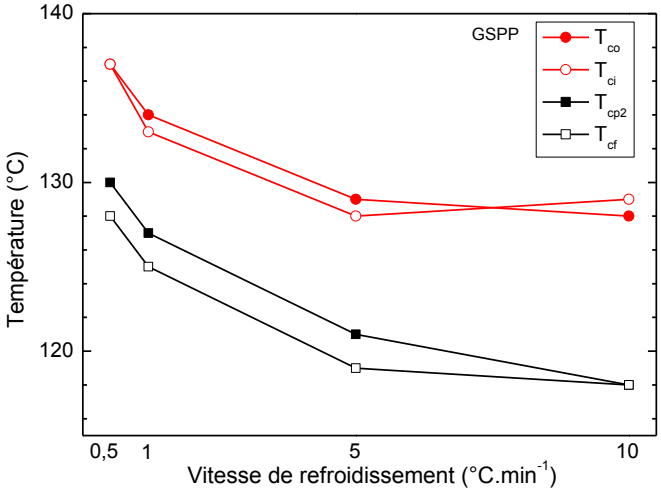


Figure 3.27 : Evolution des températures caractéristiques du GSPP lors du refroidissement à différentes vitesses (symboles pleins : mesure DSC et symboles vides : mesure rhéologie).

- ***Etude de la fusion du GSPP***

Lors de la chauffe, le module élastique G' reste quasi constant de 120°C jusqu'à T_{mi}. On remarque que la fusion du polyéthylène vers 120°C n'a aucun effet sur les modules. A partir de T_{mi}, on observe la chute brutale des deux modules (×100 pour G' et ×10 pour G'') jusqu'à atteindre T_{mf} à l'état fondu. On constate à la Figure 3.28 que les températures de fin de fusion coïncident bien entre les deux méthodes de mesures. Cependant, pour les températures de début de fusion, un écart non négligeable (entre 3 et 13°C) est trouvé. Cette différence peut provenir de la façon dont on définit la température T_{mo} sur les courbes DSC.

Les mêmes interprétations que pour l'Hifax en refroidissement et chauffe peuvent être établies pour le GSPP.

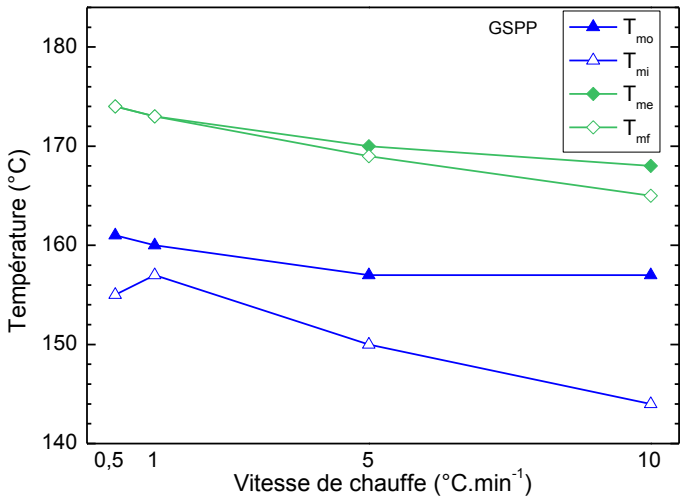


Figure 3.28 : Evolution des températures caractéristiques du GSPP lors de la chauffe à différentes vitesses (symboles pleins : mesure DSC et symboles vides : mesure rhéologie).

3.4.3 Corrélation avec le taux de transformation

Après avoir corrélé les phénomènes de cristallisation et de fusion avec l'évolution des propriétés rhéologiques, nous cherchons maintenant à corréler l'évolution des modules dynamiques et de la viscosité complexe avec le taux de transformation $\alpha(t)$ lors des cinétiques de refroidissement. Pour cela, il est important de déterminer les cinétiques globales de cristallisation à l'aide des données obtenues en DSC et des relations d'Ozawa.

- ***Etat de l'art***

Les théories cinétiques globales décrivent l'évolution du taux de transformation $\alpha(t)$ (ou cristallinité relative) en fonction du temps et de la température. Ce taux est défini par le rapport de la fraction volumique cristallisée χ_c sur la fraction volumique cristallisable χ_∞ :

$$\alpha(t) = \frac{\chi_c(t,T)}{\chi_\infty} \tag{3.7}$$

Le taux de transformation varie alors entre 0 (état fondu) et 1 (fin de cristallisation).

Les théories cinétiques reposent sur les hypothèses générales suivantes (Billon *et al.*, 1991 ; Devisme, 2006 ; Brahmia, 2007 ; Boutaous *et al.*, 2010 ; Zinet, 2010) :

- La cristallisation résulte d'un procédé en deux étapes : la germination et la croissance.
- Les germes potentiels sont répartis de façon aléatoire et uniforme dans l'échantillon.
- Les germes potentiels deviennent des entités semi-cristallines dans le cas des polymères, les sphérolites, dès leurs activations (pas de temps d'induction). L'activation de ces germes obéit à une fréquence d'activation.
- La cinétique de croissance est identique pour toutes les entités semi-cristallines.
- Tout l'échantillon est recouvert par une entité semi-cristalline sous une seule et même phase.
- Le volume de l'échantillon est considéré constant pendant la cristallisation.
- La géométrie de croissance des entités ne peut être que des bâtonnets en une dimension, des disques en deux dimensions et des sphères en trois dimensions.
- Les germes ne peuvent disparaître que par activation ou absorption par une autre entité.
- La croissance des entités se fait dans toutes les directions de l'espace jusqu'à ce qu'elles se rencontrent et leurs croissances s'arrêtent.

Pour définir les théories globales de cinétique de cristallisation, nous nous intéressons à l'approche géométrique qui exprime le volume occupé par les entités cristallines. La relation suivante est à la base de tous les modèles de type Avrami :

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-E(t)] \tag{3.8}$$

Avec $E(t)$ le taux de transformation fictif qui serait obtenu pour une croissance libre des sphérolites.

La théorie d'Avrami – Evans se réduit, en condition isotherme, à l'équation suivante :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-K_{Avrami}(T).\, t^n\right) \tag{3.9}$$

Avec K_{Avrami} la constante d'Avrami dépendante de la température et du mode de croissance des entités et n l'exposant d'Avrami dépendant du mode de croissance (Tableau 3.4).

Tableau 3.4 : Valeurs d'exposant d'Avrami pour les différents modes de germination et de croissance.

Croissance	Mode de germination	
	Instantané	Sporadique
1 dimension : bâtonnets	n = 1	n = 2
2 dimensions : disques	n = 2	n = 3
3 dimensions : sphères	n = 3	n = 4

Ozawa a, par la suite, formulé le modèle précédent dans le cas de vitesses de refroidissement constantes avec la relation suivante :

$$\alpha(t,T) = 1 - \exp\left[-\frac{K_{Ozawa}(T)}{\dot{T}^n}\right] \tag{3.10}$$

Avec $K_{Ozawa}(T)$ la constante d'Ozawa, $\dot{T}$ la vitesse de refroidissement constante.

A partir de ces équations, il est alors possible de déterminer le taux de transformation $\alpha(t)$ lors des essais de cristallisation anisothermes et ainsi corréler les propriétés rhéologiques à ce volume transformé. Cependant, comme décrit précédemment, les matériaux doivent répondre à certaines hypothèses. Dans le cas de l'Hifax, l'hypothèse de cristallisation sous une unique phase cristalline n'est pas respectée puisqu'il cristallise sous deux phases α et γ (Chapitre II, paragraphe 2.3). Malgré cela, cette approche classique est utilisée comme première approximation.

- ***Hifax***

Dans un premier temps, nous traçons le taux de transformation $\alpha(t)$ en fonction de la température pour les différentes vitesses de refroidissement de l'étude à partir des résultats obtenus en DSC. Les résultats sont illustrés à la Figure 3.29. On observe de façon classique que cette fraction de volume transformée varie entre 0 et 1 ce qui correspond respectivement au début et à la fin de la cristallisation. Plus la vitesse est rapide et plus la transition est décalée vers les basses températures (résultats déjà observés au Chapitre II). On remarque que, plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus la gamme de température est large indiquant l'élargissement du pic de cristallisation. Ces résultats sont en accord avec la littérature (Devaux, 2003). A partir de ces variations de taux de transformation et à l'aide de la relation 3.10, il est possible de déterminer expérimentalement l'exposant d'Avrami du matériau. Afin de le déterminer, on considère le taux de transformation entre 0 et 0,8 en écartant la fin de la transformation pour éviter la prise en compte de potentielle cristallisations secondaires qui ne seraient alors pas pertinentes dans l'application des cinétiques globales de cristallisation. On trouve alors pour l'Hifax un exposant d'Avrami n de l'ordre de 2,6 ce qui serait plutôt représentatif d'une germination instantanée de sphères en trois dimensions.

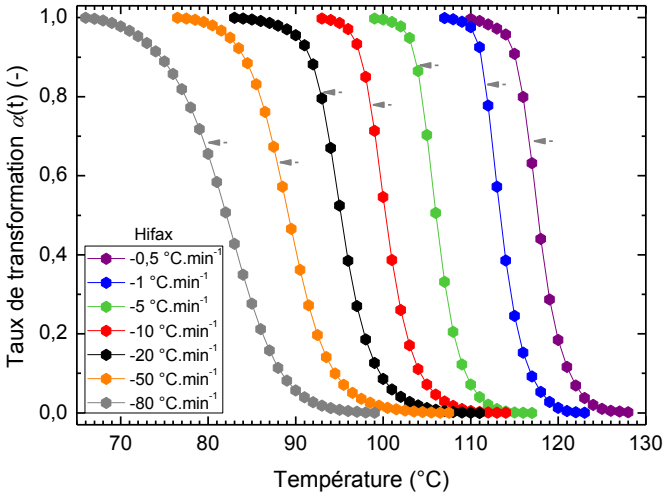


Figure 3.29 : Evolution du taux de transformation $\alpha(t)$ en fonction de la température de l'Hifax (flèche indiquant la valeur de T_{cp2}).

De plus, l'évolution du taux de transformation en fonction de la température met en évidence que, pour toutes les vitesses de refroidissement, la température T_{cp2} prise au sommet du pic de cristallisation correspond à un taux de transformation minimum de 0,65. Le début du pic de cristallisation T_{co} correspond au début du taux de transformation.

La Figure 3.30 montre, dans le cas de l'Hifax, les évolutions du module élastique G', du facteur de perte tan δ et de la viscosité complexe en fonction du taux de transformation lors du refroidissement à différentes vitesses. Jusqu'à présent, l'étude s'est focalisée sur le comportement des modules dynamiques ainsi que le facteur de perte du matériau. Cependant, afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature, la viscosité complexe est représentée en fonction de la cristallinité. On constate que l'allure générale du module élastique avec le taux de transformation est similaire à l'allure de la viscosité complexe. Dans un premier temps, lors du refroidissement, le module élastique augmente légèrement et de façon quasi linéaire pour les très faibles valeurs de α. Puis le module croît brusquement pour des valeurs de taux de transformation comprises entre 0,03 pour -10 °C.min^{-1} et 0,07 pour -0,5 °C.min^{-1} (Tableau 3.5). Le changement d'évolution pour la viscosité complexe est repéré aux mêmes valeurs que celles du module. Lorsque le taux de transformation atteint 1, correspondant à la fin de la cristallisation, tous les modules tendent vers une même valeur.

On constate que l'allure de la viscosité complexe en fonction de la cristallinité est similaire à celles observées dans la littérature (Figure 3.18).

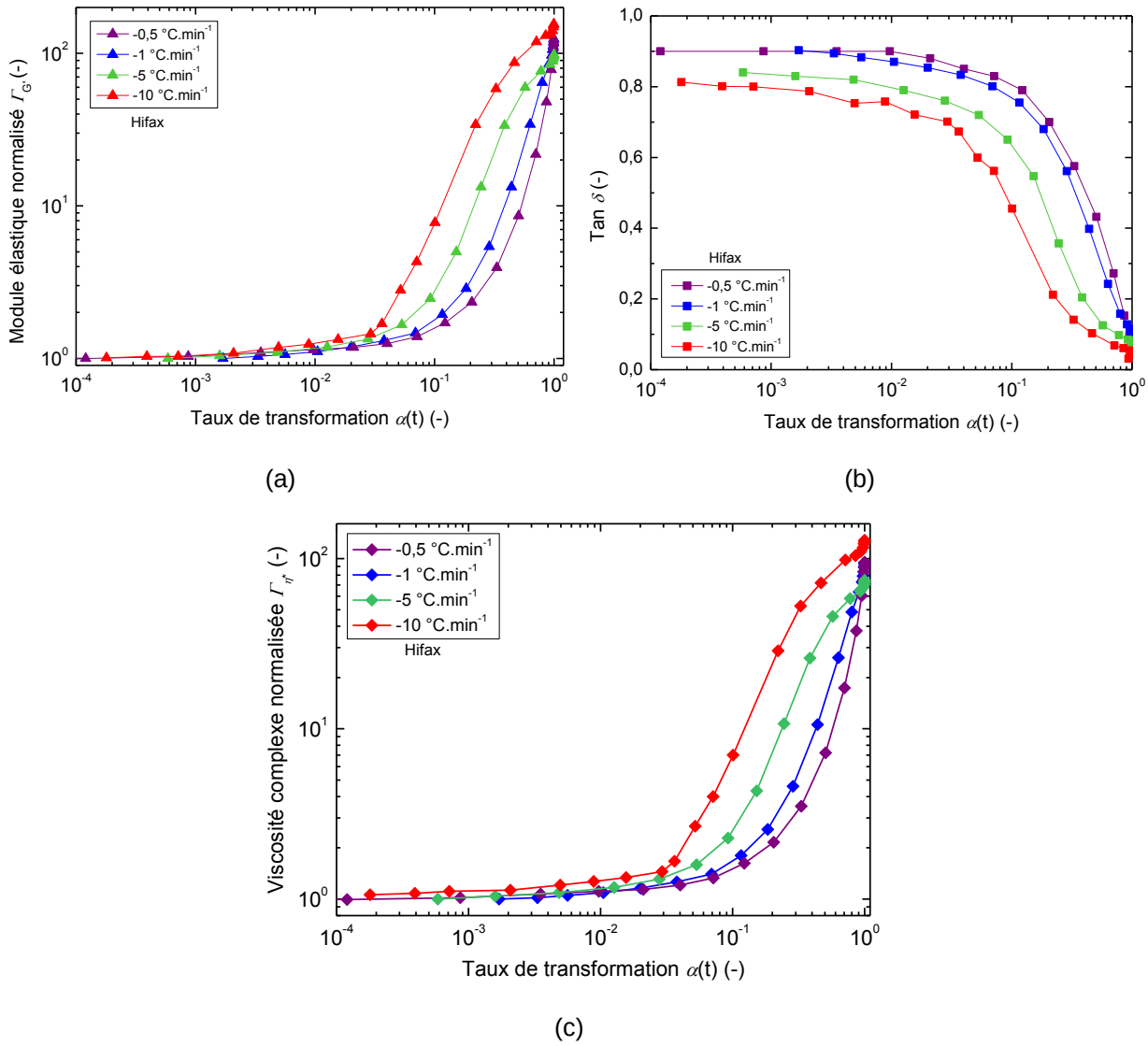


Figure 3.30 : Effet de la cristallinité sur le (a) module élastique, (b) tan *δ* et (c) de la viscosité complexe de l'Hifax en fonction des différentes vitesses de refroidissement.

Le Tableau 3.5 récapitule les valeurs de taux de transformation atteintes pour faire augmenter le module élastique et la viscosité complexe d'un facteur 10. On note, pour le module élastique, que le taux de transformation varie entre 0,12 et 0,50 suivant la vitesse. Dans le cas de la viscosité complexe, le taux de transformation varie entre 0,13 et 0,52 suivant la vitesse. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs de la littérature pour une même augmentation de viscosité complexe. On remarque que la valeur minimale de transformation qui induit le début de l'augmentation du module est très faible (inférieure à 0,1), ce qui est en accord avec les valeurs trouvées par Pantani *et al.*, (2015) à la Figure 3.21.

Tableau 3.5 : Valeurs du taux de transformation en fonction des différentes vitesses de refroidissement de l'Hifax.

Vitesses de refroidissement (°C.min^{-1})	-0,5	-1	-5	-10
Valeur de α induisant le changement de pente de G'	0,07	0,07	0,04	0,03
Valeur de α lorsque G' ×10	0,50	0,38	0,22	0,12
Valeur de α induisant le changement de pente de η^*	0,07	0,07	0,04	0,03
Valeur de α lorsque η^* ×10	0,52	0,33	0,25	0,13

Lorsque l'on regarde le facteur de perte tan δ on remarque une tendance similaire au module élastique avec un décalage de la chute abrupte vers les bas taux de transformation quand la vitesse augmente. Une différence notable réside dans les valeurs de tan δ aux faibles taux de transformation. En effet, cette variation est aussi présente sur les modules dynamiques mais moins visibles de par l'utilisation d'une échelle logarithmique. Ces différentes valeurs de tan δ indiquent seulement que les modules initiaux dans le fondu ne sont pas exactement les mêmes tout en restant du même ordre de grandeur.

D'après la valeur de l'exposant d'Avrami trouvée, nous considérons une germination instantanée où donc toutes les entités apparaissent indépendamment de la vitesse de refroidissement. Le nombre de germes ne peut donc pas être invoqué pour expliquer une sensibilité à la vitesse. Ce sont les effets cinétiques qui font que ce ne sera pas à la même température. Le même taux de transformation, i.e. le même taux de recouvrement par le solide et donc la même contribution solide, sera atteint à plus basse température lors d'un refroidissement rapide. La phase amorphe dans le sphérolite et autour de lui sera plus froide donc plus proche de son état caoutchoutique. Cette différence pourrait ainsi expliquer au moins en partie pourquoi à la Figure 3.30 et au Tableau 3.5 on trouve des valeurs de taux de transformation plus faibles pour engendrer un saut d'un facteur 10 au module élastique pour des vitesses importantes. En effet, à -10 °C.min^{-1}, il suffit que seulement 12% du matériau soit cristallisé pour que cela ait une répercussion sur les propriétés mécaniques, alors qu'à -0,5 °C.min^{-1} il faut transformer 50% du matériau.

Les Figures 3.29 et 3.30 permettent de nouveau de mettre en évidence que le début de la cristallisation est principalement responsable des gains des modules dynamiques.

- ***GSPP***

L'évolution du taux de transformation du GSPP en fonction de la température pour les différentes vitesses de refroidissement est illustrée à la Figure 3.31. On observe le même comportement général que pour l'Hifax. Les seules différences résident dans les températures de cristallisation. Dans le cas du GSPP, la valeur de l'exposant d'Avrami n trouvée est de l'ordre de 2 ce qui est inférieur à celui de l'Hifax. Cette valeur indiquerait une germination des entités en 1 dimension sporadique ou en 2 dimensions instantanée. La vérité est sûrement autre. La matrice est confinée entre les microbilles de verre. Les effets de limitation de volume et/ou de transcristallinité pourraient être invoqués. Comme pour l'Hifax, on remarque que le pic de cristallisation T_{cp2} du GSPP correspond à un taux de transformation minimum de 0,70, mettant ainsi en évidence l'importance du début de la cristallisation sur la transformation totale.

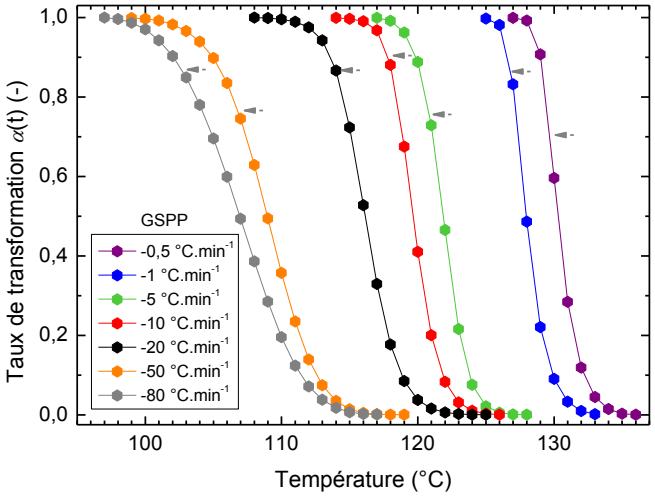


Figure 3.31 : Evolution du taux de transformation $\alpha(t)$ en fonction de la température du GSPP (flèche indiquant la valeur de T_{cp2}).

La Figure 3.32 et le Tableau 3.6 montrent les évolutions du module élastique, du facteur de perte et de la viscosité complexe en fonction du taux de transformation lors de refroidissement à différentes vitesses. L'allure générale est similaire à celle de l'Hifax. Cependant, quelques différences peuvent être mises en évidence. Lors du refroidissement, pour les faibles valeurs de α, on n'observe presque pas l'évolution quasi linéaire du module élastique ou de la viscosité complexe. Dans le cas du GSPP, la valeur de α induisant un changement de pente du module ou de la viscosité complexe est plus faible que dans le cas de l'Hifax. En effet, ce changement de pente est compris entre 0,005 pour -10 °C.min^{-1} et 0,03 pour -5 °C.min^{-1}, soit quasiment un facteur 10. Les valeurs de taux de transformation engendrant un saut d'un facteur 10 sont comprises entre 0,07 et 0,3 donc inférieures à celles de l'Hifax. De plus, on note qu'à partir d'un taux de transformation de 0,7, les courbes tendent vers une même valeur ce qui n'était pas le cas de l'Hifax.

On constate que l'allure générale du module élastique avec le taux de transformation est similaire à l'allure de la viscosité complexe. Le changement d'évolution pour la viscosité complexe est repéré aux mêmes valeurs que celles du module.

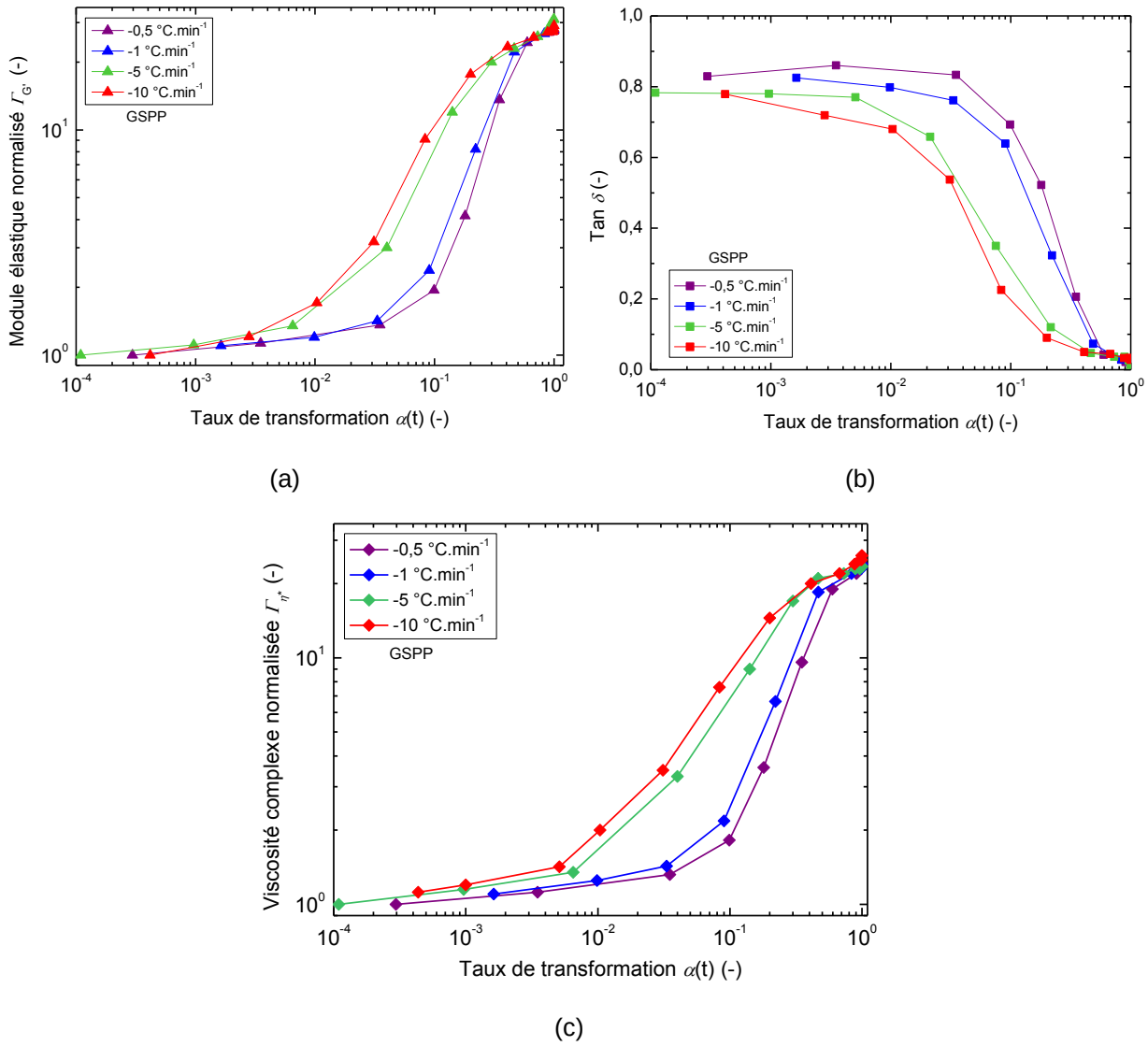


Figure 3.32 : Effet de la cristallinité sur le (a) module élastique, (b) tan δ et (c) viscosité complexe du GSPP en fonction des différentes vitesses de refroidissement.

Tableau 3.6 : Valeurs du taux de transformation en fonction des différentes vitesses de refroidissement du GSPP.

Vitesses de refroidissement (°C.min^{-1})	-0,5	-1	-5	-10
Valeur de α induisant le changement de pente de G'	0,03	0,03	0,008	0,006
Valeur de α lorsque G' ×10	0,30	0,27	0,13	0,095
Valeur de α induisant le changement de pente de η^*	0,036	0,034	0,0065	0,005
Valeur de α lorsque η^* ×10	0,37	0,30	0,16	0,13

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au comportement rhéologique des matériaux constituant le revêtement des pipelines offshore.

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement rhéologique dans le domaine fondu à l'aide d'un rhéomètre plan-plan. A l'aide du modèle de Carreau-Yasuda et de l'intersection des courbes de modules, nous avons identifié des temps de relaxation rhéologiques. Ce temps de relaxation est important à connaître lors de l'étude de soudage entre deux matériaux car il donne un ordre d'idée sur le temps mis par les chaînes du polymère à se déplacer et donc à possiblement s'interpénétrer au niveau de la soudure. Nous avons observé que les deux méthodes donnent des temps très différents et nous choisissons de garder les temps les plus longs pour les études du Chapitre V. On remarque par ailleurs que le temps de relaxation rhéologique du GSPP est quatre fois plus long que celui de l'Hifax pour toutes les températures étudiées.

Dans un second temps, nous avons étudié le comportement en cisaillement des matériaux dans le domaine solide par le biais de la torsion rectangulaire. Les propriétés de traction aux faibles déformations sont quant à elles étudiées par des essais DMTA qui seront détaillés au Chapitre V. Ces deux types de mesures ont été juxtaposés et montrent une bonne corrélation.

Nous souhaitions observer le comportement des matériaux dans la zone de transition entre l'état fondu et l'état solide. Pour cela, un protocole de caractérisation a été mis en place à l'aide d'un rhéomètre plan-plan. Afin de se positionner dans des conditions proches de celles rencontrées dans le procédé industriel, nous avons réalisé un balayage en température du fondu au solide et du solide au fondu à différentes vitesses. Nous avons commencé par étudier l'influence de la fréquence de sollicitation. Nous avons ainsi pu montrer que dans le domaine fondu une augmentation de fréquence augmente les valeurs des modules et que dans la zone de transition cela décale la transition de quelques degrés vers les basses températures. Dans le domaine solide, nous avons montré que la fréquence n'avait que peu d'influence sur les modules dynamiques.

Finalement, nous avons corrélé les phénomènes de cristallisation et de fusion aux grandeurs rhéologiques G', G'' et η^*. Une étude bibliographique nous a permis de mettre en évidence une similitude de comportement entre les résultats de la littérature analysés sur des polypropylènes isotactiques et les résultats développés ci-dessus pour l'Hifax et le GSPP. En effet, la cristallisation a une conséquence directe sur l'évolution des modules dynamiques et donc de la viscosité complexe du matériau. Leur augmentation est principalement due au début de la cristallisation (T_{co}). Plus de 60% du taux de transformation du matériau est atteint au sommet du pic de cristallisation (T_{cp2}). Peu de littérature étudie l'influence de la fusion sur les propriétés rhéologiques. Néanmoins, nous avons pu observer que, comme pour la cristallisation, le début du pic de fusion induit la chute des modules dynamiques. L'influence de la vitesse de refroidissement ou de chauffe a été mise en évidence. On a ainsi pu constater que la température à laquelle les modules évoluent rapidement était décalée vers les faibles températures quand la vitesse augmentait. De plus, nous avons pu observer des similitudes et des différences entre les deux matériaux du revêtement pouvant provenir à la fois de la différence des matrices polymères et de la présence des microbilles de verre dans le cas du GSPP.

Nous allons voir au Chapitre IV, que ces vitesses de chauffe ou de refroidissement correspondent effectivement à celles qui sont observées dans le procédé industriel. Pour l'Hifax injecté à 180°C, il ne s'agit que de refroidissement à des vitesses de descente en température qui varient entre -20 et -0,1 °C.min^{-1} selon la localisation dans l'isolation du pipe. Pour le GSPP, les phénomènes sont plus complexes car il va fondre sur une certaine épaisseur sous la conjugaison du chauffage infrarouge et de l'injection de l'Hifax à haute température, puis il va refroidir à des vitesses de descente en température analogues à celles que connaît l'Hifax. L'analyse développée dans les Chapitres II et III est donc un guide précieux pour comprendre les conditions de réalisation de la soudure qui seront détaillées au Chapitre IV ainsi que les propriétés mécaniques de cette soudure qui seront analysées au Chapitre V.

Chapitre IV : Etude expérimentale et numérique de la thermique du procédé industriel et de l'expérience « image » de soudage

Table des matières

4 Etude expérimentale et numérique de la thermique du procédé industriel et de l'expérience « image » de soudage 88

4.1 Etude du procédé industriel : instrumentation d'un pipeline 88

4.1.1 Mise en place de l'instrumentation 88

4.1.2 Procédé industriel de fabrication des soudures 92

4.1.3 Cartographie de l'instrumentation dans le revêtement du pipeline 97

4.1.4 Evolution de la température dans le tube métallique 97

4.1.5 Evolution de la température dans le field joint coating 98

4.1.6 Evolution de la température dans le parent coating 100

4.1.7 Etude de la sensibilité des mesures 104

4.1.8 Cinétiques expérimentales de refroidissement et de chauffe 107

4.2 Modélisation par éléments finis de la thermique du procédé de soudage 109

4.2.1 Géométrie du pipeline dans le logiciel Abaqus 109

4.2.2 Maillage de la géométrie dans le logiciel Abaqus 109

4.2.3 Données matériaux dans le logiciel Abaqus 110

4.2.4 Conditions de la modélisation 111

4.3 Confrontation des données expérimentales et de la modélisation 115

4.3.1 Evolution des températures dans le tube métallique 115

4.3.2 Evolution des températures dans le field joint coating 116

4.3.3 Evolution des températures dans le parent coating 117

4.4 Cartographie des champs thermiques 119

4.5 Zone affectée thermiquement 125

4.6 Mise en place d'une expérience « image » de soudage à échelle laboratoire 129

4.6.1 Dimensionnement et plan d'expérience 130

4.6.2 Modélisation par éléments finis de l'expérience 134

4.6.3 Zone affectée thermiquement 139

4.7 Conclusion 140

4 Etude expérimentale et numérique de la thermique du procédé industriel et de l'expérience « image » de soudage

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude du procédé industriel d'une part de façon expérimentale et de l'autre de façon numérique. Lors de l'étude expérimentale, nous avons instrumenté la zone de soudage (field joint et parent coating) du revêtement d'un pipeline et réalisé des essais dans des conditions identiques à celles des assemblages industriels des pipelines. Lors de l'étude numérique par éléments finis nous avons modélisé la thermique de l'ensemble du procédé industriel. Dans un premier temps, la modélisation nous a permis d'établir le plan d'étude de l'instrumentation expérimentale puis dans un deuxième temps, d'avoir accès à l'ensemble des champs thermiques dans le pipeline et la zone d'intérêt. Finalement, nous avons réalisé une étude à l'échelle du laboratoire sur le soudage par injection des deux matériaux du revêtement. Cette campagne d'essais à échelle réduite permet d'avoir accès à différents paramètres et de les faire varier. Les soudures obtenues seront par la suite caractérisées par essais mécaniques et ainsi confrontées aux soudures issues du procédé industriel (Chapitre V).

4.1 Etude du procédé industriel : instrumentation d'un pipeline

Des essais sur site ont pu être effectués à Burnley en Angleterre au sein de la société Pipeline Induction Heat (PIH), une compagnie sous-traitante de Subsea 7 dans l'assemblage des pipelines. Lors de cette campagne d'essai, PIH et Subsea 7 ont mis à notre disposition des moyens de production à échelle industrielle. Les équipes du CEMEF ont, quant à elles, défini, mis en place et contrôlé l'ensemble d'une instrumentation de mesure thermique que nous décrirons ci-après.

Du fait des dimensions des tubes et de leurs revêtements, la mise en place de ces essais a nécessité une importante préparation préalable. Il était primordial de prévoir et d'optimiser les instrumentations dès le départ car seules trois soudures pouvaient être réalisées lors du séjour. Tout ce travail a été réalisé avec le groupe MEA du CEMEF dirigée par Christelle COMBEAUD et plus précisément avec Francis FOURNIER et Arnaud PIGNOLET qui ont pris part à la réalisation des essais.

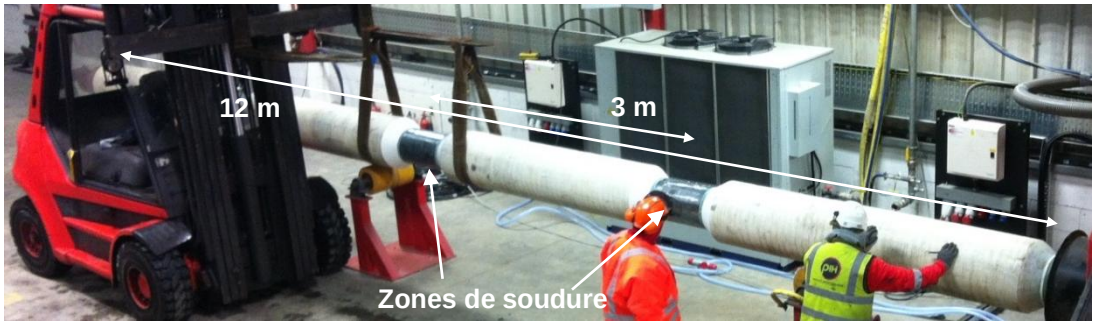
Le but de ces essais est d'étudier dans des conditions « réelles » les champs thermiques dans la zone de soudage du revêtement. Nous avons donc positionné à différents endroits des thermocouples et enregistré les données. Les positions ont été déterminées à partir des résultats obtenus de la modélisation effectuée via le logiciel Abaqus.

4.1.1 Mise en place de l'instrumentation

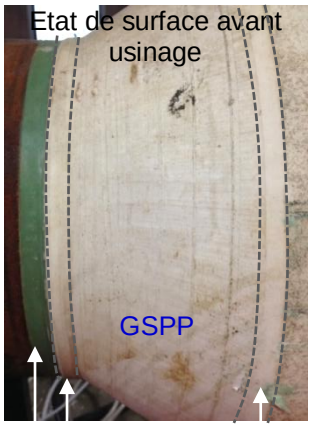
La campagne d'essai s'est déroulée sur une semaine au cours de laquelle nous avons pu réaliser trois soudures. La Figure 4.1 (a) est une photo du tube utilisé pour réaliser ces essais. Sur ses 12 mètres de long, trois zones de soudure ont été réalisées au niveau du revêtement. Le soudage du tube métallique en lui-même ne nous intéressant pas, ce dernier n'est pas réalisé. Le tube dispose donc de trois fenêtres de soudage espacées les unes des autres d'environ 2,5 mètres et mesurant approximativement 0,6 mètres. En regardant de plus près le revêtement ou le parent coating (Figure 4.1 (b)), on retrouve bien toutes les couches décrites dans le Chapitre I. A savoir, les couches d'époxy et d'adhésif vertes, une première languette blanche qui est le PP solide, le GSPP puis le PP topcoat de protection en surface externe. Avant de réaliser la soudure, la surface du parent coating est nettoyée afin d'ôter toutes particules polluantes pouvant nuire au soudage. De plus, le diamètre du tube n'étant pas exactement prévu pour le moule d'injection disponible, le diamètre du revêtement a dû être réduit à la main. La Figure 4.1 (c) illustre le nouvel état de surface du parent coating ce qui

pourra par la suite engendrer certains défauts et des imprécisions dans le positionnement des thermocouples.

Tous les essais sont instrumentés avec seize thermocouples, positionnés par perçage à chaque essai. Les thermocouples utilisés sont de type T, linéaire jusqu'à 300°C, souples et de diamètre 1 mm. Afin de maintenir les thermocouples pendant tout le procédé, les câbles d'alimentation sont fermement collés (films adhésifs résistants) au tube comme le montre la Figure 4.1 (d).



(a)



(b)

(c)

(d)

Figure 4.1 : Photos (a) du tube utilisé lors de ces essais à PIH avec ses trois fenêtres de soudage, l'état de surface du parent coating (b) avant et (c) après usinage et (d) les câbles fixés au tube.

- ***Mesures dans le parent coating***

Des capteurs thermiques sont positionnés dans le parent coating à différentes profondeurs dans les différentes couches des matériaux (PP solide, GSPP ou PP topcoat). Pour déterminer la position du thermocouple dans l'épaisseur, une marque est réalisée sur le foret de perçage à la distance désirée. Le perçage est ensuite réalisé de façon perpendiculaire au tube métallique le long du chanfrein. Au fond de chaque trou de perçage, de la graisse conductrice est placée ainsi que sur la soudure du thermocouple afin de favoriser le transfert thermique. Les câbles débouchent sur le chanfrein. Des rainures (environ 1 cm de large sur 1 cm d'épaisseur) servant de « chemins de câbles » sont réalisées le long du parent coating, sur plusieurs dizaines de centimètres. De plus, un polymère fondu est appliqué dans les rainures afin de fixer les capteurs dans la position souhaitée lorsque le polymère se

solidifie. Du ruban adhésif en aluminium est placé au-dessus des rainures dans le but de limiter que le polymère ne fonde. Les câbles sont donc maintenus dans le revêtement et protégés de tout contact avec les différents appareils du procédé qui bougent sur le revêtement (chauffage par infrarouge, moule à injection…). Afin d'éviter une potentielle barrière thermique par le ruban adhésif lors du procédé, ce dernier n'est pas mis au-dessus des trous de perçage où se situent les thermocouples. Les trous de perçage sont aussi très légèrement orientés d'un côté ou de l'autre de la rainure afin d'empêcher de fausser les résultats par la présence de la rainure qui a enlevé une partie du revêtement. L'ensemble de cette description est illustré à la Figure 4.2.

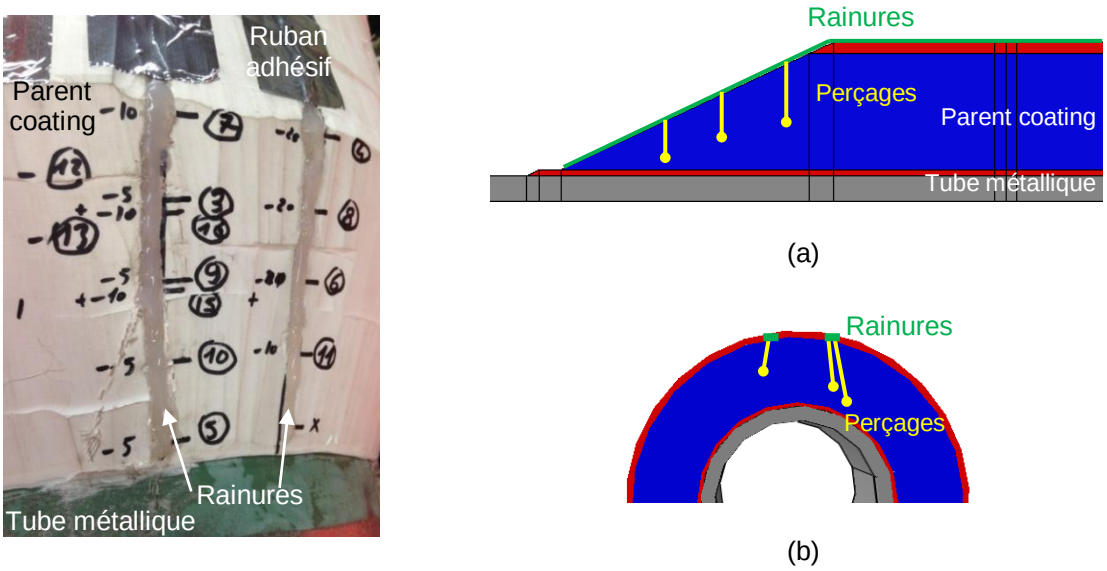


Figure 4.2 : Photo et schémas des rainures et des perçages dans le parent coating avec (a) une coupe et (b) une vue de face.

- ***Mesures à l'intérieur du tube métallique, sous le field joint***

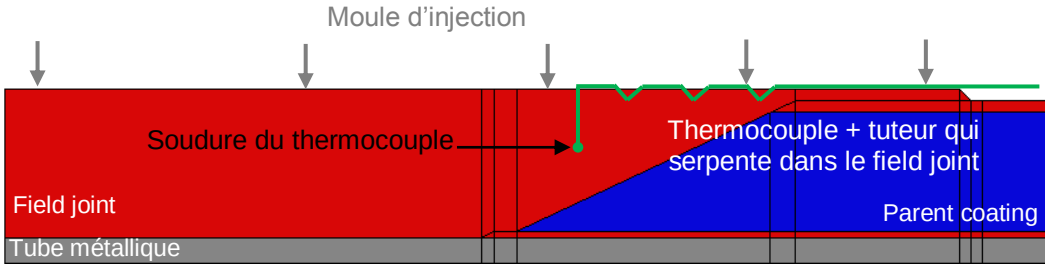
Un relevé de température a été effectué au niveau de la surface interne du tube métallique au milieu du field joint. Pour positionner ce capteur, un système de pince et de perche a été conçu par l'équipe MEA du CEMEF pour atteindre l'intérieur d'un tube de 83,5 mm de diamètre, à une distance d'environ 3 mètres. Le dispositif développé est illustré à la Figure 4.3. Dans ce cas, les thermocouples utilisés sont de type T semi-rigides. Un socle en platine a été rajouté afin d'obtenir une meilleure surface de contact avec le tube. Sur une pince métallique (arc de métal), deux capteurs sont positionnés afin de prélever la température sur deux points du tube métallique diamétralement opposés. Pour insérer le dispositif dans le tube, la pince métallique est serrée. Une fois à la position désirée, la pince est libérée et elle vient épouser la surface interne du tube métallique. De la graisse conductrice est placée sur les capteurs pour assurer un meilleur contact thermique.

Figure 4.3 : Photos du système de pince et de perche conçu pour mesurer la température à l'intérieur du tube métallique.

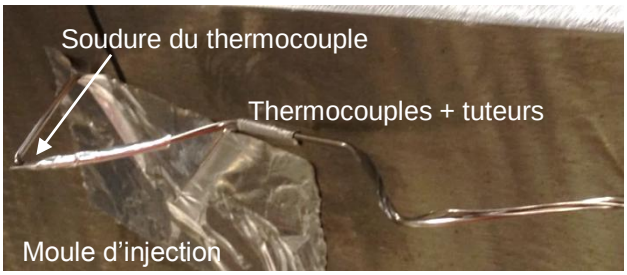
- ***Mesures dans le field joint coating***

Pour relever des températures dans l'épaisseur du field joint (matière injectée), deux techniques ont été mises en place. La première technique, désignée comme la méthode « CEMEF », est illustrée à la Figure 4.4 (a) et (b) par le biais d'un schéma et d'une photo agrandie. Cette méthode consiste à positionner le capteur sur la surface interne du moule d'injection et de maintenir le câble du thermocouple le long d'une tige métallique (diamètre d'environ 5 mm) qui sert de tuteur à ce dernier. Le point sensible de cette technique est l'ouverture du moule à la fin de l'étape d'injection et de refroidissement. En effet, lors de l'ouverture, les capteurs doivent rester en position dans le field joint et ne doivent en aucun cas être arrachés par le moule. Pour éviter ce problème, la tige métallique est façonnée de façon triangulaire pour permettre son ancrage dans le field joint. Lors du refroidissement de la surface du field joint, la tige métallique va rester figée dans la matière avec les thermocouples et ne sera pas arrachée lors de l'ouverture du moule. Le maintien de la tige métallique sur le moule d'injection est assuré par du ruban adhésif en aluminium. Au contact de la matière injectée, ce dernier ne va plus adhérer au moule et ainsi laisser l'ancrage de la tige dans la matière.

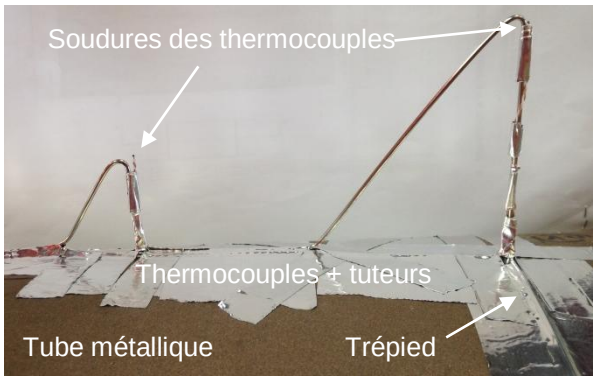
La deuxième technique, désignée comme la méthode « PIH », est illustrée à la Figure 4.4 (c) Cette méthode consiste à placer les capteurs directement sur la surface externe du tube métallique en utilisant comme précédemment une tige métallique comme tuteur. Dans cette méthode, le point sensible est l'important flux de matière lors de la phase d'injection. En effet, le capteur ne doit pas être déplacé par le flux de matière mais maintenu à sa position initiale. Pour cela, une partie de la tige métallique est utilisée comme trépied (courbée suivant le rayon du tube métallique) pour limiter ces mouvements. De plus, les capteurs sont placés sur la partie supérieure du tube par rapport au seuil d'injection. Les câbles sont protégés le long du tube métallique par du ruban adhésif en aluminium et ramenés le long du chanfrein du parent coating. Ces câbles rejoignent ensuite une rainure dans laquelle ils sont collés.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.4 : Photos des techniques de positionnement et maintien des thermocouples dans le field joint avec les techniques (a) et (b) « CEMEF » et (c) « PIH ».

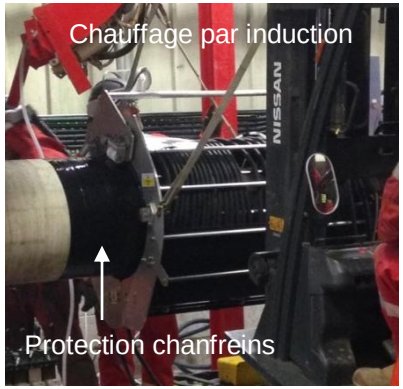
4.1.2 Procédé industriel de fabrication des soudures

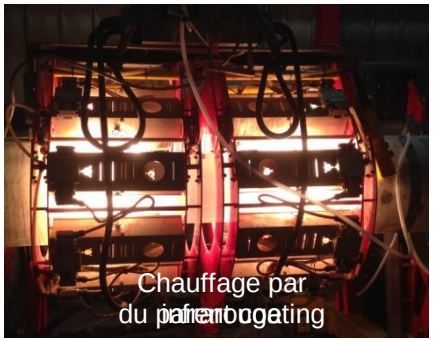
Le procédé de fabrication des soudures ainsi que les équipements utilisés lors de cette campagne d'essais sont les mêmes que ceux que l'on retrouve sur les quais des ports avant l'enroulement sur les bobines de transport des bateaux.

Les étapes du procédé industriel étudié sont répertoriées au Tableau 4.1.

Une première étape, non répertoriée dans ce tableau car non étudiée dans ce travail, consiste à sabler la surface externe du tube métallique dans la zone du field joint afin de lui donner une certaine rugosité et permettre l'ancrage mécanique des couches d'époxy et d'adhésif. Cette étape n'est pas instrumentée car elle est considérée comme ayant peu de conséquence thermique sur le revêtement du pipe.

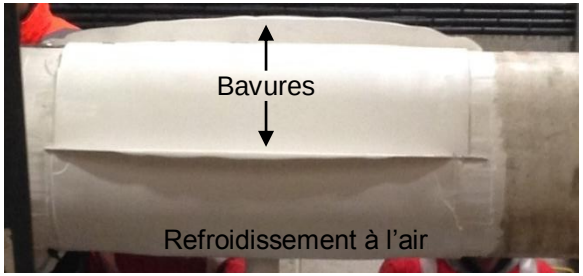
Tableau 4.1 : Description des différentes étapes du procédé industriel et des équipements.

Etapes	Temps	Photo et description de l'étape ainsi que de l'équipement utilisé
1) Chauffage par induction	650 s	 Le tube métallique est chauffé à 230°C par induction. La chaleur se propage ensuite par conduction le long du tube métallique et jusqu'au parent coating qui va ressentir cette hausse de température. Les chanfreins du parent coating sont protégés avant cette étape pour éviter la projection d'époxy et d'adhésif sur leurs surfaces lors de l'étape suivante.
2) Attente	55 s	Retrait du système de chauffage par induction et préparation de celui de dépôt des couches d'époxy et d'adhésif. Un délai trop long limiterait l'adhérence des couches suivantes sur le tube métallique.
3) Dépôt d'époxy et adhésif	320 s	

<table>
<tr><td></td><td></td><td>Les couches d'époxy puis d'adhésif sont déposées de façon manuelle en tournant tout autour du tube.</td></tr>
<tr><td>4) Attente</td><td>340 s</td><td>Retrait des protections des chanfreins du parent coating. Mise en place du système de chauffage infrarouge.</td></tr>
<tr><td>5) Chauffage par infrarouge</td><td>180 s</td><td> 

Les lampes infrarouges sont orientées vers les chanfreins du parent coating afin de chauffer les différentes couches du revêtement avec le profil de température suivant : le PP solide (130°C), le GSPP (140°C) et le PP topcoat (160°C).</td></tr>
<tr><td>6) Attente</td><td>60 s</td><td>Retrait du système de chauffage infrarouge et mise en place du moule d'injection. Le délai ne doit en aucun cas excéder 60 secondes afin d'assurer une bonne soudure.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">7) Injection</td><td rowspan="2">60 s</td><td>Moule d'injection en 3 parties
</td></tr>
<tr><td>La matière sous forme de granulés est d'abord extrudée puis elle vient remplir les deux accumulateurs en amont du</td></tr>
</table>

		moule. Ces accumulateurs font 62 litres chacun et vont remplir la cavité du moule en moins d'une minute. Deux accumulateurs sont montés en parallèle afin de prévenir une éventuelle panne mais surtout de pouvoir toujours avoir un accumulateur prêt pour l'injection du field joint suivant. Le point d'entrée dans la cavité se trouve dans la partie inférieure au milieu du field joint. Le moule a une légère forme de barrique vers le centre (forme concave) afin d'obtenir un diamètre de field joint équivalent à celui du parent coating après le retrait du field joint lors du refroidissement. La température du moule est régulée par circulation d'eau afin d'obtenir une température de 50°C. La température de la matière en entrée de moule est de 180°C mais est extrudée à plus haute température (190-200°C).
8) Maintien	120 s	Le moule fermé est régulé à 50°C.
9) Refroidissement dans le moule	520 s	La température du moule est régulée pour atteindre 30°C.
10) Attente	180 s	Ouverture du moule, déplacement de ce dernier et mise en place de la cabine de trempe.
11) Trempe	900 s	 Trempe La trempe ici se fait manuellement à l'aide d'un tuyau d'arrosage ce qui va engendrer un refroidissement non homogène sur l'ensemble du field joint, plus efficace sur le dessus du field joint et sur le côté où est posé le tuyau. En production, cette étape est généralement automatisée, le tube passe dans une cabine où des jets d'eau sont projetés sur toute la circonférence du tube.

12) Refroidissement à l'air ambiant	60000 s	 Le tube est laissé à l'air libre afin de revenir à température ambiante. On observe des bavures de la matière injectée au niveau des plans de joint du moule d'injection en trois parties. Elles permettent de vérifier que le remplissage est complet. On observe la forme concave au centre du field joint qui va diminuer au fur et à mesure du refroidissement et du retrait.

4.1.3 Cartographie de l'instrumentation dans le revêtement du pipeline

Une cartographie complète des thermocouples (points noirs) implémentés dans les trois field joints réalisés est donnée à la Figure 4.5. Le but de cette implémentation est de quadriller au maximum la zone du chanfrein du parent coating pour suivre les évolutions de températures de la soudure entre le field joint et le parent coating.

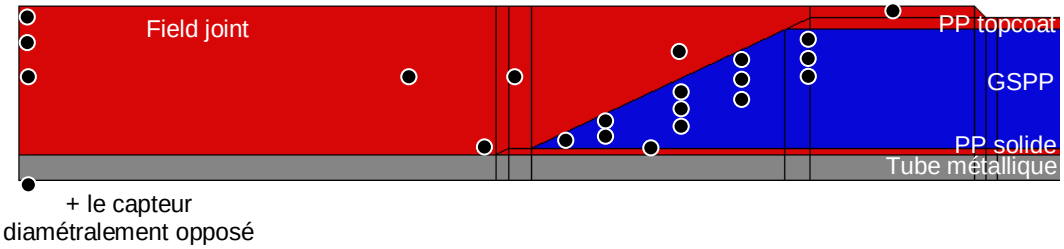


Figure 4.5 : Cartographie de l'ensemble des capteurs thermiques (points noirs) implémentés dans le field joint, le parent coating et le tube métallique.

Les paragraphes suivants vont montrer les évolutions de température mesurées à ces différentes positions dans les différentes couches de matériau.

4.1.4 Evolution de la température dans le tube métallique

La Figure 4.6 montre l'évolution des températures relevées au niveau des surfaces interne et externe du tube métallique. Deux mesures diamétralement opposées sont réalisées au milieu du field joint et une autre en surface du tube à environ 5 mm du bas du chanfrein. Les courbes (b) et (c) montrent que le tube métallique est chauffé jusqu'à environ 230°C lors de l'étape de chauffage par induction. Au cours de toutes les étapes du procédé qui suivent, la température ne cesse de diminuer. Par exemple, l'injection n'a pas un effet notable car la matière injectée est à 180°C ce qui est déjà la température du tube à cet instant donc cela ne modifie pas la température. Il est important de noter qu'environ 24 heures sont nécessaires pour que l'ensemble du tube métallique revienne à température ambiante. On remarque de plus que la température mesurée T13 est inférieure à celle de T12 et cela est aussi observé lors des essais suivants. Cela peut venir des différents facteurs suivants : un mauvais contact thermocouple/tube métallique pour T13, un chauffage par induction non homogène ou un effet de convection de l'air occlut dans le tube qui réchauffe le capteur du haut.

La courbe (d) montre le capteur T5 placé sur la surface externe du tube et maintenu sous du ruban adhésif en aluminium. On constate que ce dernier ressent les nombreuses phases du procédé. En effet, pendant le chauffage par induction la température atteint 220°C ce qui est relativement homogène avec les températures internes (T12 et T13). Ensuite, la température du thermocouple T5 chute fortement d'environ 100°C lors du dépôt des couches d'époxy et d'adhésif et des phases d'attente. Effectivement, l'époxy et l'adhésif sont projetés à température ambiante et au contact du tube métallique chaud, ces derniers fondent. Il se crée alors une nette différence entre les surfaces interne et externe du tube métallique. Pendant la phase de chauffage par infrarouge, la température du capteur augmente à nouveau indiquant ainsi que cette étape a un effet sur le tube métallique proche du chanfrein. Ensuite, la matière injectée fait remonter d'une dizaine de degrés la température. Puis cette dernière diminue lentement jusqu'à atteindre l'ambiante.

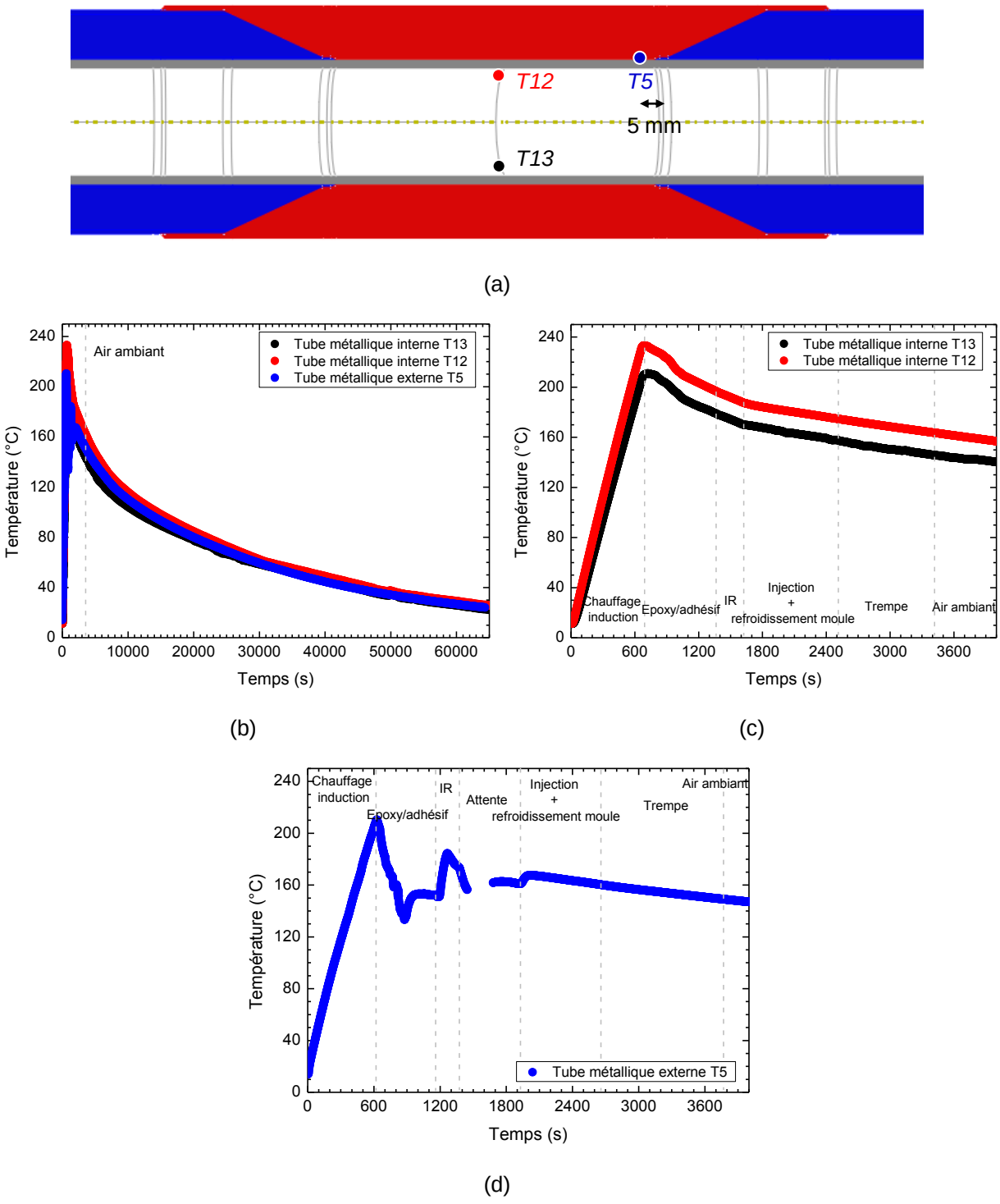


Figure 4.6 : (a) Position des capteurs sur les surfaces interne et externe du tube métallique, évolution de la température sur (b) les 24 heures d'essai, (c) la première heure pour les capteurs T12 et T13 et (d) la première heure pour le capteur T5.

4.1.5 Evolution de la température dans le field joint coating

Comme détaillé précédemment, deux techniques ont été mises en place pour relever la température dans le field joint (matière injectée) : la méthode « CEMEF » et la méthode « PIH ». Il est important de noter qu'en raison de la forme concave du moule, l'épaisseur du field joint en son centre est plus

importante (95 mm) qu'en ses extrémités (84 mm). Les distances notées sur les figures suivantes, indiquent la distance théorique entre la surface externe du tube métallique et la soudure du thermocouple.

- ***Comparaison des techniques « CEMEF » et « PIH »***

Les deux méthodes de mesure au cours de deux essais différents sont comparées à la Figure 4.7. De façon générale, on remarque que les deux techniques donnent des résultats identiques. Une légère différence est observée lors de l'essai 1 (noir et rouge) car la position des capteurs n'est pas exactement la même : le capteur « PIH » est situé à 69 mm et le capteur « CEMEF » à 75 mm. De plus, on observe qu'avec la méthode « PIH » les capteurs, qui sont fixés sur le tube métallique, ressentent toutes les étapes précédant l'injection. Les données relevées avant t = 1600 s, ne sont pas à prendre en compte et n'altèrent aucunement les mesures par la suite.

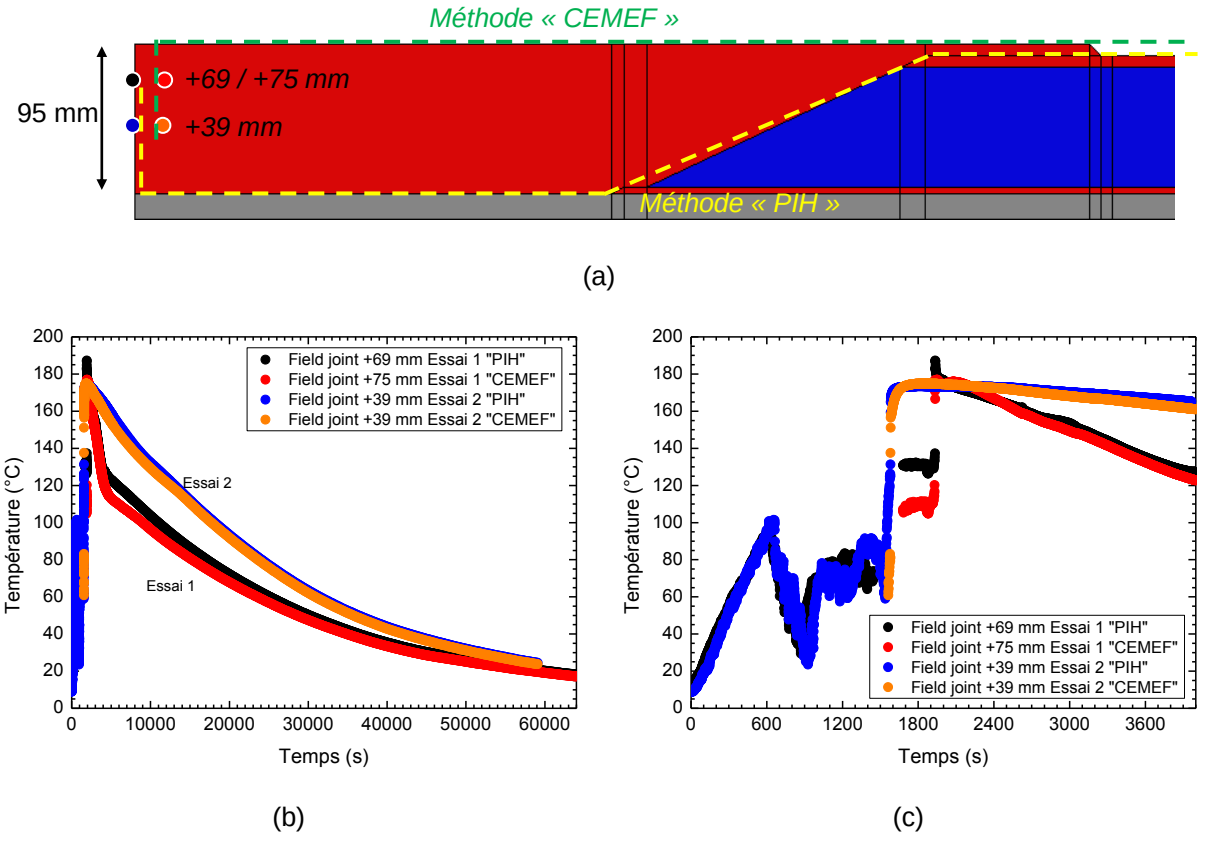


Figure 4.7 : (a) Position des capteurs et méthode utilisée dans le field joint, (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai et (c) agrandissement sur la première heure.

- ***Dans l'épaisseur du field joint coating***

L'évolution de la température en fonction de la position dans le field joint est mise en évidence à la Figure 4.8. Des températures sont relevées dès la première étape du procédé car les capteurs sont positionnés suivant la méthode « PIH ». Toutefois, les températures relatives à l'évolution du field joint débutent au moment de l'injection. On note que les trois capteurs atteignent 180°C ce qui correspond à la température de la matière à l'entrée du moule. Cela indique que le polymère ne s'est pas refroidi avant d'atteindre les thermocouples. Le capteur le plus haut, à +90 mm (bleu), donc le plus proche de la surface ressent tous les changements de conditions aux limites de la surface. Effectivement, le contact avec le moule refroidi fait diminuer de plus de 110°C la température. L'ouverture du moule

contribue à faire de nouveau augmenter cette dernière, par conduction depuis l'intérieur du field joint, car la convection avec l'air ambiant est peu efficace pour refroidir. La trempe fait chuter la température car le coefficient de transfert thermique en surface augmente. Lors du passage à l'air ambiant, la température remonte à nouveau, le coefficient de transfert thermique étant inférieur, puis diminue progressivement. Pour le capteur du milieu, à +75 mm (rouge), la température chute assez rapidement jusqu'à la fin de la trempe puis, après un changement de pente, le refroidissement est plus lent. Pour le thermocouple se trouvant à +39 mm (noir), la décroissance est plus lente et assez régulière.

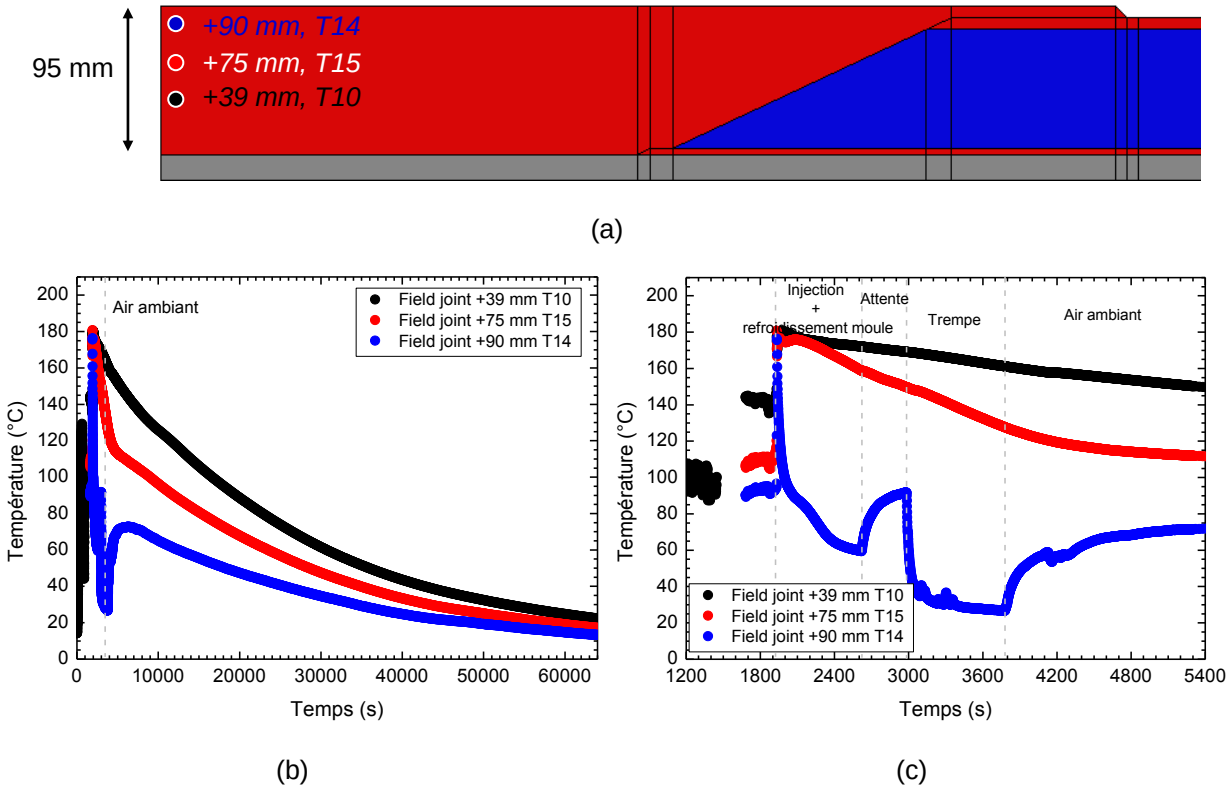


Figure 4.8 : (a) Position des capteurs dans le field joint, (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai et (c) agrandissement sur la première heure et demie.

4.1.6 Evolution de la température dans le parent coating

Ce paragraphe présente, la température mesurée dans le parent coating au cours des 24 heures du procédé. Les capteurs ont été mis en position et maintenus suivant la méthode décrite au paragraphe 4.1.1. Les distances indiquées dans ce paragraphe font référence à la distance sous le chanfrein avec un perçage réalisé de façon perpendiculaire au tube métallique.

- ***Dans l'épaisseur du parent coating***

L'évolution de la température dans l'épaisseur du parent coating est présentée à la Figure 4.9. Le graphique (b) indique des comportements au refroidissement équivalents pour les trois thermocouples. Toutefois, un agrandissement sur la première heure du procédé, courbe (c), met en évidence des différences d'évolution de température. Ce relevé de température montre les évolutions suivantes :

- Le chauffage par induction du tube métallique a un léger effet puisque la température passe de l'ambiante à 30°C pour le capteur le plus proche du tube métallique. En effet, la chaleur

apportée au tube métallique pendant l'induction va se propager par conduction le long du tube et ainsi remonter dans le parent coating, d'où le temps de retard et le fait que T8 soit plus chaud que les autres.

- La température continue à augmenter pendant le dépôt de l'époxy et de l'adhésif. Cette augmentation est d'autant plus importante que le capteur est proche du tube métallique. L'époxy et l'adhésif étant projetés à température ambiante, la chaleur ressentie par les capteurs provient encore de l'étape du chauffage par induction du tube métallique.
- Pour l'étape de chauffage par infrarouge, c'est au contraire le thermocouple le plus proche de la surface du chanfrein (T6) qui ressent le plus la chauffe, puis le refroidissement lors du délai avant l'injection. L'effet de cette étape sur les autres thermocouples (T7 et T8) est retardé en raison du temps de propagation de la chaleur dans la matière.
- Pendant les phases suivantes, la température augmente en raison de l'apport de chaleur dû au polymère injecté. L'augmentation est plus rapide pour le thermocouple T6 proche de la surface. Un maximum est atteint au bout d'environ 6000 secondes soit pendant le refroidissement à l'air ambiant.

Il est à noter que la température de fusion T_{m4} du GSPP n'est atteinte sur aucun de ces capteurs.

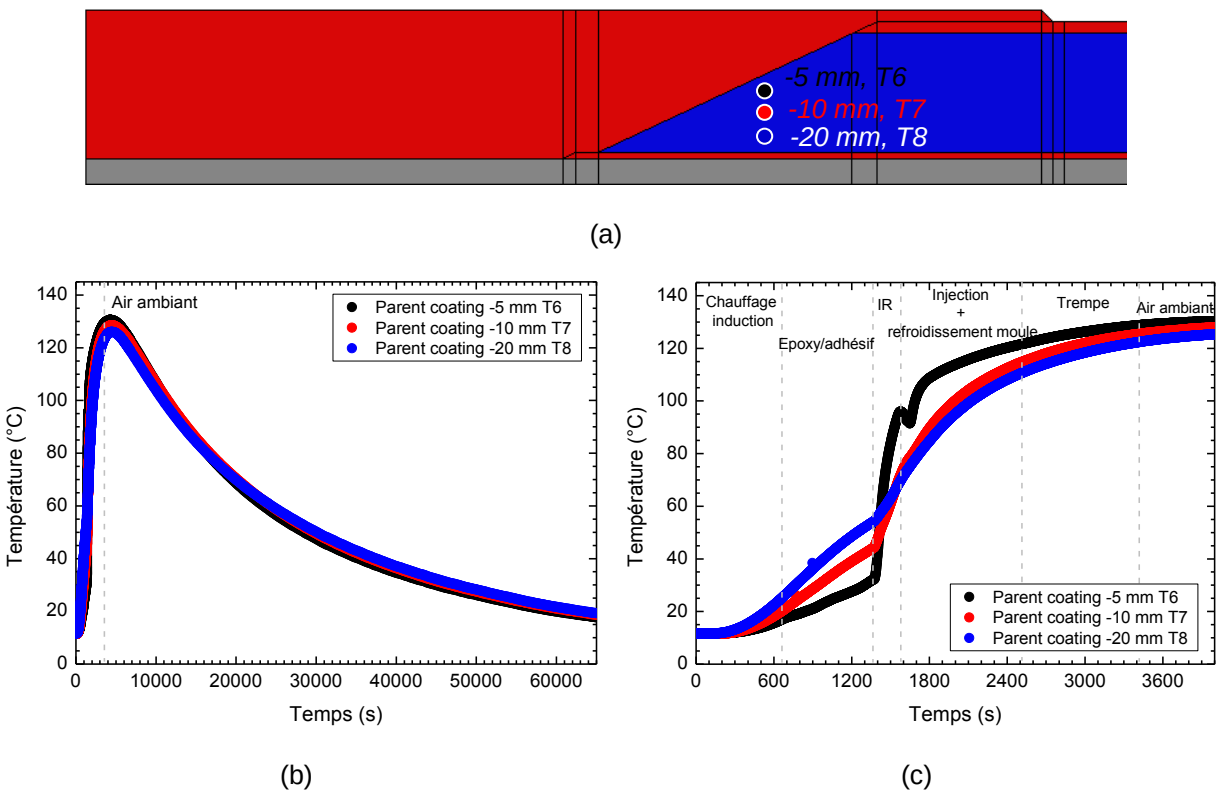


Figure 4.9 : (a) Position des capteurs dans l'épaisseur du parent coating, (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai et (c) agrandissement sur la première heure.

La Figure 4.10 montre l'évolution de la température dans l'épaisseur du parent coating mais plus près de l'extrémité du chanfrein. On observe globalement le même comportement que précédemment mais avec des températures atteintes plus importantes. En effet, avant le chauffage infrarouge, les capteurs sont à environ 80°C alors qu'à la Figure 4.9 ils atteignaient au plus 60°C. Ceci vient du fait qu'ils sont plus proches du tube métallique et de la partie centrale du tube qui a été chauffée par induction. Lors du chauffage infrarouge, leur température augmente jusqu'à 130°C puis atteint 150°C après l'injection.

Le GSPP atteint ici des températures supérieures à la température de fusion du polyéthylène (T_{m2} = 120°C). Les températures atteintes sont très proches de la température T_{mi} observée à la Figure 3.28 où débute la chute du module élastique.

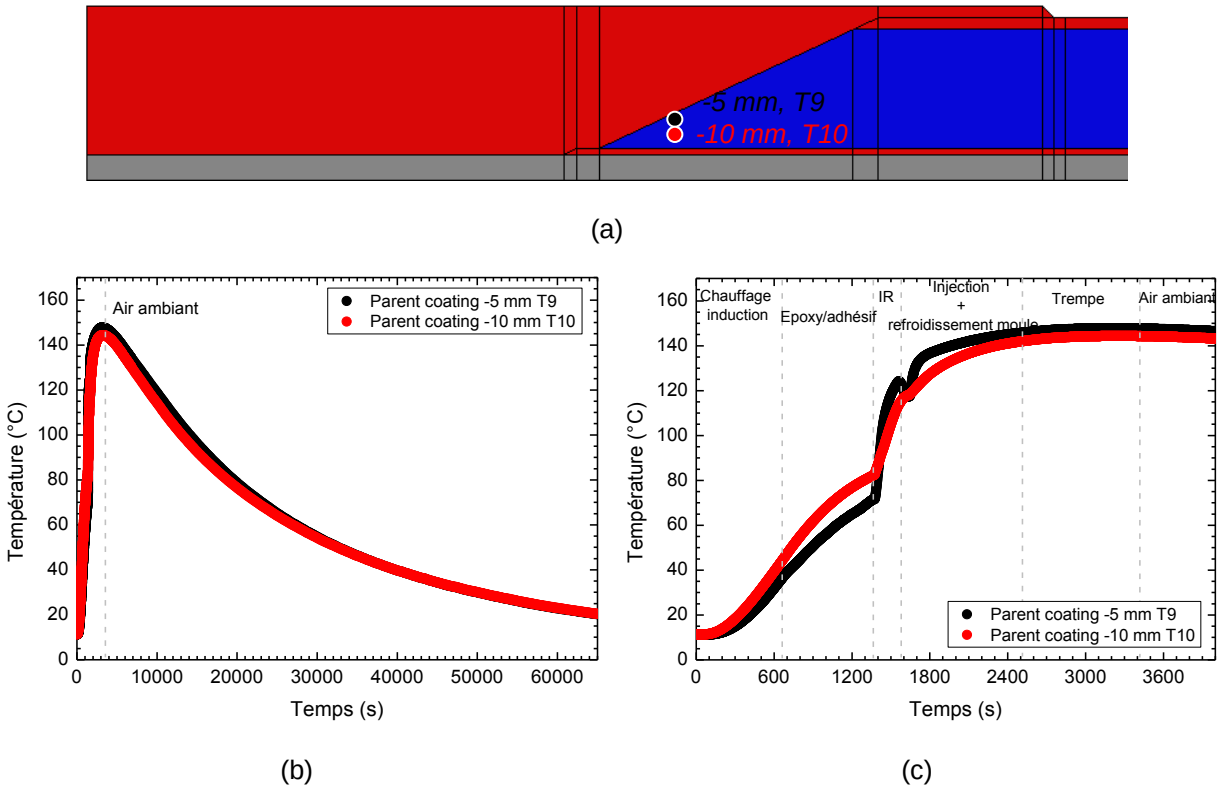


Figure 4.10 : (a) Position des capteurs dans l'épaisseur du parent coating, (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai et (c) agrandissement sur la première heure.

- ***Le long du chanfrein du parent coating***

Ce paragraphe concerne les capteurs positionnés le long du chanfrein à une même profondeur de -5 mm de la surface (Figure 4.11). On remarque que malgré le fait que tous les capteurs soient à la même profondeur, ils ne ressentent pas les mêmes températures. Les évolutions suivantes sont notées :

- Comme détaillé précédemment, le chauffage par induction du tube métallique chauffe le parent coating. La température augmente fortement, jusqu'à 125°C pour le capteur situé le plus proche du tube (T11), et pratiquement pas pour celui le plus éloigné (T3).
- Lors du dépôt d'époxy et d'adhésif, la température n'évolue pratiquement pas pour T11 tandis que les autres thermocouples ressentent la chaleur provenant du tube, et ce de façon de moins en moins notable au fur et à mesure que l'on s'éloigne du celui-ci.
- Le chauffage par infrarouge du chanfrein augmente la température, et ce d'autant plus que la température de départ est basse (T3). Mais la température finale est toujours plus élevée près du tube (T11).
- L'injection entraîne une augmentation de la température, là encore plus forte lorsque la température de départ est plus basse : le thermocouple T11 atteint 165°C, valeur assez proche de la température d'injection (180°C) tandis que le thermocouple T3 atteint seulement 100°C.
- Pendant les phases de refroidissement, la température T11 décroit tout de suite, alors que c'est le capteur le plus éloigné du moule régulé à 50°C ou à 30°C et de la trempe par jet

d'eau. Cela indique un refroidissement par le tube métallique provenant de chaque côté de la soudure (de la partie droite sur la figure (a)). Pour les autres thermocouples, la température augmente d'abord en raison de la chaleur apportée par le polymère, puis décroit progressivement, et ce d'autant plus tôt que le capteur est proche de la surface externe (moule d'injection, eau ou air).

Au niveau du thermocouple T11, la température dépasse la température de fusion T_{m4} du GSPP alors que les capteurs T6 et T9 reste en deçà. Au niveau du thermocouple T3, la température n'atteint pas la fusion du polyéthylène T_{m2}.

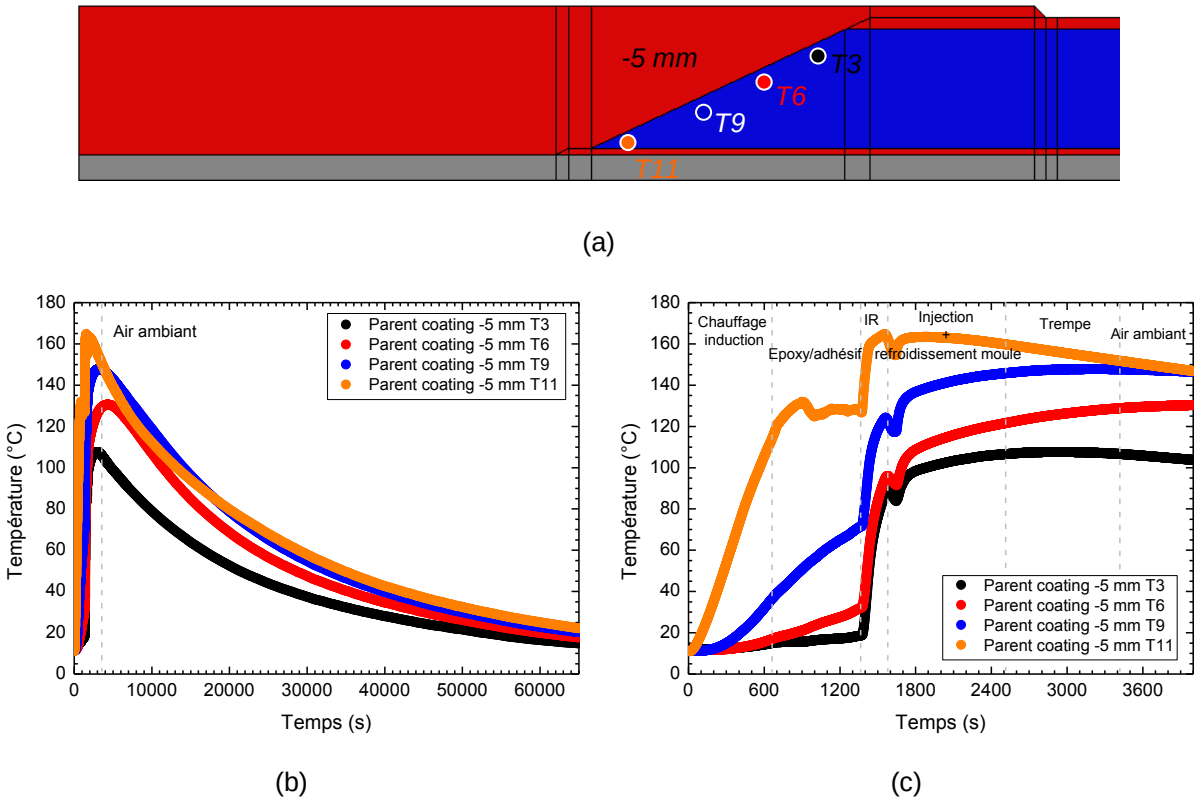


Figure 4.11 : (a) Position des capteurs le long du chanfrein du parent coating, (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai et (c) agrandissement sur la première heure.

La Figure 4.12 est similaire à la Figure 4.11 à la position près des thermocouples qui est à -10 mm sous la surface du chanfrein du parent coating. Les explications sont similaires à celles de la figure précédente. En effet, plus le capteur est proche du tube métallique plus il ressent les premières étapes de chauffe. Plus le capteur est haut dans le chanfrein donc proche de la surface, moins la chaleur a le temps de se propager (infrarouge et injection) avant de ressentir les effets des refroidissements (trempe et air ambiant) donc les températures sont globalement plus faibles. Aucun des thermocouples n'atteint la température de fusion commençante Tmi, et seules les capteurs T7 et T10 dépassent la température de fusion du polyéthylène T_{m2}.

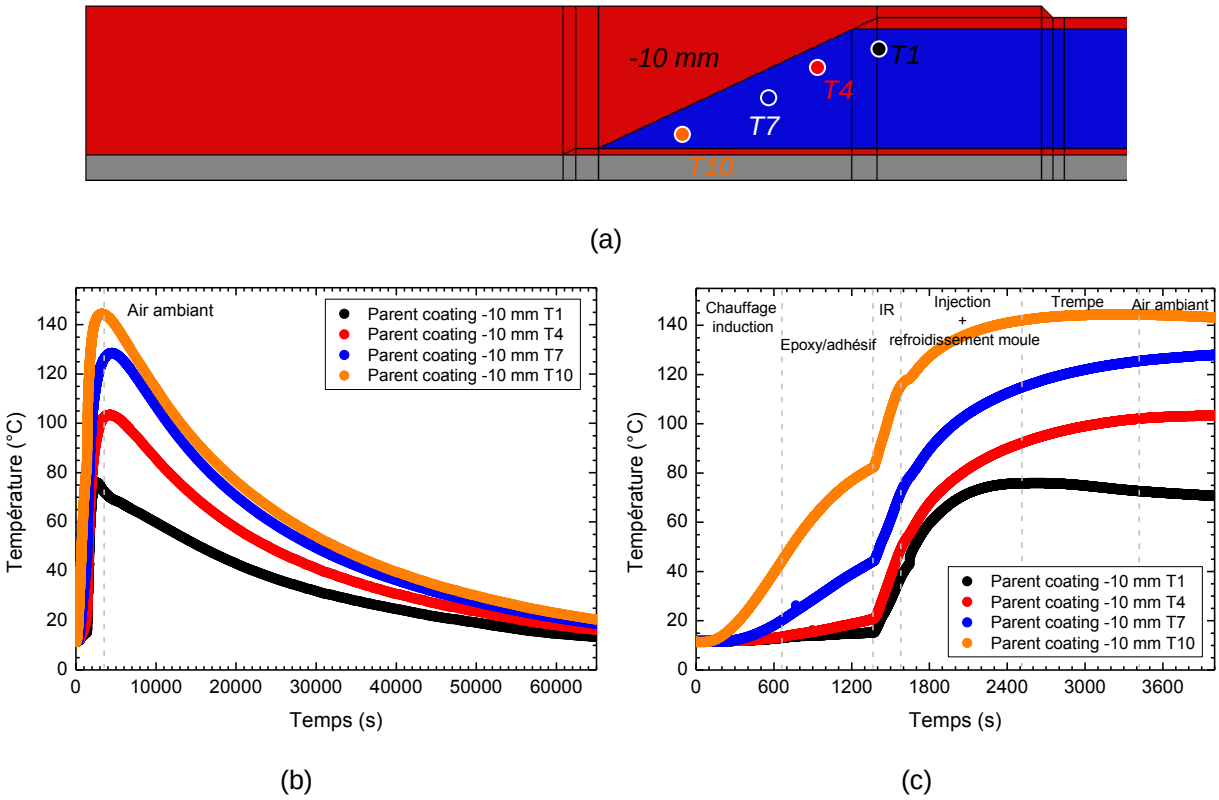


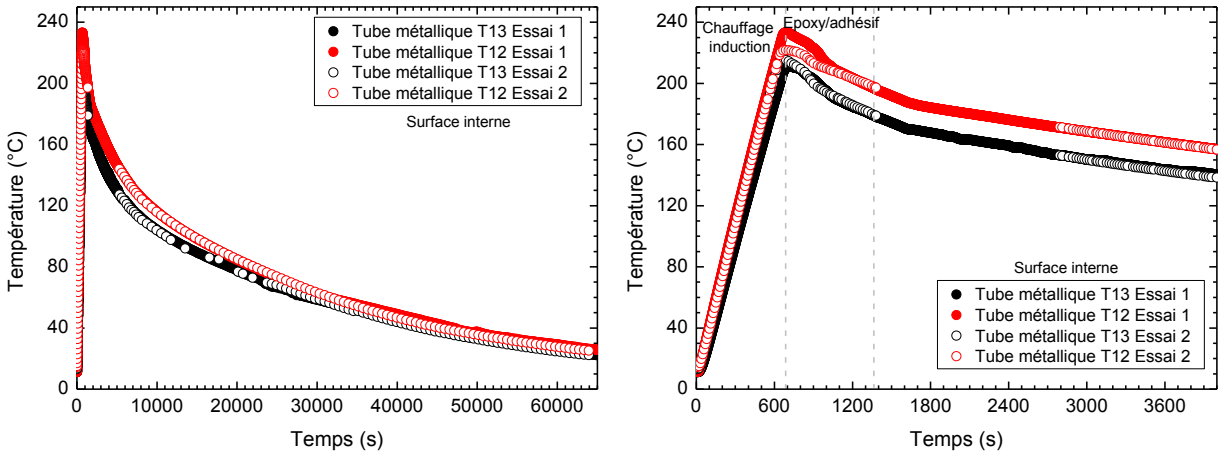
Figure 4.12 : (a) Position des capteurs le long du chanfrein du parent coating, (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai et (c) agrandissement sur la première heure.

Des évolutions de température dans l'épaisseur du parent coating ainsi que le long du chanfrein sont détaillées en Annexe (Chapitre IV, Annexe A). On retrouve des comportements similaires à ceux observés précédemment. Les différences de températures maximales atteintes au cours de chaque phase dépendent de la position du capteur.

4.1.7 Etude de la sensibilité des mesures

- ***Dans le tube métallique***

La reproductibilité des mesures dans le tube métallique est étudiée à la Figure 4.13 où l'on observe les températures relevées en surface interne du tube métallique à l'aide du système de perche (paragraphe 4.1.4). On constate que les évolutions de température sont très proches entre les deux essais. Une seule différence entre les deux mesures est observée lors de l'étape d'induction où les températures de l'essai 1 sont 10°C au-dessus de celles de l'essai 2. Cette différence s'estompe par la suite dès la fin du dépôt des couches d'époxy et d'adhésif.

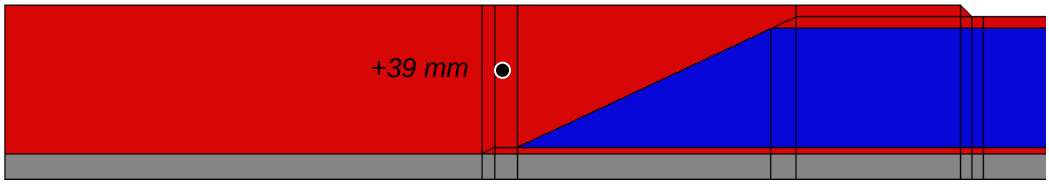


(a) (b)

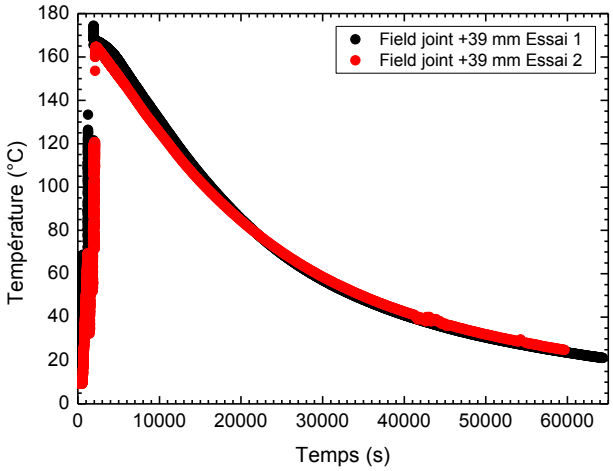
Figure 4.13 : (a) Evolution de la température sur les 24 heures d'essai et (b) agrandissement sur la première heure pour les capteurs positionnés en surface interne du tube métallique

- ***Dans le field joint coating***

Dans ce paragraphe, l'intérêt est porté sur la dispersion des mesures entre plusieurs essais dans le field joint. La Figure 4.14 montre un relevé de température réalisé par la méthode « PIH » à mi-épaisseur du field joint (+39 mm). On constate que les mesures sont identiques entre les deux essais. De manière générale, les mesures dans le field joint sont très reproductibles car leur implémentation est simple et n'apporte que très peu d'incertitude de positionnement.



(a)



(b)

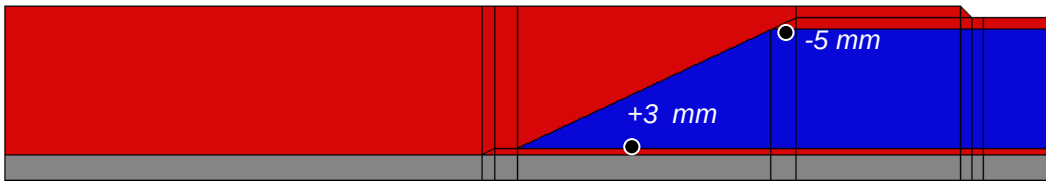
Figure 4.14 : (a) Position des capteurs dans le field joint et (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai.

- ***Dans le parent coating***

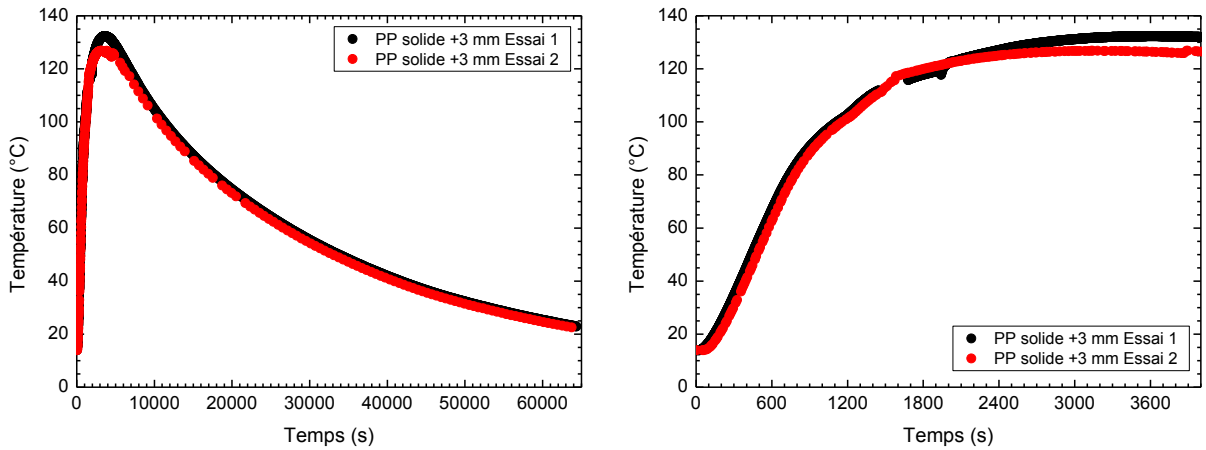
La dispersion des mesures dans le parent coating entre deux essais est illustrée à la Figure 4.15. D'après les courbes (b), on remarque que les essais 1 et 2 donnent des résultats similaires pour l'ensemble des étapes du procédé excepté vers 3000 secondes, correspondant aux étapes de refroidissement, où le capteur de l'essai 2 indique une température environ 10°C en dessous de celle de l'essai 1.

Les courbes représentées en (c) montrent des mesures prises en haut du parent coating à -5 mm sous le PP topcoat. On note que les deux mesures sont identiques à partir d'environ 3 heures d'essai. Auparavant, des différences notables sont observées. Les origines de ces différences de mesures peuvent être les suivantes :

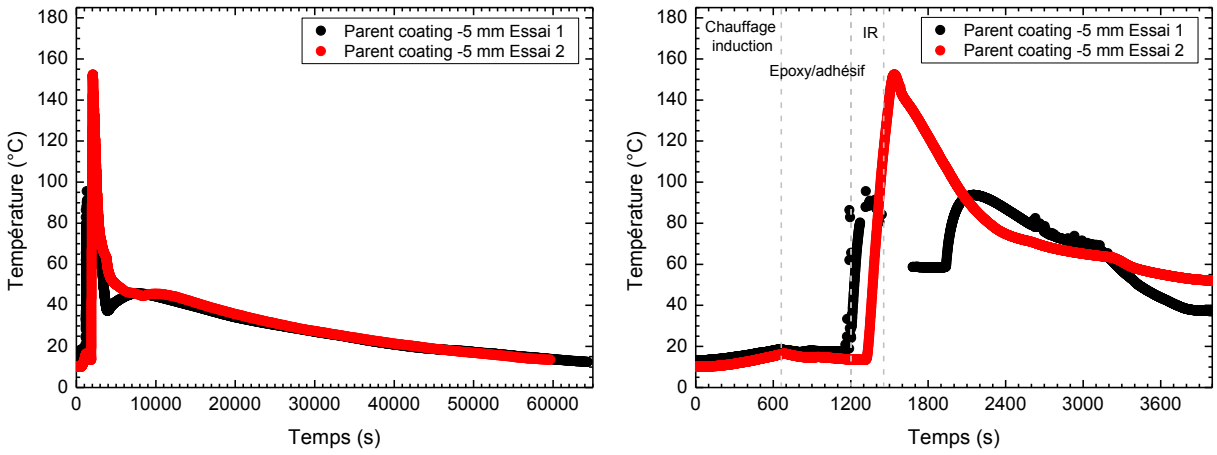
- Un mauvais contact thermique entre la soudure du thermocouple et le polymère.
- Un écart de positionnement du capteur dans le parent coating. On remarque que la température atteinte en fin de chauffage par infrarouge est de l'ordre de 90°C pour l'essai 1 et de 140°C pour l'essai 2. Cette différence de 50°C semble indiquer que le capteur de l'essai 2 serait plus proche de la surface que celui de l'essai 1.
- Une durée des étapes non identiques entre les deux essais. Lors de l'essai 1, on constate une chute d'une trentaine de degrés à la fin du chauffage par infrarouge. Effectivement, entre cette étape et celle de l'injection le délai prérequis de 60 secondes n'a pas été respecté et a été étendu à 600 secondes.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.15 : (a) Position des capteurs dans le parent coating, évolution de la température pour les capteurs (b) à +3 mm et (c) à -5 mm avec à droite un agrandissement sur la première heure.

Cet essai met en évidence la sensibilité du procédé aux temps caractéristiques des différentes séquences. Ceci est d'autant plus important que ce thermocouple est positionné à un endroit stratégique du parent coating. Effectivement, cette zone est considérée comme une zone de faiblesse où semble régulièrement s'amorcer des fissures lors de l'enroulement des pipelines sur les bobines de transport (Chapitre I). On note qu'à la fin de l'injection, le capteur de l'essai 2 atteint 160°C qui correspond à la fusion du GSPP. Cette température va ainsi permettre de favoriser l'adhésion entre les deux matériaux pour la réalisation de la soudure. Dans l'essai 1, la fusion du GSPP n'est jamais atteinte en ce point, ce qui peut laisser présager des problèmes de soudage.

Une étude supplémentaire de sensibilité des mesures dans le parent coating est réalisée en Annexe (Chapitre IV, Annexe B). On constate de nouveau, l'importance du respect des durées théoriques de chaque étape.

4.1.8 Cinétiques expérimentales de refroidissement et de chauffe

Les évolutions expérimentales des températures en différents points du revêtement permettent d'obtenir les vitesses de refroidissement et de chauffe des matériaux en fonction de leur position. La Figure 4.16 et le Tableau 4.2 récapitulent ces vitesses. On remarque la grande amplitude de la gamme de vitesses. En effet, d'après les positions des capteurs, les vitesses de chauffe évoluent entre +0,1 et +40 °C.min^{-1} et les vitesses de refroidissement sont comprises entre -0,1 et -20 °C.min^{-1}. Cet important intervalle de vitesses provient de la forte épaisseur du revêtement engendrant ainsi un large gradient thermique. Ces intervalles de vitesses en chauffe et en refroidissement justifient le choix de la gamme de vitesse étudiée lors de l'analyse du comportement rhéologique des matériaux au Chapitre III et des cinétiques de cristallisation et de fusion au Chapitre II. Dans ces intervalles, les extrêmes surfaces du revêtement ne sont pas prises en compte. Ces dernières peuvent probablement connaître, comme en injection classique, des vitesses de refroidissement de plusieurs milliers de degrés par seconde.

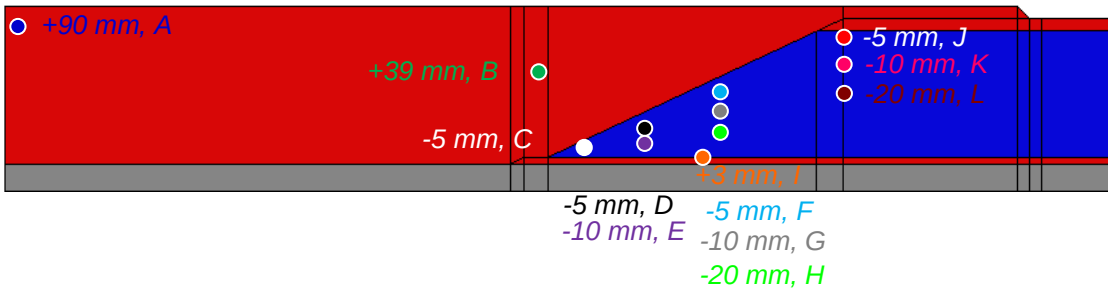


Figure 4.16 : Position des capteurs pour l'étude des vitesses de chauffe et de refroidissement du Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Vitesses de chauffe et de refroidissement (°C.min^{-1}) déterminées expérimentalement en différents points du revêtement lors du procédé industriel.

Etapes du procédé industriel	1) Chauffage induction	3) Dépôt d'époxy - adhésif	5) Chauffage infrarouge	7) et 8) Injection - Maintien	9) Refroidissement dans le moule	11) Trempe	12) Refroidissement à l'air
●*A*	/	/	/	/	-5,6 / +6,3	-20,2	+1,8 / -0,06
●*B*	/	/	/	/	-0,2	-0,3	-0,1
○*C*	+9,3	+2	+4,5	+2,1	-0,2	-0,5	-0,1
●*D*	+2,3	+3,4	+7,7	+6	+0,9	+0,2	-0,1
●*E*	+3	+5,9	+8,9	+3,2	+1,7	+0,8	-0,1
●*F*	+0,5	+1,3	+19	+11,4	+1,2		-0,1
●*G*	+0,8	+2,1	+4,2	+4,5	+2,4	+0,8	-0,1
●*H*	+1,2	+2,7	+3	+4	+2,5	+0,9	-0,1
●*I*	+5,3	+4,7	+1,7	+1,5	+0,6	+0,2	-0,1
●*J*	+0,5	-0,3	+38	-5,4	-0,9		-0,05
●*K*	+0,1	+0,2	+2,5	+6,1	+1,8	-2,2	-0,02
●*L*	+0,2	+0,2	+2,8	+4,5	+1,7	-0,4	-0,05

Nous venons de présenter les différents éléments du procédé étudiés de façon expérimentale. Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à sa modélisation par éléments finis.

4.2 Modélisation par éléments finis de la thermique du procédé de soudage

4.2.1 Géométrie du pipeline dans le logiciel Abaqus

Afin de réduire le temps de calcul, le calcul est réalisé en 2D axisymétrique où le logiciel Abaqus résout l'équation de la chaleur. Cette hypothèse simplificatrice paraît fiable car les différentes étapes du procédé industriel sont axisymétriques, à part l'étape de remplissage de la cavité du moule d'injection qui n'est pas modélisée. La géométrie est représentée à la Figure 4.17 ainsi que les dimensions des différentes parties et les éléments de symétrie. A noter que les couches d'époxy et d'adhésif ne sont pas physiquement représentées dans la modélisation. Un tube de un mètre de long est modélisé car il n'est observé au-delà de cette distance aucune variation de température lors du procédé de fabrication de la soudure. Une telle distance est prise afin de limiter les éventuels effets de bord dans la zone d'intérêt de la soudure.

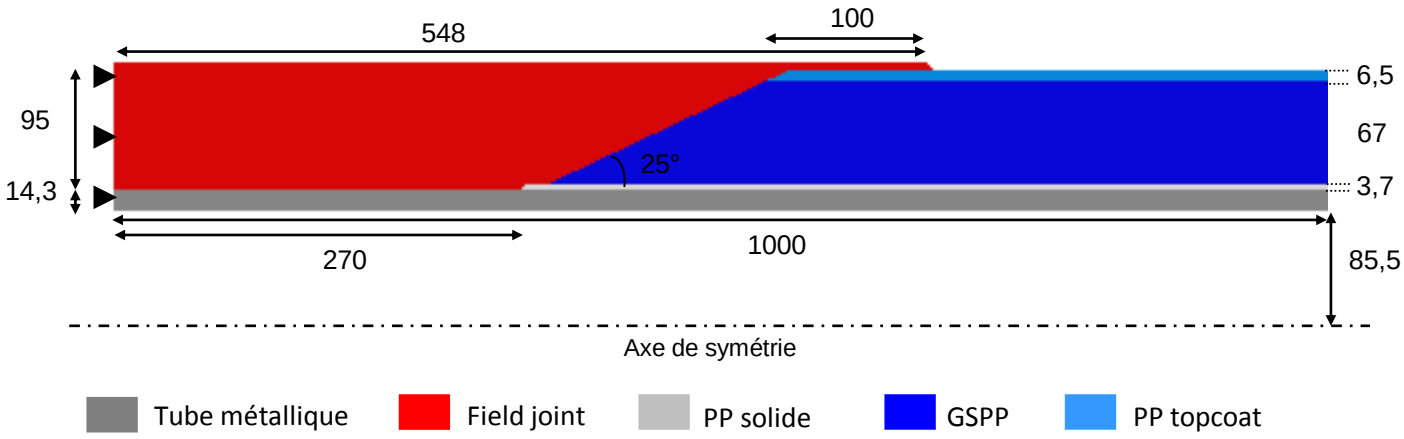


Figure 4.17 : Représentation de la zone de soudage dans le logiciel Abaqus (dimensions en mm et les triangles noirs représentent un plan de symétrie).

4.2.2 Maillage de la géométrie dans le logiciel Abaqus

L'ensemble de la géométrie est maillée en faisant coïncider nœud à nœud le maillage aux frontières entre les différentes parties de la pièce. La Figure 4.18 illustre le maillage le long du tube. Les caractéristiques détaillées du maillage sont données en Annexe (Chapitre IV, Annexe C).

Le maillage est ajusté dans l'épaisseur du revêtement ainsi que le long du tube. Les zones proches de la soudure entre le GSPP et l'Hifax sont raffinées afin de rendre compte de l'ensemble des évolutions thermiques du procédé. Des études de sensibilité à la taille du maillage ont été réalisées et certains résultats sont présentés en Annexe (Chapitre IV, Annexe D). Par exemple, la convergence du calcul de la température relevée dans le tube métallique est identique pour 3 – 6 ou 10 mailles dans l'épaisseur de ce dernier. Pour réduire le temps de calcul, le maillage le moins raffiné est utilisé.

De plus, après avoir vérifié la sensibilité des résultats au maillage, sa taille a été adaptée afin de pouvoir positionner des capteurs numériques (nœud du maillage) aux mêmes endroits que les capteurs expérimentaux. Ces capteurs vont ainsi permettre de corréler les résultats de modélisation à ceux obtenus expérimentalement.

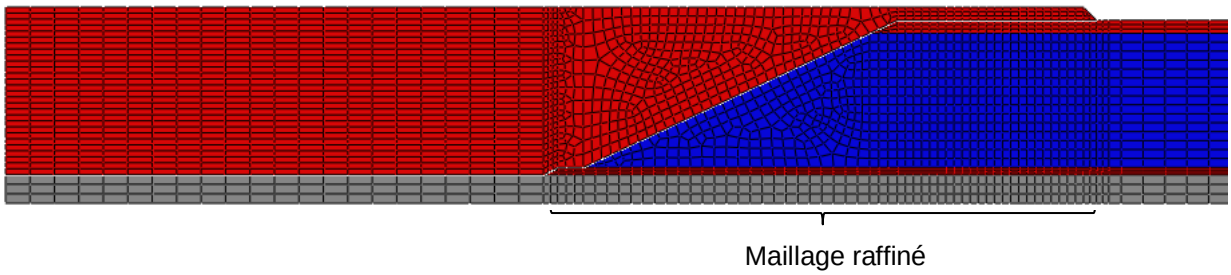
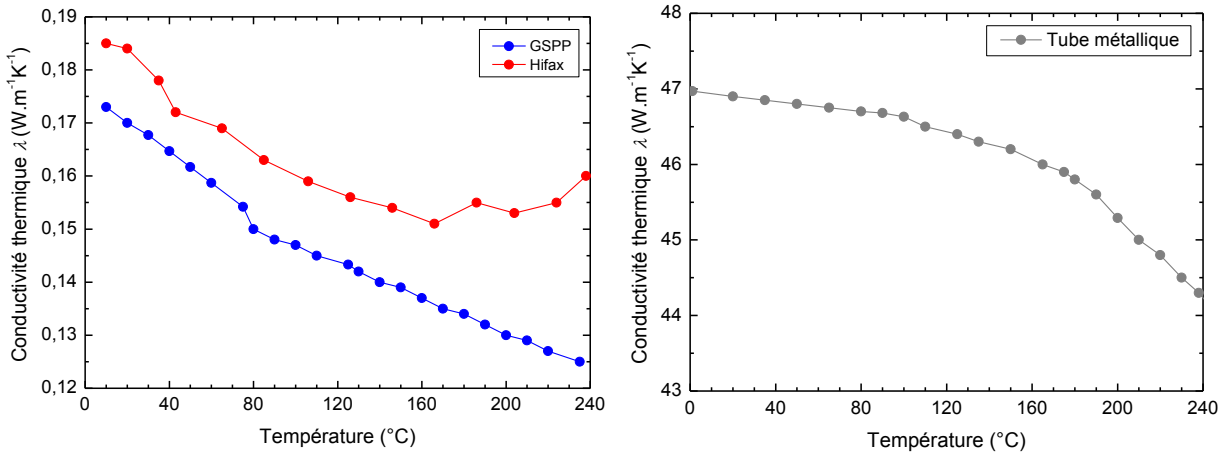


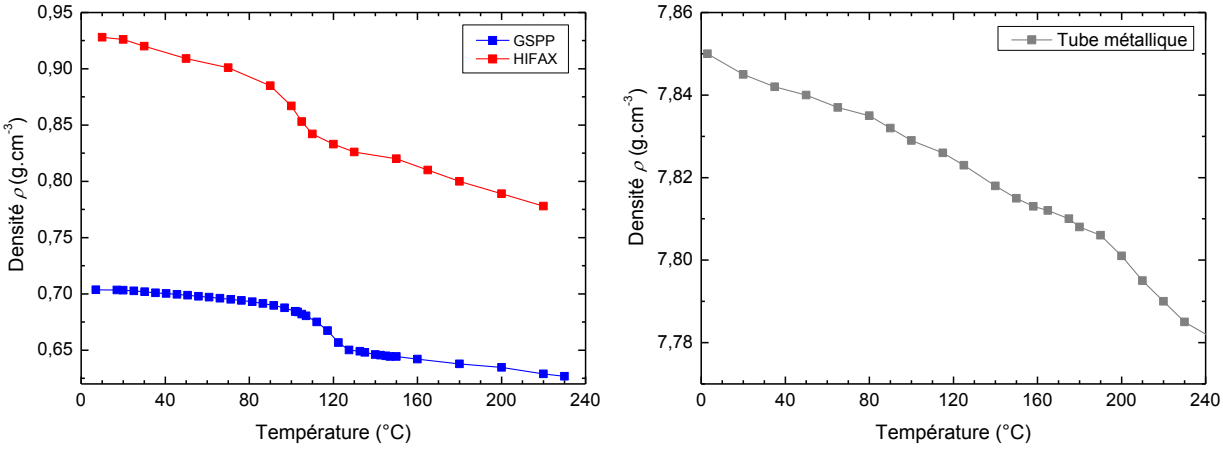
Figure 4.18 : Illustration d'une partie du maillage de la géométrie.

4.2.3 Données matériaux dans le logiciel Abaqus

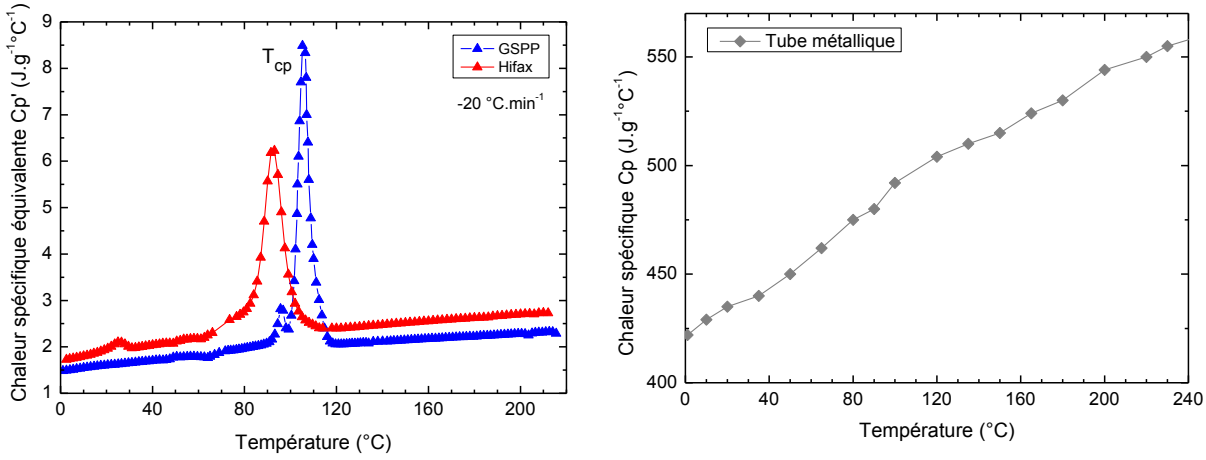
Dans la modélisation par éléments finis de la thermique du procédé, les trois matériaux composant le pipeline et son revêtement, à savoir l'acier, l'Hifax et le GSPP sont modélisés. Les données d'entrées des matériaux sont les suivantes : la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique en fonction de la température. Seules les chaleurs spécifiques des deux matériaux polymères sont déterminées expérimentalement pendant la thèse. Le reste des données est issu d'un rapport interne fourni par Subsea 7. L'évolution de ces grandeurs est donnée à la Figure 4.19. On remarque classiquement que la conductivité thermique λ diminue lorsque la température augmente et que l'acier est 300 fois plus conducteur que les polymères. Néanmoins, on constate une augmentation de la conductivité thermique de l'Hifax vers les hautes températures ce qui n'a pas de réel sens physique et que nous n'expliquons pas. De même, la densité ρ diminue lorsque la température augmente, avec, pour les matériaux polymères, un changement de pente vers la température de cristallisation du matériau. L'évolution de la densité de l'acier est marginale comparée à celle des polymères sur la gamme de température étudiée. Ensuite, la chaleur spécifique équivalente C_p' des deux polymères a été étudié par calorimétrie différentielle à balayage par la méthode des trois courbes avec du saphir au cours de refroidissement à différentes vitesses. C'est cette chaleur spécifique équivalente C_p' qui permet de rendre compte de la cristallisation du matériau et est donc dépendante de la vitesse de refroidissement (Chapitre II, paragraphe 2.3). On choisit le C_p' déterminé à -20 °C.min^{-1}.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.19 : Evolution (a) de la conductivité thermique λ, (b) de la densité ρ et (c) de la chaleur spécifique équivalente $C_p{}'$ du GSPP, de l'Hifax et du tube métallique.

4.2.4 Conditions de la modélisation

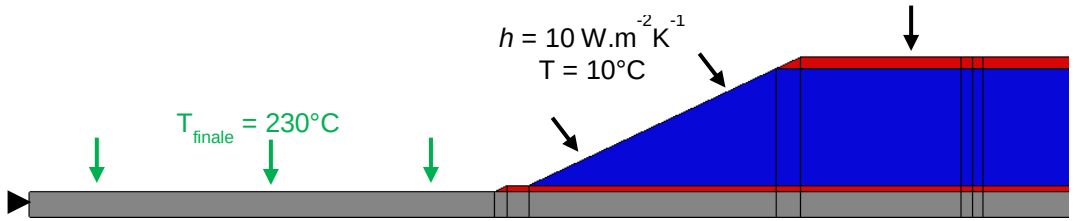
Le Tableau 4.3 décrit toutes les étapes du procédé industriel ainsi que les actions réalisées lors de ces étapes. On retrouve toutes les conditions aux limites utilisées lors de la modélisation. Les temps indiqués pour chaque étape sont des valeurs nominales. En effet, pendant le procédé, certains temps peuvent varier en fonction de facteurs extérieurs.

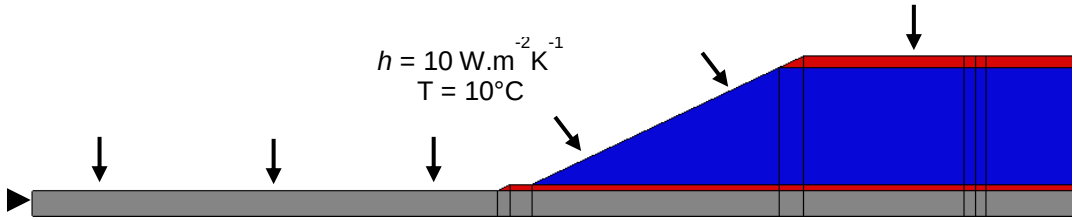
Afin de limiter les erreurs de transfert thermique entre les différentes parties du revêtement, le tube métallique et le parent coating (PP solide, GSPP et PP topcoat) sont définis comme une seule et unique partie. Un contact parfait est imposé entre le field joint et le tube métallique et le parent coating après l'étape d'injection. Ce contact parfait est défini en imposant un coefficient de transfert thermique de 1000 $W.m^{-2}K^{-1}$ entre les différents matériaux.

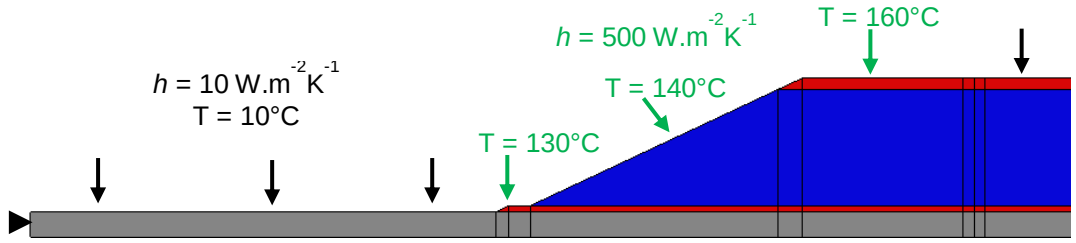
Durant l'intégralité de la modélisation, une condition adiabatique est imposée sur la surface interne du tube métallique par un coefficient de transfert thermique h = 0 $W.m^{-2}K^{-1}$ à 10°C ainsi que sur l'extrémité droite du pipe.

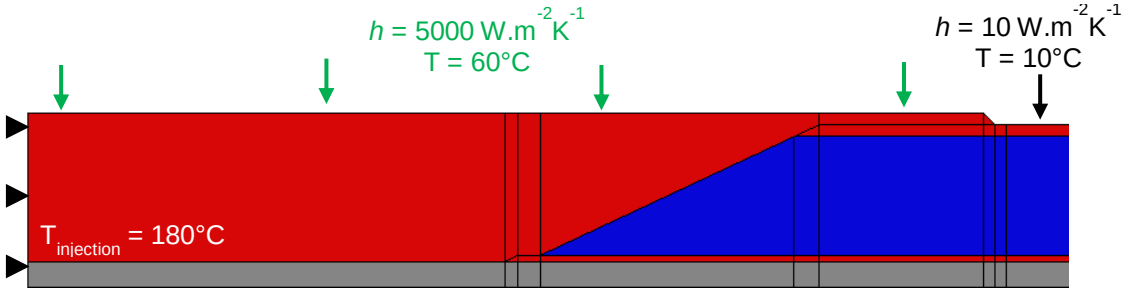
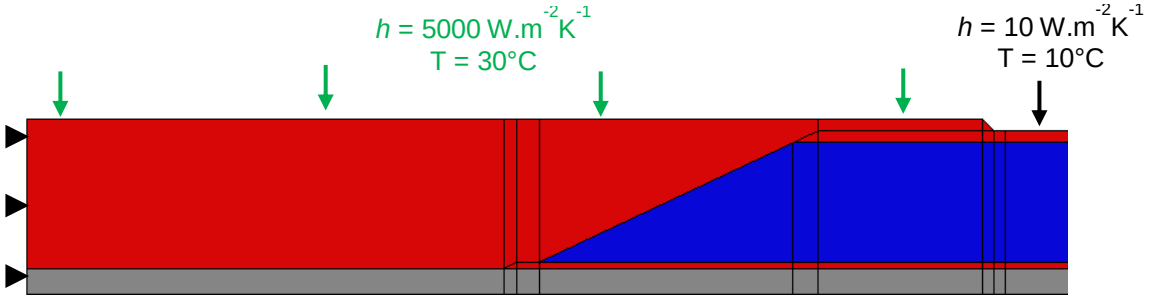
La température initiale du tube métallique ainsi que celle du revêtement est fixée à 11°C.

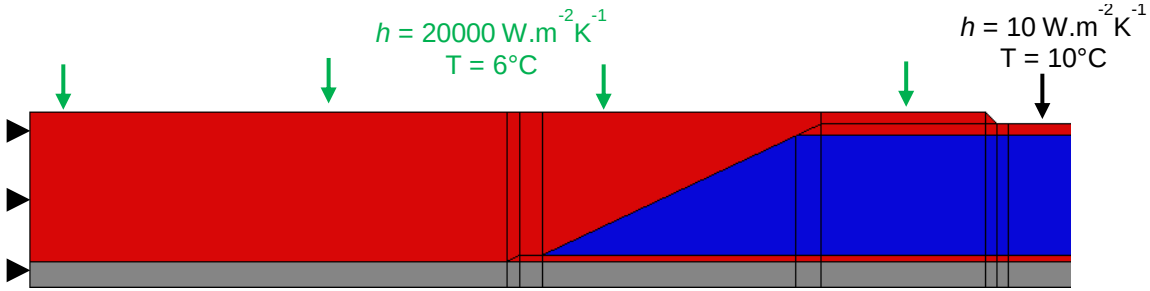
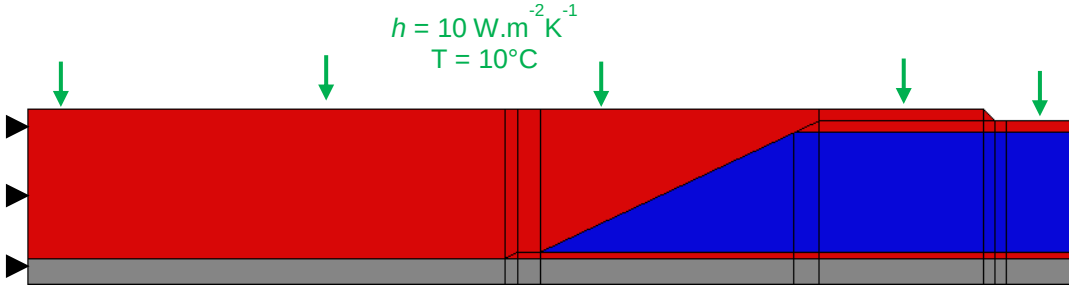
Tableau 4.3 : Description des différentes étapes du procédé industriel ainsi que les conditions aux limites utilisées dans la modélisation Abaqus avec en vert l'action de l'étape, en noir les conditions aux limites. Les triangles noirs indiquent le plan de symétrie.

<table>
<tr><th>Etapes</th><th>Temps</th><th>Partie de la géométrie concernée (vert) et conditions aux limites (noir) de l'étape</th></tr>
<tr><td>1) Chauffage par induction</td><td>650 s</td><td> 

Impose sur la surface externe du tube métallique une rampe de température trouvée expérimentalement afin d'obtenir une température finale de 230°C.
Impose sur la surface du parent coating un coefficient de transfert thermique correspondant à de la convection naturelle de l'air à 10°C soit h = 10 W.m^{-2}K^{-1} (Agassant et al., 2014).</td></tr>
<tr><td>2) Attente</td><td>55 s</td><td rowspan="3"> 

Impose sur l'intégralité de la surface externe du tube métallique et du parent coating une convection naturelle avec de l'air à 10°C soit un coefficient de transfert thermique h = 10 W.m^{-2}K^{-1}. Le dépôt des couches d'époxy et d'adhésif est supposé n'avoir aucun effet sur le transfert thermique.</td></tr>
<tr><td>3) Dépôt d'époxy et adhésif</td><td>320 s</td></tr>
<tr><td>4) Attente</td><td>340 s</td></tr>
<tr><td>5) Chauffage par infrarouge</td><td>180 s</td><td> 
</td></tr>
</table>

		Impose sur la surface externe du tube métallique une convection naturelle avec de l'air à 10°C soit h = 10 W.m^{-2}K^{-1}. Nous avons choisi de modéliser le chauffage infrarouge par une condition thermique et non une condition de flux. Impose sur la languette du PP solide, le chanfrein du GSPP et la languette du PP topcoat un coefficient de transfert thermique h = 500 W.m^{-2}K^{-1} et des températures dépendantes de la position le long du chanfrein (Bordival, 2009).
6) Attente	60 s	Similaire à l'étape 2).
7) Injection	60 s	 La température d'injection du field joint est de 180°C. Afin de modéliser au mieux cette étape d'injection, une première partie consiste à maintenir la température du field joint à sa température d'injection pendant 40 secondes puis au cours des 20 secondes restantes d'imposer une condition de surface pour modéliser le moule d'injection. Cette condition de surface est définie par une convection forcée h = 5000 W.m^{-2}K^{-1} et une température de 60°C (Delaunay *et al.*, 2000 ; El Otmani *et al.*, 2011 ; Agassant *et al.*, 2014). Impose sur la surface externe du parent coating une convection naturelle avec l'air à 10°C soit h = 10 W.m^{-2}K^{-1}.
8) Maintien	120 s	Similaire à l'étape 7) mais le field joint n'est plus maintenu à la température d'injection.
9) Refroidissement dans le moule	520 s	

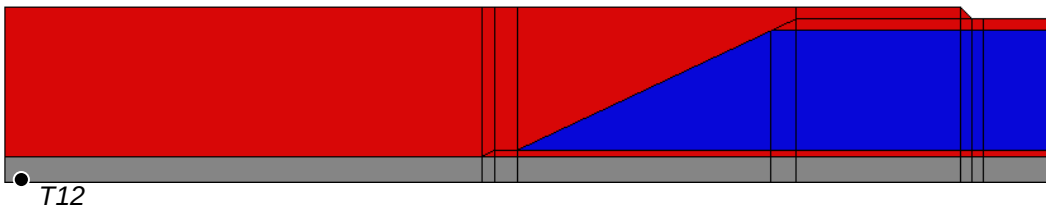
10) Attente	180 s	Similaire à l'étape 2) avec les conditions aux limites imposées sur la surface externe du field joint.
11) Trempe	900 s	 La trempe est modélisée par une condition de surface avec une convection forcée à 6°C soit h = 20000 W.m^{-2}K^{-1} (Absi et Glandus, 2004 ; Joliff *et al.*, 2013 ; Tchoquessi *et al.*, 2013-2014 ; Tchoquessi, 2013). Impose sur la surface externe du parent coating une convection naturelle avec l'air à 10°C soit h = 10 W.m^{-2}K^{-1}.
12) Refroidissement à l'air ambiant	60000 s	 Impose sur l'intégralité de la surface externe du revêtement une convection naturelle avec l'air à 10°C soit h = 10 W.m^{-2}K^{-1}.

4.3 Confrontation des données expérimentales et de la modélisation

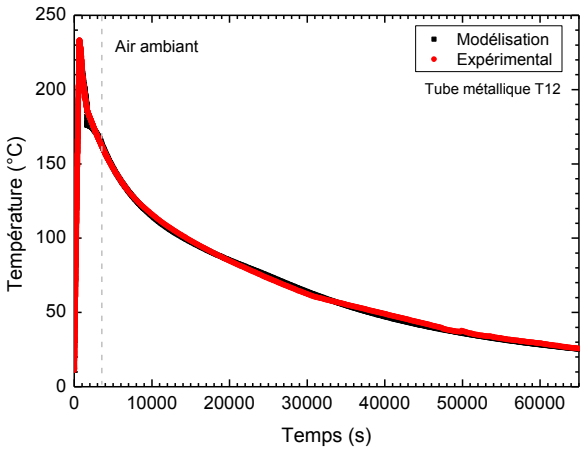
Dans les paragraphes précédents, nous avons analysé les résultats de l'instrumentation d'une soudure lors du procédé industriel et ainsi obtenu des points de référence thermique. Nous avons ensuite réalisé une modélisation de ce procédé via le logiciel Abaqus afin d'obtenir l'intégralité des champs thermiques dans le pipe et au voisinage de la soudure. Il est primordial de vérifier la qualité de cette simulation en confrontant les relevés de températures expérimentaux à ceux issus de la simulation en positionnant des capteurs numériques.

4.3.1 Evolution des températures dans le tube métallique

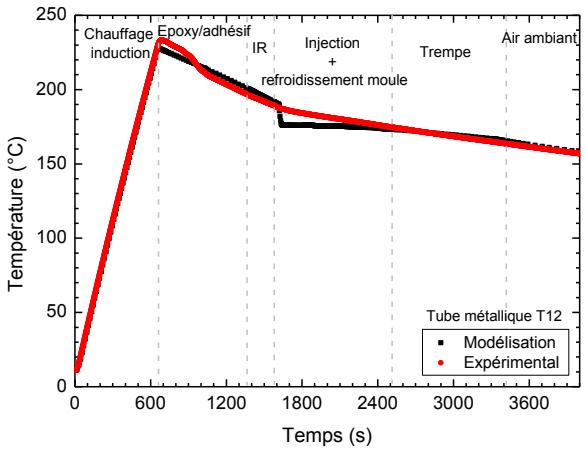
La Figure 4.20 illustre les résultats obtenus pour les thermocouples placés à l'intérieur du tube métallique au niveau du field joint. On remarque sur le graphique (b) que la phase de refroidissement à l'air ambiant est parfaitement modélisée par Abaqus. Le graphique (c) représente un agrandissement des premières étapes du procédé où l'on observe une légère différence au niveau de l'étape d'injection et de refroidissement dans le moule. En effet, dans le calcul, nous imposons que l'intégralité du field joint soit injectée à sa température d'injection (180°C) à un instant t_0, alors que dans la réalité, le tube métallique va être progressivement enrobé par le polymère, de bas en haut, lors du remplissage de la cavité. De ce fait, dans la modélisation, le tube métallique se retrouve quasi-instantanément à cette même température d'injection. Malgré cette légère différence due à la définition de l'étape d'injection dans Abaqus, on constate que la modélisation et l'expérience se corrèlent parfaitement dans cette zone du pipe.



(a)



(b)



(c)

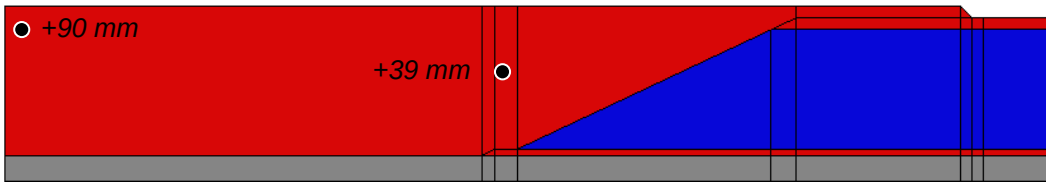
Figure 4.20 : (a) Position des capteurs dans le tube métallique, (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai et (c) agrandissement sur la première heure.

4.3.2 Evolution des températures dans le field joint coating

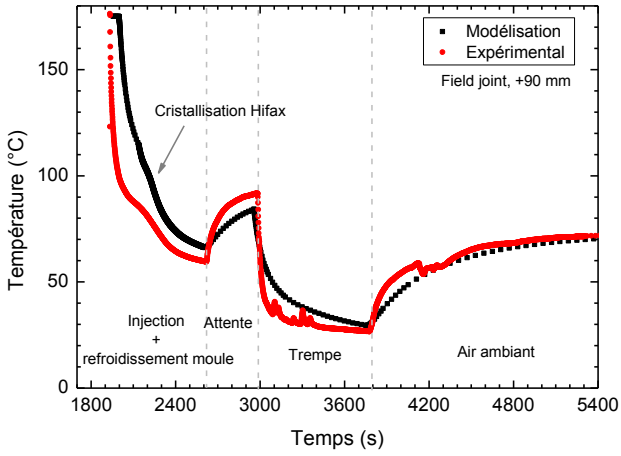
L'évolution des températures dans le field joint en deux endroits stratégiques est présentée à la Figure 4.21. Le graphique (b) illustre l'évolution du capteur proche de la surface de field joint. Ce dernier ressent tous les changements de conditions aux limites au cours du procédé. On observe nettement lors du refroidissement dans le moule vers 2000 secondes une incurvation de la courbe. Cette bosse correspond à la cristallisation du matériau à une température d'environ 80°C pour l'expérimental et de 90°C pour la modélisation. La cristallisation est prise en compte dans le logiciel via la chaleur spécifique équivalente (paragraphe 4.2.3) et nous avons choisi arbitrairement une vitesse de refroidissement à -20 °C.min^{-1} pour l'ensemble du field joint. Or, comme décrit au paragraphe 4.1.8, un fort gradient de refroidissement se trouve dans l'épaisseur du field joint et il faudrait donc définir localement des chaleurs spécifiques équivalentes pour tenir compte de ce gradient. Cependant, il n'est pas possible dans le logiciel d'assigner localement des propriétés de matériaux différentes. A l'aide des résultats déterminés au Chapitre II, paragraphe 2.3.2 et de la température de cristallisation trouvée expérimentalement, on détermine qu'en ce point du field joint, la cinétique de refroidissement est de l'ordre de -80 °C.min^{-1}.

De façon similaire, le graphique (c) met en évidence l'incidence de la cristallisation dans la modélisation vers 23000 secondes et 90°C lors du refroidissement à l'air ambiant. Dans l'expérience, aucune incurvation n'est réellement visible. Cependant, d'après le Tableau 4.2, la vitesse de refroidissement en ce point se trouve entre -0,3 et -0,1 °C.min^{-1}. En comparant avec le Chapitre II, paragraphe 2.3.2, la température de cristallisation se trouve vers 120°C.

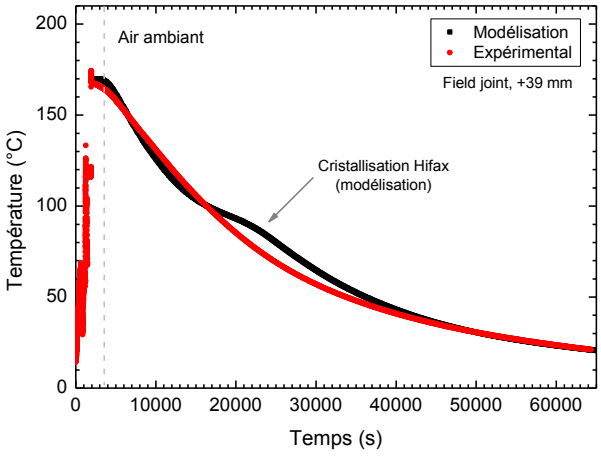
L'évolution de température issue de la simulation Abaqus rend bien compte des différentes variations de températures mesurées expérimentalement dans le field joint.



(a)



(b)



(c)

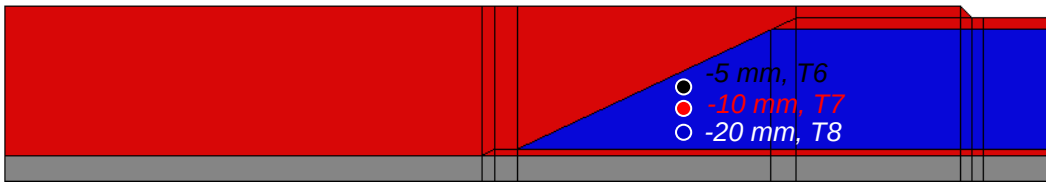
Figure 4.21 : (a) Position des capteurs dans le field joint, (b) agrandissement de l'évolution de la température pour le capteur à +39 mm et (c) évolution de la température pour le capteur à +90 mm.

4.3.3 Evolution des températures dans le parent coating

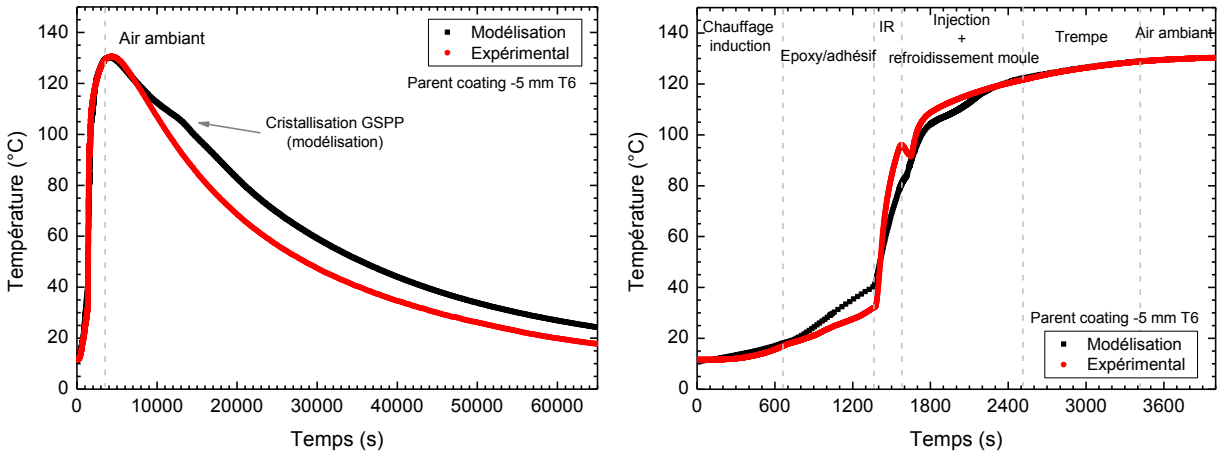
- ***Dans l'épaisseur du GSPP***

La Figure 4.22 montre l'évolution des températures relevées expérimentalement dans le GSPP ainsi que la corrélation avec les données issues de la modélisation Abaqus. L'ensemble des données montre globalement une bonne corrélation entre l'expérience et la modélisation sur les trois premières heures du procédé. A partir de 10000 secondes, lors du refroidissement à l'air ambiant, on constate une différence d'une dizaine de degrés entre l'expérience et la modélisation. Malgré cette différence, la cinétique générale de refroidissement reste la même.

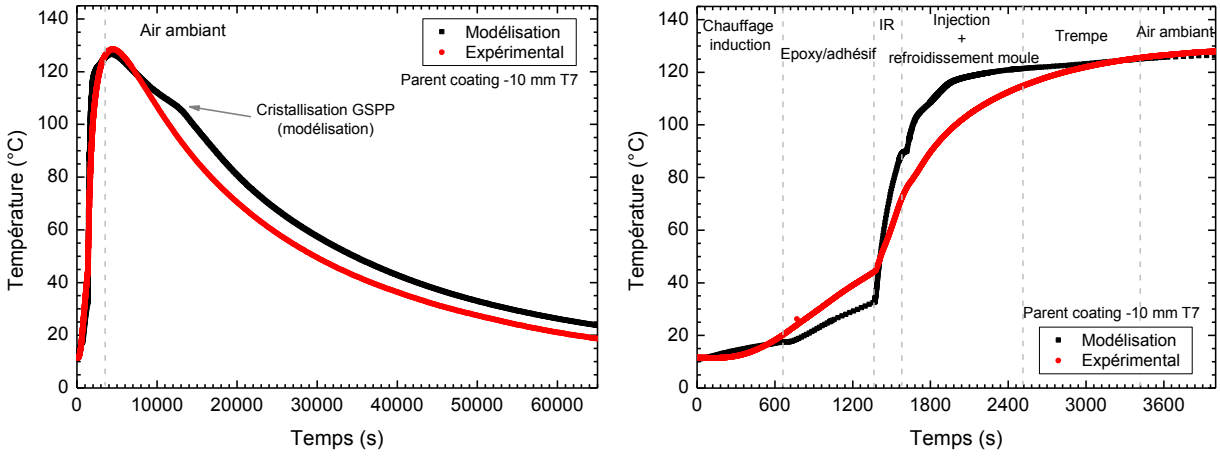
Comme dans le paragraphe précédemment, lors de la simulation numérique, la cristallisation du GSPP est mise en évidence par une bosse vers 110°C pour un refroidissement à -20 °C.min^{-1}. Or d'après les cinétiques de refroidissement déterminées au Tableau 4.2, à cette épaisseur le GSPP refroidit à -0,1 °C.min^{-1} donc sa cristallisation expérimentale doit se trouver vers 130°C d'après le Chapitre II, paragraphe 2.3.4.



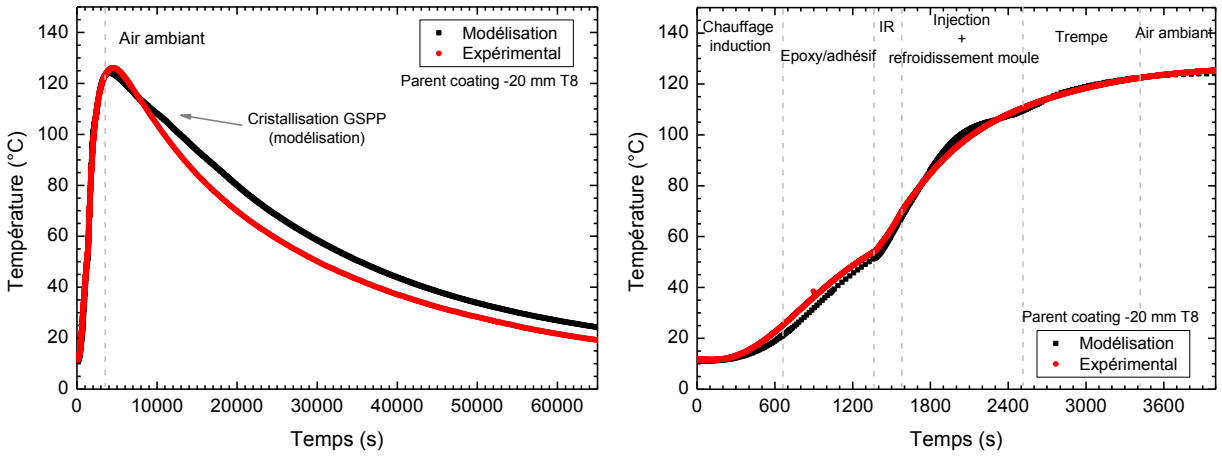
(a)



(b)



(c)

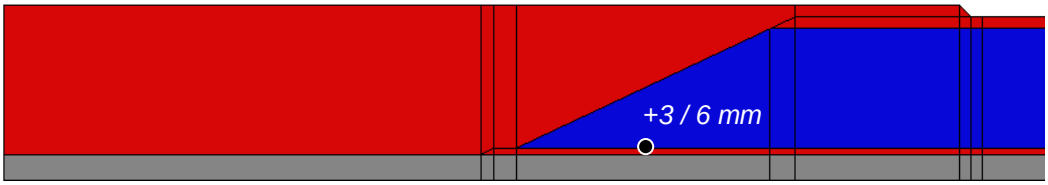


(d)

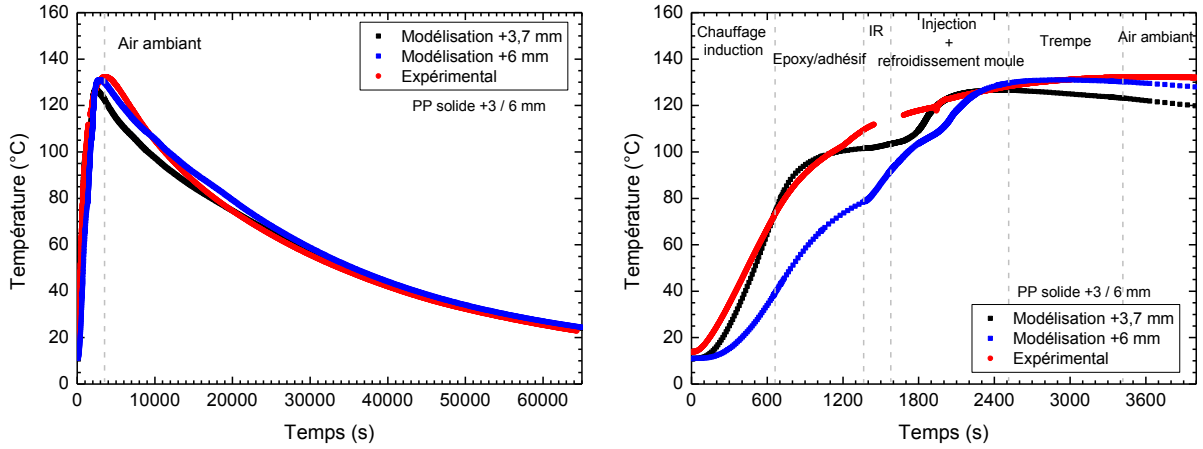
Figure 4.22 : Evolution et corrélation des températures dans l'épaisseur du parent coating (a) position des capteurs, (b) -5 mm, (c) -10 mm et (d) -20 mm avec à gauche les données sur 24 heures et à droite un agrandissement sur la première heure.

- ***Dans le PP solide***

Un capteur thermique est placé dans le PP solide du parent coating à environ +3 mm de la surface du tube métallique.



(a)



(b) (c)

Figure 4.23 : (a) Position du capteur dans le PP solide, (b) évolution et corrélation des températures sur les 24 heures de l'essai et (c) agrandissement sur la première heure.

La Figure 4.23 montre la corrélation entre les évolutions de température issue de l'expérience et de la modélisation. On note que la courbe expérimentale est encadrée par les calculs réalisés à +3,7 et +6 mm de la surface du tube métallique. On observe qu'au début du procédé, la mesure expérimentale coïncide avec le calcul effectué à une profondeur de +3,7 mm qui correspond à peu près à la localisation du thermocouple. Au bout de 2000 secondes, la mesure expérimentale se rapproche des calculs effectués à +6 mm du tube métallique.

Des résultats supplémentaires de corrélation des données relevées le long du chanfrein et dans le GSPP sont détaillés en Annexe (Chapitre IV, Annexe E). Ces résultats indiquent une très bonne corrélation de la simulation numérique avec l'expérience en ces différents points.

Cette partie a mis en évidence une bonne corrélation entre l'expérience et la modélisation en différents points du revêtement et du tube métallique. Il est donc possible d'utiliser la modélisation pour déterminer l'ensemble des champs thermiques et des évolutions dans la zone de soudure au cours du procédé thermique.

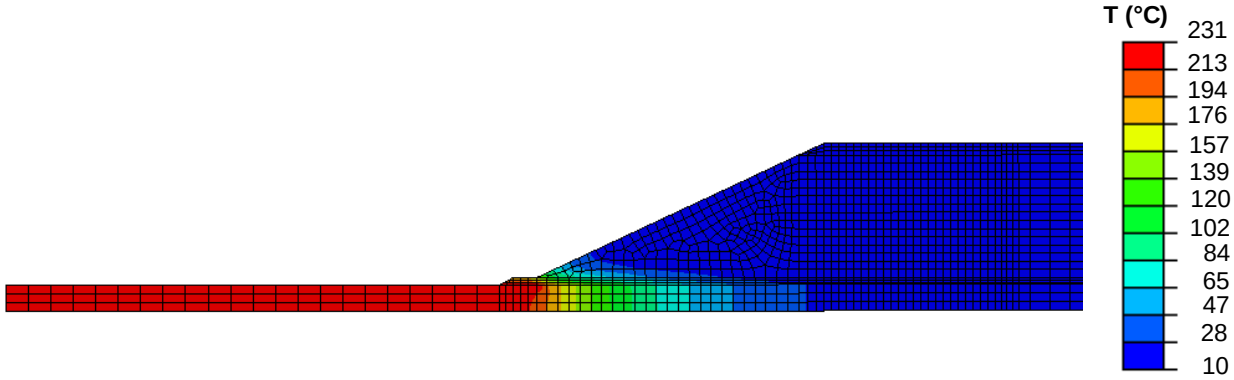
4.4 Cartographie des champs thermiques

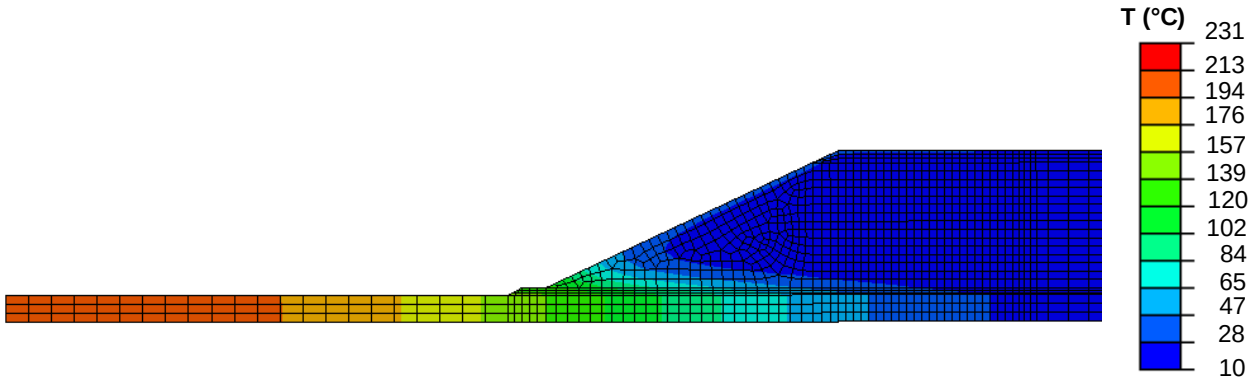
Le Tableau 4.4 montre les champs thermiques obtenus à l'aide de la modélisation par éléments finis à la fin de chaque étape du procédé de fabrication de la soudure.

Seule la zone proche de la soudure est montrée et non l'ensemble du pipe de un mètre de long car au-delà de cette distance, aucune variation notable de température n'est observée.

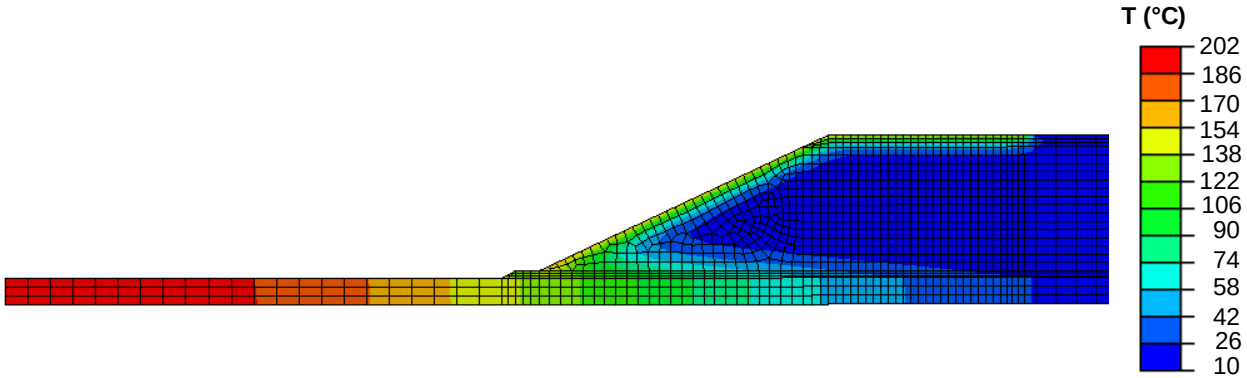
Les échelles de température utilisées sur chaque illustration peuvent différer d'une étape à l'autre afin de permettre une visualisation optimale des champs de température.

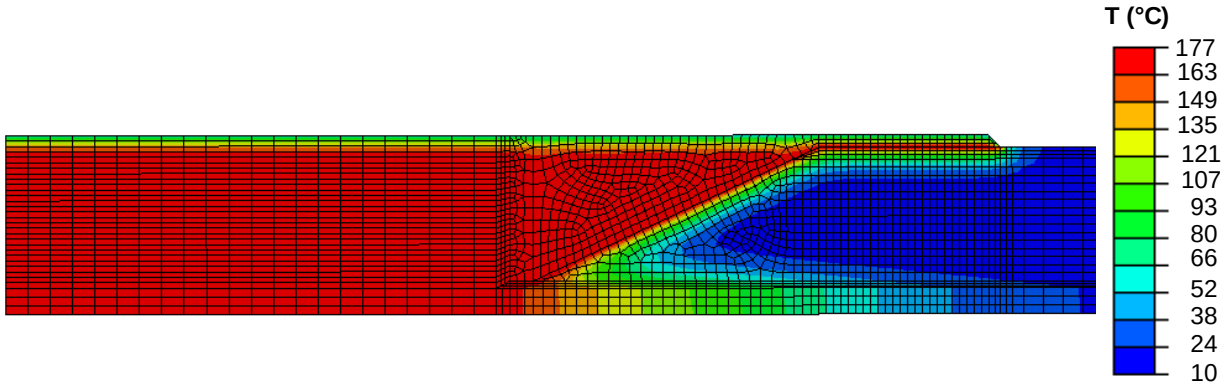
Tableau 4.4 : Evolution des champs thermiques calculés dans la zone de soudure du pipe à la fin des différentes étapes du procédé industriel.

<table>
<tr><th>Etapes</th><th>Champs thermiques à la fin de l'étape</th></tr>
<tr><td>1) Chauffage par induction</td><td> 

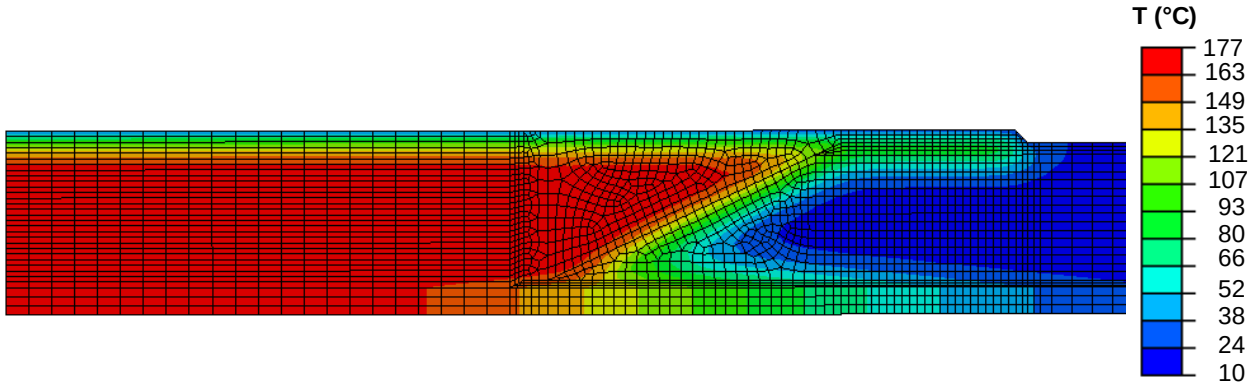
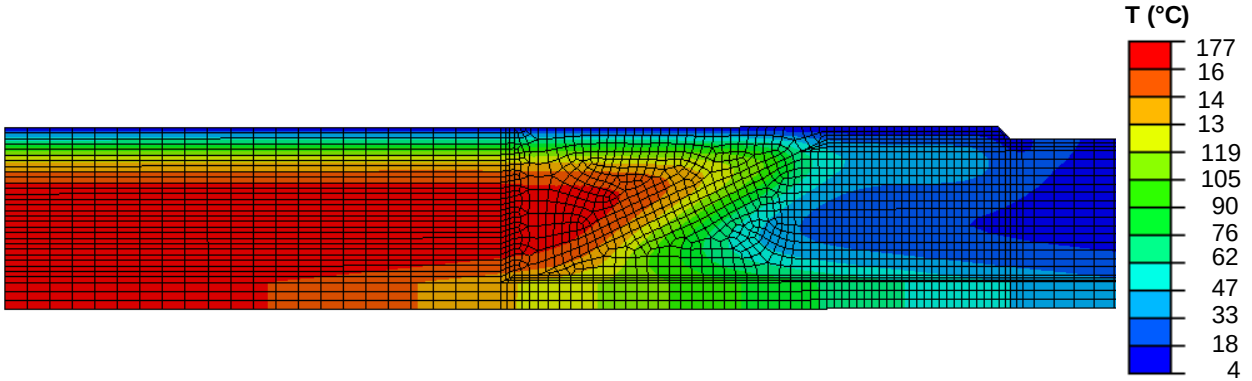
Le chauffage par induction se propage le long du tube métallique par conduction ainsi que dans le parent coating à proximité du métal.</td></tr>
<tr><td>2) Attente</td><td rowspan="3"> 

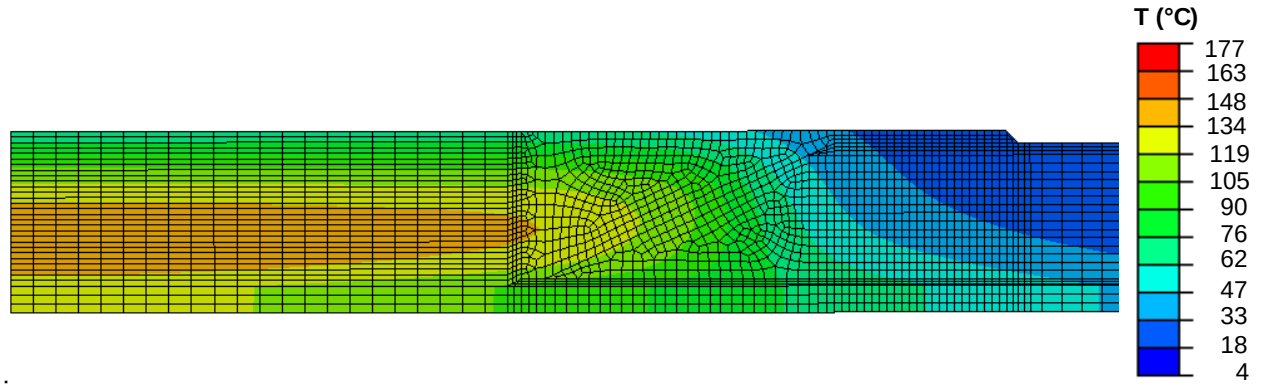
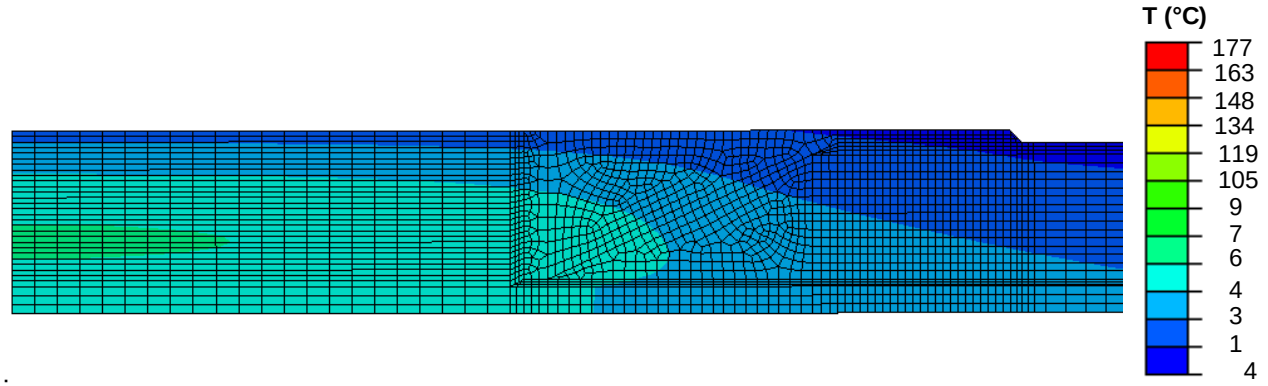
Le tube métallique se refroidit lors de ces trois étapes et la chaleur continue de se propager dans l'épaisseur du parent coating.</td></tr>
<tr><td>3) Dépôt d'époxy et adhésif</td></tr>
<tr><td>4) Attente</td></tr>
</table>

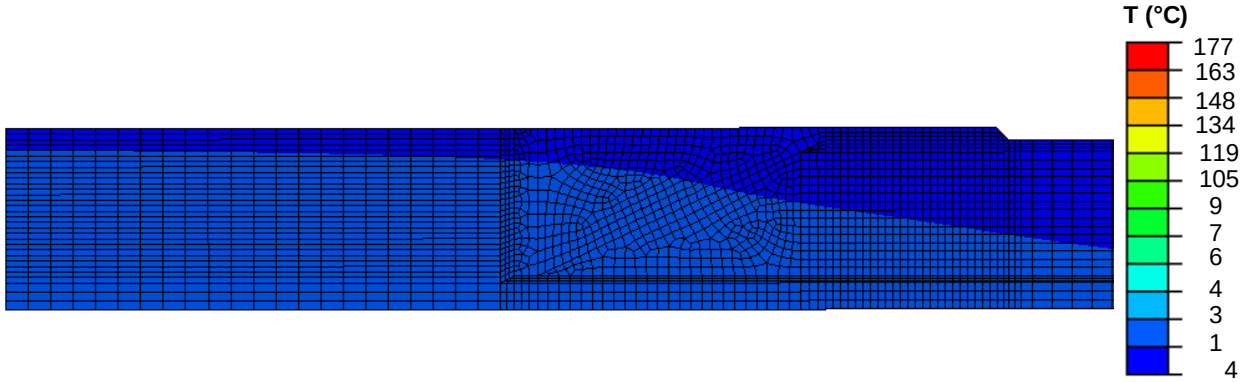
<table>
<tr><td>5) Chauffage par infrarouge</td><td> 

Le chanfrein du parent coating est chauffé par infrarouge pour permettre la soudure avec la matière injectée aux étapes suivantes.</td></tr>
<tr><td>6) Attente</td><td>Pendant cette étape, la température du parent coating et du tube métallique diminue légèrement.</td></tr>
<tr><td>7) Injection</td><td rowspan="2"> 

La matière injectée chauffe le tube métallique ainsi qu'une partie du parent coating. Le moule refroidit l'extrême surface du field joint afin de permettre le démoulage ultérieur.</td></tr>
<tr><td>8) Maintien</td></tr>
</table>

9) Refroidissement dans le moule	 Le moule continue de refroidir le field joint par la surface externe. Le polymère injecté continue de chauffer le parent coating.
10) Attente	Lors de cette étape, l'ouverture du moule induit une augmentation de la température en surface du field joint.
11) Trempe	 La trempe refroidit rapidement la surface externe du field joint sur une épaisseur plus conséquente qu'aux étapes précédentes. La languette du PP topcoat surmoulée est entièrement refroidie à la température ambiante ou en dessous. Le parent coating (vers la droite) entraîne un refroidissement du field joint.

12) Refroidissement à l'air ambiant	A 1 h 50 de  refroidissement : Après la trempe, l'extrême surface du field joint se réchauffe au contact de l'air ambiant plus chaud que l'eau de la trempe. On voit la formation d'une « bulle » de champ de température au centre du field joint car le refroidissement se fait à la fois par la surface externe, le tube métallique et le parent coating non affecté par le procédé. A 7 h 50 de  refroidissement : Le centre du field joint reste à une température supérieure à 60°C.

	A 24 h de refroidissement :  L'intégralité du revêtement est refroidie à température ambiante.

La modélisation du procédé thermique permet de mettre en évidence l'effet des différentes étapes du procédé sur l'évolution des températures dans les matériaux du revêtement. Au cours du procédé, le parent coating ressent à plusieurs moments des phases de chauffe et de refroidissement. Ces diverses actions ont pour but de créer une soudure optimale entre le parent coating et le field joint. De ce fait, nous nous intéressons maintenant à la zone d'interface entre ces deux parties afin d'étudier la zone affectée thermiquement au cours du procédé.

4.5 Zone affectée thermiquement

Cette partie se focalise sur l'étude de la zone affectée thermiquement le long du chanfrein du GSPP et des languettes de PP solide et de PP topcoat. Il s'agit en effet de la zone de soudure entre les deux matériaux du revêtement. Afin de créer une soudure optimale, une certaine épaisseur de polymère du parent coating doit se trouver à l'état fondu afin de permettre un possible enchevêtrement des macromolécules des deux matériaux (Chapitre V, paragraphe 5.1). Pour cela, le procédé est composé de deux phases principales d'apport de chaleur qui sont le chauffage par infrarouge et l'injection. Nous nous intéressons ainsi à la partie du parent coating atteignant la fusion ou le début de fusion à la fin de l'étape de chauffage par infrarouge et celle du maintien après l'injection.

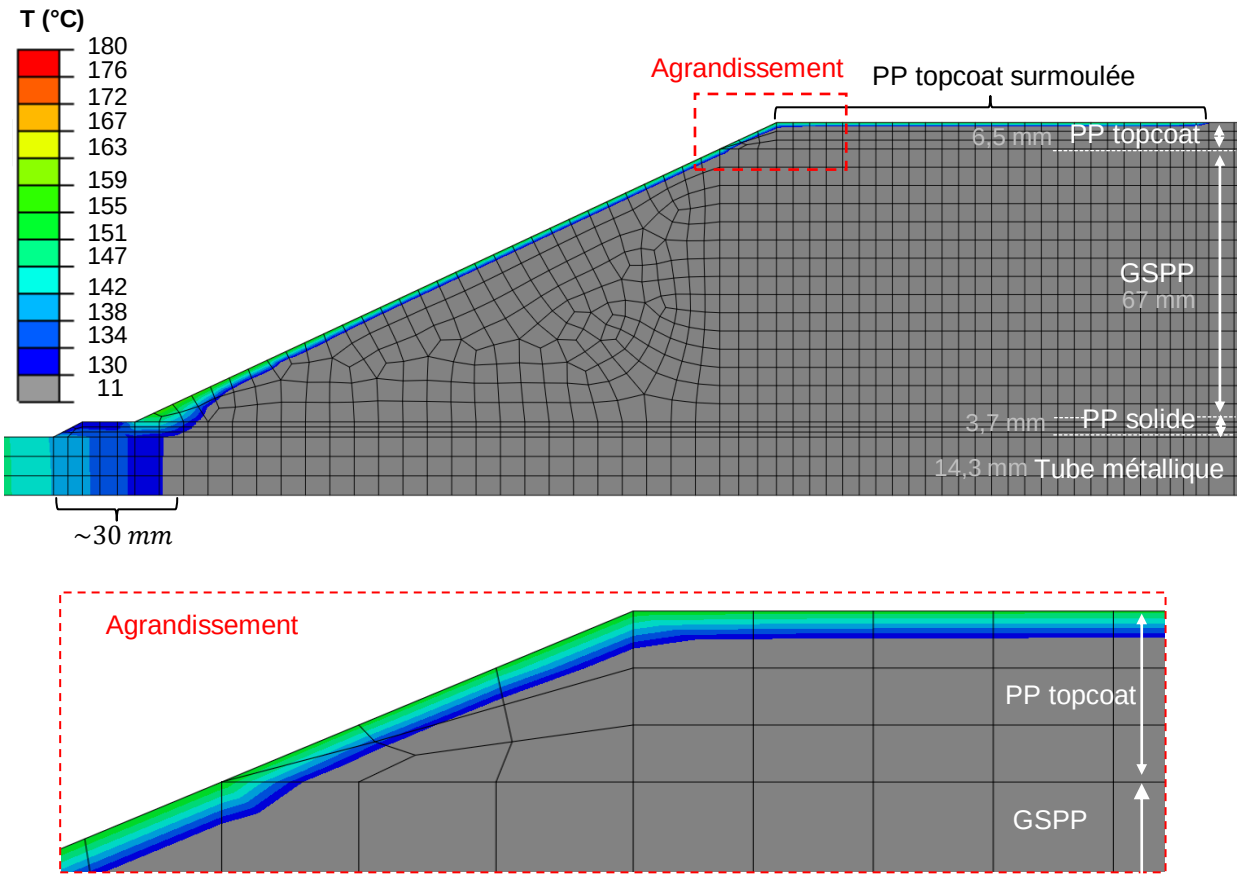
- $T \geq T_{fusion\ Hifax}$

La Figure 4.24 indique les zones d'Hifax qui atteignent une température supérieure à 130°C à la fin des étapes d'apport de chaleur (chauffage par infrarouge et injection). Pour rappel, l'Hifax est le matériau constituant la couche de PP solide, de PP topcoat ainsi que le field joint injecté (Chapitre II, Figure 2.1). La température de 130°C est choisie car elle correspond au pic de fusion de l'Hifax (Chapitre II, Figure 2.5) et à la fusion de la portion de polyéthylène dans le GSPP (Chapitre II, Figure 2.9). On estime qu'à partir de cette température, si les temps le permettent, les chaînes du polymère possèdent une mobilité suffisante pour s'enchevêtrer avec l'Hifax. Cet enchevêtrement des macromolécules des deux polymères de la soudure va permettre la création de liens forts et ainsi favoriser la formation d'une soudure avec une forte résistance mécanique.

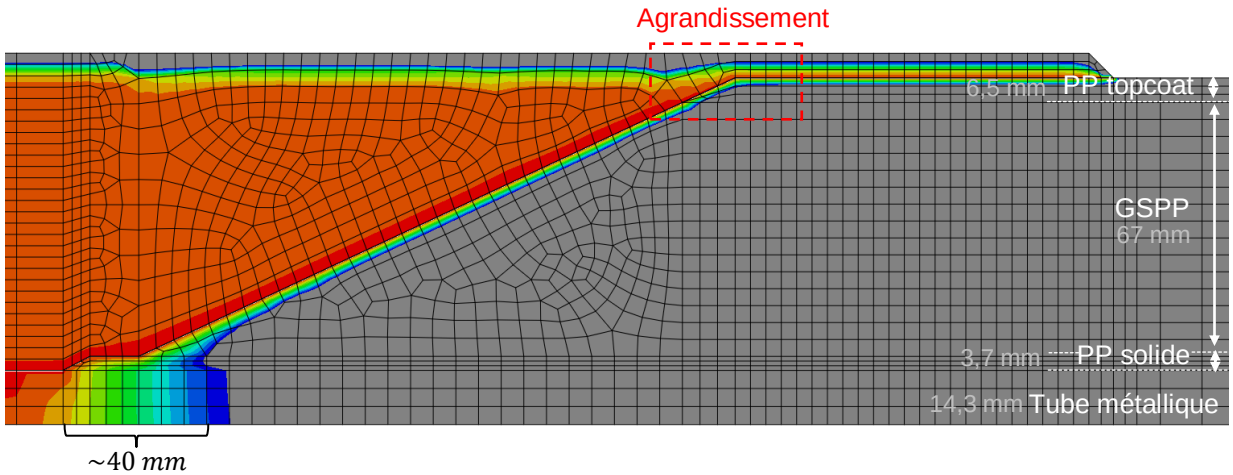
A la fin du chauffage par infrarouge, on remarque que la totalité de l'épaisseur de la languette de PP solide atteint au minimum 130°C sur une distance de 45 mm le long du pipe. Cette profondeur de pénétration de la chaleur est plus importante qu'au niveau du PP topcoat qui est de seulement 1,2 mm sur la totalité de la languette surmoulée. Cette différence provient de l'étape de chauffage par induction du tube métallique qui a permis de chauffer par conduction le PP solide proche du tube. En haut du chanfrein du GSPP, on constate que 1,5 mm de matière atteint 130°C et que cette épaisseur augmente jusqu'à environ 6 mm lorsque l'on se rapproche du tube métallique. L'épaisseur dans le GSPP est mesurée de façon perpendiculaire au chanfrein.

A la fin de l'étape maintien, on note que l'interface entre le field joint et le parent coating est à la température d'injection soit 180°C. Cette température diminue rapidement lorsque l'on s'éloigne de l'interface. On note une nette augmentation de la température dans l'épaisseur du revêtement au cours de cette étape. On observe que la languette de PP solide se trouve maintenant à plus de 130°C sur toute son épaisseur et sur environ 55 mm le long du tube. Cette propagation de la chaleur le long du tube dans le PP solide permet d'apporter de la chaleur dans le GSPP en contact. Pour le PP topcoat, la profondeur de pénétration de la chaleur est de 2 mm avec un gradient allant de 180°C à 130°C. Dans le cas du GSPP, la même dissymétrie que lors de l'étape précédente est observée avec le bas du chanfrein chauffé sur environ 7 mm de profondeur et le haut du chanfrein seulement sur 2 mm.

Fin de l'étape de chauffage infrarouge



Fin de l'étape de maintien



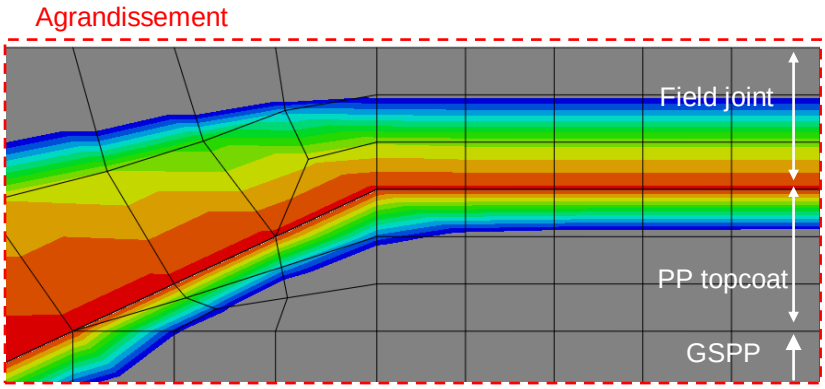


Figure 4.24 : Zone affectée thermiquement au-dessus de 130°C pour l'Hifax et le GSPP à la fin des étapes de chauffage par infrarouge et de maintien. Hifax : PP solide, PP topcoat et field joint.

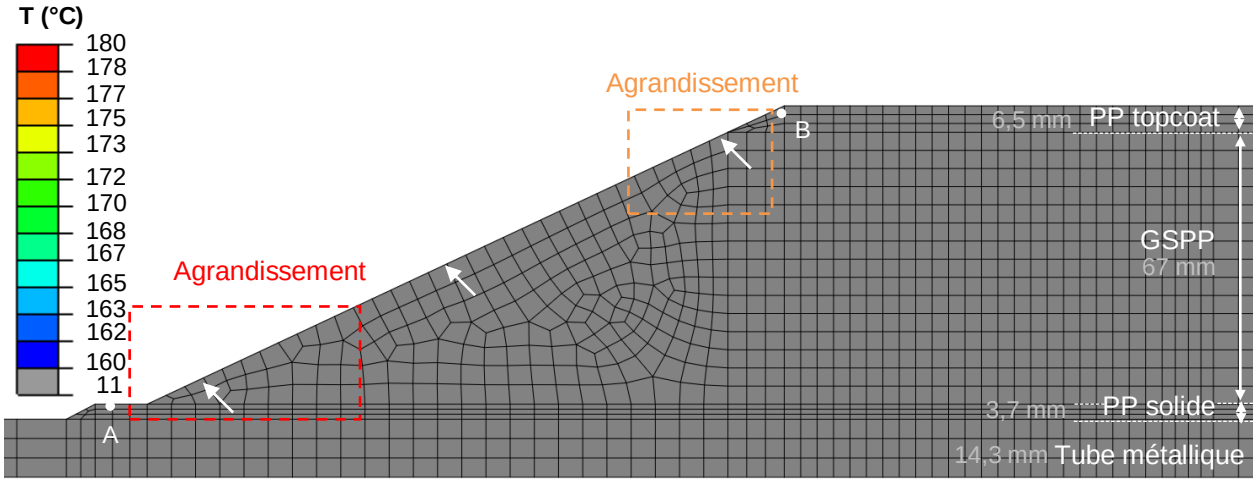
- $T \geq T_{fusion\ GSPP}$

Dans un premier temps, la Figure 4.25 illustre les épaisseurs de parent coating au-dessus de 160°C à la fin des étapes de chauffage par infrarouge et de maintien avec des agrandissements en haut et bas de chanfrein. Cette température correspond à la fusion du polypropylène T_{m4} dans le GSPP (Chapitre II, Figure 2.9).

A la fin du chauffage infrarouge, on constate que seule l'extrême surface du chanfrein du GSPP arrive à cette température de 160°C en haut et au milieu du chanfrein. En bas de chanfrein, la zone affectée thermiquement est légèrement plus étendue à 0,5 mm.

A la fin de l'étape de maintien, on remarque que la profondeur de pénétration de la chaleur dans le chanfrein augmente pour atteindre environ 0,9 mm en haut, 1,2 mm au milieu et 1,9 mm en bas de chanfrein (flèches sur la Figure 4.25). La dissymétrie est toujours présente par rapport à l'apport de chaleur via le tube métallique.

Fin de l'étape de chauffage infrarouge



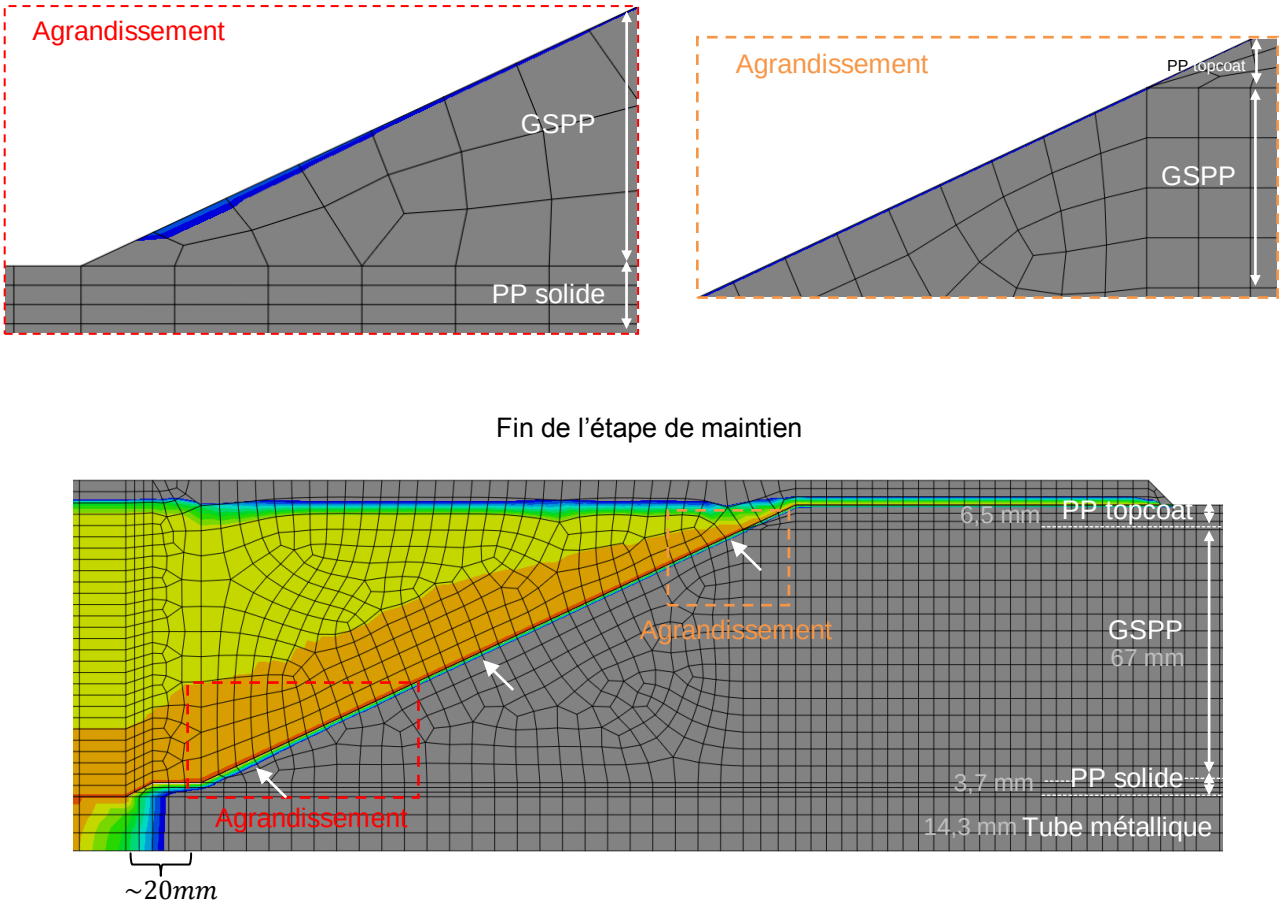


Figure 4.25 : Zone affectée thermiquement au-dessus de 160°C pour le GSPP à la fin des étapes de chauffage par infrarouge et de maintien.

De plus, la température 160°C correspond aussi à la fin du pic de fusion de l'Hifax (Chapitre II, Figure 2.5). De ce fait, on constate qu'à la fin du chauffage infrarouge le PP solide n'atteint pas cette température et seulement l'extrême surface du PP topcoat l'atteint. A la fin du maintien, le PP solide se retrouve à l'état fondu sur une épaisseur variant de 3,7 mm à 1,9 mm suivant la position selon l'axe du tube métallique. Le PP topcoat se trouve à un minimum de 160°C sur 0,7 mm de profondeur.

Dans un second temps, on s'intéresse à la zone chauffée au-dessus de 150°C. Cette température correspond au début du pic de fusion du GSPP et servira de point de comparaison avec les essais réalisés au paragraphe 4.6. De plus, à cette température, les macromolécules du GSPP ont atteint

une mobilité suffisante pour permettre certains mouvements. Les images des champs thermiques sont détaillées en Annexe (Chapitre IV, Annexe F).

A la fin du chauffage infrarouge, on remarque que seule l'extrême surface du GSPP (0,2 mm) est au-dessus de 150°C vers le haut du chanfrein, cette zone s'étend à d'environ 0,5 mm vers le milieu du chanfrein alors qu'en bas du chanfrein, l'épaisseur atteint 3 mm. Un agrandissement sur le PP solide permet d'observer qu'au cours de cette étape l'Hifax n'atteint pas 150°C. Au contraire, un agrandissement sur le PP topcoat indique que l'extrême surface (0,2 mm) d'Hifax se trouve à l'état fondu sur la languette surmoulée.

A la fin des étapes d'injection et de maintien, cette zone affectée thermiquement s'étend sur quelques millimètres d'épaisseur : environ 2 mm pour le haut du chanfrein et 6 mm pour le bas. Comme précédemment la température d'interface entre le chanfrein et le field joint est de 180°C donc un gradient de 30°C est observé en moins de 3 mm de matière. Le field joint chaud permet de chauffer la couche de PP solide sur toute son épaisseur et sur 30 mm de long. Le PP topcoat est lui à l'état fondu sur 1 mm et sur toute la longueur de la languette surmoulée.

De plus, la chaleur se propage légèrement dans l'épaisseur du parent coating après la phase d'injection augmentant ainsi légèrement le domaine affecté thermiquement.

- ***Temps à*** $T \geq T_{fusion}$

Le second facteur important afin de réaliser une soudure optimale est le temps durant lequel les matériaux restent à l'état fondu. Cela permet de laisser le temps aux chaînes des polymères en contact de bouger et de s'enchevêtrer au niveau de l'interface. La modélisation permet d'étudier cela en plaçant des capteurs numériques à différents endroits dans le revêtement.

Un point A à 1,2 mm d'épaisseur dans la languette du PP solide est choisi. On note qu'il atteint une température supérieure à 130°C dès la fin de l'étape de chauffage par induction et ne descendra en dessous de 130°C qu'environ 43 minutes après la fin de l'injection.

Un point B dans la languette du PP topcoat à 2,16 mm d'épaisseur en bord du chanfrein est étudié. Le capteur n'atteint 130°C que lors de la phase d'injection et reste à cette température pendant environ 3 minutes.

La dissymétrie le long du chanfrein est aussi visible au niveau du temps de maintien du matériau à 160°C. En effet, un point en surface du GSPP en bas du chanfrein se trouve pendant 13 minutes au-dessus de 160°C alors qu'un point en surface en haut du chanfrein n'y sera que 4 minutes.

Malgré ces différences, les temps sont supposés assez longs pour permettre un enchevêtrement suffisant et l'obtention d'une soudure possédant des propriétés mécaniques optimales comme développé au Chapitre V lors de la caractérisation des soudures. De plus, nous avons identifié au Chapitre III, Tableau 3.2 les temps de relaxation rhéologiques. Ces derniers donnent une indication sur les temps mis par les macromolécules pour se relaxer. Ces temps de relaxation sont de l'ordre de quelques secondes et restent donc, pour toutes les températures, largement inférieurs au temps de maintien en température ci-dessus.

4.6 Mise en place d'une expérience « image » de soudage à échelle laboratoire

L'expérience industrielle est extrêmement lourde à mettre en place et il est délicat d'en faire varier les paramètres. Nous avons donc conçu une expérience de laboratoire à échelle réduite qui donne des champs de température et des vitesses de descente en température équivalentes à celles du procédé industriel. Sur cette expérience modèle instrumentée, nous avons pu faire varier les températures et

les temps de préchauffage. Cette expérience modèle nous permet également de prélever des éprouvettes afin de tester les propriétés mécaniques de la soudure qui seront développées au Chapitre V.

4.6.1 Dimensionnement et plan d'expérience

L'épaisseur des revêtements des pipelines étant très importante (70 mm), il est primordial de respecter ces dimensions. Les essais menés sont donc réalisés sur des blocs de matière de forte épaisseur hors normes comparées à celles rencontrées en injection classique. Des blocs de GSPP sont usinés aux dimensions suivantes 25 × 50 × 70 mm (Figure 4.27 (a)). Ce bloc est ensuite directement placé dans l'empreinte du moule d'injection. Cette empreinte a les dimensions suivantes 25 × 50 × 130 mm (Figure 4.27 (b)). L'épaisseur de la cavité, 25 mm, correspond au maximum autorisé par le bloc porte-empreinte de la machine d'injection. Le volume injecté correspond au maximum de la capacité de la presse à injecter, une presse DK Codim de 110 tonnes de force de fermeture, avec un fourreau de 28 mm de diamètre. Ce volume est de 0,0875 L pour l'expérience « image » alors qu'il est de 62 L dans le procédé industriel.

L'expérience réalisée ici comporte les étapes suivantes :

1) Préchauffage de la surface du bloc de GSPP par contact à l'aide d'un élément chauffant (Figure 4.27 (c)). Les températures et temps de préchauffage sont donnés au Tableau 4.5. Le choix de ces températures est fait en fonction des températures de fusion du GSPP (Figure 4.26). Elles correspondent au début du pic de fusion, à la fusion et au-dessus du pic de fusion. Une description plus détaillée de l'élément chauffant est donnée en Annexe (Chapitre IV, Annexe G). Cette étape est réalisée dans la partie mobile du moule d'injection avec le moule ouvert.

Tableau 4.5 : Récapitulatif des températures et temps de préchauffage par contact du GSPP avant injection.

Température de l'élément chauffant		150°C	160°C	180°C
Temps de préchauffage (min)	Sans préchauffage	8	8	2
		12	12	8

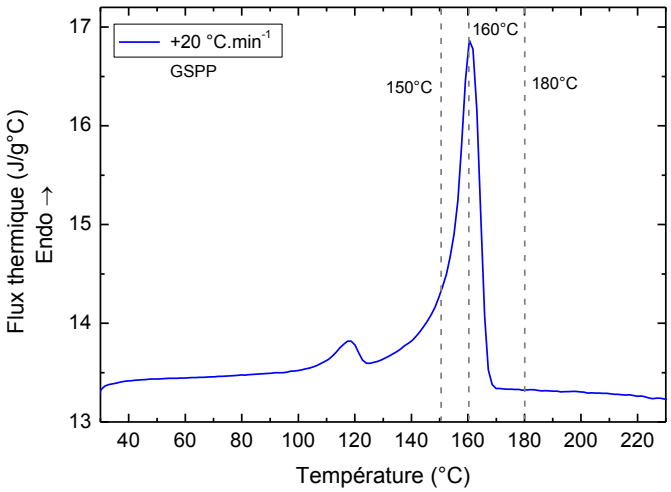


Figure 4.26 : Courbe de fusion du GSPP à +20 °C.min^{-1} ainsi que les températures de préchauffage de l'élément chauffant.

2) Délai : Retrait de la pince chauffante et fermeture du moule d'injection. Ce temps dure environ 40 ± 5 secondes.
3) Injection de l'Hifax à 200°C pendant environ 5 secondes et maintien en pression à 900 bars pendant 40 secondes. Le protocole d'injection est donné en Annexe (Chapitre IV, Annexe G).
4) Refroidissement dans le moule fermé pendant 200 secondes. Le moule d'injection n'est pas régulé en température lors de l'injection ou du refroidissement. Cependant, le thermocouple du moule à la Figure 4.31 indique bien qu'il reste à une température proche de l'ambiante pendant toute l'expérience.
5) Ejection puis refroidissement à l'air ambiant (Figure 4.27 (d)).

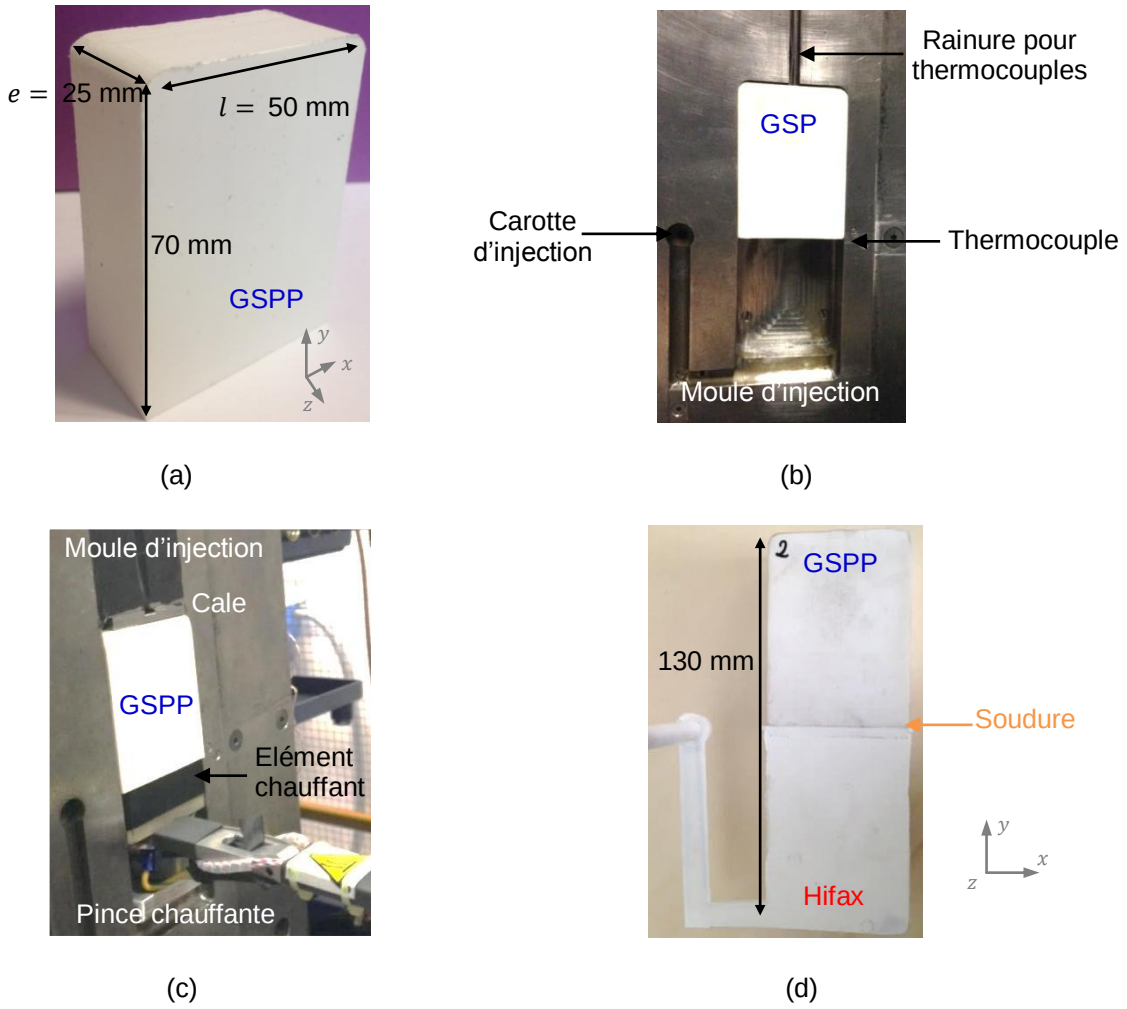


Figure 4.27 : Photos des différentes étapes de l'expérience : (a) bloc initial de GSPP, (b) moule d'injection et bloc de GSPP, (c) chauffage de la surface du bloc de GSPP dans le moule à l'aide de l'élément chauffant et (d) soudure entre le GSPP et l'Hifax.

Pour que l'expérience « image » soit représentative de l'expérience industrielle, il faut que les températures atteintes soient équivalentes.

- ***Comparaison du chauffage par contact et par infrarouge***

Dans le procédé industriel, le préchauffage du parent coating est réalisé par le biais de lampes infrarouge. A l'échelle du laboratoire, le préchauffage est effectué par contact avec un élément chaud (la pince chauffante). Cette technique a été préférée car plus simple à mettre en œuvre : la faible surface à chauffer ainsi que le faible espace disponible dans le moule d'injection rend cette technique plus pratique. Par contre, le chauffage par contact serait difficile à mettre en œuvre dans les conditions industrielles de par les surfaces très importantes du revêtement à chauffer et de sa géométrie. Il est donc important de vérifier que les deux conditions de préchauffage sont similaires. La Figure 4.28 compare les deux méthodes de chauffage avec en pointillé des relevés de températures calculés à l'échelle du laboratoire et en trait plein celles calculées dans le procédé industriel pour des capteurs dans le GSPP à des profondeurs équivalentes. Le graphique (a) montre que la température maximale atteinte (92°C) dans l'essai avec un préchauffage à 180°C pendant 2 minutes est identique à celle du test industriel. Les deux autres tests à 150°C et 160°C pendant 8 minutes montrent une température finale plus élevée et permettront d'étudier l'influence des paramètres température et temps de préchauffage. Le graphique (b) illustre les mêmes données avec un décalage des temps afin de les faire coïncider et ainsi visualiser les pentes de chauffe. On remarque que les pentes sont identiques montrant ainsi des cinétiques identiques et donc la similarité des conditions de préchauffage.

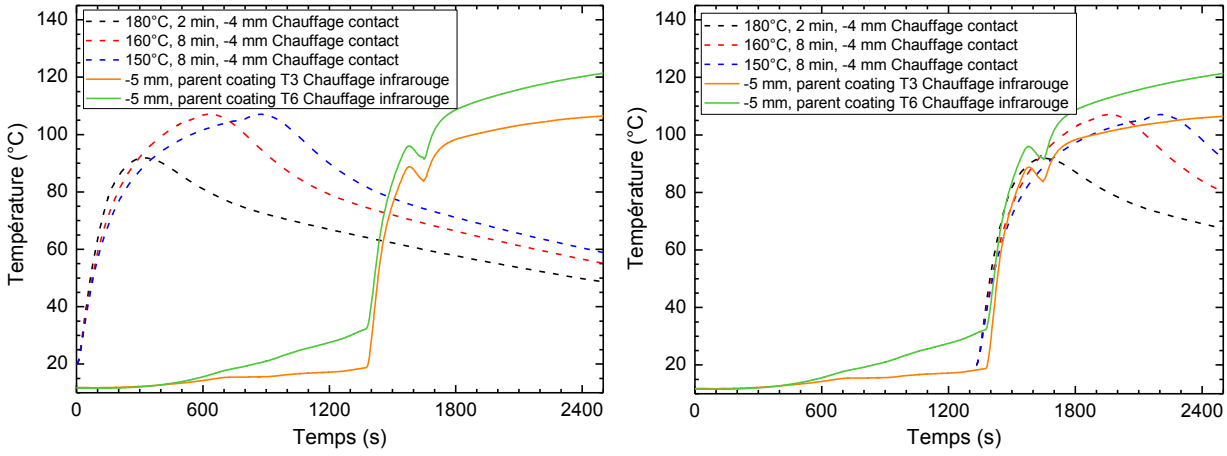


Figure 4.28 : Comparaison des méthodes de chauffage (a) les températures atteintes en fin de préchauffage et (b) décalage des temps pour visualiser les cinétiques de préchauffage.

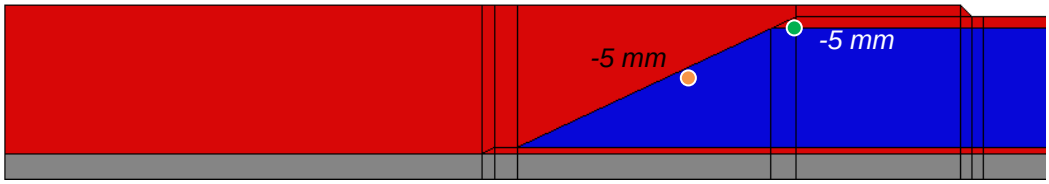
- ***Injection***

La température d'injection est fixée à 200°C. Lors du procédé industriel, la température d'injection est de 180°C. Une telle différence de température est justifiée par le fait qu'au moment des essais d'injection au laboratoire, la température d'injection industrielle annoncée était de 200°C.

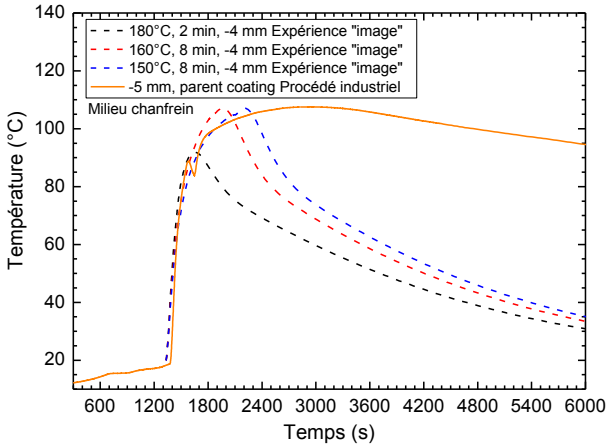
- ***Refroidissement***

A la fin du refroidissement, un retrait important est visible sur le bloc d'Hifax injecté n'engendrant cependant aucune conséquence négative pour la caractérisation des soudures car les bords sont éliminés. Le retrait est réduit au maximum grâce à une pression de compactage élevée, 900 bars. Le temps de compactage a malheureusement été limité par la solidification du polymère dans la carotte d'injection, dont le diamètre, 5 mm, est beaucoup plus faible que l'épaisseur du bloc injecté (25 mm).

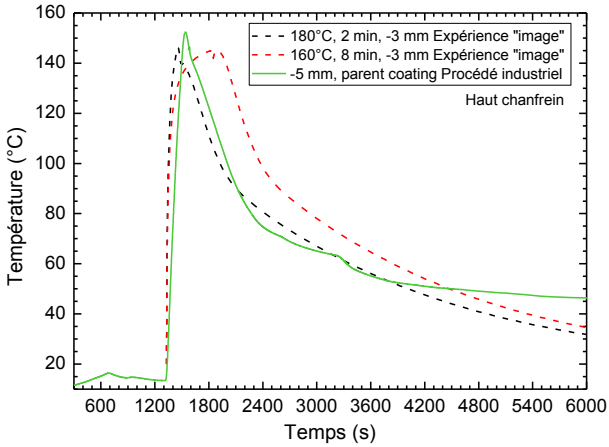
D'après l'étude du procédé industriel, on a observé des comportements au refroidissement différents suivant l'épaisseur où l'on se trouve dans le revêtement. La Figure 4.29 reprend deux évolutions de température lors du refroidissement dans le procédé industriel ainsi que les données obtenues pour les essais en laboratoire (Figure 4.31 (a), capteur du milieu). Un décalage des temps a été effectué pour une meilleure visibilité. On remarque qu'au milieu du chanfrein, graphique (b), un écart significatif entre les deux calculs est déterminé. Cependant, ceux en haut du chanfrein, graphique (c) montre un accord satisfaisant. La trempe ultérieure lors du procédé industriel n'est pas réalisée lors de notre essai à l'échelle laboratoire.



(a)



(b)

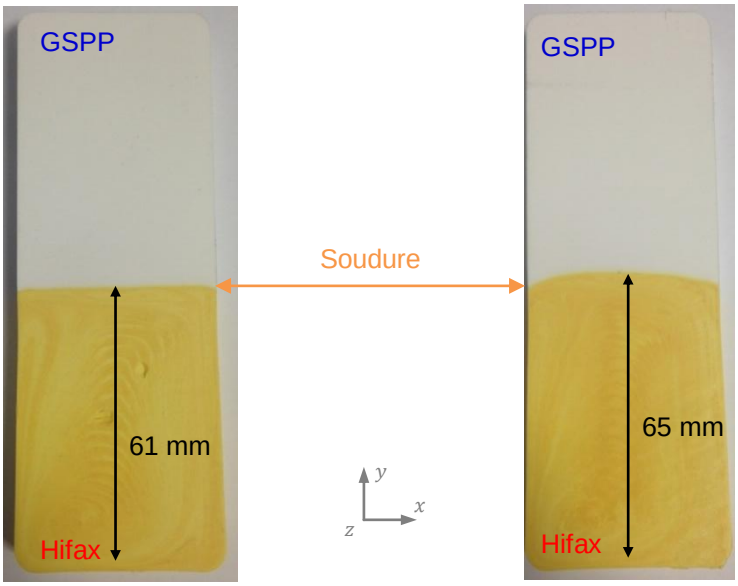


(c)

Figure 4.29 : Evolution du refroidissement au cours des essais du procédé industriel instrumenté et des essais « image » en laboratoire avec (a) la position des capteurs, (b) un refroidissement au milieu du chanfrein et en (c) en haut du chanfrein du parent coating.

- ***Profil de la soudure***

Afin de visualiser de façon plus nette le profil de la soudure, un colorant jaune est ajouté dans les granulés d'Hifax injecté. On remarque à la Figure 4.30 qu'en l'absence de préchauffage, la soudure entre le GSPP blanc et l'Hifax jaune est droite. Au contraire, avec un préchauffage, la soudure est concave avec le sommet au centre du bloc de GSPP. Cette forme concave de soudure est similaire à l'allure de la zone affectée thermiquement déterminée par la modélisation à la Figure 4.32.



(a) (b)

Figure 4.30 : Profil de la soudure entre les deux matériaux en fonction des conditions de préchauffage (a) sans préchauffage et (b) préchauffage à 160°C pendant 8 minutes (coupes dans la demie épaisseur).

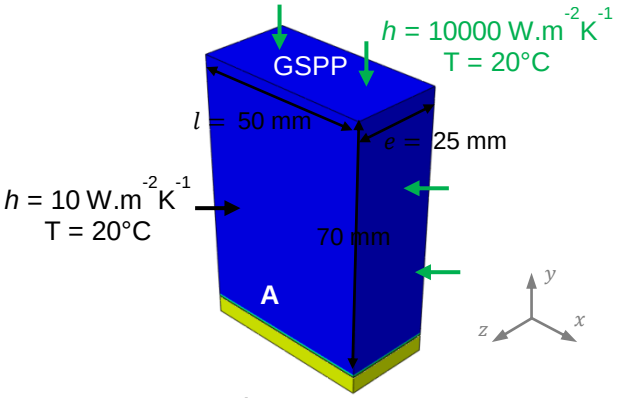
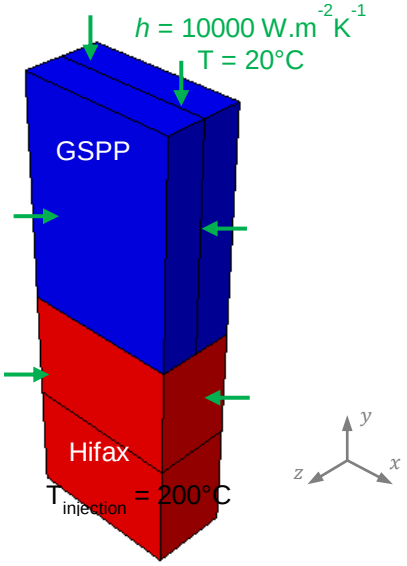
4.6.2 Modélisation par éléments finis de l'expérience

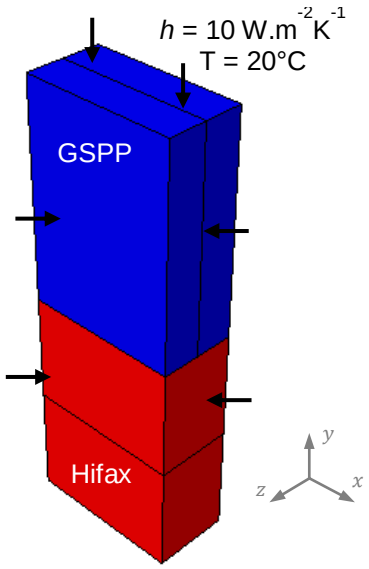
Une modélisation par éléments finis de l'expérience est effectuée à l'aide du logiciel Abaqus afin d'obtenir dans la pièce injectée l'ensemble de la zone affectée thermiquement. Les blocs de GSPP sont équipés de thermocouples pour acquérir des valeurs expérimentales qui vont servir de point de corrélation avec la modélisation. Cette corrélation permettra par la suite d'identifier l'ensemble des champs thermiques de la pièce.

- ***Modélisation***

Le Tableau 4.6 récapitule les différentes étapes de l'expérience « image » ainsi que les conditions aux limites employées dans le logiciel de simulation Abaqus.

Tableau 4.6 : Description des différentes étapes de l'expérience avec les conditions aux limites utilisées dans le logiciel Abaqus.

Etapes	Temps	Géométries et conditions aux limites
1) Préchauffage *(moule d'injection ouvert)*	2 – 8 ou 12 min	 Elément chauffant (T, t) Le bloc de GSPP est placé dans la partie mobile du moule donc quatre de ses faces sont en contact avec le moule. Ce contact est modélisé par un coefficient de transfert thermique à 20°C soit h = 10000 W.m^{-2}K^{-1} (Delaunay *et al.*, 2000 ; El Otmani *et al.*, 2011 ; Agassant *et al.*, 2014). Sur la face A est imposé un coefficient thermique correspondant à de la convection naturelle à 20°C soit h = 10 W.m^{-2}K^{-1}. Un contact parfait entre l'élément chauffant et le bloc de GSPP est établi.
2) Délai	40 s	Les conditions aux limites sont les mêmes que celles de l'étape précédente hormis sur la face qui était en contact avec l'élément chauffant, où un coefficient de transfert thermique à 20°C soit h = 10 W.m^{-2}K^{-1} est ajouté.
3) Injection et Maintien	5 s 40 s	
4) Refroidissement dans le moule	200 s	La température d'injection de l'Hifax est de 200°C imposée comme condition initiale. La phase de remplissage de la cavité n'est pas modélisée. A t = 0 s de l'injection, l'intégralité de l'Hifax est ajoutée. Un contact parfait entre le bloc de GSPP et l'Hifax est établi.

		Lors de l'injection et du refroidissement dans le moule, toutes les faces sont en contact avec le moule : à 20°C soit h = 10000 W.m^{-2}K^{-1}.
5) Refroidissement air ambiant	600 s	 Toutes les faces sont en contact avec l'air ambiant donc on impose une convection naturelle de l'air à 20°C, soit h = 10 W.m^{-2}K^{-1}.

Le maillage utilisé dans cette étude est détaillé en Annexe (Chapitre IV, Annexe H).

- ***Corrélation expérience « image » - modélisation***

La Figure 4.31 montre l'évolution de la température lors de l'expérience de préchauffage puis d'injection ainsi que la modélisation. Trois capteurs de température sont positionnés dans la demi-épaisseur d'un bloc de GSPP à environ 3 ou 4 mm de la surface en contact avec la pince chauffante. Les capteurs sur les côtés gauche et droit sont placés à environ 5 mm du bord du bloc. Les câbles sont placés dans des fines rainures d'environ 1 mm de diamètre pour éviter que la pression du moule d'injection ne les rompe. Les câbles sont maintenus par des points de matière fondue. De la graisse conductrice est ajoutée au niveau de la soudure des thermocouples pour assurer un meilleur transfert thermique. Avant le préchauffage, la deuxième moitié du bloc de GSPP est placée dessus pour compléter le bloc aux dimensions désirées. L'épaisseur totale de ces blocs est légèrement supérieure à 25 mm pour assurer un bon contact dans l'empreinte du moule et limiter la couche d'air entre l'Hifax et le GSPP. Un quatrième capteur est placé directement dans le moule d'injection à environ 2 mm de l'empreinte au niveau de la soudure entre les deux blocs. De plus, une rainure est réalisée dans la partie mobile du moule afin de faire ressortir du moule les câbles des capteurs et ainsi d'éviter leurs ruptures lors de la fermeture de ce dernier (Figure 4.27 (b)). Une cale est aussi placée entre le haut du bloc de GSPP et le moule afin d'éviter que les câbles ne soient cassés lors de l'injection (Figure 4.27 (c)).

Le graphique (b) montre les résultats expérimentaux pour un essai de préchauffage à 160°C pendant 8 minutes. On remarque que les trois capteurs dans le bloc de GSPP ne ressentent pas la même évolution de température. En effet, celui du milieu ressent une température plus haute. Cette tendance est retrouvée lors de tous les essais et pour toutes les conditions de préchauffage détaillée en Annexe (Chapitre IV, Annexe I). Cette différence provient de la manière dont la pince chauffante a

été conçue mais aussi des effets de bord de la pièce en contact avec le moule d'injection. La pince chauffante est un bloc d'aluminium comportant deux crayons chauffants placés en quinconce donc légèrement plus chauffants sur le milieu que sur les extrémités. De plus, le contact du moule métallique à température ambiante refroidit les bords du bloc. Lors de la phase de préchauffage, la température augmente très rapidement au cours de la première minute puis a tendance à tendre vers un plateau. Lors du retrait de la pince chauffante et pendant la fermeture du moule (environ 40 secondes), la température chute d'une dizaine de degrés. Lors de l'injection un saut de température est observé. Un premier refroidissement a lieu dans le moule puis un second à l'air ambiant. On remarque, pour le capteur du milieu, que le changement de pente que l'on peut attribuer au changement de conditions aux limites a lieu après l'instant de démoulage. Cela provient du temps de propagation de la chaleur dans le GSPP. La température dans le moule reste quasi constante pendant toute la durée de l'essai et proche de la température ambiante.

Les graphiques (c) et (d) montrent la corrélation entre l'expérience et la modélisation numérique de l'essai. Le capteur numérique du milieu est situé, comme dans l'expérience, à 3 mm de la surface de la soudure. L'accord est très bon pendant la phase de préchauffage. Deux capteurs numériques latéraux sont placés à environ 3 mm de la surface. On note que les résultats numériques encadrent la mesure expérimentale. Il y a donc une forte sensibilité à la position dans l'épaisseur. Compte tenu de la précision d'implantation du capteur, le calcul est là encore en bon accord avec l'expérience pendant la phase de préchauffage ainsi que les phases de refroidissement.

Une différence notable est observée lors de l'injection. En effet, aucun ou seulement un léger saut de température est calculé, contrairement à l'expérience qui voit la température augmenter d'une dizaine de degrés. Cette différence provient de la manière dont l'instrumentation a été réalisée. Pour placer les capteurs au centre du bloc de GSPP, le bloc a été coupé en deux dans l'épaisseur. Malgré les précautions prises, cette découpe dans le bloc a permis à la matière injectée de s'infiltrer et ainsi d'élever la température. Ce phénomène ne sera pas présent lors des essais non-instrumentés sur un bloc entier de GSPP qui serviront pour la caractérisation mécaniques des soudures.

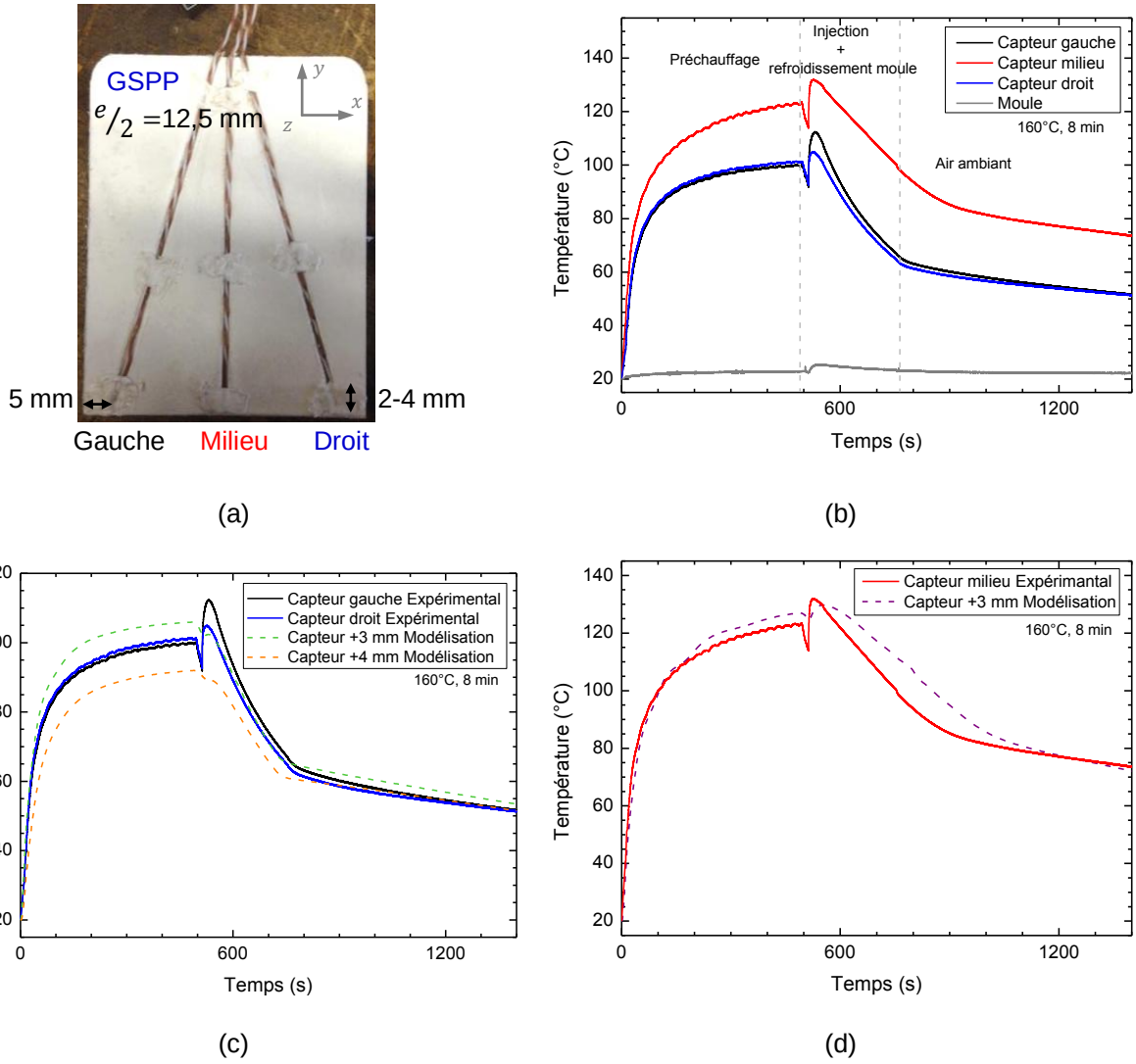


Figure 4.31 : Evolution des capteurs de température dans le bloc de GSPP avec un préchauffage de 160°C, 8 minutes : (a) position des capteurs dans la demie épaisseur du GSPP, (b) données expérimentales, corrélation expérience - simulation Abaqus des capteurs (c) gauche et droite et (d) milieu.

Les résultats pour les températures de préchauffage à 150°C et 180°C sont donnés en Annexe (Chapitre IV, Annexe I). L'évolution des températures est similaire à celle détaillée précédemment pour un préchauffage à 160°C. Néanmoins, lors du retrait de la pince chauffante et de la fermeture du moule dans l'expérience, on constate une diminution de la température d'une dizaine de degrés pour un préchauffage à 180°C, ce qui est similaire au préchauffage à 160°C. Cependant, pour un préchauffage à 150°C, cette chute est seulement de l'ordre de 5°C. Ces différences proviennent de la température de surface atteinte à la fin du chauffage, qui est au minimum de 160°C pour les préchauffages à 160°C et 180°C et qui correspond à la fusion du GSPP. Expérimentalement, il est observé un bourrelet de matière fondue qui lors du retrait de la pince chauffante a tendance à bouger laissant ainsi l'air ambiant atteindre plus facilement les capteurs thermiques. Ce bourrelet n'est pas observé pour un préchauffage à 150°C. La corrélation des résultats expérimentaux et de la modélisation est en très bon accord pour les différentes phases du procédé de fabrication.

4.6.3 Zone affectée thermiquement

Nous utilisons donc la modélisation pour évaluer la zone thermiquement affectée. La Figure 4.32 montre une coupe dans la largeur, l = 25 mm, des blocs modélisés via le logiciel Abaqus à la fin du préchauffage à 180°C, 8 minutes et à la fin de l'injection. Seules les températures supérieures à 150°C sont visibles car cela correspond au pied du pic de fusion du GSPP. Au-delà de cette température, si le temps est suffisant, les macromolécules sont assez mobiles pour s'enchevêtrer avec le matériau injecté et ainsi former une soudure.

On remarque de nouveau que le profil de température n'est pas symétrique dans l'épaisseur en raison des effets de bords dus à la présence du moule et/ou de l'air ambiant. Ces effets de bords n'auront pas de conséquence négative sur la caractérisation des soudures car les bords des blocs seront éliminés lors de l'usinage.

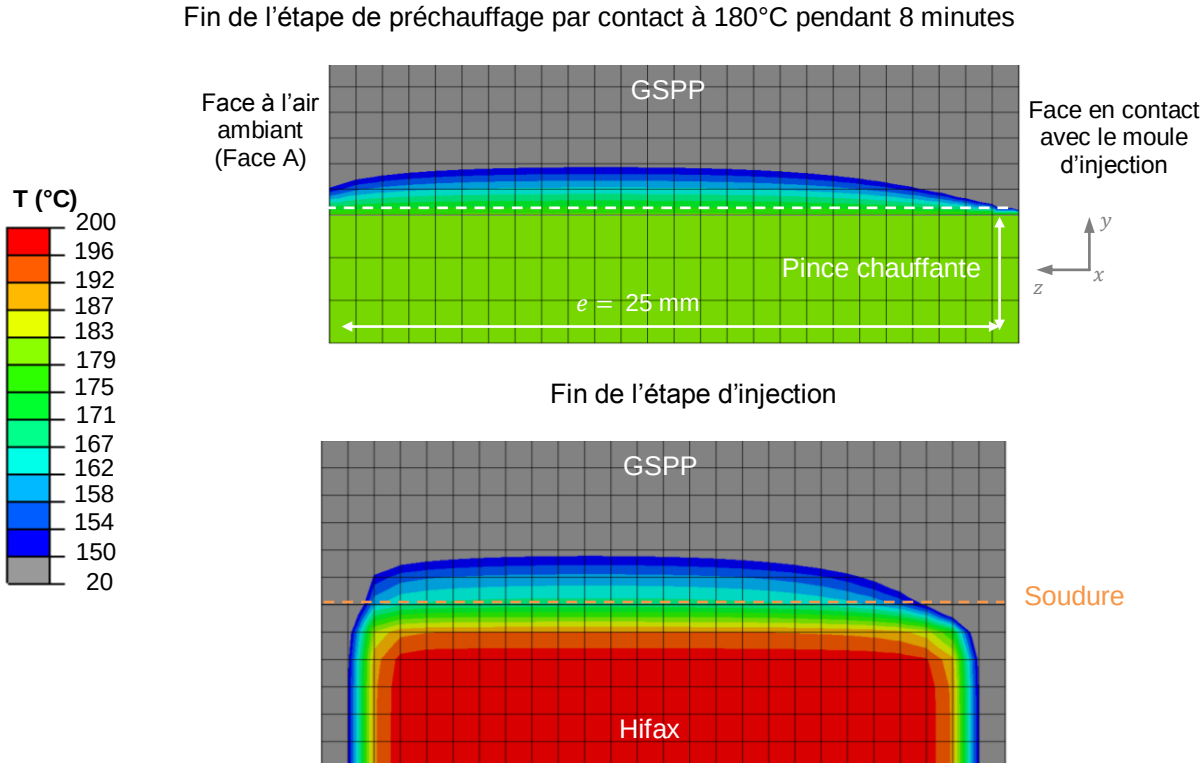


Figure 4.32 : Champs de température obtenus par modélisation de l'expérience « image » du laboratoire à la fin du préchauffage à 180°C pendant 8 minutes et à la fin de l'injection pour des températures au-dessus de 150°C (coupe dans la largeur l).

Le Tableau 4.7 récapitule l'ensemble des zones affectées thermiquement dans le GSPP à une température supérieure à 150°C pour les différentes conditions de préchauffage. On remarque que l'absence de préchauffage ne permet pas au GSPP d'atteindre des températures supérieures à 150°C. De ce fait, les chaînes de polymères n'auront pas la mobilité suffisante pour assurer un enchevêtrement pour réaliser une soudure avec une tenue mécanique optimale. Quel que soit le temps de préchauffage, lorsque la température de la pince chauffante est à 150°C, seule la surface du bloc de GSPP est à une température de 150°C. Le caractère isolant du GSPP ne permet pas une conduction très importante de la température dans l'épaisseur du matériau. Au cours des 5 secondes de l'injection, l'Hifax chaud est refroidi par le moule et ne transmet que très peu de chaleur au GSPP. Globalement, on constate que la zone affectée thermiquement à la fin de l'injection est inférieure à

celle à la fin du préchauffage car entre ces deux étapes le délai de 40 secondes entraîne une diminution de température du GSPP. On remarque ensuite que préchauffer à 160°C pendant 8 minutes, 160°C pendant 12 minutes ou à 180°C pendant 2 minutes donne des résultats similaires en termes de zones affectées thermiquement. Finalement, plus le préchauffage est à haute température pour un même temps de contact, plus la zone affectée thermiquement est importante. Un calcul simplifié est réalisé à partir de la résolution de l'équation de la chaleur en une dimension et est détaillé en Annexe (Chapitre IV, Annexe J) pour vérifier les profondeurs de pénétration de la chaleur dans le matériau.

Cette zone affectée thermiquement au cours de l'expérience « image » est comparée à celle obtenue au cours du procédé industriel. On remarque alors des grandeurs similaires entre les deux pour une zone affectée thermiquement au-dessus de 150°C. En effet, si l'on s'intéresse à la partie haute du chanfrein dans le procédé industriel, on constate qu'à la fin du chauffage infrarouge, la zone affectée thermiquement s'étend sur seulement 0,2 mm soit l'extrême surface ce qui correspond dans l'expérience « image » aux préchauffages à 150°C, pendant 8 ou 12 minutes. Le milieu du chanfrein dans le procédé industriel pourrait correspondre en termes d'épaisseur de zone affectée thermiquement aux essais avec un préchauffage à 160°C. Si l'on se place sur la partie surmoulée du PP topcoat, on constate une zone affectée thermiquement de l'ordre de 1 mm après l'injection, ce qui est similaire à celle obtenue à la fin de l'étape de préchauffage à 160°C pendant 8 ou 12 minutes ou à 180°C pendant 2 minutes. Cependant, dans le procédé industriel, les zones affectées thermiquement pour le bas du chanfrein ou le PP solide sont supérieures à celles obtenues lors des essais images.

Tableau 4.7 : Epaisseur de la zone affectée thermiquement du GSPP au-dessus de 150°C à la fin des étapes de préchauffage et d'injection en fonction des conditions de préchauffage (valeurs prises au milieu de l'épaisseur).

Conditions de préchauffage	Zone affectée thermiquement au-dessus de 150°C dans le GSPP *Fin préchauffage*	Zone affectée thermiquement au-dessus de 150°C dans le GSPP *Fin injection*
Pas de préchauffage	/	/
150°C, 8 min	Surface	Surface
150°C, 12 min	Surface	Surface
160°C, 8 min	0,7 mm	0,3 mm
160°C, 12 min	0,8 mm	0,5 mm
180°C, 2 min	0,9 mm	0,5 mm
180°C, 8 min	1,9 mm	1,8 mm

Cette expérience à l'échelle du laboratoire permet donc de réaliser des soudures dans des conditions contrôlées et variées dont les tenues mécaniques seront caractérisées dans le Chapitre V.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude du procédé industriel de fabrication du field joint ainsi qu'à sa modélisation par éléments finis. Les températures dans les conditions « réelles » de

fabrication du field joint ont été mesurées grâce à l'implémentation de capteurs dans le parent coating mais aussi dans la cavité remplie par le polymère du field joint. Ces mesures ont été comparées à une simulation numérique et ont permis de valider cette dernière. La modélisation a ainsi permis d'obtenir l'intégralité des champs thermiques dans tout le tube et en particulier dans la zone de soudure. La zone affectée thermiquement où le matériau se trouve à l'état fondu au cours du procédé est déterminée à la fin des deux étapes clés du soudage : le préchauffage du chanfrein et l'injection de l'Hifax. Cette étude met en évidence une inhomogénéité du champ thermique le long du chanfrein. En effet, la matière proche du tube métallique atteint des températures importantes et des profondeurs de pénétration importantes dès l'étape de chauffage par induction du fait de la conduction de chaleur via le tube métallique. A cet endroit, le temps de séjour de la matière à l'état fondu est long (pouvant durer une centaine de minutes). Ce long temps de séjour ne devrait pas engendrer une dégradation de la matière car l'étude de la stabilité thermique en rhéologie du fondu du Chapitre III a montré une très faible variation des propriétés rhéologiques des deux matériaux. Au contraire, la matière en haut du chanfrein connaît des temps de séjour à l'état fondu plus faibles.

Nous avons par la suite mis en place une expérience « image » à l'échelle du laboratoire pour étudier l'influence des conditions de préchauffage sur la « qualité » de la soudure. En effet, le préchauffage de la surface à injecter est une étape clé dans la réalisation d'une soudure donc nous avons fait varier le temps et la température de cette étape. Cette campagne d'essai a été réalisée dans des conditions les plus représentatives du procédé industriel. Néanmoins, deux paramètres se différencient entre l'expérience « image » et le procédé industriel. Le premier est la façon dont la surface à souder est préchauffée, l'une est chauffée par contact et l'autre par infrarouge. Le deuxième est le temps de séjour du matériau au-dessus de sa température de fusion. En effet, de par les dimensions de l'expérience « image », les temps de séjour sont raccourcis par rapport à ceux rencontrés dans le procédé industriel. La « qualité » de la soudure sera testée au Chapitre V par le biais d'essais mécaniques et comparée à des résultats issus d'une soudure réalisée dans les conditions industrielles réelles.

Grâce à la modélisation du procédé industriel ainsi que de l'expérience « image » du laboratoire, nous avons déterminé les zones affectées thermiquement dans les matériaux du revêtement. Le comportement des matériaux dans cette zone affectée thermiquement va déterminer la qualité de la soudure, de par les phénomènes d'enchevêtrement et les microstructures qui vont s'y développer au cours des cycles thermiques complexes du procédé. En effet, le GSPP va connaître dans cette zone affectée thermiquement une phase de fusion suivie d'une phase de recristallisation. Quant à lui, l'Hifax va connaître une cristallisation. Pour les deux matériaux, le refroidissement se fait à des vitesses de plus ou moins importantes selon la localisation dans la soudure et donc entraîne la formation de microstructures différentes le long de cette dernière. La microstructure au niveau de la soudure va influencer les propriétés mécaniques finales des matériaux et in fine celles de la soudure.

Chapitre V : Caractérisation thermomécanique du soudage entre les deux matériaux du revêtement

Table des matières

5 Caractérisation thermomécanique du soudage entre les deux matériaux du revêtement 145

5.1 Adhésion : les mécanismes mis en jeu....145

5.1.1 Etape de la diffusion moléculaire ou de l'interdiffusion....146

5.1.2 Interface de soudage....147

5.2 Etude préalable des températures de transition des matériaux sollicités aux petites déformations....148

5.2.1 Protocole expérimental....148

5.2.2 Température de transition des matériaux....148

5.3 Protocole d'essai mécanique....150

5.3.1 Utilisation de la corrélation d'images digitale « VIC-3D ® »....150

5.3.2 Conditions des essais en traction uniaxiale....153

5.4 Comportement mécanique des matériaux du revêtement....154

5.4.1 Protocole expérimental....154

5.4.2 Field joint coating : Hifax....156

5.4.3 Parent coating : GSPP....159

5.4.4 Comparaison des deux matériaux de l'étude....164

5.5 Caractérisation de la soudure fabriquée lors des essais à l'échelle du laboratoire....164

5.5.1 Protocole expérimental....165

5.5.2 Comportement thermomécanique général d'une soudure....166

5.5.3 Choix des conditions de préchauffage....170

5.5.4 Influence des conditions de préchauffage....171

5.5.5 Influence de la température de l'essai de traction....174

5.5.6 Analyse des conditions à rupture....177

5.5.7 Schéma récapitulatif des soudures laboratoires....182

5.6 Caractérisation de la soudure fabriquée lors des essais d'instrumentation du procédé industriel....183

5.6.1 Protocole expérimental....183

5.6.2 Comportement mécanique des soudures industrielles....184

5.6.3 Analyse des conditions à rupture....186

5.6.4 Interprétation des résultats des soudures industrielles....188

5.7 Comparaison des soudures laboratoires et industrielles....188

5.8 Modélisation par éléments finis des essais de traction.....189
5.8.1 Modélisation sur les éprouvettes de matériaux seuls.....190
5.8.2 Modélisation sur les éprouvettes avec soudure.....192
5.9 Conclusion.....194

5 Caractérisation thermomécanique du soudage entre les deux matériaux du revêtement

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la caractérisation thermomécanique du soudage entre les deux matériaux du revêtement des pipelines. Cette caractérisation est principalement réalisée par le biais d'essais de traction uniaxiale à différentes températures et traités à l'aide de la corrélation d'image digitale (VIC 3D ®). Dans un premier temps, les diffusions macromoléculaires des polymères mises en jeu dans le soudage sont rappelées. Dans un second temps, le comportement mécanique de nos deux matériaux seuls est étudié. Ensuite, les soudures réalisées à l'échelle du laboratoire sont analysées. L'influence des conditions de préchauffage est observée ainsi que l'influence de la température de l'essai de traction. Puis des soudures fabriquées par le procédé industriel sont examinées (Chapitre IV). Une comparaison entre les deux types de soudures est faite afin de vérifier les conditions optimales de soudage. Finalement, les essais de traction sont modélisés par éléments finis afin d'observer les champs de contrainte aux abords de la soudure et réfléchir sur les mécanismes mécaniques en jeu.

5.1 Adhésion : les mécanismes mis en jeu

Plusieurs mécanismes ou théories tentent d'expliquer l'adhésion entre deux substrats. Dans la littérature, les six théories suivantes sont recensées : la théorie d'ancrage mécanique, la théorie électrique, la théorie de la diffusion, la théorie thermodynamique, la théorie des couches de faible cohésion et la théorie chimique (Aufray, 2005 ; Baldan, 2012 et Tchoquessi, 2013). Toutefois, chacune de ces théories ne peut être prise séparément pour expliquer le phénomène d'adhésion entre deux polymères distincts. Le soudage entre deux polymères semi-cristallins résulte de la combinaison de l'ensemble de ces mécanismes aux différentes échelles du matériau.

Le soudage entre deux polymères semi-cristallins peut ainsi être décrit par l'enchaînement chronologique des mécanismes suivants reprenant les théories citées ci-dessus (Zanetto, 2001 ; Joly, 2005 et Wool, 2006) :

1) Fusion : au moins une des deux surfaces doit se trouver à l'état fondu de manière à obtenir une température interfaciale supérieure à la température de fusion du second polymère. Les chaînes acquièrent ainsi l'énergie cinétique nécessaire pour leur mobilité.
2) Approche et mise en contact des deux surfaces. Il se crée une interface où les chaînes ne peuvent encore diffuser.
3) Mouillage : les deux surfaces des matériaux entrent en contact intime sous l'action combinée de la chaleur et de la pression appliquée. Ce contact intime implique une proximité suffisante des surfaces pour que les forces intermoléculaires entrent en jeu (liaisons de type Van der Waals). A cause de la rugosité des surfaces des matériaux, un contact parfait ne peut être établi que par l'application d'une pression et d'une température minimale.
4) Diffusion : le contact est établi à l'échelle moléculaire, la diffusion des chaînes à travers l'interface peut avoir lieu. Les étapes de mouillage et de diffusion peuvent ainsi se dérouler en parallèle. Dans un premier temps, un faible taux de diffusion a lieu, les chaînes glissent les unes par rapport aux autres et s'enchevêtrent au niveau de l'interface. Ensuite, un état d'équilibre a lieu où les macromolécules tendent à se relaxer et prendre des conformations favorables énergétiquement.
5) Solidification : la soudure obtenue se solidifie au cours du refroidissement en cristallisant à travers l'interface.

Afin d'optimiser l'adhésion, les paramètres temps, température mais aussi pression de contact sont primordiaux au cours des cinq étapes décrites précédemment. Ces paramètres optimums sont représentés à la Figure 5.1.

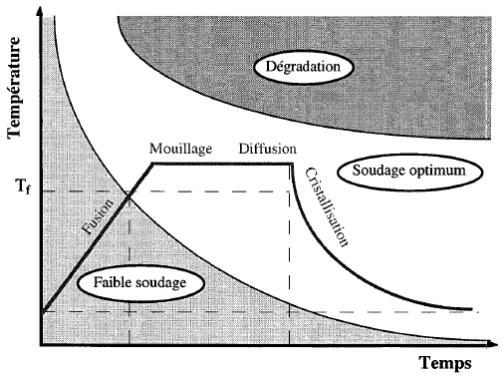


Figure 5.1 : Représentation des étapes des mécanismes pour un soudage optimal (Zanetto, 2001).

5.1.1 Etape de la diffusion moléculaire ou de l'interdiffusion

Revenons tout d'abord sur des notions de base des chaînes macromoléculaire : la pelote statistique. Cette notion est introduite par Flory en 1949 pour décrire la conformation la plus stable énergétiquement d'une chaîne isolée. Cette pelote statistique est le réenchevêtrement de la chaîne sur elle-même. Deux grandeurs sont définies, l'écart bout à bout quadratique moyen et un rayon de giration R_g. Dans le polymère en masse (i.e. solide, fondu ou en solution non diluée), une notion d'enchevêtrement intermoléculaire intervient qui est alors impliquée dans les propriétés mécaniques et d'écoulement.

Dans le cas d'un soudage de deux polymères, on admet que certaines chaînes d'un des polymères s'enchevêtrent avec les chaînes de l'autre pour définir une soudure. Un temps caractéristique dit de diffusion des chaînes dans leur milieu est défini comme le temps mis par une chaîne pour perdre entièrement sa conformation initiale. Les théories de relaxation de Rouse puis de reptation des chaînes macromoléculaires de De Gennes sont souvent invoquées. Le modèle de De Gennes décrit une chaîne isolée confinée dans un tube qui représente les contraintes liées aux chaînes alentours qui contraignent ses mouvements. Seuls les déplacements de translation à l'intérieur de ce tube sont alors autorisés. Ce modèle est raffiné par la suite par Doi et Edwards.

De Gennes modélise ainsi la pénétration des macromolécules au niveau d'une interface à un instant donné par l'épaisseur x_i de la zone d'espace où peut se trouver l'extrémité d'une chaîne initialement présente dans l'autre polymère lors d'un contact (Figure 5.2).

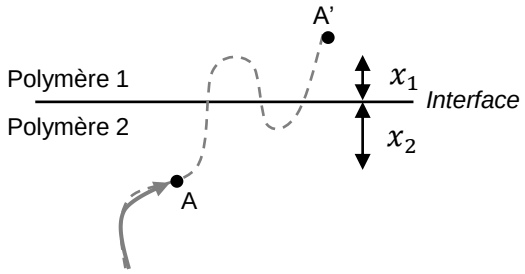


Figure 5.2 : Schéma de la pénétration d'une chaîne à travers une interface selon De Gennes (De Gennes, 1980).

L'épaisseur de pénétration x_i est déterminée par Wool et O'Connor (1981) par la relation suivante (Kim et Wool, 1983 et Frederix *et al.*, 2013) :

$$x_i(t) = R_g \left(\frac{t}{\tau_{reptation}} \right)^{1/4} \tag{5.1}$$

Avec t le temps de mise en contact des interfaces.

Selon ce critère, il est supposé que les propriétés des pièces soudées atteignent celles des matériaux initiaux quand $x_i(t) = R_g$ c'est-à-dire quand $t = \tau_{reptation}$. Ce temps est le temps nécessaire pour que les chaînes « se déplacent » dans leur tube. Il est courant d'assimiler ce temps de reptation au temps de relaxation le plus long de la chaîne lorsque le comportement est décrit par un spectre de relaxation.

Expérimentalement, ce temps de relaxation est déterminé par mesure rhéologique à l'état fondu détaillé au Chapitre III, paragraphe 3.1.1. Il est déterminé graphiquement par le croisement entre les courbes des modules dynamiques G' et G'' et/ou donné par le temps caractéristique λ du modèle de Carreau-Yasuda. Pour les matériaux de l'étude, les temps de relaxation à 200°C, obtenus par la seconde méthode, sont 0,33 secondes et 1,11 secondes respectivement pour l'Hifax et le GSPP. Les temps de relaxation aux autres températures d'étude sont détaillés au Chapitre III, paragraphe 3.1.1. On note une augmentation du temps de relaxation lorsque la température du matériau diminue. Néanmoins, ce temps reste toujours en dessous de 10 secondes pour les températures étudiées.

D'après Frederix *et al.* (2013), l'épaisseur d'interpénétration x_i pour un temps de soudage est de l'ordre de grandeur du rayon de giration R_g. Pour un polymère, le rayon de giration est de l'ordre de 50 nm.

5.1.2 Interface de soudage

Théoriquement, un soudage optimal est obtenu lorsque l'interface entre les deux polymères à l'échelle moléculaire n'est plus distinguable. Comme décrit au paragraphe précédent, cela a lieu par le biais de diffusion et interdiffusion des chaînes macromoléculaires des deux polymères en contact. La Figure 5.3 est un schéma représentant une interface entre deux matériaux obtenue par diffusion macromoléculaire. Au temps t_0, les deux polymères sont mis en contact et se crée alors une interface entre les deux matériaux. Au temps t_1, les chaînes moléculaires des deux polymères diffusent pour créer une interphase où l'on retrouve alors des chaînes connectées (tirets). Ces chaînes d'un matériau traversent l'interface tout en restant connectées au matériau d'origine. Ces chaînes servent alors de renfort mécanique à la soudure. On trouve aussi des chaînes ayant interdiffusées (tirets et pointillés) d'un matériau à l'autre et qui n'ont donc aucun rôle de renfort mécanique dans la soudure (Wool, 2006).

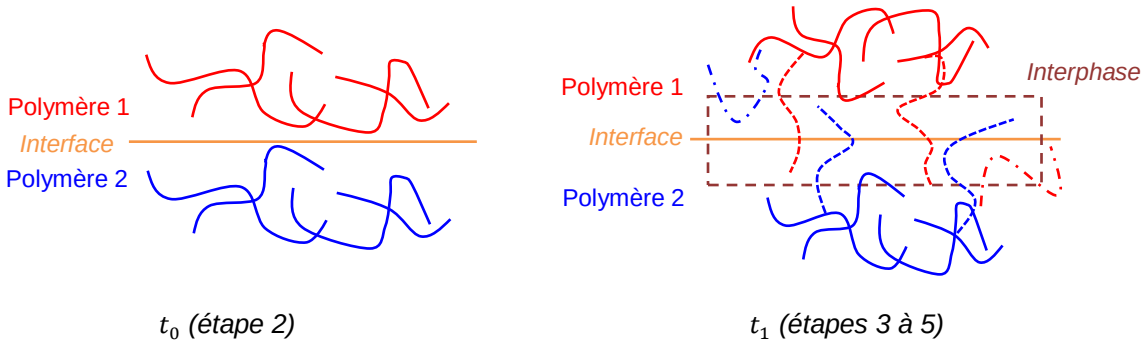


Figure 5.3 : Représentation schématique d'une interface formée par diffusion aléatoire des chaînes de polymère (d'après Wool, 2006).

La Figure 5.3 met ainsi en évidence la présence d'une zone autour de la soudure appelée « l'interphase » dans laquelle les propriétés locales du matériau diffèrent des propriétés des deux matériaux mis en contact (Barber et Atkinson, 1974). L'épaisseur de cette zone est dépendante de la diffusion des macromolécules des matériaux.

Cette interphase peut généralement constituer le maillon faible dans la chaîne de transmission des efforts dans les matériaux soudés. La discontinuité des propriétés d'une zone à l'autre peut entraîner des changements abrupts dans la distribution des contraintes ainsi que causer des singularités de contraintes aux abords de l'interface (Baldan, 2012).

Parmi les techniques utilisées régulièrement pour la caractérisation mécanique des soudures on trouve les essais de traction ou les essais de pelage. Nous avons choisi de travailler avec les premiers car les tests de traction sont des essais rapides qui permettent de tester la qualité de la soudure à court terme et ainsi déterminer les qualités intrinsèques de la soudure (Barber et Atkinson, 1974). De plus, lors de l'enroulement sur la bobine de transport, le pipeline est soumis à d'importantes contraintes qui, localement, sur les matériaux du revêtement peuvent être assimilées à des essais de traction. La discussion des résultats des essais mécaniques est donc détaillée par la suite.

5.2 Etude préalable des températures de transition des matériaux sollicités aux petites déformations

5.2.1 Protocole expérimental

Les matériaux de l'étude ont été caractérisés par Analyse Thermomécanique Dynamique (DMTA) en traction alternée à l'aide d'un appareil Bohlin Instruments commandé par le logiciel Triton Technology DMA software. La DMTA permet d'accéder aux caractéristiques suivantes : le module de conservation E' qui caractérise la partie élastique du matériau, le module de perte E'' qui caractérise la partie dissipative ainsi que le facteur d'amortissement tan δ qui est le rapport de E'' sur E'.

Les échantillons de DMTA se présentent sous la forme de bâtonnets de dimensions 5 × 3 × 2 mm. Avant chaque essai, les dimensions de chaque échantillon sont mesurées avec précision pour les traitements qui suivent.

Les essais sont précédés d'une analyse de la limite de linéarité. Cette analyse permet de rester dans une gamme de force optimale et dans la zone de viscoélasticité linéaire. Un déplacement de 2 µm est choisi pour les études de balayage en fréquence et en température sauf en dessous de l'ambiante où la rigidité du matériau est telle que l'appareil exerce seulement un déplacement de 1 µm.

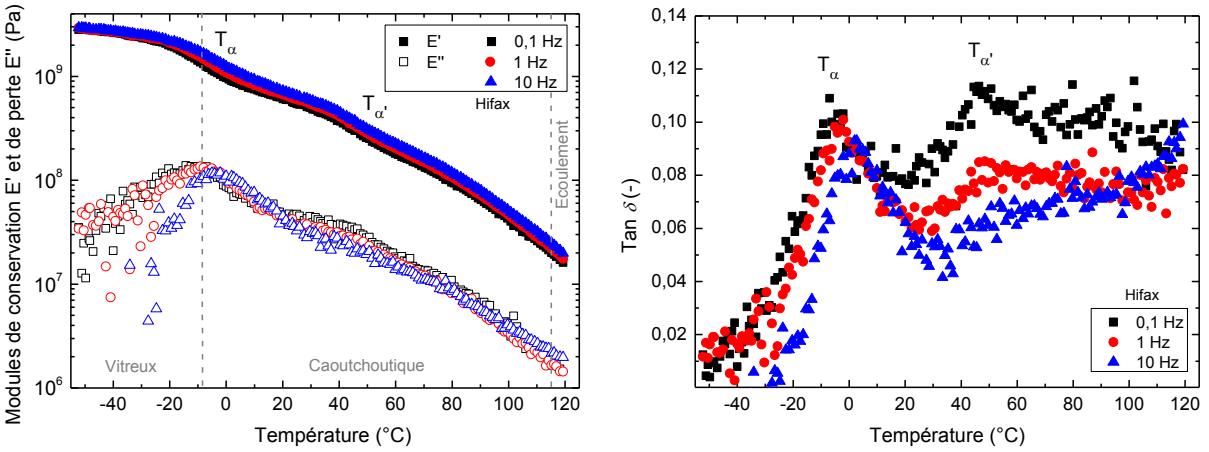
Des balayages en température sont réalisés afin d'étudier l'évolution des modules de conservation et de perte. Les essais sont effectués en chauffe de -50°C à 120°C pour l'Hifax et jusqu'à 140°C pour le GSPP à +1 °C.min^{-1} pour trois fréquences : 0,1 ; 1 et 10 Hz.

5.2.2 Température de transition des matériaux

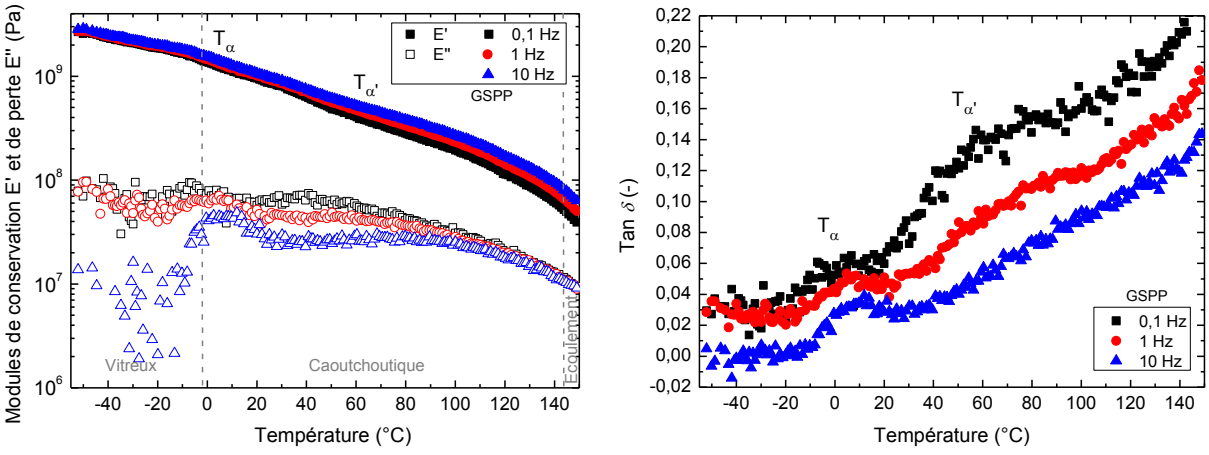
Le comportement des polymères dépend fortement de la température car ils sont le siège de transitions de comportements qui peuvent être associées aux différentes relaxations moléculaires c'est-à-dire à l'activation des changements de conformations locales. Du point de vue macroscopique, cela se traduit par des évolutions de comportement plus brutales pour certaines gammes de température. La plus importante des relaxations est la relaxation α qui est associée à la transition vitreuse. Cette transition correspond au moment où la chaîne de polymère amorphe acquiert assez de mobilité pour être le siège de changements de conformation globale. Elle délimite le passage du comportement vitreux, à basse température, à l'état caoutchoutique à plus haute température. A l'état vitreux, le polymère n'est pas complétement figé mais les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas engendrer de mouvements coopératifs le long de la chaîne. Les déformations sont alors faibles et les modules élevés. Au-dessus de la transition vitreuse, on retrouve la zone caoutchoutique où les chaînes balaient spontanément toutes les conformations possibles en un temps très court devant le temps de la sollicitation. Mais la température reste trop faible pour permettre un désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Dans le plateau caoutchoutique, une

transition secondaire α' peut avoir lieu dans le polypropylène semi-cristallin et est parfois associée au glissement de la phase amorphe entre les cristallites.

L'évolution des modules de conservation et du facteur de perte est illustrée à la Figure 5.4. On observe que les modules ont tendance à diminuer lorsque la température augmente. D'après les courbes des facteurs de perte, on remarque que l'Hifax et le GSPP possèdent deux transitions : la première à plus basse température est la relaxation α et la deuxième à plus haute température est la relaxation α'. On observe qu'augmenter la fréquence de sollicitation du matériau entraîne un faible décalage des transitions vers les hautes températures. De plus, lorsque la fréquence augmente, le pic de la deuxième transition a tendance à s'aplatir et à devenir de moins en moins visible. Le Tableau 5.1 donne les valeurs des températures de transitions α et α' prises au sommet du pic de facteur de perte.



(a)



(b)

Figure 5.4 : Courbes DMTA des modules de conservation et de perte et de tan δ (a) de l'Hifax et (b) du GSPP.

Tableau 5.1 : Températures des transitions α et α' en fonction des fréquences de sollicitation de l'Hifax et du GSPP.

Matériau	Fréquence (Hz)	0,1	1	10
Hifax	T_α (°C)	-7	-5	0
	$T_{\alpha'}$ (°C)	45	48	55
GSPP	T_α (°C)	-4	2	6
	$T_{\alpha'}$ (°C)	61	70	78

Cette étude permet de mettre en évidence les températures de transition des deux matériaux du revêtement des pipelines. De ce fait, il est possible de connaître l'état dans lequel se trouve le matériau lors de ses sollicitations en traction uniaxiale à différentes températures (paragraphe 5.3.2).

5.3 Protocole d'essai mécanique

5.3.1 Utilisation de la corrélation d'images digitale « VIC-3D ® »

Nous allons réaliser des essais de traction sur des échantillons « classiques » constitués d'un seul matériau puis sur des échantillons comportant deux matériaux et une soudure. Les essais préliminaires présentent un contraste de comportement macroscopique qui semble significatif entre l'Hifax et le GSPP. Plus encore que dans les essais classiques sur éprouvette sans soudure, il est primordial d'avoir accès aux champs locaux de déformation pour interpréter les essais. Notre choix se porte naturellement sur l'utilisation de moyen de corrélation d'images sur mouchetis aléatoire. Ce mouchetis sera peint et sa finesse adaptée à un suivi des déformations autour de la soudure.

Cette technique consiste à déterminer les déplacements dans l'espace de la surface d'une éprouvette de traction en suivant les déformations de la texture aléatoire de l'image de l'éprouvette. Pour cela, deux caméras numériques sont positionnées face à l'éprouvette de traction afin de constituer un système stéréoscopique et ainsi permettre la reconstitution du profil de la surface de l'objet par triangulation. Les deux caméras sont placées dans un même plan face à l'objet de façon horizontale avec un angle avoisinant les 30° et espacées entre elles de manière à visualiser l'intégralité du déplacement de l'éprouvette. Le système acquiert ainsi à chaque fois une paire d'images qui permet de reconstruire le champ de déplacement en trois dimensions.

Des descriptions complètes de la technique de corrélation d'images en trois dimensions peuvent être trouvées dans la littérature comme par exemple Luo *et al.* (1993), Garcia (2001), Robert *et al.* (2007) ou Sutton *et al.* (2009).

Le système de corrélation en trois dimensions a été préféré à celui en deux dimensions pour les raisons suivantes (Robert *et al.*, 2007 et Candau *et al.*, 2016) :

- En deux dimensions, l'échantillon et les caméras doivent être parfaitement parallèles.
- En deux dimensions, les déplacements hors plan doivent être limités car ils ne sont pas corrigés.
- En trois dimensions, les distorsions liées aux lentilles des caméras sont corrigées pour une meilleure lecture des mesures.

Le logiciel d'acquisition VIC 3D ® permet d'acquérir et de traiter les images obtenues à l'aide des deux caméras. Les caméras utilisées sont de type PIKE 4 Megapixels. Les deux caméras possèdent des objectifs Schneider Kreuzwach de 25 mm. Un frontal d'acquisition est employé pour assurer les entrées / sorties de communication du système avec la machine d'essai et les caméras ou le PC d'acquisition. Les images sont prises et enregistrées dans le logiciel à intervalle régulier. Au minimum une centaine d'images sont nécessaires pour réaliser un traitement adéquat.

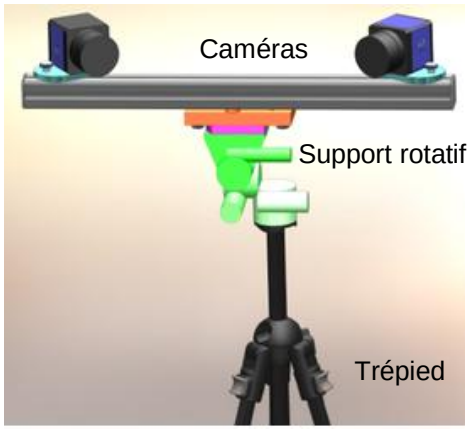


Figure 5.5 : Illustration du positionnement des caméras VIC 3D ®.

Cette technique, en deux ou trois dimensions, nécessite de plus quelques calibration et réglages préliminaires concernant le mouchetis, son analyse numérique et la prise de vue stéréoscopique.

- ***Motif aléatoire : mouchetis***

Sur chaque éprouvette de traction, un motif aléatoire ou mouchetis est réalisé afin de suivre le déplacement de ses différents éléments (Figure 5.6). Pour la réalisation de ce mouchetis, des gouttelettes de peinture noire sont déposées sur la surface de l'éprouvette blanche à l'aide d'une bombe aérosol commerciale. Lors de l'analyse, ces taches noires sont assimilées à des disques. Pour une meilleure résolution, les motifs doivent être assez fins et effectués quelques minutes avant l'essai de traction afin d'éviter d'éventuelles craquelures de la peinture. La qualité de ce motif aléatoire est très importante et il doit être réalisé de façon quasi identique sur tous les échantillons. En effet, c'est de ce mouchetis que découle la qualité de la résolution du traitement de corrélation d'image.

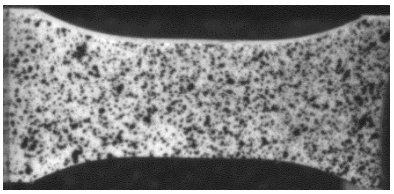
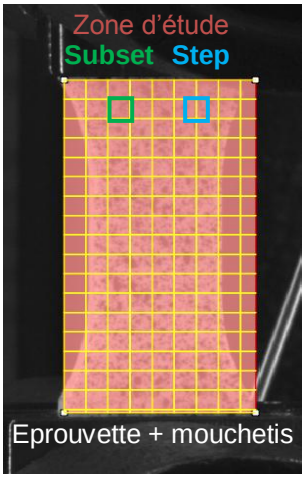


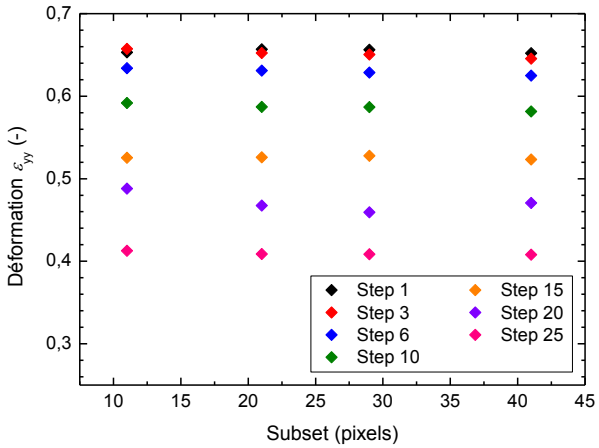
Figure 5.6 : Mouchetis aléatoire de niveau de gris sur une éprouvette de traction.

- ***Analyse numérique des images***

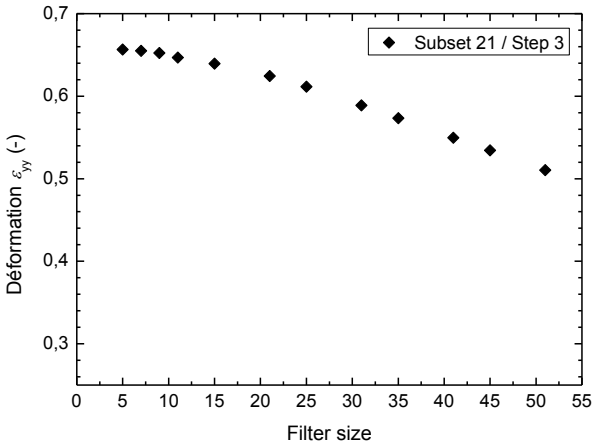
Afin de traiter les données acquises pendant l'essai de traction, il est important de définir certains paramètres. La première étape consiste à définir la zone de l'étude et réaliser un maillage afin de suivre le motif aléatoire tout au long du test. La taille de ce maillage (pixel) fait référence au « subset ». Pour chaque « subset », la déformation est calculée en utilisant les données alentours. L'espace entre chaque « subset » est alors défini par le « step » (Figure 5.7 (a)). En pratique, les images sont généralement contaminées par du bruit issu de la corrélation d'image ou des capteurs. Afin de réduire ce bruit, une corrélation non incrémentale a été utilisée et le paramètre « filter size » a été choisi. Ces trois paramètres sont alors optimisés pour trouver le meilleur compromis entre la résolution du traitement d'image et le temps nécessaire pour effectuer ce traitement (Pan *et al.*, 2008-2009). Les Figures 5.7 (b) et (c) montrent l'étude de la sensibilité des paramètres précédents. On remarque que la valeur du « step » a une influence majeure sur la valeur de la déformation. Plus le « step » est grand, plus la déformation est minimisée. Nous choisissons alors les valeurs de 21 et 3 pour respectivement le « subset » et le « step ». On observe ensuite que la taille du « filter size » a aussi tendance à faire diminuer la déformation quand ce dernier augmente. On le choisit donc, quand il est stable, égal à 9.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.7 : (a) Définition des différents paramètres pour le traitement d'image. (b) et (c) Etude de la sensibilité des paramètres de traitement.

- ***Etalonnage***

L'étalonnage du système stéréoscopique est réalisé à l'aide d'une mire étalon plane (Figure 5.8) placée dans le plan de la zone de mesure. Cette mire est composée de points noirs pleins et de trois points noirs vides qui vont servir à l'étalonnage. Les repères de ces points blancs sont parfaitement définis et connus du logiciel d'acquisition. Ce dernier peut donc calculer les relations matricielles qui relient le champ de position spatial avec les coordonnées planes des deux images des caméras. Pour l'étalonnage, il est nécessaire de positionner la mire dans différentes positions (translation et rotation) et d'acquérir des images à l'aide des caméras. Une trentaine d'images est nécessaire pour réaliser un bon étalonnage.

Un réglage préalable de la netteté des images est indispensable en jouant sur la distance focale et l'ouverture du diaphragme des caméras. Ces réglages doivent être réalisés avec les sources lumineuses adéquates pour une bonne visualisation des éprouvettes.

Une fois l'étalonnage réalisé, il est très important de ne pas bouger le système de caméras. Dans le cas contraire, l'intégralité de l'étalonnage est à refaire.

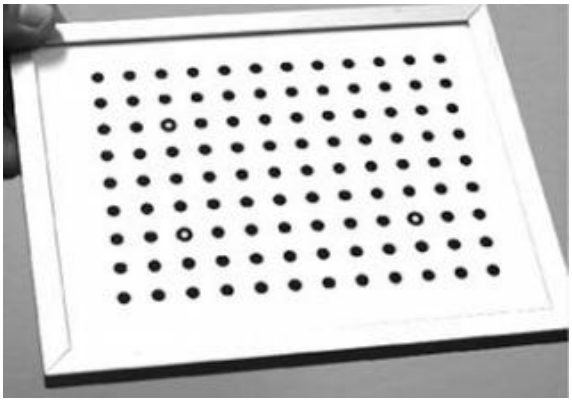


Figure 5.8 : Photo d'une mire d'étalonnage du système de corrélation d'image VIC 3D ®.

5.3.2 Conditions des essais en traction uniaxiale

Un chargement monotone en traction simple est choisi pour une première exploration du comportement des éprouvettes soudées. Pour ces essais, la machine de traction utilisée est une Erichsen équipée de mors pneumatiques avec un capteur de force de 2 kN Instron préalablement étalonné dans les basses valeurs. Dans le cas de la caractérisation des matériaux du revêtement, l'essai est piloté par une vitesse de traverse constante de 10^{-2} mm.s^{-1} (Figure 5.11). Cette vitesse est augmentée à $2{,}5.10^{-3}$ mm.s^{-1} dans le cas de la caractérisation des soudures (Figure 5.27) afin d'obtenir des vitesses de déformations semblables entre les deux types d'essais. Cette vitesse est choisie lente afin de limiter tout risque d'échauffement de l'échantillon.

Les essais de traction sont réalisés à trois températures distinctes : 4°C, 25°C et 80°C. Ces températures sont choisies car elles correspondent à un moment de la vie du revêtement des pipelines. La première, 4°C, correspond à la température de l'eau lorsque le pipeline est à -3000 mètres de profondeur. La deuxième température correspond à l'air environnant lors du stockage du pipeline. La dernière, 80°C, correspond à la température atteinte au cœur du revêtement lorsque du pétrole s'écoule à l'intérieur du pipeline. Une température supérieure à 80°C ne pouvait être testée car au-delà l'Hifax entre dans sa gamme de température de fusion. De plus, en comparant ces températures d'essais aux températures de transition des matériaux obtenues par essai DMTA (paragraphe 5.2.2), on remarque que les matériaux sont étudiés au-dessus de leurs températures T_α qui sont de -7°C et -4°C pour respectivement l'Hifax et le GSPP et à la fois en dessous et au-dessus de leurs transitions $T_{\alpha'}$ qui sont de 45°C et de 61°C pour respectivement l'Hifax et le GSPP. Ceci

indique que les deux matériaux sont à des températures permettant des relaxations de chaînes macromoléculaires plus ou moins importantes car ils se situent dans leur état caoutchoutique.

Par convention on parlera de direction transverse pour la direction transverse au sens de sollicitation (axe x) et de direction longitudinale pour la direction colinéaire au sens de traction (axe y).

La déformation vraie ou de Hencky est choisie comme marqueur de la déformation. Elle est définie comme l'intégrale de la déformation vraie incrémentale :

$$\delta\varepsilon = \frac{\delta l}{l} \tag{5.2}$$

Avec l la longueur d'une zone supposée homogène en déformation.

Si à un instant t, l a atteint la valeur l_t, on démontre que :

$$\varepsilon = ln\left(\frac{l_t}{l_0}\right) \tag{5.3}$$

Avec l_0 la longueur initiale de la zone utile.

La zone utile sera pour nous des portions d'éprouvette où le champ de déplacement estimé localement permettra de définir une déformation locale. La technique donne accès aux deux composantes dans le plan : longitudinale et transversale.

La contrainte vraie σ_{yy} est calculée par la relation suivante :

$$\sigma_{yy} = \frac{force}{largeur \times épaisseur \times exp(-\varepsilon_{xx} \times \varepsilon_{zz})} \tag{5.4}$$

Avec ε_{xx} la déformation vraie dans le sens transverse et ε_{zz} la déformation vraie dans l'épaisseur de l'éprouvette que nous ne mesurons pas à cause de la faiblesse de l'épaisseur.

De ce fait, l'hypothèse d'isotropie transverse est appliquée avec $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz}$. Le fait d'usiner les éprouvettes au centre de pièces épaisses soumises à de faibles effets d'écoulement réduit le risque d'un gradient de microstructure (type cœur-peau) et d'anisotropie transverse. L'alternative serait une hypothèse d'incompressibilité encore plus dangereuse comme le prouvent nos mesures (paragraphes 5.4.2 et 5.4.3).

5.4 Comportement mécanique des matériaux du revêtement

5.4.1 Protocole expérimental

Des essais de traction monotone sont réalisés sur les deux matériaux du revêtement, l'Hifax et le GSPP, aux trois températures de l'étude. La reproductibilité des résultats est systématiquement étudiée sur trois essais. Pour les essais en température, un échantillon témoin est placé dans l'enceinte de l'Erichsen à côté de l'éprouvette de traction avec un thermocouple à l'intérieur pour suivre la température effective du matériau.

La Figure 5.9 illustre la géométrie d'éprouvette choisie lors de cette étude pour les matériaux purs. Cette géométrie est choisie afin de définir une zone utile où la déformation est concentrée, tout en minimisant les effets triaxiaux initiaux, qui résulteraient des rayons de courbures trop faibles.

Les éprouvettes de GSPP sont directement prélevées dans un revêtement du pipeline en faisant attention à toujours les prélever dans le même sens et à mi-épaisseur. Les éprouvettes d'Hifax sont prélevées dans les blocs injectés lors des essais à l'échelle du laboratoire développés au Chapitre IV. Ce sont ces dernières qui ont en partie déterminé la taille maximale des échantillons car limitée par les dimensions des blocs injectés.

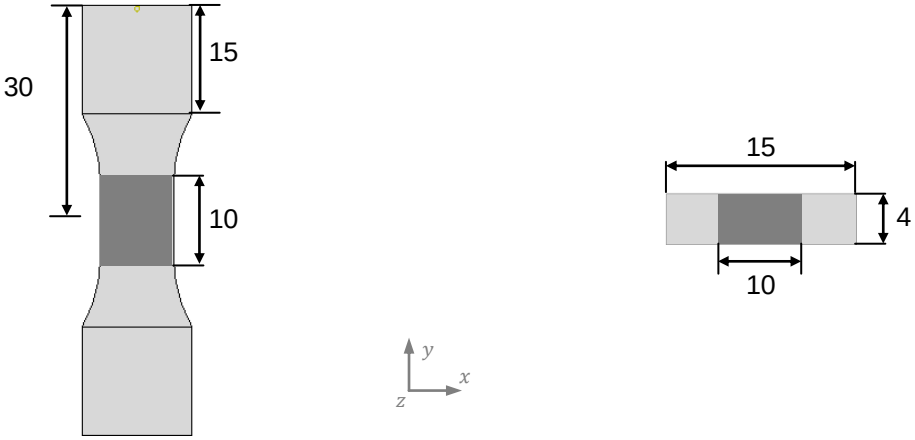


Figure 5.9 : Schémas des échantillons de traction des matériaux seuls avec la zone utile grisée (dimension en mm).

La Figure 5.10 montre les champs de déformation obtenus lors d'un essai sur une éprouvette d'Hifax. On remarque que la répartition des déformations est homogène dans le sens transverse et qu'une localisation apparait dans le sens longitudinal. Le traitement des données est réalisé à l'aide d'un carré d'analyse que l'on positionne dans la zone de localisation des déformations. A l'intérieur de ce carré, une moyenne des différentes grandeurs analysées est effectuée.

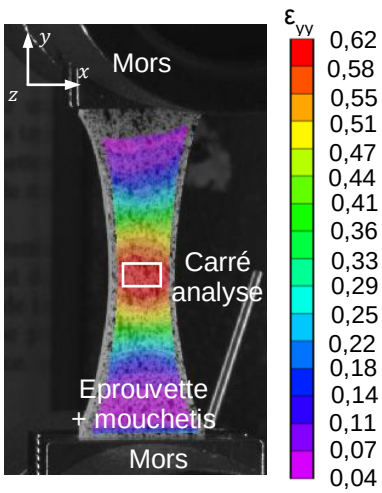


Figure 5.10 : Photo des champs de déformation ε_{yy} d'une éprouvette de traction au cours de l'essai, traité avec le logiciel VIC 3D ®.

Pour cette géométrie d'éprouvette les vitesses de déformation obtenues lors des essais aux différentes températures sont répertoriées à la Figure 5.11. On remarque pour les deux matériaux un comportement classique en vitesse de déformation. Tout d'abord, la vitesse de déformation augmente au début de l'essai dû à la localisation importante de la contrainte dans l'éprouvette puis ensuite la vitesse diminue pour atteindre un plateau quand la déformation s'étend dans l'éprouvette. On constate que nos essais ne se déroulent pas à une vitesse de déformation constante. Toutefois, les vitesses sont équivalentes pour permettre une comparaison des résultats des deux matériaux.

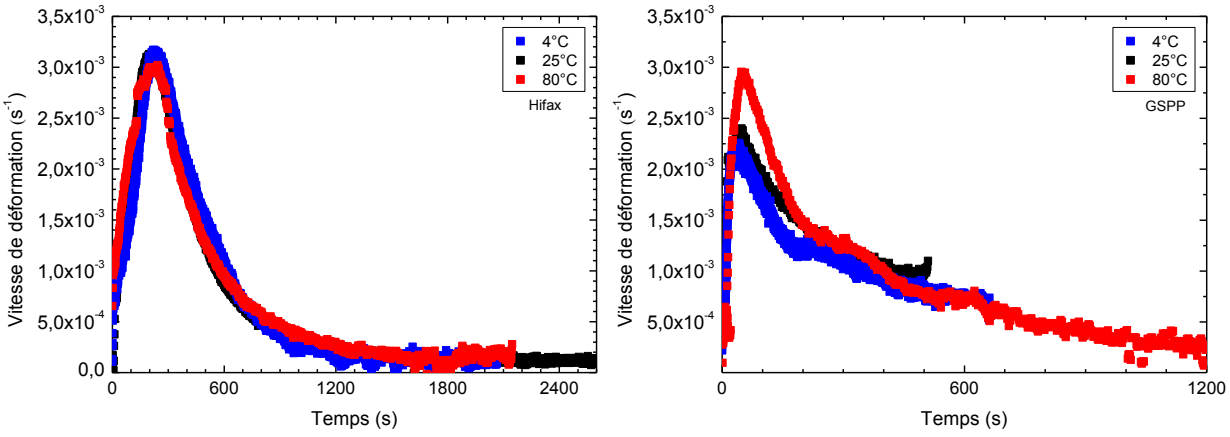


Figure 5.11 : Evolution des vitesses de déformation en fonction des trois températures d'étude (a) de l'Hifax et (b) du GSPP.

5.4.2 Field joint coating : Hifax

La Figure 5.12 montre l'évolution des courbes contrainte – déformation de l'Hifax aux trois températures de l'étude. L'essai de traction est réalisé sur une trentaine de minutes et n'aboutit pas à la rupture de l'éprouvette.
Pour les différentes températures d'étude, l'Hifax possède un comportement classiquement rencontré pour les matériaux polymères. La courbe permet de mettre en évidence un domaine élastique apparent, suivi d'un seuil de plasticité apparent puis d'un durcissement. A 4°C et pour cette vitesse d'étude, le polymère est proche de son état vitreux (Figure 5.4). Bien que les essais monotones ne permettent pas d'affirmer cela son comportement doit être proche de l'élasto-plasticité. Son module initial apparent serait de l'ordre de 1 GPa. Toutefois son comportement initial n'est pas linéaire. Le seuil apparent de plasticité est observé pour une contrainte de 30 MPa et une déformation de 10%. Suit une zone de grande déformabilité marquée par un durcissement structural dont on pouvait se douter du fait de la striction observée.
A 80°C, le comportement est sans doute plus marqué du fait de l'hyperélasticité de sa phase amorphe.
Des essais interrompus suivis de décharges auraient permis de statuer sur la nature exacte du comportement. Cela dépasse toutefois le cadre de cette étude.

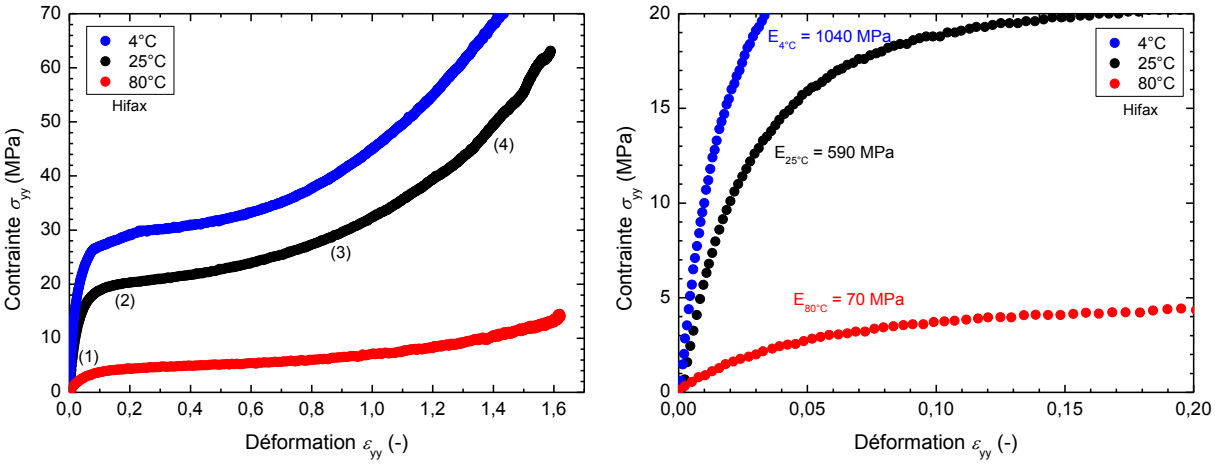


Figure 5.12 : Courbe contrainte - déformation de l'Hifax aux trois températures d'étude (a) l'intégralité de l'essai et (b) un agrandissement aux faibles déformations.

Les évolutions des champs de déformations obtenues par la corrélation d'image sont illustrées à la Figure 5.13 et correspondent aux déformations numérotées sur la Figure 5.12. La première image correspond au début de l'essai donc ne présente aucune déformation et cela sur l'intégralité de l'éprouvette. La deuxième image montre la présence d'une zone de déformation maximale au centre de l'éprouvette. Sur la troisième image on observe qu'au niveau de la déformation maximale une striction apparait avec une diminution de la section de l'éprouvette. La quatrième image illustre l'éprouvette pour une déformation maximale de 1,4 avec une striction prononcée dans la zone utile et un allongement de cette dernière.

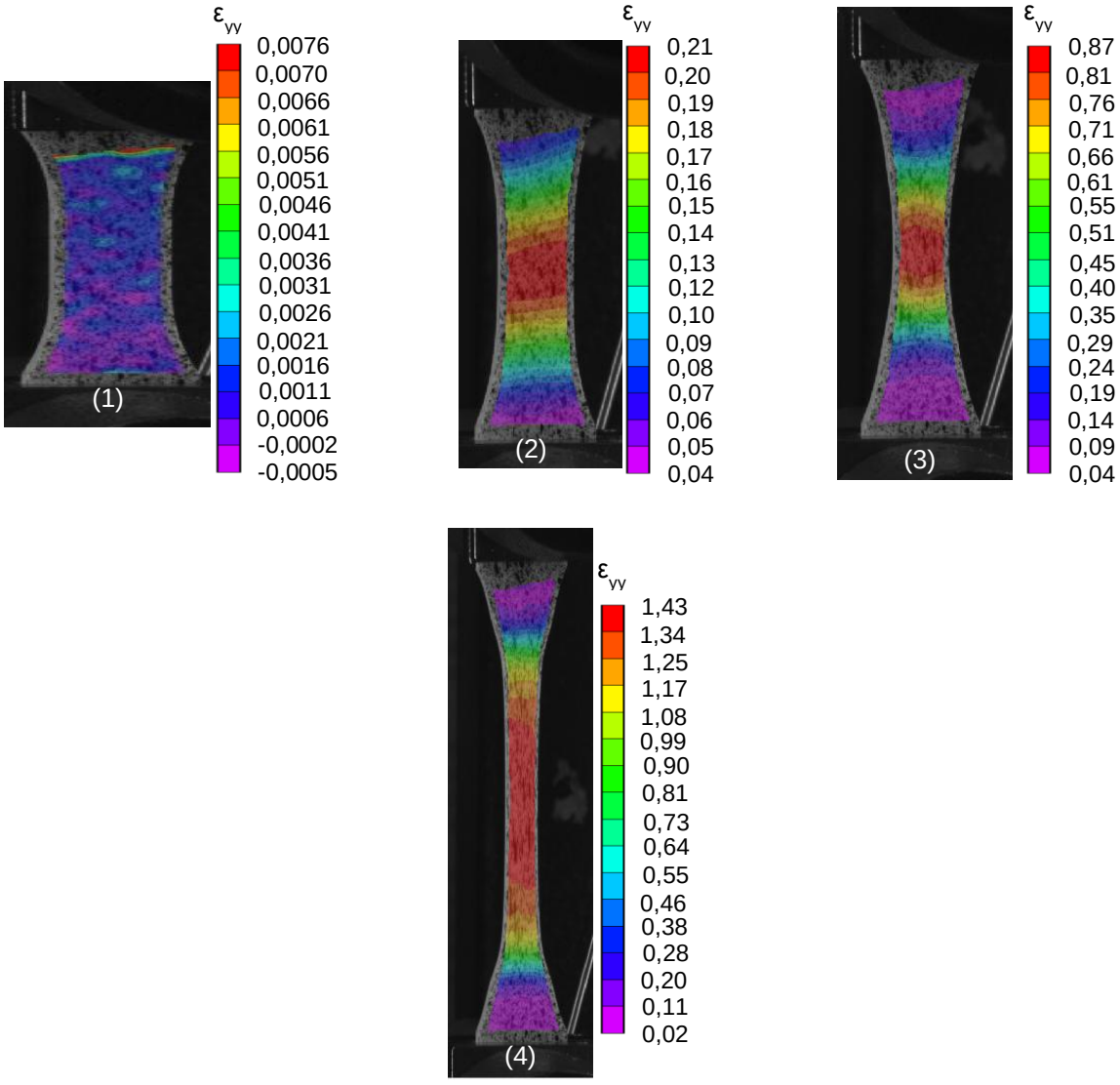


Figure 5.13 : Evolution des champs de déformations ε_{yy} obtenus par corrélation d'images au cours de l'essai de traction de l'Hifax à température ambiante.

- ***Mécanisme de déformation***

La Figure 5.14 met en évidence l'évolution des trois composantes de déformation accessibles à nos mesures dans le cas de l'essai de traction à température ambiante. La faible valeur de ε_{xy} traduit l'absence de cisaillement dans l'éprouvette au cours de l'essai. La déformation axiale augmente rapidement au début de l'essai puis ralentit vers 1000 secondes. La striction observée sur les traitements d'images du logiciel VIC 3D ® de la Figure 5.13 est traduite ici par une évolution

importante et négative de la déformation transverse ε_{xx}. La striction est importante puisqu'à la fin de l'essai ε_{xx} atteint la valeur de -0,8.

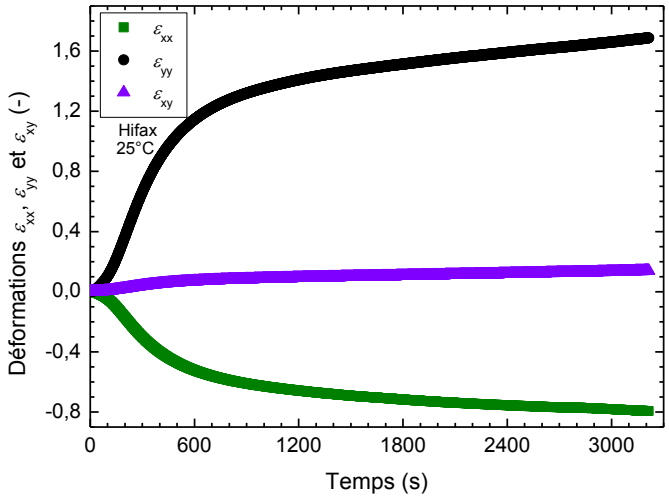


Figure 5.14 : Evolution des déformations ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{xy} de l'Hifax au cours de l'essai de traction à 25°C.

Le coefficient de Poisson ν déduit de ces mesures est de 0,47 à l'ambiante indiquant un caractère proche de l'incompressibilité (Figure 5.15). Ce coefficient évolue avec la température : 0,39 et 0,45 pour respectivement 4°C et 80°C.

Ainsi la variation volumique est calculée à l'aide de la relation suivante avec dans notre cas l'hypothèse de l'isotropie transverse :

$$\frac{dV}{V_0} = \exp(\varepsilon_{yy} + 2\varepsilon_{xx}) - 1 \qquad (5.5)$$

Avec V_0 le volume initial et dV la variation de volume qui ne dépasse pas 15%.

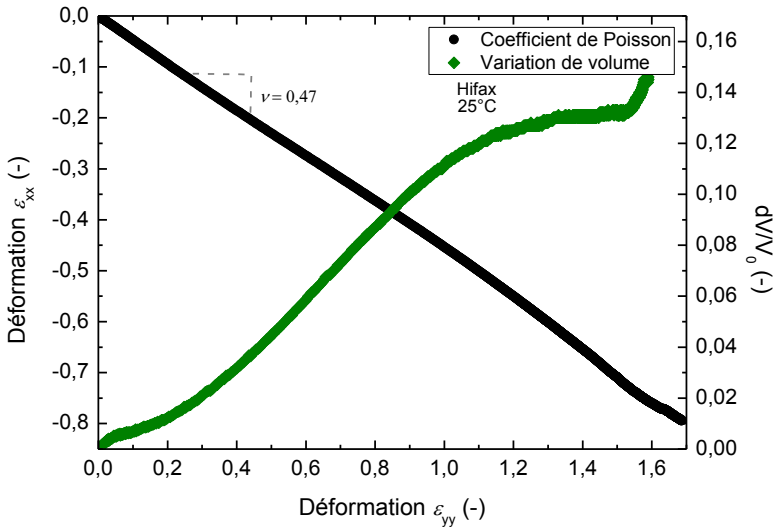


Figure 5.15 : Détermination du coefficient de Poisson et évolution de la variation de volume de l'Hifax au cours d'un essai de traction à température ambiante.

Les éprouvettes de traction de l'Hifax sont observées à l'aide du microscope optique à balayage. Les échantillons sont obtenus par cryofracture dans le sens longitudinal de l'éprouvette. La Figure 5.16

illustre ainsi les images obtenues au MEB à température ambiante mais des résultats similaires sont observés pour les autres températures. On observe un alignement du polymère dans le sens d'étirage (en comparaison avec l'image MEB de l'Hifax au Chapitre II, paragraphe 2.1).

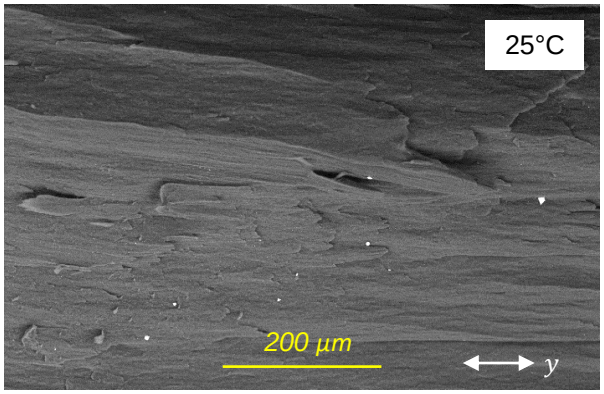
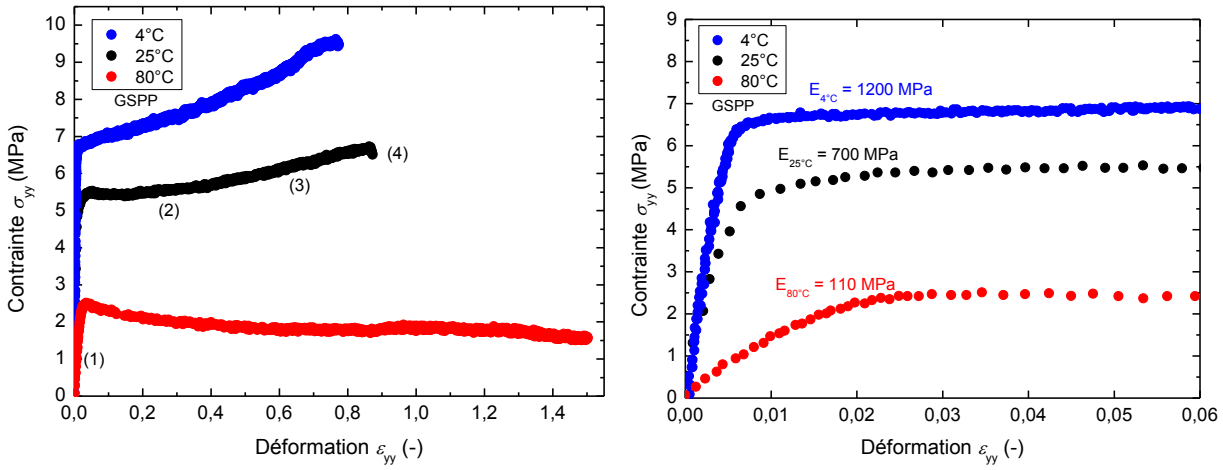


Figure 5.16 : Image MEB de l'Hifax après un essai de traction à 25°C. Coupe obtenue par cryofracture dans le sens de traction.

5.4.3 Parent coating : GSPP

Les courbes de contrainte – déformation aux trois températures d'étude sont illustrées à la Figure 5.17. Pour le GSPP, tous les essais de traction sont menés jusqu'à rupture de l'éprouvette. Ces courbes mettent en évidence un domaine élastique apparent, suivi d'un seuil apparent de plasticité puis d'un durcissement. A 4°C et 25°C, le seuil apparent de plasticité apparaît plus net sur le GSPP que sur l'Hifax. A 80°C, le durcissement structural observé aux températures inférieures est moins net et semble être remplacé par un adoucissement. Le module apparent initial *E* est d'un ordre de grandeur équivalent à celui de l'Hifax.



(a) (b)

Figure 5.17 : Courbe contrainte - déformation du GSPP aux trois températures d'étude (a) l'intégralité de l'essai et (b) un agrandissement des faibles déformations.

Les évolutions des champs de déformations obtenues par la corrélation d'image du GSPP sont illustrées à la Figure 5.18 et correspondent aux déformations numérotées sur la Figure 5.17. La première image correspond au début de l'essai et présente une déformation négligeable homogène dans toute l'éprouvette. La deuxième image correspond à une déformation longitudinale maximale de 0,3 formée dans la partie basse de la zone utile et de façon homogène dans le sens transverse. La

troisième image montre l'évolution de cette déformation maximale à 0,7. La quatrième montre la rupture de l'éprouvette de GSPP au niveau de la déformation maximale. Il est important de noter ici qu'aucune striction n'apparait au cours de l'essai du fait du caractère compressible du matériau (coefficient de Poisson à la Figure 5.22) bien que la déformation axiale soit très localisée.

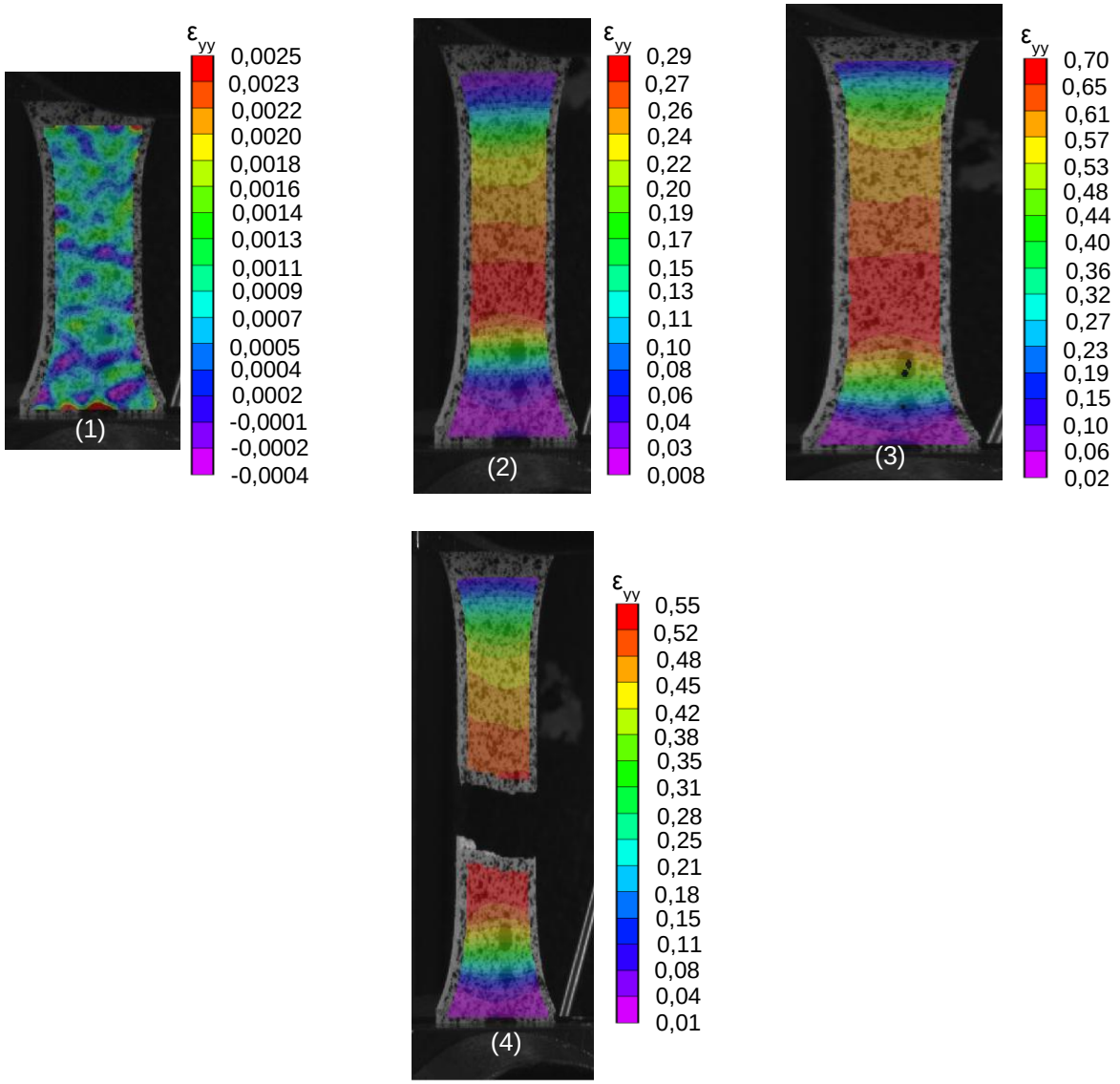


Figure 5.18 : Evolution des champs de déformations ε_{yy} obtenus par corrélation d'images au cours de l'essai de traction du GSPP à température ambiante.

- ***Contrainte à rupture***

Pour caractériser le matériau, la notion de contrainte à rupture est utilisée. Il s'agit de la contrainte maximale atteinte par le matériau avant la rupture de ce dernier. Les résultats pour le GSPP sont rassemblés à la Figure 5.19. Comme observé précédemment à la Figure 5.17, la contrainte à rupture dépend fortement de la température de l'essai. On trouve une valeur de contrainte à rupture de 8,5 MPa à 4°C, de 6,2 MPa à l'ambiante et de 1,8 MPa à 80°C. Une barre d'erreur est calculée pour ces essais en prenant en compte les valeurs maximale et minimale obtenues lors des trois essais de répétabilité.

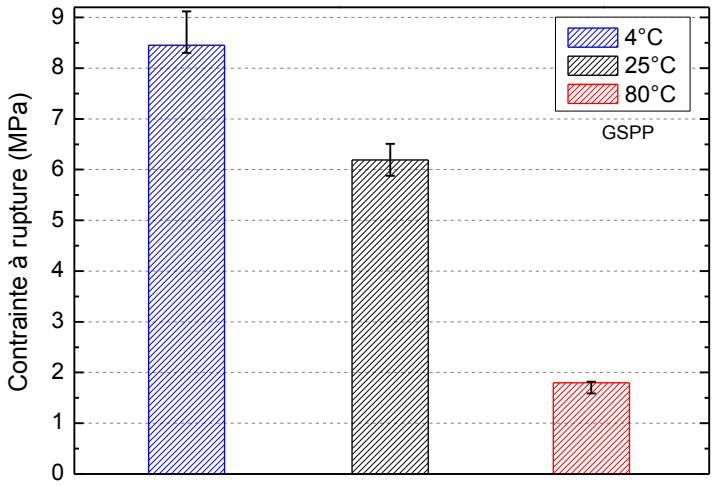


Figure 5.19 : Evolution des contraintes à rupture du GSPP pour les différentes températures d'essais.

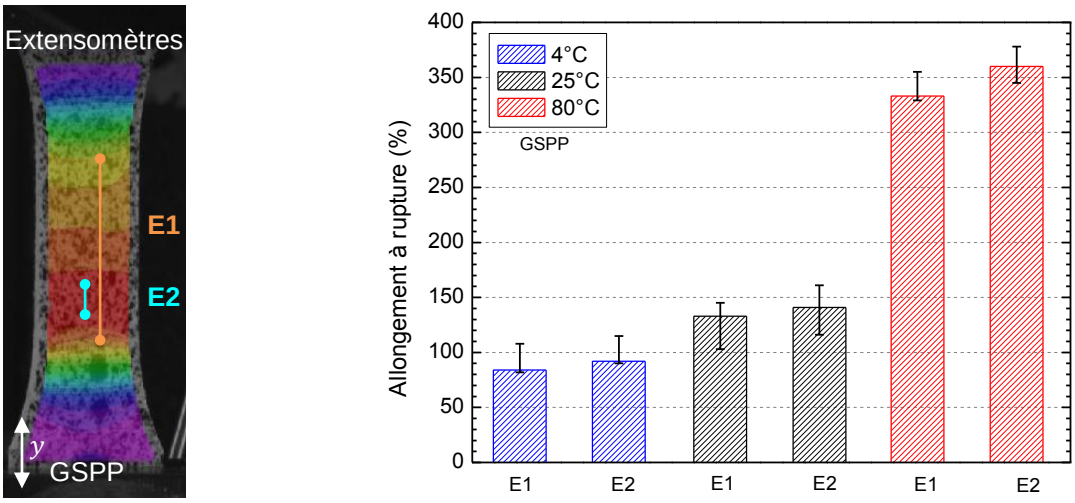
- ***Allongement à rupture***

La déformation nominale globale à rupture A du matériau est définie de manière générale par la relation suivante :

$$A\ (\%) = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \tag{5.6}$$

Avec l_0 la longueur initiale de la zone utile et Δl la différence entre la longueur de la zone utile à l'instant t et l'initiale.

Par ailleurs, ces valeurs sont déterminées à l'aide du logiciel de corrélation d'images en utilisant des extensomètres virtuels. Deux extensomètres sont positionnés le long de l'éprouvette afin d'étudier l'influence de la position de ce dernier (Figure 5.20 (a)). Un premier extensomètre E1 représente la totalité de la longueur de la zone utile. Le second extensomètre E2 est placé au niveau de la déformation nominale locale dans la zone de rupture. Les résultats des allongements à rupture sont donnés à la Figure 5.20 (b) pour les trois températures d'études. On remarque que l'allongement est d'autant plus grand que la température est élevée. La valeur obtenue avec l'extensomètre E2 est toujours légèrement supérieure à celle obtenue avec E1. Ceci peut être expliqué par le fait qu'avec E1 une moyenne est faite sur l'intégralité de l'éprouvette alors que pour E2 on se concentre seulement sur la zone où la déformation est maximale.



(a) (b)

Figure 5.20 : (a) Position des extensomètres virtuels le long de l'éprouvette de traction. (b) Evolution de l'allongement à rupture du GSPP pour les différentes températures d'essais.

- ***Mécanisme de déformations***

Les trois composantes de déformations accessibles ε_{yy}, ε_{xx} et ε_{xy} sont étudiées à la Figure 5.21. Une fois encore on vérifie qu'aucun cisaillement n'est observé pendant la durée de l'essai puisque ε_{xy} reste très proche de zéro, preuve d'un déroulement correct de l'essai. Ce graphique permet, de plus, de confirmer que la déformation principale ε_{yy} se fait bien selon l'axe de traction. On remarque une présence très faible de déformation selon l'axe transverse ε_{xx}, de l'ordre de -0,08 à la fin de l'essai.

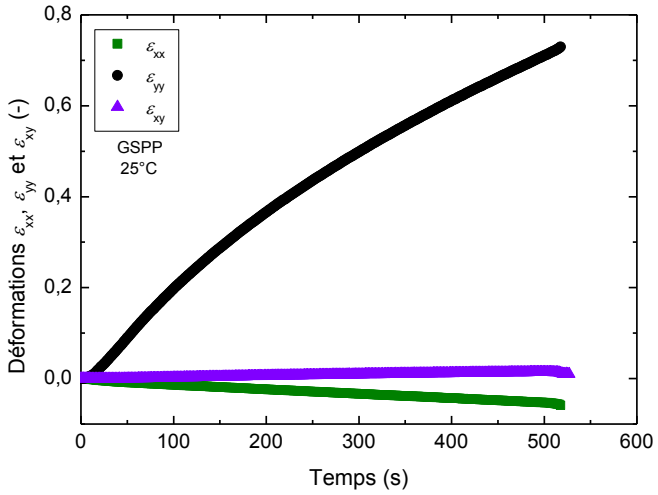


Figure 5.21 : Evolution des déformations ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{xy} du GSPP au cours de l'essai de traction à 25°C.

Le coefficient de Poisson v déterminé en traçant l'évolution de la déformation transverse ε_{xx} en fonction de la déformation longitudinale ε_{yy} (Figure 5.22) est de l'ordre de 0,07 à température ambiante. Ce coefficient est du même ordre de grandeur pour les deux autres températures d'études. Cette faible valeur indique un matériau très compressible. Ceci est aussi traduit par l'évolution de la variation de volume qui augmente linéairement lorsque la déformation longitudinale augmente au cours de l'essai. On remarque que cette augmentation est de l'ordre de 0,8.

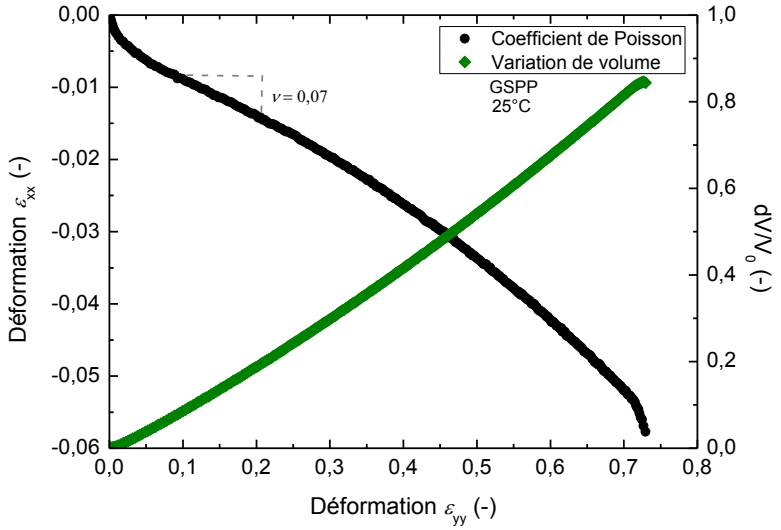
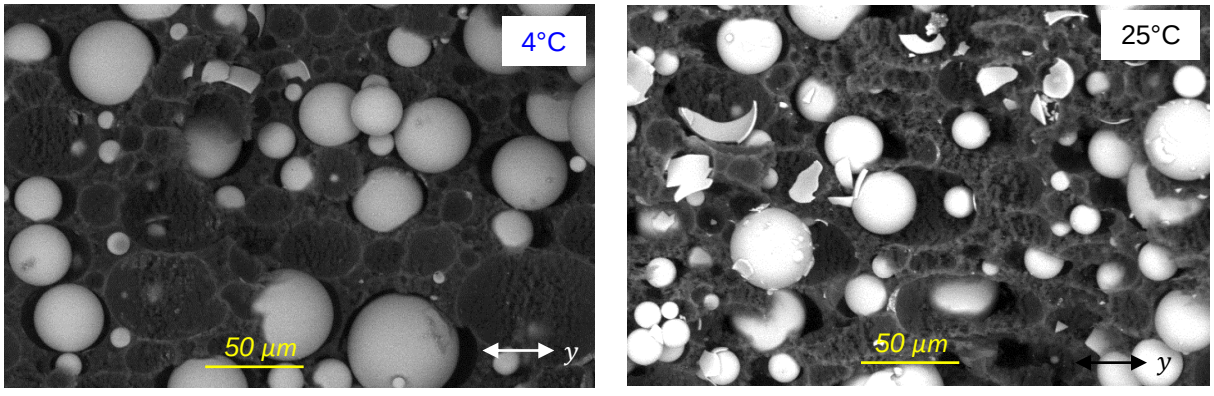
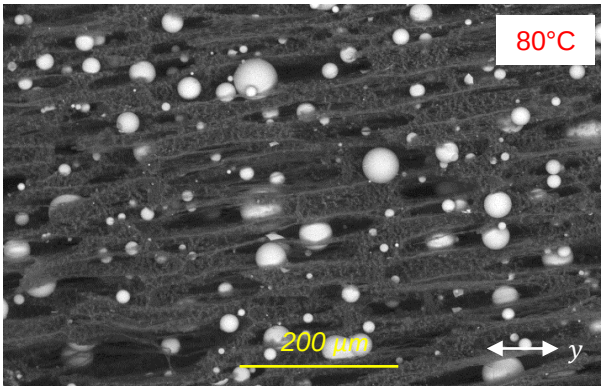


Figure 5.22 : Détermination du coefficient de Poisson et évolution de la variation de volume du GSPP au cours d'un essai de traction à température ambiante.

Afin d'identifier les mécanismes de déformations, des images MEB des éprouvettes de traction sont étudiées. Les échantillons analysés sont obtenus à partir d'une éprouvette de traction cassée par cryofracture dans le sens longitudinal. Ces images MEB sont présentées à la Figure 5.23 pour les trois températures d'études. On observe alors très nettement la présence de trous entre les microbilles de verre et la matrice polymère : le GSPP se déforme par cavitation. La présence de ces cavités met en évidence l'absence d'adhésion et de cohésion entre les microbilles et le polymère. Le rôle des microbilles de verre est donc essentiellement d'assurer l'isolation thermique. Les microbilles de verre n'agissent ici que très peu comme un renfort mécanique. On constate que, plus la température de l'essai est élevée, plus la cavitation est importante au sein du matériau. Le GSPP se comporte presque comme une mousse dont les propriétés mécaniques sont très faibles. La matrice, quant à elle, est d'autant plus déformable que la température est élevée.



(a) (b)



(c)

Figure 5.23 : Images MEB du GSPP après un essai de traction à (a) 4°C, (b) 25°C et (c) 80°C. Coupes obtenues par cryofracture dans le sens de traction.

5.4.4 Comparaison des deux matériaux de l'étude

L'étude des deux matériaux du revêtement a permis de révéler de nombreuses différences de comportement qui vont avoir un rôle considérable lors des essais de caractérisation des soudures. On remarque que l'Hifax atteint des contraintes et des déformations beaucoup plus importantes que le GSPP (Figure 5.24). Les modules apparents initiaux pour les trois températures d'essai sont équivalents. Néanmoins, les mécanismes de déformations diffèrent entre les deux matériaux. En effet, l'Hifax est incompressible et se déforme à volume constant en créant une striction au sein de l'éprouvette. Au contraire, le GSPP est très compressible et la variation de volume due à la présence d'un mécanisme de cavitation autour des billes de verre est importante.

Le GSPP sera alors le matériau le plus faible dans le soudage et cèdera donc le premier.

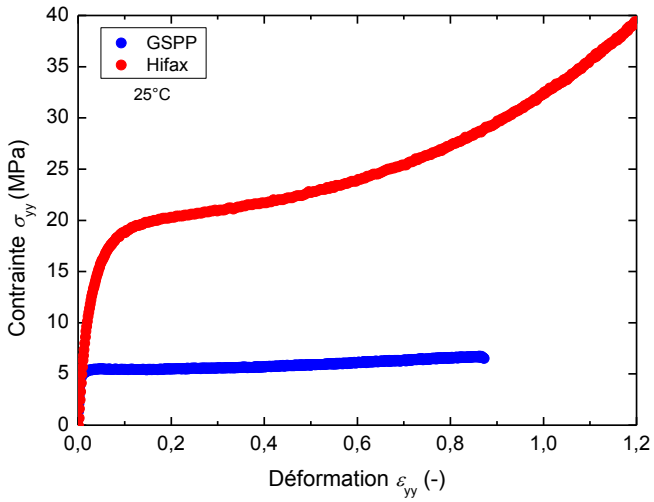


Figure 5.24 : Comparaison des courbes de contrainte - déformation de l'Hifax et du GSPP lors d'un essai dans des conditions similaires à température ambiante.

5.5 Caractérisation de la soudure fabriquée lors des essais à l'échelle du laboratoire

Les soudures réalisées à l'échelle du laboratoire consistent à préchauffer par contact la surface d'un bloc de GSPP à différentes températures et temps de contact et ensuite à injecter sur cette surface

l'Hifax fondu. Une soudure est alors créée entre les deux matériaux dans des conditions similaires au procédé industriel.

Ce paragraphe consiste à étudier d'un point de vue mécanique la qualité de la soudure réalisée lors de ces essais décrit au Chapitre IV. Une première partie consiste à décrire les différents comportements retrouvés sur l'ensemble des échantillons quelques soient les conditions de préchauffage. Une deuxième partie se focalise sur trois conditions de préchauffage pour en étudier, plus en détail, l'influence.

5.5.1 Protocole expérimental

Afin d'effectuer des essais de traction uniaxiaux, des éprouvettes sont usinées dans les pièces fabriquées au laboratoire (Figure 5.25). D'après les analyses thermiques du Chapitre IV, on remarque la présence d'un important effet de bord sur les blocs et la forme générale de la soudure, qui en présence de préchauffage, n'est pas une interface nette et droite mais généralement une interface bombée (Chapitre IV, Figure 4.30).

Les précautions suivantes sont prises afin de réaliser les essais de traction dans les conditions optimales :

- La position de la soudure dans l'éprouvette : l'éprouvette est usinée de manière à avoir la soudure, visible à l'œil nu, au milieu de la zone utile.
- La soudure est le plus perpendiculaire possible à l'axe de traction pour qu'elle subisse un chargement uniaxial.
- Nombre d'éprouvettes par bloc : quatre éprouvettes peuvent être usinées dans chaque bloc en retirant au minimum 5 mm de chaque côté afin d'éliminer les effets de bord dus au procédé de fabrication.
- Position des éprouvettes : toutes les éprouvettes sont prélevées au même endroit dans le bloc et numérotées afin de vérifier l'effet de la position sur les propriétés mécaniques.
- Répétabilité : tous les essais sont réalisés trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. De plus, chaque condition de préchauffage d'essai est testée sur deux blocs injectés distincts afin de s'assurer de la répétabilité du procédé de fabrication.

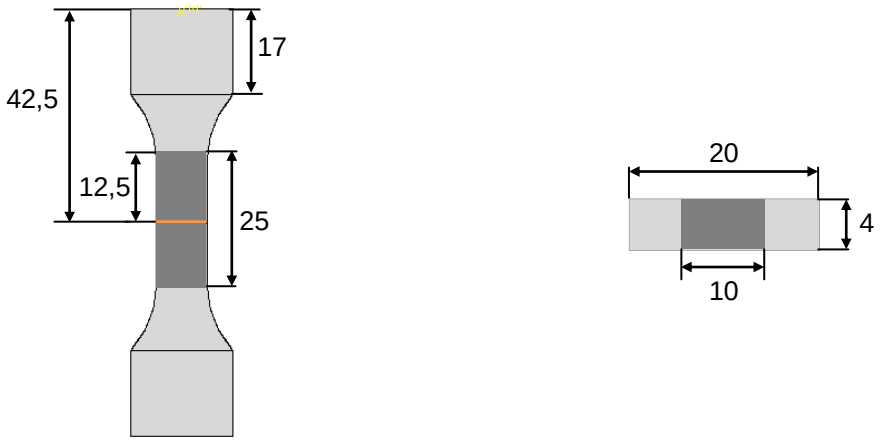


Figure 5.25 : Schémas des échantillons de traction des soudures (ligne orange) avec la zone utile grisée (dimension en mm).

Le système de corrélation d'image VIC 3D ® est utilisé pour suivre l'intégralité des champs de déformation dans l'éprouvette. Chaque échantillon est alors analysé afin d'établir une cartographie des déformations le long de l'éprouvette. Six carrés d'analyse de dimensions identiques sont positionnés le long de l'éprouvette comme décrit à la Figure 5.26. Trois carrés dans le GSPP, un à

cheval sur la soudure et deux autres dans l'Hifax. Par la suite, la soudure est mise en évidence par une flèche orange.

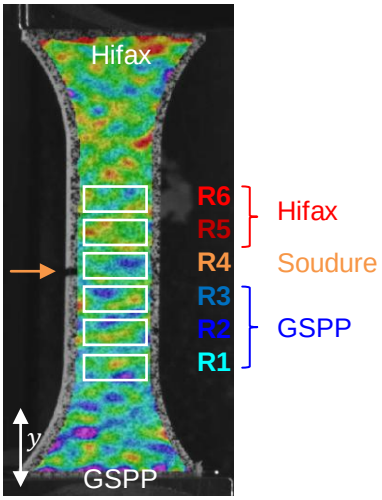


Figure 5.26 : Position des carrées d'analyse via le logiciel de corrélation d'image VIC 3D ® sur une éprouvette avec soudure laboratoire.

5.5.2 Comportement thermomécanique général d'une soudure

- ***Vitesses de déformations locales***

Les essais de traction uniaxiaux sont réalisés à vitesse de traverse constante de $2{,}5.10^{-3}$ mm.s^{-1}. Il est judicieux de vérifier les vitesses de déformations locales au sein d'une même éprouvette. La Figure 5.27 illustre l'historique de déformation de l'éprouvette. Sur un très court instant, 10 secondes, l'ensemble de l'éprouvette se déforme. Dès qu'une localisation apparaît proche des zones R1 et R2, la déformation cesse partout ailleurs dans l'éprouvette. Cette localisation se propage alors dans le GSPP jusqu'à atteindre la zone R3 au bout de 40 secondes puis la soudure vers 100 secondes. La vitesse maximale atteinte est de 0,006 s^{-1} au lieu de 0,003 s^{-1} dans le cas d'une éprouvette uniforme de même géométrie. De fait, seul le GSPP semble se déformer notablement. Le bloc d'Hifax (zones R5 et R6) semble ne subir qu'un mouvement de corps solide, d'où la multiplication par deux de la vitesse de déformation dans le GSPP. Ces différences proviennent des différentes propriétés des deux matériaux qui ne réagissent donc pas de façon identique à une même sollicitation.

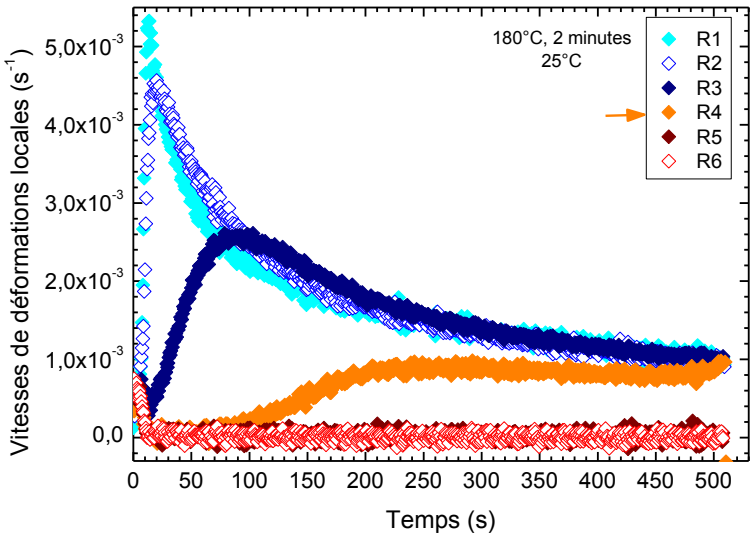


Figure 5.27 : Evolution des vitesses des déformations locales dans une éprouvette réalisée à 180°C pendant 2 minutes et testée à 25°C.

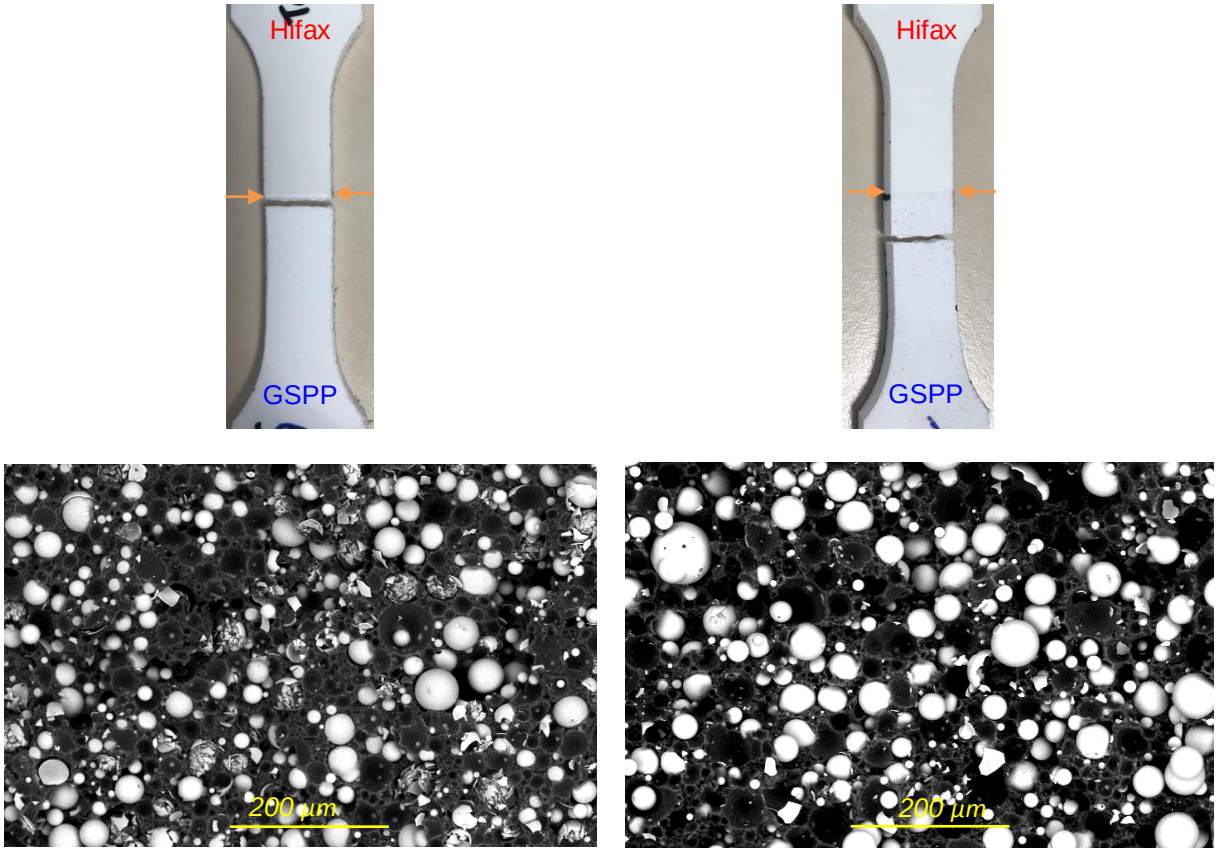
- ***Zone de rupture***

L'essai de traction se termine lorsque l'éprouvette rompt. Dans la totalité des éprouvettes ayant subies une étape de préchauffage, la fracture est localisée dans le matériau le plus fragile : le GSPP. Deux zones de rupture sont observées dans l'éprouvette et illustrées à la Figure 5.28 :

- Proche de la soudure à environ 1 mm de cette dernière du côté du GSPP. Cela représente 75% de la totalité des essais étudiés. D'après les modélisations réalisées au Chapitre IV paragraphe 4.6.3, on remarque que l'échantillon rompt dans la zone affectée thermiquement lors du préchauffage du bloc de GSPP.
- Loin de la soudure dans le GSPP. Ce cas représente alors 25% des tests réalisés.

De plus, des images MEB de la surface fracturée valident la rupture du côté du GSPP par la présence de billes de verre dans les deux cas. Cependant, une différence notable sur l'état des microbilles de verre peut être observée. En effet, lors d'une cassure proche de la soudure, une quantité importante de microbilles de verre cassée est retrouvée. On peut imaginer que l'usinage des blocs de GSPP peut rompre les microbilles de verre ou qu'au niveau de la frontière entre la zone affectée fondue et la zone affectée non fondue, la pression appliquée pendant l'injection peut contribuer à casser des microbilles. Au contraire, lors de la cassure loin de la soudure, les microbilles de verre sont retrouvées en grande majorité intactes.

Pour les essais sur les éprouvettes sans préchauffage, la rupture se fait exactement le long de la soudure. Dans ce cas-là, la rupture observée est une rupture adhésive qui a donc lieu à l'interface entre les deux matériaux. Le faciès de rupture des éprouvettes avec soudure lors des essais avec et sans préchauffage est illustré en Annexe (Chapitre V, Annexe A).



(a) (b)

Figure 5.28 : Zones de rupture de l'éprouvette lors d'un essai de traction (a) proche de la soudure dans le GSPP et (b) loin de la soudure dans le GSPP ainsi que les images MEB du facies de rupture.

- ***Déformations locales***

La Figure 5.29 illustre les déformations longitudinales le long de l'éprouvette de traction et met en évidence le fort gradient de déformation. En effet, la déformation est beaucoup plus importante dans le GSPP que dans l'Hifax. Durant les dix premières secondes de l'essai, l'ensemble de l'échantillon se déforme de la même manière mais au bout de 10 secondes, le GSPP atteint son seuil de contrainte et l'Hifax arrête de se déformer et stagne à une déformation de 0,006. Le GSPP supporte alors l'intégralité des déformations pour rompre à une déformation d'environ 0,9. A partir de 10 secondes, le GSPP ressent donc de nouvelles conditions aux limites avec l'Hifax qui joue un rôle similaire à un mors de la machine de traction.

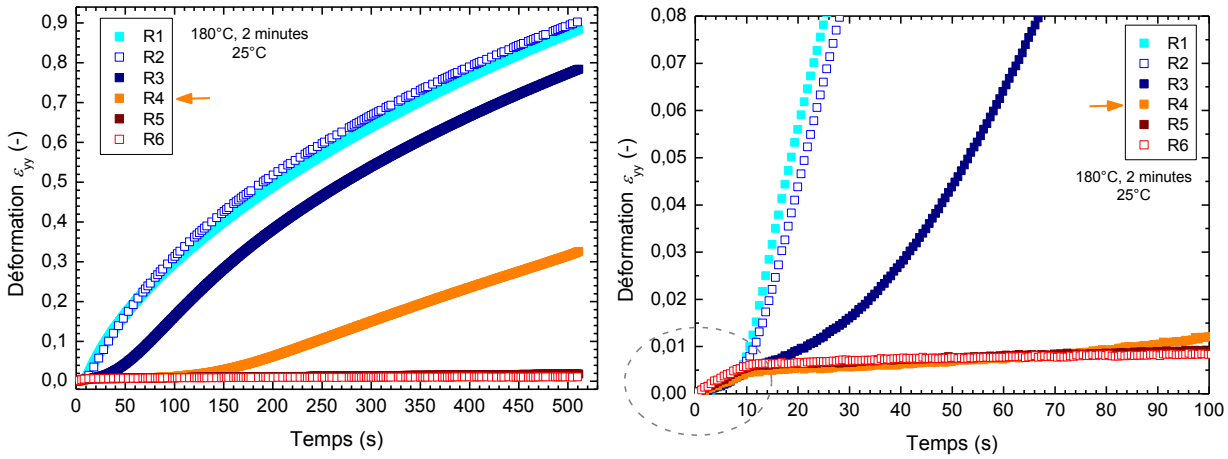


Figure 5.29 : Evolution des déformations ε_{yy} locales dans le sens de traction (a) sur la totalité de l'essai et (b) agrandissement du début de l'essai.

Les déformations dans le sens transverse ε_{xx} ainsi que le cisaillement ε_{xy} sont montrés à la Figure 5.30. On remarque une déformation transverse ε_{xx} plus importante du côté du GSPP que de l'Hifax avec un ordre de grandeur similaire à celui du GSPP seul. Au contraire, l'Hifax arrête de se déformer très rapidement au cours de l'essai. De plus, on observe la formation d'un faible cisaillement qui est aussi plus important dans le GSPP. A noter que ces deux déformations restent 10 fois plus faibles que la déformation longitudinale ressentie.

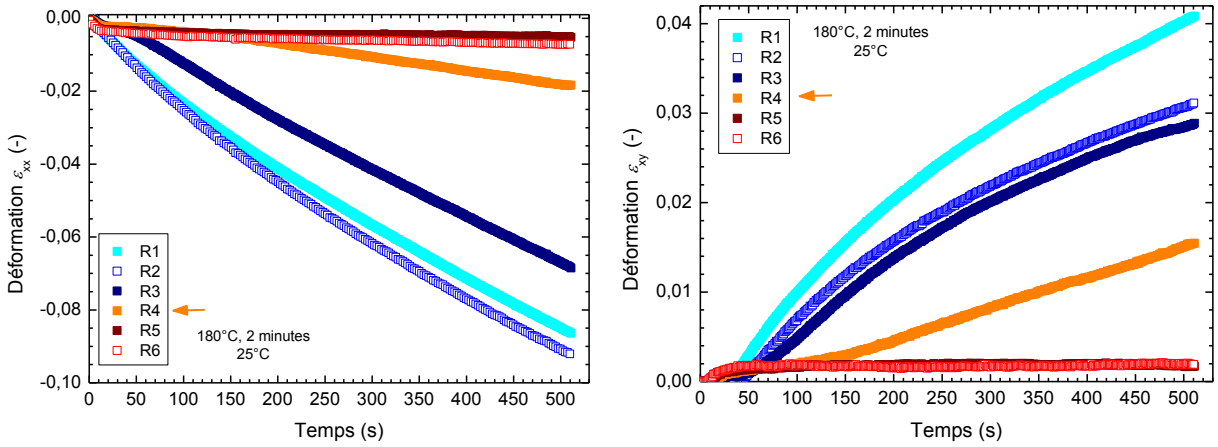


Figure 5.30 : Evolution des déformations locales le long de l'éprouvette (a) ε_{xx} et (b) ε_{xy}.

- ***Contrainte – déformation***

Les courbes de contrainte – déformation locales sont observées à la Figure 5.31 et comparées avec celles des matériaux seuls. On observe que la contrainte finale atteinte par le côté du GSPP est identique à celle du GSPP seul ainsi que les modules apparents initiaux. Cependant, une différence notable réside dans les seuils d'endommagement. Les seuils atteints par les zones R1 à R4 sont inférieurs à celui du GSPP. Les zones R5 et R6 suivent parfaitement l'évolution de l'Hifax dans cette déformation élastique. Dans les éprouvettes avec soudure, l'Hifax se déforme sans doute dans son domaine élastique et n'entre jamais dans son domaine plastique.

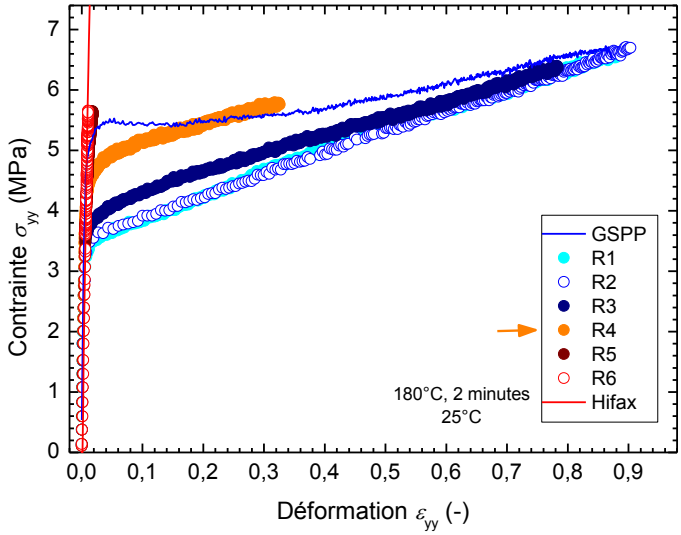


Figure 5.31 : Courbes contraintes - déformations le long de l'éprouvette de traction et des matériaux seuls.

- ***Variation de volume***

La variation de volume sur une éprouvette soudée est observée au cours de l'essai de traction et comparée avec celle des deux matériaux seuls (Figure 5.32). On remarque que les points d'analyse du côté du GSPP suivent parfaitement le comportement du GSPP seul. De la même façon, les points du côté de l'Hifax suivent celui de l'Hifax seul. Le point réalisé au niveau de la soudure R4 suit complètement le GSPP. Ces différences de comportement volumique indiquent la présence d'une zone de « conflit » entre les deux matériaux avec le GSPP compressible et l'Hifax quasi-incompressible ce qui induit ainsi la zone de faiblesse de l'échantillon.

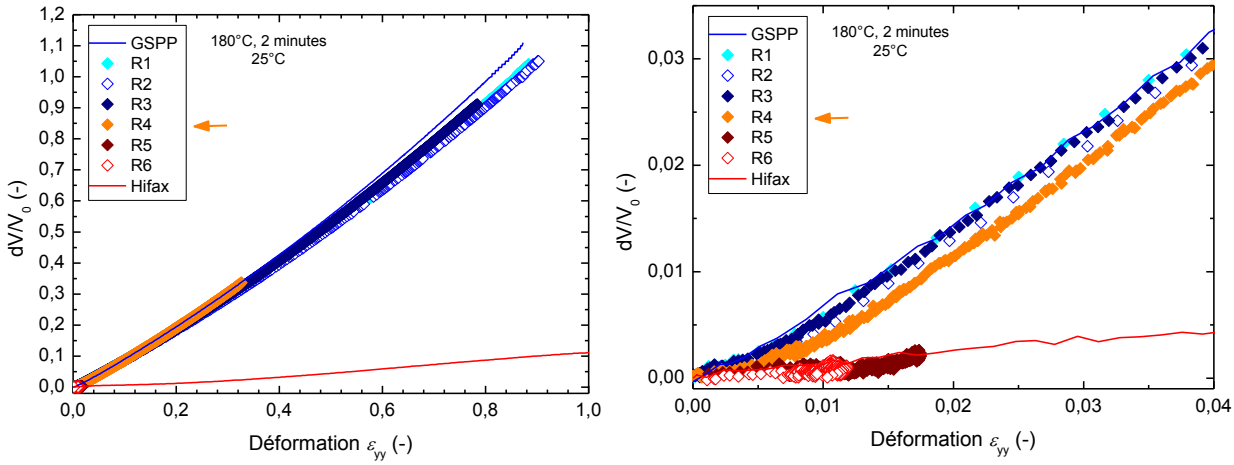


Figure 5.32 : Evolution des variations de volume le long de l'éprouvette de traction et des matériaux seuls avec (a) l'intégralité de l'essai et (b) agrandissement aux faibles déformations.

5.5.3 Choix des conditions de préchauffage

Le Tableau 5.2 récapitule les différentes conditions de préchauffage réalisées lors de la fabrication des soudures à l'échelle de laboratoire. Sept conditions ont été réalisées, testées et analysées. Cependant, dans un premier temps, nous nous focalisons sur seulement trois conditions de soudure,

en gras dans la Tableau 5.2, afin d'observer les différents comportements. Une dernière partie regroupera l'ensemble des résultats pour toutes les conditions de préchauffage réalisées.

Tableau 5.2 : Récapitulatif des conditions de préchauffage lors de la réalisation des soudures laboratoires du chapitre IV.

Sans préchauffage	**150°C, 8 minutes**	160°C, 8 minutes	**180°C, 2 minutes**
	150°C, 12 minutes	160°C, 12 minutes	180°C, 8 minutes

5.5.4 Influence des conditions de préchauffage

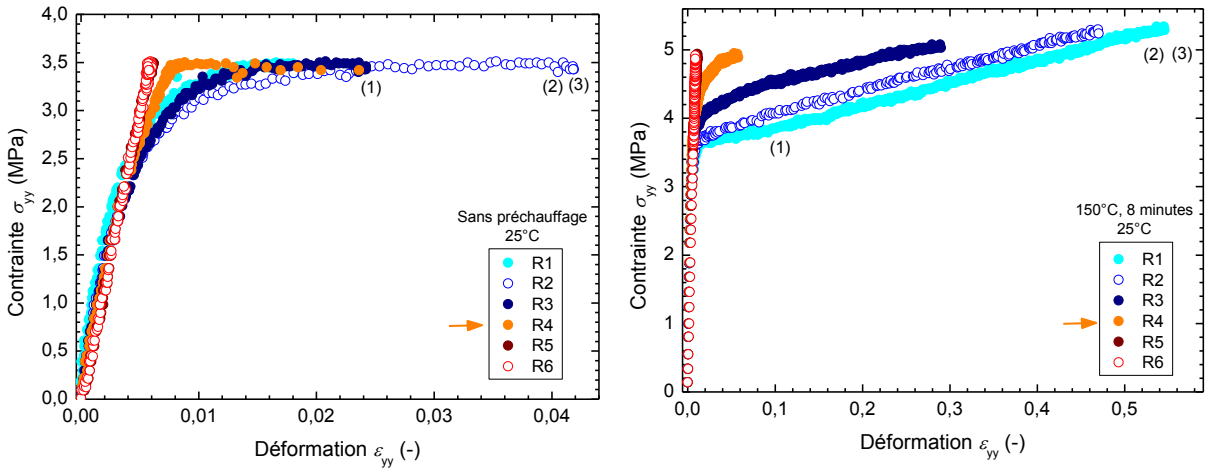
Le but principal dans la réalisation des soudures à l'échelle du laboratoire est de pouvoir faire varier les conditions de préchauffage. Ce paragraphe est donc dédié à l'étude des conditions de préchauffage sur la tenue mécanique des soudures.

La Figure 5.33 montre l'évolution, à température ambiante, des courbes de contraintes – déformations le long de l'éprouvette pour les trois conditions de préchauffage choisies : sans préchauffage, 150°C pendant 8 minutes et 180°C pendant 2 minutes. A ces données, on corrèle les images des champs de déformation ε_{yy} obtenues par le logiciel VIC 3D ® en trois points d'évolution distincts.

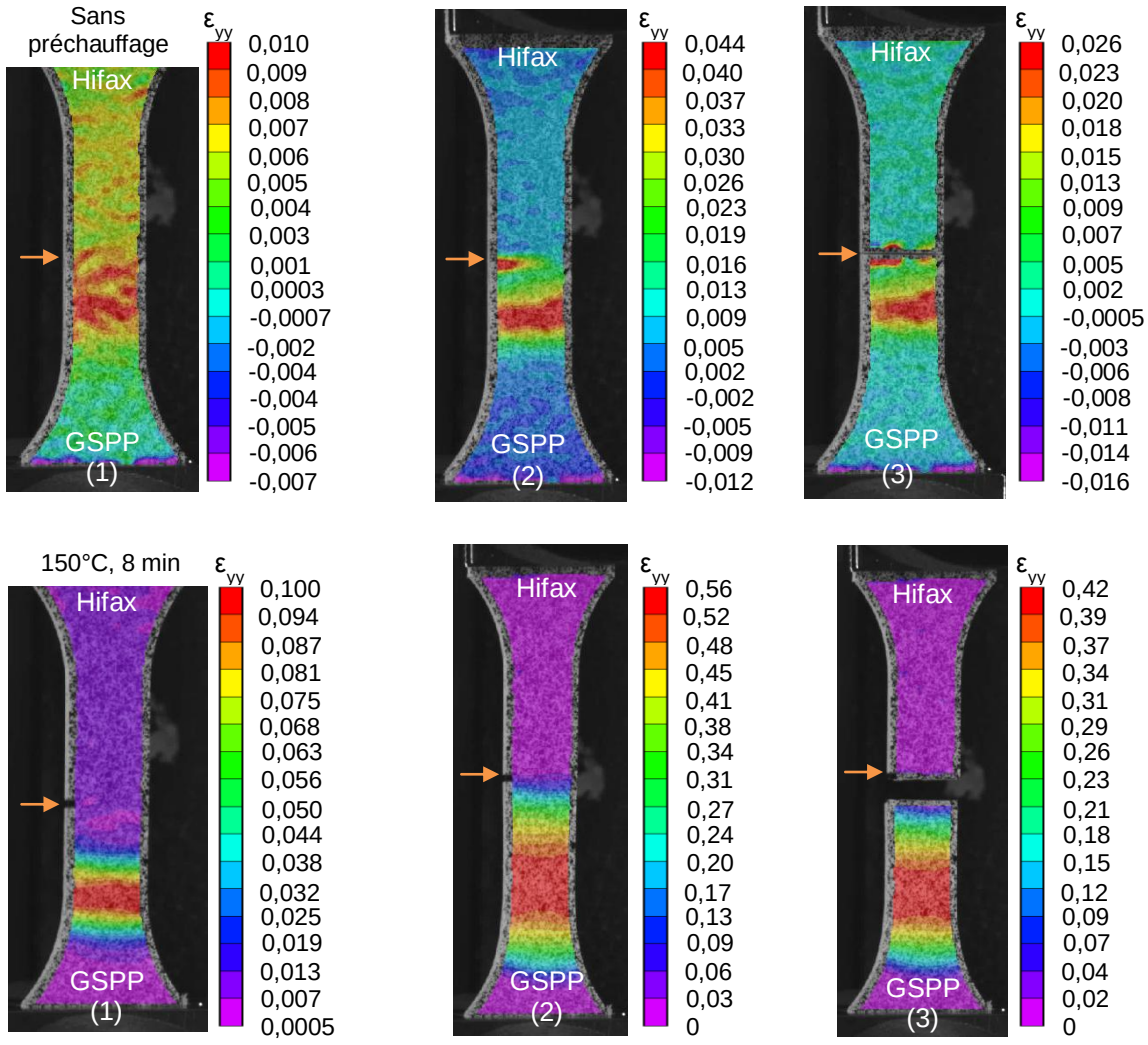
On note une augmentation de la contrainte et de la déformation lorsque l'on augmente la température de préchauffage. On constate, dans tous les cas, que seul le côté du GSPP est sollicité dans sa zone d'endommagement et que l'Hifax reste dans sa zone initiale. En absence de préchauffage, on observe que les seuils atteints par les zones R1 à R4 sont identiques alors que cela n'est pas le cas lorsque l'étape de préchauffage est ajoutée.

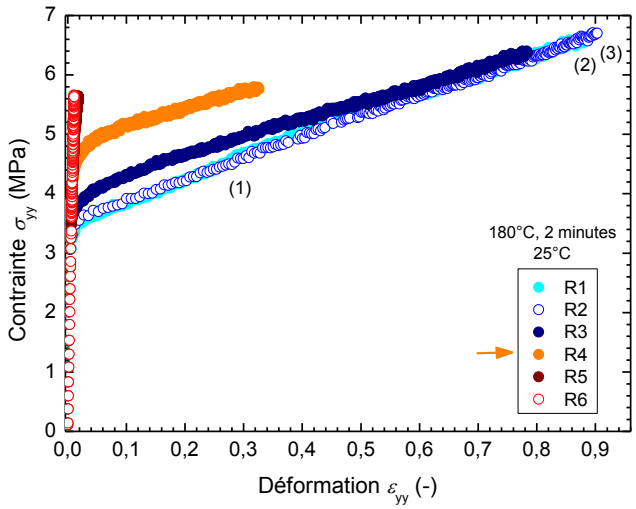
De plus, la rupture de l'éprouvette sans préchauffage se fait exactement sur la soudure indiquant ainsi une mauvaise qualité de soudage. En effet, en absence de préchauffage, la fusion qui correspond au premier mécanisme physique nécessaire pour la réalisation d'une soudure n'est pas réalisée (paragraphe 5.1). L'étape d'injection seule de l'Hifax fondu sur le GSPP solide ne permet pas d'atteindre une température d'interface suffisante pour permettre une diffusion moléculaire. Pour qu'il y ait soudage, il faut que la température d'interface entre l'Hifax et le GSPP soit supérieure à la température de fusion du GSPP ($T_{fusion\ (PP)}$ = 160°C, Chapitre II). Or d'après un rapide calcul détaillé au Chapitre V, Annexe B, la température d'interface en absence de préchauffage est de l'ordre de 120°C. Cette température est donc bien inférieure à celle de la fusion principale du GSPP. Cependant, il se crée en absence de préchauffage une adhésion entre les deux matériaux qui est surement due à de l'ancrage mécanique entre la surface rugueuse du GSPP et l'Hifax fluide.

On observe ainsi l'importance de réaliser une première étape de préchauffage de la surface du GSPP pour augmenter la température d'interface et permettre le mouillage et la diffusion moléculaire dans le but d'améliorer la tenue mécanique de la soudure. Le même calcul que précédemment permet d'obtenir des températures d'interface de l'ordre de 178°C et 191°C pour respectivement des préchauffages de 150°C et 180°C (sans tenir compte du temps de préchauffage). Cela se traduit par une augmentation des contraintes et des déformations le long de l'éprouvette ainsi qu'une cassure de l'échantillon en dehors de la soudure. La tenue mécanique de la soudure est telle que le GSPP cassera avant que cette dernière atteigne sa sollicitation maximale.


Contrainte σ_{yy} (MPa)
Déformation ε_{yy} (-)
Sans préchauffage
25°C
R1
R2
R3
R4
R5
R6
(1)
(2) (3)
150°C, 8 minutes
25°C

(a) (b)


Sans préchauffage
150°C, 8 min
Hifax
GSPP
(1)
(2)
(3)
ε_{yy}
0,010 0,009 0,008 0,007 0,006 0,005 0,004 0,003 0,001 0,0003 -0,0007 -0,002 -0,004 -0,004 -0,005 -0,006 -0,007
0,044 0,040 0,037 0,033 0,030 0,026 0,023 0,019 0,016 0,013 0,009 0,005 0,002 -0,002 -0,005 -0,009 -0,012
0,026 0,023 0,020 0,018 0,015 0,013 0,009 0,007 0,005 0,002 -0,0005 -0,003 -0,006 -0,008 -0,011 -0,014 -0,016
0,100 0,094 0,087 0,081 0,075 0,068 0,063 0,056 0,050 0,044 0,038 0,032 0,025 0,019 0,013 0,007 0,0005
0,56 0,52 0,48 0,45 0,41 0,38 0,34 0,31 0,27 0,24 0,20 0,17 0,13 0,09 0,06 0,03 0
0,42 0,39 0,37 0,34 0,31 0,29 0,26 0,23 0,21 0,18 0,15 0,12 0,09 0,07 0,04 0,02 0



(c)

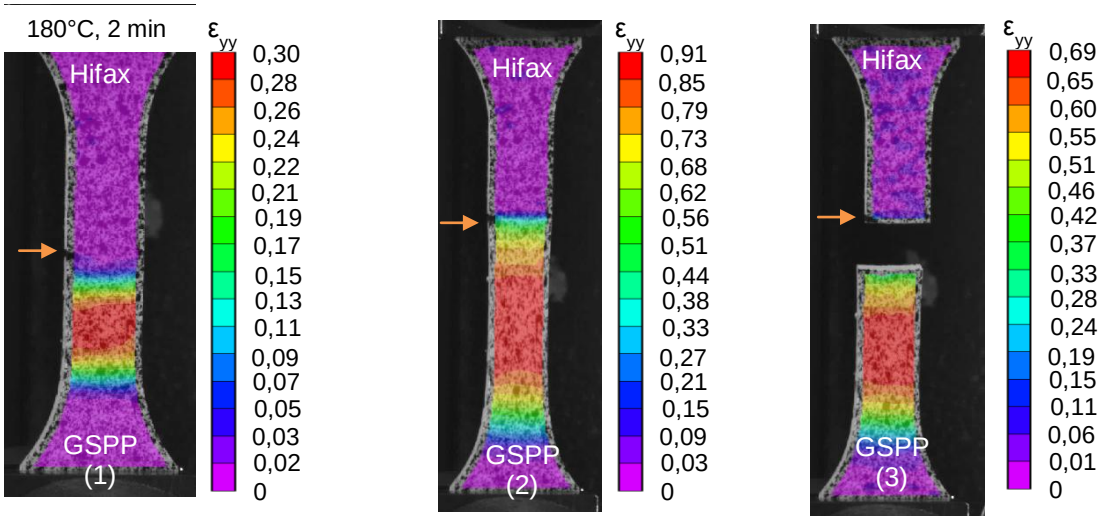


Figure 5.33 : Evolution des courbes contrainte – déformation et des champs de déformations ε_{yy} de soudures testée à 25°C et réalisés à (a) sans préchauffage, (b) 150°C, pendant 8 minutes et (c) 180°C pendant 2 minutes.

Une autre manière d'observer ces différences est de tracer les déformations longitudinales en fonction du temps de l'essai (Figure 5.34). On remarque que la durée de l'essai avant rupture est multipliée par 15 lorsque l'on ajoute un préchauffage à 150°C et qu'elle est elle-même multipliée par 2 quand la température est élevée à 180°C.

De plus, on constate de nouveau dans les trois cas une diminution de la déformation lorsque l'on se rapproche de la soudure pour devenir quasi-nulle dans l'Hifax.

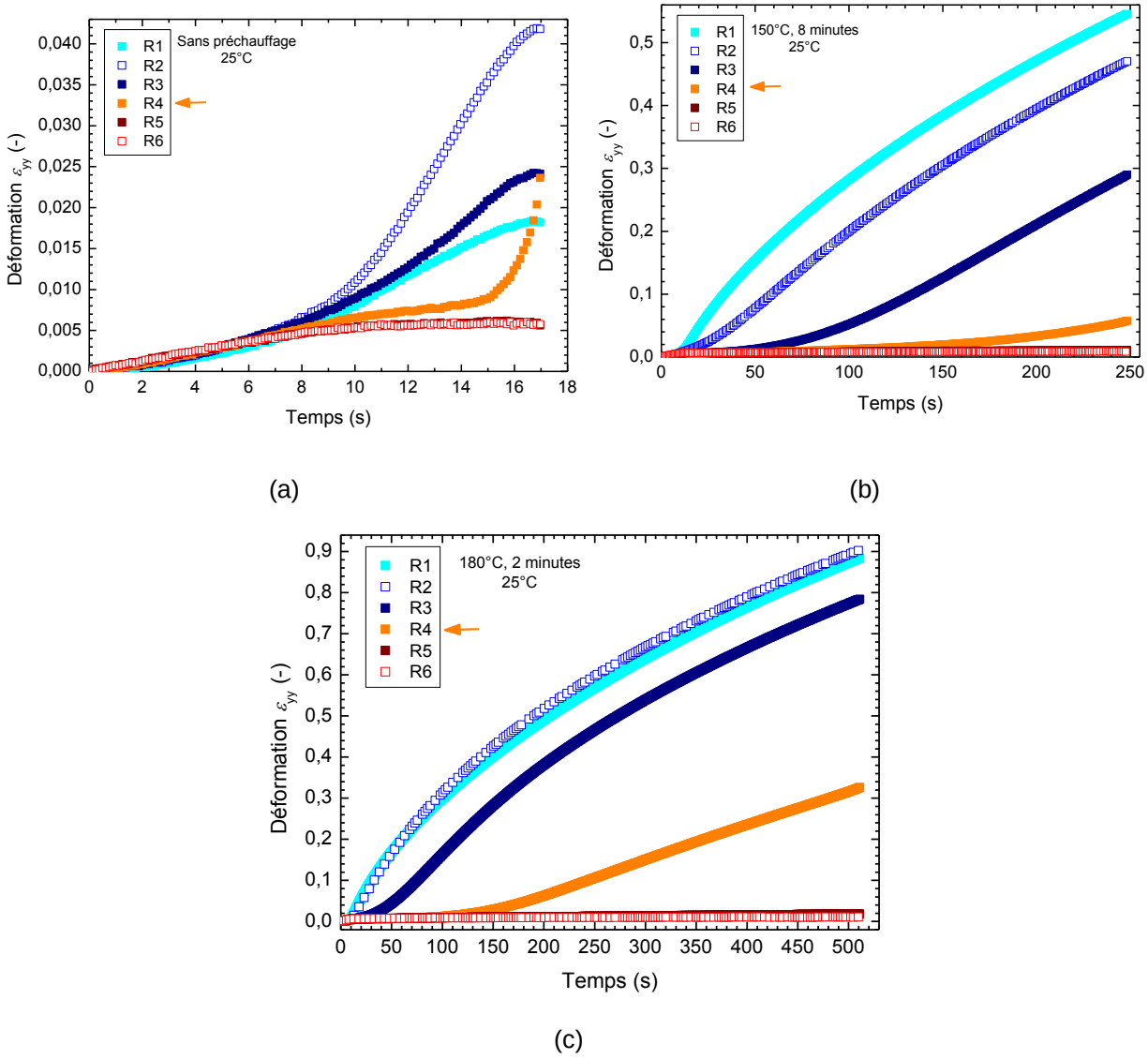


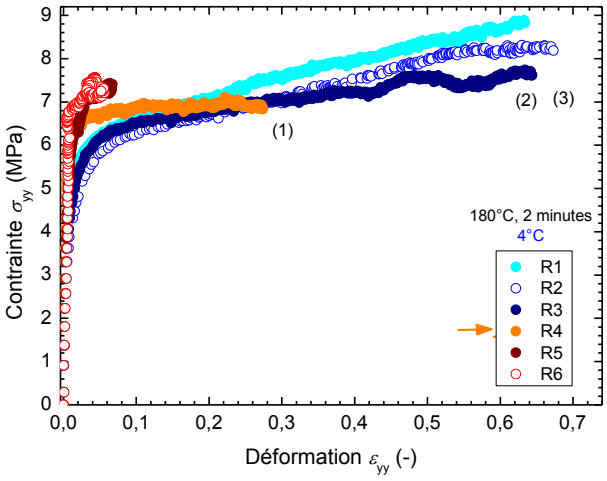
Figure 5.34 : Evolution des déformations ε_{yy} locales en fonction des conditions de préchauffage (a) sans préchauffage, (b) 150°C 8 minutes et (c) 180°C 2 minutes pour des essais effectués à 25°C.

5.5.5 Influence de la température de l'essai de traction

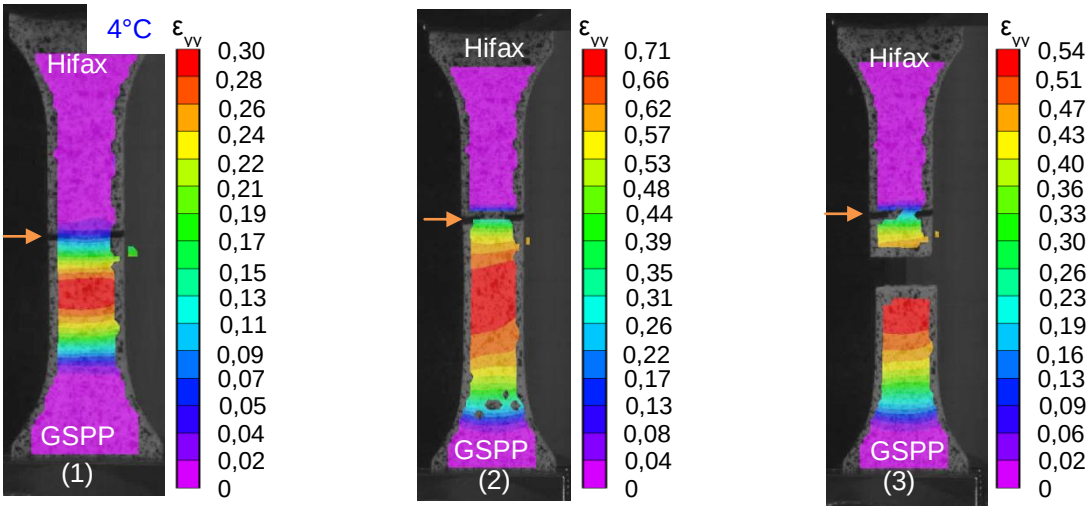
Dans ce paragraphe, nous cherchons à étudier les différences ressenties par l'échantillon lors des essais de traction en température. Trois températures d'étude ont été choisies, représentant chacune une étape de la vie du pipeline (paragraphe 5.3.2). La Figure 5.35 montre l'évolution des contraintes et des déformations en fonction de la température d'essai pour une condition de soudage (180°C, pendant 2 minutes). Les champs de déformation VIC 3D ® sont aussi associés. On remarque qu'une augmentation de la température a pour effet de diminuer la contrainte σ_{yy} et d'augmenter la déformation ε_{yy}. Globalement, les mêmes comportements que précédemment sont observés le long de l'éprouvette de traction et au voisinage de la soudure.

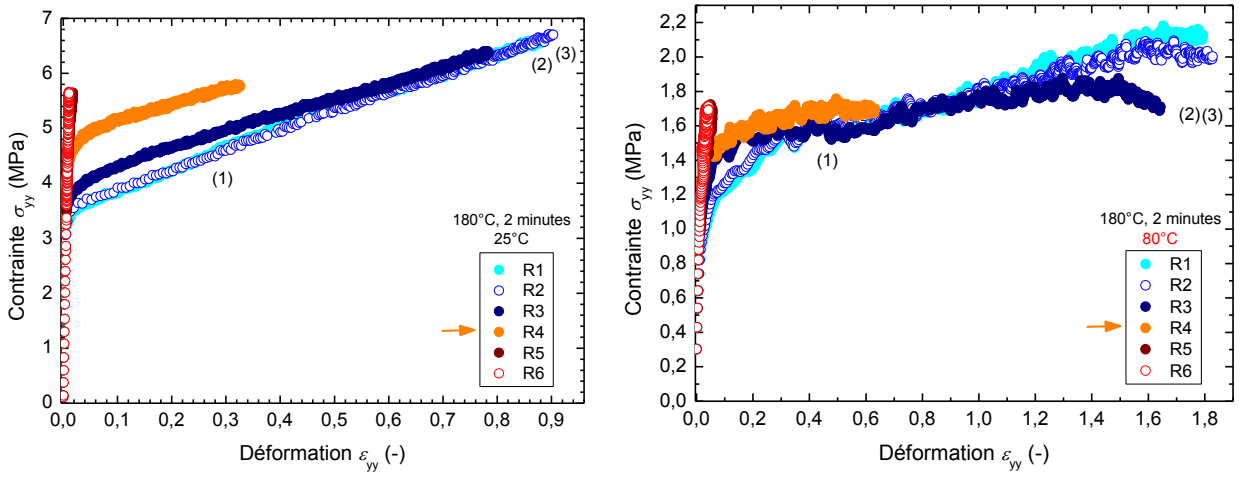
De plus, grâce au traitement d'image, il est important de noter que la rupture de l'éprouvette s'initie proche de la soudure pour la majorité des cas (25°C et 80°C) et en dehors de la zone où la déformation ε_{yy} est maximale. On constate en revanche que l'essai à 4°C a mené à une rupture de l'échantillon dans le GSPP loin de la soudure et de la zone affectée thermiquement lors de la réalisation de la soudure. La rupture se produit ainsi dans la zone où la déformation ε_{yy} est maximale ce qui est un comportement classique. Lors de la rupture proche de la soudure, le matériau rompt

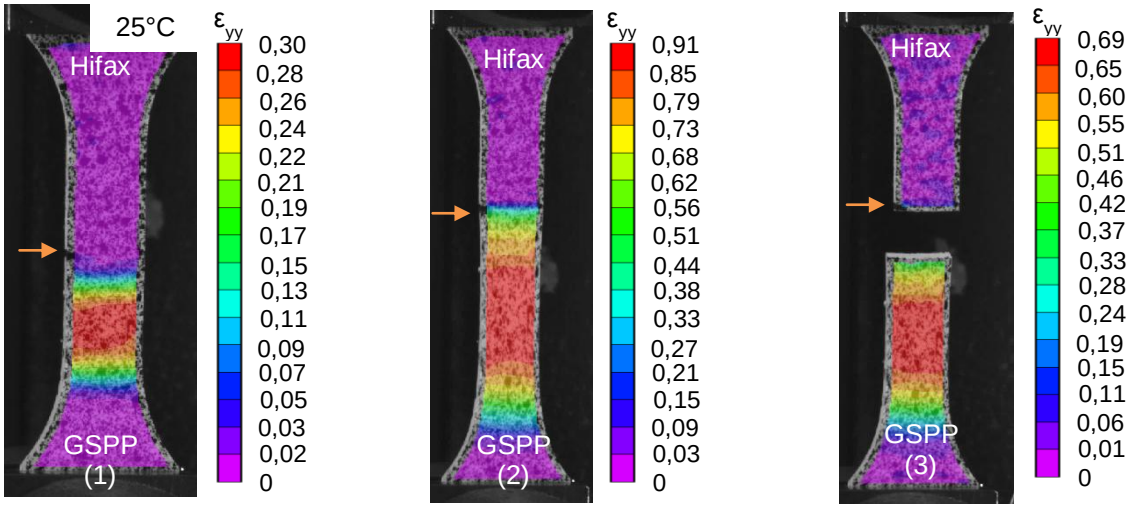
dans la zone affectée par le préchauffage de la matière. En effet, ce préchauffage qui a permis la réalisation de la soudure a également eu pour conséquence de modifier localement les propriétés du GSPP. Lors de la refusion de cette zone, le matériau a pu évoluer et se réorganiser et lors du refroidissement ultérieur, adopter une microstructure différente et ainsi conférer localement des propriétés mécaniques différentes du reste du matériau. Ces propriétés locales peuvent être sensiblement plus faibles que celles du reste du matériau. Toutefois, le paragraphe 5.8, va mettre en évidence une zone conflictuelle entre les deux matériaux au niveau de la soudure. Une zone où les contraintes présentes peuvent contraindre fortement le matériau et être à l'origine de la rupture à ce niveau-là.



(a)







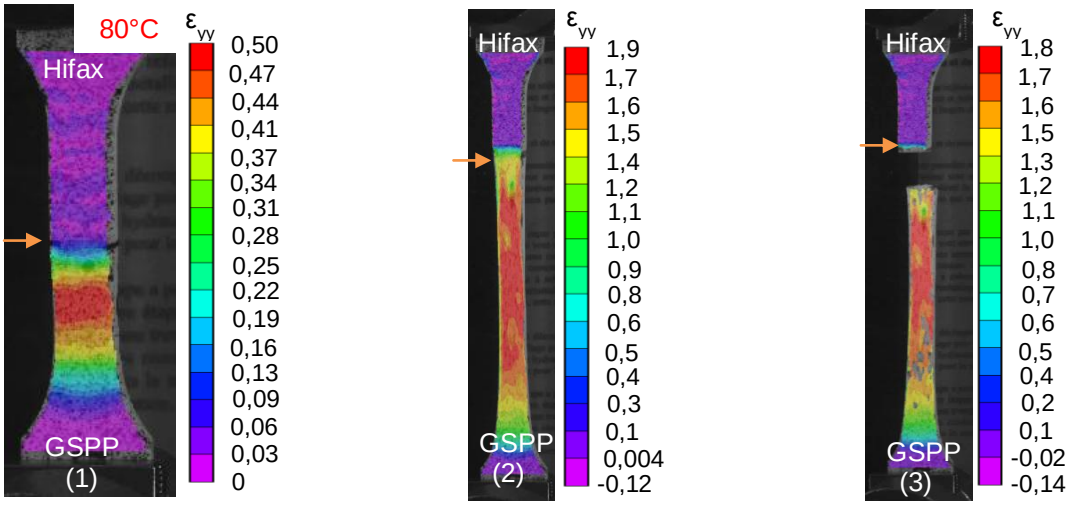


Figure 5.35 : Evolution des courbes contrainte – déformation et des champs de déformation ε_{yy} d'une soudure réalisée à 180°C pendant 2 minutes et testée à (a) 4°C, (b) 25°C et (c) 80°C.

La Figure 5.36 est une deuxième façon de montrer ces évolutions en représentant la déformation longitudinale en fonction du temps. On constate donc que l'augmentation de la température allonge considérablement le temps de l'essai. En effet, passer de 4°C à 80°C multiplie la durée du test par 5.

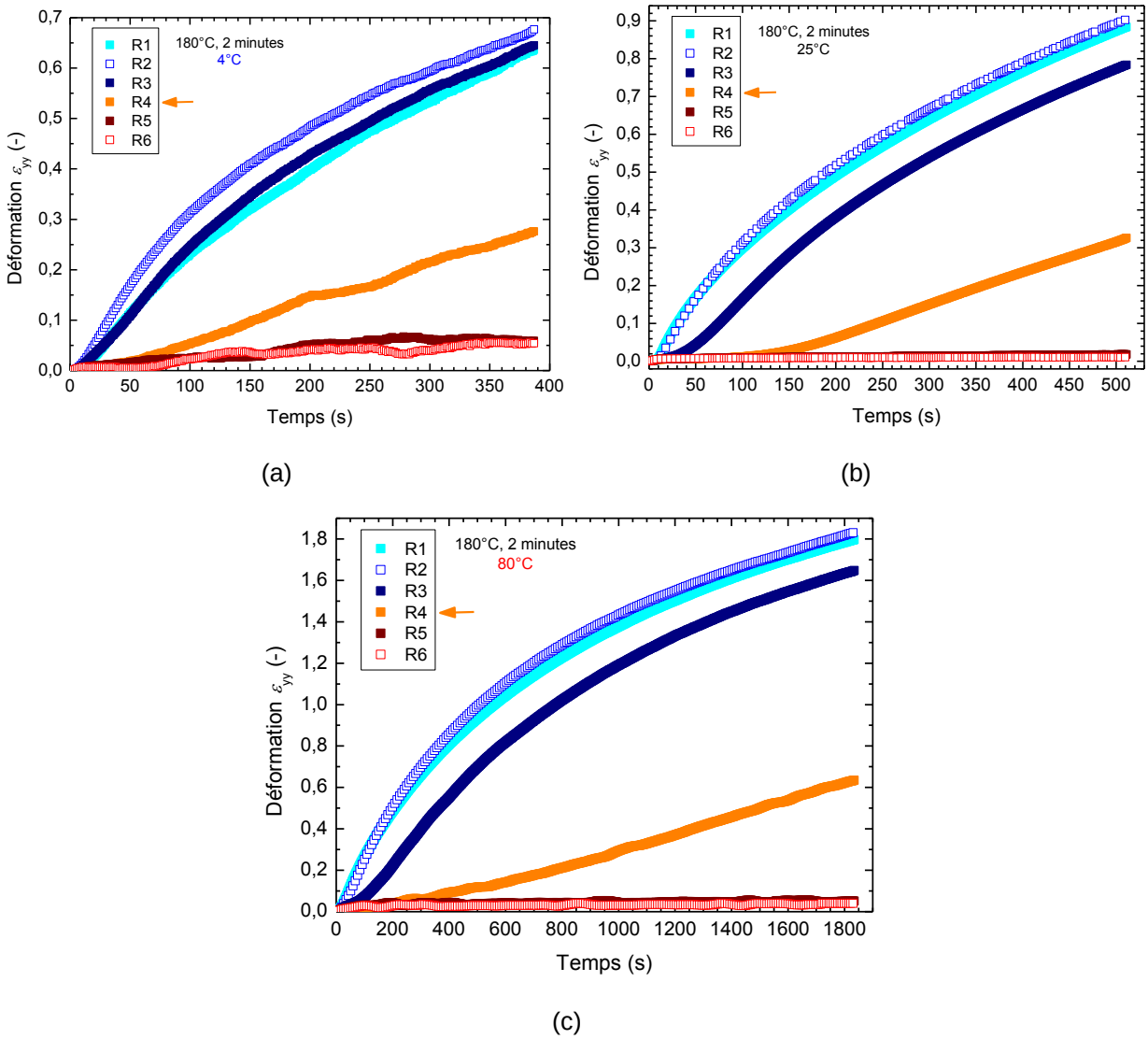


Figure 5.36 : Evolution des déformations ε_{yy} locales en fonction des températures de l'essai de traction (a) 4°C, (b) 25°C et (c) 80°C pour une même condition de préchauffage de la soudure.

5.5.6 Analyse des conditions à rupture

Les soudures réalisées au laboratoire sont caractérisées selon les deux critères suivants :

- La contrainte maximale atteinte dans les deux matériaux juste avant la rupture de l'éprouvette.
- L'allongement maximal atteint le long de l'éprouvette et dans les deux matériaux juste avant la rupture de l'éprouvette.

Dans ce paragraphe, l'ensemble des conditions de préchauffage testées (Tableau 5.2) est analysé.

- ***Contrainte à rupture***

La contrainte à rupture est déterminée pour tous les essais de traction et toutes les conditions de préchauffage de la surface du GSPP. Deux contraintes sont déterminées à chaque fois, l'une étant la contrainte atteinte dans le matériau GSPP et l'autre étant la contrainte atteinte dans le matériau Hifax. La contrainte à rupture globale est donc située entre les deux contraintes décrites ci-dessus.

Les données obtenues sont récapitulées à la Figure 5.37 pour les essais de traction réalisés à 25°C. On observe de manière générale que la contrainte maximale atteinte dans le GSPP est toujours supérieure à celle de l'Hifax sauf dans un seul cas qui est celui en l'absence de préchauffage.

Lors des préchauffages à 150°C pendant 8 minutes et 12 minutes, on remarque une augmentation des contraintes atteintes lorsque le temps de préchauffage augmente. En effet, dans ces conditions, le GSPP est chauffé en dessous de sa température de fusion et le temps joue alors un rôle important pour la mise en mouvement des chaînes de polymères et donc l'interpénétration des chaînes lors de l'injection.

Pour les préchauffages à 160°C et 180°C, on remarque une augmentation des contraintes par rapport à celle à 150°C. Cependant, aucune réelle distinction ne peut être faite entre les quatre conditions : 160°C pendant 8 et 12 minutes et 180°C pendant 2 et 8 minutes. En effet, les contraintes dans les deux matériaux sont quasi similaires ou dans la barre d'erreur de l'essai. Cela peut provenir des deux facteurs suivants :

- Soit les conditions de préchauffage étudiées et réalisées ne sont pas assez discriminantes par les essais de résistance mécanique effectués.
- Soit les conditions de préchauffage réalisées sont équivalentes pour la création de la soudure.

D'après la littérature, le soudage dépend des trois facteurs suivant : la température des surfaces lors de la mise en contact, le temps de contact ainsi que la pression de contact entre les deux matériaux. Lors de nos essais d'injection, le temps et la pression de contact sont identiques pour tous les essais donc le seul paramètre ayant une influence est la température. Cette température est issue de l'étape de préchauffage. Lors du préchauffage, on observe ainsi des profondeurs de pénétration de la chaleur qui évoluent avec la température de l'élément chauffant et le temps (Tableau 4.7). Pour un soudage optimal, la température de surface du GSPP doit être au minimum égale à sa température de fusion (T_{fusion} = 160°C). Or la profondeur de pénétration joue un rôle important ici. Lors du préchauffage à 150°C, seule l'extrême surface du GSPP est au-dessus de sa température de fusion due à la température d'injection de l'Hifax. Cela permet alors aux chaînes en surface du GSPP d'acquérir une certaine mobilité et de s'enchevêtrer avec celles de l'Hifax créant une soudure. Pour les préchauffages à 160°C et 180°C, l'épaisseur fondue est supérieure, permettant à une plus grande quantité de chaînes d'acquérir une mobilité suffisante pour le soudage. Or il est considéré que les chaînes de polymères se déplacent seulement d'une distance équivalente au rayon de giration des pelotes statistiques qui est de l'ordre de 50 nm. Aucune différence n'est distinguable entre les préchauffages à 160°C et 180°C car seule une épaisseur égale à R_g est nécessaire pour l'enchevêtrement des chaînes.

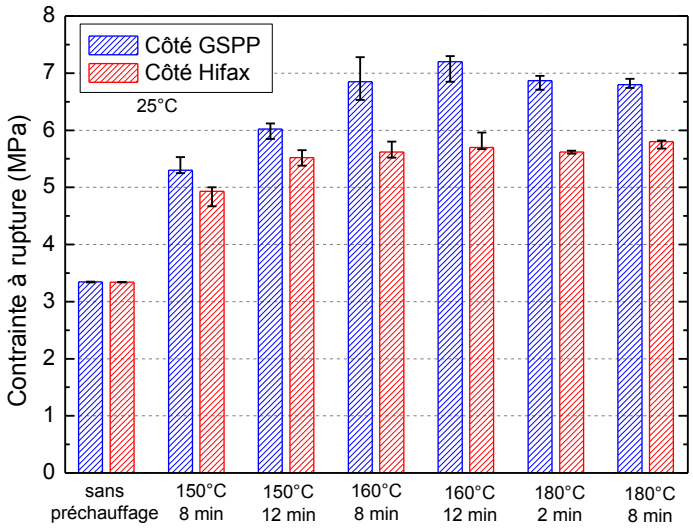
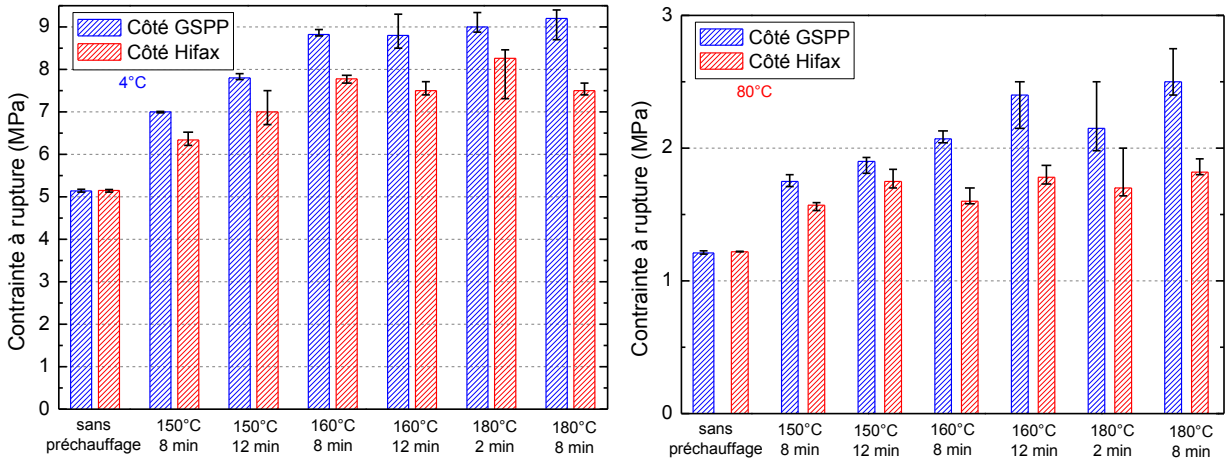


Figure 5.37 : Evolution des contraintes à rupture en fonction des conditions de préchauffage de la soudure à 25°C.

Les résultats obtenus pour les essais de traction à 4°C et 80°C sont donnés à la Figure 5.38 et montrent un comportement global similaire à ceux décrits précédemment pour les essais à 25°C. Les seules différences se situent dans la valeur de la contrainte maximale atteinte qui est de l'ordre de 9 MPa pour les essais à 4°C et de l'ordre de 2 MPa pour les essais à 80°C.



(a) (b)

Figure 5.38 : Evolution des contraintes à rupture en fonction des conditions de préchauffage de la soudure à (a) 4°C et (b) 80°C.

- ***Allongement à rupture***

L'allongement à rupture est défini à différents endroits de l'éprouvette à l'aide d'extensomètres virtuels placés via le logiciel VIC 3D ® de la manière suivante :

- La longueur utile (E1) de l'éprouvette permet de prendre en compte la totalité des allongements de deux matériaux. Cette grandeur sert de référence technologique car il s'agit de l'allongement que subit le revêtement lors de son utilisation industrielle. Il s'agit de l'allongement que l'utilisateur impose au pipeline et observe sur le revêtement.

- Le GSPP (E2) où la déformation est maximale afin d'observer localement l'allongement dans ce matériau.
- L'Hifax (E3) au-dessus de la soudure afin d'observer localement l'allongement du matériau.

Les positions de ces trois extensomètres sont indiquées à la Figure 5.39.

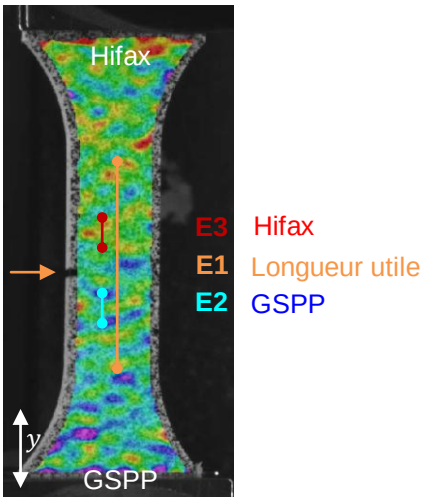


Figure 5.39 : Position des extensomètres virtuels le long de l'éprouvette de traction avec soudure.

Les allongements globaux et locaux des différentes éprouvettes de traction en fonction des diverses conditions de préchauffage de la surface du GSPP et testées à 25°C sont donnés à la Figure 5.40. Dans un premier temps, ces données confirment les observations précédentes indiquant la quasi absence de déformation et donc d'allongement de l'Hifax. Avant la rupture de l'éprouvette, l'Hifax ne s'allonge au maximum que de 5% en fonction de la condition de préchauffage. Dans un deuxième temps, l'allongement à rupture déterminé sur la longueur utile de l'éprouvette est toujours plus faible que celui déterminé dans le GSPP où la déformation est maximale. En effet, en prenant toute la longueur utile, une moyenne d'allongement est réalisée en prenant en compte les deux matériaux dont l'Hifax qui ne se déforme quasiment pas.

Ces graphiques mettent en évidence l'influence des conditions de préchauffage et donc de la qualité de la soudure créée entre les deux matériaux. Les mêmes remarques que celles faites dans le paragraphe précédent peuvent être faites ici dans le cas de l'allongement. De manière générale, on observe que l'absence de préchauffage mène à un allongement très faible. On remarque de nouveau que l'allongement est augmenté par le préchauffage du GSPP avant l'injection de l'Hifax. Les deux conditions à 150°C montrent une évolution de l'allongement quand le temps de préchauffage augmente. Les quatre autres conditions à 160°C et 180°C, montrent bien une augmentation de l'allongement par rapport à celles à 150°C mais aucune nette différence n'est observée entre elles.

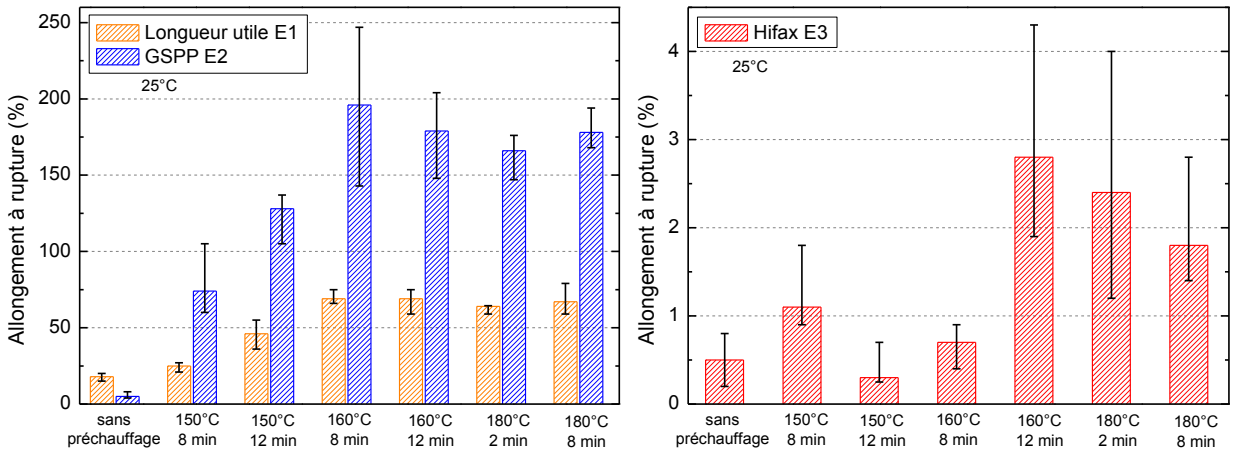
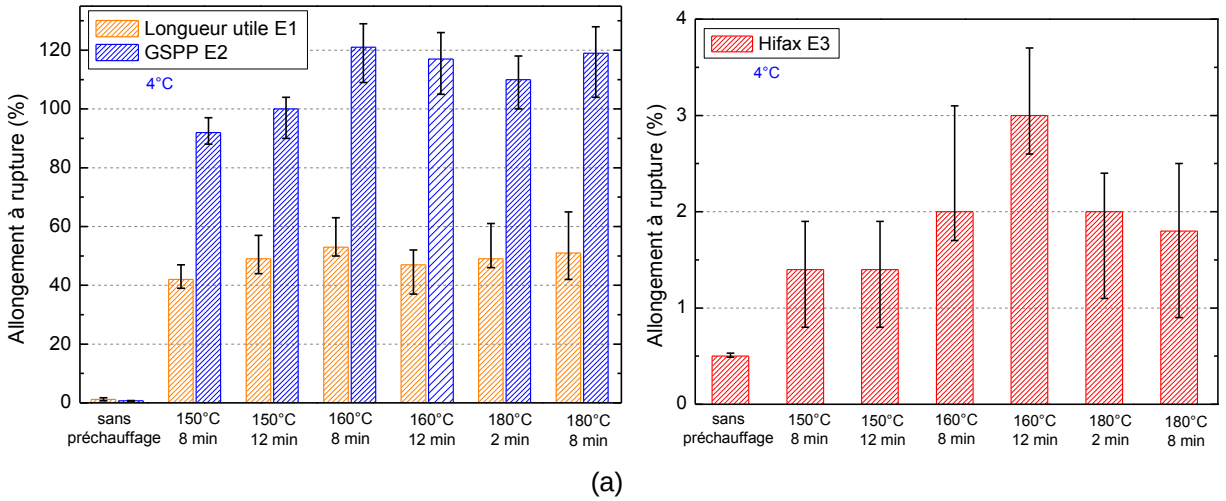
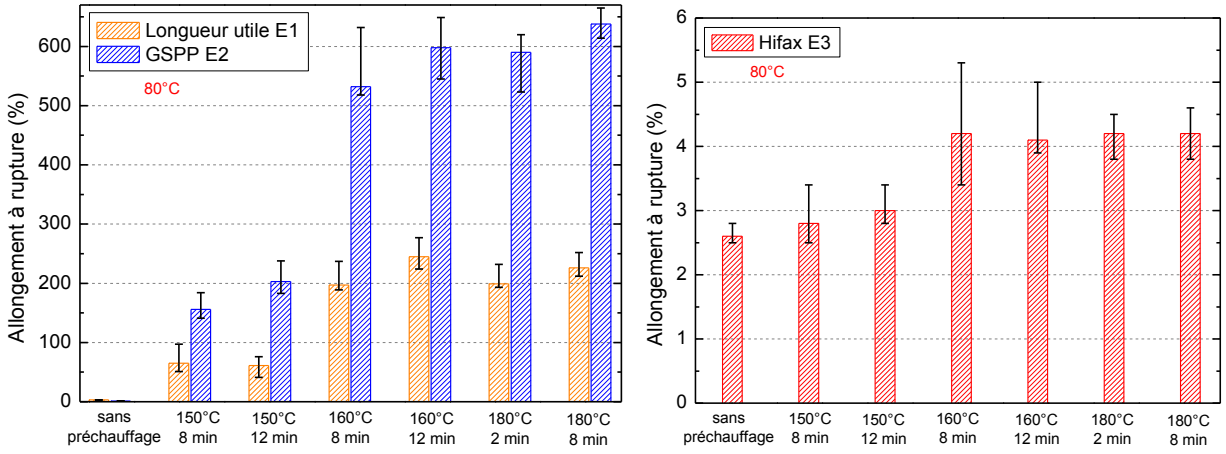


Figure 5.40 : Evolution des allongements à rupture en fonction des conditions de préchauffage de la soudure à 25°C.

Les résultats obtenus pour les essais de traction à 4°C et 80°C sont donnés à la Figure 5.41 et montrent un comportement global similaire à ceux décrits précédemment pour les essais à 25°C. Les seules différences résultent dans la valeur de l'allongement maximal atteint qui est de l'ordre de 120% pour les essais à 4°C et de l'ordre de 600% pour les essais à 80°C.



(a)

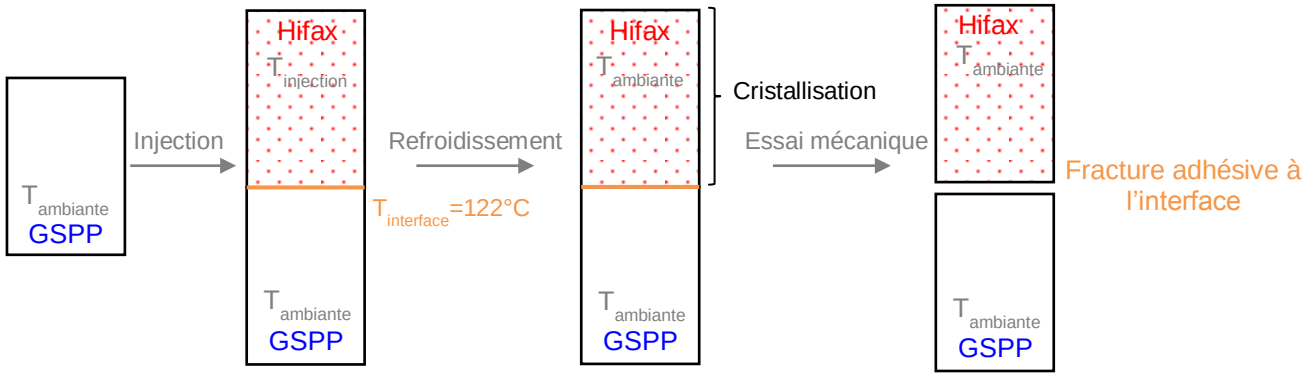


(b)

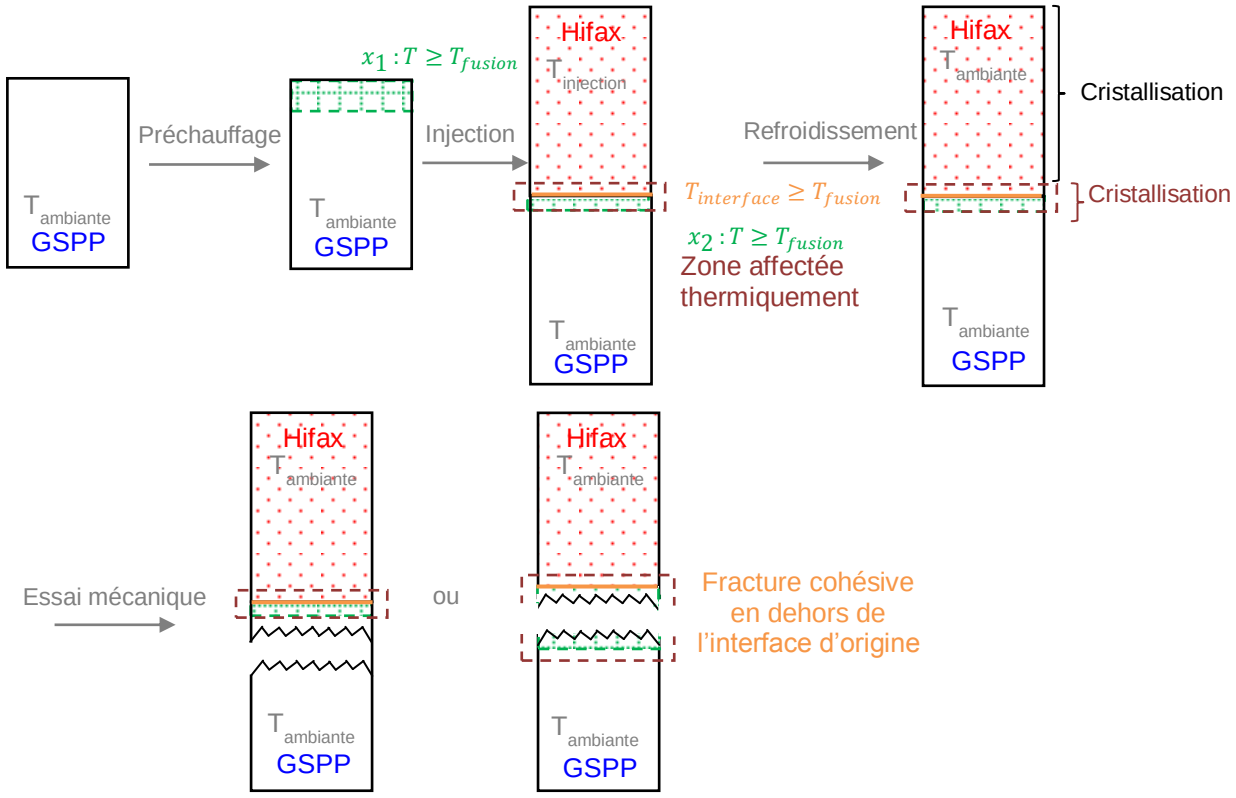
Figure 5.41 : Evolution des allongements à rupture en fonction des conditions de préchauffage de la soudure à (a) 4°C et (b) 80°C.

5.5.7 Schéma récapitulatif des soudures laboratoires

Le schéma ci-dessous illustre les mécanismes mis en jeu lors du soudage sans préchauffage initial de la surface du GSPP ainsi que la propagation de la fissure. Sans préchauffage, la mobilité des chaînes du GSPP n'est pas suffisante pour permettre un enchevêtrement avec les chaînes de l'Hifax fondu. Ceci se manifeste ensuite par une fracture adhésive le long de l'interface originale entre les deux matériaux.



Ci-dessous, le schéma met cette fois ci en évidence l'effet d'une étape de préchauffage sur la qualité de la soudure. Lors du préchauffage, une certaine épaisseur x_1 de GSPP est fondue ou proche de la fusion. Un délai entre l'étape de préchauffage et celle d'injection va légèrement faire diminuer l'épaisseur x_1 en x_2. Au moment de l'injection, l'interface entre les domaines solide et fondu est décalée de l'épaisseur x_2 vers le GSPP. On peut ainsi mettre en évidence une zone où les chaînes de l'Hifax et du GSPP ont assez de mobilité pour s'enchevêtrer et permettre la soudure. Lors du refroidissement, l'ensemble de l'Hifax cristallise et ce domaine va cristalliser de façon différente dépendant du mélange des matériaux et des conditions de refroidissement. Les essais de caractérisation de la soudure montrent des ruptures majoritaires dans la zone affectée thermiquement du matériau ou dans le GSPP de façon cohésive.



5.6 Caractérisation de la soudure fabriquée lors des essais d'instrumentation du procédé industriel

Lors de la réalisation et de l'instrumentation des soudures avec le procédé industriel décrit au Chapitre IV, des tronçons de soudure ont été prélevés afin d'être testés. Cette partie traite donc de la caractérisation mécanique des soudures réalisées dans des conditions industrielles.

5.6.1 Protocole expérimental

Des tronçons de soudure ont été prélevés dans les différents field joints réalisés en Angleterre. La Figure 5.42 montre les zones d'usinage des éprouvettes de traction à partir d'un tronçon prélevé sur le haut du tube métallique, du côté opposé au point d'entrée de la matière dans le moule d'injection. Deux zones de prélèvements ont été choisies pour vérifier l'influence de la position sur la tenue mécanique de la soudure. Un premier lot d'éprouvette est prélevé au milieu du chanfrein b) en prenant garde à positionner au maximum la soudure au milieu de la zone utile. Un second lot est prélevé en haut du chanfrein a) et, afin de le positionner le plus haut possible, une partie de la tête de l'éprouvette est inexistante. Cela n'aura aucun effet sur les essais à venir. Les dimensions des éprouvettes de traction sont les mêmes que celles prélevées sur les essais d'injection en laboratoire à la Figure 5.9. La partie inférieure de la photo permet aussi de visualiser l'important retrait qui a lieu lors du refroidissement du field joint.

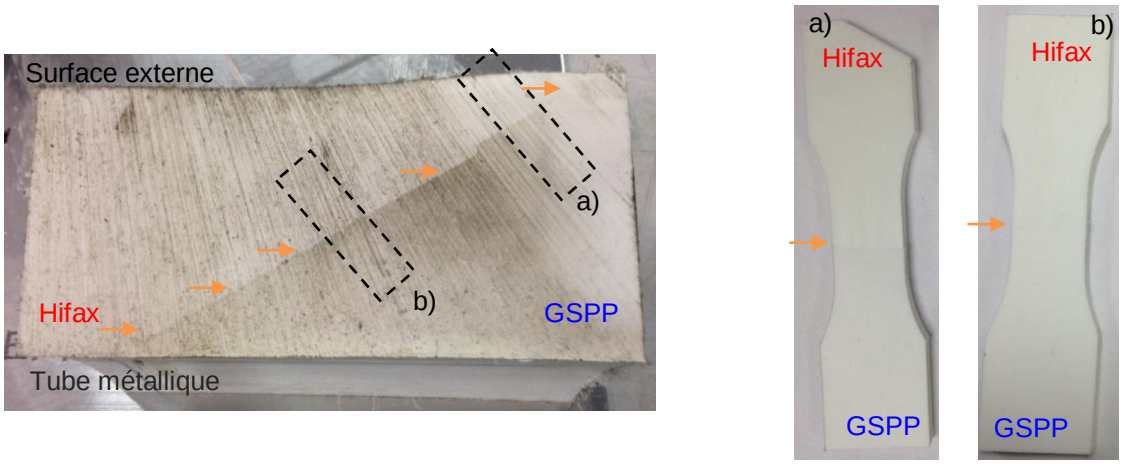


Figure 5.42 : Photos des zones de prélèvements des éprouvettes de traction dans le chanfrein du revêtement.

Il est important de noter que la soudure dans les éprouvettes usinées b) n'est pas systématiquement droite mais se trouve dans certains cas sous forme de créneau. Cette forme est due à l'usinage du chanfrein dans le procédé industriel développé au Chapitre IV, Figure 4.1.

La Figure 5.43 montre le positionnement des carrés d'analyse utilisés lors de la corrélation d'image via le logiciel VIC 3D ®. Pour cette géométrie d'éprouvette et de manière similaire aux essais précédents, quatre zones d'étude sont délimitées avec R1 et R2 dans le GSPP, R3 à cheval sur la soudure et R4 dans l'Hifax.

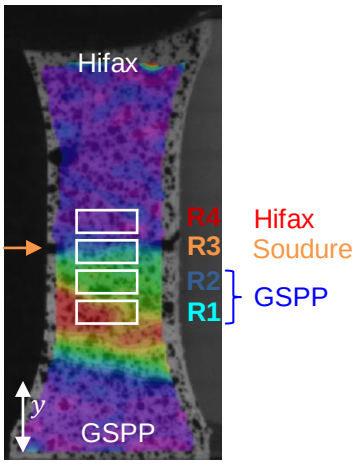


Figure 5.43 : Position des carrées d'analyse via le logiciel de corrélation d'image VIC 3D ® sur une éprouvette avec soudure industrielle.

5.6.2 Comportement mécanique des soudures industrielles

- ***Zone de rupture***

Sur l'ensemble de la campagne d'essais réalisée, deux zones de rupture sont identifiées et dépendent de l'endroit du prélèvement de l'éprouvette. Ces deux zones sont illustrées à la Figure 5.44 :

- Le long de la soudure entre le GSPP et l'Hifax pour les éprouvettes prélevées en haut du chanfrein. On remarque cependant quelques légères zones d'accroche du GSPP sur l'Hifax sur le faciès de rupture mixte qui est donc cohésif par endroit et adhésif dans d'autres.
- Dans le GSPP proche de la soudure pour les éprouvettes prélevées au milieu du chanfrein.

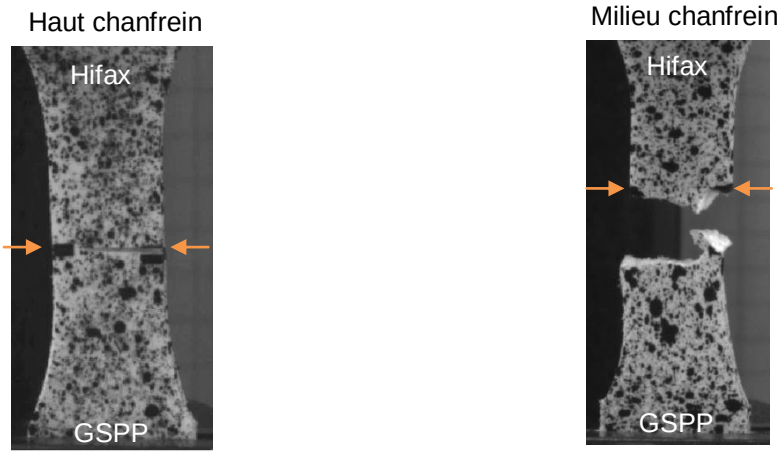


Figure 5.44 : Photos des zones de ruptures des éprouvettes industrielles usinées en haut et au milieu du chanfrein.

De plus, les éprouvettes usinées au milieu du chanfrein présentent pour certaines d'entre elles, une soudure en créneau. Le schéma de la Figure 5.45 illustre alors le lieu d'amorçage et la propagation d'une rupture dans une de ces éprouvettes. L'image MEB de cette même figure présente le faciès de rupture au point A. On observe sur la partie gauche de l'image la rupture proche de la soudure avec des billes de verre cassées due à l'usinage du chanfrein puis à droite de l'image des billes de verre non endommagées du GSPP. La faible netteté de l'image s'explique par une différence de profondeur de champ entre les deux zones de l'échantillon.

La rupture a ainsi lieu en deux temps avec une fissure nette proche de la soudure puis une propagation plus lente dans le GSPP loin de la soudure. Dans notre étude, l'analyse s'arrête au moment de l'amorçage de la rupture.

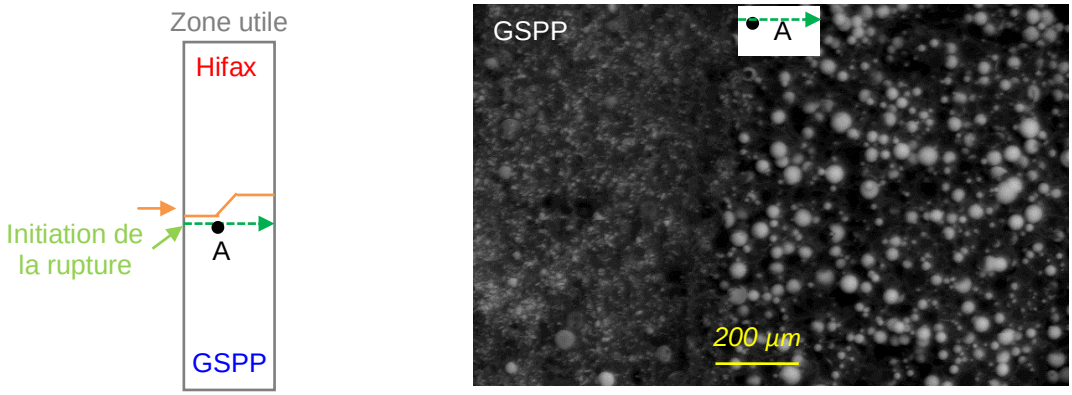


Figure 5.45 : Schéma d'une rupture d'une éprouvette avec une soudure en créneau et l'image MEB associée au point A.

- ***Contrainte – déformation***

Les évolutions des contraintes locales σ_{yy} le long de l'éprouvette en fonction de la déformation ε_{yy} sont illustrées à la Figure 5.46 pour les éprouvettes industrielles en haut et milieu de chanfrein à 25°C. En superposant les courbes des matériaux seuls, on remarque que dans le cas des soudures industrielles, le seuil apparent atteint par le GSPP et les zones de l'éprouvette R1 à R3 sont identiques. La comparaison des deux zones de prélèvement des éprouvettes met en évidence une différence de contrainte et de déformation avant rupture. En effet, l'échantillon en haut du chanfrein atteint une contrainte légèrement plus faible et une déformation deux fois moins grande que l'échantillon au milieu du chanfrein. Cette tendance est également observée pour les essais effectués à 4°C et 80°C.

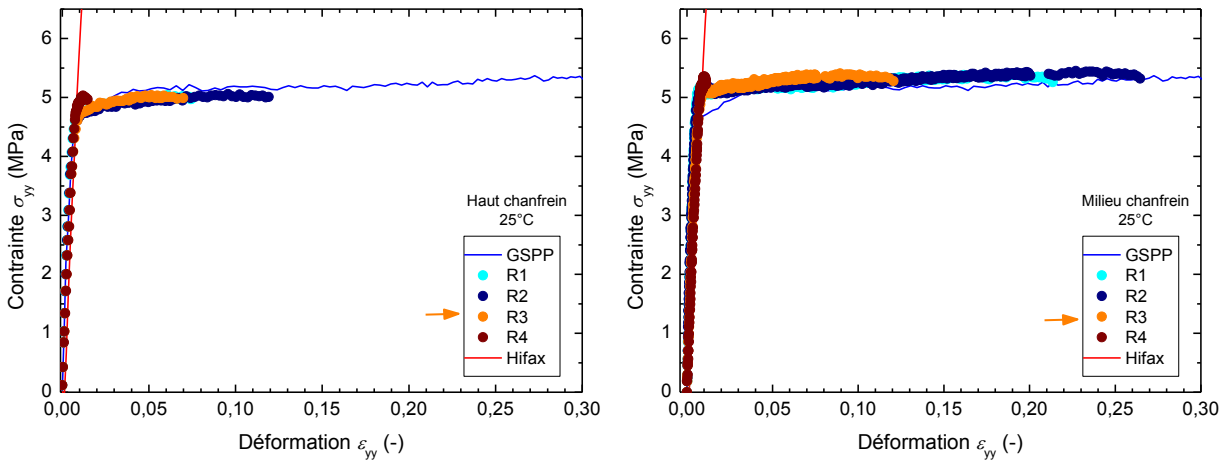
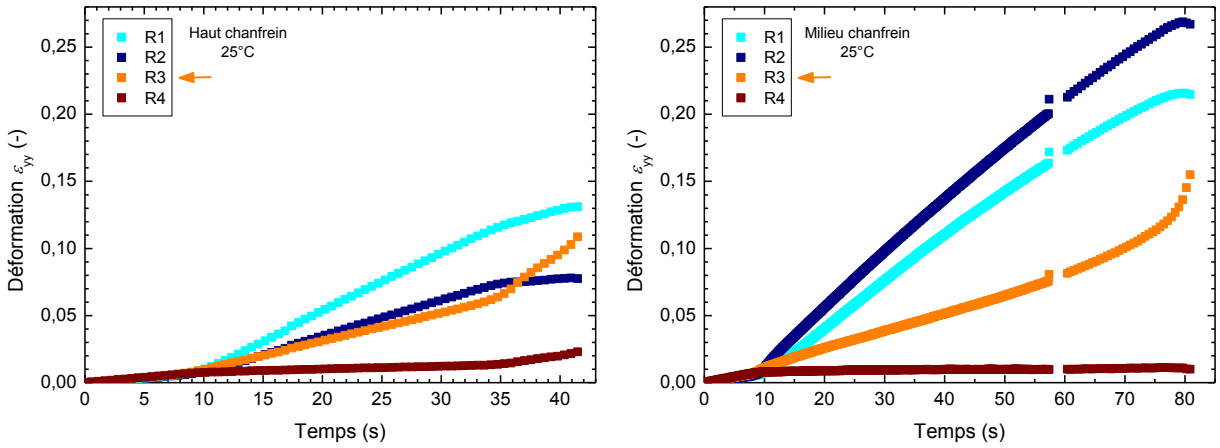


Figure 5.46 : Courbes contrainte - déformation des soudures industrielles (a) en haut de chanfrein et (b) au milieu du chanfrein testées à 25°C.

Cette même tendance peut se visualiser sur la Figure 5.47 avec l'évolution des déformations longitudinales en fonction de temps de l'essai. On constate que le temps de l'essai est plus court pour l'éprouvette en haut de chanfrein que celui du milieu de chanfrein.

Par ailleurs, le comportement général des déformations locales le long de l'éprouvette est le même que pour les soudures réalisées en laboratoire à savoir que la déformation diminue lorsque l'on se rapproche de la soudure du côté du GSPP et la déformation est quasi nulle dans l'Hifax.



(a) (b)

Figure 5.47 : Evolution des déformations longitudinales des soudures industrielles (a) en haut et (b) milieu du chanfrein testées à 25°C.

5.6.3 Analyse des conditions à rupture

Comme pour l'étude des soudures de laboratoire, les deux critères de contrainte à rupture et d'allongement à rupture sont étudiés dans ce cas-ci.

- ***Contrainte à rupture***

La contrainte juste avant la rupture est déterminée à la fois du côté du GSPP et de l'Hifax et les résultats pour les trois températures d'essai sont donnés à la Figure 5.48. La contrainte dans le GSPP est toujours supérieure à celle de l'Hifax et l'augmentation de la température d'essai diminue la contrainte finale. La différence entre les deux zones de prélèvement de l'éprouvette est de nouveau mise en évidence ici avec une contrainte maximale à rupture toujours supérieure d'environ 1 MPa pour la zone en milieu de chanfrein.

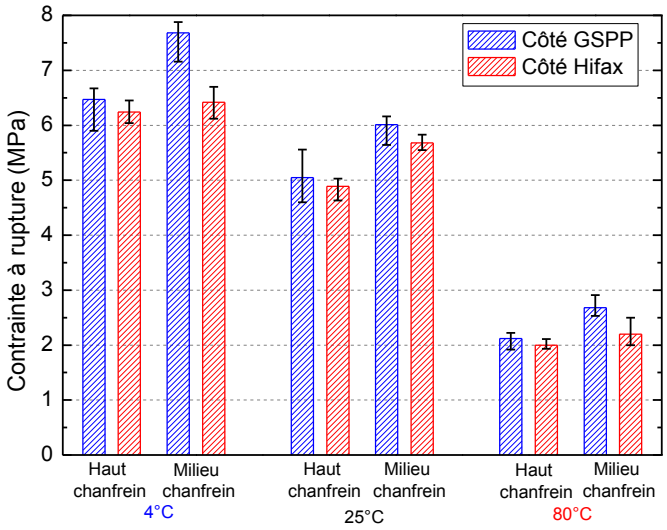


Figure 5.48 : Evolution des contraintes à rupture des soudures industrielles en haut et au milieu du chanfrein à 4°C, 25°C et 80°C.

- ***Allongement à rupture***

Les positions des extensomètres pour déterminer l'allongement à rupture dans ces soudures industrielles sont les mêmes que celles des soudures laboratoires détaillées à la Figure 5.39.

La Figure 5.49 récapitule les allongements à rupture des soudures industrielles aux trois températures d'essai de traction déterminés avec la longueur utile et le GSPP. Les allongements à rupture dans l'Hifax ne sont pas représentés sur la figure, ils sont très faibles de l'ordre de 2 à 10% pour respectivement 4°C et 80°C. On note que l'allongement à rupture n'augmente pas toujours lorsque la température augmente. En effet, l'allongement à 25°C est plus faible que celui à 4°C mais surtout l'allongement à 80°C du haut du chanfrein est très faible comparé à celui du milieu du chanfrein.

Cette nouvelle donnée confirme à nouveau l'importante différence de propriétés mécaniques entre les différentes positions le long du chanfrein du revêtement.

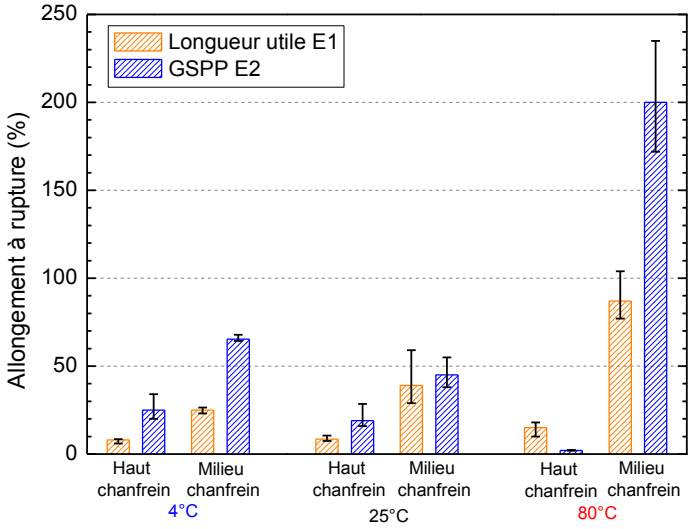


Figure 5.49 : Evolution des allongements à rupture des soudures industrielles en haut et au milieu du chanfrein à 4°C, 25°C et 80°C.

5.6.4 Interprétation des résultats des soudures industrielles

Les essais de caractérisation des soudures industrielles détaillés ci-dessus mettent en évidence une disparité de tenue mécanique en fonction de la position de la soudure dans l'épaisseur du revêtement.

En effet, d'après le Chapitre IV, nous avons vu des importants gradients thermiques au sein de l'épaisseur du revêtement entraînant ainsi des refroidissements plus ou moins lents le long du chanfrein, des zones affectées thermiquement différentes et donc des microstructures différentes. Ces microstructures différentes peuvent être à l'origine de propriétés mécaniques significativement différentes.

De plus, le remplissage de la cavité du moule d'injection dure environ 1 minute. L'Hifax fondu commence dans un premier temps à se déposer le long du tube métallique puis remonte le long du chanfrein. De ce fait, la dernière partie du parent coating en contact avec l'Hifax fondu est le haut du chanfrein et l'overlap du PP topcoat. Cela indique donc que le GSPP en haut du chanfrein a plus de temps pour refroidir après le chauffage infrarouge que le bas du chanfrein, avant d'être en contact avec le field joint. La zone affectée thermiquement au-dessus de la température de fusion du GSPP peut donc se retrouver réduite et ainsi limiter l'adhésion. Lors de la simulation numérique détaillée au Chapitre IV, l'étape de remplissage du moule d'injection est négligée donc ce refroidissement n'est pas visible dans les calculs et notamment dans les profils des zones affectées thermiquement de la Figure 4.25, après l'étape d'injection. Il faut remarquer cependant que cet argument n'est valable que pour la partie supérieure du pipeline. La partie inférieure du revêtement sera au contraire remplie au début de l'injection. On observe donc à ce moment-là une perte de la symétrie mais aucune éprouvette n'a été prélevée sur la partie inférieure du pipeline.

De surcroît, la position de l'éprouvette en haut de chanfrein n'a pas été choisie par hasard. En effet, il s'agit d'une zone stratégique où le PP topcoat vient recouvrir le GSPP du parent coating. Subsea 7 suppose que cette zone serait à l'origine d'un point de faiblesse du revêtement du pipeline. Les tests de résistance mécaniques confirment ainsi cela en indiquant une tenue mécanique plus faible en haut du chanfrein qu'au milieu du chanfrein.

En condition réelle d'utilisation d'un pipeline, le revêtement peut être soumis à d'importantes tensions lorsqu'il est enroulé autour des bobines de transport (Chapitre I). Cette zone de faiblesse en haut de chanfrein peut alors plus facilement céder et ainsi créer des fissures dans le revêtement.

La mise en évidence de cette zone de faiblesse représente une première étape. Des éventuelles solutions seront discutées dans les perspectives.

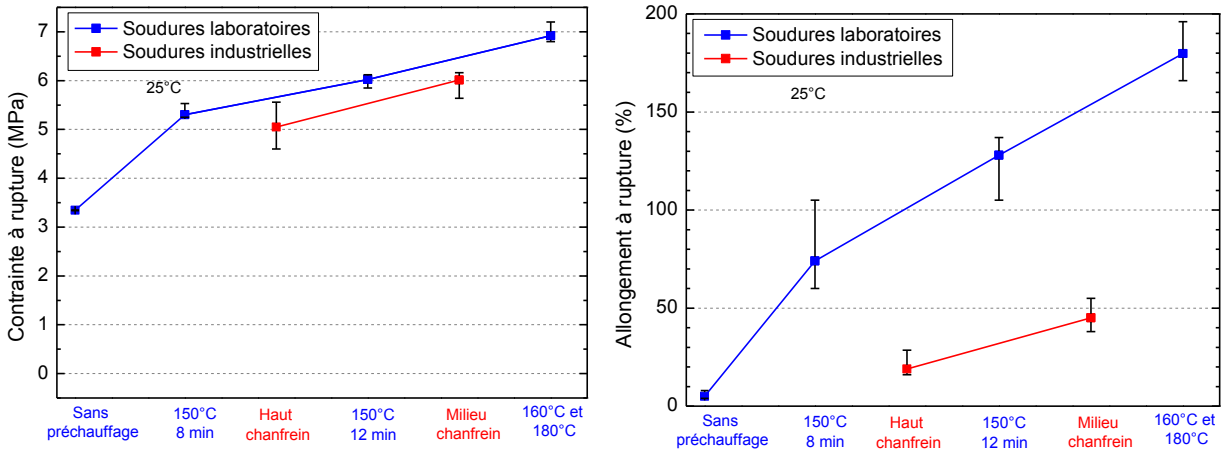
5.7 Comparaison des soudures laboratoires et industrielles

Le but premier de la réalisation de soudure à l'échelle du laboratoire était de recréer des soudures dans des conditions similaires à celles rencontrées en industrie mais sur lesquelles il était facile d'intervenir pour en modifier les paramètres. De ce fait, différentes conditions de préchauffage de la surface du GSPP ont été testées (température et temps) et l'influence de ces dernières est détaillée au paragraphe 5.5. Il convient donc de vérifier la représentativité des soudures du laboratoire par rapport aux soudures industrielles.

Un premier point de comparaison consiste à vérifier le positionnement de la zone de rupture dans l'éprouvette de traction par rapport à la soudure. On constate que pour les éprouvettes laboratoires seuls les échantillons sans préchauffage mènent à une rupture le long de la soudure. Pour les conditions avec préchauffage, la zone de rupture se retrouve systématiquement dans le GSPP. Pour les soudures industrielles, on remarque que les échantillons en milieu de chanfrein mènent à une rupture dans le GSPP mais ceux en haut du chanfrein induisent une rupture sur la ligne de soudure avec seulement quelques zones d'ancrage de GSPP.

En deuxième lieu, nous comparons les résultats des contraintes et des allongements à rupture dans le GSPP car c'est le matériau limitant dans ces essais de traction. Les données sont récapitulées à la Figure 5.50. D'après les remarques du paragraphe 5.5.6, les soudures du laboratoire avec les conditions de préchauffage suivantes 160°C 8 et 12 minutes et 180°C 2 et 8 minutes sont similaires. On constate que les contraintes à rupture obtenues dans les deux campagnes d'essai sont similaires en prenant en compte les barres d'erreur. Ces données mettent en évidence que la zone en haut du chanfrein industriel correspond aux conditions de préchauffage les plus basses pour les essais de laboratoire (150°C, 8 minutes). Au contraire, la zone au milieu du chanfrein correspond à des conditions de préchauffage plus élevées (150°C, 12 minutes). Cependant, les conditions de préchauffage supérieures (160°C et 180°C) donnent des contraintes à rupture plus élevées de 1 MPa que celles retrouvées industriellement. Cette indication peut être une solution à adapter à l'échelle industrielle c'est-à-dire de chauffer légèrement plus le chanfrein avant l'injection afin d'améliorer sa tenue mécanique.

La comparaison des allongements à rupture donne des résultats plus éloignés entre les deux campagnes d'essai. En effet, dans ce cas-là, un écart minimum de 60% est trouvé entre les soudures industrielles et les essais laboratoires avec un préchauffage. Les allongements à rupture des soudures du laboratoire sont maximisés par rapport aux soudures industrielles. En revanche, l'écart est de seulement 10% entre le haut du chanfrein et l'essai laboratoire en absence de préchauffage, ce qui coïncide avec la zone de rupture sur la soudure.



(a) (b)

Figure 5.50 : Comparaison à 25°C des (a) contraintes à rupture et (b) allongements à rupture pour les soudures laboratoires et industrielles.

5.8 Modélisation par éléments finis des essais de traction

L'objectif est de réaliser une première approche numérique par éléments finis du comportement thermomécanique des essais de traction des éprouvettes des matériaux seuls puis d'éprouvettes avec soudure. Le logiciel Abaqus est de nouveau utilisé pour réaliser cette simulation. Dans un premier temps, un modèle de comportement est identifié pour les deux matériaux du revêtement puis validé sur les résultats d'essais en traction. Ensuite, une éprouvette avec soudure est modélisée afin d'étudier les champs de contrainte dans les trois directions de l'espace. Ces contraintes sont inaccessibles par l'expérience d'où l'utilisation de la simulation.

5.8.1 Modélisation sur les éprouvettes de matériaux seuls

La géométrie utilisée est décrite à la Figure 5.51. Ses dimensions sont identiques à celles utilisées expérimentalement à la Figure 5.9. Les plans de symétrie de l'éprouvette lors de l'essai sont considérés afin de minimiser la taille des calculs. On considère donc deux plans de symétrie, l'un dans l'épaisseur et l'autre dans la largeur de l'éprouvette. Le maillage utilisé est du type C3D8H.

Le déplacement expérimental est imposé sur la totalité de la face supérieure de l'éprouvette tandis que la face basse de l'éprouvette est encastrée.

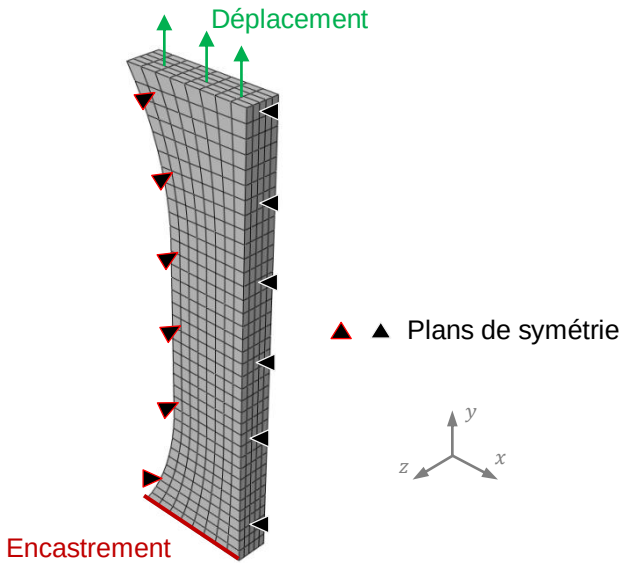


Figure 5.51 : Illustration du maillage et des conditions limites pour la modélisation par éléments finis.

Le calcul numérique nécessite de définir le comportement mécanique des matériaux à l'aide d'un modèle thermo-élasto-visco-plastique. Pour cela, la loi de Hooke et le modèle de Johnson-Cook sont utilisés. La première loi représente la partie initiale élastique caractérisée par un module d'Young E et le coefficient de Poisson ν. Le modèle de Johnson-Cook est couramment employé. Il s'agit d'un modèle empirique traduisant les dépendances à la température et à la vitesse de déformation qui sont directement liées à une loi d'écrouissage isotrope (Johnson et Cook, 1983 ; Vautrot, 2012 et Kpenyigba, 2013). Le modèle de Johnson-Cook ainsi que l'identification de ses paramètres sont développés en Annexe (Chapitre V, Annexe C). A l'aide de ces modèles, il est alors possible de modéliser le comportement en traction des matériaux.

Plusieurs hypothèses ou simplifications ont été posées afin d'effectuer ces modélisations :

- Seul le comportement à basses déformations de l'Hifax est reproduit car ce matériau est essentiellement sollicité dans son domaine élastique apparent lors des essais de traction avec soudure.
- Pour le GSPP, le phénomène de cavitation n'est pas pris en compte dans les simulations. Nous simulons le caractère très compressible du matériau mais nous ne prenons pas en compte la cavitation.
- Aucun critère d'endommagement n'est donné car ce qui nous intéresse ici est d'observer l'évolution des trois contraintes principales dans l'espace avant la rupture. Ceci implique qu'une fois que la déformation/striction se localise dans l'échantillon, cette dernière ne se propage pas le long de l'éprouvette mais reste concentrée sur un élément du maillage. De ce fait, les observations sont réalisées en début d'essai de traction.

- Dans la zone proche de la soudure, le GSPP a été préchauffé puis avec l'injection de l'Hifax, on peut supposer que les propriétés locales des matériaux sont légèrement différentes de celles du matériau loin de la soudure (microstructure différente par exemple). Toutefois, les mêmes propriétés matériau ont été définies sur l'ensemble du matériau.

Afin de valider la modélisation, les évolutions des forces au cours de l'essai sont comparées avec les données expérimentales. La Figure 5.52 illustre cette corrélation pour l'Hifax et le GSPP. On constate que la modélisation pour l'Hifax est en accord avec l'expérience. Pour le GSPP, on remarque que le comportement élastique est bien modélisé, la force maximale atteinte est la même dans les deux cas. Cependant, lors de la modélisation, la force chute très rapidement alors qu'elle reste constante dans l'expérience. Cette différence peut provenir des simplifications effectuées dans la mise en place de cette modélisation. Toutefois, la partie importante ici réside dans le fait que les forces atteintes soient identiques.

La localisation des déformations ε_{yy} est cohérente entre la modélisation et l'expérience et indiquée à la Figure 5.52. On note que la déformation maximale est localisée au centre de la zone utile de l'éprouvette ce qui est le cas dans l'expérience.

La modélisation est donc considérée comme suffisamment représentative de l'expérience et utilisée pour décrire un essai avec une soudure.

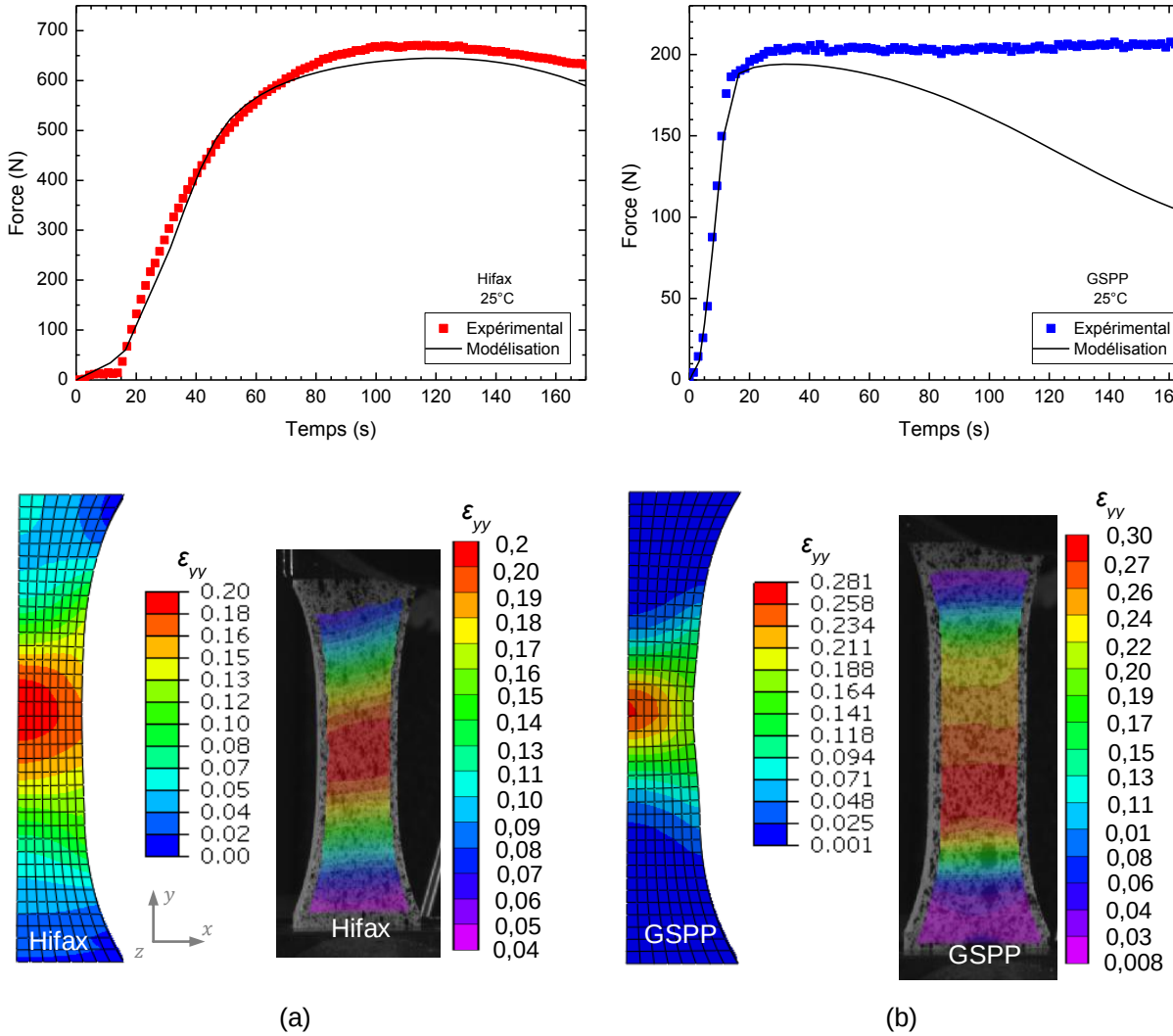


Figure 5.52 : Corrélation des forces et des déformations longitudinales expérimentales et de la modélisation (a) de l'Hifax et (b) du GSPP à 25°C.

La Figure 5.53 met en évidence les champs de contraintes σ_{xx}, σ_{yy} et σ_{zz} obtenus par le calcul pour un échantillon d'Hifax pour une déformation maximale de 0,2 et un échantillon de GSPP pour une déformation maximale de 0,28. De par les plans de symétrie utilisés pour la simulation de l'éprouvette, deux images sont données par la suite pour montrer la contrainte en surface et à cœur de l'éprouvette. On note, dans les deux cas, que les contraintes σ_{xx} et σ_{zz} sont proches de zéro. Seule la contrainte suivant l'axe de traction est élevée dans la zone utile de l'éprouvette.

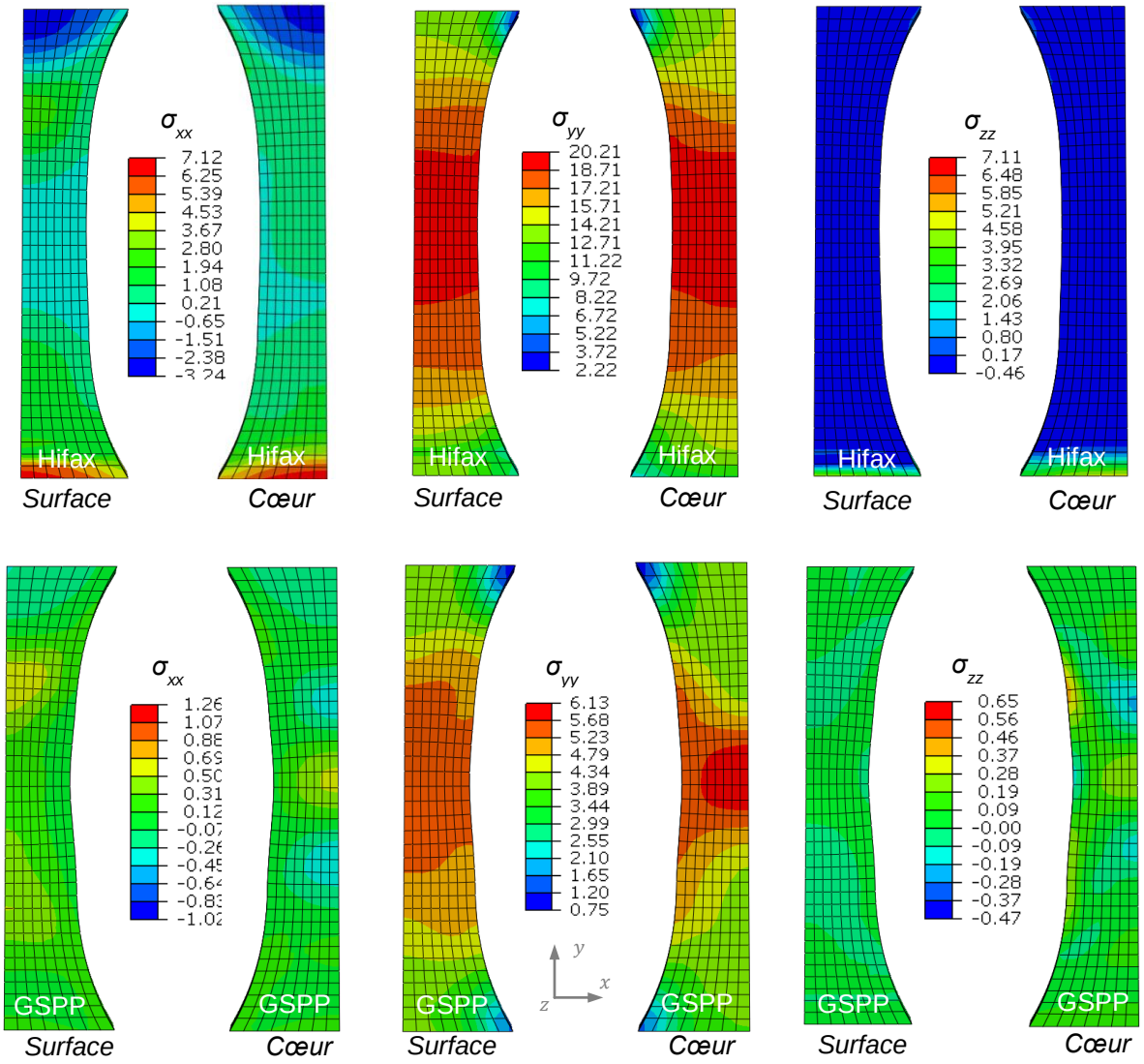


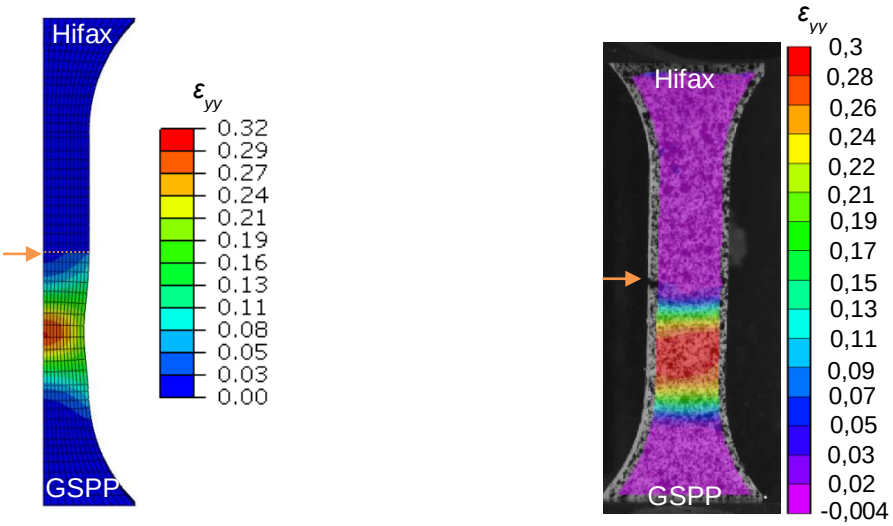
Figure 5.53 : Champs de contraintes σ_{xx}, σ_{yy} et σ_{zz} obtenus par la modélisation dans une éprouvette d'Hifax et une éprouvette de GSPP à 25°C (unité en MPa).

5.8.2 Modélisation sur les éprouvettes avec soudure

La géométrie définie est la même que celle utilisée expérimentalement et détaillée à la Figure 5.25. Les conditions aux limites ainsi que le type de maillage employés sont les mêmes que pour les éprouvettes des matériaux seuls du paragraphe 5.8.1. Un contact parfait est établi au niveau de la soudure entre les deux matériaux. L'évolution des champs de contraintes est observée au cours de l'essai ainsi que la déformation longitudinale.

La Figure 5.54 compare les champs de déformation ε_{yy} dans une éprouvette avec soudure obtenus par modélisation et expérimentalement lors d'une déformation ε_{yy} maximale de 0,3. On remarque un

comportement et une localisation similaires dans les deux cas. En effet, la déformation est essentiellement concentrée dans le GSPP jusqu'à la soudure et inexistante du côté de l'Hifax.



(a) (b)

Figure 5.54 : Champs de déformation longitudinale obtenu par (a) la modélisation et (b) l'expérience à 25°C.

Nous nous intéressons maintenant aux champs de contraintes dans les trois directions de l'espace le long de l'éprouvette. Les contraintes σ_{xx}, σ_{yy} et σ_{zz} sont représentées sur la Figure 5.55 pour une déformation longitudinale ε_{yy} maximale de 0,32 (Figure 5.54). Par comparaison avec les champs de contraintes des éprouvettes uniforme de la Figure 5.53, on constate dans la zone proche de la soudure, à la fois du côté du GSPP et de l'Hifax, l'apparition de contraintes non nulles dans les trois directions de l'espace. Or lors d'un essai de traction uniaxiale seule la contrainte longitudinale σ_{yy} doit être non nulle. On observe une contrainte transverse σ_{xx} de l'ordre de 1,2 MPa au niveau de la soudure en surface de l'éprouvette. Cette même contrainte est retrouvée dans le GSPP au niveau de la zone des congés ce qui est classique. A cœur, une contrainte transverse de l'ordre de -1,5 MPa est trouvée du côté de l'Hifax au niveau de la soudure. On note ainsi une zone avec une contrainte hydrostatique non nulle au niveau de la soudure des deux matériaux. La contrainte longitudinale σ_{yy} met en évidence le GSPP comme le matériau le plus contraint mais on note aussi la présence d'une zone au-dessus de la soudure dans l'Hifax d'environ 8 MPa. Pour la troisième contrainte σ_{zz} on remarque la présence à la fois à cœur et en surface d'une contrainte positive dans le GSPP proche de la soudure et négative pour l'Hifax.

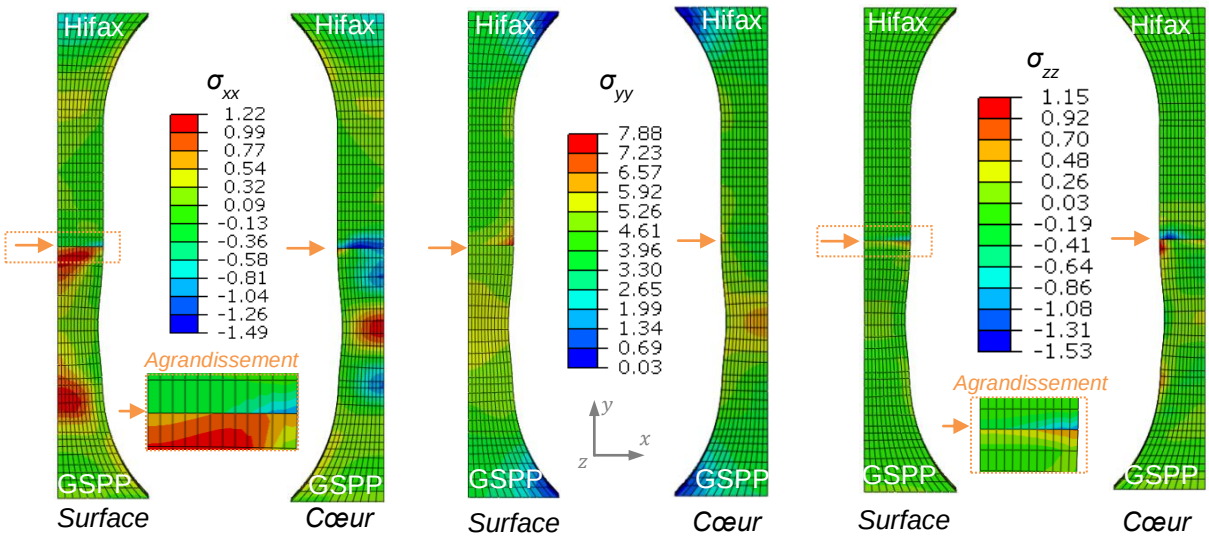


Figure 5.55 : Champs de contraintes σ_{xx}, σ_{yy} et σ_{zz} obtenus par la modélisation dans une éprouvette avec soudure à 25°C (unité en MPa).

Cette modélisation met donc en évidence une triaxialité des contraintes dans les éprouvettes proches de la soudure avec des contraintes positives dans le GSPP. En effet, les deux matériaux possèdent des propriétés très différentes et antagonistes avec notamment un matériau incompressible et l'autre très compressible. Au niveau de la soudure, une zone de conflit apparaît donc entre l'Hifax qui refuse de se compresser et le GSPP qui veut évoluer. La présence des contraintes non nulles dans les trois directions de l'espace est donc mise en évidence. Toutefois, leurs impacts sur les essais de traction ne sont pas évalués dans ce travail.

5.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes dans un premier temps intéressés à la caractérisation mécanique des matériaux de l'étude : l'Hifax et le GSPP. Nous avons montré une importante différence de comportement. En effet, quelques soient les températures de l'essai, l'Hifax atteint des contraintes et des déformations beaucoup plus importantes que le GSPP. Le matériau du field joint, l'Hifax, est presque incompressible alors que celui du parent coating, le GSPP, est très compressible. Le phénomène de cavitation du GSPP autour des microbilles de verre fragilise considérablement le matériau. C'est donc le GSPP qui imposera son comportement dans le cas d'essai avec soudure.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation mécanique des soudures réalisée à la fois par le biais de l'expérience « image » et par le biais du procédé industriel. Le procédé industriel ne permettant que difficilement la modification des paramètres de préchauffage du chanfrein, l'expérience « image » a permis de réaliser des soudures dans des conditions thermomécaniques comparables mais à une échelle réduite ce qui autorise à la fois un prélèvement facilité d'éprouvettes et l'étude de l'influence des conditions de soudage. La caractérisation mécanique des éprouvettes de la soudure « image » a mis en évidence la nécessité de réaliser une étape de préchauffage dans la fabrication d'une soudure sans quoi elle ne possède pas une tenue mécanique suffisante et dévient le point faible de l'assemblage. La température du préchauffage a une importance puisque qu'il a été montré, que les préchauffages à 150°C donnaient des contraintes et des allongements à rupture plus faibles que ceux à 160°C et 180°C. Cependant, aucune distinction réelle ne peut être effectuée entre les résultats obtenus à 160°C et 180°C. En effet, lors de ce préchauffage, la zone affectée thermiquement au-dessus de la température de fusion du GSPP est

supérieure au rayon de giration des macromolécules et l'augmentation de l'intensité du préchauffage n'a pas d'incidence sur la tenue de l'assemblage.

Des éprouvettes ont été prélevées dans un revêtement fabriqué de manière industrielle en deux positions distinctes, la première en haut du chanfrein et la deuxième au milieu du chanfrein. Les essais de caractérisation mécanique ont mis en évidence une nette différence de propriétés entre ces deux positions. En haut du chanfrein, les soudures sont plus fragiles et rompent au niveau de l'interface de soudage entre les deux matériaux. Au contraire, au milieu du chanfrein, les soudures sont plus résistantes et la rupture intervient dans le GSPP. Ces différences peuvent être reliées à l'hétérogénéité des champs de température dans l'épaisseur du revêtement. En effet, le bas du chanfrein possède une zone affectée thermiquement supérieure à celle du haut du chanfrein. De plus, lors du remplissage de la cavité du moule d'injection, dans la partie supérieure du tube, la fin du remplissage par l'Hifax intervient en haut du chanfrein. De ce fait, le haut du chanfrein a plus de temps pour refroidir entre la fin du chauffage par infrarouge et l'arrivée de l'Hifax fondu. Par ailleurs, le refroidissement en haut de chanfrein, plus proche de la surface externe du pipe est plus rapide qu'au milieu du chanfrein. De ce fait, on peut envisager un gradient de microstructure le long du chanfrein lors du refroidissement entraînant in fine des propriétés mécaniques différentes.

En terme de contrainte à la rupture, les éprouvettes avec une soudure industrielle en haut du chanfrein ont un comportement proche du comportement des soudures laboratoires réalisées avec un préchauffage à 150°C, pendant 8 minutes. Pour les soudures en milieu de chanfrein, le comportement correspond au préchauffage à 150°C, pendant 12 minutes. En revanche, du point de vue de l'allongement à rupture, les soudures industrielles tant en haut qu'au milieu du chanfrein, semblent proches du comportement des essais « image » en absence de préchauffage. Afin d'améliorer la tenue mécanique de la soudure industrielle, il serait possible d'augmenter la température de chauffage de l'infrarouge le long du chanfrein afin de se rapprocher des conditions de préchauffage laboratoire à 160°C et 180°C. Ceci permettrait d'augmenter la profondeur de la zone affectée thermiquement. Une autre solution serait de réduire le délai entre la fin du chauffage infrarouge et la mise en contact entre les deux matériaux chauds. Cependant, ce temps est normalement optimisé au maximum sur le site industriel.

La zone en haut de chanfrein est un point de faiblesse mécanique. Or cette zone est très sollicitée mécaniquement notamment lors de l'enroulement des pipelines sur les bobines de transport. Il n'est donc pas surprenant que cette zone soit le lieu d'amorçage de fissure lors de la sollicitation du revêtement dans certaines conditions.

Finalement, une première approche de la modélisation des essais de traction est réalisée via le logiciel Abaqus, afin d'observer l'évolution des champs de contraintes au cours de l'essai, le long de l'éprouvette et dans les trois directions de l'espace. Ceci a mis en évidence, proche de la soudure, une zone où la contrainte hydrostatique est non nulle. Cela indique donc la non conservation de l'uniaxialité des essais de traction lors de la caractérisation de la soudure. Cependant, ce phénomène reste à l'étape d'observation et ses possibles conséquences sur la tenue des soudures n'ont pas été étudiées plus en détail dans ce travail.

Conclusion générale

Les objectifs de ce travail étaient d'étudier le comportement des matériaux constituant le revêtement isolant des pipelines offshore au niveau de la zone de soudage et d'en caractériser la tenue mécanique. Les moyens mis en œuvre pour répondre à ces objectifs sont repris de façon synthétique dans le schéma suivant (Figure 1). On peut classer les études réalisées en quatre grandes thématiques qui sont dépendantes les unes des autres.

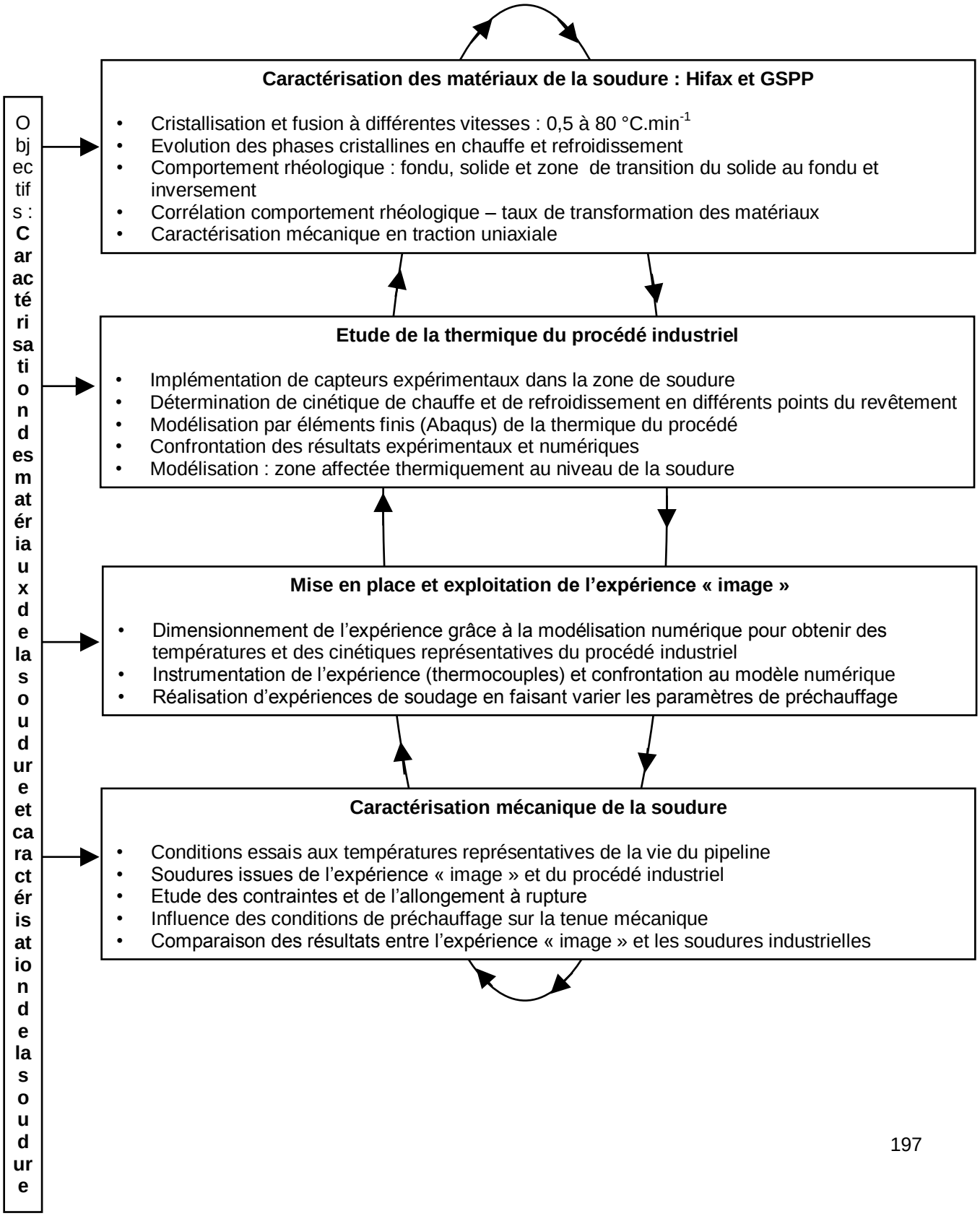


Figure 1 : Schéma récapitulatif des moyens employés pour répondre aux objectifs de la thèse.

Après avoir rappelé les étapes successives de réalisation des pipelines, nous avons étudié les deux matériaux principaux constituants le revêtement des pipelines offshore. Le premier, le GSPP est une matrice copolymère éthylène – propylène chargée de 43% en volume de microbilles de verre creuses, que l'on retrouve dans le parent coating et dont le rôle principal est l'isolation thermique du tube métallique. Le second matériau, l'Hifax est un mélange de polyéthylène et de polypropylène, que l'on retrouve au niveau du field joint afin d'assurer la continuité du revêtement entre deux tubes consécutifs. De premier abord, ces matériaux semblent posséder un comportement complexe et singulier mais au fil des analyses, nous nous rendons compte du choix judicieux de ces derniers. De par l'importante épaisseur du revêtement, la gamme des cinétiques de refroidissement et de chauffe est très étendue. Ces cinétiques sont fortement dépendantes de la position dans l'épaisseur du revêtement avec des cinétiques rapides en surface externe du tube (de l'ordre de 20 °C.min^{-1}) et des cinétiques très lentes au centre du revêtement (de l'ordre de -0,1 °C.min^{-1}). L'étude de la fusion et de la cristallisation des deux matériaux a permis de mettre en évidence les températures caractéristiques en fonction de la position dans le revêtement. Nous avons montré dans les deux cas, la grande sensibilité de la cristallisation à la vitesse de refroidissement. Pour les fusions, on remarque dans les deux matériaux un pic à basse température correspondant à la fraction de polyéthylène et un pic dominant à plus haute température correspondant au polypropylène. Pour l'Hifax, le pic de fusion est multiple permettant au matériau de s'accommoder sur une large gamme de temps et de température lors du refroidissement du field joint. Des essais au synchrotron ont permis d'étudier l'évolution des phases cristallines au cours de la fusion et de la cristallisation. L'Hifax cristallise à la fois sous la forme α et γ alors que le GSPP seulement sous sa forme α. La quantité de phase γ présente dans le premier matériau est dépendante de la cinétique de refroidissement et donc de la position dans l'épaisseur du revêtement : plus on se rapproche du centre du field joint, plus la phase γ est présente en quantité importante. De ce fait, la microstructure des matériaux va évoluer le long du revêtement et ainsi induire potentiellement des propriétés finales différentes.

Le comportement rhéologique à l'état fondu a été étudié afin d'obtenir les temps de relaxation rhéologique. Ce temps est important lors de l'étude du soudage afin de vérifier de la possibilité de mouvement des chaînes et donc de leurs possibles interpénétrations. Ce temps est de l'ordre de 1 seconde à l'état fondu, 200°C, pour le GSPP et de 0,3 secondes pour l'Hifax. L'étude en torsion rectangulaire à l'état solide montre une bonne corrélation avec les essais mécaniques aux faibles déformations et permet d'avoir accès aux températures de transition des matériaux. Finalement, la zone de transition de l'état fondu à l'état solide et inversement de l'état solide à l'état fondu est analysée à différentes vitesses de refroidissement et de chauffe. Il est ainsi possible de corréler des données de mise en forme lors du refroidissement avec l'évolution du taux de transformation du matériau. Nous avons remarqué que l'évolution des modules dynamiques ainsi que celle de la viscosité complexe pouvait être associée au début de la cristallisation lors du refroidissement et au pic de fusion lors de la chauffe. La viscosité complexe est multipliée par 10 pour des taux de transformation compris entre 10% et 50% selon la vitesse de descente en température et le matériau.

Afin de compléter la caractérisation des matériaux, des essais de tractions uniaxiales sont réalisées à différentes températures correspondant à différents stades de la vie du revêtement (stockage et utilisation en mer). Ces essais mécaniques ont mis en évidence une très grande disparité de propriétés entre les deux matériaux. En effet, d'un côté, l'Hifax est un matériau quasiment incompressible et très résistant, de l'autre côté, le GSPP est un matériau très compressible et fragile. Des images MEB ont permis de mettre en évidence le phénomène de cavitation lors des essais de traction du GSPP traduisant une absence de cohésion entre les billes de verre et la matrice polymère.

En parallèle à l'étude de caractérisation des matériaux, la thermique du procédé de fabrication de l'isolation du pipeline a été étudiée afin de déterminer les cinétiques mises en jeu lors du procédé de soudage. Une implémentation sophistiquée de capteurs thermiques lors de la réalisation de soudures

industrielles a permis d'obtenir des relevés de température en différents points stratégiques le long du revêtement. Une modélisation par éléments finis des différentes étapes du procédé industriel de soudage a été développée et confrontée à l'expérience. La bonne corrélation entre la modélisation et l'expérimentation en différents points du revêtement permet d'avoir accès à l'intégralité du champ de température et en particulier à la zone affectée thermiquement. Cette zone définit l'épaisseur de GSPP qui va se trouver à un moment donné au-dessus de sa température de fusion lors du procédé de soudage et ainsi intervenir dans la réalisation de la soudure entre les deux matériaux. Cette zone affectée thermiquement est fonction du temps : il doit être suffisant pour permettre le mouvement des chaînes (temps de relaxation déterminé par rhéologie dans le fondu) et donc une possible interpénétration des chaînes à l'interface.

La réalisation de soudures industrielles étant peu flexible, une expérience à échelle réduite du laboratoire a été mise en place. Cette expérience « image » reprend les deux étapes clés du procédé de soudage : le préchauffage de la surface à souder et l'injection de la matière fondue en contact sur cette surface. De ce fait, il est plus facile de faire varier les conditions de préchauffage, temps et température et ainsi d'en étudier l'influence sur la réalisation de la soudure. Une attention particulière a été portée sur la représentativité de l'expérience « image » par rapport au procédé industriel en termes de cinétiques de refroidissement. Cette expérience a été dimensionnée par éléments finis afin d'obtenir des zones affectées thermiquement représentatives de l'essai industriel. La thermique issue de la modélisation est comparée à des relevés expérimentaux lors de différents essais. Une bonne corrélation est obtenue.

Afin de juger de la qualité de la soudure réalisée par cette expérience « image », des essais mécaniques ont été mis en place par le biais de tractions uniaxiales sur des échantillons contenant une soudure au milieu de leurs zones utiles. Dans un premier temps, ces essais ont pu mettre en évidence l'importance de l'étape de préchauffage. En effet, sans préchauffage, la résistance de la soudure est très faible et la rupture s'initie et se propage le long de l'interface de la soudure. Cela vient du fait que la surface du GSPP en contact avec l'Hifax fondu (180°C) n'atteint jamais sa température de fusion ce qui ne permet pas l'interpénétration des chaînes au niveau de l'interface qui est responsable d'une « bonne » soudure résistante mécaniquement. Parmi les températures de préchauffage testées, une température se différentie du lot, il s'agit des essais à 150°C, c'est-à-dire en-dessous de la température de fusion du GSPP. En effet, les contraintes ainsi que les allongements à rupture sont améliorés par rapport à l'absence de préchauffage mais elles ne sont pas encore optimales et restent en deçà des données obtenues avec les températures de préchauffage égales ou supérieures à la température de fusion. On remarque par ailleurs qu'en présence de préchauffage, la soudure résiste mécaniquement et que la rupture s'initie essentiellement dans le matériau le plus fragile : le GSPP. Cette rupture s'initie dans la zone affectée thermiquement définie précédemment et présente un faciès de rupture cohésif. Pour les soudures issues d'un préchauffage à 160°C ou 180°C, les contraintes et les allongements à rupture sont similaires et ainsi les deux conditions de préchauffage sont non discriminantes. Ceci est dû au fait que les deux conditions induisent une zone affectée thermiquement du même ordre de grandeur et supérieure à la profondeur nécessaire pour l'interpénétration des chaînes.

En parallèle, des échantillons ont été prélevés le long du chanfrein dans le revêtement du procédé industriel. L'influence de la position dans l'épaisseur du revêtement est testée en prélevant des éprouvettes en haut et au milieu du chanfrein. Elles ont été testées dans les mêmes conditions que les soudures de l'expérience « image ». Une différence de tenue mécanique est observée entre les échantillons en haut du chanfrein et au milieu du chanfrein : en haut du chanfrein, les contraintes ainsi que les allongements à rupture sont inférieurs à ceux mesurés au milieu du chanfrein. L'amorçage de la rupture se fait en haut du chanfrein le long de la soudure initiale entre les deux matériaux. Au contraire, pour les essais en milieu du chanfrein, l'amorçage se produit dans le GSPP dans la zone affectée thermiquement par les étapes de chauffage. Ces remarques sont en accord avec les observations de la société Subsea 7 d'un point de faiblesse mécanique en haut de chanfrein (Figure 2). Plus précisément, le point d'amorçage des fissures est supposé se situer au niveau de la jonction

entre le GSPP et le PP topcoat du parent coating (Figure 2). De par la taille des éprouvettes de traction, un prélèvement exactement à cette jonction n'a pas été possible. Néanmoins, d'après les résultats du Chapitre IV, on peut supposer qu'en ce point les propriétés mécaniques sont encore inférieures à celles déterminées avec les éprouvettes prélevées en haut de chanfrein. En effet, la jonction se trouvant plus haute que les échantillons testés, le délai entre la fin du chauffage infrarouge et le contact avec l'Hifax fondu est plus important encore, ce qui ne favorise donc pas l'adhésion entre les deux matériaux.

Perspectives industrielles

Ce travail nous permet d'envisager plusieurs pistes d'amélioration soit en jouant sur les matériaux, soit sur le procédé.

Les essais mécaniques réalisés sur les soudures « image » et industrielle ont pu mettre en évidence que le GSPP représente la zone de faiblesse de l'assemblage et non la soudure elle-même. La faiblesse du GSPP provient probablement de sa composition intrinsèque plus que du chemin thermique suivi lors du procédé de soudage. Il serait envisageable de réduire le contraste de propriétés entre les deux matériaux au niveau de la soudure afin d'obtenir un gradient de propriété plus doux, mais il ne faut pas que cela soit au détriment des propriétés d'isolation.

La zone en haut de chanfrein, au niveau de la jonction entre le GSPP et le PP topcoat est une zone stratégique où plusieurs effets viennent contribuer aux résultats observés. Le premier est le refroidissement du chanfrein lors du délai entre la fin du préchauffage infrarouge et le moment où l'Hifax fondu vient en contact avec le chanfrein lors du remplissage de la cavité. Dans la partie supérieure du revêtement, opposée au point d'injection, cette zone est une des dernières à être remplie et donc a plus de temps pour refroidir avant l'arrivée de l'Hifax fondu. Le soudage entre les deux matériaux se trouve diminué. Le deuxième effet vient des étapes de refroidissement du moule d'injection et de trempe qui conduisent évidemment à un refroidissement plus rapide de la surface externe du revêtement, le haut du chanfrein en ressent donc très rapidement les effets. L'accumulation de ces deux points indique que le haut du chanfrein est moins chaud lors du soudage et qu'il sera refroidi plus vite laissant ainsi moins de temps pour la propagation de la chaleur de l'Hifax vers le parent coating. Il serait intéressant de prélever des échantillons de soudure dans la partie inférieure du revêtement, même côté que le point d'injection, afin de vérifier l'impact du délai entre la fin du chauffage infrarouge et le contact entre les deux matériaux. Ce délai devrait être moins long que dans la partie supérieure et donc limiter la diminution de température du chanfrein et ainsi permettre un soudage plus optimal.

Une solution serait d'augmenter la température du chauffage infrarouge au niveau de cette zone afin d'augmenter l'épaisseur de la zone affectée thermiquement. Dans ce cas, malgré le refroidissement dû au délai entre les deux étapes, la température d'interface serait supérieure à la fusion du GSPP et la zone affectée thermiquement plus épaisse qu'avec le procédé actuel.

Une autre solution est de minimiser le délai entre la fin du chauffage infrarouge et la mise en place du moule d'injection mais cela peut être délicat dans un environnement industriel.

Un autre paramètre qui pourrait avoir un effet sur la tenue mécanique de la soudure est la pression lors de l'étape d'injection et de maintien. Augmenter cette dernière permettrait un meilleur contact entre les deux matériaux et ainsi favoriserait l'adhésion. Cependant, de par la conception du moule en trois parties, la pression actuelle fournie dans le moule d'injection est la pression maximale que le moule peut supporter. Cela nécessiterait de modifier la conception du moule ce qui est délicat car elle permet de réaliser des injections de field joints les unes à la suite des autres au cours de l'avancement du pipe.

L'état de surface du chanfrein a une importance pour l'adhésion de l'Hifax. Ce dernier est usiné avant la réalisation de la soudure pour permettre le soudage des tubes métalliques et éliminer toutes traces

de polluant éventuel qui se serait déposé lors du stockage des pipes. Cependant, nous avons pu observer sur site industriel que cet usinage mène à une surface de chanfrein très chaotique avec des rugosités prononcées et même la présence de cavité le long du chanfrein. L'Hifax fondu va venir épouser les différentes aspérités de la surface. Il faut donc que l'Hifax soit le plus fluide possible pour recouvrir l'intégralité des cavités et rugosités et ainsi permettre un ancrage mécanique. Le temps durant lequel l'Hifax est maintenu dans un état fluide est plus court en haut de chanfrein dû au refroidissement du moule d'injection et de la trempe.

De surcroît, la présence d'un angle (point A sur la Figure 2) est favorable à l'apparition de singularités de contraintes et elles sont d'autant plus importantes que l'angle β est faible (Maders *et al.*, 1990). Afin de limiter cela, il serait envisageable de modifier l'usinage de ce chanfrein en augmentant l'angle voire en lui donnant une forme proche d'un arc de cercle. Nous concevons par ailleurs que la multiplication des rugosités voire des cavités lors de l'usinage du chanfrein multiplie localement ces singularités de contraintes.

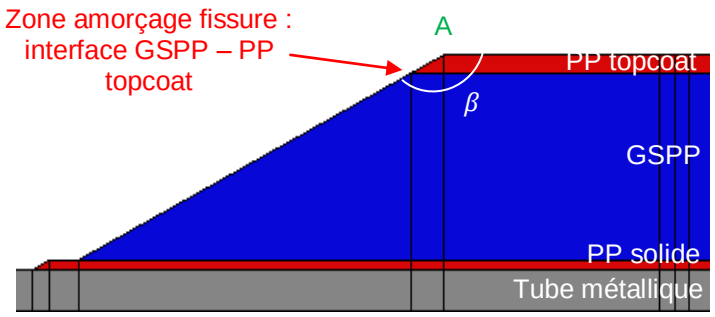


Figure 2 : Schéma du revêtement du tube métallique.

Le temps de refroidissement de chaque soudure est long, 24 heures pour que l'intégralité du revêtement atteigne la température ambiante. Ce temps peut aussi avoir l'avantage de limiter les contraintes thermiques au sein du field joint. En effet, l'Hifax est maintenu à une température élevée pendant longtemps permettant ainsi à ce dernier de s'accommoder et de relaxer en partie les contraintes thermiques. De plus, on observe au cours du refroidissement la formation d'un retrait au centre du field joint. Ce dernier apparait car le polymère n'est pas figé rapidement au centre. Ce retrait se forme au centre du field joint et ne touche pas les extrémités au niveau des soudures avec le parent coating donc cela ne devrait pas avoir d'effet néfaste sur la soudure.

En conclusion, les points suivants sont à optimiser pour l'obtention d'une soudure optimale tout le long du chanfrein :

- Une surface du chanfrein lisse et exempte de polluants
- Un polymère de field joint le plus fluide possible
- Un chanfrein préchauffé par infrarouge avec un profil de température plus élevé en haut de chanfrein (supérieur à l'actuel)
- Minimiser le délai entre le chauffage infrarouge et l'injection du field joint
- Minimiser le temps d'injection de la matière dans la cavité du moule
- Une pression dans le moule d'injection supérieure pour favoriser un meilleur contact entre les deux matériaux
- Un refroidissement du moule et de la trempe à limiter sur la zone de l'overlap du PP topcoat

Perspectives académiques

Des études mécaniques supplémentaires mériteraient d'être réalisées. Il serait intéressant de modifier la géométrie de l'éprouvette de traction afin de solliciter plus la soudure contrairement aux essais réalisés dans cette thèse qui sollicitent globalement le matériau le plus faible, le GSPP. Pour cela, il serait judicieux de travailler sur une éprouvette cylindrique et de réaliser au niveau de la soudure une entaille afin de préfissurer de façon contrôlée la soudure. Cette étude permettrait peut-être de distinguer les différentes conditions de préchauffage effectuées lors de l'expérience « image ».

De plus, deux autres modes de sollicitation pourraient être testés. Le premier mode de sollicitation est le cisaillement que l'on peut retrouver dans le revêtement des pipelines. Le deuxième mode de sollicitation est la flexion trois points. Ce mode serait représentatif de ce que subit la soudure lors du bobinage du pipeline sur les bobines de transport des bateaux.

Il serait par ailleurs utile de s'intéresser à la durabilité de ces isolations de pipelines offshore : propagation de fissures, comportement en fatigue représentatif des sollicitations auxquelles est soumis le pipeline sous l'effet des courants marins.

La microstructure des deux matériaux mériterait d'être observée afin de la relier au comportement mécanique des soudures. Deux points seraient tout particulièrement à étudier. Le premier serait d'observer l'évolution de la microstructure dans l'épaisseur de la zone affectée thermiquement lors des étapes successives du soudage à la fois du côté du GSPP et du côté de l'Hifax. Le second serait d'étudier l'évolution de la microstructure le long du chanfrein pour corréler la différence de tenue mécanique entre le haut et le milieu du chanfrein à une différence de microstructure. Cependant, il est important de noter que l'observation de la microstructure est très délicate dans le cas du GSPP avec la présence des nombreuses microbilles de verre.

La présence des phases cristallines α et γ dans l'Hifax a été déterminé au Chapitre II. Il serait intéressant de réaliser des essais de diffraction des rayons X aux grands et aux petits angles sur des échantillons prélevés directement dans un revêtement de pipeline. Cette étude permettrait de mettre en évidence la relation entre la quantité de phase γ et la position dans l'épaisseur du revêtement et donc in fine les propriétés mécaniques.

L'ensemble des données matériaux déterminées lors de ce travail de thèse peut permettre par la suite d'implémenter une modélisation thermomécanique du procédé industriel de soudage. Il est nécessaire de commencer par modéliser le dépôt du parent coating sur le tube métallique ainsi que son chanfreinage qui induit à la fois une libération des contraintes initialement présentes et une apparition de nouvelles contraintes notamment au sommet du chanfrein au niveau de l'angle entre le GSPP et le PP topcoat. Les résultats obtenus à l'issue de cette modélisation serviront de données initiales au procédé de soudage dont nous avons présenté les étapes au Chapitre IV. Cette étude permettra ainsi de déterminer la distribution des contraintes résiduelles présentes dans l'ensemble du pipeline et en particulier au voisinage de la soudure.

Références bibliographiques

3M. “Fiche technique : Glass Bubbles S38XHS”. Consulté en 2016.

Absi, J. et J.C. Glandus. 2004. “Improved method for severe thermal shocks testing of ceramics by water quenching.” *Journal of the European Ceramic Society* 24: 2835-2838.

Acierno, S. et N. Grizzuti. 2003. “Measurements of the rheological behavior of a crystallizing polymer by an “inverse quenching” technique.” *Journal of Rheology* 47: 563-576.

Agassant, J.F., P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes et M. Vincent. 2014. “Mise en forme des polymères – Approche thermomécanique de la plasturgie.” 4ème édition, Tec & Doc. Lavoisier.

Aris-Brosou, M., M. Vincent, J.F. Agassant, R. Castellani et N. Billon. 2016. “Rhéologie dans la zone de transition cristallisation/fusion : application à des copolymères.” *Rhéologie*, 30: 21-28.

Aris-Brosou, M., M. Vincent, J.F. Agassant et N. Billon. 2017. “Viscolelastic rheology in the melting and crystallization domain: application to polypropylene copolymers.” *Journal of Applied Polymer Science*, 134: 44690.

Aufray, M. 2005. “Caractérisation physico-chimique des interphases époxy-amines / oxyde ou hydroxyde métallique et de leurs constituants.” Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Baldan, A. 2012. “Adhesion phenomena in bonded joints.” *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 38: 95-116.

Barber, P. et J.R. Atkinson. 1974. “The use of tensile tests to determine the optimum conditions for butt fusion welding certain grade of polyethylene, polybutene-1 and polypropylene pipes.” *Journal of Materials Science*, 9: 1456-1466.

Barton, C., H. Hambling, B. Mahlstedt et D. Davis. 2015. “2015 Deepwater solutions and records for concept selection.” *Offshore Magazine*.

Benallal, A., P. Maurel et J.F. Agassant. 2008. “Wax deposit accumulation in a cylindrical Couette geometry.” *Comptes Rendus Mécaniques* 336: 835-839.

Beyler, C. et M. Hirschler. 2002. “Thermal decomposition of polymers.” *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* 110-131.

Billon, N., P. Barq et J.M. Haudin. 1991. “Modelling of the cooling of semi-crystalline polymers during their processing.” *International Polymer Processing* 6: 348-355.

Blaine, R.L. “Thermal applications note: Polymer heats of fusion.” Référence TN048, TA Instruments, New Castle, USA.

Bordival M. 2009. “Modélisation et optimisation numérique de l’étape de chauffage infrarouge pour la fabrication de bouteilles de PET par injection-soufflage.” Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Bouchonneau, N., V. Sauvant-Moynot, D. Choqueuse, F. Grosjean, E. Poncet et D. Perreux. 2010. “Experimental testing and modelling of an industrial insulated pipeline for deep sea application.” *Journal of Petroleum Science and Engineering* 73: 1-12.

Boutahar, K., C. Carrot et J. Gillet. 1996. “Polypropylene during crystallization from the melt as a model for the rheology of molten-filled polymers.” *Journal of Applied Polymer Science* 60: 103-114.

Boutahar, K., C. Carrot et J. Gillet. 1998. “Crystallization of polyolefins from rheological measurements between the transformed fraction and the dynamic moduli.” *Macromolecules* 31: 1921-1929.

Boutaous, M., N. Brahmia et P. Bourgin. 2010. “Parametric study of the crystallization kinetics of a semi-crystalline polymer during cooling.” *Comptes Rendus Mécanique* 338: 78-84.

Brahmia, N. 2007. “Contribution à la modélisation de la cristallisation des polymères sous cisaillement : application à l’injection des polymères semi-cristallins.” Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquée de Lyon.

Bretas, R.E.S et R.L. Powell. 1985. “Dynamic and transient rheological properties of glass filled polymer melts.” *Rheologica Acta* 24: 69-74.

Bruschi, R., L. Vitali, L. Marchionni, A. Parrella et A. Mancini. 2015. “Pipe technology and installation equipment for frontier deep water projects.” *Ocean Engineering* 108: 369-392.

Candau, N., C. Pradille, J.L. Bouvard et N. Billon. 2016. “On the use of a four-camera stereovision system to characterize large 3D deformation in elastomers.” *Polymer Testing*, 56: 314-320.

Carrot, C., J. Guillet et K. Boutahar. 1993. “Rheological behavior of a semi-crystalline polymer during isothermal crystallization.” *Rheologica Acta* 32: 566-574.

Carrot, C. et J. Guillet. 1999. “Viscoélasticité linéaire des polymères fondus.” *Techniques de l’ingénieur*, référence AM 3 620: 1-19.

Cassagnau, P. 2008. “Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites.” *Polymer* 49: 2183-2196.

Chaudemanche, S. 2013. “Caractérisation in situ de l’endommagement volumique par spectroscopie Raman et rayon X de différents polypropylènes déformée en traction uniaxiale.” Thèse de doctorat, Université de Lorraine.

Chiari, Y.L., M. Vadlamudi, R. Chella, K. Jeon et R.G. Alamo. 2007. “Overall crystallization kinetics of polymorphix propylene-ethylene random copolymers: a two-stage parallel model of Avrami kinetics.” *Polymer* 48: 3170-3182.

Cho, K., F. Li et J. Choi. 1999. “Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends.” *Polymer* 40: 1719-1729.

Choqueuse, D. 2012. “Experimental study and analysis of the mechanical behavior of syntactic foams used in deep sea.” Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté

Choqueuse, D., A. Chomard et C. Bucherie. 2002. “Insulation materials for ultra deep sea flow assurance: Evaluation of the material properties.” Offshore Technology Conference, 2002, Houston, USA, OTC 14115.

Choqueuse, D., P. Davies, D. Perreux, L. Sohier et J.Y. Cognard. 2010. “Mechanical behavior of syntactic foams for deep sea thermally insulated pipeline.” *Applied Mechanics and Materials* 24-25: 97-102

Coppola, S., S. Acierno et N. Grizzuti. 2006. “Viscoelastic behavior of semicrystalline thermoplastic ppolmers during the early stages of crystallization.” *Macromolecules* 39: 1507-1514.

Cser, F. 2001. “About the Lorentz correction used un the interpretation of small angle X-ray scattering data of semicrystalline polymers.” *Journal of Applied Polymer Science* 80: 2300-2308.

De Gennes, P. 1980. “Physique des surfaces et des interfaces – sur la soudure des polymères amorphes.” *Académies des Sciences de Paris*.

Delaunay, D., P. Le Bot, R. Fulchiron, J.F. Luve et G. Régnier. 2000. “Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part I: Influence of a non-perfect thermal contact.” *Polymer Engineering and Science* 40: 1682-1691.

Delaunay, D., P. Le Bot, R. Fulchiron, J.F. Luve et G. Régnier. 2000. “Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part II: Influence of a non-perfect thermal contact.” *Polymer Engineering and Science* 40: 1692-1700.

Derakhshandeh, M. 2015. “Crystallization of polypropylene: experiments and modelling.” Thèse de doctorat, British Columbia, Canada

Derakhshandeh, M., A.K. Doufas et S.G. Hatzikiriakos. 2014. “Quiescent and shear-induced crystallization of polypropylenes.” *Rheologica Acta* 53: 519-535.

Deschamps, A. 2009. “Précipitation durcissante dans les matériaux de structure.” Mémoire d’habilitation à diriger des recherches, Institut National Polytechnique de Grenoble.

Devaux, N. 2003. “Influence d’un cisaillement sur les premiers stades de la cristallisation du polypropylène.” Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Devisme, S. 2006. “Contribution à l’étude de l’extrusion couchage du polypropylène sur l’aluminium.” Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Di Lorenzo, M.L. et C. Silvestre. 1999. “Non-isothermal crystallization of polymers.” *Progress in Polymer Science* 24: 917-950.

Dorigato, A., A. Pegoretti et A. Penati. 2010. “Linear low-density polyethylene/silica micro- and nanocomposite: dynamic rheological measurements and modelling.” *eXPRESS Polymer Letters* 4: 115-129.

El Otmani, R., M. Zinet, M. Boutaous et H. Benhadid. 2011. “Numerical simulation and thermal analysis of the filling stage in the injection molding process: role of the mold-polymer interface.” *Journal of Applied Polymer Science* 121: 1579-1592.

Fischer, E.W. et G.F. Schmidt. 1962. “Long periods in drawn polyethylene.” *Angewandte Chemie International Edition* 1: 488-499.

Foresta, T., S. Piccarolo et G. Goldbeck-Wood. 2001. “Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates.” *Polymer* 42: 1167-1176.

Frederix, C., P. Beauchene, R. Seguela et J.M. Lefebvre. 2013. “Kinetics of the non-isothermal fusion-welding of unlike ethylene copolymer over wide crystallinity range.” *Polymer*, 54: 2755-2763.

Garcia, D. 2001. “Mesure de formes et de champs de déplacements tridimensionnels par stéréo-corrélation d’images.” Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Garner, A.F. 2016. “High temperature FBE coating disbondment in multi-layer PP insulation coatings.” NACE Corrosion Conference & Exposition, 2016, Vancouver, Canada. NACE paper 7024.

Genovese, A. et R.A. Shanks. 2004. “Crystallization and melting of isotactic polypropylene in response to temperature modulation.” *Journal Thermal Analysis and Calorimetry* 75: 233-248.

Gradys, A., P. Sajkiewicz, A.A. Minakov; S. Adamovsky, C. Shick, T. Hashimoto et K. Saijo. 2005. “Crystallization of polypropylene at various cooling rates.” *Materials Science and Engineering* 413-414: 442-446.

Guo, S., B.T.A Chang et K.H. Lo. 2011. “Residual stresses in 3LPP pipeline coatings.” NACE Corrosion Conference & Exposition 2011, Houston, USA. NACE paper 11025.

Han, S. et K.K. Wang. 1997. “Shrinkage prediction for slowly-crystallizing thermoplastic polymers in injection molding.” *International Polymer Processing* 12: 228-237.

Janssens, V. C. Block, G. Van Assche, B. Van Mele et P. Van Puyvelde. 2009. “RheoDSC: design and validation of a new hybrid measurement technique.” *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* 98: 675-681.

Janssens, V. C. Block, G. Van Assche, B. Van Mele et P. Van Puyvelde. 2010. “RheoDSC analysis of hardening of semi-crystalline polymers during quiescent isothermal crystallization.” *International Polymer Processing* 25: 304-310.

Jay, F., J.M. Haudin et B. Monasse. 1991. “Shear-induced crystallization of polypropylenes: effect of molecular weight.” *Journal of Materials Science* 34: 2089-2102.

Johnson, G.R. et Cook, W.H. 1983. “A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures.” *7 International Sympodium on ballistics proceedings*, 541-547.

Joliff, Y., L. Belec et E. Aragon. 2013. “Influence of the thickness of pipeline coating on internal stresses during the manufacturing process by finite element analysis.” *Computational Materials Science* 68: 342-349.

Joly, G. 2005. “Soudage des thermoplastiques.” *Techniques de l’ingénieur*, référence BM 7 775, 1-14.

Kasetsart, J. 2008. “Phase characterization of TiO_2 powder by XRD and TEM.” *Natural Science* 42: 357-361.

Kim, C.Y., Y.C. Kim et S.C. Kim. 1993. “Temperature dependence of the nucleation effect of sorbitol derivatives on polypropylene crystallization.” Polymer Engineering and Science 33: 1445-1451.

Kim, Y.H. et Wool, R.P. 1983. “A theory of healing at a polymer-polymer interface.” *Macromolecules*, 16: 1115-1120.

Koscher, E. et R. Fulchiron. 2002. “Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics.” *Polymer* 43: 6931-6942.

Kpenyigba, K.M. 2013. “Etude du comportement dynamique et modélisation thermoviscoplastique de nuances d’acier soumises à un impact balistique.” Thèse de doctorat, Université de Lorraine.

Lachambre, J., E. Maire, J. Adrien et D. Choqueuse. 2013. “In situ observation of syntactic foams under hydrostatic pressure using X-ray tomography.” *Acta Materialia* 61: 4035-4043.

Lamberti, G. 2004. “Importance of heat transfert phenomena during DSC polymer solidification.” *Heat Mass Transfert* 41: 23-31.

Lamberti, G. et G. Titomanlio. 2001. “Crystallization kinetics of iPP, model and experiments.” *Polymer Bulletin* 46: 231-238.

Lamberti,G., G.W.M Peters et G. Titomanlio. 2007. “Crystallinity and linear rheological properties of polymers.” *International Polymer Processing* 22: 303-310.

Lauritzen, J.I. et J.D. Hoffman. 1960. “Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solutions.” *Journal of Research at the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry* 64: 73-102.

Le Gac, P.Y., P. Davies et D. Choqueuse. 2015. “Evaluation of long term behavior of polymers for offshore oil and gas applications.” *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies Nouvelles* 70: 279-289.

Le Gall, M., D. Choqueuse, P.Y. Le Gac, P. Davies et D. Perreux. 2014. “Novel mechanical characterization method for deep sea buoyancy material under hydrostatic pressure.” *Polymer Testing* 39: 36-44.

Lee, W.B., S.Z. Wu et M.S. Song. 1996. “Characterization of the orientation structure and distribution in rolled polypropylene.” *Journal of Materials Engineering and Performance* 5: 637-645.

Lertwimolnum, W. et B. Vergnes. 2004. “Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposite polypropylene/argile.” *Rhéologie* 5: 27-35.

Lertwimolnum, W. et B. Vergnes. 2005. “Influence of compatibilizer and processing conditions on nanoclay in a polypropylene matrix.” *Polymer* 46: 3462-3471.

Li, J., X. Luo et X. Lin. 2013. “Preparation and characterization of hollow glass microsphere reinforced poly(butylene succinate) composites.” *Materials and Design* 46: 902-909.

Li, L., T. Masuda et T. Takahashi. 1990. “Elongational flow behavior of ABS polymer melts.” *Journal of Rheology* 34: 103-116.

Lin, J., Y. Pan, C. Huang, C. Hsieh, C. Chen, Z. Lin et C. Lou. 2015. “Preparation and compatibility evaluation of polypropylene/high density polyethylene polyblends.” *Materials* 8: 8850-8859.

Lu, X., J. Qu et J; Huang. 2015. “Mechanical, thermal and rheological properties of hollow glass microsphere filled thermoplastic polyurethane composites blended by normal extruder.” *Plastics, Rubber and Composites* 44: 306-313.

Luo, P.F., Y.J. Chao, M.A. Sutton et W.H. Peters. 1993. “Accurate measurement of three dimensional deformations in deformable and rigid bodies computer vision.” *Experimental Mechanics*, 30: 123-132.

LyondellBasell. “Fiche technique : Hifax CA 10 A”. Consulté en 2016.

LyondellBasell. “Fiche technique : Hifax CA 197 J White”. Consulté en 2016.

LyondellBasell. “Fiche technique : Moplen EP 340 K”. Consulté en 2016.

Maders, H., Y. Demay et J.F. Agassant. 1990. “Numerical and analytical study of the stress singularity in an isothermal Newtonian Stokes flow in a plane convergent geometry.” *European Journal of Mechanics, B / Fluids*, 9: 75-92.

Mendes, R., G. Vinay, G. Ovarlez et P. Coussot. 2015. “Modelling the rheological behavior of waxy crude oils as a function of flow and temperature history.” *Journal of Rheology* 59: 703-732.

Mendoza, R. 2005. “Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection.” Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers.

Montagna, L.S., A.P.T. Pezzin, M. Madalena de Camergo Forte et R.M. Campomanes Santana. 2016. “Comparative study of degradation of PP modified with an organic pro-degradant subjected to natural and artificial ageing.” *Polyolefins Journal* 3: 93-101.

Moosavi, A. 2000. “Advances in field joint coating for underground pipelines.” Corrosion Conference & Exposition, 2000, Lviv, Ukraine. NACE paper 00754.

Moosavi, A., B.T.A. Chang et K. Morsi. 2010. “Failure analysis of three layer polypropylene pipeline coatings.” NACE Corrosion Conference & Exposition, 2010, San Antonio, USA. NACE paper 10002.

Morawiec, J., A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska et N. Krasnikowa. 2005. “Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites.” *European Polymer Journal* 41: 1115-1122.

Nicodeau, C. 2005. “Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique.” Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers de Paris.

Nishino, T., T. Matsumoto et K. Nakamae. 2000. “Surface structure of isotactic polypropylene by X-ray diffraction.” *Polymer Engineering and Science* 40: 336-343.

Normand, G. 2016. “Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire. Etude de la relation procédé – structure.” Thèse de doctorat, Université de recherché Paris Sciences et Lettre préparée à Mines ParisTech.

O'Kane, W.J., R.J. Young, A.J. Ryan, W. bras, G.E. Derbyshire et G.R. Mant. 1994. "Simultaneous SAXS/Waxs and D.S.C. analysis of the melting and recrystallization behaviour of quenched polypropylene." *Polymers* 35: 1352-1358.

Ou, C.F. 2002. "The crystallization characteristics of polypropylene and low ethylene content polypropylene copolymer with copolyesters." *European Polymer Journal* 38: 467-473.

Pan, B., H. Xie, Z. Wang, K. Qiant et Z. Wang. 2008. "Study on subset size selection in digital image correlation for speckle patterns." *Optics Express*, 16: 7037-7048.

Pan, B., K. Qian, H. Xie et A. Asundi. 2009. "Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement: a review." *Measurement Science and Technology*, 20: 1-17.

Pannier, Y., H. Proudhon, C. Mocuta, D. Thiaudière et S. Cantournet. 2010. "In situ multiaxial loading frame to probe elastomers using X-ray scattering research papers." *Journal of Synchrotron radiation* 1-5.

Pantani, R., V. Speranza et G. Titomanlio. 2001. "Relevance of crystallization kinetics in the simulation of the injection molding process." *International Polymer Processing* 16: 61-71.

Pantani, R., I. Coccorullo, V. Volpe et G. Titomanlio. 2010. "Shear-induced nucleation and growth in isotactic polypropylene." M*acromolecules* 43: 9030-9038.

Pantani, R., V. Speranza et G. Titomanlio. 2014. "Evolution of iPP relaxation spectrum during crystallization." *Macromolecular Theory and Simulation* 23: 300-306.

Pantani, R., V. Speranza et G. Titomanlio. 2015. "Simultaneous morphological and rheological measurements on polypropylene: Effect of crystallinity on viscoelastic parameters." *Journal of Rheology* 59: 377-390.

Pardis, S. 2011. "Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique." Thèse de doctorat, Université Paris Sud, Paris XI.

Peiti, C., B. Vergnes et J.M. Haudin. 2008. "Cristallisation du polyéthylène basse densité : mesure rhéologiques et calorimétriques." 43ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Groupe Français de Rhéologie, Palaiseau, France, 37-40.

Phan, V.T., D. Choqueuse, J.Y. Cognard et L. Sohier. 2013. "Experimental analysis and modelling of the long term thermos-mechanical behavior of glass/polypropylene syntactic used on thermally insulated offshore pipeline." *Progress in Organics Coating* 76: 341-350.

Piccarolo, S., V. Brucato et Z. Kiflie. 2000. "Non-isothermal crystallization kinetics of PET." *Polymer Engineering and Science* 40: 1263-1272.

Pogodina, N. et H. Winter. 1998. "Polypropylene crystallization as a physical gelation process." *Macromolecules* 31: 8164-8172.

Popineau, S. 2013. "Typical failures of IMPP field joint." Rapport interne Subsea 7.

Robert, L., F. Nazaret, T. Cutard et J.J Orteu. 2007. "Use of 3-D Digital Image Correlation to characterize the mechanical behavior of a fiber reinforced refractory castable." *Experimental Mechanics, Society for Experimental Mechanics*, 47: 761-773.

Roozemond, P., V. Janssens, P. Van Puiyvelde et G.W.M. Peters. 2012. "Suspension-like hardening behavior of HDPE and time-hardening superposition." *Rheologica Acta* 51: 97-109.

Roux E. et P.O. Bouchard. 2011. "Numerical investigation of ductile damage parameters identification: benefit of local measurements." 7th International Conference on Inverse Problems in Engineering, 221-226.

Ryan, A.J., J.L. Stanford, W. Bras et T.M.W. Nye. 1997. “A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene.” *Polymer* 38: 759-768.

Sowinski, P., E. Piorkowska, S.A.E. Boyer, J.M. Haudin et K. Zapala. 2015. “The role of nucleating agents in high-pressure-induced *γ* crystallization in isotactic polypropylene.” *Colloid and Polymer Science* 293: 665-675.

Steenbakkers, R.J.A et G.W.M. Peters. 2008. “Suspension-based rheological modelling of crystallizing polymer melts.” *Rheologica Acta* 47: 643-665

Steenbakkers, R.J.A et G.W.M. Peters. 2011. “A stretch-based model for flow-enhances nucleation of polymer melts.” Journal of Rheology 55: 401-433.

Sultanov, N., S. Tuichiev et D. Rashidovd. 1976. “Temperature dependence of long period structure in polyethylene.” *Polymer Science U.S.S.R.* 18: 2494-2502.

Supahol, P., J.E. Spruiell et J.S. Lin. 2000. “Isothermal melt crystallization and melting behavior of syndiotactic polypropylene.” *Polymer International* 49: 1473-1482.

Surkein, M. et J. LaFontaine. 2010. “Trends in pipe coating selection process.” Proceedings of the twentieth International Offshore and Polar Engineering Conference, Beijing, China 429-435.

Surkein, M., D. Melot, E. Agel et P. Lunde. 2013. “Offshore pipeline coating for field joints – why?” NACE Corrosion Conference & Exposition, 2013, Orlando, USA. NACE paper 2258.

Sutton, M., J.J. Orteu et H. Schreier. 2009. “Image correlation for shape, motion and deformation measurements: basic concepts, theory and applications.” Springer Science & Business Media.

Tchoquessi, D.M.R. 2013. “Amélioration de l’adhésion de revêtements épais sur acier : étude expérimentale et numérique.” Thèse de doctorat, Université de Toulon.

Tchoquessi, D.M.R., L. Belec, E. Aragon, F.X. Perrin, M. Bonnaudet, L. Lanarde, M. Meyer et Y. Joliff. 2013. “Numerical modelling of pipe internal stresses induced during the coating process – Influence of pipe geometric characteristics on stress state.” *Materials and Design* 52: 429-440.

Tchoquessi, D.M.R., Y. Joliff , L. Belec, E. Aragon, F.X. Perrin, M. Bonnaudet, L. Lanarde et M. Meyer. 2014. “Computational modelling of quenching step of a coated steel pipe with thermos-elastic, thermos-plastic and thermo-viscoelastic models: Impact of the masking tape at tube ends.” *Computational Materials Science* 85: 67-79.

The World Factbook – Central Intelligence Agency. Site internet consulté en 2016. URL https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/fields/2117.html

Titomanlio, G., V. Speranza et V. Brucato. 1997. “On the simulation of thermoplastic injection moulding process. 2. Relevance of interaction between flow and crystallization.” *International Polymer Processing* 12: 45-53.

Tocqué, E. et C. Travers. 2010. “Pétrole.” *Techniques de l’ingénieur*, référence BE 8 520: 1-24.

Toda, A., K. Taguchi, K. Sato, K. Nozaki, M. Maruyama, K. Tagashira et M. Konishi. 2013. “Melting kinetics of it-polypropylene crystals over wide heating rates.” *Journal Thermal Analysis and Calorimetry* 113: 1232-1237.

Tribout, C., B. Monasse et J.M. Haudin. 1996. “Experimental study of shear-induced crystallization of an impact polypropylene copolymer.” *Colloid & Polymer Science* 274: 197-208.

Turner Jones, A., J.M. Aizlewood et D.R. Beckett. 1946. “Crystalline forms of isotactic polypropylene.” *Makromolokulare Chemie* 75: 134-158.

Turner, B.J. 2011. “Polypropylene coatings for high temperatures and thermal insulation of pipelines.” NACE Corrosion Conference & Exposition, Houston, USA. NACE paper 10030.

Vautrot, M. 2012. “Etude du comportement mécanique des matériaux dans des conditions étendues de vitesses et de températures: application à l’acier C68 dans le cas d’une opération de formage incrémental.” Thèse de doctorat, Université de Grenoble.

Vergnes, B. 2001. “Heat transfer in polymer composites filled with inorganic hollow micro-spheres: A theoretical model.” *International Polymer Processing* 26: 229-232.

Vially, R. 2016. “Cartes de répartition des réserves, production et consommation (énergies primaires, charbon, pétrole, gaz et CO_2).” IFP Energies Nouvelles.

Viana, J.C., A.M. Cunha et N. Billon. 2002. “The thermomechanical environment and the microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer.” *Polymer* 43: 4185-4196.

Vinay, G., A. Wachs et J.F. Agassant. 2005. “Numerical simulation of non-isothermal viscoplastic waxy crude oil flows.” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 128: 144-162.

Vinay, G., A. Wachs et J.F. Agassant. 2006. “Numerical simulation of weakly compressible Bingham flows: the restart of pipeline flows of waxy crude oils.” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 136: 93-105.

Vleeshouwers, S. et H.E.H Meijer. 1996. “A rheological study of shear induces crystallization.” *Rheologica Acta* 35: 391-399.

Wang, Z.G., X.H. Wang, B.S. Hsiao, R.A. Phillips, F.J. Medellin-Rodriguez, S. Srinivas, H. Wang et C.C. Han. 2001. “Structure and morphology development in syndiotactic polypropylene during isothermal crystallization and subsequent melting.” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 39: 2982-2995.

Watanabe, K., W. Nagatake, T. Takahashi, Y. Masubuchi, J.I. Takimoto et K. Kyoama. 2003. “Direct observation of polymer crystallization process under shear by a shear flow observation system.” *Polymer Testing* 22: 101-108.

Wellen, R.M.R, M.S. Rabello, I.C.A Junior, G.J.M. Fechine et E.L. Canedo. 2015. “Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate): effect of heating/cooling rates on phase transformation.” *Polimeros* 25: 296-304.

Wool, R.P. 2006. “Adhesion at polymer-polymer interfaces: a rigidity percolation approach.” *Comptes Rendus Chimie*, 9: 25-44.

Wool, R.P. et O’Connor K.M. 1981. “A theory crack healing in polymers.” *Journal of Applied Physics*, 52: 5953-5963.

Zanetto, J.E. 2001. “Soudage par fusion des polymères thermoplastiques semi-cristallins.” Thèse de doctorat, Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Zheng, R. et P.K. Kennedy. 2004. “A model for post-flow induced crystallization: general equations and predictions.” *Journal of Rheology* 48: 823-842.

Zinet, M. 2010. “Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques.” Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquée de Lyon.

Annexes

Table des matières

Chapitre II, Annexe A - Correspondance des pics de diffraction.....212

Chapitre III, Annexe A - Corrélation des phénomènes de cristallisation et de fusion avec les propriétés rhéologiques 213

Chapitre IV, Annexe A - Evolution des températures dans le parent coating 215

Chapitre IV, Annexe B - Sensibilité des mesures 217

Chapitre IV, Annexe C - Maillage du field joint et du parent coating dans le logiciel Abaqus...218

Chapitre IV, Annexe D - Etude de la sensibilité du maillage 219

Chapitre IV, Annexe E - Confrontation des données expérimentales et de la modélisation 220

Chapitre IV, Annexe F - Zone affectée thermiquement au-dessus de 150°C.....222

Chapitre IV, Annexe G - Mise en place d'une expérience de soudage à échelle laboratoire.....224

Chapitre IV, Annexe H - Maillage de la géométrie de soudage à l'échelle laboratoire dans le logiciel Abaqus 225

Chapitre IV, Annexe I - Corrélation entre la thermique de l'expérience « image » et de sa modélisation.....226

Chapitre IV, Annexe J - Approche analytique des épaisseurs de la zone affectée thermiquement 227

Chapitre V, Annexe A - Faciès de rupture des éprouvettes avec soudure.....229

Chapitre V, Annexe B - Calcul des températures d'interface.....229

Chapitre V, Annexe C - Identification des paramètres de la loi Johnson-Cook 231

Chapitre II, Annexe A - Correspondance des pics de diffraction

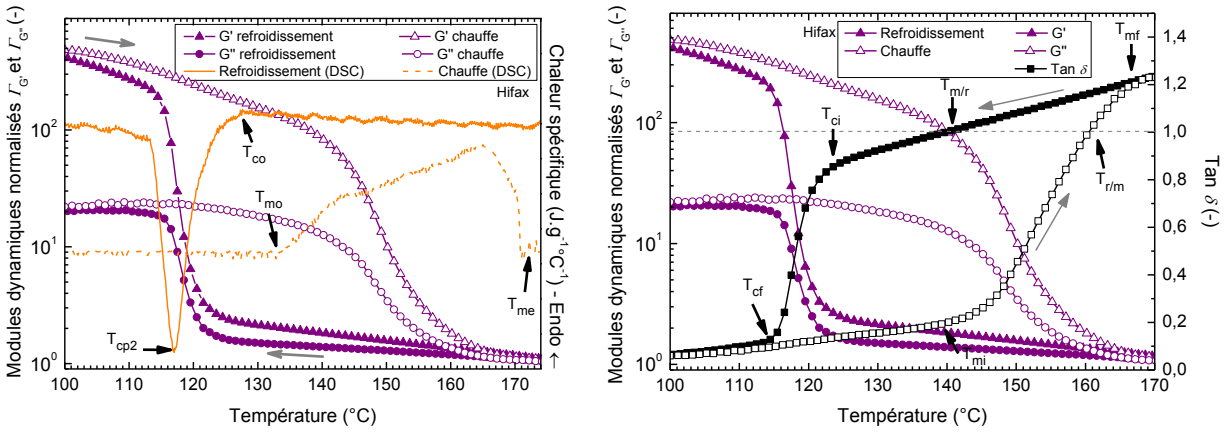
Le Tableau 2.A.1 indique le passage en 2θ entre les diffractogrammes acquis au CEMEF et ceux acquis au synchrotron.

Tableau 2.A.1 : Correspondance en angle 2θ des pics de diffraction entre les essais réalisés au CEMEF et au synchrotron.

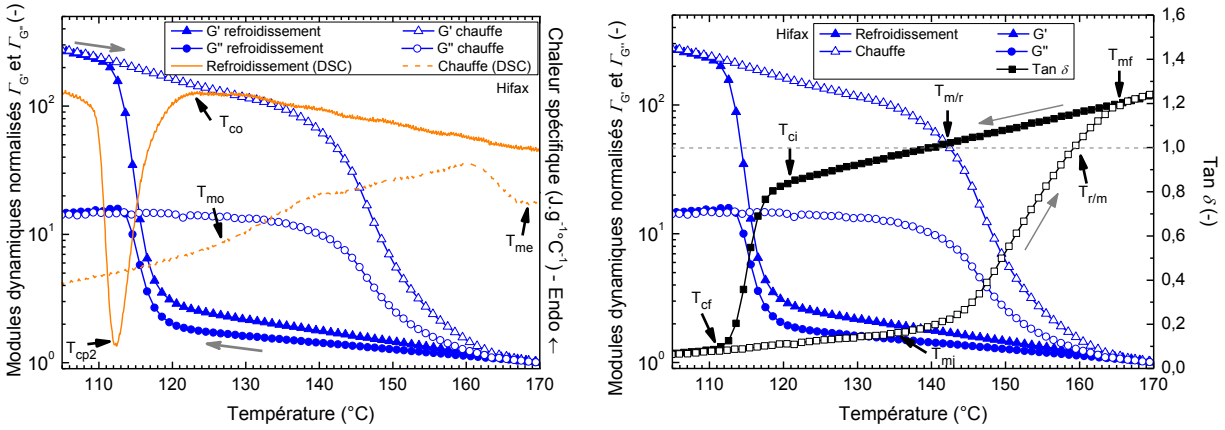
	Indice hkl – Phase cristalline	2θ (CEMEF) (°)	2θ (Synchrotron) (°)
Polypropylène	(110) - α	14,19	9,50
	(040) - α	17,05	11,41
	(130) - α	18,65	12,47
	(117) - γ	19,83	13,43
	(111) - α	21,37	14,28
	(131/-141) - α	21,88	14,62
	(060) - α	25,32	17,16
	(220) - α	28,73	19,07
TiO_2	(110)	27,68	18,49

Chapitre III, Annexe A - Corrélation des phénomènes de cristallisation et de fusion avec les propriétés rhéologiques

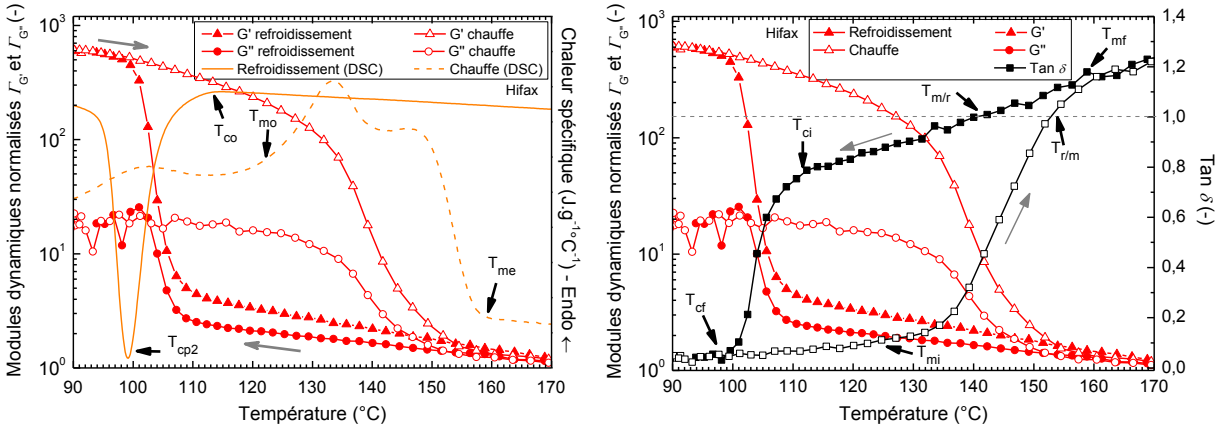
- ***Hifax***



(a)



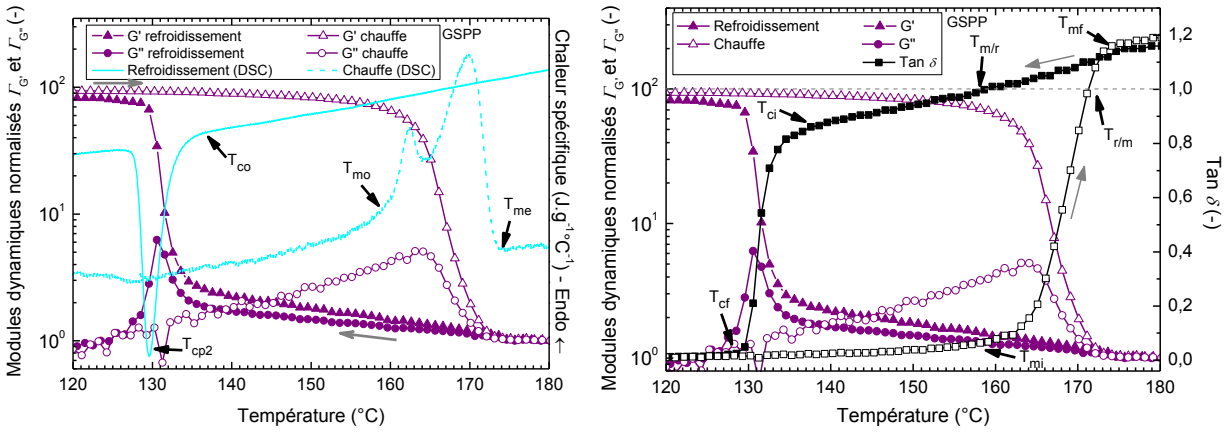
(b)



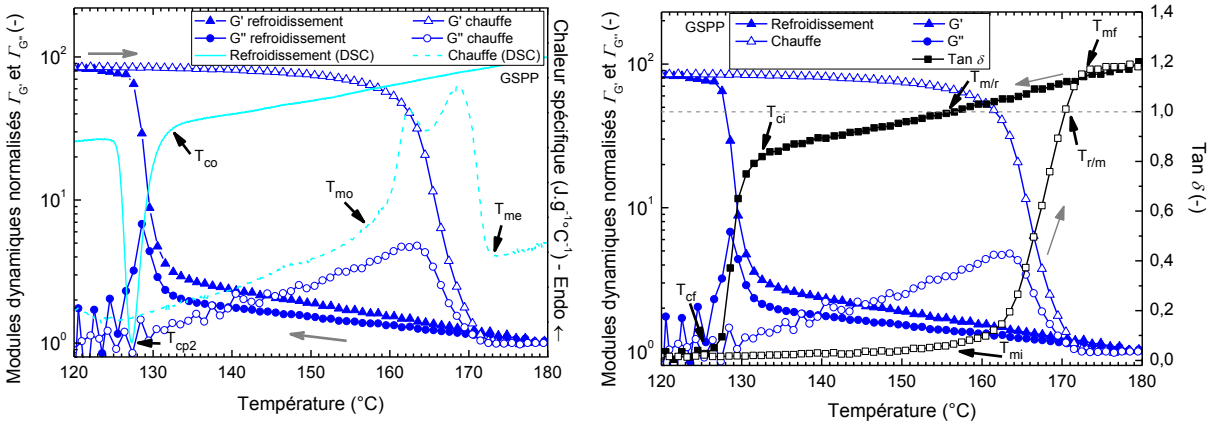
(c)

Figure 3.A.1 : Corrélation des phénomènes de cristallisation et de fusion avec les propriétés rhéologique à différentes vitesses avec γ = 0,01% et ω = 10 rad.s^{-1} de l'Hifax (a) 0,5 °C.min^{-1}, (b) 1 °C.min^{-1} et (c) 10 °C.min^{-1}.

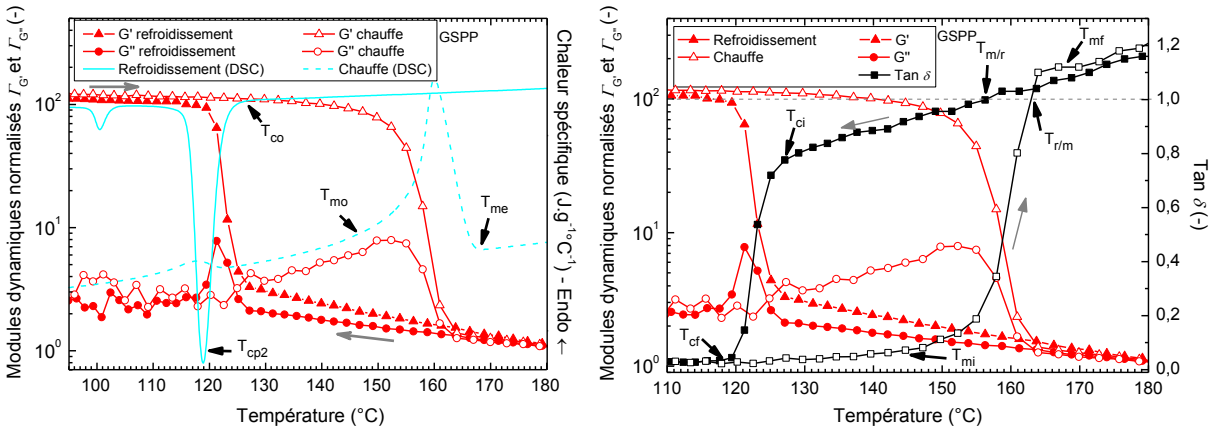
- ***GSPP***



(a)



(b)



(c)

Figure 3.A.2 : Corrélation des phénomènes de cristallisation et de fusion avec les propriétés rhéologique à différentes vitesses avec γ = 0,01% et ω = 10 rad.s^{-1} du GSPP (a) 0,5 °C.min^{-1}, (b) 1 °C.min^{-1} et (c) 10 °C.min^{-1}.

Chapitre IV, Annexe A - Evolution des températures dans le parent coating

- ***Dans l'épaisseur du parent coating***

La Figure 4.A.1 montre l'évolution de température dans l'épaisseur du parent coating, plus précisément dans le GSPP à -5, -10 et -20 mm de profondeur depuis la surface, proche du haut du chanfrein. Les trois thermocouples ne ressentent aucun effet du chauffage par induction. La température commence à augmenter lors du chauffage par infrarouge puis pendant l'injection et cela jusqu'à plusieurs minutes après le début du refroidissement à l'air ambiant. Ce délai provient de la propagation par conduction dans la matière.

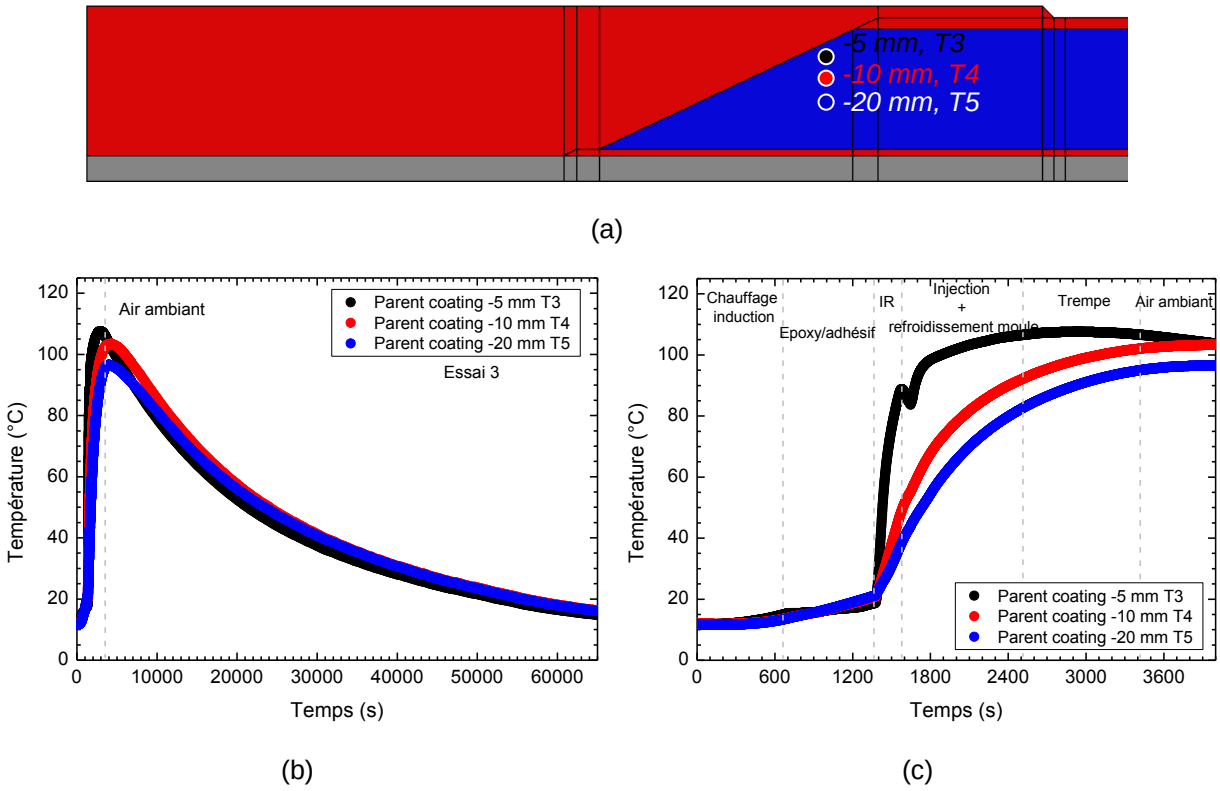


Figure 4.A.1 : (a) Position des capteurs dans l'épaisseur du parent coating, (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai et (c) agrandissement sur la première heure.

La Figure 4.A.2 montre l'évolution de la température sur des capteurs dans l'épaisseur du parent coating aux mêmes épaisseurs que la figure 4.A.1 mais positionné sous la partie surmoulée du PP topcoat. De plus, ces données ont été acquises lors de l'essai 2 ce qui explique la différence de temps avec la Figure 4.A.1. Comme précédemment, on remarque que la température n'augmente que lors du chauffage par infrarouge mais cela de façon plus importante ce qui pourrait indiquer que les thermocouples sont légèrement placés un peu plus près de la surface du chanfrein/PP topcoat ou que ces capteurs ressentent à la fois le chauffage infrarouge du côté du chanfrein et celui du côté du PP topcoat. Les étapes de refroidissement (moule et trempe puis air ambiant) font fortement chuter la température à -5 et -10 mm de la surface mais n'ont que très peu d'effet sur celui à -20 mm. On remarque, que le thermocouple T1 (noir) ressent l'effet de la trempe de façon décalée soit environ 5 minutes après le début.

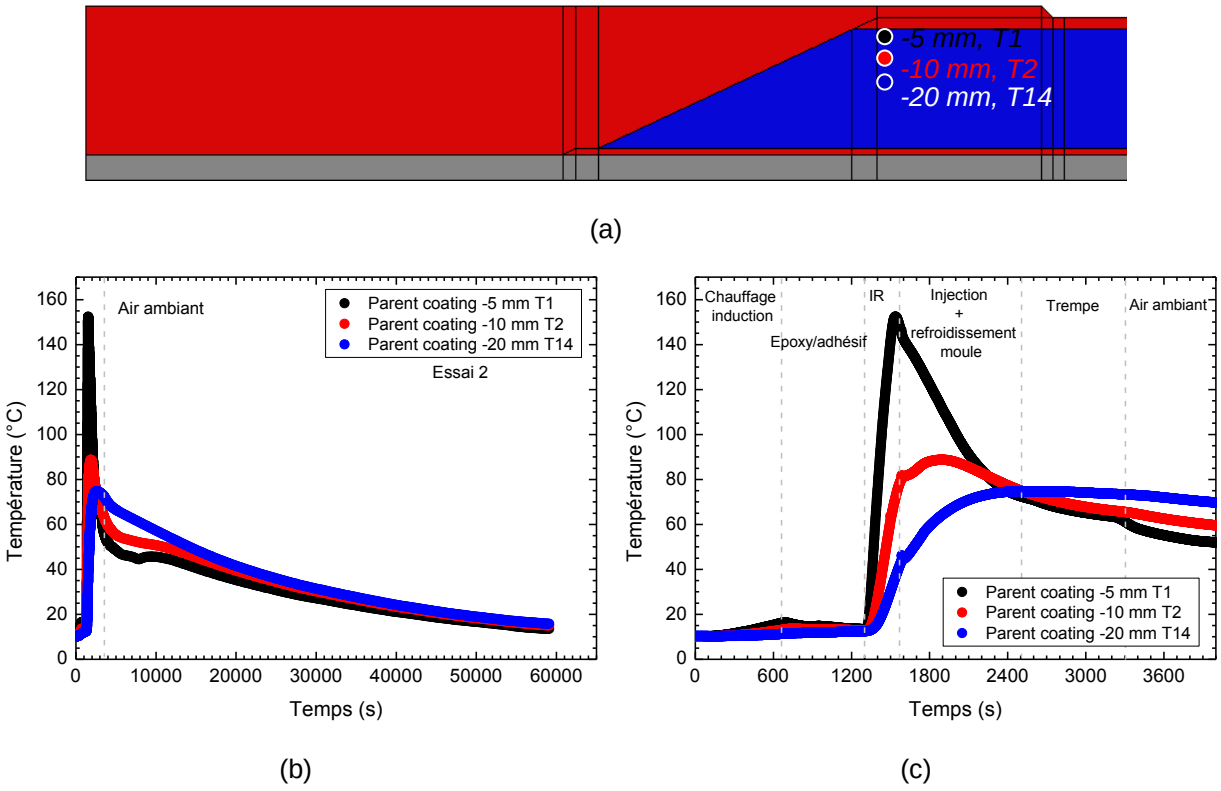


Figure 4.A.2 : (a) Position des capteurs dans l'épaisseur du parent coating, (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai et (c) agrandissement sur la première heure.

- ***Le long du chanfrein du parent coating***

La Figure 4.A.3 montre l'évolution de la température le long du chanfrein à -20 mm sous la surface de ce dernier. On remarque avec la courbe (b) une nette différence de température sur la totalité de l'essai. Le capteur T8 (bleu) étant le plus proche du tube métallique il ressent une plus forte augmentation de température du au chauffage par induction. Le chauffage infrarouge et l'injection augmente la température des trois capteurs mais elle n'excède pas 120°C, ce qui est normal à cette distance de la surface du chanfrein. Le capteur T2 (noir) ressent la trempe rapidement vu sa position proche de la surface externe du pipe.

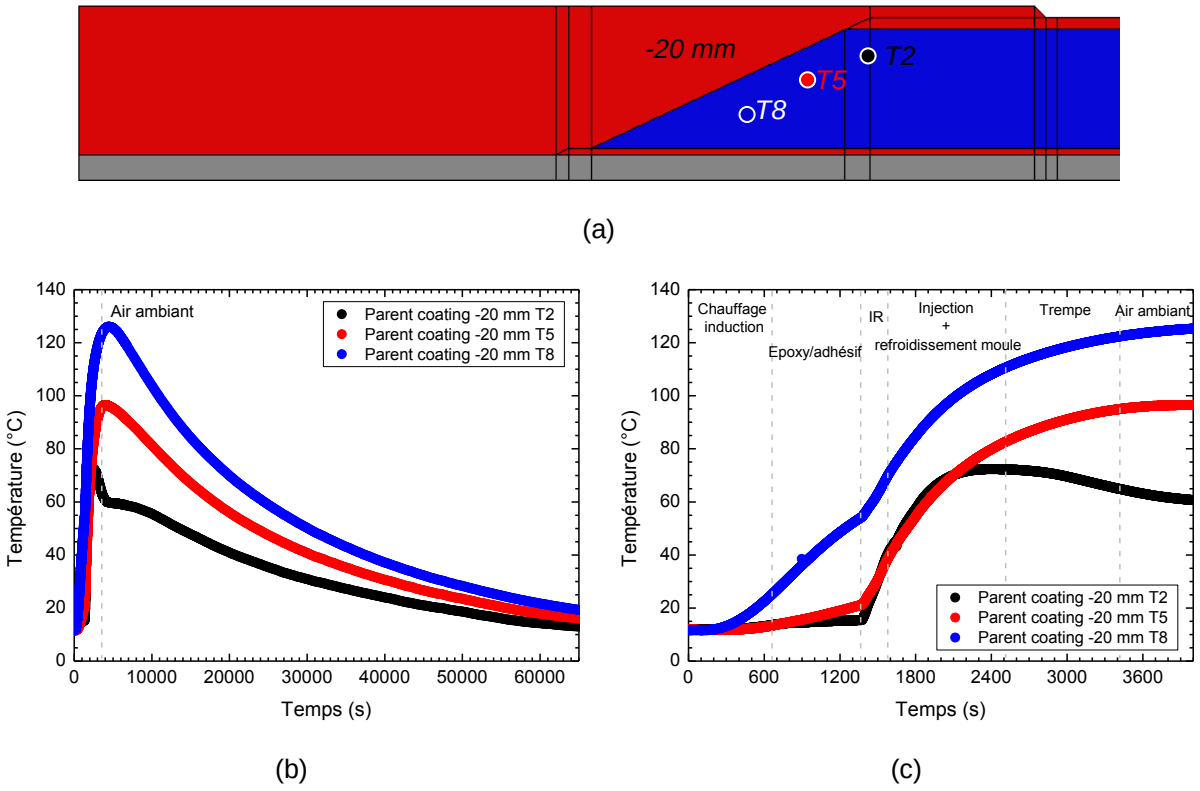


Figure 4.A.3 : (a) Position des capteurs le long du chanfrein du parent coating, (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai et (c) agrandissement sur la première heure.

Chapitre IV, Annexe B - Sensibilité des mesures

- ***Dans le parent coating (GSPP)***

La Figure 4.B.1 montre les mesures réalisées lors des trois fabrications de la soudure pour une position de -10 mm sous la surface du chanfrein. D'après les graphiques (b) et (c), l'évolution de température n'est pas la même lors des trois essais. Les raisons éventuelles de ces différences sont les suivantes :

- Erreur de positionnement lors de l'implémentation du thermocouple : le capteur noir semble plus proche de la surface du revêtement que le rouge qui est lui plus proche de la surface que le bleu.
- Lors de l'essai 1 (courbe noire), un grand délai d'attente a eu lieu entre l'étape de chauffage infrarouge et l'étape d'injection ; de ce fait, la courbe noire chute de presque 20°C.
- Lors de l'essai 3 (courbe bleue), la trempe n'est pas homogène, le thermocouple ne ressent donc pas le refroidissement. La température ne diminue pas comme elle devrait lors de la trempe.

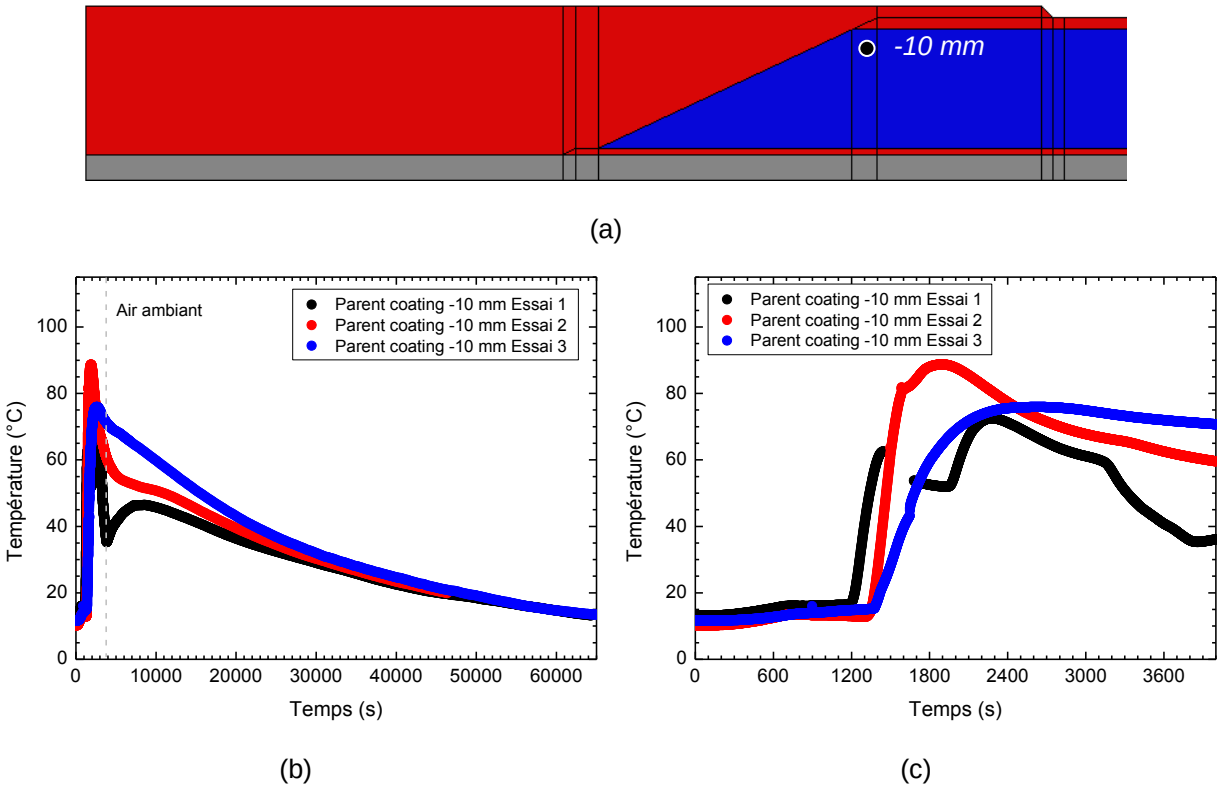


Figure 4.B.1 : (a) Position des capteurs dans le parent coating, (b) évolution de la température sur les 24 heures d'essai et (c) agrandissement sur la première heure.

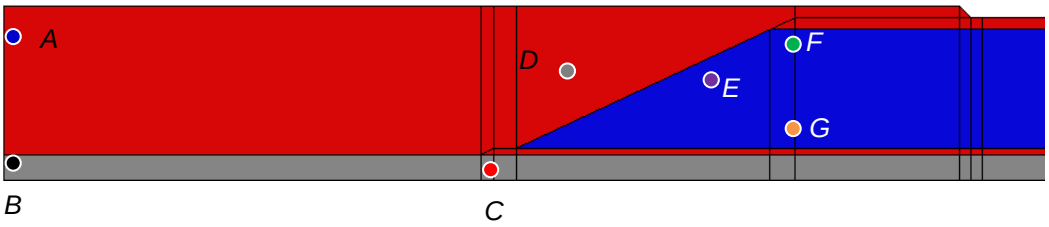
Chapitre IV, Annexe C - Maillage du field joint et du parent coating dans le logiciel Abaqus

Le maillage utilisé dans la modélisation par éléments finis a les caractéristiques suivantes :

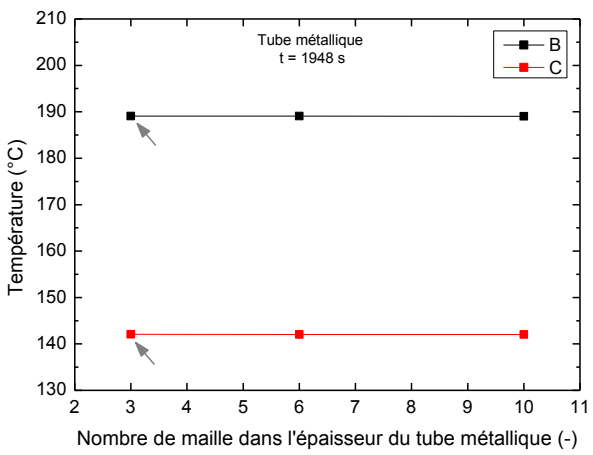
- Famille d'élément : Transfert thermique
- Type d'élément – Code : DCAX4
- Libraire d'élément : Standard
- Ordre de la géométrie : Linéaire
- Forme : quadratique
- Technique : Structurée ou libre suivant la zone de la géométrie

Chapitre IV, Annexe D - Etude de la sensibilité du maillage

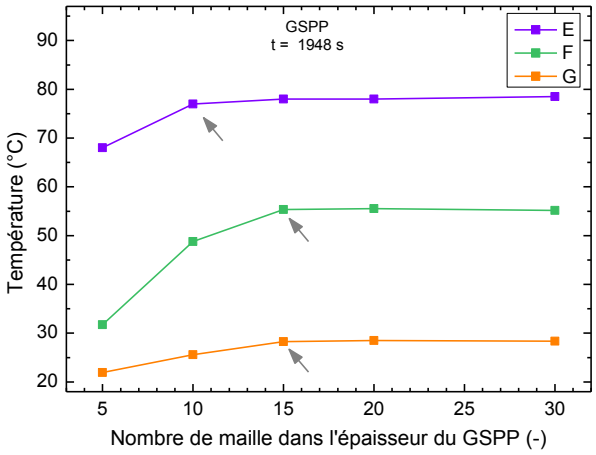
La Figure 4.D.1 montre l'étude de la sensibilité du maillage en différents points dans l'épaisseur du revêtement. Le nombre de mailles choisi à cet endroit est indiqué par une flèche.



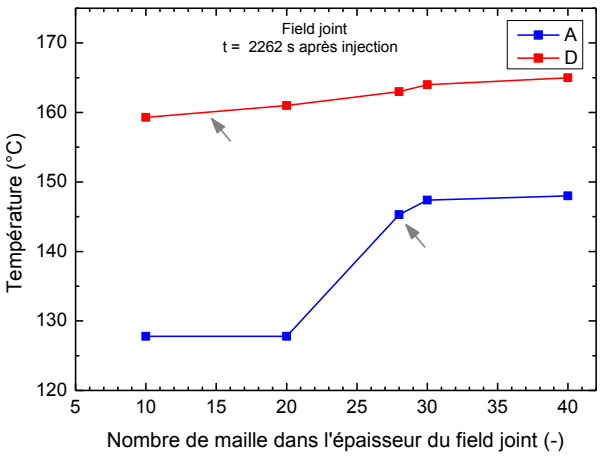
(a)



(b)



(c)

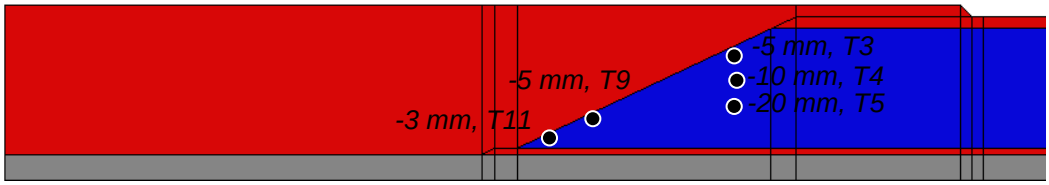


(d)

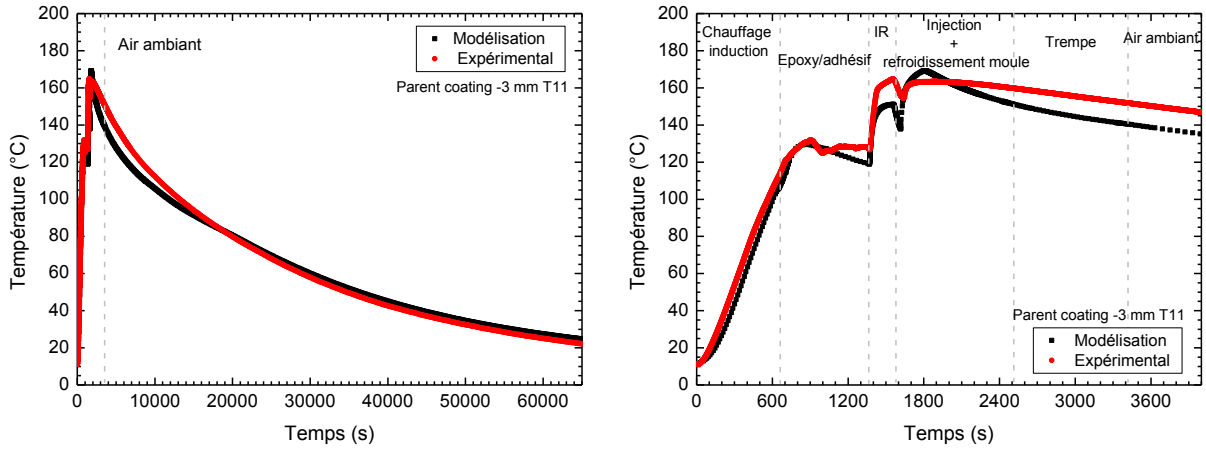
Figure 4.D.1 : Etude de la sensibilité du maillage dans l'épaisseur du revêtement du pipe (a) en différents endroits d'étude dans (b) le tube métallique, (c) le GSPP et (d) le field joint.

Chapitre IV, Annexe E - Confrontation des données expérimentales et de la modélisation

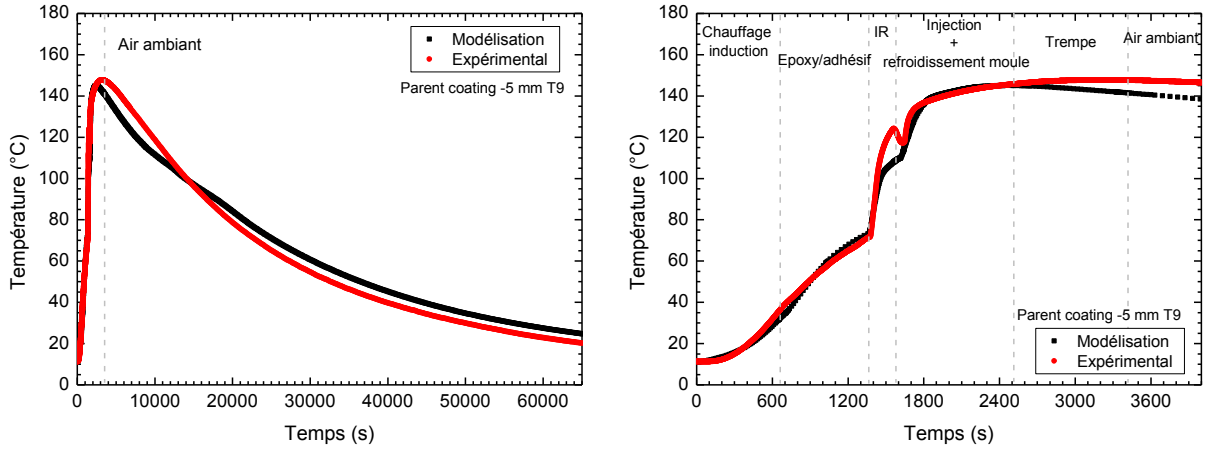
La Figure 4.E.1 montre l'évolution au niveau des différents capteurs dans le parent coating. On observe que la corrélation entre les données expérimentales et les données issues de la modélisation est bonne.



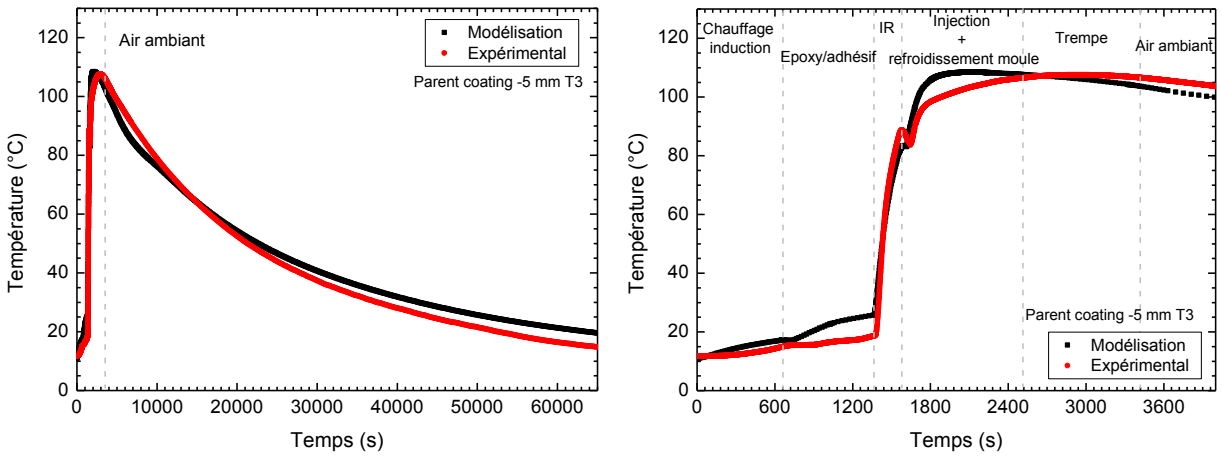
(a)



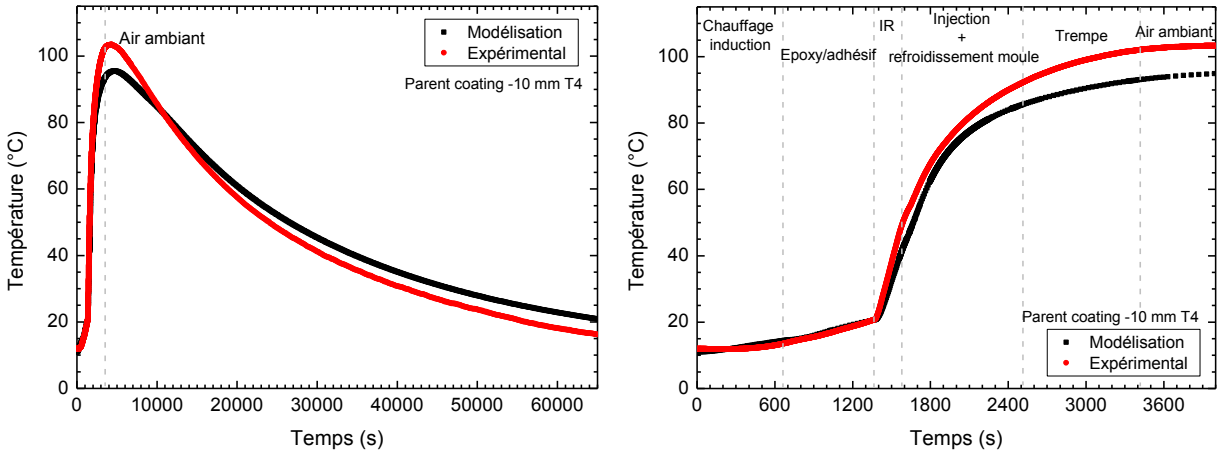
(b)



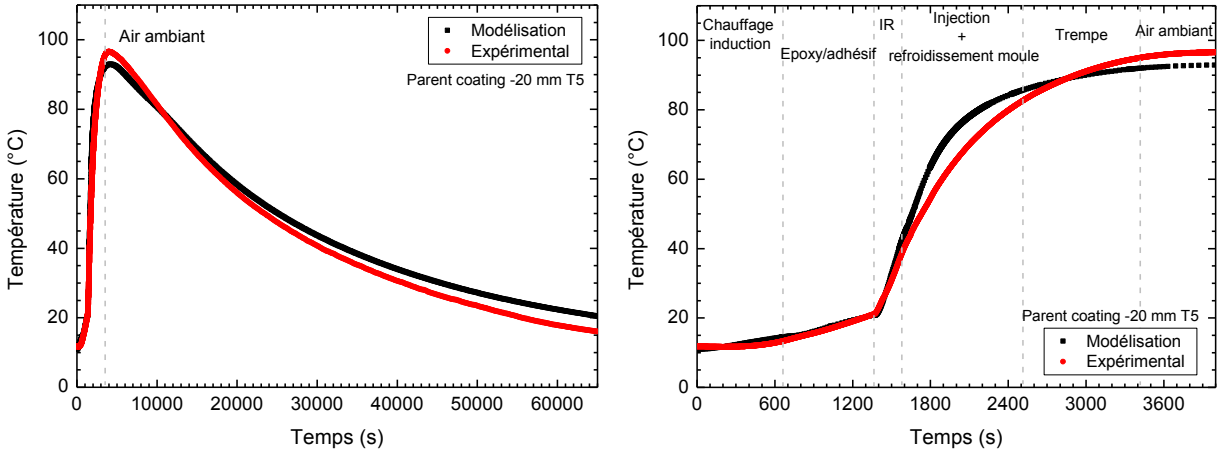
(c)



(d)



(e)



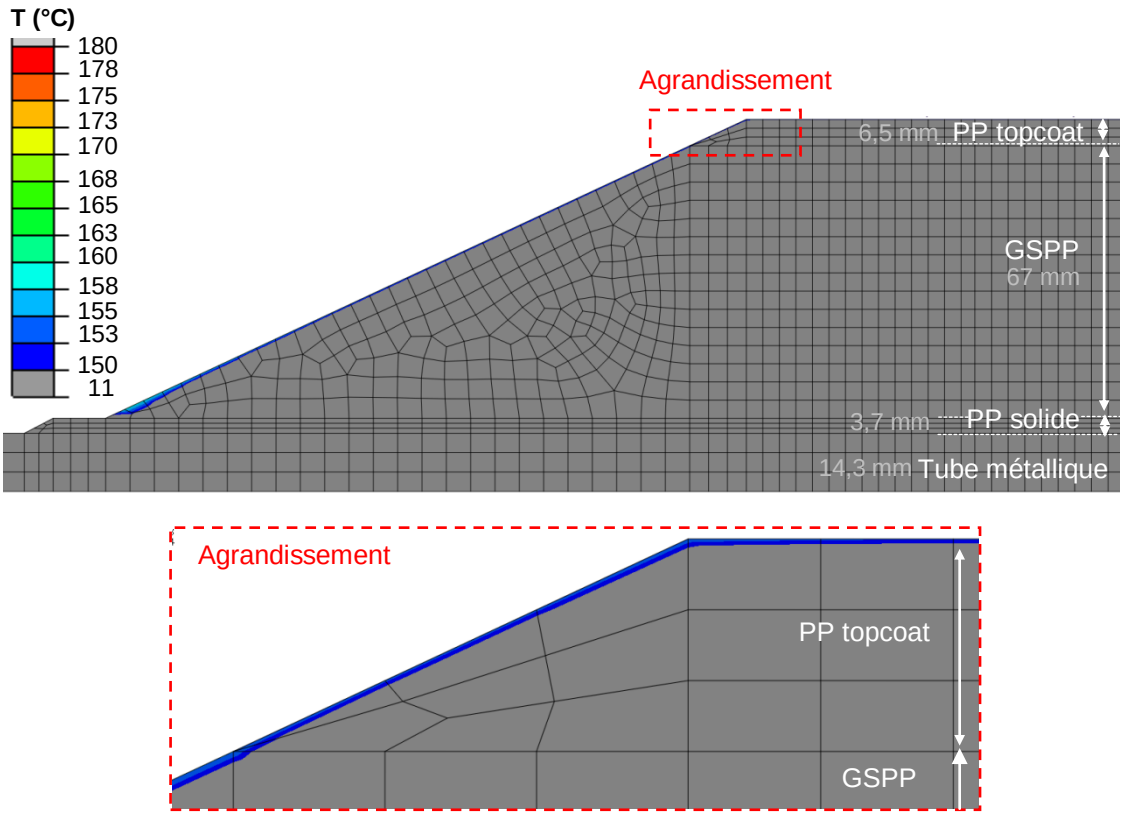
(f)

Figure 4.E.1 : Evolution et corrélation des températures dans le parent coating (a) les positions des capteurs avec à gauche les données relevées pendant les 24 heures de l'essai et à droite un agrandissement sur la première heure.

Chapitre IV, Annexe F - Zone affectée thermiquement au-dessus de 150°C

La Figure 4.F.1 illustre les zones affectées thermiquement au-dessus de 150°C dans le revêtement du parent coating à la fin des étapes de chauffage par infrarouge et de maintien du field joint.

Fin de l'étape de chauffage infrarouge



Fin de l’étape de maintien

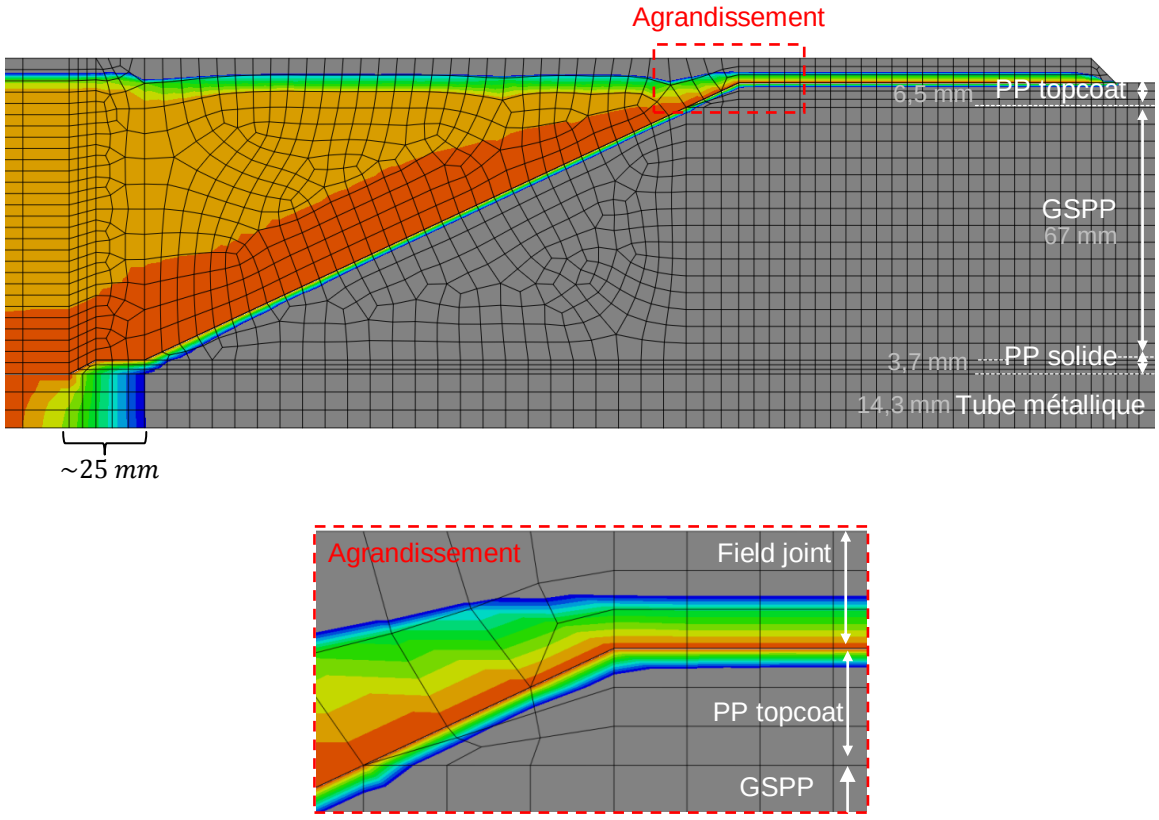


Figure 4.F.1 : Zone affectée thermiquement au-dessus de 150°C pour l'Hifax et le GSPP à la fin des étapes de chauffage par infrarouge et de maintien. Hifax : PP solide, PP topcoat et field joint.

Chapitre IV, Annexe G - Mise en place d'une expérience de soudage à échelle laboratoire

- ***Elément chauffant***

La Figure 4.G.1 est une photographie de l'élément chauffant (pince chauffante) développé et conçu par le groupe MEA du CEMEF. Cet élément est composé d'un bloc en aluminium comportant à l'intérieur deux crayons chauffants placés dans le sens de la longueur. Un système de ressort permet de positionner et maintenir la pince dans le moule d'injection.

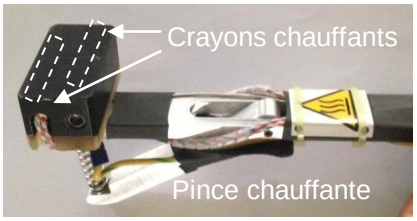


Figure 4.G.1 : Photo de l'élément chauffant développé par le groupe MEA du CEMEF.

- ***Protocole d'injection***

Le protocole d'injection utilisé est le suivant :

- Température le long de la vis : 185 – 190 – 195 – 200 – 200°C
- Dosage de la vis : 155 mm
- Commutation : 30 mm
- Post décompression : 5 mm
- Vitesse d'injection : 100 $mm.s^{-1}$
- Température du moule : température ambiante (non régulée)
- Pression et temps de maintien : 900 bar, 40 s
- Refroidissement moule fermé : 200 s

La Figure 4.G.2 montre l'évolution de la pression hydraulique dans le vérin de la vis et la position de la vis d'injection lors des essais d'injection. On remarque lors de l'injection un pic de pression, suivi d'une diminution et d'une stabilisation de la pression hydraulique à environ 900 bar pendant 40 secondes lors de la phase de maintien.

La vis est d'abord en position reculée afin de permettre l'injection. La vis avance en environ 2 secondes pour injecter la matière. Une fois le maintien terminé, la vis reprend sa position reculée pour préparer la prochaine injection.

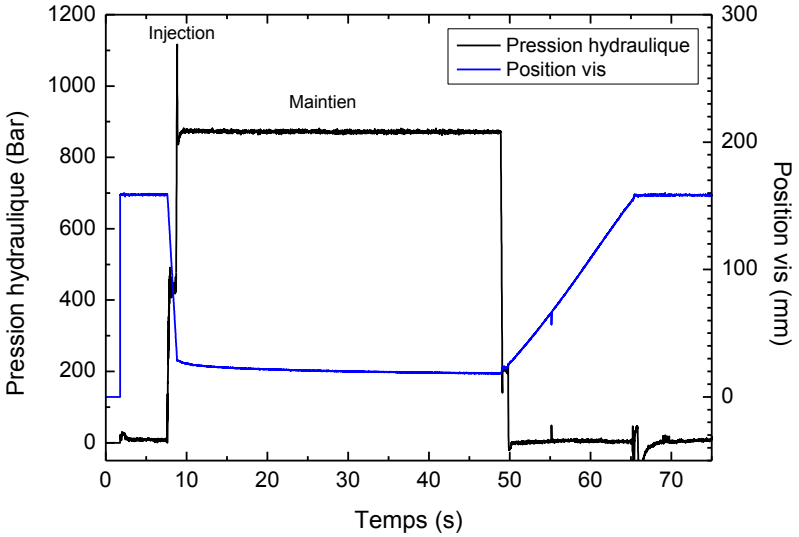


Figure 4.G.2 : Evolution de la pression hydraulique et de la position de la vis lors de l'injection.

Chapitre IV, Annexe H - Maillage de la géométrie de soudage à l'échelle laboratoire dans le logiciel Abaqus

Le maillage utilisé dans la modélisation par éléments finis a les caractéristiques suivantes :

- Famille d'élément : Transfert thermique
- Type d'élément – Code : DC3D8
- Libraire d'élément : Standard
- Ordre de la géométrie : Linéaire
- Forme : quadratique
- Technique : Structurée

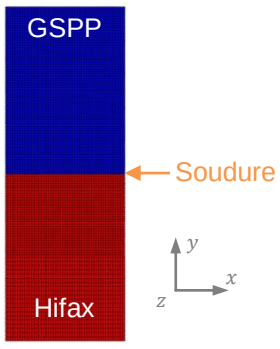


Figure 4.H.1 : Image du maillage utilisé dans le logiciel Abaqus.

Chapitre IV, Annexe I - Corrélation entre la thermique de l'expérience « image » et de sa modélisation

Les Figures 4.I.1 et 4.I.2 montrent les évolutions de températures au niveau des thermocouples placés dans le bloc de GSPP au cours de la réalisation d'une soudure avec un préchauffage à 150°C pendant 8 minutes et 180°C pendant 2 minutes respectivement. Dans les deux cas, les thermocouples se trouvent à une distance de 3 ou de 4 mm de la surface chauffée. Lors de l'injection, un saut de température est observé. En effet, la matière injectée s'infiltre légèrement entre les deux demi blocs de GSPP utilisés pour placer les capteurs. Cet effet n'est évidemment pas observé lors de la simulation numérique. De plus, cela ne sera pas visible lors des essais sur un seul et unique bloc de GSPP. La température du moule reste quasiment constante au cours de l'essai.

Pour les données à 180°C, on remarque une chute de température plus importante que pour les autres températures de préchauffage lorsque ce dernier est arrêté. En effet, la diminution de température est de l'ordre de 15°C alors quelle avoisine les 5°C pour 160°C et 150°C. Cela vient du fait qu'à 180°C, la matière en contact avec la pince est fondue et lorsque cette dernière est retirée, la matière bouge laissant l'air ambiant au contact des thermocouples.

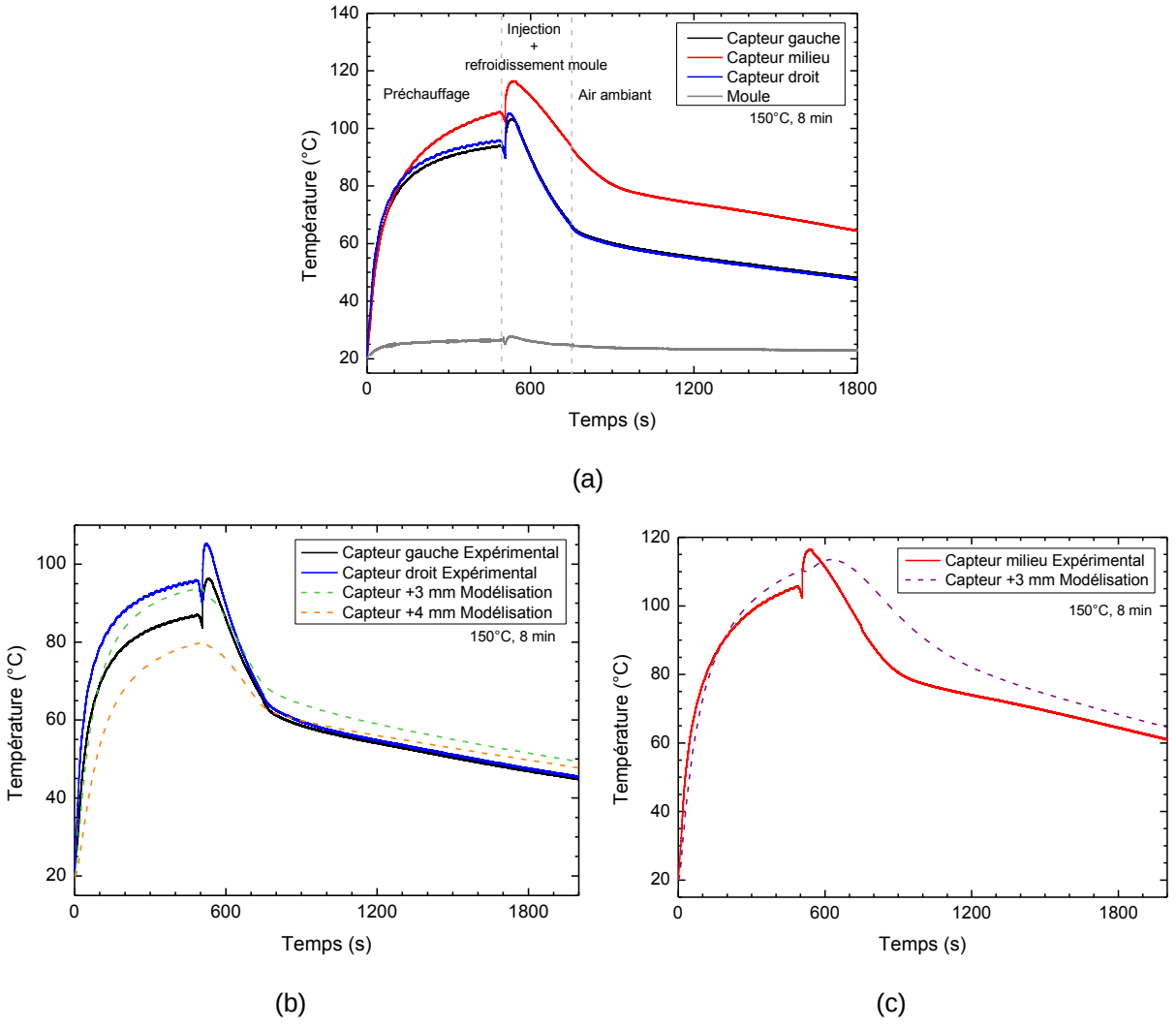


Figure 4.I.1 : Evolution des capteurs de température lors d'un préchauffage de 150°C, 8 min : (a) données expérimentales, corrélation expérience - simulation Abaqus des capteurs (b) gauche et droite et (c) du milieu.

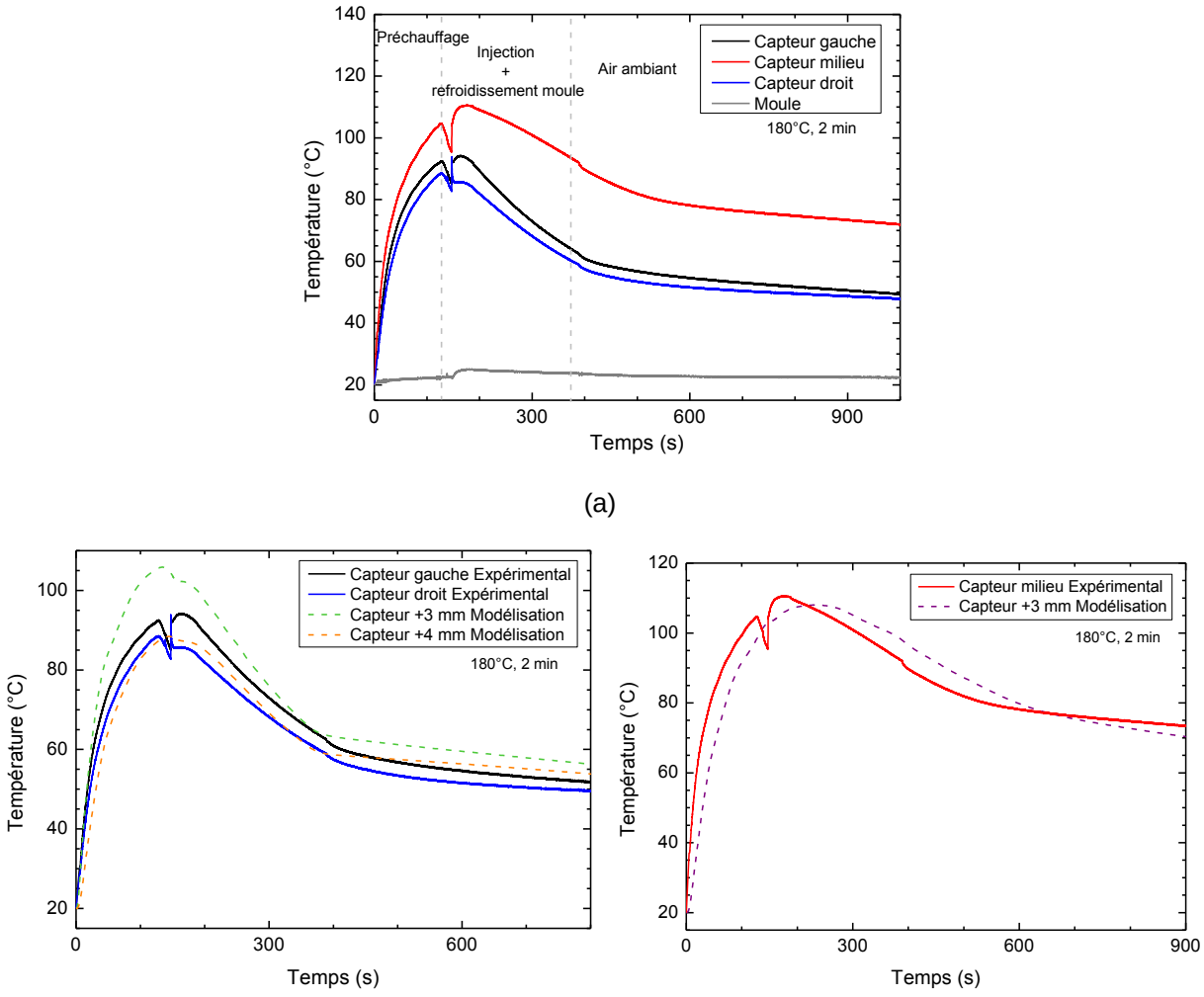


Figure 4.I.2 : Evolution des capteurs de température lors d'un préchauffage de 180°C, 2 min : (a) données expérimentales, corrélation expérience - simulation Abaqus des capteurs (b) gauche et droite et (c) du milieu.

Chapitre IV, Annexe J - Approche analytique des épaisseurs de la zone affectée thermiquement

Afin de vérifier les données trouvées par le logiciel Abaqus, il est possible de résoudre l'équation de la chaleur en une dimension pour déterminer la profondeur de pénétration de la chaleur ou zone affectée thermiquement. Pour cela, on suppose un milieu semi-infini immobile (le bloc de GSPP) à une température T_0. A un instant t, la surface de ce milieu est portée brusquement à T_{pince} supérieure à T_0 (Agassant *et al.*, 2014).

L'équation de la chaleur s'écrit en une dimension selon l'axe y de la manière suivante :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p}\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \qquad (4.J.1)$$

Avec k la conductivité thermique, ρ la masse volumique et C_p la chaleur spécifique du GSPP.

La solution de l'équation s'écrit alors :

$$\frac{T_y - T_{pince}}{T_0 - T_{pince}} = erf\left(\frac{y}{2\sqrt{at}}\right) \quad (4.J.2)$$

Avec a la diffusivité thermique et y la profondeur de pénétration.

De l'équation (4.J.2) on détermine alors la profondeur de pénétration y de la chaleur pour une température T_y choisie arbitrairement à 150°C.

De plus, il est possible de déterminer l'énergie apportée au GSPP pendant la durée du préchauffage pour une température T_y de 150°C. L'enthalpie du système n'est pas prise en compte dans le calcul. L'énergie est alors calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{dE}{dt} = \rho C_p \int_0^y (T - T_0) dy \quad (4.J.3)$$

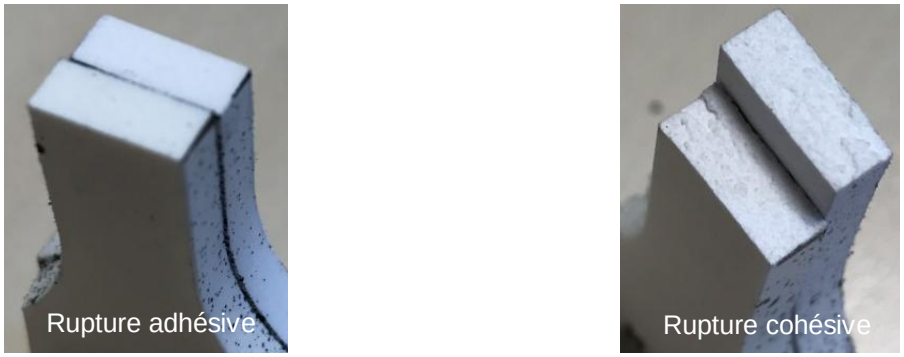
Les profondeurs de pénétration ainsi que les énergies apportées au GSPP pendant l'étape de préchauffage sont données dans le Tableau 4.J.1. Le calcul analytique des profondeurs de pénétration en une dimension donne des résultats identiques à ceux déterminés par la modélisation numérique (Tableau 4.7 du Chapitre IV). Les calculs de l'énergie apportée au système par l'étape de préchauffage permettent de classer entre eux les différentes conditions de préchauffage. De par la manière dont les calculs sont définis (T_y = 150°C), on obtient une énergie nulle pour les préchauffages à 150°C. Cela permet de mettre en évidence que les préchauffages 160°C, 8minutes, 160°C, 12 minutes et 180°C, 2 minutes sont très proches en terme d'énergie apportée au système et représentent ainsi une caractérisation des tests sur les soudures.

Tableau 4.J.1 : Evolution de la profondeur de pénétration et de l'énergie apportée pour une température supérieure à 150°C pendant l'étape de préchauffage et déterminée analytiquement.

Conditions de préchauffage	Profondeur de pénétration de la chaleur dans le GSPP au-dessus de 150°C *Fin préchauffage*	Energie apportée au GSPP au-dessus de 150°C *Fin préchauffage*
Pas de préchauffage	/	/
150°C, 8 min	0 mm	0 J
150°C, 12 min	0 mm	0 J
160°C, 8 min	0,71 mm	$1{,}84.10^5$ J
160°C, 12 min	0,87 mm	$2{,}26.10^5$ J
180°C, 2 min	0,93 mm	$2{,}61.10^5$ J
180°C, 8 min	1,87 mm	$5{,}22.10^5$ J

Chapitre V, Annexe A - Faciès de rupture des éprouvettes avec soudure

La Figure 5.A.1 met en évidence le faciès de rupture des éprouvettes de soudures avec ou sans préchauffage. Une rupture adhésive est observée en absence de préchauffage alors que cette dernière est cohésive lors de l'ajout d'un préchauffage.



(a) (b)

Figure 5.A.1 : Photos du faciès de rupture des éprouvettes (a) sans préchauffage et (b) avec préchauffage.

Chapitre V, Annexe B - Calcul des températures d'interface

On considère deux milieux semi-infinis de températures initiales T_1 et T_2mis en contact à l'instant $t = 0$. Le contact entre les deux milieux est supposé parfait.

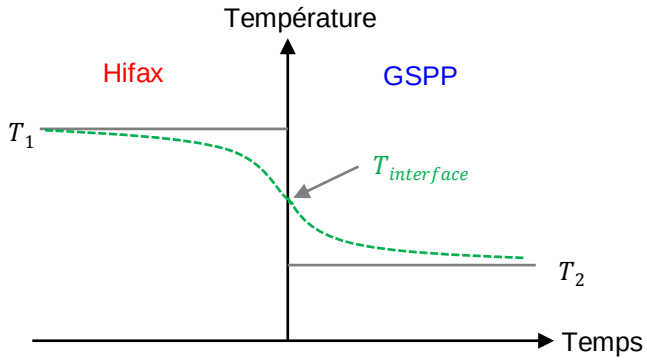


Figure 5.B.1 : Profil de température de deux matériaux semi-infinis avec des températures initiales différentes.

En absence de transition de phase, l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \Delta T \qquad (5.B.1)$$

Avec k la conductivité thermique, ρ la masse volumique et C_p la chaleur spécifique du matériau.

Cette équation en une dimension selon l'axe y s'écrit alors :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p}\frac{\partial^2 T}{\partial^2 y} \quad (5.B.2)$$

Si les grandeurs thermiques ne dépendent pas de la température, après résolution de cette équation on trouve pour les deux matériaux noté i :

$$T_i(y,t) = T_{interface} + \left(T_i - T_{interface}\right) erf\left(\frac{y}{2\sqrt{a_i t}}\right) \quad (5.B.3)$$

Avec a_i la diffusivité thermique du matériau.

En considérant le contact parfait entre les deux milieux, il est possible d'écrire l'égalité des flux de chaleur à l'interface ($y = 0$). De là, il est possible de déterminer la température d'interface qui est indépendante du temps :

$$T_{interface} = \frac{b_{GSPP}T_{GSPP} + b_{Hifax}T_{Hifax}}{b_{GSPP} + b_{Hifax}} \quad (5.B.4)$$

Avec b_i l'effusivité du matériau.

Pour l'Hifax, une valeur d'effusivité classique pour un polypropylène est utilisée ($b_{Hifax} = 920$ J.°C^{-1}m^{-2}s$^{-1/2}$). Pour le GSPP, cette valeur est calculée en prenant en compte la présence de microbilles de verre creuses.

Le GSPP est ainsi composé à 43% en volume de microbilles de verre creuses de diamètre moyen 70 µm et dont l'épaisseur moyenne de la paroi en verre est de 5 µm. Il est alors possible de déterminer le volume d'air ainsi que le volume de verre présent dans le GSPP et ainsi déterminer par loi des mélanges l'effusivité totale du GSPP. On trouve alors $b_{GSPP} = 735$ J°C^{-1}m^{-2}s$^{-1/2}$.

Il est alors possible de déterminer les températures d'interface lorsque l'Hifax est injecté sur le GSPP après l'étape de préchauffage. On suppose que la température de la surface du GSPP est égale à celle de la pince chauffante au moment du contact avec l'Hifax ($T_{Hifax} = 200°C$).

Application numérique :

- Sans préchauffage : $T_{interface} = 122°C$
- Préchauffage à 150°C : $T_{interface} = 178°C$
- Préchauffage à 160°C : $T_{interface} = 182°C$
- Préchauffage à 180°C : $T_{interface} = 191°C$

Chapitre V, Annexe C - Identification des paramètres de la loi Johnson-Cook

La modélisation par éléments finis des essais de traction nécessite de définir une loi de comportement pour les deux matériaux de l'étude. Le modèle de comportement choisi est celui de Johnson-Cook qui est un modèle multiplicatif prenant en compte les effets de la vitesse de déformation et ceux de la température. Ce modèle est couramment utilisé dans les calculs numériques sur des matériaux métalliques en raison de son faible nombre de paramètres. La loi de Johnson-Cook est définie de la manière suivante :

$$\sigma_{JC} = \underbrace{[A + B(\bar{\varepsilon}^{pl})^n]}_{\text{Loi de Ludwick}} \times \underbrace{\left[1 + C ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}^{pl}}{\dot{\varepsilon}_0^{pl}}\right)\right]}_{\text{Terme visqueux}} \times \underbrace{(1 - T^{*m})}_{\text{Adoucissement dû à la température}} \quad (5.C.1)$$

Avec $\bar{\varepsilon}^{pl}$ la déformation plastique équivalente, $\dot{\varepsilon}_0^{pl}$ le taux de déformation de référence choisi arbitrairement, A, B, C, n et m des constantes du matériau à déterminer à une température inférieure ou égale de la température de transition $T_{transition}$ et T^* une température sans dimension définie de la façon suivante :

$$T^* \equiv \begin{cases} 0 & pour\ T < T_{transition} \\ \dfrac{T - T_{transition}}{T_{fusion} - T_{transition}} & pour\ T_{transition} \leq T \leq T_{fusion} \\ 1 & pour\ T > T_{transition} \end{cases} \quad (5.C.2)$$

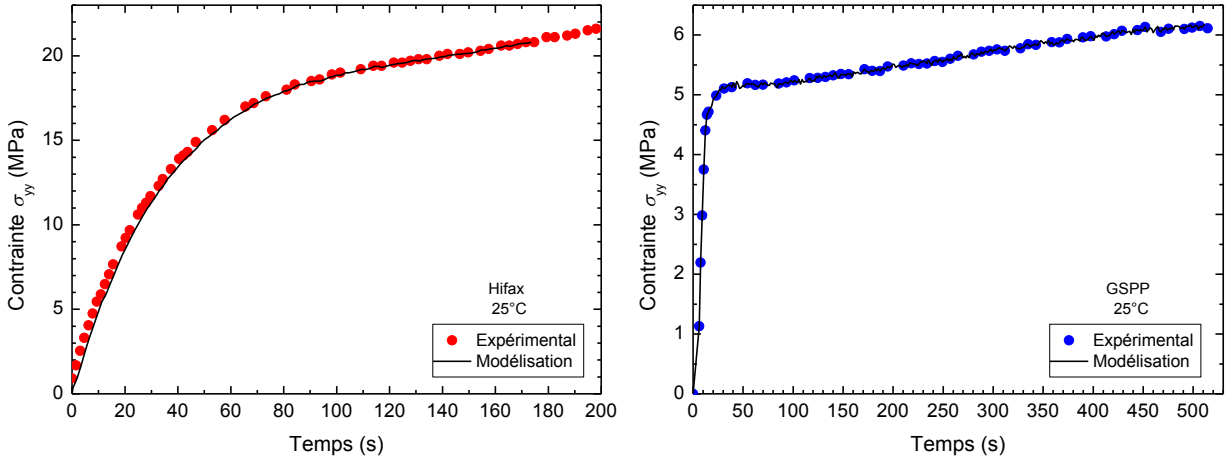
Ce modèle suppose que les dépendances de l'écrouissage isotrope et de la limite d'élasticité à la température soient couplées.

Dans le cas de notre étude, le terme visqueux de dépendance en vitesse de déformation n'est pas pris en considération car non étudié lors des essais. De plus, le terme d'adoucissement en température n'est pas employé car nos essais se déroulent dans des conditions isothermes. Néanmoins, les paramètres relatifs au terme d'adoucissement à la température sont définis afin de permettre l'utilisation de la loi de Johnson-Cook dans le logiciel Abaqus. Les valeurs des paramètres A, B, n, m, T_{fusion} et $T_{transition}$ sont donc identifiées et répertoriées dans le Tableau 5.C.1. On note que les valeurs des paramètres de température obtenues n'ont pas de sens physique.

Tableau 5.C.1 : Identification des paramètres pour la modélisation Abaqus de l'Hifax et du GSPP.

		Hifax	GSPP
Partie élastique *Loi de Hooke*	E (MPa)	476	596
	ν (-)	0,45	0,07
Partie plastique *Modèle Johnson-Cook*	A (MPa)	7,13	4,21
	B (MPa)	18,13	2,04
	n (-)	0,20	0,36
	m (-)	1	1
	T_{fusion} (°C)	1083	1083
	$T_{transition}$ (°C)	25	25

La Figure 5.C.1 montre la corrélation entre les données expérimentales et la loi de comportement de Johnson-Cook avec les paramètres optimisés. Cette optimisation est réalisée sur le logiciel Abaqus en travaillant sur un seul élément en utilisant un logiciel d'optimisation, développé au CEMEF, dénommé MOOPI (Roux et Bouchard, 2011). Seul le début du comportement de l'Hifax est modélisé car c'est cette partie qui sera sollicité lors des essais avec soudure.



(a) (b)

Figure 5.C.1 : Corrélation des données expérimentales avec la loi de Johnson-Cook pour (a) l'Hifax et (b) le GSPP.

Résumé

Cette étude porte sur la caractérisation des matériaux constituant le revêtement isolant de pipeline offshore ainsi que la soudure réalisée entre les deux polymères semi-cristallins du revêtement au niveau de la jonction entre deux tubes successifs.

L'épaisseur très importante du revêtement induit, au cours du procédé de soudage, des vitesses hétérogènes de chauffe et de refroidissement des matériaux. Ces dernières ont été caractérisées grâce à une instrumentation du procédé en site industriel. Une modélisation numérique intégrant les phases successives du procédé est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cette modélisation permet de dresser une cartographie complète des champs de température dans l'ensemble du pipeline et plus précisément dans la zone de soudage.

Cette étude nous a amené à réaliser une caractérisation des deux matériaux soudés au cours de leurs fusions et cristallisations qui représentent deux étapes cruciales lors du soudage. Une attention particulière a été portée au comportement rhéologique dans la zone de transition entre l'état fondu et l'état solide et inversement. Les données en refroidissement à différentes vitesses ont été corrélées avec le taux de transformation des matériaux.

Les propriétés mécaniques des isolants ont été testées ainsi que celles des soudures en prélevant des éprouvettes sur les essais effectués en site industriel. Le peu de flexibilité du procédé industriel rend difficile une investigation de l'influence des paramètres de soudage. Une expérience « image », représentative des grandeurs industrielles, a donc été développée à l'échelle du laboratoire permettant de faire varier les paramètres de soudage. Il a été montré que le point de faiblesse de l'assemblage ne se situe pas au niveau de la soudure mais dans l'un des matériaux du revêtement.

Mots Clés

Soudage, pipeline offshore, polypropylène, cristallisation, fusion, rhéologie, comportement mécanique, thermique du procédé, modélisation par éléments finis

Abstract

This PhD focuses on the characterization of the materials of the insulating coating of offshore pipelines as well as the welding made between the two semi-crystalline polymers of the coating at the junction of two consecutives pipes.

The important thickness of the coating induces heterogeneous heating and cooling rates during the welding process. Those rates have been characterized through the implementation of thermal sensors during the industrial process. A simulation model of the different steps of the welding process is consistent with the experimental results. This simulation gives access to the thermal fields in the entire pipe and especially in the welding zone.

This study allows us to characterize the two welded materials during their melting and crystallization which represent the two crucial steps during the welding. A particular attention has been drawn to their rheological behavior in the transition zone from the molten to the solid state and vice versa. The cooling data at different rates have been correlated with the transformation fraction of the materials.

The mechanical properties of the insulating materials have been tested especially in the welding zone via the industrial process. However, the imposing infrastructure of the industrial process does not allow the study of the influence of welding parameters. To do so, a "mirror" experiment, representative of the industrial one, has been developed at a laboratory scale. Both the welding made via the industrial process and the "mirror" experiment have shown that the weak point of the structure is not the welding itself but one of the materials of the coating.

Keywords

Welding, offshore pipeline, polypropylene, crystallization, melting, rheology, mechanical behavior, thermal process, finite element simulation

Numéro national de thèse :