



HAL
open science

Sintering and densification of polymer particles during rotational molding

Monir Asgarpour

► **To cite this version:**

Monir Asgarpour. Sintering and densification of polymer particles during rotational molding. Mechanics [physics.med-ph]. Arts & Métiers Paristech, 2010. English. NNT : 2010ENAM0034 . tel-01365886

HAL Id: tel-01365886

<https://pastel.hal.science/tel-01365886v1>

Submitted on 13 Sep 2016

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.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech
T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers
Spécialité " MÉCANIQUE et MATÉRIAUX "

présentée et soutenue publiquement par

Monir ASGARPOUR

Le 10 Novembre 2010

**Analyse et modélisation de la coalescence et de la densification
des grains de polymère lors du procédé de rotomoulage**

Directeur de thèse : **Abbas TCHARKHTCHI**

Co-encadrement de la thèse : **Farid BAKIR et Sofiane KHELLADI**

Jury

- Mme. Patricia KRAWCZAK**, Professeur, Ecole des Mines de Douai
M. Jean-François GERARD, Professeur, INSA de Lyon
M. John VLACHOPOULOS, Professeur, CAPPA-D, McMaster University- Ontario, Canada,
M. Abbas TCHARKHTCHI, Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech
M. Farid BAKIR, Professeur, DynFluid, Arts et Métiers ParisTech
M. Sofiane KHELLADI, Maître de conférence, DynFluid, Arts et Métiers ParisTech

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Examineur
Examineur

**T
H
È
S
E**

*This thesis is dedicated to my parents
for their love, endless support
and encouragement.*

Remerciements

Le travail rapporté dans ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux d'Arts et Métiers ParisTech, centre de Paris. Au terme de ce travail, je tiens tout d'abord à adresser mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Abbas TCHARKHTCHI, Professeur aux Arts et Métiers ParisTech et à mes co-encadrements de thèse, Monsieur Farid BAKIR, Professeur aux Arts et Métiers ParisTech et Monsieur Sofiane KHELLADI, maître de conférence aux Arts et Métiers ParisTech pour leur aide, leur patience et leurs encouragements. Je les remercie pour la qualité scientifique et pédagogique de leur encadrement et pour leur disponibilité. Je souhaite qu'ils reçoivent à travers ces lignes toutes les marques de ma reconnaissance. Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude à Madame Sedigheh FARZANEH, enseignant-chercheur aux Arts et Métiers ParisTech, pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses encouragements et les précieux conseils qu'elle a su me donner pour préparer ce mémoire et la soutenance de ma thèse.

Je remercie Madame Patricia KRAWCZAK Professeur à l'école des mines de Douai et Monsieur Jean-François GERARD, Professeur à INSA de Lyon pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude. J'exprime ma gratitude à Monsieur John VLACHOPOULOS, Professeur à CAPPA-D de McMaster University au CANADA de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à nos travaux. Je veux remercier également Monsieur Francisco CHINESTA, Professeur à l'école Centrale de Nantes et Monsieur Alireza KHAVANDI Professeur à l'Université de Science et Technologie d'Iran pour avoir accepté de participer au jury de thèse.

J'adresse aussi mes plus vifs remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire qui m'ont accueilli et plus particulièrement, Mademoiselle Odile ANGELE, Messieurs Paulo FERREIRA et Albert LUCA.

Je remercie mes camarades de bureau, Messieurs Bardia ESMAEILLOU et Sylvain RIVIERE, pour la richesse des échanges que nous avons pu avoir.

Je remercie ma tante Madame Hoday DASHTY, mon oncle Monsieur Ahmet KHEYRPOUR, ma cousine Dorna, et mes cousins Behrang et Benjamin pour leur soutien, leur gentillesse infinie et leurs encouragements pendant ces quatre années en France. Les mots ne peuvent pas exprimer mes reconnaissances envers eux.

I dedicate this thesis to my parents. Words can never express the immense gratitude I own them for their love, endless support and guidance. It would not have been possible for me to finish this work, without

Remerciements

their strong belief in me, their sweet words of encouragement and their sincere prayers. At home, their presence and while abroad, our long phone conversations were my biggest source of energy. For now, I can just say one word, small it might sound but it means a lot. Merci!

Table des matières

Table des matières.....	i
Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux.....	ix
Nomenclature.....	xi
Introduction.....	xvii
Chapitre 1 - Bibliographie.....	1
1.1 - Procédé de rotomoulage.....	2
1.2 - La coalescence.....	5
1.2.1 - Force motrice de la coalescence.....	6
1.2.2 - Modèles de coalescence.....	7
1.2.3 - Coalescence des polymères.....	8
1.2.4 - Modélisation de la coalescence des polymères.....	9
1.3 - Densification.....	12
1.3.1 - Densification avant la formation des bulles.....	13
1.3.2 - Densification après la formation des bulles.....	19
1.3.3 - Mécanisme de dissolution du gaz.....	20
1.3.4 - Modèle de diffusion de Gogos.....	22
1.3.5 - Effet des différents paramètres sur la densification.....	24
Chapitre 2 - Matériaux et méthodes.....	37
2.1 - Matériaux.....	38
2.2 - Méthodes d'analyse des Matériaux.....	39
2.2.1 - Méthode d'analyse des caractéristiques de poudre.....	39
2.2.2 - Autres méthodes d'analyse.....	42
2.3 - Analyse de la coalescence et de la densification des grains.....	44
2.3.1 - Analyse de la coalescence.....	45
2.3.2 - Analyse de la densification.....	49
Chapitre 3 - Résultats et discussions.....	53
3.1 - Coalescence.....	54
3.1.1 - Influence de certains paramètres.....	57
3.1.2 - Modélisation de la coalescence de deux grains.....	62
3.1.3 - Gradient de température (effet combiné de la température et de la taille des grains).....	70
3.1.4 - Coalescence des multi-grains.....	72
3.1.5 - Modification du modèle de coalescence.....	76
3.1.6 - Conclusion.....	80
3.2 - Densification.....	81

3.2.1 - Introduction	81
3.2.2 - Effet de différents paramètres sur la densité et la coulabilité de poudre	82
3.2.3 - Modélisation de la densification	85
3.2.4 - Diffusion.....	92
3.2.5 - Vérification par rotomoulage.....	102
Chapitre 4 - Simulation numérique	115
4.1 - Techniques de CFD	116
4.1.1 - Définition du domaine	117
4.1.2 - Choix du type de maillage	118
4.1.3 - Modèle VOF (Volume Of Fluid).....	119
4.1.4 - Adhérence aux parois.....	130
4.1.5 - Modèle numérique	131
4.1.6 - Résultats	131
4.2 - SPH	139
4.2.1 - Interpolation	141
4.2.2 - Approximation par noyau	141
4.2.3 - Approximation des particules	143
4.2.4 - Équation de continuité	144
4.2.5 - Equation de conservation de quantité de mouvement.....	145
4.2.6 - Longueur de lissage.....	146
4.2.7 - Equation d'état	146
4.2.8 - Masse et densité	148
4.2.9 - Pression.....	149
4.2.10 - Gravité	149
4.2.11 - Tension superficielle	149
4.2.12 - Couleur	151
4.2.13 - Calcul de la courbure interfaciale par SPH	152
4.2.14 - Discrétisation (déplacement des particules).....	155
4.2.15 - Choix du pas de temps	155
4.2.16 - Limites physiques	156
4.2.17 - Algorithme SPH.....	156
4.2.18 - Résultats	157
Conclusions générales et perspectives.....	165
Références Bibliographiques.....	169

Liste des figures

Figure 1.1 - Schéma des quatre étapes du procédé de rotomoulage.	4
Figure 1.2 - Changement de température avec le temps lors du procédé de rotomoulage [7].	4
Figure 1.3 - Schéma de la coalescence de deux grains.	5
Figure 1.4 - Schéma de la coalescence de deux grains, où a , a_0 , a_f , sont respectivement les rayon, rayon initial, rayon final d'un grain et y , L et W sont respectivement la longueur d'interface entre deux grains, la longueur et la largeur de la coalescence.	10
Figure 1.5 - Comparaison du modèle de Bellehumeur avec des résultats expérimentaux obtenus lors de la coalescence de résine HD -8661(microparticules de polyéthylène) à 170°C [19].	11
Figure 1.6 - Résultats expérimentaux et prédiction du modèle pour la coalescence de deux particules de copolymère éthylène-propène à 230°C entre deux lamelles de verre avec préchauffage de l'ensemble [7].	12
Figure 1.7 - Images obtenues par microscope optique de la densification de polyéthylène en fonction du temps [69].	15
Figure 1.8 - Modèle de microstructure composé de cylindres en ordre cubique : A. unité de volume, B. modèle de la microstructure avec une densité basse ($\rho / \rho_s = 0.05$) et C. modèle de la microstructure avec $\rho / \rho_s = 0.5$ [46].	15
Figure 1.9 - Comparaison des modèles proposés par Scherer et Garino avec des résultats expérimentaux obtenus lors de la densification de différents polymères [69].	17
Figure 1.10 - Schéma de la formation des bulles	18
Figure 1.11 - Configurations bidimensionnelles d'arrangement des particules dans les systèmes SC et FCC [73].	19
Figure 1.12 - Schéma de la bulle de gaz contenue dans une cellule sphérique de rayon R_{cell} [69].	21
Figure 1.13 - Changement de la densité relative de la poudre en fonction du temps (pour deux résines de polyéthylène) et comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Gogos [73].	24
Figure 1.14 - Variation de la taille de bulles d'air dans du PE formées à coté de la surface du moule pour différentes tailles initiales des grains de poudre et différentes températures [73].	26
Figure 1.15 - Densité relative du PE proche de la surface du moule pour différentes tailles de grains de poudre et différentes températures de four [73].	26
Figure 1.16 - Montées relatives de la tension superficielle et de la contrainte normale (due à la viscosité) en fonction du temps dans le polyéthylène fondu ($d_0=0.25$ mm, $\eta=3000$ Pa.s, 190°C, $c_i=0.995$ (c_i) _{sat})[62].	28

Figure 1.17 - Effet de la viscosité sur la durée de vie des bulles d'air piégées dans le Polyéthylène fondu ($d_0=0.25\text{mm}$, 190°C , $c_i=0.995(c_i)_{\text{sat}}$)[62].....	29
Figure 1.18 - Effet de la vitesse de rotation sur les positions des grains ayant différentes tailles, dans le moule [91].....	30
Figure 1.19 - Effet de la taille initiale des bulles d'air sur leur dissolution ($\eta=3000\text{Pa.s}$, $T=190^\circ\text{C}$, les chiffres affichés sur les courbes sont les diamètres initiaux des bulles) [62].....	32
Figure 1.20 - Effet de la pression sur la durée de vie des bulles d'air dans le polymère fondu ($d_0=0.25\text{mm}$, $\mu=3000\text{Pa.s}$, $T=190^\circ\text{C}$)[62].....	33
Figure 1.21 - Observation microscopique des coupes parallèles aux surfaces des pièces rotomoulées à 210°C , a) sans additif, b) avec 3% de l'huile minérale [95].....	34
Figure 2.1 - Tamiseur vibrant mécanique.....	40
Figure 2.2 - Visualisation des grains de a) PP avec microscope électronique à balayage et b) des grains de PVDF avec microscope optique.....	40
Figure 2.3 - Visualisation des grains de PE avec microscope optique.....	41
Figure 2.4 - Cône utilisé pour les essais d'écoulement.....	42
Figure 2.5 - Schéma de disque fabriqué pour essai de rhéologie.....	44
Figure 2.6 - a) microscope optique Olympus BH avec une caméra couleur JAI, b) la platine chauffante programmable Metler FP 80.....	45
Figure 2.7 - Coalescence des grains de poudre de PP à 180°C	46
Figure 2.8 - Interface entre deux grains lors de coalescence.....	47
Figure 2.9 - Position des grains en contact lors d'étude de coalescence de plusieurs grains.....	48
Figure 2.10 - Mise en contact et coalescence de deux grains de PP à l'état fondu.....	49
Figure 2.11 - Essai expérimental de la densification par microscope optique, a) les grains de poudre avant fusion, b) les bulles d'air dans le milieu du polymère fondu.....	50
Figure 2.12 - Capsule d'aluminium (utilisée pour préparer les échantillons de densification).....	51
Figure 2.13 - Echantillons pour essais de densification.....	51
Figure 3.1 - Coalescence et densification des grains de poudre et formation des bulles d'air dans la pièce finale, a) poudre initiale b) coalescence c) densification.....	54
Figure 3.2 - Changement d'interface entre des grains de PP lors de leur coalescence (diamètre des grains= $600\ \mu\text{m}$).....	55
Figure 3.3 - Changement d'interface entre les grains de PVDF lors de leur coalescence (diamètre des grains= $100\ \mu\text{m}$).....	56
Figure 3.4 - Vitesse de coalescence de la partie linéaire de la courbe de coalescence obtenue pour les grains de PP (diamètre des grains= $600\ \mu\text{m}$).....	56
Figure 3.5 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PP à 190°C et à 210°C (diamètre des grains= $600\ \mu\text{m}$).....	57

Figure 3.6 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PVDF à 200°C et à 240°C (diamètre des grains= 100 µm).	58
Figure 3.7 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PP de différentes tailles.	59
Figure 3.8 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PVDF de différentes tailles.	60
Figure 3.9 - Comparaison de la vitesse de coalescence de deux grains de PP sur une lamelle de verre en présence et en l'absence d'un agent démoulant (diamètre des grains=400µm).	61
Figure 3.10 - Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. La courbe montre la zone de viscosité pour les différents procédés de mise en œuvre.	64
Figure 3.11 - Evolution de la viscosité de PVDF en fonction de la fréquence de sollicitation à 200°C.	65
Figure 3.12 - La régression linéaire de la loi d'Arrhenius (PP à 200°C).	65
Figure 3.13 - La régression linéaire de la loi d'Arrhenius (PVDF à 200°C).	66
Figure 3.14 - Changement de la partie complexe (élasticité) en fonction de la partie réelle (PP à 190°C).	68
Figure 3.15 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PP à 190°C avec le modèle de Bellehumeur (diamètre des grains= 600µm).	69
Figure 3.16 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PVDF à 220°C avec le modèle de Bellehumeur (diamètre des grains=100µm).	69
Figure 3.17 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains (préchauffés) de PP à 190°C avec le modèle de Bellehumeur (diamètre des grains= 600µm).	71
Figure 3.18 - Comparaison des résultats expérimentaux de coalescence de deux grains (déjà fondu) de PP à 190°C avec le modèle de Bellehumeur (diamètre des grains= 500µm).	72
Figure 3.19 - Coalescence de trois grains de PP en contact.	73
Figure 3.20 - Comparaison des vitesses de coalescence de deux et trois grains de PP.	73
Figure 3.21 - Un grain central est en contact avec un maximum 6 grains voisins.	74
Figure 3.22 - Différentes positions de trois grains en contact.	74
Figure 3.23 - Comparaison des vitesses de coalescence de 2 et 3 grains pour différentes positions ($\Phi=60^\circ, 90^\circ$ and 180°) à 190°C (d=500µm).	75
Figure 3.24 - Changement de coefficient de vitesse de coalescence de deux grains en présence d'un troisième grain voisin, en fonction de l'angle entre les contacts.	77
Figure 3.25 - Comparaison des vitesses de coalescence de trois grains de PP en différentes positions (différents angles de contact). Diamètre des grains=500µm et T=190°C.	78
Figure 3.26 - Configurations de voisins directs et indirects d'un grain.	79
Figure 3.27 - Effet de présence d'un voisin indirect sur la vitesse de coalescence d'un grain.	79
Figure 3.28 - Changement de température avec le temps lors du procédé de rotomoulage.	81

Figure 3.29 - Effet de la présence des petits grains sur l'écoulement de la poudre (taille max=500 μ m et taille min =100 μ m).	83
Figure 3.30 - Photos de formation des bulles lors de la densification de poudre avec différentes tailles de grains.	85
Figure 3.31 - Arrangement BCT.....	86
Figure 3.32 - Différentes coupes d'une unité de volume a) diagonale b) face.	86
Figure 3.33 - Point de fermeture d'espace libre entre trois grains ($x/r=0,57$).	87
Figure 3.34 - Coalescence de quatre grains de PP.....	88
Figure 3.35 - Changement de la distance entre les contacts en fonction du temps lors de la coalescence de quatre grains de PP.....	89
Figure 3.36 - Changement de surface entre quatre grains de PP au cours de leur coalescence en fonction du temps.	89
Figure 3.37 - Changement de densité d'une unité de volume de PP en fonction du temps.	90
Figure 3.38 - Changement de densité de la poudre de PP en fonction du temps.....	91
Figure 3.39 - Densité relative de la poudre de PVDF.	91
Figure 3.40 - Effet de la taille initiale des bulles sur sa durée de vie et sa vitesse de disparition.	93
Figure 3.41 - Effet du degré de saturation du polymère sur la durée de vie d'une bulle d'air dans le PP. x est le degré de saturation.....	94
Figure 3.42 - Changement de pression à l'intérieur d'une bulle en fonction du temps ($x=0,995$).	95
Figure 3.43 - Bulles d'air formées lors de la densification de poudre de PP à 190°C.	96
Figure 3.44 - Comparaison des vitesses de disparition des bulles 1 et 2 de la Figure 3.43.....	97
Figure 3.45 – Disparition des bulles avec des petites tailles et augmentation de taille des grandes bulles.	98
Figure 3.46 - Changement de densité de poudre de PVDF en fonction du temps à différentes températures.	99
Figure 3.47 - Concentration des bulles dans les couches proches de la surface du moule lors de la densification.	100
Figure 3.48 - Deux positions de l'air piégé lors du rotomoulage A : l'air piégé entre le polymère et la surface du moule B : l'air piégé dans le polymère et entouré par le polymère (la taille de bulles dans les deux cas est identique).	101
Figure 3.49 - Changement de la température avec le temps lors du procédé de rotomoulage.....	102
Figure 3.50- les courbes de rotomoulage des pièces rotomoulées aux différentes températures de four. Le procédé de rotomoulage a été arrêté à la fin de la première étape de densification.....	104
Figure 3.51 - Comparaison des courbes de changement de température en fonction du temps lors de la première étape de densification des pièces rotomoulées à différentes températures.	105
Figure 3.52 - Variation de densité des pièces rotomoulées en fonction de la température de rotomoulage.	105

Figure 3.53 - Des bulles d'air formées dans des pièces rotomoulées à a) 180°C et b) 250°C.	107
Figure 3.54 - Courbes contrainte – déformation obtenues des essais de traction pour des pièces rotomoulées à 180 et 250°C.....	109
Figure 3.55 - Courbes de rotomoulage pour des pièces rotomoulées pendant 20 minutes aux différentes températures.	111
Figure 3.56 - Courbes de contrainte en fonction de la déformation pour des pièces rotomoulées aux différentes températures pendant 20min.	113
Figure 4.1 - Trois cas de figure de la fraction volumique pour une phase n.	120
Figure 4.2 - Calcul de l'interface.....	126
Figure 4.3 - Mesure de l'angle de contact.....	130
Figure 4.4 - Unité de volume.	131
Figure 4.5 - Unité de volume composée de 6 grains de polypropylène (unité de volume étudiée lors de l'étude de simulation).	132
Figure 4.6 - Différentes coupes dans des différentes directions d'unité de volume quelques secondes après la coalescence des grains.....	132
Figure 4.7 - Etude du changement de surface libre entre grains sur différentes coupes de l'unité de volume afin d'étudier le changement du volume de l'unité.	133
Figure 4.8 - Position des bulles d'air formées dans le polymère fondu a) tout de suite après disparition des grains de poudre b) après 2 min, c)après 5 min et d) après 10 min.	135
Figure 4.9 - Mouvement de bulle numéro 1 vers la surface libre, sous l'effet de l'écoulement de polymère et son échappement.	136
Figure 4.10 - Densification de deux géométrie identiques de grains de polymère à a) 220°C et b) 180 °C.	138
Figure 4.11 - Comparaison de la pression finale de deux bulles identiques dans deux polymères ayant différentes tensions superficielles.....	139
Figure 4.12 - Approximation d'une particule i , à l'aide des particules se trouvant dans le support de la fonction kernel représenté par un cercle de rayon κh	143
Figure 4.13 - Comportements des forces de pression pour différentes densités.....	147
Figure 4.14 - Illustration 2D du problème de l'utilisation d'une longueur de lissage a) très importante, b) très petite. La sphère sombre au centre est la particule en question, la longueur de lissage est représentée par un cercle.	148
Figure 4.15 - Comportements de la force de tension superficielle. Vecteur normal à la surface(n) des particules en direction du fluide. a) La force de tension superficielle agit avec la même force sur une forme sphérique. b) La force de tension superficielle dépend de la courbure. c) une courbure positive produit (à gauche) une force de tension superficielle plus forte par rapport une courbure négative (à droite) mais la force de tension de surface dans tous les cas agit dans la direction du fluide.	150

Figure 4.16 - Technique utilisée pour détecter l'interface entre deux phases. a) le code de couleur des particules bleues est 0 et celui des particules rouges est égal à 1. b) la détection d'interface entre deux phases par changement de couleur. c) des vecteurs normaux des particules à l'interface.	153
Figure 4.17 - Plans d'observation de la coalescence.	158
Figure 4.18 - Distribution initiale des particules basée sur une grille à éléments carrés.	159
Figure 4.19 - Distribution initiale des particules basée sur une grille à éléments triangulaires.	160
Figure 4.20 - Coalescence de deux grains de PP à 190°C (diamètre =500µm) à t =0.2 t _r a) étude expérimentale b) simulation numérique.	161
Figure 4.21 - Coalescence de deux grain de PP à 190°C (diamètre =500µm) à t =0.7 t _r a) étude expérimentale b) simulation numérique.	162
Figure 4.22 - Coalescence de quatre grains en deux dimensions (la phase claire représente le polymère et la phase foncée représente l'air).	163

Liste des tableaux

Tableau 2.1 - Etendue des tailles des grains des polymères utilisés.	39
Tableau 2.2 - Densité apparente et pourcentage volumique d'air entre les grains de polymère.	41
Tableau 2.3 - Propriétés thermiques des polymères obtenues par DSC.	43
Tableau 3.1 - Changement de vitesse de coalescence avec la température.	58
Tableau 3.2 - Changement de vitesse de coalescence avec la taille des grains.	60
Tableau 3.3 - Energie d'activation des deux polymères.	66
Tableau 3.4 - Temps de relaxation de PVDF et PP.	68
Tableau 3.5 - Taux d'avancement de la coalescence après 15 secondes pour les différentes positions.	75
Tableau 3.6 - Densité apparente des poudres avec des tailles des grains homogènes et hétérogènes.	83
Tableau 3.7 - Résultats obtenus des essais ultrason.	110
Tableau 3.8 - Comparaison de la densité des pièces rotomoulées pendant 20 min aux différentes températures.	112
Tableau 4.1 - Equations prises en compte dans le calcul SPH.	157

Nomenclature

Abréviations

ASTM	American Society for Testing and Materials
BCC	<i>Cubique centré (Body Centered Cubic)</i>
BCT	Tétraogonal centré (Body Centered Tetragonal)
CFD	<i>Mécanique des Fluides Numérique (Computational Fluid Dynamics)</i>
CFL	Courant Friedrichs Lewy
CSF	<i>Force de Surface Continuum (Continuum surface force)</i>
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)
FCC	<i>Cubique à face centrée (Face Centered Cubic)</i>
GMS	Monostéarate de glycérol (Glycerol MonoStearate)
HD	<i>Haute densité (High Density)</i>
MFI	Indice de fluidité (Melt Flow Index)
MO	<i>Huile minérale (Mineral oil)</i>
PE	Polyéthylène
PEBD	<i>Polyéthylène bas densité</i>
PEMO	Pentaerythritol monooleate
PP	<i>Polypropylène</i>
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
SC	<i>Cubique simple (Simple Cubic)</i>
SPH	Hydrodynamique des particules lissées (Smoothed Particle Hydrodynamics)
UDF	<i>Fonctions utilisateur (User Defined Function)</i>
VOF	Volume de fluide (Volume Of Fluid)
1D	<i>Unidimensionnel, 1 dimension</i>
2D	Bidimensionnel, 2 dimensions
3D	<i>Tridimensionnel, 3 dimensions</i>
RPM	Rotation par minute

Notation générales

γ	Tension superficielle
η	Viscosité
η_0	Viscosité newtonienne
η''	Partie imaginaire de viscosité
η'	Partie réelle de viscosité
ρ	Densité du polymère
ρ_0	Densité de poudre
ρ_S	Densité de polymère quand est complètement densifié
ρ_x	Densité de la bulle si la tension superficielle était nulle
δ_{pl}	Épaisseur de la couche déposée de polymère fondu
ΔH	Enthalpie de fusion
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation
ρ_p	Densité de polymère
μ'	Viscosité absolue du polymère
ρ'	Densité du polymère fondu
τ	Temps de relaxation
$\tau:$	Tenseur des contraintes
ω_t	Fréquence angulaire
$\dot{\epsilon}$	Taux de déformation
Φ	Angle formé entre les centres des trois grains
θ	Ongle de coalescence
τ_n	Contrainte normale
ρ_n	Masse volumique de la phase n
$\overline{\tau}$	Tenseur des contraintes
μ	Viscosité moléculaire
α_n	Fraction volumique de la n-ième phase
θ_w	Angle de contact à la paroi
δ	Fonction de Dirac delta
Ω	Volume de l'intégrale
α_D	Coefficient de normalisation
Π_{ij}	Viscosité artificielle
δx	Distance initiale entre les particules
γ	Constante
∇_s	Gradient de la surface

Notation générales

A-a :

α_p	Diffusivité thermique du polymère
a_0	Rayon initial des grains
a	Rayon des grains
a_f	Rayon final des grains

C-c :

C_i	Facteur de couleur
c_s	Vitesse du son
Ca	Nombre capillarité
C_{S,P_∞}	Concentration de gaz dans le polymère fondu pour une tension superficielle nulle
C_∞	Concentration de gaz dans le polymère fondu partiellement saturé
C	Concentration
C_p	Capacité calorifique
c_i	Concentration de gaz dans le polymère
$(c_i)_{sat}$	Concentration de gaz dans le polymère saturé

D-d :

d_0	Diamètre initial de bulle
d	Diamètre initial des grains
D	Coefficient massique de diffusion
\mathbf{D}	Tenseur de déformation

E-e :

E	Energie d'activation
-----	----------------------

F-f :

f	Force par unité de surface
F	Force de volume

G-g :

g	Force de la gravité
-----	---------------------

Notation générales

H-h :

H	Constante de Henry
h	Enthalpie

I-i :

I	Tenseur d'unité
-----	-----------------

J-j :

J_j	Diffusion du flux d'espèce j
-------	------------------------------

K-k :

k_p	Conductivité thermique du polymère fondu
k_{eff}	Conductivité effective
K	Divergence de la normale unitaire \hat{n}
k	Courbure de l'interface

L-l :

L	Longueur de la coalescence
l	Distance entre les centres des cylindres

N-n :

\hat{n}	Unité de la normale à l'interface
\hat{n}_w	Vecteurs unitaires normal à la paroi
\hat{n}	Normale extérieure

P-p :

P_x	Pression intérieure de la bulle
P_j	Pression du système
P_0	Pression ambiante initial
P_1	Pression ambiante final
P_∞	Pression ambiante
p	Pression statique

Q-q :

ρ_o Densité de la bulle si la tension superficielle était nulle

R-r :

R Rayon de bulle
 R_1 Rayon final de bulle
 R_0 Rayon initiale de bulle
 Re Nombre de Reynolds
 R_{cell} Rayon de cellule
 R_g Constante de gaz

S-s :

S_h Chaleur de la réaction chimique
 S_m Masse ajoutée à la phase continue de la dispersion de la deuxième phase
 $S(t)$ Surface entre les quatre grains à l'instant t
 S Surface entre les quatre grains
 S_s Terme source (de masse)
 S Surface des grains

T-t :

t Temps
 T_m Température de fusion de polymère
 T_p Température de la poudre
 T_c Température de cristallisation
 T Température
 T_∞ Température ambiante
 \hat{i}_w Vecteurs unitaire tangentiel à la paroi
 t_b Durée de vie d'une bulle

U-u :

U Vitesse du jet libre

V-v :

Notation générales

$V(t)$	Volume d'une unité à l'instant t
\vec{v}	Vecteur de vitesse
v_x	Vitesse axiale
v_r	Vitesse radiale
V	Volume d'une unité

W-w :

W	Largeur de la coalescence
W_s	Travail de tension superficielle
W_v	Travail des forces visqueuses
We	Nombre de Weber
W	Fonction de lissage

X-x :

X	Moitié de la diagonale de la surface entre quatre grains
x	Coordonnée axiale

Y-y :

y	Interface entre deux grains
Y_j	Fraction massique d'espèce j

Introduction

Le contexte général de ce projet transdisciplinaire est d'étudier l'impact des conditions de mise en œuvre et la nature des matériaux sur les performances aérodynamique et acoustique des rotors de turbomachines (ventilateurs, pompes, éoliennes).

Il est bien connu que les conditions d'obtention des pièces et les caractéristiques des matériaux utilisés (en particulier la rhéologie et les propriétés mécaniques) influencent les performances énergétiques (consommation ou production d'énergie, pertes, bruit, cavitation) des turbomachines.

Le choix du rotomoulage comme la technique d'obtention de ces pièces, exige une étude approfondie sur les conditions de mise en œuvre et leurs conséquences sur les propriétés de la pièce finale.

Le rotomoulage est un procédé relativement récent qui permet de produire des pièces creuses en polymère avec une faible vitesse de cisaillement et une faible pression. En absence de pression, il n'est pas nécessaire d'utiliser des moules de hautes performances.

Par rapport à d'autres procédés de mise en œuvre, le rotomoulage comporte plusieurs avantages. La simplicité du procédé, ses faibles coûts de production, la fabrication de pièces quasiment sans contrainte résiduelle. Ces avantages font que des recherches sont entreprises pour développer ce procédé. A l'origine destiné à la fabrication de pièces simples, le rotomoulage permet aujourd'hui la fabrication de pièces de hautes performances.

Comme dans plusieurs procédés de mise en œuvre de polymère, la pièce finale rotomoulée est obtenue à partir de particules de poudre de polymère.

Dans le procédé de rotomoulage, des particules de petites tailles sont introduites dans un moule qui tourne selon deux axes à l'intérieur d'un four. La rotation permet une répartition homogène de la poudre dans le moule. Le chauffage du moule fait fondre la poudre, et le polymère fondu adhère finalement à la surface intérieure.

Le procédé de rotomoulage est un procédé sans pression ni cisaillement. Le polymère fusionne librement lors du moulage. Comme il n'y a pas de force externe appliquée pour enlever l'air entre les grains, il y a souvent des bulles d'air piégées dans la pièce finale. La présence de bulles d'air diminue considérablement les propriétés finales ainsi que la qualité de la surface des pièces. Ce problème est l'inconvénient majeur de ce procédé pour fabriquer des pièces de haute performance. Deux méthodes sont utilisées aujourd'hui pour résoudre ce problème :

- *L'augmentation de la température du procédé.*

- *L'allongement du temps*

Cependant, ces deux solutions augmentent le risque de dégradation de la pièce et la durée du procédé. Environ 40 % du temps du procédé est dédié à l'enlèvement des bulles. Un défi important dans le rotomoulage est de maximiser les propriétés mécaniques de la pièce finale tout en minimisant le temps de cycle de moulage.

Le polymère est seulement en contact avec l'air interne du moule sans aucune pression externe. Dans ce cas la disparition de l'air piégé entre les grains de poudre se réalise grâce au gradient de pression créé entre la pression locale à l'intérieur du polymère fondu et l'air externe du moule. Ce phénomène se passe sous des conditions bien particulières. L'absence de pression externe n'est pas une situation favorable pour la migration des bulles d'air à l'intérieur du matériau fondu.

L'objectif est d'éliminer toutes les bulles car leur présence est très défavorable pour la performance des pièces notamment des pièces aérodynamiques ciblées à terme par ce projet. Une micro-bulle d'air présente dans une pièce peut être à l'origine de l'amorce d'une fissure lors de la sollicitation dynamique.

Le phénomène de la migration des bulles d'air lors du rotomoulage se présente à la suite du phénomène de coalescence des grains. Ce sujet a été bien étudié dans le cas des autres techniques de mise en œuvre (en particulier au cours de la mise en œuvre des matériaux métalliques).

L'emprisonnement d'air dans le polymère fondu et la formation de bulles d'air se passe en deux étapes successives, la coalescence et la densification qui sont les étapes les plus importantes du procédé de rotomoulage.

Pour éliminer les bulles piégées dans la masse du polymère, il est donc nécessaire d'approfondir notre connaissance à propos de ces deux phénomènes. C'est pour cette raison, que nous avons réalisé l'étude de l'analyse, de la modélisation et de la simulation de la coalescence et de la densification des grains qui sont le moteur de la migration et de l'élimination des bulles d'air lors du procédé. L'objectif étant d'optimiser le procédé pour obtenir des pièces techniques de bonne qualité et sans défaut.

Le travail de cette thèse est présenté en cinq chapitres :

Le chapitre 1 dans un premier temps, nous avons présenté l'étude bibliographique. Cette étude est divisée en deux parties principales : la première partie porte sur le phénomène de coalescence, l'effet de différents paramètres sur le phénomène et les différents modèles théoriques pour la coalescence. La deuxième partie porte sur l'étude de la densification de polymère lors du rotomoulage. Dans cette partie, on présente les différents mécanismes proposés pour la densification et les différents modèles théoriques proposés pour ce phénomène.

Le chapitre 2 après avoir présenté les deux phénomènes de coalescence et de densification, au cours du deuxième chapitre nous avons présenté les matériaux utilisés pour cette étude, ainsi que les

méthodes expérimentales. Les méthodes appliquées pour caractériser les polymères utilisés sont expliquées lors de ce deuxième chapitre. Les dispositifs utilisés lors des parties expérimentales de ce travail permettant d'étudier les phénomènes de la coalescence ainsi que la densification sont expliqués en détails lors de ce chapitre.

Le chapitre 3 les résultats obtenus au cours de cette étude sont présentés au chapitre trois. Ce chapitre est structuré également en deux parties : les résultats obtenus des études de la coalescence (deux grains et plusieurs grains) et ceux obtenus des études de la densification (avant et après la formation des bulles). Les modèles proposés pour les phénomènes de la coalescence et de la densification sont expliqués et comparés avec les résultats expérimentaux lors de ce chapitre.

Le chapitre 4 le chapitre quatre, présente les travaux de simulations numériques développés lors de cette étude. Deux différentes méthodes (VOF (Volume Of Fluid) et SPH (Smoothed Particle Hydrodynamics) sont utilisées pour réaliser la simulation numérique des phénomènes de coalescence et de densification. Les résultats obtenus lors des études de la simulation numérique par les deux méthodes sont également comparés avec les résultats expérimentaux dans ce quatrième chapitre. Enfin dans le dernier chapitre, nous avons cherché à donner une conclusion générale à notre étude et proposer des perspectives pour ce travail.

Le chapitre 5 contient finalement les conclusions générales et perspectives.

Les résultats présentés dans ce mémoire ont donné lieu aux publications suivantes dans des Journaux internationaux:

M. Asgarpour, F. Bakir, S. Kheladi, A. Khavandi, A. Tcharkhtchi "3D Model for Powder Compact Densification in Rotational Molding" , Accepté par le Journal of Polymer Engineering and Science

M. Asgarpour, F. Bakir, S. Kheladi, A. Khavandi, A. Tcharkhtchi, "Characterization and modeling of sintering of polymer particles", Accepté par le Journal of Applied Polymer Science.

Ces résultats ont également été présentés dans deux conférences internationales sans acte :

M. Asgarpour, F. Bakir, S. Khelladi, A. Tcharkhtchi, "Sintering of polymère powders" BYPOS 2010, Trencianske Teplice (Slovaquie), Juin 2010.

M. Asgarpour, F. Bakir, S. Khelladi, A. Tcharkhtchi, “*Densification of polymer powders during rotational molding*” RTS 2009, Rotomoulding, Thermoforming and Stretch-Blow Moulding, Albi (France), Mars 2009.

Chapitre 1

Bibliographie

Résumé : Ce chapitre constitue le rapport bibliographique pour l'étude effectuée pendant ses trois dernières années. Ce rapport concerne, en particulier, la coalescence et la densification des poudres lors du procédé de rotomoulage. Après un bref rappel sur le procédé du rotomoulage, les phénomènes physiques expliquant les différentes étapes du phénomène, coalescence et densification, sont détaillés. Les résultats des études obtenus par les différents chercheurs nationaux et mondiaux ainsi que leurs investigations concernant l'effet de différents paramètres sont ensuite présentés. Une bonne partie de cette étude bibliographique est consacrée à la modélisation. Nous avons étudié les modèles pertinents proposés par les experts dans ce domaine afin de choisir celui qui est capable de prédire l'évolution des phénomènes lors du rotomoulage de nos polymères.

Chapitre 1 - Bibliographie.....	1
1.1 - Procédé de rotomoulage	2
1.2 - La coalescence	5
1.3 - Densification.....	12

L'étude de la densification des poudres, indépendamment de la nature des matériaux, nécessite la connaissance de phénomène de coalescence. Le phénomène de coalescence a d'abord été étudié pour les métaux et les céramiques. Avec l'utilisation progressive des polymères, dans différentes industries, de nouvelles techniques de fabrication des pièces en polymère, à partir des poudres, ont été développées. Avec le développement de ces procédés, les industriels ont constaté différents défauts dans les pièces obtenues. Des études effectuées sur ces problématiques ont montré que les phénomènes de coalescence et de densification des poudres ont un impact de première importance sur la qualité des pièces finales obtenues. Le rotomoulage est un des procédés de mise en œuvre des polymères pendant lequel ces phénomènes interviennent. Dans cette bibliographie, avant de discuter sur les études de coalescence et de densification survenant lors du rotomoulage, nous proposons une rapide présentation de ce procédé de mise en œuvre des polymères.

1.1 - Procédé de rotomoulage

Dans sa forme la plus élémentaire, le rotomoulage est un procédé destiné à la fabrication d'objets creux de matière plastique. Même si le procédé est relativement récent (1855), depuis 1990, différents travaux analytiques ont été effectués sur ce procédé. En 1985, avec l'introduction des poudres de polyéthylène, le procédé de rotomoulage a connu de grandes avancées. Depuis cette date, les composants rotomoulés sont compétitifs avec les produits injectés et les autres procédés de mise en œuvre de polymères, notamment au niveau du coût. En effet, à l'inverse des procédés d'injection et de soufflage, il n'y a pas de pression appliquée lors du rotomoulage, le coût de fabrication est donc plus bas.

Les avantages principaux du rotomoulage par rapport aux autres procédés de mise en œuvre des polymères (injection, thermoformage, soufflage) sont :

- *quasiment pas de contraintes résiduelles dans les pièces finales,*
- *possibilité d'utiliser des moules de grande taille (> 2m3) et de forme complexe,*
- *réalisation de moules simples et peu coûteux.*

Ce procédé est en particulier utilisé pour la fabrication de grands réservoirs, mais il peut également être exploité pour produire des objets de différentes sortes comme des jouets, des pièces automobiles, des pièces utilisées dans le domaine médical, des loisirs, etc.

Actuellement, l'industrie du rotomoulage est dans une phase importante de son développement. Il y a eu d'importants progrès techniques et de nouveaux types de machines, de moules et de matériaux sont désormais disponibles. Presque toutes les pièces rotomoulées sont en matériaux thermoplastiques mais des matériaux thermodurcissables peuvent être également rotomoulés.

Les inconvénients du rotomoulage sont :

- le temps du procédé qui est long
- le choix des matériaux qui est limité
- le coût élevé des matériaux utilisés car les matériaux doivent être sous forme de poudre avec une faible taille de grains et il faut ajouter certains additifs.

Le principe du procédé comporte quatre différentes étapes décrites ci-dessous (Figure 1.1).

- Une masse prédéterminée de poudre (qui dépend de l'épaisseur finale de la pièce) de polymère est placée dans une moitié du moule (souvent d'aluminium ou d'acier) à la température ambiante. Le moule est ensuite fermé et soumis à une rotation bi-axiale dans un four (étape 1).
- Quand le moule métallique devient très chaud, la poudre de plastique à l'intérieur du moule commence à fondre et à adhérer à la surface du moule (étape 2).
- Lorsque toute la poudre est fondue, il reste une couche homogène de polymère fondu sur la paroi du moule. A ce moment le moule est transféré dans un environnement de refroidissement (étape 3).
- La rotation bi-axiale du moule continue jusqu'à la solidification complète du polymère. Ensuite le moule est ouvert et la pièce est retirée (étape 4).

Contrairement à la plupart des autres procédés de mise en œuvre des polymères, aucune pression n'est appliquée pour la mise en forme du polymère et donc le moulage se produit essentiellement sans contrainte [6].

Le changement d'état du polymère dans le moule (passage du matériel sous forme de grains de poudre à un matériau fondu de façon homogène) dépend de la température du système. Dans ce cadre, il est à noter que lors du procédé de rotomoulage, la température du four est différente de la température interne du moule. La Figure 1.2 présente le changement de température du four et du moule lors du procédé de rotomoulage.

Au début du procédé, le moule est à la température ambiante. Après un certain temps de chauffage, la température du four atteint le point de fusion du polymère. La température du four reste constante jusqu'au début de la phase de refroidissement. Lors de la phase de refroidissement, la température du four chute rapidement et reste constante pendant la cristallisation. La courbe de variation de la température du polymère est différente de celle du four. Elle dépend de la température du four, de la quantité et de la nature du polymère, et de la nature de l'épaisseur et du rapport surface/volume du moule.

Les grains de poudre qui sont en contact avec le moule, atteignent la température de fusion au point A. A partir de ce moment, la poudre commence à fusionner couche par couche et le polymère fondu colle à la surface du moule. Ce phénomène dure jusqu'au point B. Entre les points A et B, il y a une couche de polymère fondu en contact avec une quantité de poudre qui n'est pas encore fusionnée. Cette phase

correspond à la coalescence des grains. Par conséquent le volume total de poudre diminue et l'espace libre entre les grains disparaît.

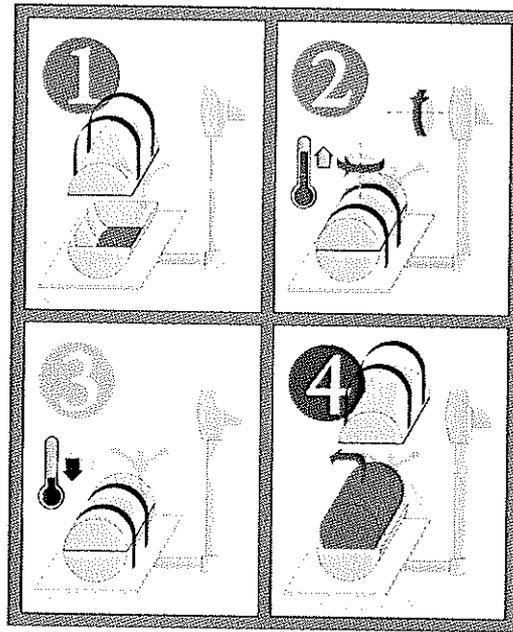


Figure 1.1 - Schéma des quatre étapes du procédé de rotomoulage.

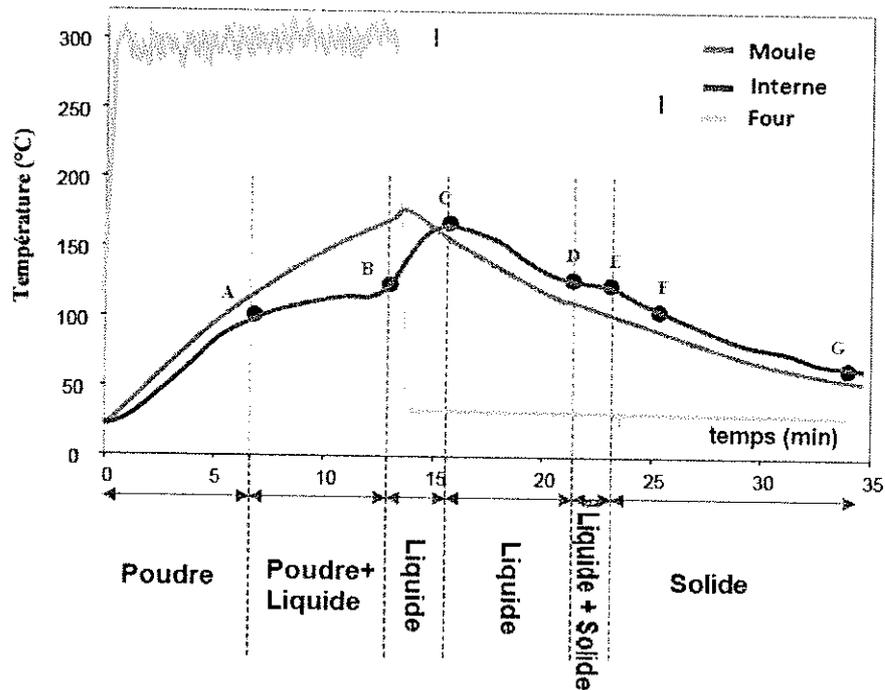


Figure 1.2 - Changement de température avec le temps lors du procédé de rotomoulage [7].

A la fin de cette étape (au point B), il n'y a plus de poudre à ce point, une couche de polymère fondu contenant des bulles d'air emprisonnées se forme. Le phénomène de densification se poursuit lors de l'étape suivante (entre B et C). Lors de cette étape, le gaz à l'intérieur des bulles se diffuse dans le polymère fondu et la taille des bulles d'air diminue avec le temps. Dans les conditions les plus favorables, à la fin de cette étape, il n'y a plus de bulle d'air dans le polymère fondu. Ensuite commence le refroidissement. Entre les points C et G, la température du polymère diminue de la température maximum jusqu'à la température de démoulage.

La vitesse de refroidissement doit être choisie correctement afin d'éviter la déformation de couches de polymère fondu par une forte dilatation.

1.2 - La coalescence

La coalescence est communément définie comme la formation d'une goutte homogène à partir de deux grains de poudre sous l'action de la tension superficielle (Figure 1.3).

Ce phénomène est utilisé dans la fabrication des produits métalliques et des produits en céramique. Cette technique permet la transformation des matières qui ont un très haut point de fusion et la combinaison de différents types de matériaux [8, 9, 10, 11, 12].

Les premières études effectuées sur la coalescence portaient sur les céramiques et les métaux.

La diffusion volumique et la diffusion surfacique sont les deux mécanismes importants qui se produisent pendant la coalescence de ces matériaux [2, 13, 11]. Par ailleurs, plusieurs chercheurs étudient la coalescence de gouttes de liquide durant différents procédés industriels [14, 15].

Indépendamment des matériaux utilisés, la coalescence comporte différentes étapes [2, 13]. D'abord, les particules adhèrent les unes aux autres, et une interface se forme entre elles. Avec le temps, cette interface se développe entre les grains sous l'effet de la tension superficielle jusqu'à la formation d'une seule particule elliptique à partir des deux particules initiales. La forme de la particule peut ensuite évoluer encore sous l'influence de son propre poids et des forces de tension superficielle.

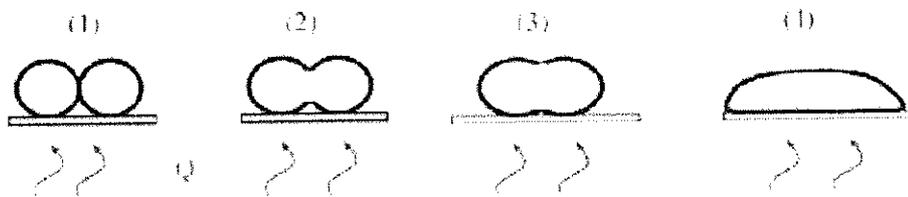


Figure 1.3 - Schéma de la coalescence de deux grains.

Comme pour les métaux et les céramiques, la coalescence est un phénomène présent lors des procédés de mis en œuvre des polymères (comme le procédé de rotomoulage) utilisant des particules de poudre.

Avec le temps, on a découvert que la coalescence est l'étape la plus importante qui contrôle les propriétés finales de la pièce obtenue par ces procédés [16, 17, 18].

La température de fusion des polymères est très inférieure à celle des matériaux céramiques et des métaux. La coalescence des particules de polymère intervient souvent à des températures supérieures à leur température de fusion pour des matériaux semi-cristallins ou à des températures supérieures à leur transition vitreuse pour des matériaux amorphes [19].

L'énergie d'activation pour la diffusion des matériaux organiques est très haute, donc un autre mécanisme contrôle la coalescence des polymères [20].

Les études effectuées sur la coalescence des polymères ont montré que les propriétés viscoélastiques du polymère affectent le mécanisme de coalescence des grains [16]. Depuis, différentes études ont été effectuées sur la coalescence de ce type de matériel afin de clarifier l'effet de la viscoélasticité sur ce phénomène.

1.2.1 - Force motrice de la coalescence

De nombreuses études ont été effectuées afin de déterminer les mécanismes impliqués pendant la coalescence des grains et plusieurs auteurs ont proposé différents mécanismes de la coalescence. Il a été suggéré que l'excès d'énergie libre est la cause de l'évolution des microstructures lors de la coalescence des céramiques. Cet excès est dû aux grandes surfaces libres de petites particules [21].

Lors de certaines études effectuées sur le mécanisme de coalescence, il a été considéré que le gradient de concentration des espèces chimiques peut introduire un écoulement diffusionnel entre deux grains par leur interface.

Selon Wakai [22], la coalescence de deux grains est la conséquence des déplacements de surfaces et des mouvements de joints de grains. Il a utilisé le logiciel « Surface Evolver » pour la simulation numérique du phénomène de la coalescence de deux grains de différentes tailles. Il a supposé que dans ce cas là, la force gouvernant la coalescence est la différence entre des courbures de surfaces des deux grains. Lors de la coalescence de deux particules de différentes tailles, la courbure d'interface entre les grains augmente avec : le rétrécissement de la plus petite particule ou le gonflement de la plus grande [22]. Après la disparition de la petite particule, la particule restante a une forme ovale ; elle devient sphérique ultérieurement.

Un autre mécanisme basé sur la force capillaire est proposé par Kuczynski pour la coalescence des grains. Cette force agit perpendiculairement à l'interface entre deux grains [23]. Lors de ses études sur la coalescence, Hawa [24] a suggéré que la différence d'aires surfaciques initiale et finale des grains pilote la cinétique de la coalescence des particules liquides.

Au cours des recherches, pour déterminer les mécanismes dominants de la coalescence, il a été constaté que la diffusion volumique est le plus important mécanisme de transport pendant la coalescence des céramiques et des métaux [25, 23]. Cependant, si cette dernière introduit la force motrice la plus importante, les rôles de la diffusion de surface et de la diffusion par les joints de grains pendant la coalescence ne sont pas négligeables.

Selon Randy [26], pendant les étapes initiales de la coalescence des matériaux visqueux, le contact interfacial entre les grains introduit un grand gradient de courbure de surface du fait de la tension superficielle. Ce gradient de courbure cause une contrainte déséquilibrée à l'interface des liquides. La surface totale des grains diminue par leur coalescence, afin d'arriver à la condition d'équilibre et une courbure de surface constante. D'autres études expérimentales sur la coalescence du verre ont montré que l'écoulement visqueux est le mécanisme le plus important pendant la coalescence [27, 28, 29, 30].

Différentes tentatives ont été effectuées afin de modéliser le phénomène de coalescence [31, 32, 25, 33, 1, 3, 34, 19]. Selon ces résultats expérimentaux, Frenkel a proposé le premier modèle de coalescence basé sur l'écoulement visqueux.

$$\frac{y}{a} = \left(\frac{3 \Gamma t}{2 \eta a} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

1.2.2 - Modèles de coalescence

Frenkel [1] a proposé le premier modèle basé sur l'écoulement visqueux pour la coalescence de deux grains sphériques de taille identique.

Avec :

Γ : Tension superficielle

η : Viscosité

a : Rayon initial des grains

t : Temps

y : Interface entre deux grains

Dans son modèle, Frenkel a considéré que la taille initiale des grains (de diamètre identique) reste constante. Cette hypothèse introduit un grand écart entre les résultats expérimentaux et la prédiction du modèle [26]. Il a supposé que le taux de déformation est constant pendant la coalescence. Différentes vérifications expérimentales de ce modèle (avec du verre et des polymères) ont montré que le modèle est valable seulement pour les premières étapes de la coalescence [28, 27, 35]. Il n'est pas valable pour les étapes finales de la coalescence de ces matériaux [29, 36, 28, 35].

Eshelby a modifié par la suite le modèle de Frenkel. Il a remarqué que l'équation de continuité pour un fluide incompressible n'a pas été respectée dans le modèle de Frenkel [7- 23]. En considérant l'équation de continuité pour un fluide incompressible, il a modifié le modèle de Frenkel. Après Eshelby, différents auteurs [37, 38] ont modifié le modèle de Frenkel. Kuczynski [37] a proposé l'utilisation d'une viscosité non newtonienne dépendante du cisaillement dans le modèle de Frenkel. Cette solution ne peut pas être exacte car le taux de cisaillement pendant la coalescence au cours du rotomoulage est extrêmement faible [35].

En 1991, Hopper a proposé une solution analytique exacte des équations de Navier-Stokes pour l'écoulement visqueux bidimensionnel, qui est conduit par les forces capillaires agissant sur la surface libre. Il a étudié la coalescence de deux cylindres en proposant un modèle pour ce type de géométrie.

Par la suite, différents chercheurs [39, 40] ont constaté que les résultats numériques de la coalescence étaient en accord avec le modèle proposé par Hopper [41]. Dans une étude similaire au travail de Hopper, Vorst et Kuiken ont proposé un modèle de coalescence bidimensionnelle par résolution des équations de Stokes pour un écoulement planaire [42, 43].

De nombreuses études numériques bi ou tridimensionnelles de la coalescence ont également été effectuées par différents auteurs [44, 26, 45, 46, 47, 40]. Ces analyses sont limitées à l'écoulement bidimensionnel planaire et sont seulement valides pour la coalescence des cylindres amorphes.

1.2.3 - Coalescence des polymères

Lors d'une étude sur la coalescence de polypropylène, Hornsby et Maxwell [48] ont trouvé que le modèle de Frenkel était en accord avec leurs résultats expérimentaux. Des essais expérimentaux effectués sur la coalescence des polymères amorphes (polystyrène et polyméthacrylate de méthyle) et semi-cristallins (polypropylène, polyéther-ethercétone, polyéthylène) ont montré que l'écoulement visqueux newtonien est le mécanisme dominant de la coalescence des polymères [35, 48, 49, 50, 51].

Dans le cadre de recherches sur l'effet de la viscoélasticité pendant la coalescence des polymères acryliques, il a été constaté que les prévisions numériques à base d'écoulement visqueux newtonien, étaient en accord avec les résultats expérimentaux des étapes initiales de la coalescence de cette résine [52]. D'autres études [37, 52, 34] ont permis par la suite de mettre en évidence que l'écoulement visqueux newtonien ne présente pas d'adéquation avec la coalescence des polymères. Les auteurs de ces études ont constaté des écarts entre leurs résultats expérimentaux sur la coalescence des polymères avec les modèles visqueux newtoniens. Ils ont conclu que la déformation quasi-élastique contrôle la coalescence précoce des polymères.

Meissner [53] a observé que contrairement aux fluides newtoniens, les polymères montrent quelques résistances en écoulement élongationnel. Lontz [34] a suggéré que le procédé de coalescence doit être considéré comme un transport viscoélastique mais son modèle est basé sur un modèle newtonien. En comparant ce modèle avec des résultats expérimentaux, sa théorie n'était pas bien validée.

Mazur et Plazek [52] ont considéré que l'étape initiale de la coalescence des polymères est contrôlée par la déformation quasi-élastique, et que l'écoulement visqueux ne devient important que dans la limite du temps de relaxation final. Selon cette hypothèse, la vitesse de coalescence d'une résine viscoélastique est plus élevée que celle d'un fluide purement visqueux. Leur hypothèse ne correspondait pas aux résultats obtenus par Bellehumeur [19] pour la coalescence des copolymères. Il a été montré que la valeur de l'élasticité des copolymères est plus élevée que celle des homopolymères [54] tandis que leur vitesse de coalescence est plus faible.

Pour expliquer l'effet de l'élasticité sur la coalescence des polymères, on a considéré l'élasticité comme la capacité de stockage d'énergie des polymères. Un polymère avec une grande capacité de stockage a besoin de plus de temps pour se relaxer pendant un essai de relaxation de contrainte et pour se déformer pendant un essai de fluage. Selon ces explications, la vitesse de coalescence des polymères avec une haute élasticité est moins élevée que celle des matériaux visqueux purs.

1.2.4 - Modélisation de la coalescence des polymères

Johnson [55] a proposé un modèle pour la coalescence des grains de polymère. Son modèle est basé sur l'analyse de la déformation élastique de deux grains sphériques lors de leur coalescence, sous l'effet de la tension superficielle. Ce modèle, connu comme le modèle JKR, est seulement valable pour les matériaux élastiques purs.

Mazur et Plazek [52] ont présenté un autre modèle pour la coalescence viscoélastique, connu sous le nom du modèle MP. Il traite les écoulements élastique et visqueux comme des contributions indépendantes qui réagissent mutuellement. Ils ont utilisé le modèle JKR, pour définir la contribution

élastique de leur modèle. En comparant leur modèle avec des résultats expérimentaux, ils ont constaté que la vitesse prévue par le modèle est plus élevée.

En 1997, Bellehumeur a proposé, sur la base du modèle de Frenkel, un autre modèle pour la coalescence lors d'écoulements newtonien et viscoélastique.

Contrairement à Frenkel, Bellehumeur a pris en compte la variation du rayon initial de la particule dans le temps (Figure 1.4), lors de la coalescence.

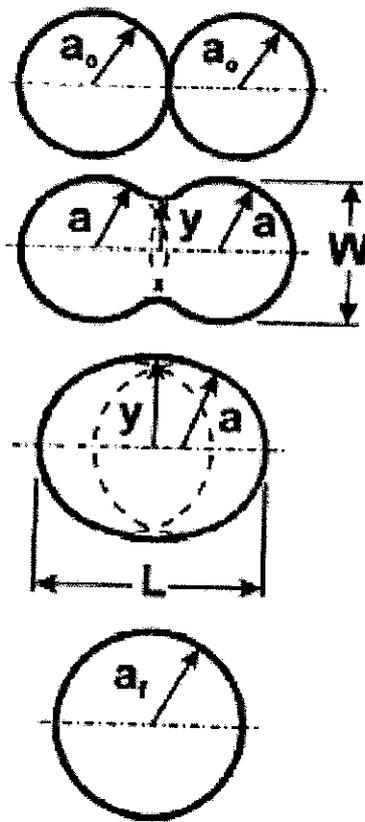


Figure 1.4 - Schéma de la coalescence de deux grains, où a , a_0 , a_f , sont respectivement les rayon, rayon initial, rayon final d'un grain et y , L et w sont respectivement la longueur d'interface entre deux grains, la longueur et la largeur de la coalescence.

Elle a supposé que l'énergie dissipée par l'écoulement visqueux est en équilibre avec l'énergie de la réduction de surface. A partir de cet équilibre, elle a calculé la vitesse de coalescence de deux particules (ce modèle est vérifié dans cette étude et il est présenté dans le chapitre 3).

En comparant son modèle avec les résultats expérimentaux de la coalescence des différentes résines, Bellehumeur a constaté une concordance entre le modèle et les résultats expérimentaux obtenus [19]. Les résultats obtenus lors d'essais de coalescence effectués avec des microparticules de polyéthylène à 170°C (HD-8661) sont présentés en Figure 1.5 [19].

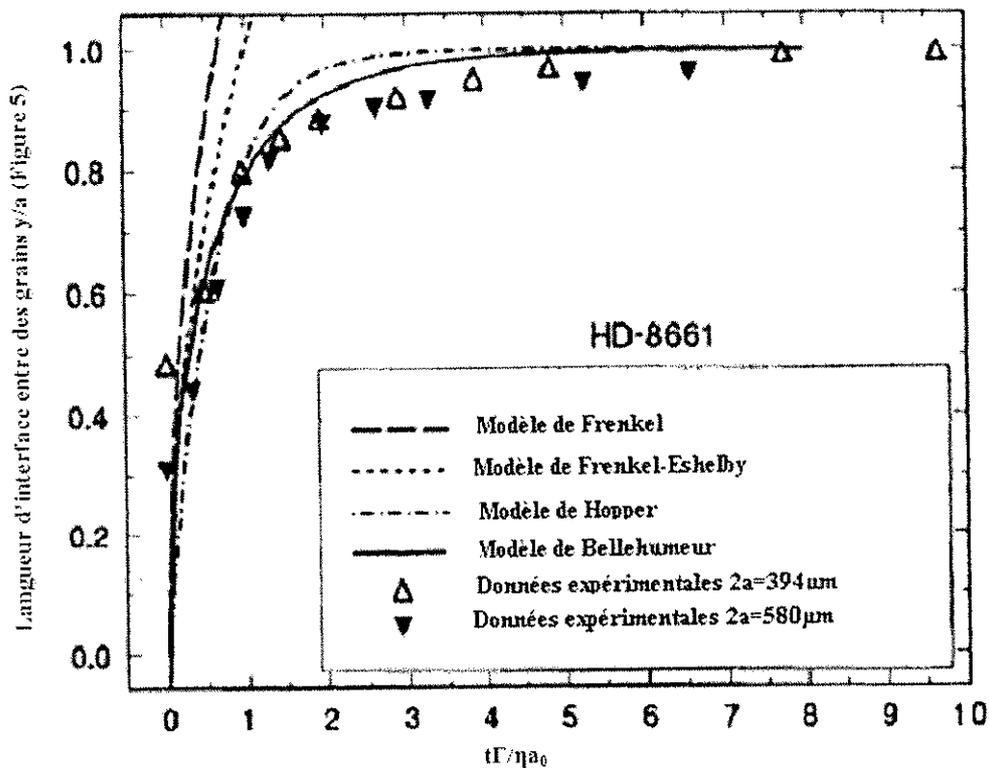


Figure 1.5 - Comparaison du modèle de Bellehumeur avec des résultats expérimentaux obtenus lors de la coalescence de résine HD -8661(microparticules de polyéthylène) à 170°C [19].

Lors d'une autre étude sur la coalescence des grains de différents polymères, Pérot [7] a également observé une concordance entre ses résultats expérimentaux et le modèle de Bellehumeur (Figure 1.6).

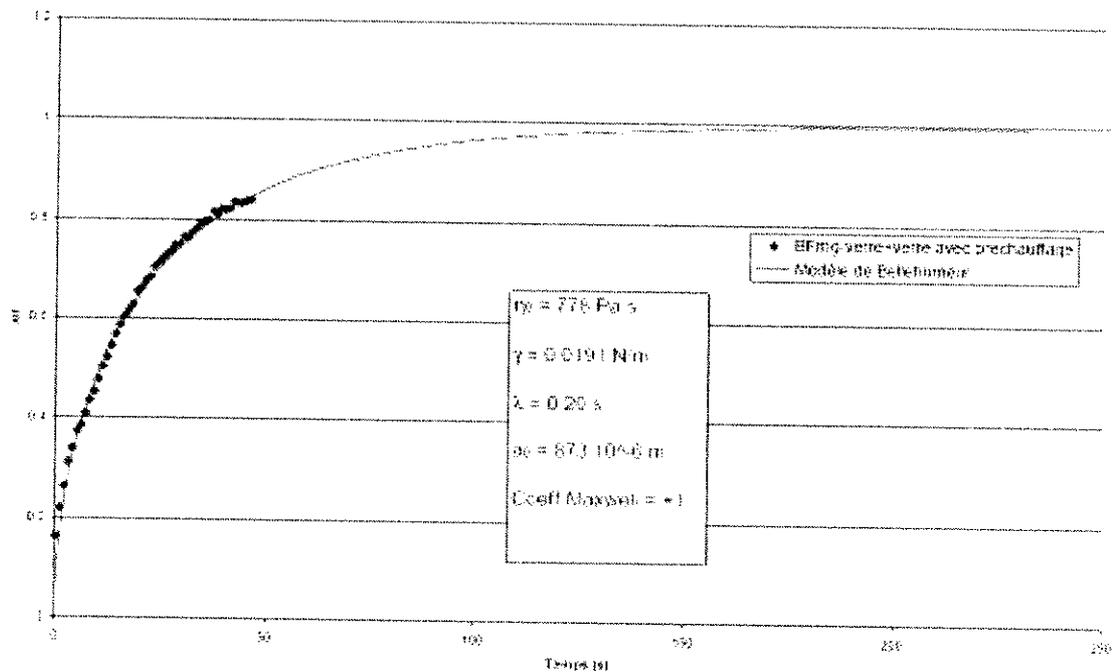


Figure 1.6 - Résultats expérimentaux et prédiction du modèle pour la coalescence de deux particules de copolymère éthylène-propène à 230°C entre deux lamelles de verre avec préchauffage de l'ensemble [7].

Dans un moule de rotomoulage, quand les grains de poudre arrivent à la température de fusion, ils commencent à se coller entre eux. La tension superficielle est la force qui favorise la coalescence, tandis que la viscosité est un facteur qui s'y oppose. Lors de la coalescence de l'ensemble des grains dans le moule, les espaces libres entre les grains diminuent. Le phénomène de diminution du volume de la poudre est connu sous le nom de densification. L'écoulement du polymère pendant la densification est ralenti à cause de la viscosité. Cela engendre l'emprisonnement d'air dans le polymère lors de la densification de la poudre. La migration des bulles d'air dans le polymère fondu est empêchée par la forte viscosité du polymère.

1.3 - Densification

Comme il a été expliqué dans la partie précédente, durant la coalescence d'une masse importante de poudre, toute la quantité d'air entre les grains ne peut pas s'échapper. Elle prend la forme de bulles d'air dans le polymère fondu.

La présence de bulles dans les matériaux visqueux a, tout d'abord, été rencontrée lors de la transformation des métaux et du verre [56]. Différents auteurs ont travaillé sur la formation de bulles et la diffusion d'air dans la matrice de verre [56, 57, 58].

Dans le domaine des céramiques, différentes analyses ont été effectuées sur la densification des particules afin de prédire la densité relative de la poudre [59, 10]. Les premiers modèles proposés concernaient des grains de taille uniforme. Par la suite différentes études ont vérifié l'effet de la taille des grains sur la cinétique de la coalescence [60, 61].

Cependant, le phénomène de formation de bulles n'est pas limité aux matrices de verre ou de métaux, il se produit également lors de procédés comme le rotomoulage, mais reste un phénomène peu rencontré durant les procédés de mise en forme de polymères. La présence de bulles dans les pièces rotomoulées est un problème important qui peut affecter les propriétés mécaniques finales de la pièce. De plus, la présence de ces bulles sur la surface de la pièce diminue la qualité de sa surface [62].

La densification de la poudre pendant le rotomoulage peut être étudiée selon deux parties :

- *avant la formation des bulles,*
- *après la formation des bulles.*

1.3.1 - Densification avant la formation des bulles

Il y a différentes hypothèses sur la densification de la poudre et la formation des bulles lors du rotomoulage [13, 14, 36, 55, 59, 62, 66, 68]. Selon Rao et Throne [63] la formation d'une couche homogène de polymère fondu à partir de particules de poudre se produit en deux étapes. Tout d'abord, des particules se collent les unes aux autres en leur point de contact. Des interfaces entre ces particules se développent jusqu'à l'apparition d'un réseau poreux tridimensionnel. Le changement de densité pendant cette étape est faible.

Puis, ce réseau tridimensionnel se détruit et le polymère remplit les espaces vides de ce réseau. Si la vitesse de fusion est assez lente, les bulles d'air formées lors de la deuxième étape migrent vers la surface libre du polymère. Sinon elles restent emprisonnées dans l'épaisseur de la couche de polymère fondu, ce qui est habituel dans le cas du rotomoulage.

D'autres chercheurs [64, 65] ont distingué trois mécanismes discrets pendant la densification :

- *la coalescence des grains,*
- *la formation et l'enlèvement des bulles,*
- *l'augmentation progressive de la surface de polymère fondu.*

Lors d'une autre étude, la densification de la poudre est expliquée comme la combinaison de deux mouvements :

- l'augmentation progressive de la surface de polymère fondu à travers la masse de poudre vers la surface libre,
- et l'effondrement des particules de poudre dans le polymère fondu. La formation des bulles se passe lors de cette étape.

Il a été constaté que le mouvement des bulles vers la surface du polymère fondu est très lent.

Plusieurs études ont été effectuées pour déterminer l'effet des différents paramètres sur la formation et l'enlèvement des bulles lors de la densification [66, 67, 68].

Vlachopoulos et Kontopoulou [69] ont modélisé la première étape du procédé de densification en se basant sur une formulation proposée par Scherer [70]. Leur modèle est limité à la densification isotherme. Lors de ces études, Kontopoulou a constaté que la densification du polymère se passe progressivement couche après couche [Figure 1.7].

Dans le modèle de densification, proposé par Scherer et utilisé par Koulopoulou, la structure du polymère est décrite [70] comme un arrangement cubique tridimensionnel des cylindres interconnectés (Figure 1.8).

La distance entre les centres des cylindres voisins est un facteur représentant la densité apparente. Pour modéliser la densification des poudres de polymère, Scherer [71, 72] a appliqué une balance entre l'énergie produite par la disparition de la surface sous la force de la tension superficielle et l'énergie dissipée par l'écoulement visqueux. Il a obtenu une relation analytique entre la densité et le temps:

$$\frac{\rho}{\rho_s} = 3\pi x^2 - 8\sqrt{2}x^3 \quad (1.3)$$

Où la variation de x en fonction du temps est donnée par l'équation suivante:

$$\int_{x_0}^x \frac{2dx}{(3\pi - 8\sqrt{2}x)^{1/3} x^{2/3}} = K'(t - t_0) \quad (1.4)$$

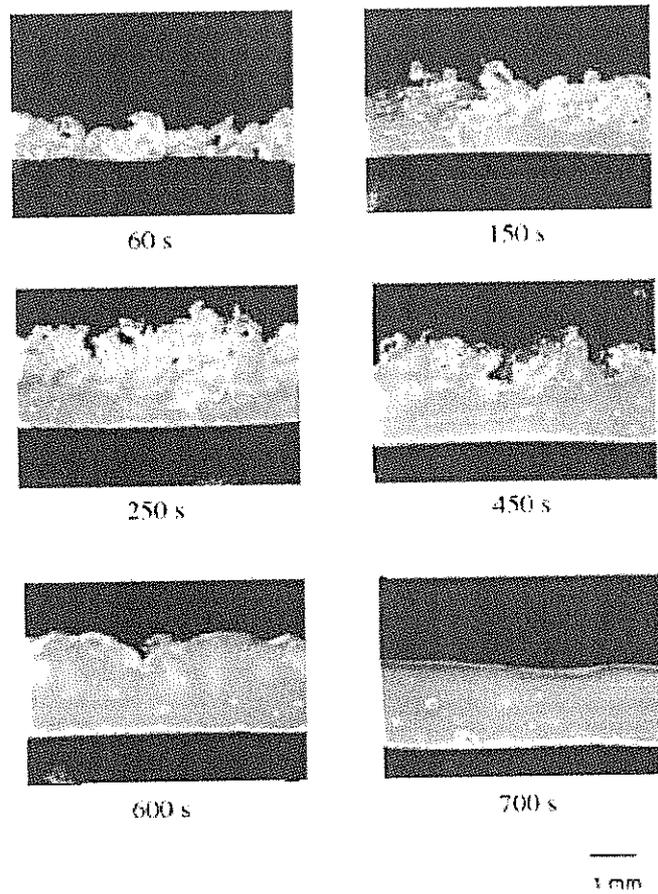


Figure 1.7 - Images obtenues par microscope optique de la densification de polyéthylène en fonction du temps [69].

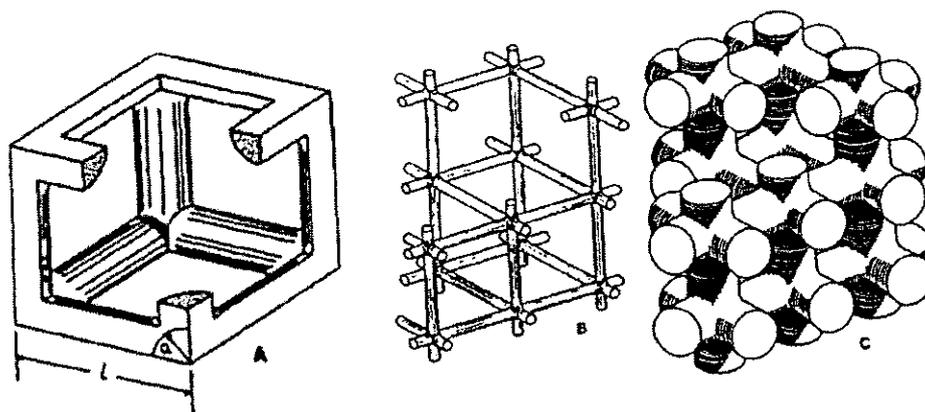


Figure 1.8 - Modèle de microstructure composé de cylindres en ordre cubique : A. unité de volume, B. modèle de la microstructure avec une densité basse ($\rho / \rho_S = 0.05$) et C. modèle de la microstructure avec $\rho / \rho_S = 0.5$ [46].

Le coefficient de densification de Scherer est défini comme:

$$K' = (\Gamma / \eta l_0) (\rho_s / \rho)^{1/3} \quad (1.5)$$

Avec

α : a taille moyenne des particules

l : distance entre les centres des cylindres

Γ : tension superficielle

η : viscosité

Le coefficient de densification (K') est unique pour chaque matériau. Il dépend uniquement du matériau et des propriétés de la poudre.

Par la suite, Garino et Scherer [70] ont considéré que la seule déformation ayant lieu pendant la densification se produit suivant la direction normale au plan et qu'il n'y a pas de déformation suivant la direction parallèle au plan. Avec cette hypothèse, ils ont modifié le modèle de Scherer sous la forme suivante:

$$K'(t-t_0) = \frac{6}{(3\pi)^{1/3}} \int_{x_0}^x \frac{\pi - 2\sqrt{2}x}{\pi + 2\sqrt{2}x} \frac{dx}{x^{2/3} (1-cx)^{1/3}} \quad (1.6)$$

Où x est la distance entre les centre des cylindres (Figure 1.8) et

$$c = 8\sqrt{2} / 3\pi$$

Le modèle proposé par Scherer et Garino, basé sur des considérations géométriques, décrit le phénomène de la densification avant la formation des bulles. Selon leur modèle, la fermeture des espaces libres entre les grains, ou la formation des bulles a lieu lorsque $\rho / \rho_s = 0.942$ [72].

Comme il a précédemment été expliqué, Scherer et Garino, ont considéré que la densification du polymère est comparable à la densification d'une géométrie tridimensionnelle de polymère fondu (Figure 1.8). Cette hypothèse ne correspond pas à la densification couche par couche des polymères observée par plusieurs chercheurs. Il semble donc nécessaire de définir un modèle de densification qui prenne en compte la nature couche par couche de densification des polymères. Ils ont vérifié leur modèle par des résultats obtenus lors de la densification de différents polymères. Ces résultats sont présentés sur la Figure 1.9.

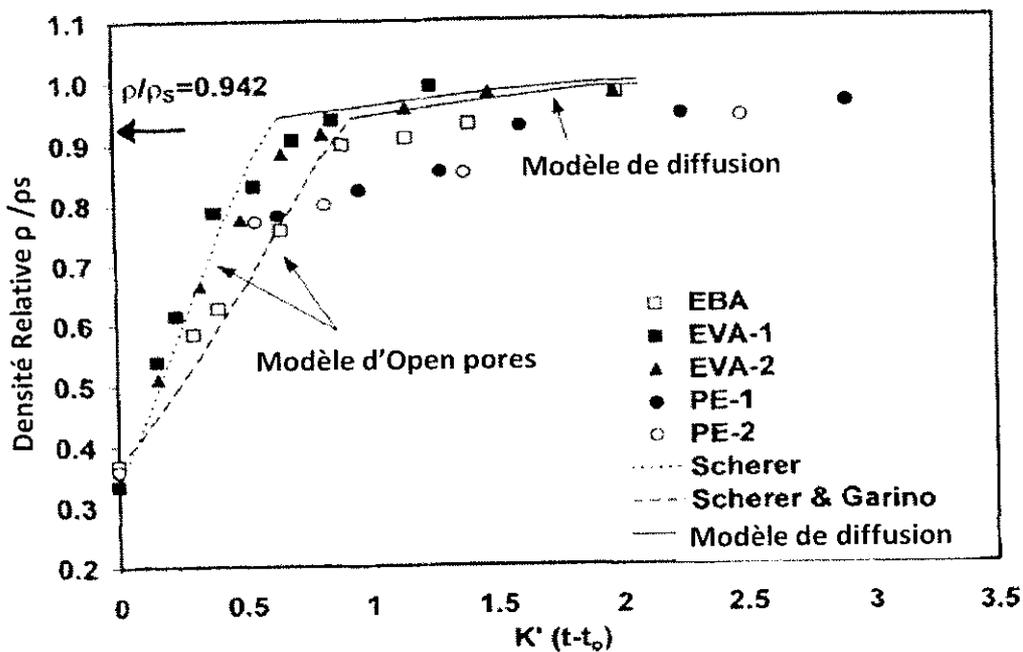


Figure 1.9 - Comparaison des modèles proposés par Scherer et Garino avec des résultats expérimentaux obtenus lors de la densification de différents polymères [69].

Un autre modèle de densification couche par couche a été proposé par Bellehumeur [73].

Dans son modèle, Bellehumeur a considéré deux arrangements bidimensionnels de grains différents : cubique simple (SC) et cubique à face centré (FCC). Elle a considéré que le temps de coalescence des grains de nième couche est le temps nécessaire pour que l'interface entre le polymère fondu et la poudre,

avance de la nième couche jusqu'à la $n + \frac{1}{2}$ ième couche (Figure 1.10).

Selon les analyses de transfert thermique entre le moule, le polymère fondu et la poudre du polymère, la vitesse de déposition de la couche de polymère peut être calculée selon l'équation suivante:

$$\frac{d\delta_{pl}}{dt} = \frac{\frac{k_p}{\delta_{pl}}(T - T_m) - h_i(T_m - T_i)}{\rho_p [C_p(T_m - T_i) + \Delta H]} \quad (1.7)$$

Où

δ_{pl} : Épaisseur de la couche déposée de polymère fondu

k_p : Conductivité thermique du polymère fondu

ΔH : Enthalpie de fusion

T_m : Température de fusion de polymère

T_i : Température de la poudre

C_p : Capacité calorifique

ρ_p : Densité de polymère

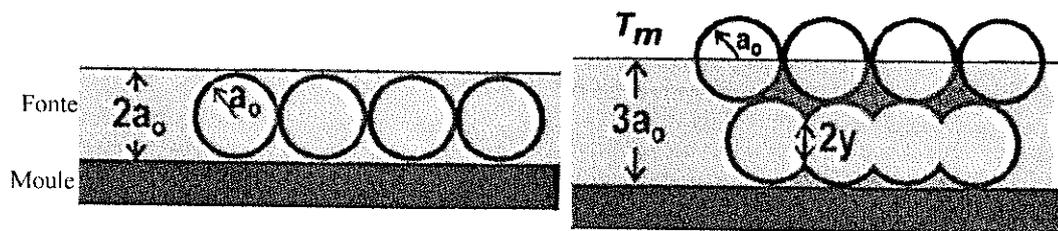


Figure 1.10 - Schéma de la formation des bulles

Quand les particules de la nième couche sont complètement fondues, elles commencent à se coller entre elles. Comme l'interface entre le polymère fondu et la poudre avance, des particules de la couche inférieure se collent jusqu'à ce que la couche suivante arrive à la température de fusion. A ce moment là les ouvertures entre les deux couches se ferment. Donc le reste de l'air entre les grains est emprisonné.

Dans son modèle, Bellehumeur a calculé le changement de cet espace libre entre les grains jusqu'à sa fermeture pour deux arrangements de SC et FCC (Figure 1.11).

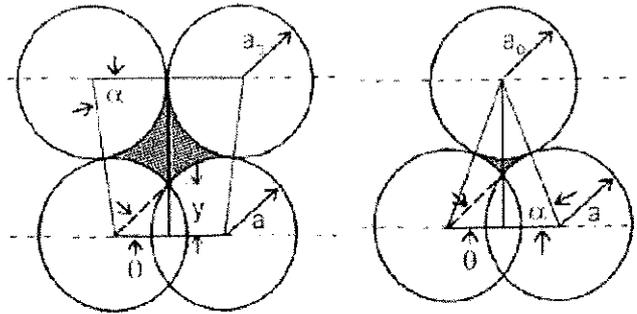


Figure 1.11 - Configurations bidimensionnelles d'arrangement des particules dans les systèmes SC et FCC [73].

La taille initiale des bulles d'air formées a été déterminée par le calcul de la surface entre des grains des deux couches. La densité du système est calculée pour la matière contenue à l'intérieur du polygone formé par la ligne passant à travers le centre des particules formant la cavité (Figure 1.11).

La densité relative est définie comme le rapport entre la densité de la matière contenue dans le polygone et celle du polymère fondu. Ce modèle est bidimensionnel ce qui peut générer des erreurs en comparaison avec le cas tridimensionnel.

1.3.2 - Densification après la formation des bulles

Les modèles développés pour la densification de la poudre avant la formation des bulles, expliquent le mécanisme d'emprisonnement d'air entre les particules de poudre. Le phénomène de densification continue après la formation des bulles et son mécanisme change [62]. Dans de nombreuses études [74, 75, 76, 77, 78], on a considéré que la densification pendant cette étape se faisait par migration des bulles, grâce à une faible viscosité et un écoulement avec des nombres de Reynolds élevés. Selon ces études, la densification pendant cette étape est principalement liée à des différences de pression et à des vitesses d'écoulement de fluide. Les modèles proposés pour ce type de densification sont basés sur la résolution des équations de continuité et de quantités de mouvement, sans tenir compte de la diffusion.

Cependant, lors de ses études, Kelly [79] a suggéré qu'à cause de la forte viscosité des polymères, les bulles formées dans la pièce rotomoulée ne peuvent pas bouger et la disparition de ces bulles se fait grâce à la diffusion de gaz dans le polymère.

Par la suite, dans une étude détaillée sur le problème de bulles [64], Crawford et Scott ont confirmé la suggestion de Kelly selon laquelle les bulles restent pratiquement stationnaires dans le polymère fondu,

en raison de la haute viscosité du polymère. Kelly a évalué la vitesse de migration d'une bulle de taille moyenne à 0.8 de $\mu\text{m}/\text{min}$.

Les différentes recherches effectuées sur la disparition des bulles dans les polymères ont montré que ce phénomène se fait par la diffusion de gaz [64, 80, 81, 62]. L'oxygène est le premier gaz à se diffuser dans le polymère car sa solubilité est deux fois plus importante que celle de l'azote.

De nombreux problèmes importants dans le domaine des procédés de mise en forme des polymères sont associés au phénomène de diffusion de gaz. Par conséquent, il y a eu un nombre relativement important de recherches concernant l'augmentation ou la dissolution de bulles sphériques dans les fluides visqueux newtoniens et viscoélastiques.

1.3.3 - Mécanisme de dissolution du gaz

Quand la bulle d'air se forme dans le polymère fondu, la pression à l'intérieur de la bulle est légèrement supérieure à la pression ambiante. Cette différence est due à l'action de la tension superficielle.

Selon la loi de Henry, une pression plus élevée à l'intérieur de la bulle induit une concentration d'air plus élevée dans l'interface entre le polymère et l'air, tandis que la concentration de l'air dans le reste du polymère, exposée à la pression ambiante, est plus faible. Selon la loi de Fick, la différence de concentration accélère la diffusion du gaz dans le polymère. Le diamètre de la bulle diminue avec la diffusion d'air, par conséquent la pression intérieure de la bulle augmente à nouveau [62].

Kontopoulou [62] a calculé la dissolution d'une bulle dans un milieu de polymère en résolvant simultanément les équations de diffusion, de conservation du mouvement et de conservation de la masse. Il a obtenu les équations suivantes pour le changement de la taille de bulle par diffusion :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{4\eta} [(P_g - P_f)R - 2\Gamma] \quad (1.8)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{P_g}{R_g T} R^3 \right) = 3R^2 D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (1.9)$$

Où

R : Rayon de bulle

P_g : Pression intérieure de la bulle

P_f : Pression du système

R_g : Constante de gaz

T : Température

C : Concentration d'air à l'intérieur du polymère

Γ : Le coefficient de tension superficielle

A partir de ce modèle il [69] a calculé la variation de densité du polymère.

Cela a été fait en utilisant un modèle cellulaire. Chaque bulle est considérée contenue dans une cellule sphérique de liquide avec le rayon R_{cell} (Figure 1.12).

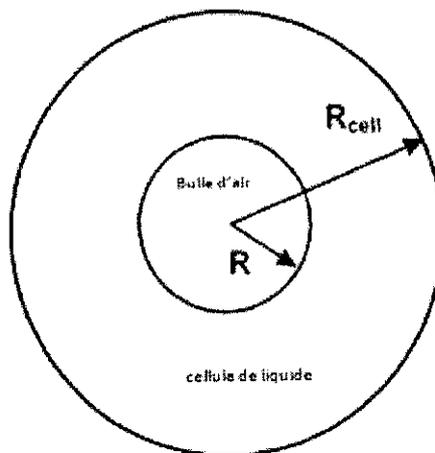


Figure 1.12 - Schéma de la bulle de gaz contenue dans une cellule sphérique de rayon R_{cell} [69].

La densité du système ρ par rapport à la densité réelle du polymère ρ_s peut être calculée selon l'équation suivante :

$$\frac{\rho}{\rho_s} = 1 - \left(\frac{R}{R_{cell}}\right)^3 \quad (1.10)$$

En considérant que la masse et le volume du polymère au sein de la cellule (Fig. 7) sont constants, pour chaque étape du temps t , R et R_{cell} sont reliés aux valeurs précédentes de R_{cell} et $R_{cell,0}$ selon l'équation suivante :

$$R_{cell,0}^3 - R_0^3 = [R(t)]_{cell}^3 - [R(t)]^3 \quad (1.11)$$

Le rayon R_0 de la bulle formée dans le polymère peut être déterminé expérimentalement [69].

En comparant son modèle de densification par diffusion aux résultats expérimentaux, Vlachopoulos n'a pas constaté de concordance entre son modèle et la diffusion des bulles dans le polyéthylène [69].

1.3.4 - Modèle de diffusion de Gogos

Dans une étude de comportement des bulles d'air dans les polymères fondus, Gogos [5] a calculé la vitesse des bulles par rapport au polymère par le bilan des trois forces (flottabilité, gravité et attraction) qui agissent sur elles.

$$V_{term} = \frac{g}{3} \frac{\rho}{\eta} R^2 \quad (1.12)$$

Avec :

η : Viscosité de polymère

ρ : Densité du polymère fondu

R : Rayon de bulle

Selon ces calculs, la vitesse d'une bulle d'air dans un polymère fondu lors du rotomoulage est très faible et peut être négligée.

A partir de l'équation de diffusion d'un gaz dans un polymère, Gogos a calculé le changement de taille d'une bulle d'air par diffusion dans un polymère fondu.

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{dR}{dt} \frac{R^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1.13)$$

Dans ses calculs, il a considéré que la concentration de gaz dans le polymère fondu est nulle et il a calculé la durée de vie d'une bulle dans un polymère non saturé :

$$t_h = \frac{\rho_\infty}{8D(c_{s,p_z} - c_\infty)} d_0^2 + \frac{\tau d_0}{3D(c_{s,p_z} - c_\infty)} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{c_{s,p_z}}{c_{s,p_z} - c_\infty}\right) - \frac{2\tau^2 c_{s,p_z}}{3D\rho_\infty (c_{s,p_z} - c_\infty)^2} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{c_{s,p_z}}{c_{s,p_z} - c_\infty}\right) \ln \left[1 + \frac{\rho_\infty (c_{s,p_z} - c_\infty) d_0}{2\tau c_{s,p_z}}\right] \quad (1.14)$$

Avec :

ρ_∞ : La densité de la bulle si la tension superficielle était nulle (kg/m³).

D : le coefficient massique de diffusion (m²/s).

d_0 : Le diamètre initial de la bulle (m).

c_∞ : La concentration en gaz loin de la bulle (kg/m³).

$c_{s,p_\infty} = HP_\infty$

H : La constante de Henry (kg/ (m³.Pa))

P_∞ : La pression ambiante

$$\tau = 2\Gamma / (R_s^{T_\infty})$$

Γ : La tension superficielle du système gaz-polymère (N/m)

R_s : La constante des gaz parfaits

T_∞ : La température ambiante (°C)

Par ses calculs, il a montré une durée de vie beaucoup plus courte par rapport aux résultats expérimentaux [5]. Pour lui, cette différence est due au fait que la concentration de gaz dans le polymère a été considérée comme nulle. Il a donc supposé que le degré de saturation du polymère est un paramètre déterminant de la durée de vie d'une bulle et l'a donc pris en compte dans ses calculs [5].

Spence par ses résultats expérimentaux [67] et Kontopoulou et Vlachopoulos [62] lors de leurs analyses numériques ont confirmé l'hypothèse de Gogos et ont constaté que le polymère est quasiment saturé. Un haut degré de saturation du polymère diminue la différence de concentration entre le mur de bulle et le reste du polymère. Cela ralentit la diffusion, et par conséquent la durée de vie de la bulle augmente considérablement.

Lors de ses études sur la densification, Bellehumeur [73] a vérifié le modèle proposé par Gogos. En comparant les résultats expérimentaux obtenus par Kontopoulou [69] avec le modèle proposé par Gogos, elle a constaté une concordance (Figure 1.13).

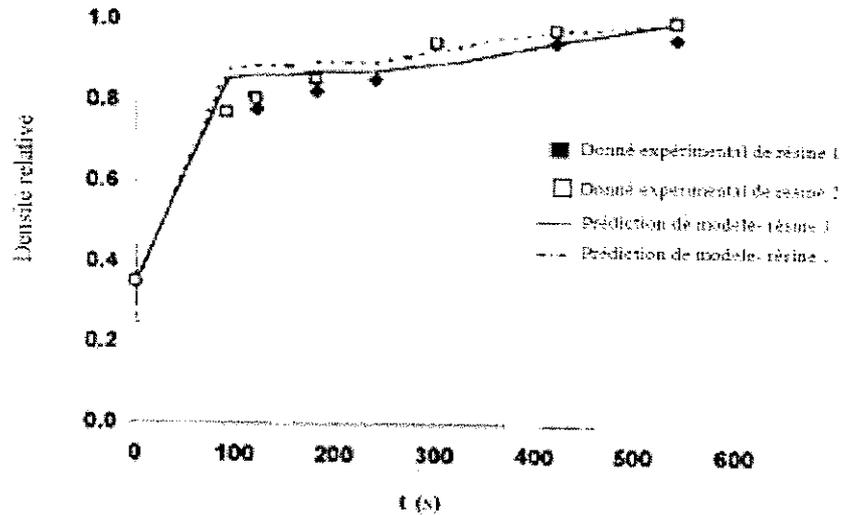


Figure 1.13 - Changement de la densité relative de la poudre en fonction du temps (pour deux résines de polyéthylène) et comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Gogos [73].

1.3.5 - Effet des différents paramètres sur la densification

Différentes études ont montré qu'il y a une grande variabilité dans le comportement des bulles, en fonction de leur taille, leur proximité avec d'autres bulles et leur nombre dans le polymère fondu [62].

Les conditions du procédé comme la température de four, le refroidissement et les matériaux du moule, affectent la qualité de la pièce finale et le nombre de bulles d'air qu'elle contient [68].

Les caractéristiques de la poudre et celles du polymère à l'état fondu peuvent aussi affecter la quantité et le comportement des bulles dans la pièce rotomoulée et la densité finale de celle-ci. Différentes études de recherche ont été effectuées afin de clarifier ces effets [62, 66, 82, 83].

L'effet de la température

La température de four est un paramètre important qui affecte le temps de cycle de rotomoulage ainsi que la densité finale de la pièce.

Le processus général d'élimination des bulles dans les matériaux est similaire. Il peut être influencé par trois facteurs [68]:

- *la température du polymère fondu augmentant, la pression à l'intérieur de la bulle augmente également. Selon la loi de la tension superficielle, la taille de la bulle diminue avec l'augmentation de la pression à l'intérieur de celle-ci;*
- *la température du polymère fondu augmentant, la structure du polymère s'effondre et les liaisons deviennent donc plus faibles. Cela facilite le passage de l'air à travers le polymère;*
- *à haute température l'oxygène dans les bulles diminue encore par des réactions directes d'oxydation avec le polymère (dégradation) [84, 85, 8].*

Bellehumeur a constaté que la taille initiale des bulles d'air augmente avec la température (Figure 1.14). L'augmentation de température favorise la diffusion de gaz vers le polymère fondu grâce à un coefficient de diffusion et une concentration de saturation plus élevés. [73, 5].

Elle a également constaté qu'avec l'augmentation de la température, la densité finale de la pièce obtenue diminue. Cet effet est plus notable sur les parties du polymère les plus proches de la surface du moule (Figure 1.15) [73]. Pour une température plus élevée, le temps pendant lequel le polymère reste à l'état fondu avant solidification est plus court qu'avec une température plus faible. Donc la pièce fabriquée à haute température a moins de temps pour permettre la diffusion du gaz. Cela explique la diminution de la densité des pièces fabriquées à haute température. Finalement, il a été constaté que l'augmentation de la température ne produit pas forcément une pièce plus dense [73]. Une haute température améliore l'homogénéité de l'épaisseur de la pièce mais augmente le risque de dégradation du polymère.

La formation des couches de polymère fondu lors du rotomoulage est plus rapide pour des polymères ayant de faibles températures de fusion. La diminution de l'énergie de fusion accélère également la formation de couches fondues mais son effet est moins déterminant que l'influence de la température de fusion. La formation rapide des couches fondues favorise la formation de plus grandes bulles d'air. Pourtant cet effet est moins notable que pour des bulles formées loin de la surface de moule [73].

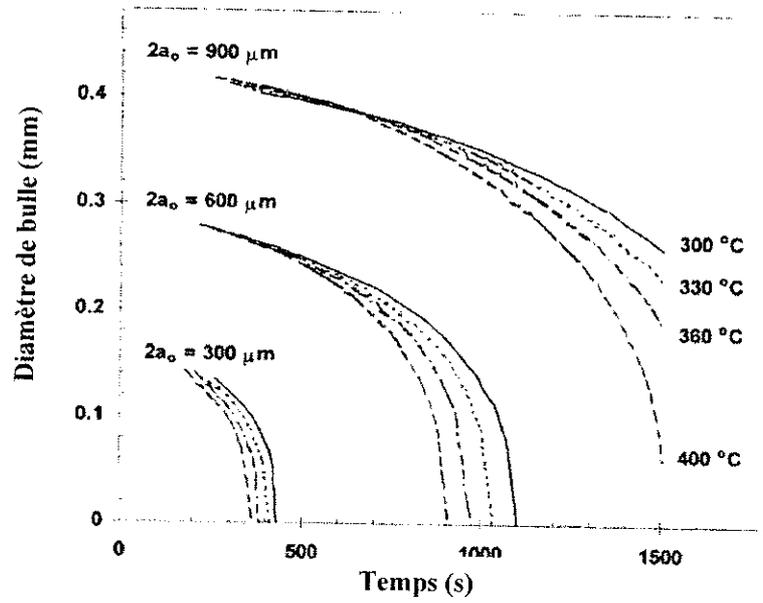


Figure 1.14 - Variation de la taille de bulles d'air dans du PE formées à côté de la surface du moule pour différentes tailles initiales des grains de poudre et différentes températures [73].

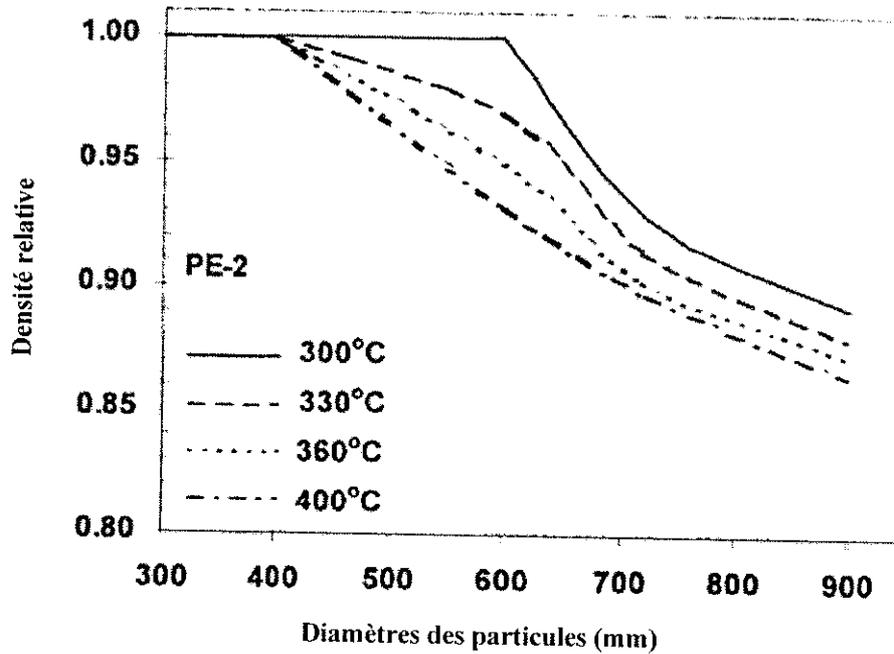


Figure 1.15 - Densité relative du PE proche de la surface du moule pour différentes tailles de grains de poudre et différentes températures de four [73].

L'effet de la viscosité

Il a été constaté que la viscosité du polymère affecte le taux de dissolution de la bulle. Quand la viscosité du polymère diminue, les chaînes de polymères deviennent plus mobiles et cela facilite la diffusion d'air à travers le polymère fondu [66].

Brenzinch et ses collègues [86] ont proposé que la diminution de la viscosité du polymère soit une solution pour l'élimination des bulles. Ils ont suggéré que les molécules d'air commencent à diffuser dans le polymère lorsque la viscosité du polymère diminue jusqu'à un niveau suffisamment faible. Selon Crawford [68], pour accélérer le processus de diffusion des bulles d'air dans un polymère avec une grande masse molaire, la viscosité doit diminuer, de différentes façons. L'augmentation de la température est une façon de diminuer la viscosité. Par contre, cette dernière a un effet néfaste sur la structure du polymère. Elle peut être la cause de l'oxydation et de la dégradation du polymère. L'augmentation du taux de cisaillement est une autre méthode pour réduire la viscosité d'un polymère surtout pour les matériaux ayant une grande masse molaire. Malheureusement, cette méthode n'est pas adaptée au procédé de rotomoulage car le taux de cisaillement est faible lors de ce procédé.

Il a été suggéré [10] que le nombre de bulles formées dans une pièce dépend de la vitesse d'augmentation de la viscosité du polymère. Une haute viscosité induit la mise en rotation d'une grande quantité de polymère. Cette quantité ne pouvant pas adhérer au moule, il y a une chute du polymère dans le moule qui emprisonne l'air dans le polymère. Cependant, une augmentation progressive de la viscosité permet la résolution de ce problème.

Lors des études effectuées sur l'effet de la viscosité durant la deuxième partie de la densification, Crawford et Spence ont remarqué que la vitesse de disparition des bulles dans un polymère ayant un grand MFI (indice de fluidité) est plus élevée.

Des plus grandes longueurs de chaînes signifient non seulement une viscosité plus haute, mais aussi que le passage des molécules d'air à travers le polymère fondu est plus difficile. Le temps normal du procédé de rotomoulage n'est pas suffisant pour faire disparaître une bulle d'air piégée dans un polymère avec un petit MFI. A l'inverse dans un polymère avec un grand MFI, le chemin des molécules d'air pour arriver à la surface est plus facile donc la disparition des bulles est plus rapide [68].

L'effet de la viscosité sur le processus de dissolution des bulles peut être mieux compris en étudiant le bilan des forces à l'interface des bulles et du liquide.

Comme la bulle rétrécit, une force normale se génère dans le polymère fondu, qui agit dans la direction opposée. Cela empêche le mouvement de la frontière de la bulle. Pour un liquide newtonien, cette contrainte normale augmente avec l'augmentation de la viscosité. Par conséquent pour des valeurs de

viscosité plus élevées, la force normale qui s'oppose au mouvement de la frontière des bulles est plus grande.

Juste après formation d'une bulle, l'effet de la tension superficielle est environ 150 fois plus grand que l'effet de la viscosité. Cela signifie que la viscosité n'affecte pas le mécanisme de diffusion. Avec le temps, l'effet de la viscosité devient important. L'effet de la tension superficielle ne représente plus que trois ou quatre fois celui de la viscosité (Figure 1.16). Quand la taille des bulles tend vers zéro, les deux paramètres augmentent brusquement [62].

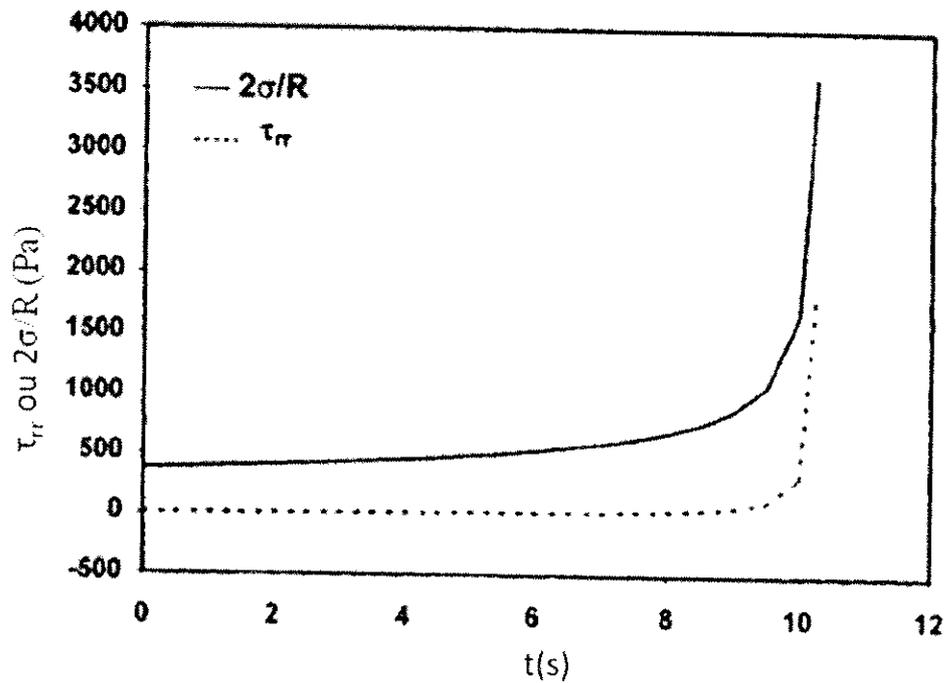


Figure 1.16 - Montées relatives de la tension superficielle et de la contrainte normale (due à la viscosité) en fonction du temps dans le polyéthylène fondu ($d_0=0.25$ mm, $\eta=3000$ Pa.s, 190°C , $c_i=0.995 (c_i)_{\text{sat}}$)[62].

Des résultats expérimentaux obtenus pour trois différents polyéthylènes avec différentes viscosités ont montré que la viscosité n'influence la vitesse de disparition des bulles que vers la fin de leur vie, quand leur taille diminue (Figure 1.17).

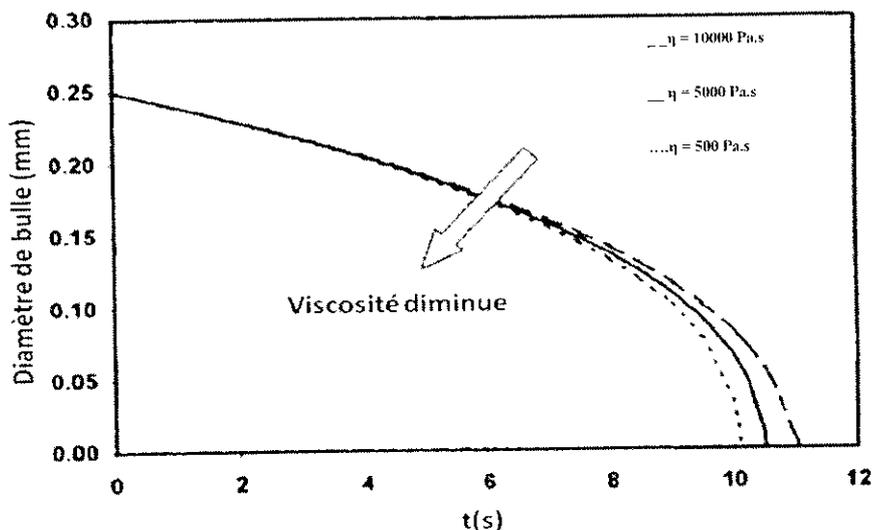


Figure 1.17 - Effet de la viscosité sur la durée de vie des bulles d'air piégées dans le Polyéthylène fondu ($d_0=0.25\text{mm}$, 190°C , $c_i=0.995(c_i)_{\text{sat}}$)[62].

L'effet de la caractéristique de la poudre et la concentration de l'air dans le polymère

La qualité d'une pièce rotomoulée ne dépend pas seulement des propriétés physiques de la résine utilisée, mais aussi des caractéristiques de la poudre, telles que sa forme, la taille et l'homogénéité des tailles des particules la composant.

L'étude effectuée sur la coalescence des céramiques a montré que l'effet de la taille initiale des grains sur la coalescence et la densité finale de la pièce est d'une grande influence pour toutes les céramiques [87]. Lors des études de l'effet des caractéristiques de la poudre sur les propriétés des pièces rotomoulées, il a été suggéré [88] que les poudres ayant des particules longues et minces ont tendance à piéger plus de bulles d'air dans le polymère fondu.

En 1972, Rao et Throne, ont suggéré que la forme la plus favorable des particules pour le rotomoulage est cubique avec des coins arrondis. Ils ont relié la forme des grains à la concentration des bulles formées sur la surface de la pièce rotomoulée [68, 89]. Ajouter une quantité de particules de petite taille au mélange de poudre réduit la porosité, améliore le transfert de chaleur dans la poudre ainsi que la coulabilité de la poudre en facilitant le mouvement des plus grandes particules.

Avec l'augmentation du pourcentage de particules fines, la taille moyenne des bulles diminue. Ceci peut être expliqué par le fait que les particules les plus fines piègent de plus petites poches d'air.

Ramazzotti [90] a constaté que les pièces obtenues par des poudres avec de grandes tailles de particules n'ont pas une bonne qualité de surface et ont tendance à emprisonner de l'air. Pendant la rotation, les particules avec une taille plus petite se déplacent vers la surface du moule et les plus grandes particules

restent dans les couches intérieures [4]. Avec l'augmentation de la température du moule, les particules fusionnent et collent à la surface du moule. Cette couche de polymère obtenue par des petites particules est homogène et sans bulle. Cela améliore la qualité de la surface de la pièce finale.

La nature de la coulabilité des polymères affecte le transfert thermique et la densité apparente de la poudre. Lors d'une étude expérimentale sur la coulabilité des poudres lors de rotomoulage, Olinek a vérifié l'effet des différents paramètres sur le modèle de déposition de poudre dans le moule [91]. Ce modèle change en fonction de différents paramètres comme : la forme, la taille, la régularité et l'adhérence de la surface des particules ainsi que la rugosité de la surface de moule.

Lors de ses études, Olinek a observé que les poudres de polymère ont suffisamment de cohésion pour éviter la ségrégation par la taille à la température ambiante. La ségrégation a été observée seulement dans le cas de particules disposant d'une forme lisse. Pendant le rotomoulage, la montée en température progressive du polymère mène au développement d'une force d'adhérence entre les particules et la surface du moule. Ces forces affectent particulièrement les plus petites particules et c'est la principale cause de la ségrégation (Figure 1.18). La vitesse de chauffage et la rotation affectent énormément le degré de mélange ou de ségrégation. La position initiale des grains dans le moule affecte également la ségrégation finale de la poudre [91].

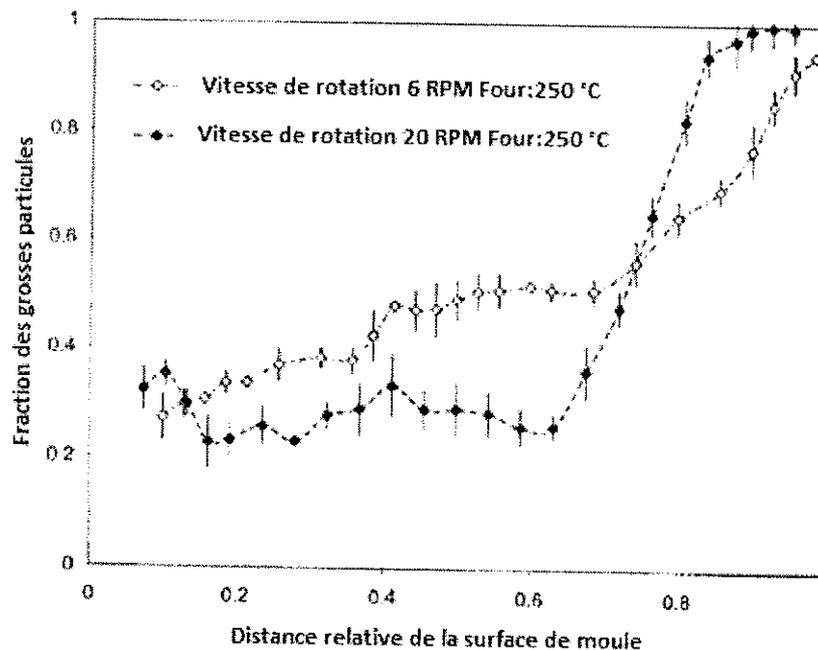


Figure 1.18 - Effet de la vitesse de rotation sur les positions des grains ayant différentes tailles, dans le moule [91].

Un autre paramètre très important qui affecte la densité et les propriétés finales de la pièce est la concentration initiale de l'air dans le polymère fondu. La solubilité de l'air dans le polymère dépend de la pression et de la quantité de l'air dissous dans le polymère fondu saturé qui peut être calculée par la loi de Henry [62, 92, 82].

La quantité exacte d'air contenue dans le polymère fondu dans des conditions typiques de rotomoulage ne peut être déterminée exactement. Différentes études ont montré que dans la condition de rotomoulage, le polymère fondu est proche des conditions de saturation. Mais lorsque le polymère fondu est légèrement inférieur au point de saturation, le taux de dissolution est nettement accéléré, en raison d'un important gradient de concentrations [62].

La dissolution des bulles, dans les régions où la quantité des bulles est plus importante, est considérablement plus lente [62]. Il semble que dans ce dernier cas, après la formation de bulles, il y a une période où la dissolution est très lente, suivie d'une période où la vitesse de dissolution augmente considérablement. Kontopoulou, a considéré que ce comportement peut être dû à la dégradation survenant au cours des expériences, ou à la période initiale liée aux interactions entre les bulles voisines. Cette interaction peut aboutir au transfert d'air d'une bulle à l'autre.

En raison de la présence de plusieurs bulles diffusant simultanément, le polymère fondu devient presque saturé. Cela réduit la différence de concentration et donc la dissolution. En étudiant le changement de taille d'une bulle entourée par plusieurs bulles, on a constaté que [62] la première partie de sa durée de vie pendant laquelle sa taille ne change pas est associée à la disparition des plus petites bulles voisines. Dans le cas de ce type de bulles, le modèle de la diffusion est seulement applicable après disparition des bulles voisines, autrement dit pour la deuxième partie de la durée de vie de la bulle. L'augmentation du nombre de bulles dans le polymère fondu diminue donc la vitesse de dissolution des bulles.

L'effet de la taille initiale des bulles

Le diamètre initial de la bulle est un paramètre qui affecte considérablement le taux de dissolution des bulles. De petites bulles ont tendance à se dissoudre rapidement, tandis que les plus grandes ne peuvent pas se dissoudre durant le procédé de densification (Figure 1.19).

Il a été proposé [62] un diamètre initial critique de bulle au-dessus duquel une bulle ne peut pas disparaître complètement pendant le temps habituel de rotomoulage (20 à 30 minutes). Selon Bellehumeur, la taille initiale des bulles dépend directement de la température de fusion, de la température du four, de la tension superficielle et de la viscosité. Elle a considéré que l'effet de la densité du polymère fondu est moins important [73]. La taille des grains et la densité apparente de la poudre sont les paramètres qui influencent le plus la taille des bulles [73, 64, 69, 81].

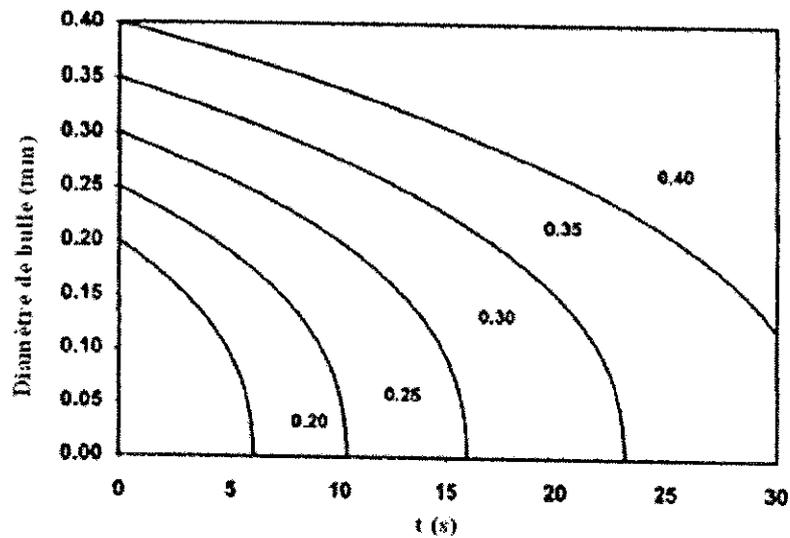


Figure 1.19 - Effet de la taille initiale des bulles d'air sur leur dissolution ($\eta=3000\text{Pa.s}$, $T=190^\circ\text{C}$, les chiffres affichés sur les courbes sont les diamètres initiaux des bulles) [62].

L'effet de la pression

L'application de la pression pendant le procédé de rotomoulage est une autre méthode qui a été étudiée par différents chercheurs afin d'éliminer la quantité de bulles d'air dans les pièces rotomoulées [62, 67, 93]. Dans les conditions de rotomoulage, quand la pression ambiante augmente de P_0 à P_1 , la pression à l'intérieur du polymère fondu augmente également. Selon la loi de Boyle, ce changement de pression provoque un changement immédiat de la taille des bulles [62, 67, 93]:

$$R_1 = \sqrt[3]{\frac{P_0}{P_1}} R_0^3 \quad (1.15)$$

0 et 1 désignent les conditions initiales et finales respectivement.

L'autre effet de l'application de la pression est lié à l'effet du gradient de concentration du gaz dans le polymère sur la vitesse de disparition des bulles. Avant l'application de la pression, le polymère fondu est proche des conditions de saturation. Une fois que la pression à l'intérieur des bulles augmente, selon la loi de Henry, la concentration de gaz autour des bulles augmente. Pendant ce temps la concentration d'air à l'intérieur du polymère fondu ne change pas. Cette différence de concentration est la force favorisant la diffusion. Avec l'application de la pression, la vitesse de dissolution d'une bulle augmente donc significativement (Figure 1.20). Afin d'améliorer l'élimination des bulles par application de la pression, le polymère doit être complètement fondu avant son application. Si la pression est introduite

avant la fusion du polymère, il devient saturé et il n'y aura plus d'augmentation de gradient pour faciliter la dissolution des bulles.

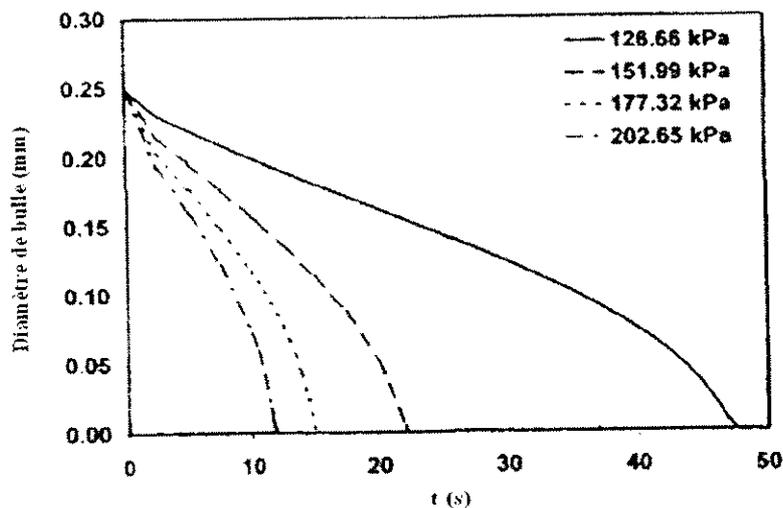


Figure 1.20 - Effet de la pression sur la durée de vie des bulles d'air dans le polymère fondu ($d_0=0.25\text{mm}$, $\mu=3000\text{Pa}\cdot\text{s}$, $T=190^\circ\text{C}$)[62].

Les conditions du moule

Certaines propriétés finales d'une pièce rotomoulée sont directement régies par la qualité du moule.

Les matériaux constituant le moule et ses qualités de surface interne sont deux facteurs importants qui influencent l'apparence du produit. L'agent démoulant utilisé est un autre paramètre qui influence les qualités de surface de la pièce finale [68]. Spence [68], lors de ses études avec des moules en aluminium et en acier, a observé que la quantité de bulles d'air fabriquées dans un moule en aluminium est plus faible qu'avec un moule en acier. L'élimination des bulles n'est pas liée au matériau du moule.

Dans des études effectuées avec « Rotolog 1 », il a été constaté que le polymère reste à l'état fondu près de deux fois plus longtemps dans un moule en aluminium que dans un moule en acier. Cela explique la suppression des bulles dans le moule en aluminium. Par contre, la qualité de surface des pièces obtenues dans les deux cas est quasiment identique.

Par ailleurs, il a été observé qu'en utilisant un agent démoulant, l'augmentation du nombre des bulles produites sur la surface de la pièce est plus importante. L'application d'un agent démoulant sur une surface métallique (qui a également été oxydée dans une certaine mesure) forme une interface entre le polymère et le métal.

L'effet de l'agent démoulant est explicable par la loi de la tension superficielle. La force d'attraction sous laquelle le polymère s'étale sur la surface du métal n'est plus donnée par sa tension de surface, mais

par la tension de surface de l'agent démoulant. Cela a un effet préjudiciable sur la qualité de surface de la pièce.

Les additifs

Ajouter certains additifs est un autre moyen proposé pour faciliter la densification et augmenter les propriétés finales de la pièce rotomoulée. Baharat [94, 95] a constaté que l'ajout de petites quantités d'additifs de faible masse molaire comme des copolymères (éthylène vinyle acétate) ou OVA9 améliore la coalescence des particules et la migration des bulles lors du rotomoulage de polyéthylène. La quantité de ces additifs doit être optimisée afin de ne pas diminuer d'autres propriétés de la pièce finale.

Il a constaté que l'ajout de MO (huile minérale), GMS (glycérol monostéarate) ou PEMO (pentaerythritol monoléate) au polyéthylène de basse densité diminue considérablement son élasticité même avec un faible taux de cisaillement. Le GMS et le PEMO ont le même comportement.

Ces additifs augmentent la vitesse de coalescence des grains. Cet effet est dû à la faible température de fusion des composants de ces copolymères [94]. La densité finale des pièces avec le GMS et l'OVA est plus forte et la résistance à la fissuration de ces pièces est améliorée [95, 94]. L'élasticité permet une plus facile densification et un enlèvement plus aisé des bulles.

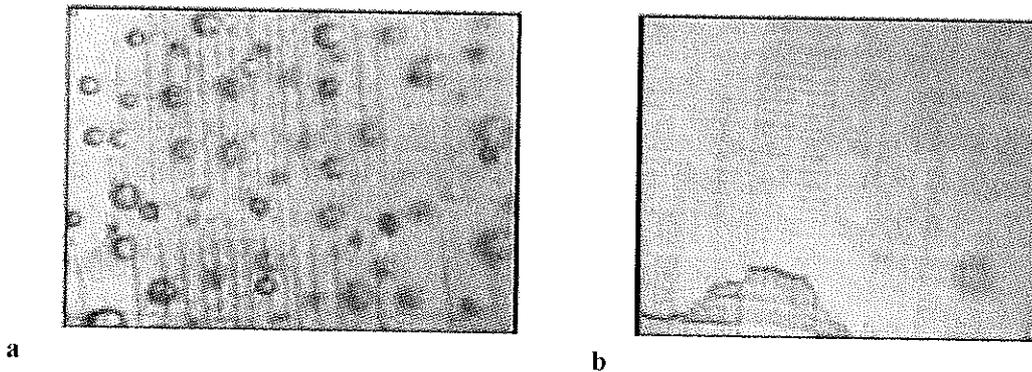


Figure 1.21 - Observation microscopique des coupes parallèles aux surfaces des pièces rotomoulées à 210°C, a) sans additif, b) avec 3% de l'huile minérale [95].

L'épaisseur de la pièce obtenue en présence de ces additifs est uniforme et il n'y a pas de gauchissement des pièces. Les résultats expérimentaux obtenus par Baharat [95] ont montré que l'huile minérale diminue le temps de cycle du rotomoulage sans changer le pic de résistance aux chocs de la pièce et diminue le nombre de bulles d'air piégées dans les pièces finales (Figure 1.21).

Dans une étude effectuée sur l'effet des co-monomères sur la tension superficielle du polyéthylène, il a été montré qu'ajouter des co-monomères au polyéthylène peut changer la tension superficielle et donc

son comportement de coalescence. De petites quantités d'additifs de type « hyper-branched » polymères améliorent la coalescence des grains de polyéthylène [96].

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

Résumé : Nous présentons dans ce chapitre les matériaux ainsi que les méthodes expérimentales utilisés lors de cette étude. Une partie des méthodes expérimentales est utilisée pour caractériser les polymères d'étude. Dans une autre partie de ce chapitre nous expliquons les méthodes et les dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser les essais de coalescence et de densification. La préparation des échantillons, le principe et la condition d'essai sont expliqués pour chaque méthode.

Chapitre 2 - Matériaux et méthodes	37
2.1 - Matériaux	38
2.2 - Méthodes d'analyse des Matériaux	39
2.3 - Analyse de la coalescence et de la densification des grains	44

La maîtrise de l'élaboration des pièces en polymères par le procédé de rotomoulage nécessite de connaître préalablement le polymère en question.

Les matériaux utilisés dans cette étude sont caractérisés :

- *À l'état solide : caractéristique de la poudre*
- *À l'état liquide : caractéristique thermique et rhéologique du polymère*

Lors de la deuxième partie de ce chapitre, les méthodes expérimentales utilisées ont été détaillées. Ces méthodes sont utilisées pour décrire les phénomènes de:

- *Coalescence*
- *Densification*

2.1 - Matériaux

Lors de cette étude trois polymères suivants sont choisis:

- *Polyéthylène (PEBD), $(CH_2 - CH_2)_n$ [ICO POLYMERS]*

Le polyéthylène est le polymère le plus utilisé pour le procédé de rotomoulage. Environ 90 % des pièces fabriquées par rotomoulage sont en polyéthylène. Un des principaux avantages très important du polyéthylène est sa bonne résistance à l'oxydation thermique. Le polyéthylène utilisé dans cette étude est le polyéthylène basse densité.

- *poly fluorure de vinylidène (PVDF) $(-CH_2-CF_2)_n$ [Solvay 6008(Belgique)]*

Le PVDF est un thermoplastique très résistant supportant très bien les variations de température. Les propriétés du PVDF conviennent à la fabrication de conteneurs de produits chimiques. Actuellement ses bonnes propriétés chimiques et électriques sont les principales raisons de son utilisation.

- *polypropylène (PP) $(-CH_2-CH(CH_3)-)_n$ [ICO POLYMERS]*

Le PP est un polymère avec une faible densité qui est chimiquement inerte. La caractéristique la plus importante pour le choix du PVDF et du PP pour cette étude est leur granulométrie sphérique adaptée à l'étude. Elle facilite l'étude de la coalescence des grains et leurs comparaisons avec les modèles théoriques existants. Une autre caractéristique pour le choix de ces polymères a été leur aptitude au rotomoulage.

2.2 - Méthodes d'analyse des Matériaux

Les méthodes suivantes sont employées pour la caractérisation des matériaux :

2.2.1 - Méthode d'analyse des caractéristiques de poudre

Tous les polymères utilisés lors de cette étude se présentaient sous la forme de poudre. Les caractéristiques de la poudre sont très importantes pour le procédé de rotomoulage. Différents paramètres peuvent affecter les propriétés finales de la pièce rotomoulée comme :

- *Les dimensions des grains*
- *la forme des grains*
- *la granulométrie*
- *la densité apparente de la poudre*
- *les propriétés d'écoulement de la poudre*

Différents essais ont été réalisés pour la caractérisation des poudres des polymères utilisés.

- Analyse granulométrique

Les grains de poudre de PVDF et PP utilisés dans cette étude sont sphériques (Figure 2.2). Le PE a été utilisé sous la forme de poudre avec des grains irréguliers (Figure 2.3) et très hétérogènes (comme la plus part des poudres utilisées pour le rotomoulage).

Un tamiseur vibrant mécanique a été utilisé afin de séparer les grains de poudre de même taille. Cela a permis de déterminer la taille minimum et maximum des grains et la distribution granulométrique de la poudre (Figure 2.1).

Le Tableau 2.1 présente les résultats obtenus de mesure des tailles des trois polymères.

polymère	Taille des grains (μm)	Forme des grains
PP	100-600	sphérique
PVDF	20-100	sphérique
PE	80-315	Non-sphérique

Tableau 2.1 - Etendue des tailles des grains des polymères utilisés.

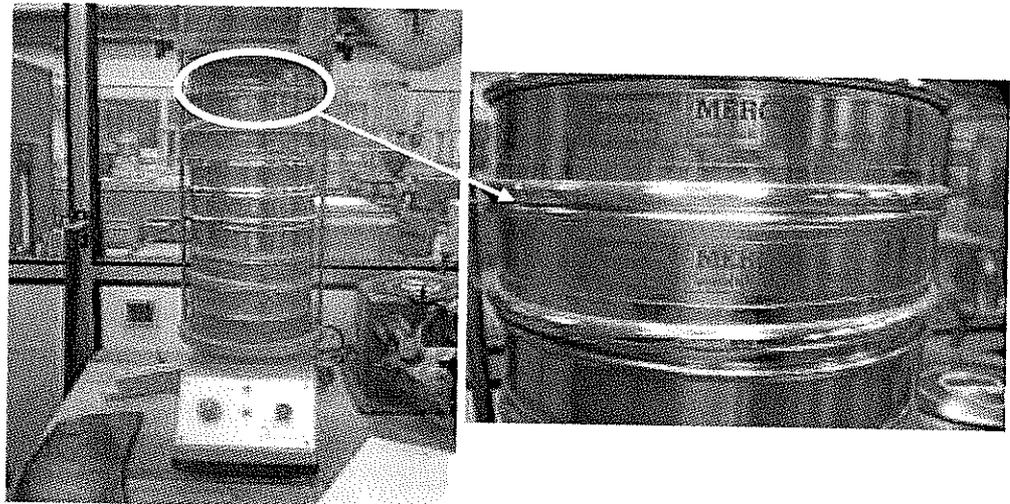


Figure 2.1 - Tamiseur vibrant mécanique.

La Figure 2.2 montre que la forme des particules est homogène et sphérique. L'hypothèse des formes sphériques des particules prise dans quasiment toutes les modélisations existantes peut donc être respectée.

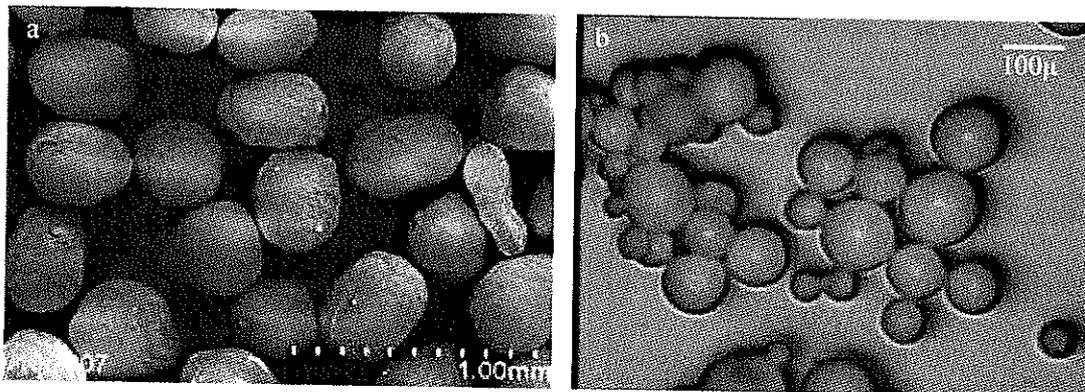


Figure 2.2 - Visualisation des grains de a) PP avec microscope électronique à balayage et b) des grains de PVDF avec microscope optique.

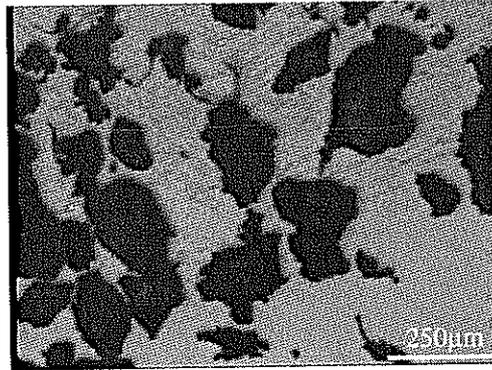


Figure 2.3 - Visualisation des grains de PE avec microscope optique.

- Densité apparentes

La densité apparente d'une poudre est la masse des grains par unité de volume de poudre (grains de poudre et espaces libres entre eux). La quantité d'air entre les grains des polymères a un effet important sur le nombre de bulles d'air piégées dans les pièces finales. Une faible densité apparente, introduit une grande quantité d'air entre les grains de poudre. Celle-là, augmente la possibilité d'emprisonnement d'air dans le polymère fondu. Ce qui provoque l'existence de plus de bulles d'air dans la pièce finale. La norme ASTM D1895B a été utilisée pour la mesure de la densité apparente. Lors de la caractérisation des poudres, l'effet de la taille des grains de poudre sur la densité apparente des poudres a été également étudié. Pour cela nous avons utilisé différentes poudres : des poudres avec différentes répartitions granulométriques et des poudres avec des tailles des grains uniques.

En utilisant différents polymères avec différentes formes de grains (PP sphérique et PE irrégulier), l'effet de la forme des grains sur la densité apparente des polymères a été également étudié. La norme ASTM D1895B impose de remplir un récipient de dimensions précises par un écoulement libre de poudre et de mesurer la masse de poudre contenue dans le récipient. L'écoulement libre est obtenu au moyen d'un entonnoir (Figure 2.4). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 2.2:

Polymère	Compacité de poudre%	Pourcentage volumique d'espace libre (l'air)
PVDF	63	37
PP	66	34
PE	57	43

Tableau 2.2 - Densité apparente et pourcentage volumique d'air entre les grains de polymère.

- La coulabilité

La coulabilité d'une poudre est considérée comme le temps nécessaire pour passer une masse standard de poudre à travers un cône de dimensions standard. Une poudre avec une bonne coulabilité est capable de remplir correctement un moule avec une géométrie complexe.

Afin de calculer l'écoulement des poudres utilisées, le même matériel a été utilisé que pour mesurer de la densité apparente. D'abord, l'extrémité basse du cône est bouchée et une masse précise de poudre (fixée par la norme) est versée dans le cône. Ensuite le bas du cône est ouvert pour permettre l'écoulement de la poudre et le remplissage du récipient. Le temps d'écoulement de la poudre est mesuré jusqu'à ce que le cône soit vide.

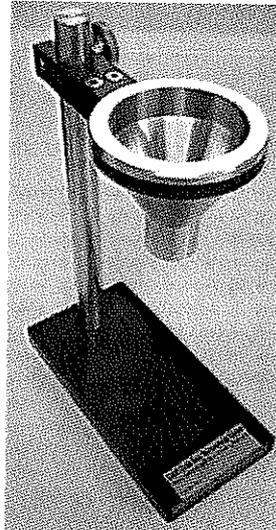


Figure 2.4 - Cône utilisé pour les essais d'écoulement.

Comme pour l'étude de la densité apparente, l'effet de la forme des grains et de la granulométrie sur la coulabilité des poudres ont été étudiés.

2.2.2 - Autres méthodes d'analyse

- DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Dans le cadre de la caractérisation de nos polymères, afin de mesurer la température de fusion, de cristallisation, de transition vitreuse (T_g) ainsi que l'enthalpie de fusion et cristallisation, le DSC Q1000 de TA instruments© a été utilisé. Nous avons préparé des échantillons de masse de l'ordre de 10 mg dans des capsules hermétiques en aluminium.

Deux cycles de chauffage et refroidissement ont été ensuite programmés de la manière suivante :

- *chauffage du polymère de la température d'ambiante jusqu'à 220°C (vitesse de chauffage 10°C/min)*
- *maintient à 220°C pendant une minute*
- *refroidissement de 220°C jusqu'à -20°C (vitesse de refroidissement 10°C/min)*
- *maintient à -20°C pendant une minute*

Le même cycle a été répété afin d'obtenir une relaxation des contraintes. Les résultats présentés sont ceux obtenus lors du deuxième cycle

Afin d'étudier l'effet de la vitesse de chauffage et de refroidissement sur les propriétés thermiques des polymères utilisés, les essais de DSC ont été répétés avec différentes vitesses de chauffage et de refroidissement. Cela nous a montré que le changement de vitesse (dans la limite de vitesse de chauffage et de refroidissement appliqué lors du rotomoulage) n'a pas d'effet important sur la température de fusion du polymère ni sur son enthalpie de fusion. Les résultats obtenus lors des essais DSC, sont présentés dans le Tableau 2.3:

Polymère	T_f (°C)	ΔH (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PVDF	175	456	133	423
PP	167	455	108	475

Tableau 2.3 - Propriétés thermiques des polymères obtenues par DSC.

T_f : Température de fusion

ΔH : Enthalpie de fusion

ΔH_c : Enthalpie de cristallisation

T_c : Température de cristallisation

- Analyse rhéologique

Un rhéomètre ARES TA instruments© à déformation contrôlée en géométrie plan-plan a été utilisé pour l'analyse rhéologique de nos polymères.

A l'aide du rhéomètre, la viscosité dynamique complexe et le temps de relaxation des polymères ont été mesurés. Ces paramètres sont nécessaires pour les études de coalescence et de densification. Ce type de mesure sous faible déformation permet de relier la structure du matériau à ses propriétés rhéologiques.

- Réalisation des échantillons et procédure expérimentale

Les échantillons utilisés pour les essais de rhéologie lors de cette étude ont la forme d'un disque. Les disques ont un diamètre très légèrement inférieur au diamètre des plateaux et une épaisseur très légèrement supérieure à l'entrefer imposé. La Figure 2.5, est le schéma d'un disque fabriqué pour un essai de rhéologie.

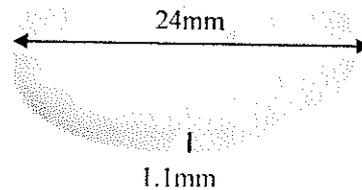


Figure 2.5 - Schéma de disque fabriqué pour essai de rhéologie.

En utilisant des disques conformes à la figure ci-dessus, le contact de l'échantillon avec les plateaux est assuré. L'autre avantage, est le fait que la matière ne déborde pas.

Une presse Gibitre instruments© a été utilisée pour fabriquer les échantillons de rhéologie. Après avoir chauffé la presse jusqu'à 200°C, la poudre a été introduite. Une pression de 200 bars a été appliquée pendant cinq minutes. La plaque obtenue est ensuite refroidie à température ambiante. La plaque étant à la bonne épaisseur il suffit ensuite de découper des disques au bon diamètre pour obtenir les échantillons finaux.

- Limite de déformation acceptable

Pour calculer la déformation acceptable appliquée lors des essais de rhéologie, pour chaque polymère utilisé, une mesure de la viscosité en fonction de la déformation (de 0 à 100%) a été réalisée. Le domaine linéaire de ces courbes obtenues représente le domaine de déformation dont, l'état du système n'évolue plus avec la variation de la déformation. On peut donc supposer que l'effet de l'orientation des chaînes macromoléculaires ne modifie plus les propriétés viscoélastiques du polymère et qu'il est négligeable.

Les résultats obtenus ont montré qu'une déformation de moins de 30% est acceptable à la fréquence de 100 rad/sec. La déformation appliquée lors de tous nos essais de rhéologie est de 5%.

2.3 - Analyse de la coalescence et de la densification des grains

Lors de la transformation de la poudre de polymère thermoplastique de l'état solide à l'état fondu, on

peut distinguer des phénomènes successifs suivants :

La coalescence des grains est la première étape de cette transformation. La densification est l'étape suivante. Une fois que des grains de polymère arrivent à leurs températures de fusion ils commencent à se coller. Suite à cette coalescence entre des grains, l'espace libre entre les grains diminue et la densité totale augmente (phénomène de densification). Lors de la densification, tous l'air entre les grains de polymère n'arrive pas à s'échapper et l'air restant dans le polymère fondu apparaît sous la forme de bulles d'air. Comme la densification et la formation des bulles d'air font suite à la coalescence des grains de poudre, nous avons commencé notre étude par étudier le phénomène de la coalescence. Lors de cette partie nous avons expliqué les méthodes utilisées pour mesurer la vitesse de coalescence et les matériels utilisés pour réaliser ces mesures. Après être arrivé à la température de fusion, sous l'effet de la force de Van der Waals, une interface se forme entre deux grains. Cette interface se développe ensuite sous l'effet de la tension superficielle du polymère.

2.3.1 - Analyse de la coalescence

Pour étudier la coalescence, nous avons utilisé les équipements suivants:

- *un microscope optique (BH-2 de OLYMPUS) à lumière polarisée avec quatre oculaires de grossissement, 50, 100, 200 et 500 (Photo 1), équipé d'une caméra analogique couleur JAI également de chez OLYMPUS,*
- *une micro-platine chauffante (Mettler FP82) programmable en température et en rampe de température à l'aide d'un processeur central (Photo 2),*
- *un logiciel d'acquisition et de traitement d'image composé de quatre modules fonctionnels fournis par la société Microvision.*

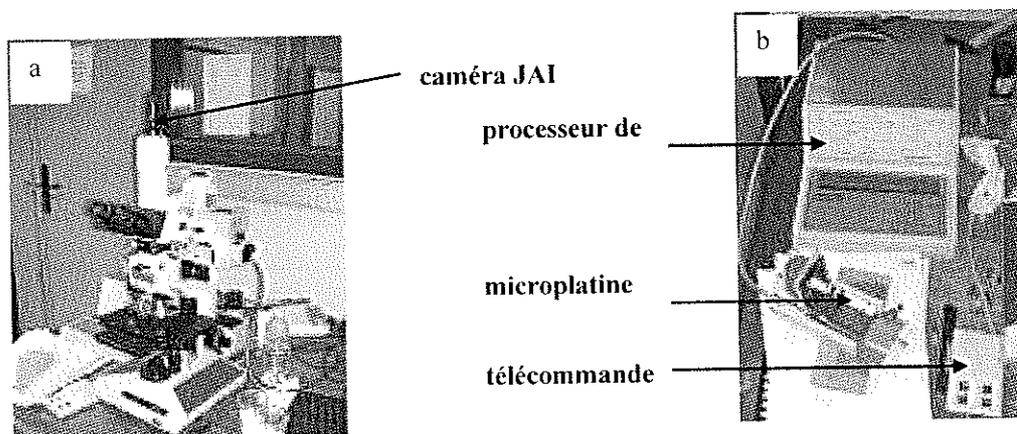


Figure 2.6 - a) microscope optique Olympus BH avec une caméra couleur JAI, b) la platine chauffante programmable Metler FP 80.

- Les étapes des essais

Les essais de coalescence ont été réalisés en condition isotherme selon le protocole suivant :

- *Etaler la poudre du polymère sur le support (petite lame en verre ou en aluminium)*
- *Introduire la lame sous le microscope*
- *Choisir les grains avec des tailles et des formes souhaitées pour l'essai de coalescence*
- *Enlever le reste de la poudre*
- *Mettre en contact les grains choisis*
- *Régler la micro platine chauffante à la température d'essai*
- *Programmer les conditions d'acquisition d'images (1 image par seconde)*
- *Introduire la lame dans la micro platine chauffante et la mettre sous le microscope*
- *Déclencher le démarrage de l'essai*
- *Traiter les images*

La Figure 2.7 représente les différentes étapes de la coalescence de deux grains de PP.

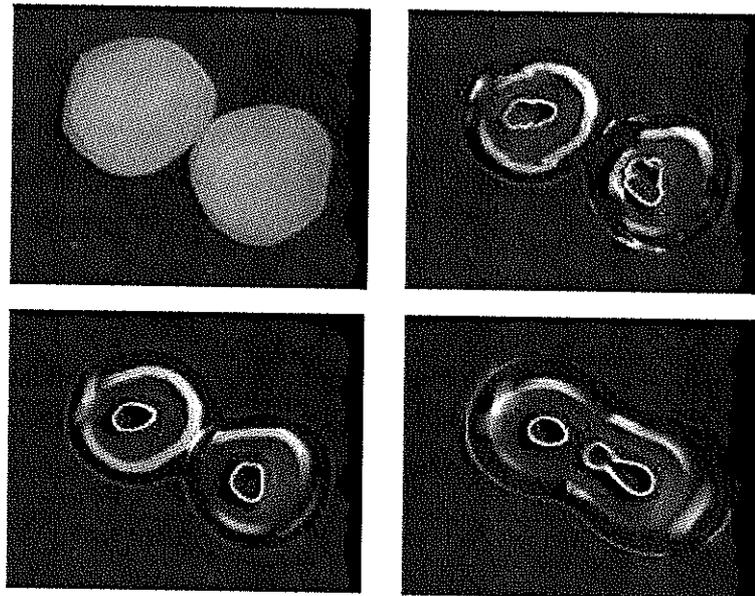


Figure 2.7 - Coalescence des grains de poudre de PP à 180°C.

A l'aide d'un logiciel de traitement d'image (Ellix) la croissance d'interface entre les grains (2x sur la Figure 2.8) a été mesurée dans le temps. On peut ainsi déterminer la vitesse de coalescence qui est la

proportion de l'interface entre deux grains et le rayon moyen des particules en fonction du temps ($d(x/r)/dt$).

Le phénomène de coalescence des grains en contact avec un support chauffant conduisant à la formation d'une particule finale, se déroule suivant un mécanisme précis et répétable.

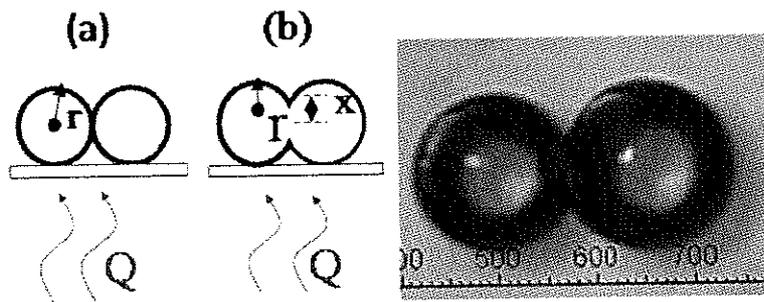


Figure 2.8 - Interface entre deux grains lors de coalescence.

Pour étudier l'influence de différents paramètres sur le phénomène de coalescence, différents essais ont été réalisés.

Influence de la taille des grains

Des essais de coalescence pour différentes tailles de grains ont été réalisés afin d'étudier l'effet de leur taille sur la vitesse de coalescence.

Influence de la température

La température est un autre paramètre dont les effets ont été étudiés. Pour cela différents essais de coalescence à différentes températures ont été réalisés.

Influence du support

Différents supports sont utilisés afin de vérifier l'effet du support sur la vitesse de coalescence des grains.

Différents nombre des grains

En plus de l'étude de la coalescence des deux grains, la coalescence simultanée de plusieurs grains en contact en différentes positions a également été étudiée. Lorsqu'on introduit la poudre dans le moule, chaque grain est en contact avec plusieurs grains. L'étude de la coalescence d'ensemble des grains peut nous aider à comprendre ce qu'il se passe dans des conditions réelles de rotomoulage.

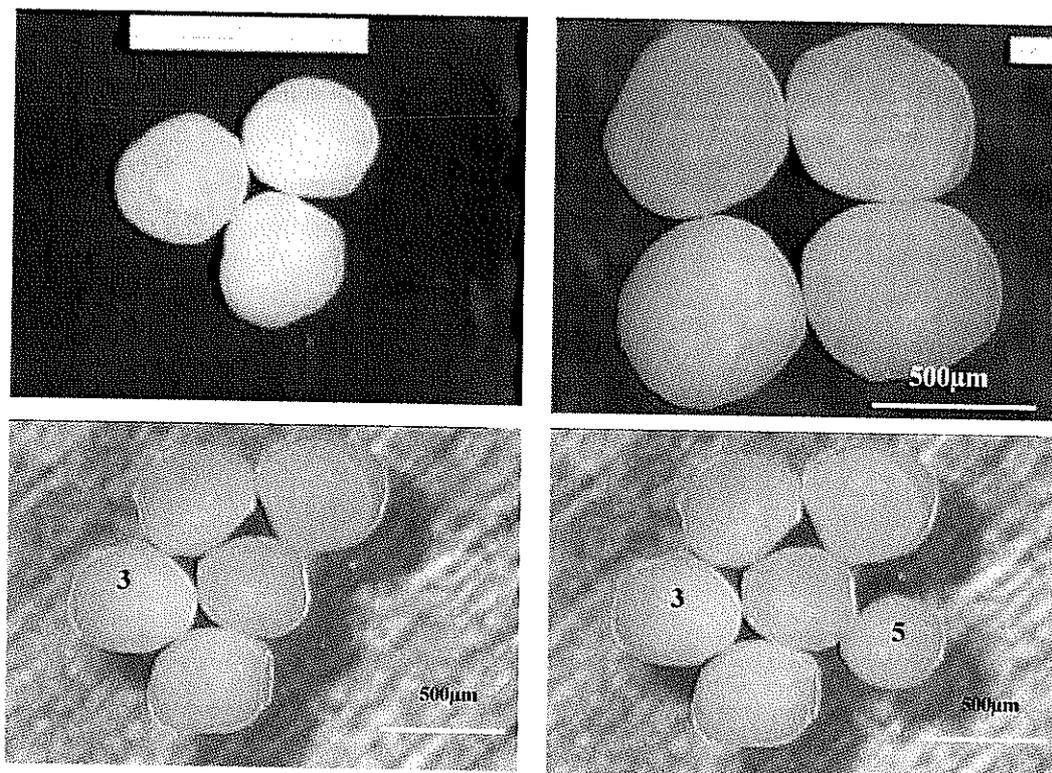


Figure 2.9 - Position des grains en contact lors d'étude de coalescence de plusieurs grains.

La méthode de mesure de la vitesse de coalescence en cas de multiples grains, est la même que pour la mesure de la coalescence de deux grains. Afin d'assurer la reproductibilité des essais de coalescence, chaque essai a été répété deux fois et les valeurs numériques présentées sont les valeurs moyennes.

- Coalescence des grains déjà fondu

Les modèles théoriques proposés pour la coalescence des grains sont proposés dans des conditions isothermes. Lors d'un essai normal de coalescence (comme expliqué au dessus), ces conditions ne sont pas toujours assurées. Ce dernier peut donc changer la vitesse de coalescence des grains. Afin d'éviter ces effets et d'obtenir une condition stable et isotherme, nous avons procédé de la façon suivante :

Deux grains de polymère de même taille ont été déposés sur une lamelle et l'ensemble est introduit dans la platine chauffante. Une vitesse de chauffage de 10°C/min a été programmée jusqu'à la température de fusion. Une fois atteinte la température de fusion, la vitesse de chauffage est réduite de 10°C/min à 5°C/min. Les grains sont chauffés de la température de fusion jusqu'à la température d'essai avec cette nouvelle vitesse. Pour stabiliser la température, le système est maintenu pendant 10 secondes à cette

température. Les deux grains sont ensuite mis en contact (Figure 2.10) et leur vitesse de coalescence est mesurée.

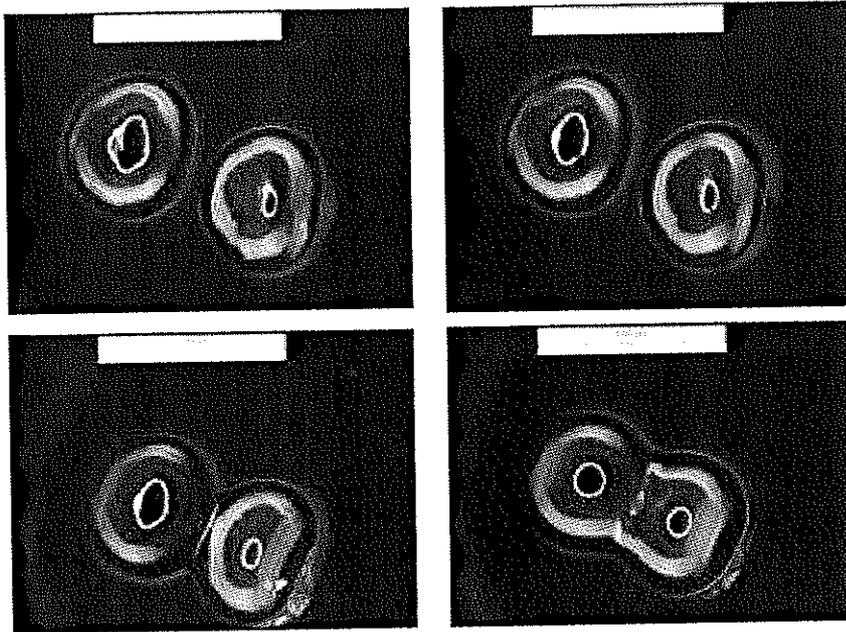


Figure 2.10 - Mise en contact et coalescence de deux grains de PP à l'état fondu.

Ce type d'essai satisfait aux conditions attendues pour le modèle théorique. Les conditions isothermes sont respectées et il n'y a pas de gradient de température au sein des grains. L'effet de l'agent démoulant est également étudié sur la vitesse de coalescence. La présence d'une fine couche d'agent démoulant sur le support en verre, ne change pas la vitesse de coalescence.

2.3.2 - Analyse de la densification

L'étude expérimentale de la densification a été effectuée à deux échelles :

- Échelle microscopique

Le premier groupe d'essais est réalisé en utilisant le même appareil que pour l'étude de la coalescence. Pour cette série d'essais, un grand nombre de particules sont introduites dans la platine chauffante du microscope optique. La poudre est étalée sur la surface du saphir. La quantité de poudre utilisée est choisie pour qu'il y ait plusieurs couches de grains l'une sur l'autre. Une fois la poudre introduite dans la platine chauffante, elle est chauffée jusqu'à la température d'essai.

La fusion des grains se faisant couche par couche, pour pouvoir observer les bulles d'airs formées dans le polymère fondu, il faut attendre la fusion des derniers grains de poudre. A ce moment là, il y a une surface transparente de polymère fondu et les bulles d'air formées dans le polymère sont visibles.

Le changement de taille des bulles dans le temps peut être étudié par un traitement d'images prise par la caméra. La Figure 2.11 est un exemple obtenu avec ce type d'essais pour le PP.

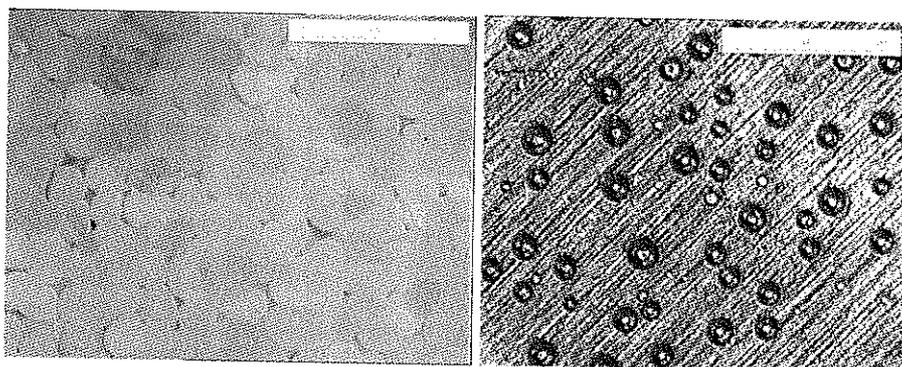


Figure 2.11 - Essai expérimental de la densification par microscope optique, a) les grains de poudre avant fusion, b) les bulles d'air dans le milieu du polymère fondu.

Afin de vérifier l'effet des caractéristiques de la poudre de polymère sur la taille et le nombre de bulles formées, le même type d'essai a été répété avec différentes géométries et granulométries de la poudre.

- Échelle macroscopique

- Étude du changement de densité de poudre dans le temps à une température donnée

Le deuxième groupe d'essais isotherme a été réalisé afin d'étudier le changement de densité de poudre en fonction du temps. Cet essai a été ensuite répété pour différentes températures.

Pour ces essais, des capsules en aluminium de dimensions précises ont été utilisées pour préparer les échantillons (Figure 2.12).

Après avoir mesuré la masse des capsules, elles ont été remplies de poudre de polymère. La masse de poudre à l'intérieur des capsules a été ensuite mesurée. En connaissant le volume des capsules ainsi que la masse du polymère, la densité apparente de la poudre dans la capsule a pu être calculée.

Vingt échantillons ont été préparés pour chaque essai. La valeur de densité de chaque échantillon a été obtenue grâce à cinq mesures.

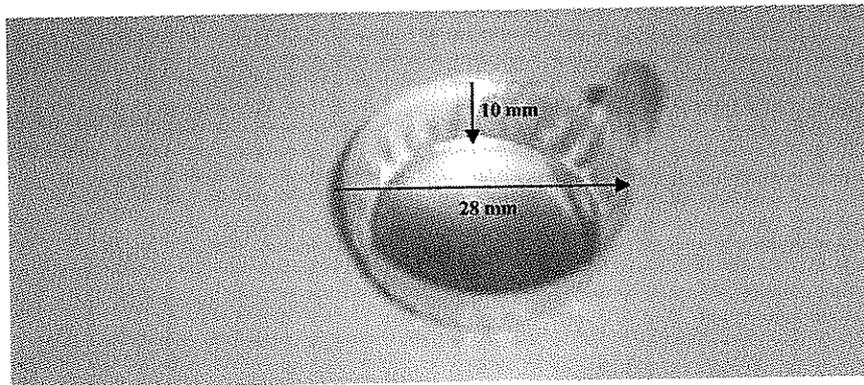


Figure 2.12 - Capsule d'aluminium (utilisée pour préparer les échantillons de densification).

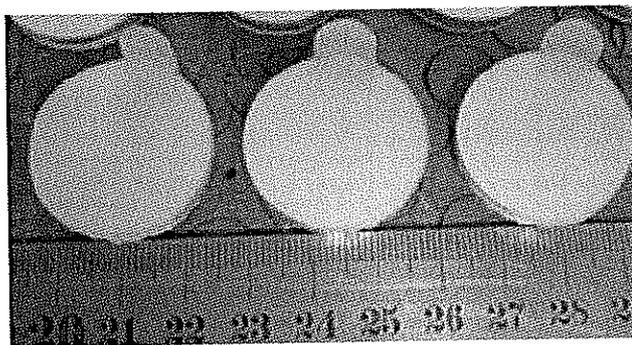


Figure 2.13 - Echantillons pour essais de densification.

Les étapes suivantes ont été réalisées pour ces séries d'essais :

- *les échantillons ont été préparés comme expliqué précédemment*
- *ils sont ensuite introduits dans le four déjà préchauffé à la température d'essai*
- *Après les avoir sortis un par un aux différents temps, ils sont tout de suite plongés dans de l'eau à la température ambiante*
- *Puis ils sont séchés dans un autre four à 40°C*
- *La densité des échantillons est finalement mesurée*

La densité obtenue est la moyenne de cinq mesures réalisées sur les échantillons. La courbe de changement de densité en fonction du temps pour chaque température est ensuite tracée.

- Étude du changement de densité finale d'échantillon en fonction de la température pour un temps donné

La méthode de préparation des échantillons pour cette série d'essais est identique à la méthode utilisée précédemment.

Lors de cet essai, quatre échantillons ont été utilisés pour chaque test.

Les étapes suivantes ont été réalisées pour ces séries d'essais :

- *préchauffer le four jusqu'à la température d'essai*
- *introduire les échantillons dans le four.*
- *Sortir les échantillons après le temps donné*
- *refroidir les échantillons dans l'eau à température ambiante*
- *sécher les échantillons à 40°C*
- *mesurer leur densité*

Cet essai a été répété pour différentes températures. La courbe de changement de densité en fonction de la température a été ensuite tracée pour un temps donné.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Résumé : Les résultats de nos essais expérimentaux sont présentés dans ce chapitre. Les essais ont été réalisés afin d'étudier les deux phénomènes de coalescence (de deux grains et de plusieurs grains) et de densification (avant et après la formation des bulles d'air). Nous avons d'abord étudié l'effet de différents paramètres sur la coalescence de deux grains; ensuite nous avons étudié la coalescence de plusieurs grains afin d'apprécier l'effet de la présence des grains voisins sur la coalescence de deux grains centraux. Pour la partie de modélisation, nous avons d'abord étudié la validité du modèle de Bellehumeur pour la coalescence de deux grains de nos polymères (PP et PVDF) ensuite pour tenir compte de l'effet des grains voisins, nous avons proposé un nouveau modèle basé sur le modèle de Bellehumeur pour la coalescence d'un ensemble des grains. Ce modèle est vérifié par les résultats expérimentaux. Concernant la densification, nous avons proposé un nouveau modèle pour exprimer l'évolution des grains dans la première étape de ce phénomène en considérant un arrangement type BCT pour la présence des grains. La modélisation est validée à l'aide des résultats expérimentaux. Enfin, l'effet des différents paramètres sur la densification est étudié dans ce chapitre.

Chapitre 3 - Résultats et discussions	53
3.1 - Coalescence.....	54
3.2 - Densification.....	81

Au cours de cette étude, nous avons étudié le changement d'état de polymère entre les points A et C (Figure 1.2). Entre ces points il se produit des phénomènes de coalescence et de densification. Cette étape est la plus importante, elle contrôle les propriétés finales de la pièce obtenue. L'emprisonnement des bulles se produit lors de cette étape. Le changement de phase obtenu pendant

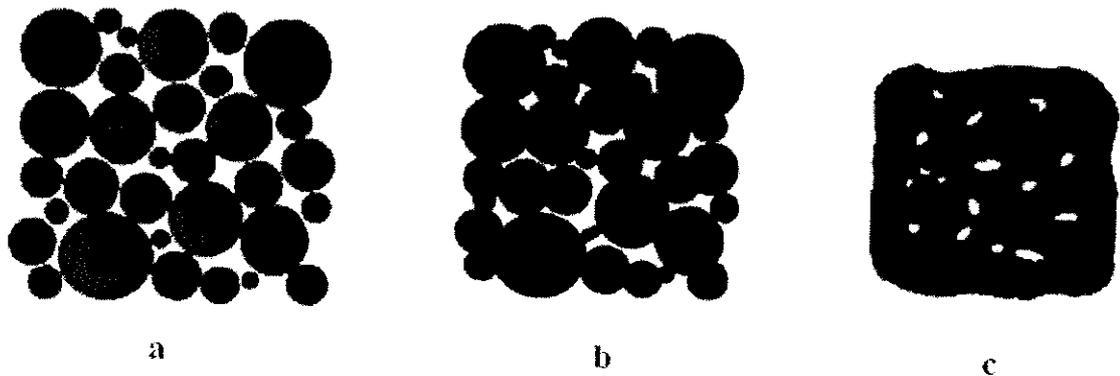


Figure 3.1 - Coalescence et densification des grains de poudre et formation des bulles d'air dans la pièce finale, a) poudre initiale b) coalescence c) densification.

cette étape met en évidence deux phénomènes :

- *La coalescence*
- *La densification*

D'abord une interface se forme entre les grains en contact et se développe au fur et à mesure du temps (coalescence) suivi par l'élimination des espaces libres entre les particules (densification) qui est la conséquence de la coalescence. Dans la plus part des cas, tout l'air piégé entre des grains ne peut pas s'échapper et forme ainsi des bulles d'air dans le polymère (Figure 3.1).

Il est donc nécessaire de connaître le phénomène de coalescence pour comprendre et étudier la densification de la poudre et les problèmes de présence des bulles d'air.

3.1 - Coalescence

Le PP et le PVDF sont les polymères utilisés pour l'étude de la coalescence. La méthode appliquée pour réaliser les essais de coalescence est expliquée dans le deuxième chapitre. Le phénomène de la coalescence a été étudié sous diverses conditions (différentes températures, supports, taille des grains...) afin d'analyser les effets des paramètres influents. Les résultats obtenus lors des essais de coalescence de grains de PP et PVDF sont présentés sur les Figure 3.2 et Figure 3.3.

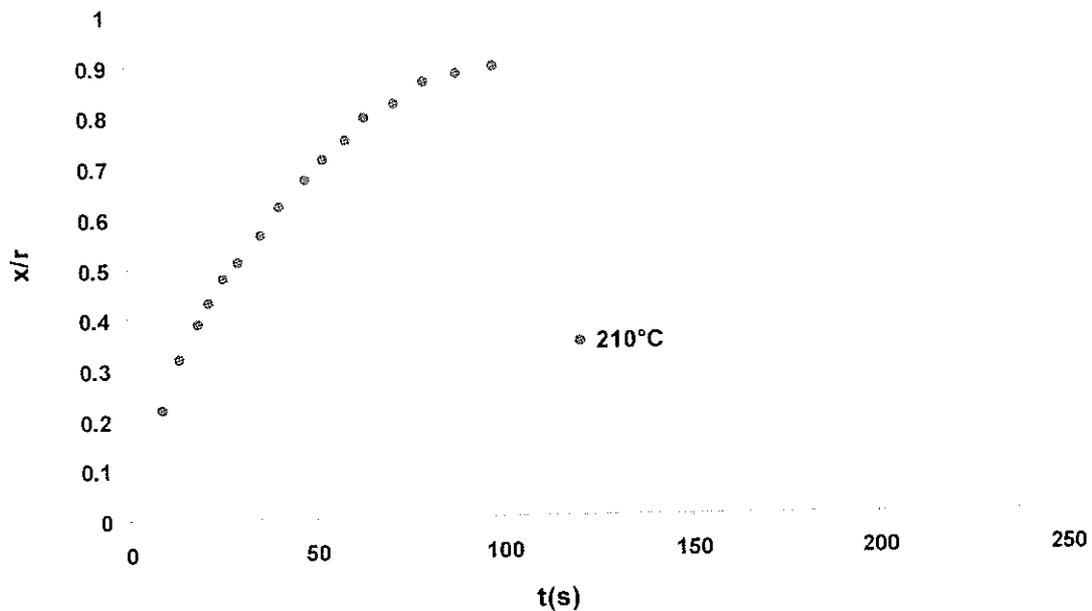


Figure 3.2 - Changement d'interface entre des grains de PP lors de leur coalescence (diamètre des grains= 600 μm).

Les courbes obtenues présentent le changement (augmentation) de l'interface entre les grains en fonction du temps. La pente de cette courbe présente la vitesse de coalescence des grains. On peut constater l'importance de cette vitesse au début de l'essai. Avec le temps, celle-ci diminue jusqu'à la coalescence complète des grains (l'interface entre les grains est égale à leur rayon). Selon ces résultats, on peut considérer que le changement d'interface entre les grains (en fonction du temps) au début de leur coalescence est linéaire.

Durant nos études de coalescence, afin de comparer la vitesse de coalescence dans différentes conditions, nous avons comparé la pente de la partie linéaire ($dx/r/dt$) des courbes de coalescence obtenues. Dans ce rapport, la vitesse de coalescence exprime la pente de la partie linéaire de la courbe.

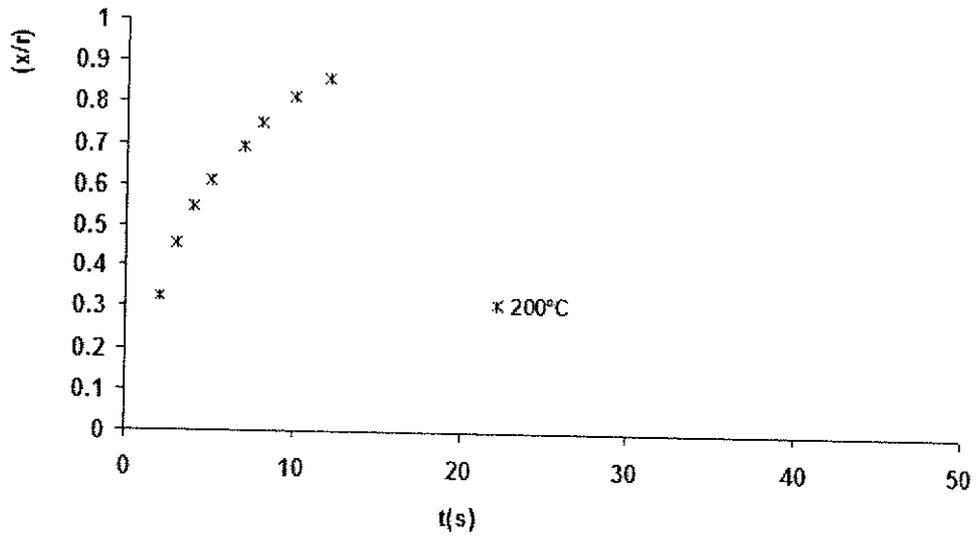


Figure 3.3 - Changement d'interface entre les grains de PVDF lors de leur coalescence (diamètre des grains= 100 μm).

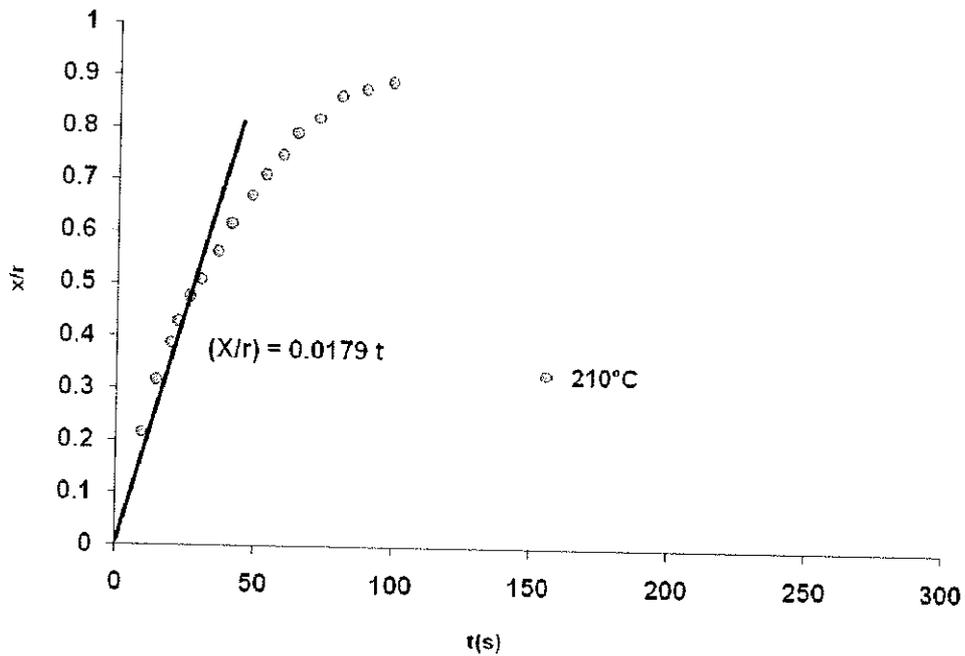


Figure 3.4 - Vitesse de coalescence de la partie linéaire de la courbe de coalescence obtenue pour les grains de PP (diamètre des grains= 600 μm).

3.1.1 - Influence de certains paramètres

- L'influence de la température

Afin d'étudier l'effet de la température sur la vitesse de coalescence, nous avons réalisé deux essais de coalescence. Pour chaque essai nous avons appliqué une température différente tout en gardant constant les autres paramètres (la taille des grains, le support...). Les résultats de ces deux essais sont comparés sur les Figure 3.5 et Figure 3.6.

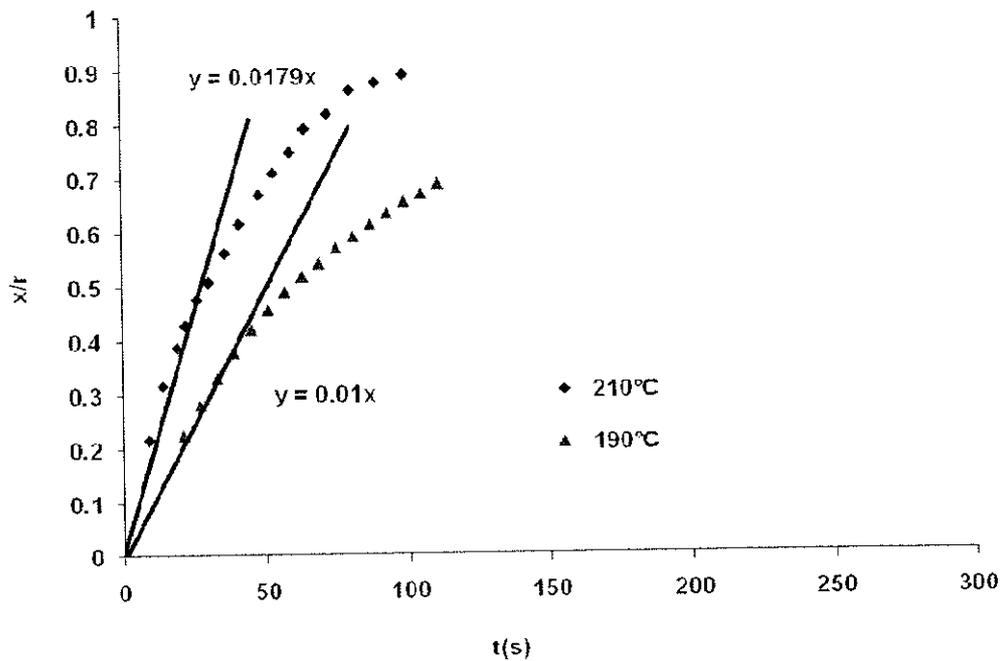


Figure 3.5 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PP à 190°C et à 210°C (diamètre des grains= 600 μm).

La température de coalescence est le paramètre principal influant la vitesse de coalescence des grains. La Figure 3.5 montre que la vitesse de coalescence augmente, notamment, avec la température. L'augmentation de la température diminue la viscosité du polymère et la diminution de celle-ci accélère la coalescence.

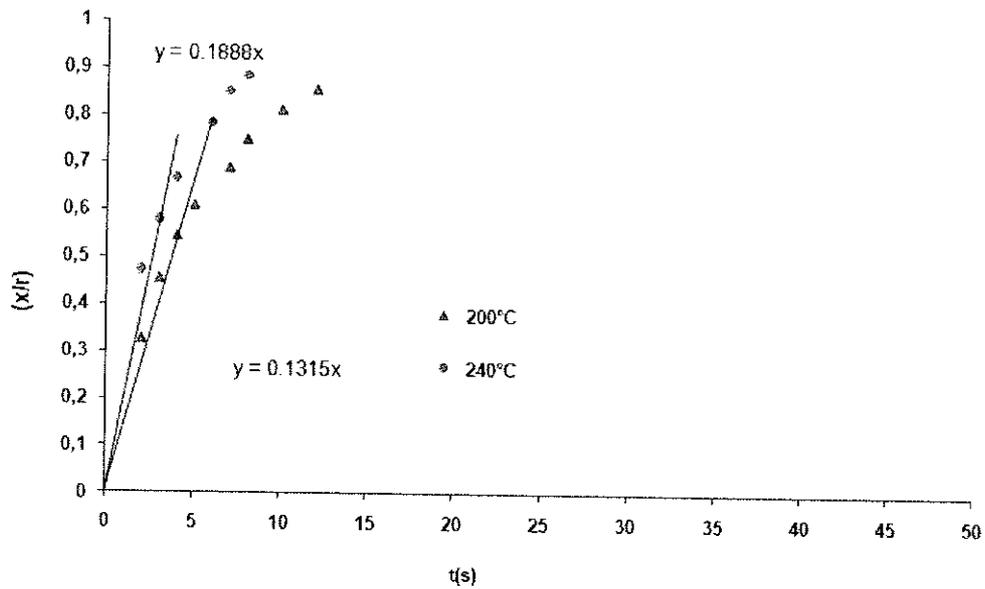


Figure 3.6 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PVDF à 200°C et à 240°C (diamètre des grains= 100 µm).

Polymère	Température de coalescence	Pourcentage d'avancement de la coalescence (%)
	°C	
PP	190	1
	210	1,79
PVDF	200	13,1
	240	18.8

Tableau 3.1 - Changement de vitesse de coalescence avec la température.

- L'influence de la taille des grains

La taille des grains du polymère est un autre paramètre qui influence la vitesse de coalescence. Celle-ci est prise en compte dans tous les modèles théoriques proposés pour la coalescence. En effet, les polymères, en général, sont des matériaux isolants avec une faible conductivité thermique. Quand la taille des grains est importante, sa faible conductivité thermique est la cause d'une différence de

température entre la surface et le centre du grain. On crée ainsi un gradient de température entre la surface et le centre du grain qui va influencer la vitesse de la coalescence. Cependant la conductivité thermique des polymères sont différentes. La taille des grains peut également modifier la géométrie du système et donc l'effet de la tension superficielle lors de la coalescence.

Il a été constaté que l'effet de la taille des grains sur la vitesse de coalescence dépend du type de polymère [54]. Nous avons étudié l'effet de la taille des grains sur la vitesse de leur coalescence pour les polymères utilisés. La Figure 3.7 montre la vitesse de coalescence de trois différentes tailles des grains de PP. La vitesse de coalescence diminue avec l'augmentation de la taille des grains.

On peut donc constater que la vitesse de coalescence des grains de petite taille est plus importante que celle des grains de grande taille. Dans le cas de PP, le changement de la taille (de $400\mu\text{m}$ au $700\mu\text{m}$) influence sur la vitesse de la coalescence d'une manière importante (Tableau 3.2). Par conséquent, le changement de l'effet de la tension de surface suite au changement de la taille des grains est une première raison pour le changement de la vitesse de coalescence. Néanmoins, l'introduction d'un gradient de température lié à la taille des grains est une autre raison du changement significatif de la vitesse de la coalescence. A l'inverse, la faible taille des grains de PVDF, induit un gradient de température, au sein des grains, moins important.

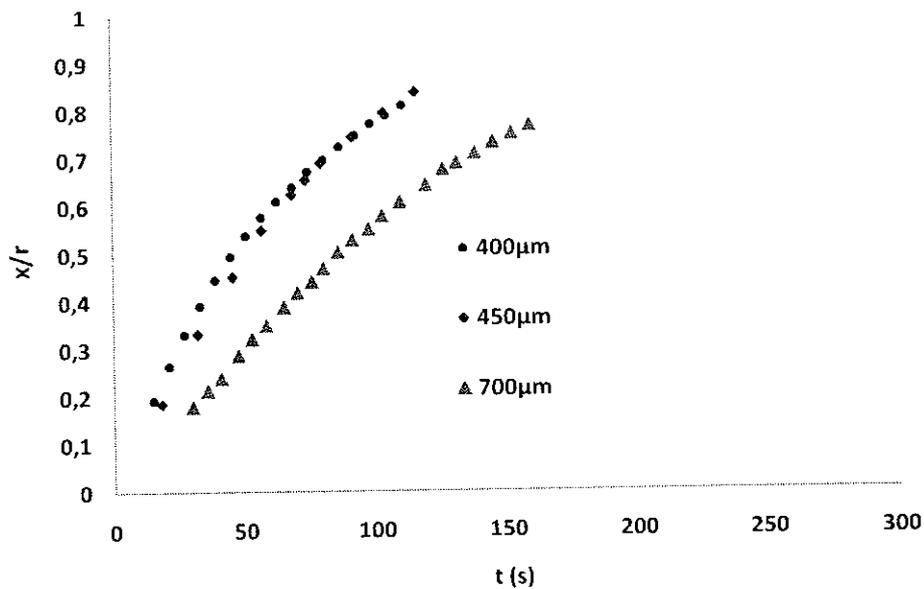


Figure 3.7 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PP de différentes tailles.

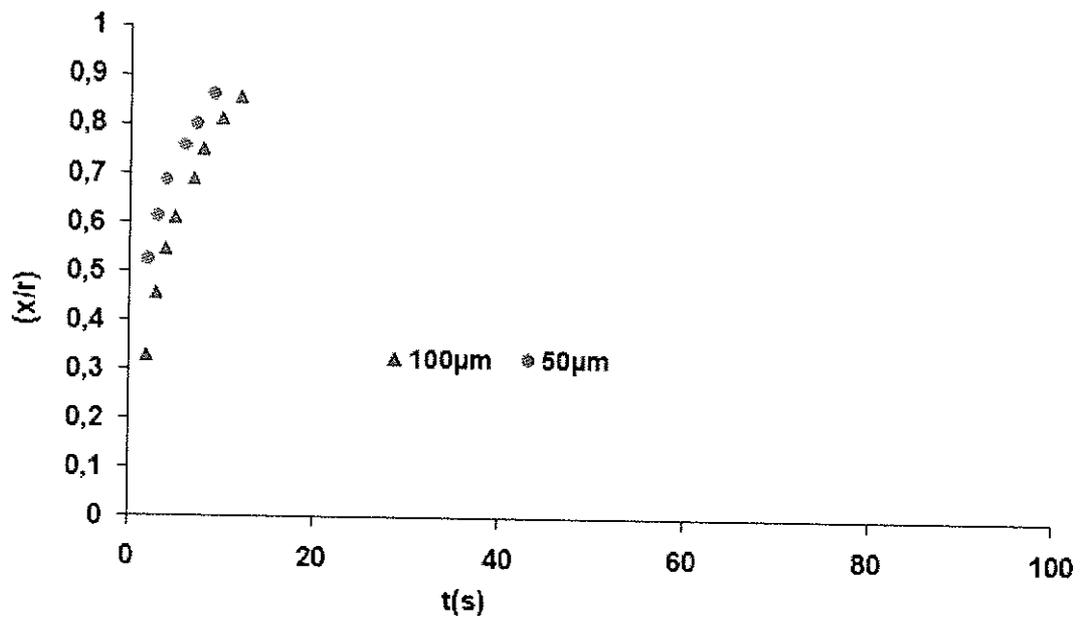


Figure 3.8 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PVDF de différentes tailles.

Polymère	Taille des grains (μm)	Pourcentage d'avancement de la coalescence (%)
PP	400	1,18
	450	0,92
	700	0,58
PVDF	50	25
	100	13,1

Tableau 3.2 - Changement de vitesse de coalescence avec la taille des grains.

- L'influence du support

Afin de vérifier l'effet du support des grains sur la vitesse de leur coalescence, différents supports ont été utilisés lors de cette étude.

L'utilisation d'un agent démoulant lors du procédé de rotomoulage est inévitable. La coalescence des grains de la première couche se produit, par conséquent, en présence de l'agent démoulant. Afin de vérifier l'effet de celui-ci sur la vitesse de coalescence, nous avons réalisé des essais de coalescence sur une lamelle en verre, avec et sans agent démoulant. Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus.

Les vitesses de coalescence mesurées lors de ces essais montrent que la présence d'agent démoulant ne modifie pas la vitesse de coalescence des grains de PP (Figure 3.9). La même méthode a été appliquée pour des grains de PVDF. On est arrivé également à la même conclusion. L'agent démoulant ne modifie pas la vitesse de coalescence des grains de PVDF.

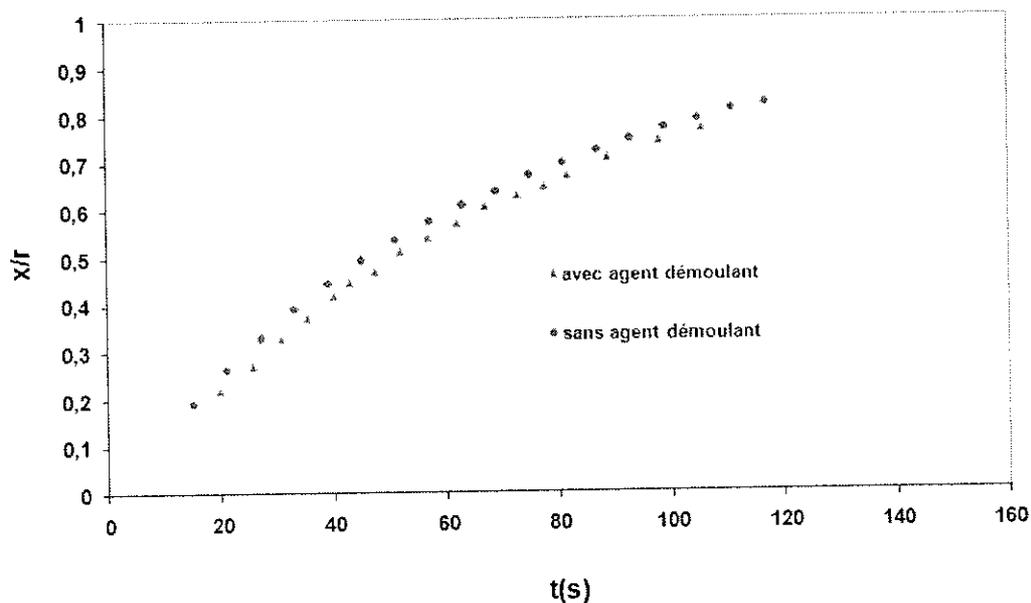


Figure 3.9 - Comparaison de la vitesse de coalescence de deux grains de PP sur une lamelle de verre en présence et en l'absence d'un agent démoulant (diamètre des grains=400 μ m).

L'analyse de l'épaisseur d'une pièce rotomoulée comparativement à la taille des grains de polymère, montre que seuls les grains de la première couche sont en contact avec la moule. La coalescence de cette couche se passe sur le moule. La coalescence du reste des grains se passe sur une couche de polymère fondu. Nous avons réalisé l'essai de coalescence des grains de PP sur une fine couche de polymère posé sur un support en verre. La vitesse de coalescence des grains sur un support en polymère n'a pas pu être mesurée à cause des problèmes expliqués dans le deuxième chapitre. Les grains fondus s'étalent très rapidement sur la couche fondue et ce phénomène empêche la mesure de la coalescence.

3.1.2 - Modélisation de la coalescence de deux grains

Tout d'abord, nous avons vérifié le modèle de coalescence proposé par Bellehumeur (l'équation 3.8). Ce modèle est basé sur celui proposé par Frenkel et obtenu en faisant l'équilibre entre le travail de tension de surface et celui de dissipation visqueuse. Le travail de tension de surface pour ce modèle a été calculé selon l'équation suivante :

$$W_s = -\Gamma \frac{dS}{dt} \quad (3.1)$$

S représente la surface totale des grains et Γ le coefficient de la tension de surface. Dans ce modèle il a été considéré que le travail de tension de surface dépend principalement du taux de réduction de la surface plutôt que de la variation de sa courbure. Le changement de tension de surface en fonction du temps lors de la coalescence est calculé grâce à l'équation suivante :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{d\theta} \frac{d\theta}{dt} = -\frac{8\pi a_0^2 2^{1/3} \cos(\theta) \sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^{4/3} (2 - \cos(\theta))^{5/3}} \theta' \quad (3.2)$$

En remplaçant l'équation 3.2 dans l'équation 3.1, on trouve :

$$W_s = \Gamma \frac{8\pi a_0^2 2^{1/3} \cos(\theta) \sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^{4/3} (2 - \cos(\theta))^{5/3}} \theta' \quad (3.3)$$

Dans le modèle de Bellehumeur, le travail de dissipation visqueuse est calculé selon l'équation 3.4:

$$W_v = \iiint_v \tau : \mathbf{D} dV = \frac{32\pi a_0^3 \eta \dot{\epsilon}^2}{(1 - 4a\tau\dot{\epsilon})(1 + 2a\tau\dot{\epsilon})} \quad (3.4)$$

Selon Frenkel et Eshelby [1, 97] au début de coalescence ($a=a_0$) nous avons :

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{4} (\theta^2)' \quad (3.5)$$

(3.6)

$$W_s = \Gamma 2\pi a_0^2 (\theta^2)'$$

Où $(\theta^2)'$ est $\partial\theta^2/\partial t$.

Cet auteur a considéré que l'énergie produit par la diminution de surface total des grains est égale à l'énergie consommée pour vaincre les forces visqueuses s'opposant à la coalescence. Les équations 3.3 et 3.4 sont donc équivalentes. De ces équations et en considèrent les relations 3.5 et 3.6 on déduit que :

$$\theta^2 = t \frac{-\alpha\tau - 2\frac{\eta a_0}{\Gamma} + \left[(3\alpha\tau)^2 + 4\alpha\tau\frac{\eta a_0}{\Gamma} + 4\left(\frac{\eta a_0}{\Gamma}\right)^2 \right]^{1/2}}{2(\alpha\tau)^2} \quad (3.7)$$

L'équation 3.7 est basée sur l'hypothèse que les rayons des particules sont constants. Si on considère que le rayon n'est pas constant et qu'on tient compte du changement de rayon au cours de la coalescence, une équation différentielle non linéaire s'obtient par le bilan des équations 3.3 et 3.4.

$$8(\alpha\tau K_1 \theta')^2 + \left[2\alpha\tau K_1 + \frac{\eta a_0 K_1^2}{\Gamma K_2} \right] \theta' - 1 = 0 \quad (3.8)$$

Où :

(3.9)

$$K_1 = \frac{\sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))(2 - \cos(\theta))}$$

(3.10)

$$K_2 = \frac{2^{-5/3} \cos(\theta) \sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^{4/3} (2 - \cos(\theta))^{5/3}}$$

a_0 : La taille initiale de la particule

η : La viscosité

Γ : La tension superficielle

Nous avons calculé numériquement les solutions de cette équation grâce à Matlab®.

Les essais de coalescence, lors de cette étude ont été effectués dans des conditions isothermes. Comme expliqué lors du deuxième chapitre, après avoir augmenté la température jusqu'à la température d'essai (avec des rampes définies), celle-ci a été maintenue constante lors de la coalescence. Nous avons d'abord calculé des paramètres rhéologiques de nos polymères afin de comparer les résultats expérimentaux de la coalescence avec la modèle théorique.

- Calcul des paramètres rhéologiques

Afin d'éviter la dégradation des échantillons au cours des essais de rhéologie, ces essais ont été effectués sous azote. La Figure 3.10 représente la viscosité nécessaire aux différents procédés de mise en œuvre. Contrairement aux procédés d'extrusion et d'injection, le taux de cisaillement au cours du procédé de rotomoulage est très faible et la viscosité du polymère en rotomoulage est donc proche de sa viscosité newtonienne.

Avec le rhéomètre, la viscosité dynamique complexe des polymères a été mesurée en fonction de la fréquence pour une déformation constante. La viscosité dynamique complexe est constituée de la partie réelle (viscosité) et de la partie imaginaire (élasticité).

La Figure 3.11 montre l'évolution de la viscosité dynamique de PVDF à 200°C en fonction de la fréquence qui varie de 0.01 rad/sec à 100 rad/sec. La courbe montre qu'avec la diminution de la fréquence, la viscosité augmente jusqu'à un point puis reste constante. La partie horizontale de la courbe représente la viscosité newtonienne du polymère.

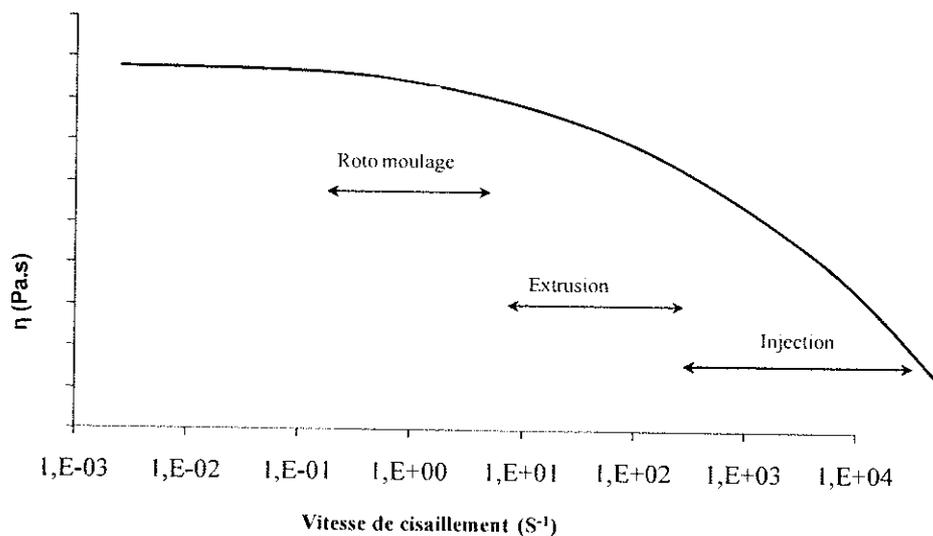


Figure 3.10 - Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. La courbe montre la zone de viscosité pour les différents procédés de mise en œuvre.

Pour la détermination de l'énergie d'activation, les essais de rhéologie ont été réalisés à différentes températures. Les données obtenues nous ont permis de tracer $\ln(\eta) = f(1/T)$ Figure 3.12 et Figure 3.13. Il s'agit d'une droite. La pente de cette droite permet de calculer l'énergie d'activation des polymères

selon la loi d'Arrhenius ($\eta = \eta_0 \exp \frac{E}{RT}$).

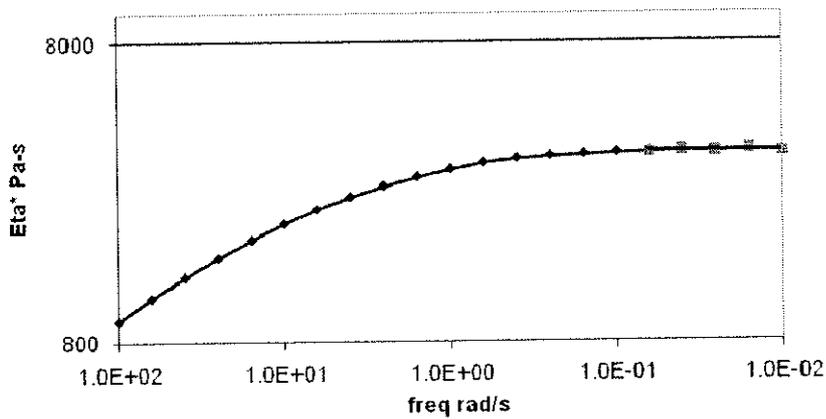


Figure 3.11 - Evolution de la viscosité de PVDF en fonction de la fréquence de sollicitation à 200°C.

Les courbes de changement de viscosité newtonienne de PP et PVDF sont présentées sur les Figure 3.12 et Figure 3.13.

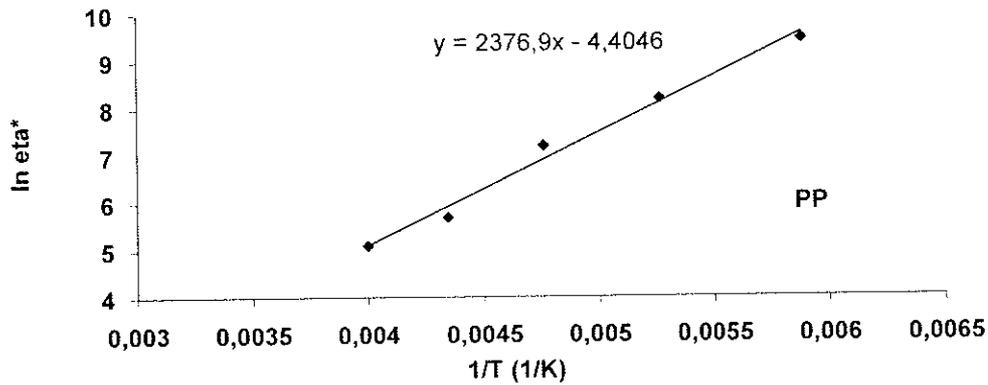


Figure 3.12 - La régression linéaire de la loi d'Arrhenius (PP à 200°C).

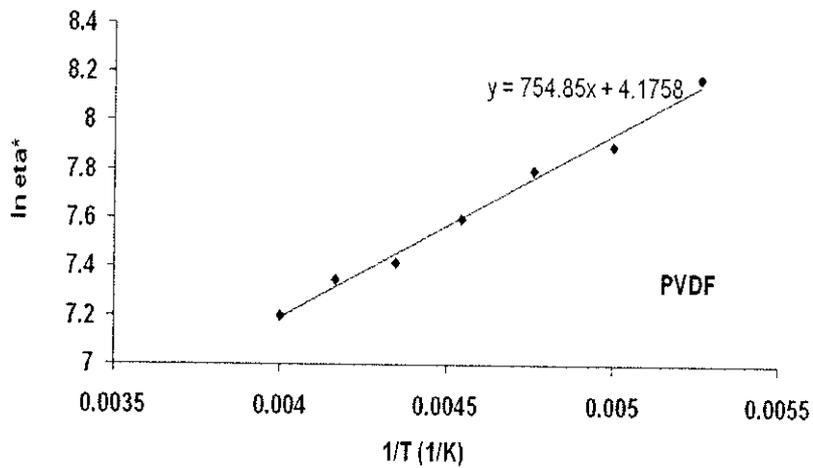


Figure 3.13 - La régression linéaire de la loi d'Arrhenius (PVDF à 200°C).

Les résultats issus des essais rhéologiques sont récapitulés dans le Tableau 3.3.

polymère	Coefficient pré-exponentiel	Energie d'activation (KJ/mol)
PVDF	754	62,7
PP	2377	197,6

Tableau 3.3 - Energie d'activation des deux polymères.

- Calcul du temps de relaxation

Le temps de relaxation est un autre paramètre qui peut influencer la vitesse de coalescence des polymères. La méthode cole-cole est utilisé afin de calculer le temps de relaxation. En utilisant cette méthode nous avons calculé le temps de relaxation de nos polymères à différentes températures. Selon la méthode cole-cole nous avons [98, 99] :

$$\eta(\omega) = \eta_s + \frac{\eta_0 - \eta_s}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3.11)$$

Nous pouvons déterminer la partie imaginaire (élasticité) (η'') et la partie réelle (viscosité) (η') de la viscosité:

$$\eta'(\omega) = \eta_s + \frac{\eta_0 - \eta_s}{2} \left(1 - \frac{\sinh[(1-\alpha)\ln(\omega\tau)]}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\omega\tau)] + \cos[(1/2)(1-\alpha)\pi]} \right) \quad (3.12)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{\eta_0 - \eta_s}{2} \left(\frac{\sin[(1/2)(1-\alpha)\pi]}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\omega\tau)] + \cos[(1/2)(1-\alpha)\pi]} \right) \quad (3.13)$$

L'équation de partie imaginaire en fonction de la partie réelle est obtenue selon l'équation 3.14 à partir des équations 3.12 et 3.13.

$$\eta''(\eta') = -\frac{\eta_0 - \eta_s}{2 \tan[(1-\alpha)\pi/2]} + \sqrt{(\eta' - \eta_s)(\eta_0 - \eta')} + \frac{(\eta_0 - \eta_s)^2}{4 \tan^2[(1-\alpha)\pi/2]} \quad (3.14)$$

Selon le modèle, le point maximum de cette équation correspond au temps de relaxation du polymère. Afin de calculer le temps de relaxation, la courbe de la partie imaginaire (élasticité) en fonction de la partie réelle (viscosité) a été tracée à une température donnée. La Figure 3.14 est un exemple de ces courbes obtenues pour le PP.

A partir de ces courbes, la valeur de la fréquence (ω_t) correspondant au point maximum de la courbe a été déterminée. Après avoir calculé cette valeur, le temps de relaxation peut se calculer à l'aide d'équation 3.15.

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega_t} \quad (3.15)$$

Où

τ : temps de relaxation (s)

ω_t : fréquence

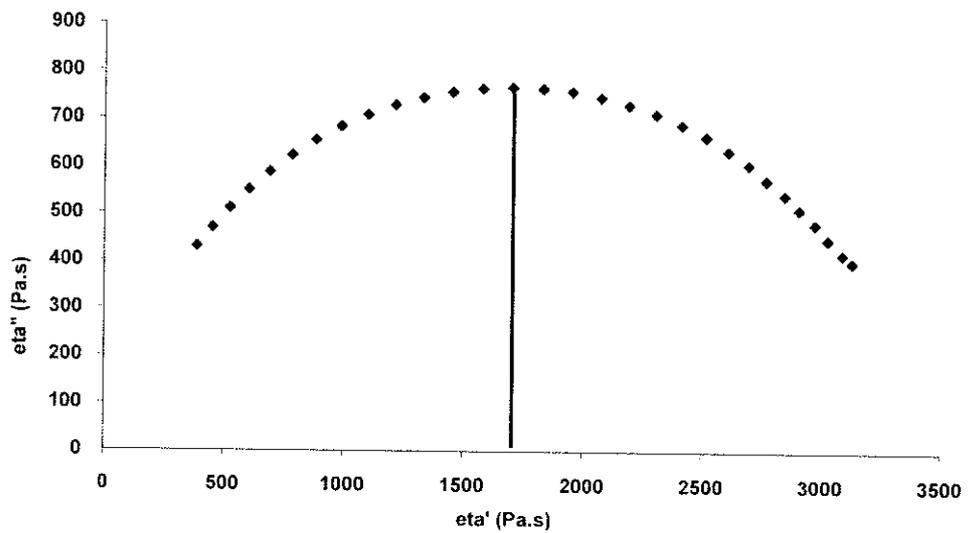


Figure 3.14 - Changement de la partie complexe (élasticité) en fonction de la partie réelle (PP à 190°C).

Les temps de relaxation calculés pour le PVDF et le PP à différentes températures sont présentés dans le Tableau 3.4 :

PVDF	Température (°C)	200	210	220	230	240
	Temps de relaxation (s)	0,42	0,33	0,25	0,17	0,1
PP	Température (°C)	170	180	190	200	210
	Temps de relaxation (s)	3,14	2,4	1,25	0,9	0,6

Tableau 3.4 - Temps de relaxation de PVDF et PP.

- Vérification du modèle

Les premiers résultats obtenus pour la coalescence des grains de PP et PVDF ont été comparés avec le modèle de Belleumeur.

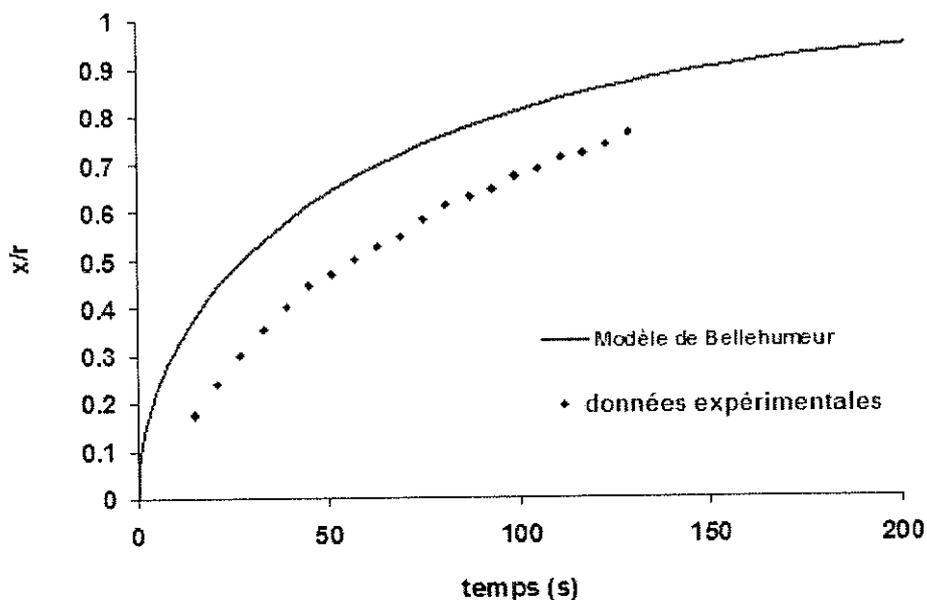


Figure 3.15 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PP à 190°C avec le modèle de Bellehumeur (diamètre des grains= 600µm).

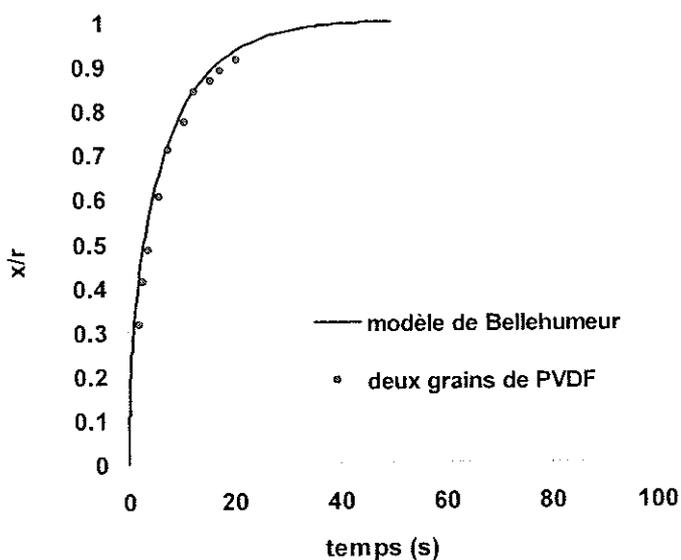


Figure 3.16 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains de PVDF à 220°C avec le modèle de Bellehumeur (diamètre des grains=100µm).

On a constaté dans le cas de PVDF une concordance entre les résultats expérimentaux et le modèle de Bellehumeur. A l'inverse, l'écart entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique dans le cas du

PP est considérable. Afin de clarifier l'origine de cet écart, nous avons étudié la validité des hypothèses sur lesquelles le modèle est établi.

3.1.3 - Gradient de température (effet combiné de la température et de la taille des grains)

L'écart entre les résultats expérimentaux et le modèle observé pour le PP pourrait provenir de la taille importante des grains. En effet, cette grande taille pourrait introduire un gradient de température lors de la coalescence. Or dans le modèle de Bellehumeur les paramètres (comme la viscosité) peuvent être considérés constants si la modélisation se réalise à une température isotherme.

Dans le cas du PVDF, à l'inverse du PP, la faible taille des grains limite le gradient de température ; la condition d'essai est quasi-isotherme. Cela pourrait expliquer la concordance entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux.

Le gradient de température à travers une particule a été étudié en se basant sur la condition thermique dans un solide sphérique ou cubique. Pour une sphère de rayon R, l'équation de gradient du thermique est la suivante :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_p \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right]$$

Où $\alpha_p = k_p / Q_p C_{p,p}$: diffusivité thermique du polymère

k_p : conductivité thermique du polymère

$C_{p,p}$: capacité calorifique du polymère

Q_p : densité du polymère

La température initiale est donnée par $T(r, t=0) = T_0$

Selon cette équation, le gradient de température est plus important pour des grains de grande taille.

Afin de vérifier l'hypothèse de l'influence du gradient de température lors de la coalescence, nous avons répété l'essai sur deux grains de PP, en appliquant une étape de préchauffage. Les résultats obtenus sont comparés avec le modèle théorique, Figure 3.17.

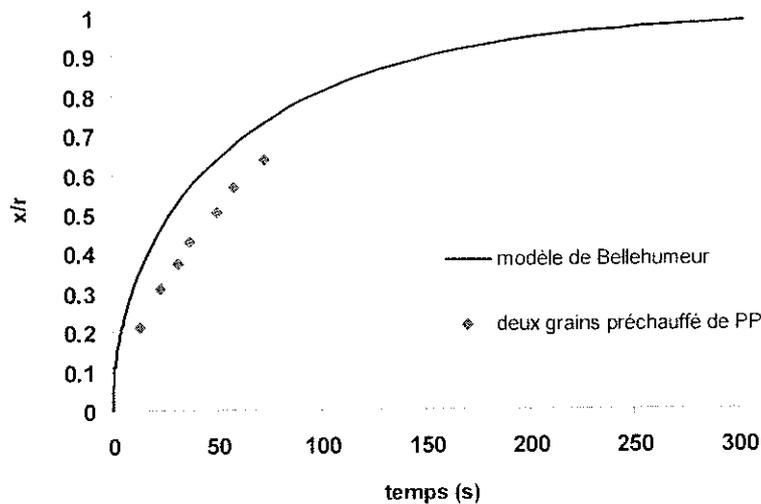


Figure 3.17 - Comparaison des résultats expérimentaux de la coalescence de deux grains (préchauffés) de PP à 190°C avec le modèle de Belleumeur (diamètre des grains= 600µm).

Les résultats montrent que l'écart entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique a diminué. Ces résultats montrent que le phénomène de coalescence est très sensible aux gradients de température. Un petit gradient de température peut changer considérablement la vitesse de coalescence. Le gradient de température introduit un gradient de viscosité. Selon les modèles théoriques proposés pour la coalescence des polymères [54, 34] la viscosité est un des paramètres (viscosité, tension superficielle, taille des grains et temps de relaxation) qui influe sur la vitesse de coalescence des grains.

Afin de comparer correctement les données expérimentales et le modèle théorique, on doit d'abord produire des conditions expérimentales nécessaires (isotherme) pour réaliser correctement les essais. Pour éviter le gradient de température et obtenir des conditions isothermes, nous avons réalisé les essais de coalescence à partir des grains déjà fondus. La méthode utilisée pour ces essais est expliquée lors du deuxième chapitre. Les résultats de ces essais ont ensuite été comparés avec le modèle théorique (Figure 3.18).

La Figure 3.18 montre que lorsque la condition isotherme est assurée pour l'essai de coalescence, les résultats expérimentaux et le modèle théorique concorde parfaitement. L'Effet du gradient est un effet combiné de la température et de la taille des grains. Nous étudions à présents l'effet de chacun de ces deux paramètres sur la vitesse de coalescence.

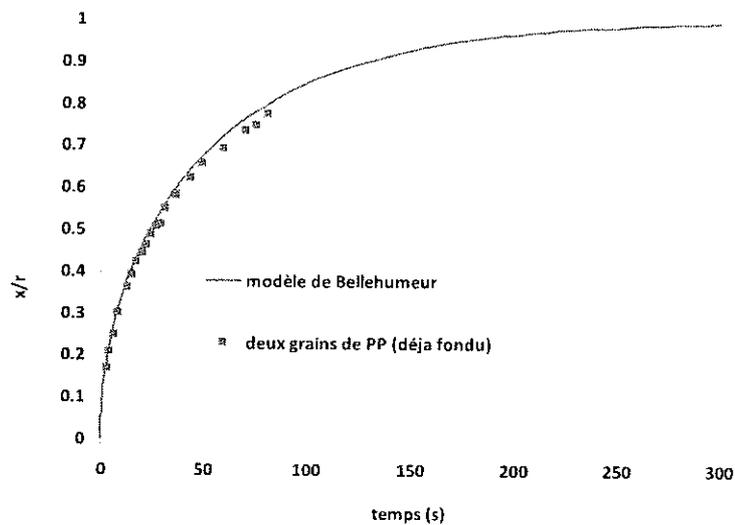


Figure 3.18 - Comparaison des résultats expérimentaux de coalescence de deux grains (déjà fondu) de PP à 190°C avec le modèle de Bellehumeur (diamètre des grains= 500 μ m).

3.1.4 - Coalescence des multi-grains

Pour étudier le phénomène dans la condition du rotomoulage, nous avons réalisé les essais de coalescence de plusieurs grains en contact (multi-grains). La Figure 3.19 montre les différentes étapes de la coalescence de 3 grains de PP. On constate bien la formation d'une interface entre les grains sous le microscope (Figure 3.19). La longueur de cette interface augmente avec le temps de coalescence jusqu'à la phase finale où les 3 grains fondent complètement et s'étalent de façon homogène sur le support en verre.

On peut constater que la vitesse de coalescence change en fonction du nombre de grains en contact. La vitesse de coalescence pour trois grains est plus importante que pour deux grains.

Ces résultats montrent que le modèle proposé par Bellehumeur est valable uniquement pour deux grains et ne peut pas être appliqué en cas de coalescence de plusieurs grains. Pour adapter le modèle au phénomène de coalescence multi-grains, il faut tenir compte des deux facteurs suivants:

- *Le nombre des grains en contact*
- *Leur position*

Au cours du procédé, un grain est entouré par les autres grains. Le nombre de grain autour d'un grain central dépend de plusieurs paramètres. Si on considère, pour une configuration 2D, que tous les grains ont le même diamètre, un grain ne peut pas avoir plus de six voisins (Figure 3.21).

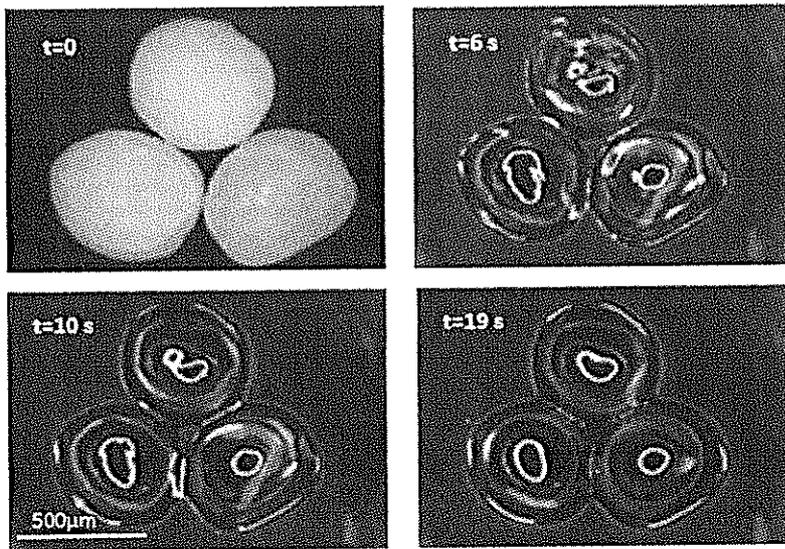


Figure 3.19 - Coalescence de trois grains de PP en contact.

Nous avons ensuite comparé la vitesse de coalescence de ces trois grains avec celle de deux grains de PP (de même taille et avec la même condition d'essai). Les résultats sont présentés sur la Figure 3.20.

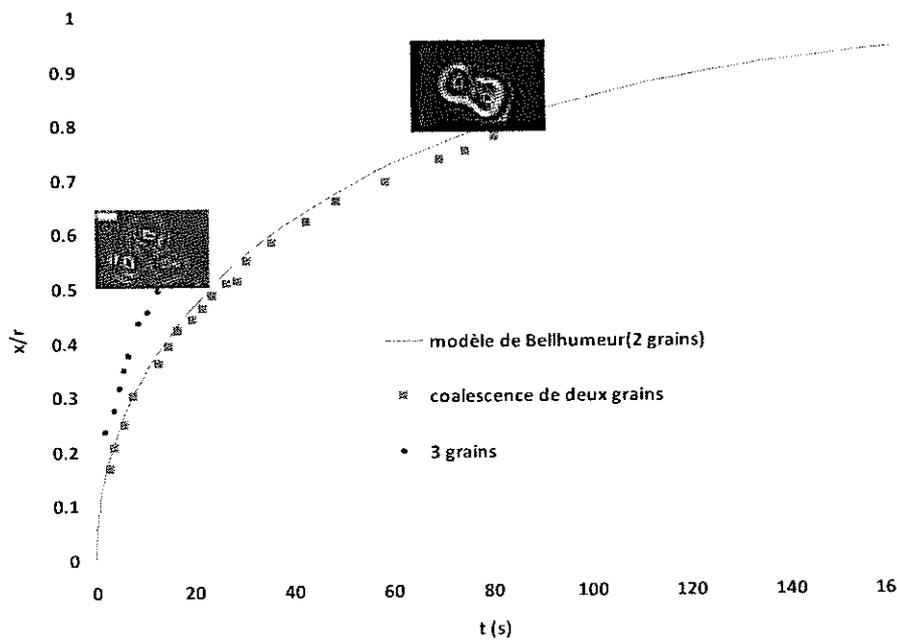


Figure 3.20 - Comparaison des vitesses de coalescence de deux et trois grains de PP.

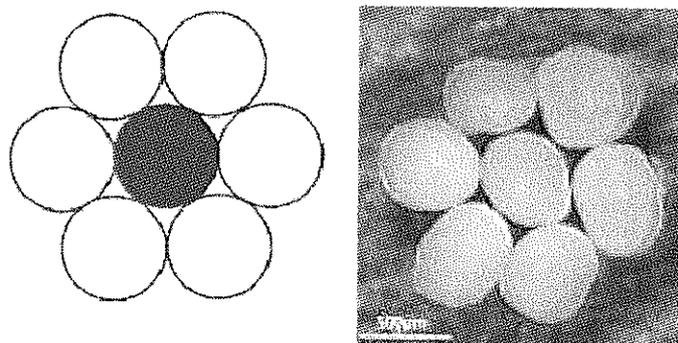


Figure 3.21 - Un grain central est en contact avec un maximum 6 grains voisins.

Afin d'étudier l'effet de la position des grains voisins sur la vitesse de coalescence d'un grain, nous avons réalisé des essais de coalescence avec des grains à différentes positions. Dans le cas de trois grains, la position des deux grains voisins a été mesurée par l'angle Φ formé entre les centres des trois grains. Plusieurs angles sont choisis, 60° , 90° , et 180° (Figure 3.22). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.23.

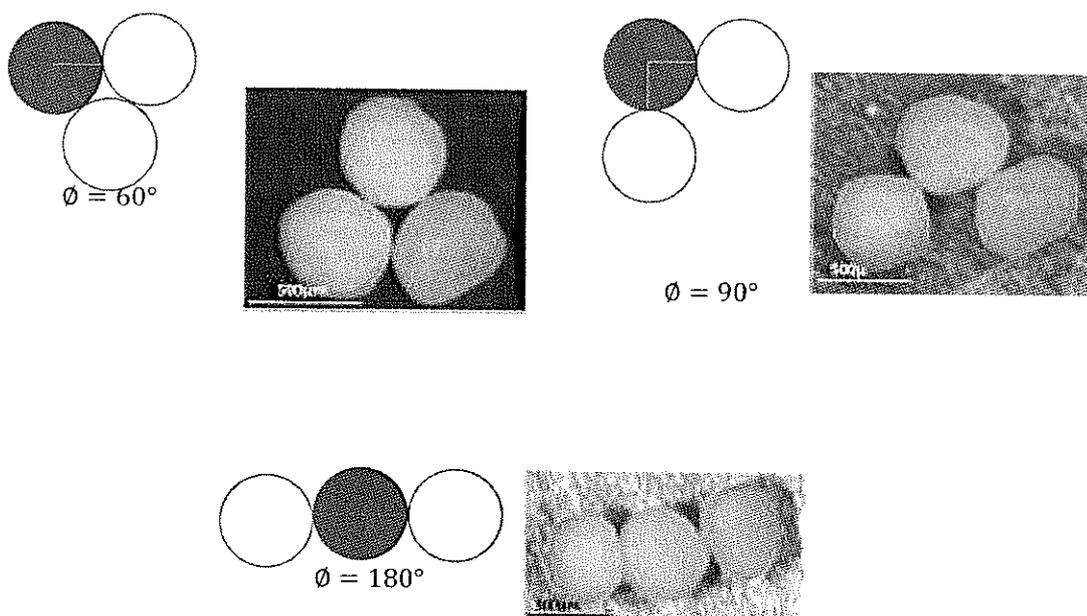


Figure 3.22 - Différentes positions de trois grains en contact.

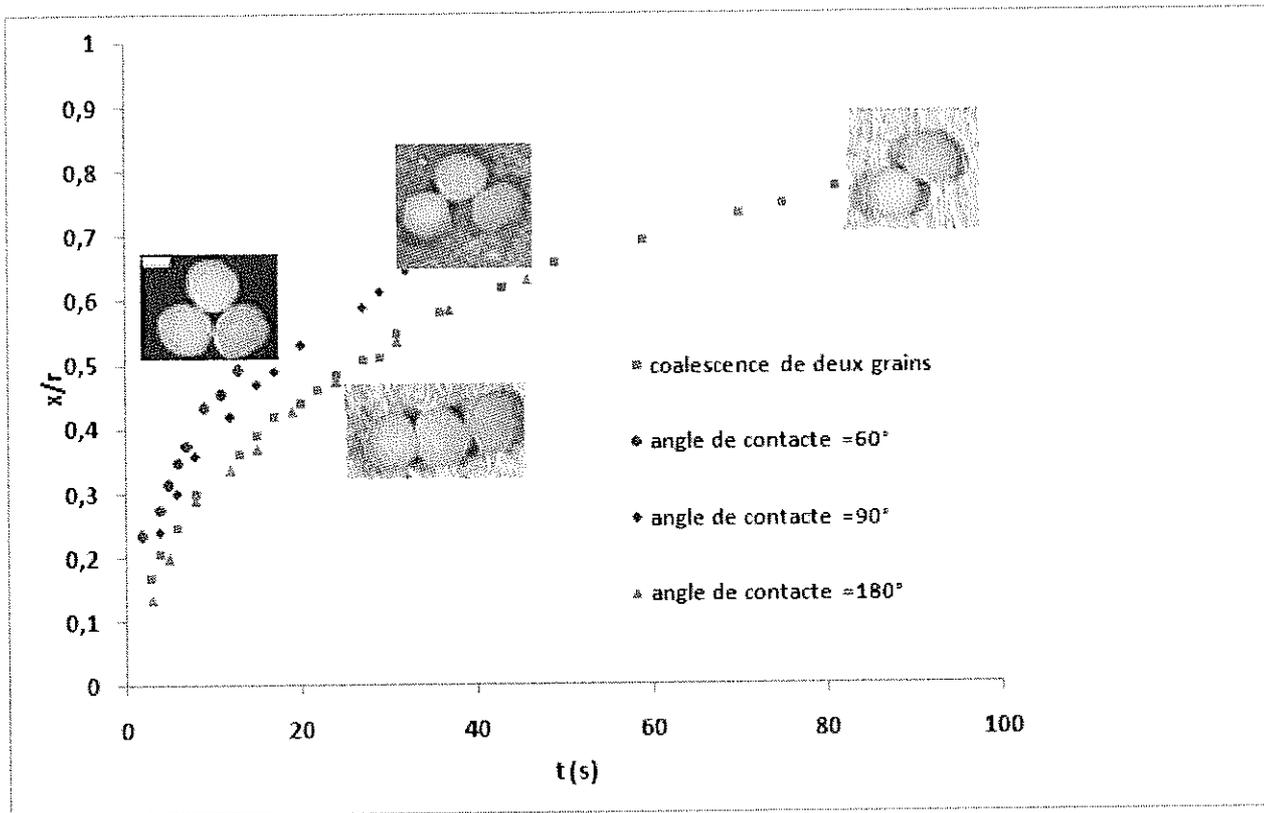


Figure 3.23 - Comparaison des vitesses de coalescence de 2 et 3 grains pour différentes positions ($\Phi=60^\circ$, 90° and 180°) à 190°C ($d=500\mu\text{m}$).

Le taux d'avancement de la coalescence 15 secondes après le début d'essai est déterminé pour les différentes positions présentées sur le Figure 3.23. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.5.

Nombre des grains	3	3	3	2
t(s)	15	15	15	15
φ	60°	90°	180°	
Taux d'avancement de la coalescence (%)	52	47	39	38

Tableau 3.5 - Taux d'avancement de la coalescence après 15 secondes pour les différentes positions.

Ces résultats montrent que la vitesse de coalescence augmente avec la diminution de Φ . On peut également constater que pour $\Phi=180^\circ$ la vitesse de coalescence est quasi-identique à la vitesse de coalescence de deux grains. Autrement dit pour $\Phi=180^\circ$ (où la distance entre les contacts est maximum), la présence du troisième grain ne modifie pas la vitesse de coalescence.

3.1.5 - Modification du modèle de coalescence

Les résultats obtenus pour la coalescence multi-grains (trois grains avec différentes positions) montrent que la diminution de distance entre les grains (diminution de Φ) augmente la vitesse de coalescence. Le rapport de la vitesse de coalescence de plusieurs grains vis-à-vis de la vitesse de coalescence de deux grains pour chaque Φ a été calculé. Avec la superposition des courbes nous avons calculé le coefficient de travail de la tension superficielle à chaque position géométrique. La Figure 3.24 présente les résultats obtenus pour ce paramètre F en fonction de Φ pour les différentes positions présentées sur la Figure 3.22.

Le travail de la force de tension superficielle qui a été calculé selon l'équation 3.3 dans le modèle de Belleumeur est valide uniquement pour la coalescence de deux grains. Dans le cas de plusieurs grains, ce travail change avec l'introduction des grains voisins et leurs positions. Afin de prendre en compte l'effet des grains voisins sur le travail de tension superficielle, il est judicieux d'intégrer une fonction géométrique (F) dépendante de l'angle Φ , entre les centres des grains voisins. F est un paramètre du travail de la tension de surface pour corriger l'effet de la géométrie du système. Ce paramètre varie avec la géométrie du système. Il peut être intégré dans l'équation de base de la façon suivante :

$$W_s = -F(\phi) \cdot \Gamma \frac{dS}{dt} \quad (3.16)$$

Selon les mesures effectuées pour F avec différentes positions, ce paramètre a été identifié comme :

$$F = \frac{1}{2} + \exp(-\Phi/4) \quad (3.17)$$

Où F est le coefficient de la courbure et Φ est l'angle de contact entre deux grains (Figure 3.22).

Avec l'introduction de ce paramètre dans les calculs de travail de tension superficielle, on obtient l'équation suivante:

$$8(a\tau K_1 \theta')^2 + \left(2a\tau K_1 + \frac{\eta a_0}{\Gamma(\frac{1}{2} + \exp(-\phi/4))} \frac{K_1^2}{K_2} \right) \theta' - 1 = 0 \quad (3.18)$$

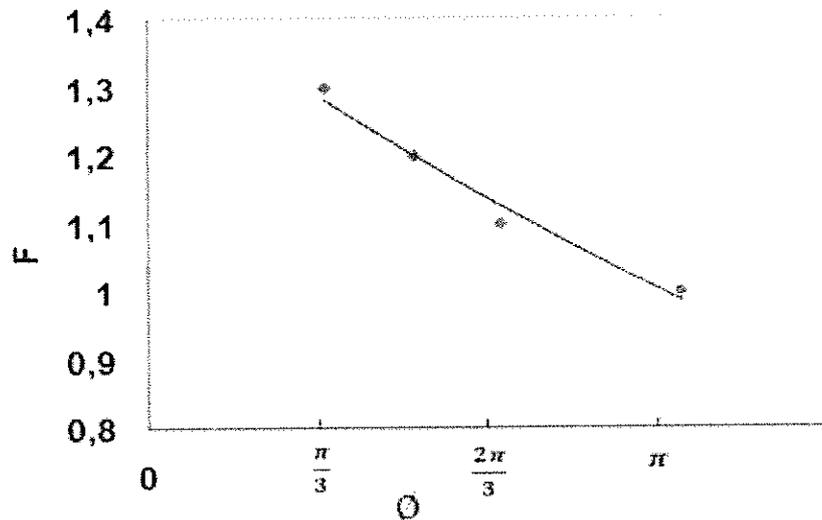


Figure 3.24 - Changement de coefficient de vitesse de coalescence de deux grains en présence d'un troisième grain voisin, en fonction de l'angle entre les contacts.

En faisant l'équilibre (selon la méthode appliquée dans le modèle de Belleumeur) entre le travail de dissipation visqueuse dans le système de coalescence (équation 3.4) et le travail de tension superficielle calculé par l'équation 3.18, on obtient une équation différentielle non-linéaire qui permet de déterminer la vitesse de coalescence de trois grains en contact pour les différentes positions (différents angles de contact entre les grains).

$$8(a\tau K_1 \theta')^2 + \left(2a\tau K_1 + \frac{\eta a_0}{\Gamma(\frac{1}{2} + \exp(-\phi/4))} \frac{K_1^2}{K_2} \right) \theta' - 1 = 0 \quad (3.19)$$

Où

$$K_1 = \frac{\sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))(2 - \cos(\theta))} \quad (3.20)$$

$$K_2 = \frac{2^{-5/3} \cos(\theta) \sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^{4/3} (2 - \cos(\theta))^{5/3}} \quad (3.21)$$

Le modèle ainsi obtenu prend en compte l'effet de la présence du troisième grain selon sa position. Il a été vérifié ensuite par les résultats expérimentaux présentés sur la Figure 3.25.

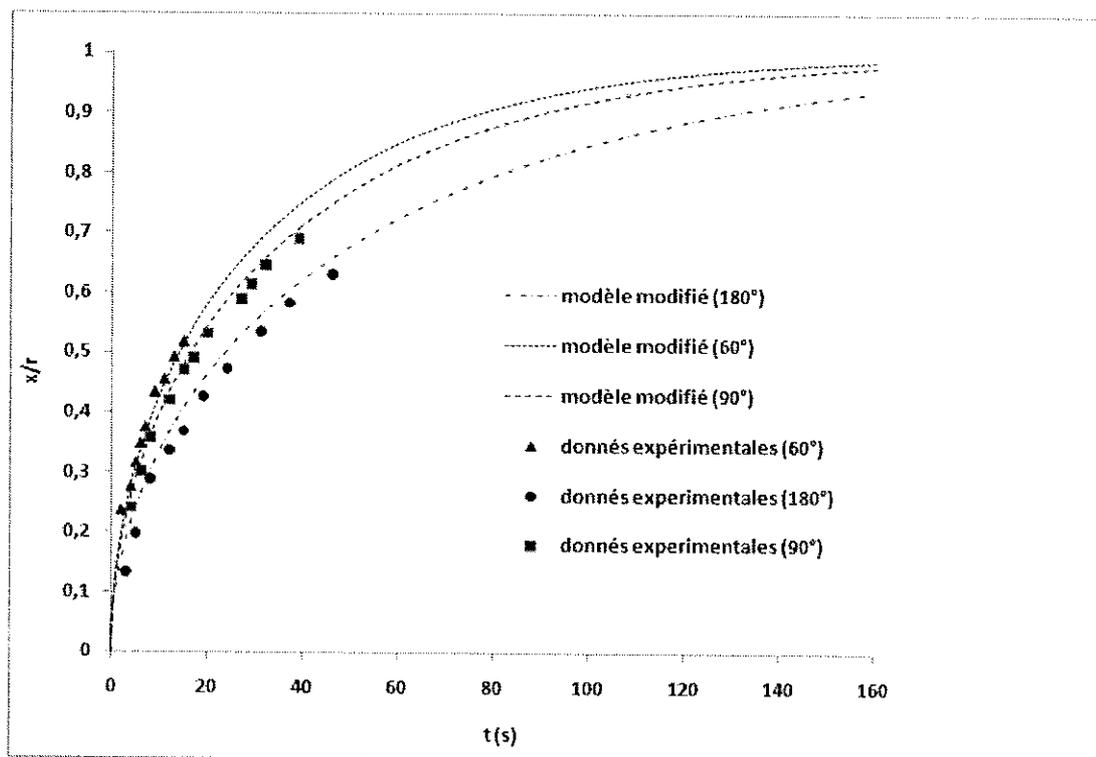


Figure 3.25 - Comparaison des vitesses de coalescence de trois grains de PP en différentes positions (différents angles de contact). Diamètre des grains=500µm et T=190°C.

Ces résultats montrent que le modèle obtenu est capable de prendre en compte correctement la vitesse de coalescence de deux grains en présence d'un troisième dans différentes positions.

Lors de l'étude de la coalescence multi-grains, l'effet de la présence de grains indirectement voisins a été étudié. Pour cela, nous avons réalisé des essais de coalescence avec 5 et 6 grains selon les géométries présentées sur la Figure 3.26.

Sur la Figure 3.26, le grain 5 est indirectement voisin du grain 3. La vitesse de coalescence du grain 3 avec le grain 4 est mesurée en présence d'un grain à la position du grain 5 puis sans ce grain. Ces deux vitesses sont comparées sur la Figure 3.27. On peut constater qu'il n'y a pas de différence considérable entre ces deux vitesses. L'effet du grain indirectement voisin sur la vitesse de coalescence d'un grain est donc négligeable.

Le fait que l'effet du grain indirectement voisin sur la coalescence d'un grain soit négligeable, permet d'utiliser le modèle proposé pour la coalescence d'un grain avec plusieurs grains voisins directs et indirects.

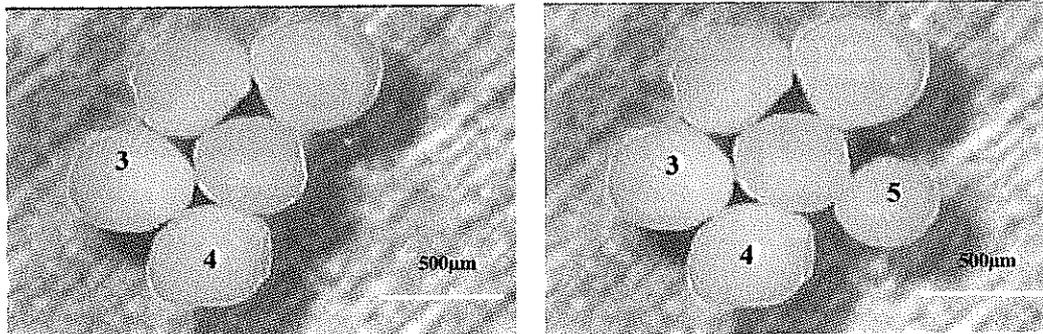


Figure 3.26 - Configurations de voisins directs et indirects d'un grain.

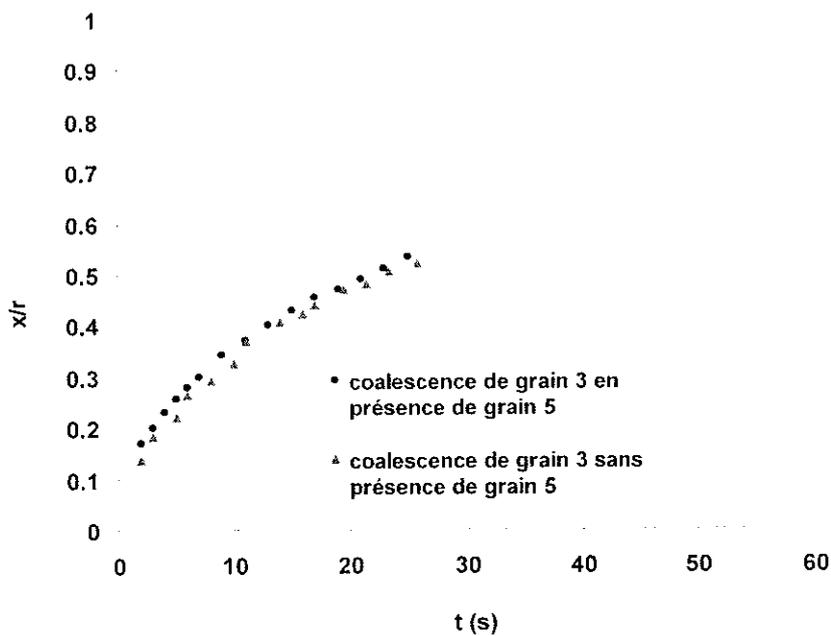


Figure 3.27 - Effet de présence d'un voisin indirect sur la vitesse de coalescence d'un grain.

3.1.6 - Conclusion

Le phénomène de coalescence est très sensible aux conditions d'essai. Un faible changement de température ou de gradient de température lors de la coalescence des grains peut changer la vitesse de leur coalescence. Le modèle de coalescence proposé par Bellehumeur a été vérifié par les résultats expérimentaux obtenus pour la coalescence de deux grains.

Ce modèle calcule la vitesse de coalescence de deux grains de polymère en faisant l'équilibre entre le travail de la tension de surface et celui de la dissipation visqueuse. Les résultats obtenus ont montré que le modèle est capable de déterminer correctement la vitesse de coalescence de deux grains. Mais dans le cas de la coalescence de plusieurs grains, l'écart entre la vitesse de coalescence des grains et le modèle est considérable.

La tension superficielle est la force dominante de la coalescence. Dans son modèle, Bellehumeur a considéré que cette force dépendait seulement de la diminution de la surface. Mais les résultats obtenus lors de cette étude ont montré que la présence des grains voisins et leurs positions peuvent également changer la force de tension superficielle. La présence des grains voisins affecte la courbure du système de coalescence et donc modifie sa vitesse. L'importance de cet effet dépend de la distance entre les contacts. La diminution de cette distance augmente la vitesse de coalescence des grains et l'effet d'un contact sur l'autre. Lors du rotomoulage, une particule est en contact avec d'autres grains, il est donc important de tenir compte de l'effet de ces particules dans les calculs de la coalescence.

L'effet des grains indirectement voisins a été étudié également lors de cette étude. Cet effet est important car dans une masse de poudre, un grain peut avoir un nombre limité de grains voisins mais aussi plusieurs grains indirectement voisins. Les résultats obtenus ont montré que l'effet des grains indirectement voisins sur la vitesse de coalescence est négligeable.

Afin d'obtenir un modèle de coalescence applicable en conditions réelles de rotomoulage, le modèle de Bellehumeur a été modifié en tenant compte de l'effet des grains voisins et de leurs positions. La comparaison des résultats théoriques obtenus par le modèle et les résultats expérimentaux de la coalescence multi-grains obtenus au cours de cette étude, montre une concordance entre les deux résultats. Ce modèle modifié peut être utile pour l'étude de la densification de la poudre dont la coalescence de plusieurs grains est simultanée.

3.2 - Densification

3.2.1 - Introduction

Pendant le rotomoulage le polymère thermoplastique solide d'abord fond et ensuite se solidifie. Ce changement d'état peut être bien montré par le diagramme température-temps (Figure 1.2). Sur ce diagramme, la coalescence des grains se réalise dans la zone AB (zone de fusion) dans une plage de quelques minutes. A la fin de cette zone tous les grains fondent et le phénomène de densification commence à se réaliser. La zone BC est la densification du polymère fondu.

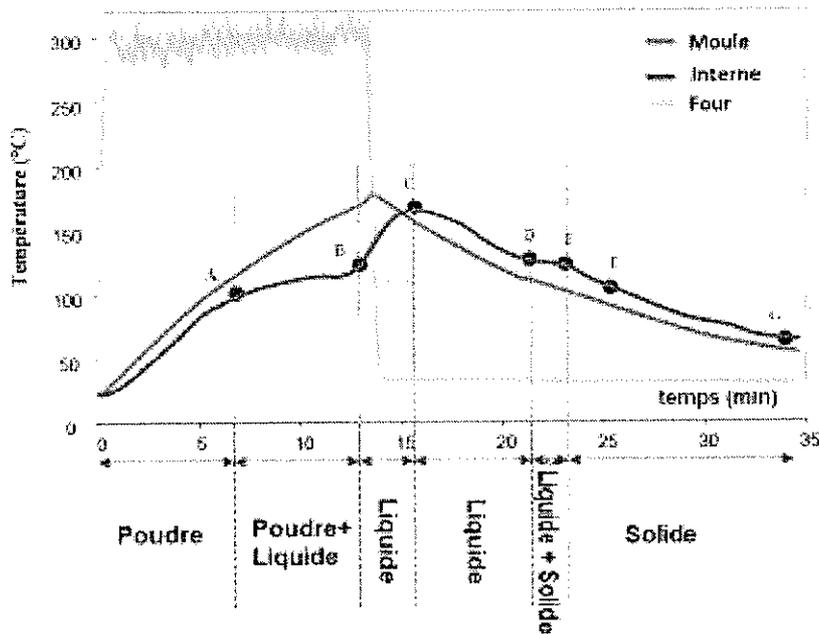


Figure 3.28 - Changement de température avec le temps lors du procédé de rotomoulage.

Lors du rotomoulage, un volume de poudre de faible densité se transforme en une pièce de polymère dense. La faible densité de poudre est liée à la présence d'air entre les grains. Dans la zone de températures supérieures au point de fusion du polymère, l'air commence à migrer vers l'extérieur du polymère fondu. Cette migration va continuer jusqu'au départ complet de l'air. Les questions qui se posent ici sont : quel est le mécanisme de migration de l'air dans le système fondu ? Quels sont les paramètres influents ? Dans cette partie du travail, nous essayerons de trouver les réponses à ces questions.

L'évolution de la densité de poudre a été mesurée en fonction du temps. Les dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodes utilisées sont expliqués dans le deuxième chapitre. Les observations sous le microscope nous permettent d'expliquer le phénomène de la façon suivante : au début et avant d'atteindre la température de fusion, les grains commencent à se coller. L'air piégé entre les grains

commence à s'échapper. A cause de l'échappement d'air entre des grains la densité de la poudre augmente. Cependant la totalité de l'air comprise entre les grains n'arrive pas à s'échapper lors de la coalescence et une partie de l'air va rester emprisonné au sein du polymère fondu sous forme de bulles d'air. Ensuite les bulles d'air vont se diffuser dans le polymère fondu pour migrer complètement à l'extérieur. La taille des bulles formées diminue jusqu'à la disparition totale des bulles.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la plus grande partie de l'air s'échappe durant la première étape de la densification. Ils montrent également que la vitesse de coalescence lors de la première étape est beaucoup plus rapide que la vitesse de densification par diffusion du gaz. La plupart des études effectuées sur la densification des polymères avaient pour but la disparition des bulles d'air formées dans le polymère. Lors de cette étude nous avons essayé de trouver une méthode pour contrôler la densification afin d'éviter au maximum la formation des bulles. Pour cela il faut utiliser une poudre avec une densité apparente importante. Ce qui signifie utiliser une poudre avec le moins d'air entre les grains.

3.2.2 - Effet de différents paramètres sur la densité et la coulabilité de poudre

Les effets des différents paramètres ont été étudiés sur la densité apparente de la poudre.

- Homogénéité des grains

À l'aide de différents tamis, les grains de taille quasiment identique ont été séparés. Le Tableau 3.6 présente la compacité des poudres étudiées : une poudre contenant des grains homogènes et une poudre contenant les grains hétérogènes.

Pour déterminer la compacité des poudres, nous avons mesuré sa densité apparente. En comparant la densité apparente de la poudre avec sa densité réelle, nous avons calculé le pourcentage volumique de l'air entre des grains de polymères.

Les résultats obtenus présentés dans le Tableau 3.6 montrent que la densité apparente de poudre hétérogène est plus élevée par rapport à la poudre homogène. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que pour une poudre hétérogène, des grains de petites tailles peuvent se placer entre des grains de grandes tailles et remplir les espaces libres. Le pourcentage du volume non-occupé par les grains diminue et donc la densité apparente augmente.

La coulabilité des poudres a été ainsi mesurée selon le protocole expliqué lors du deuxième chapitre. Il faut rajouter que l'homogénéité des grains peut changer la coulabilité de la poudre qui peut avoir à son tour une influence sur la performance de la pièce finale. En cas d'utilisation d'un moule de géométrie compliquée, la coulabilité de la poudre devient plus importante. Une poudre avec une bonne coulabilité peut remplir les coins du moule.

Polymère	PVDF	PP	PE
Compacité de poudre% (grains hétérogènes)	63	66	57
Compacité de poudre%(grains homogènes)	56	58	48
Pourcentage volumique d'espace libre (l'air) (grains hétérogènes)	37	34	43
Pourcentage volumique d'espace libre (l'air) (grains homogènes)	44	42	52

Tableau 3.6 - Densité apparente des poudres avec des tailles des grains homogènes et hétérogènes.

La Figure 3.29 présente la coulabilité de poudre du PP en fonction de la taille des grains.

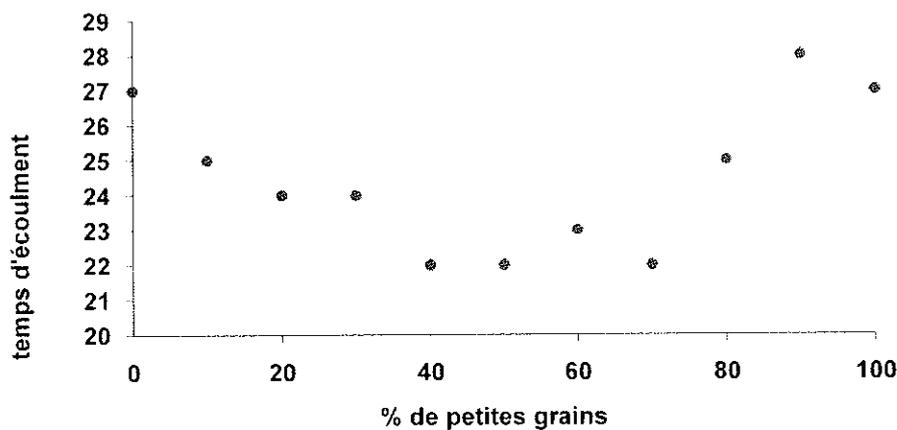


Figure 3.29 - Effet de la présence des petits grains sur l'écoulement de la poudre (taille max=500µm et taille min =100µm).

On peut constater la variation de la coulabilité de la poudre avec l'augmentation du ratio des grains de petit diamètre (Figure 3.29). Cette tendance va être inversée si le pourcentage des grains de petites tailles est supérieur à 60-70%. En effet pour le faible pourcentage, les grains de petite taille se placent dans l'espace entre les grains de grande taille et jouent le rôle de lubrifiant, ce qui améliore la coulabilité de la

poudre. En revanche, quand la quantité des grains de petite taille est très importante, ils s'agglomèrent sous l'effet de la tension de surface. Les grains de petite taille réagissent comme un lubrifiant pour les grains de grande taille. On peut également constater sur la Figure 3.29 qu'après un certain pourcentage, l'augmentation des grains de petite taille, diminue la coulabilité de la poudre. L'agglomération des grains avec de très petites tailles peut expliquer cet effet.

- La forme des grains

La forme des grains est un autre paramètre qui peut affecter la densité apparente de la poudre. Lors de cette étude, trois polymères différents ont été étudiés. Deux polymères ayant des grains sphériques (PVDF et PP) et le troisième utilisé (PE) ayant des grains sans forme spécifique. La densité apparente des deux polymères ayant des grains sphériques est plus élevée par rapport au PE (Tableau 3.6). Les espaces libres entre les grains de formes irrégulières sont plus importants à cause d'un mauvais arrangement des grains dans le volume. L'arrangement des grains de formes sphériques est plus compact dans un volume grâce à leur forme. La densité d'une poudre avec des grains sphériques est donc plus élevée.

La coulabilité de la poudre est une autre caractéristique qui peut changer par la forme des grains. La comparaison de la coulabilité du PP et du PVDF avec le PE montre que la coulabilité d'une poudre avec des grains sphériques est meilleure que la coulabilité d'une poudre avec des grains irréguliers. La forme irrégulière des grains empêche leur écoulement libre.

- La taille des grains

La taille des grains de poudre utilisés affecte directement la taille des bulles d'air formées dans le polymère fondu. Les bulles d'air piégées à cause de la densification d'une poudre avec des grains de petite taille sont plus petites qu'avec des grains de grande taille (Figure 3.30). Géométriquement dans un arrangement de grains, le volume des espaces libres entre les grains dépend directement de la taille des grains. En conséquence, la taille des bulles d'air formées varie en fonction de la taille des grains. La disparition des petites bulles d'air est plus facile par rapport aux grosses bulles. La taille des bulles d'air affecte la qualité de surface de la pièce finale.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, il est préférable d'utiliser un mélange de différentes tailles de grains.

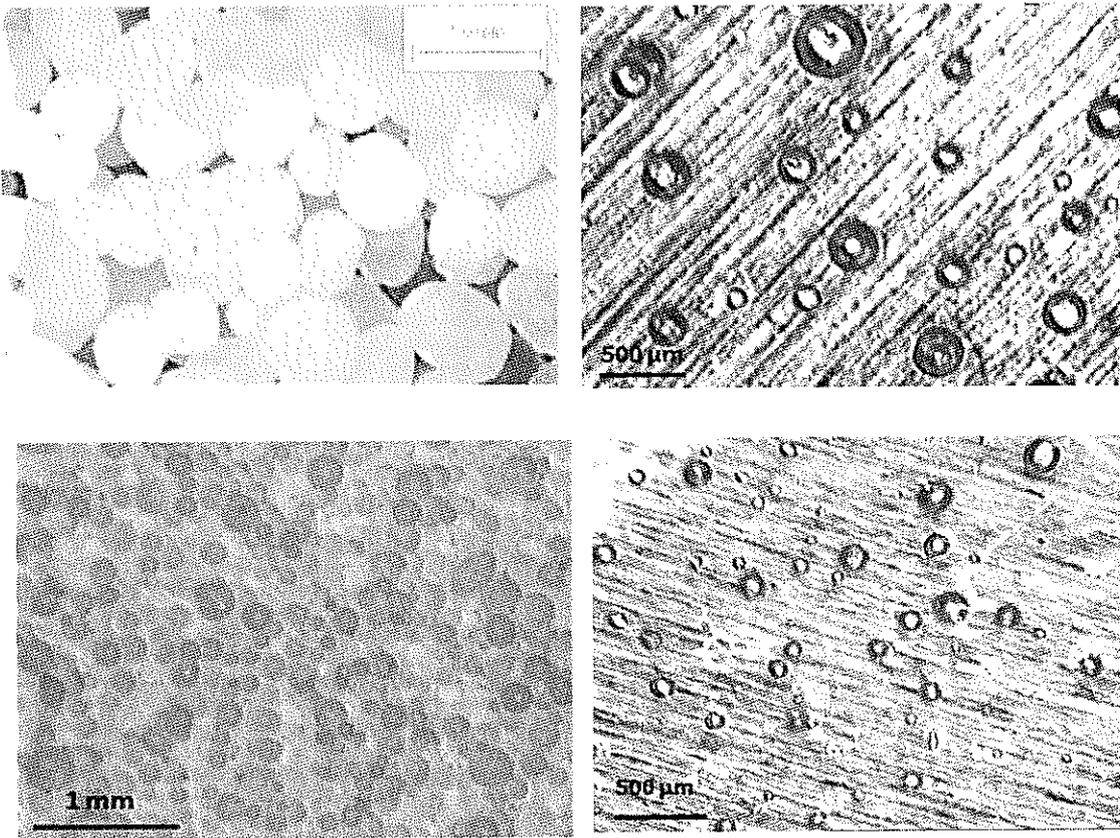


Figure 3.30 - Photos de formation des bulles lors de la densification de poudre avec différentes tailles de grains.

3.2.3 - Modélisation de la densification

Pour déterminer le volume d'air présent entre les grains, il faut connaître la façon dont ils sont réarrangés dans la poudre. En principe, il y a plusieurs modèles pour montrer l'arrangement des grains sphériques dans une unité de volume, BCC, BCT, ... Chacun de ces modèles a une compacité bien déterminée.

Pour une poudre compacte, nous pouvons choisir le modèle BCT.

- *Modèle BCT*

La Figure 3.31 est un schéma d'un modèle BCT. Cet arrangement est constitué de plusieurs unités de volume. Un arrangement BCT est constitué d'une unité de volume selon le schéma présenté sur la Figure 3.32.

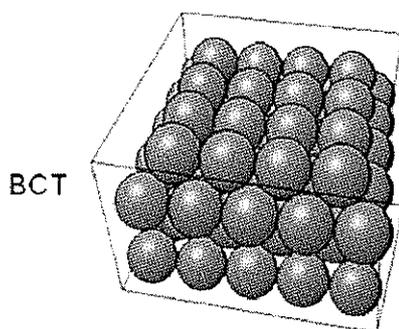


Figure 3.31 - Arrangement BCT.

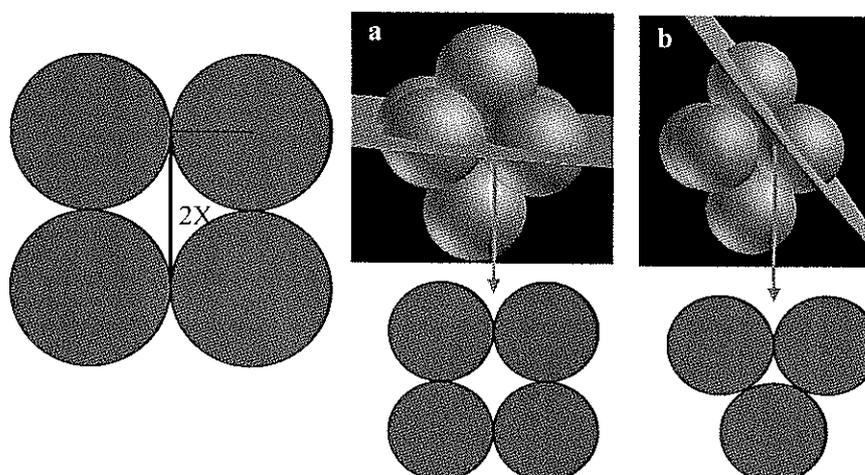


Figure 3.32 - Différentes coupes d'une unité de volume a) diagonale b) face.

Cette unité de volume est sous la forme d'octaèdre. Chaque face de cet octaèdre est constituée de trois grains (Figure 3.32). Quand les grains dans une unité de volume attendent la température de fusion du polymère, ils commencent à se coalescer entre eux. L'espace libre entre les grains et donc, le volume global de l'unité diminue avec la coalescence des grains.

L'espace libre entre ces trois grains diminue avec le temps jusqu'à sa disparition. Les calculs géométriques effectués montrent que ce point est le point où la coalescence a progressé jusqu'à $x/r = 0,57$ (Figure 3.33). Une fois que les espaces libres entre les grains des faces ont disparu et les trois grains se collent au point O, en l'absence d'ouverture vers l'extérieur, l'air restant à l'intérieur de l'unité de volume ne peut plus s'échapper. Cette espace d'air emprisonné à l'intérieur de l'unité de volume devient sphérique sous l'action de la tension superficielle du polymère. Cet instant correspond au moment de formation de la bulle d'air dans le polymère fondu. Le mécanisme de densification change à partir de ce point.

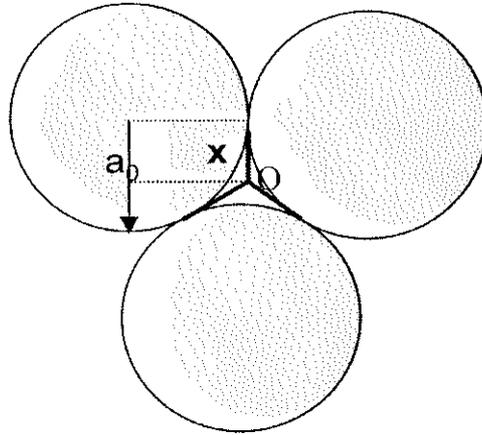


Figure 3.33 - Point de fermeture d'espace libre entre trois grains ($x/r=0,57$).

Nous avons utilisé le modèle modifié de Bellehumeur pour calculer la vitesse de coalescence des grains d'une unité de volume. Nous avons ensuite calculé le changement de surface entre quatre grains (Figure 3.34) en fonction du temps. Pour calculer le changement de volume d'une unité, nous avons utilisé l'équation qui a été obtenue pour le changement de cette surface :

$$V(t) = S^3 - \left[2S^2 \left(r - \sqrt{r^2 - (S/2)^2} \right) \right] \quad (3.22)$$

Où

$$S(t) = 2r \sin \theta^* \quad (3.23)$$

$$\theta^* = \left(\frac{\pi}{4} - \theta \right) \quad (3.24)$$

$$\theta = \arcsin \left(\frac{a - X}{a} \right) \quad (3.25)$$

$$r = \sqrt{a^2 + (a - X)^2} \quad (3.26)$$

t est le temps, X est la moitié de la diagonale de la surface entre quatre grains (Figure 3.32), a est le rayon initial de la particule et S(t) est la surface entre les quatre grains à l'instant t. On a utilisé le modèle modifié de Bellehumeur pour calculer X :

$$8(a\lambda K_1 \theta')^2 + \left(2a\lambda K_1 + \frac{\eta a_0}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + \exp\left(\frac{-\phi}{4}\right)\right)} \frac{K_1^2}{K_2} \right) \theta' - 1 = 0 \quad (3.27)$$

où

$$K_1 = \frac{\sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))(2 - \cos(\theta))} \quad (3.28)$$

$$K_2 = \frac{2^{-5/3} \cos(\theta) \sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^{4/3} (2 - \cos(\theta))^{5/3}} \quad (3.29)$$

Afin de vérifier la validité de ce modèle nous avons réalisé un essai de coalescence avec quatre grains de PP (Figure 3.34). Les résultats expérimentaux ainsi que le modèle sont présentés sur la Figure 3.35. On constate que ce modèle est en accord avec les résultats expérimentaux.

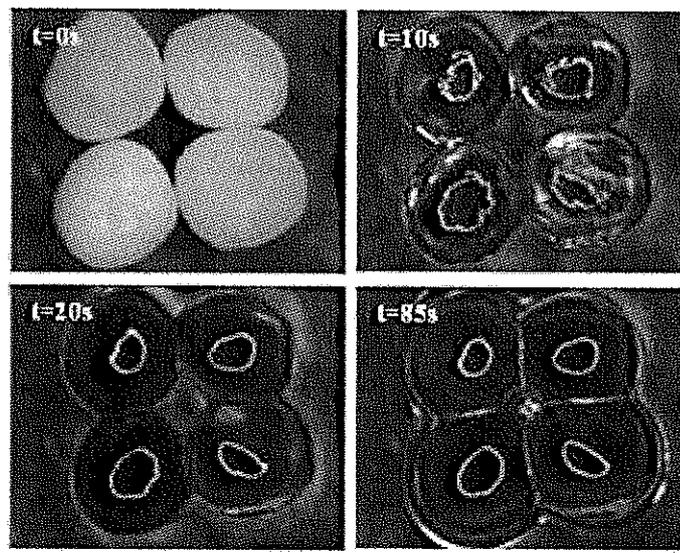


Figure 3.34 - Coalescence de quatre grains de PP.

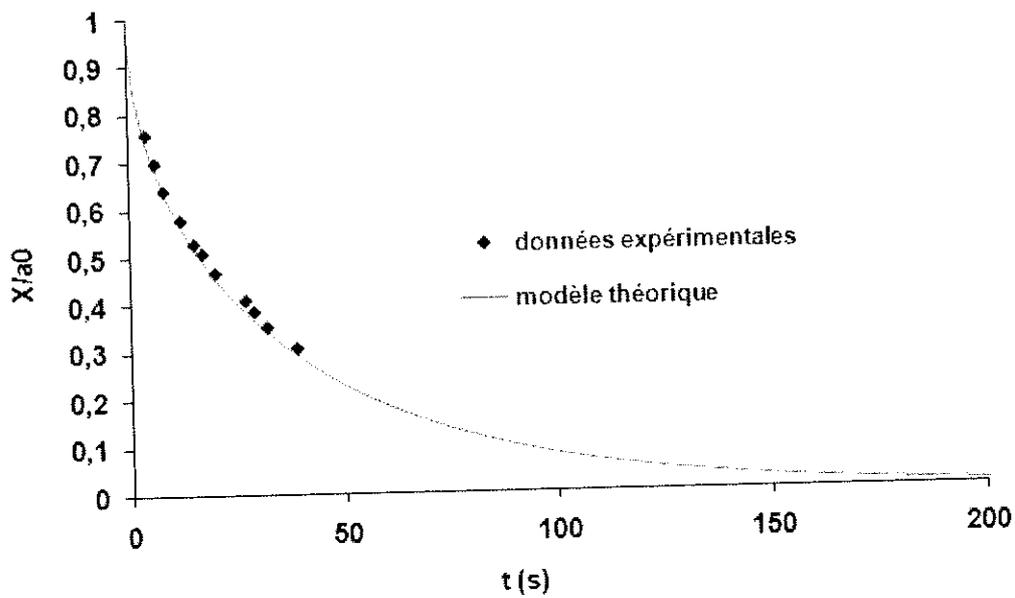


Figure 3.35 - Changement de la distance entre les contacts en fonction du temps lors de la coalescence de quatre grains de PP.

L'équation obtenue pour le changement de la surface entre les quatre grains a été ensuite vérifiée par les résultats expérimentaux.

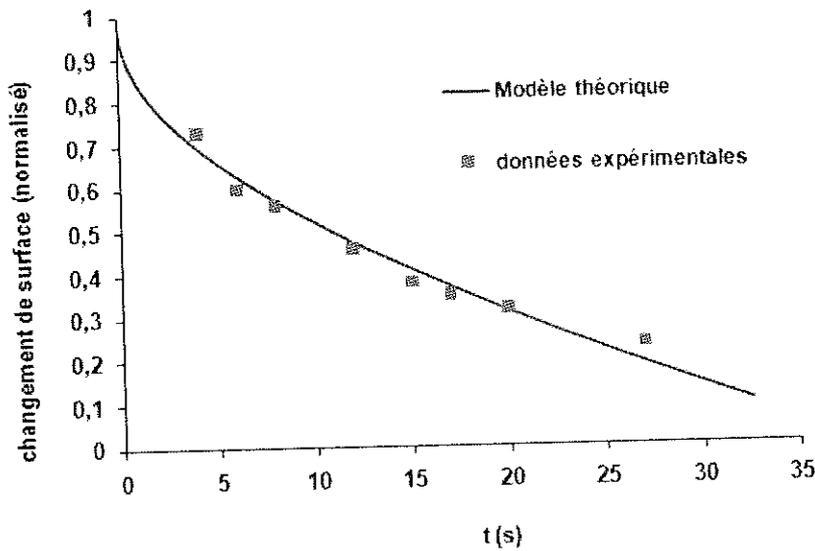


Figure 3.36 - Changement de surface entre quatre grains de PP au cours de leur coalescence en fonction du temps.

La mesure directe du changement de volume d'une unité n'étant pas réalisable, nous avons utilisé les résultats expérimentaux obtenus pour le changement de surface entre quatre grains afin de calculer le changement de densité d'une unité de volume. Nous avons ensuite comparé ces résultats avec le modèle proposé pour le changement de densité d'une unité. La Figure 3.37 montre cette comparaison. On peut constater que le modèle concorde bien avec les données expérimentales.

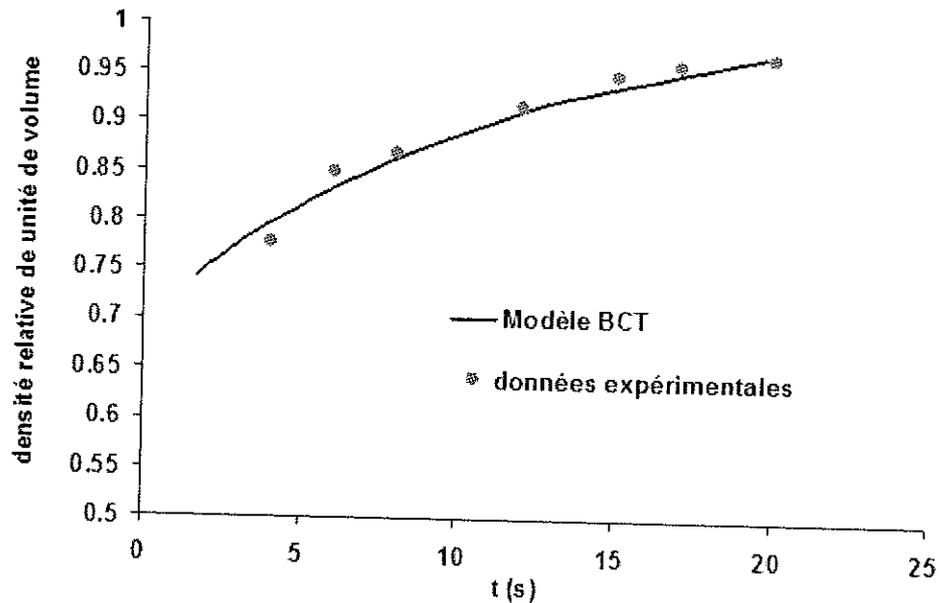


Figure 3.37 - Changement de densité d'une unité de volume de PP en fonction du temps.

Comme la densification de la poudre se passe couche par couche, le modèle proposé pour une couche peut être applicable pour l'ensemble des couches d'un volume de poudre. La hauteur de chaque couche est considérée égale à la hauteur d'une unité de volume.

- Vérification de modèle BCT

Pour vérifier la validité du modèle pour un volume de poudre, les essais de densification sont réalisés avec le PP et le PVDF selon le protocole expliqué en deuxième chapitre. Les résultats sont présentés sur les Figure 3.38 et Figure 3.39. On peut constater que dans les deux cas, l'écart entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux au début de la densification est important. Cet écart peut être lié à la méthode utilisée pour mesurer la densité des échantillons. En effet, les échantillons à la sortie du four et au début de l'essai de densification sont très poreux. Avec le temps et la progression de densification, le nombre de trous dans les échantillons diminue et la densité mesurée sera plus réelle.

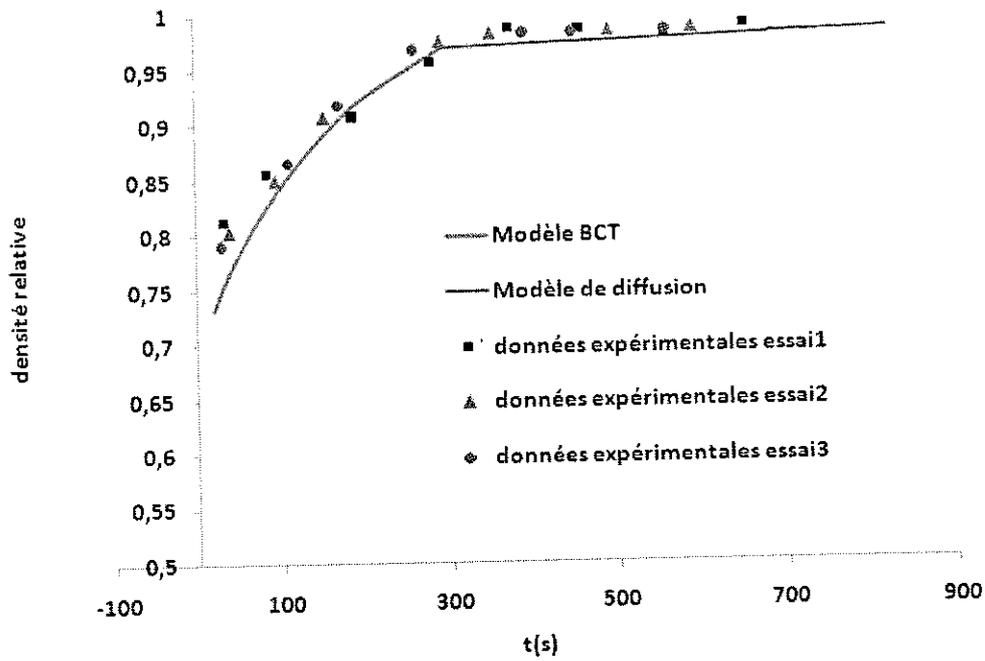


Figure 3.38 - Changement de densité de la poudre de PP en fonction du temps.

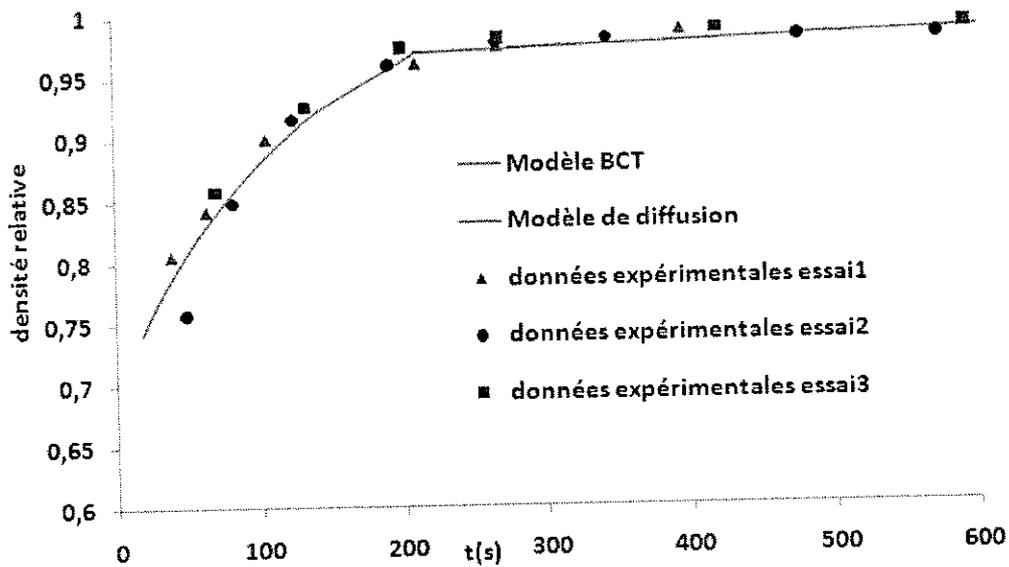


Figure 3.39 - Densité relative de la poudre de PVDF.

On peut constater que vers la fin de la première étape de la densification, le modèle est capable de donner l'évolution de la densité de la poudre de polymère.

Comme expliqué précédemment, le modèle BCT est proposé pour la première étape de la densification de la poudre. Il modélise l'évolution de la densité de la poudre jusqu'à la formation des bulles d'air. Le mécanisme de densification étant différent lors des deux étapes on ne peut pas utiliser un modèle unique pour la densification de la poudre.

3.2.4 - Diffusion

Lors de la deuxième étape de densification et à partir du moment où l'air est complètement piégé entre les grains, le mécanisme de migration de gaz change complètement. Dans cette étape, le gaz se diffuse dans le polymère fondu pour quitter le milieu. La diffusion devient ainsi le phénomène prédominant.

Un modèle est proposé par Gogos en utilisant le principe de la diffusion de gaz dans le polymère [5]. A partir de la loi de diffusion Gogos a calculé la variation de la taille d'une bulle d'air dans un polymère fondu à partir de la formule suivante:

$$R_0^2 - R^2 + 2(a_2 - a_3)(R_0 - R) + 2a_3(a_2 - a_3) \ln \frac{R + a_3}{R_0 + a_3} = 2a_1 t \quad (3.30)$$

Où

$$a_1 = \frac{D(C_{s,p_e} - C_\infty)}{\rho_\infty} \quad (3.31)$$

$$a_2 = \frac{2\tau}{3\rho_\infty} \quad (3.32)$$

$$a_3 = \frac{\tau C_{s,p_e}}{\rho_\infty (C_{s,p_e} - C_\infty)} \quad (3.33)$$

R est le rayon d'une bulle au temps t et R_0 est le rayon initial de la bulle, D est le coefficient de diffusion du gaz (m^2/s), C_∞ et C_{s,p_e} sont respectivement, les concentrations de gaz dans le polymère fondu partiellement saturé et saturé pour une tension superficielle nulle. τ est le coefficient de tension superficielle du polymère et ρ_∞ est la pression dans le polymère fondu. Dans son modèle, Gogos a considéré que la tension superficielle et le degré de la saturation du polymère sont des paramètres essentiels qui contrôlent la diffusion du gaz dans le polymère.

Nous avons considéré que le phénomène de diffusion se passe dans des conditions isothermes. Le rayon initial des bulles d'air est calculé en utilisant le modèle BCT. Selon ce modèle, le rayon initial des bulles

d'air formées dans le polymère dépend directement de la taille des grains de polymère utilisés, ainsi que de leur disposition dans le moule.

La taille initiale d'une bulle est un paramètre très influent sur la durée de vie de la bulle et sur sa vitesse de disparition. La durée de vie des bulles d'air et leur vitesse de disparition lors de la densification sont présentées sur la Figure 3.40 pour différentes tailles de bulles.

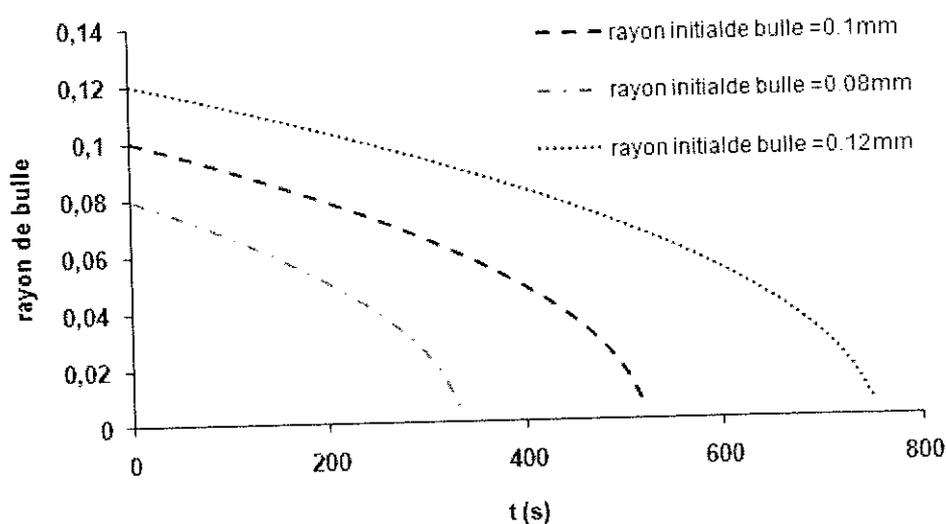


Figure 3.40 - Effet de la taille initiale des bulles sur sa durée de vie et sa vitesse de disparition.

Comme on peut le constater, la taille initiale des bulles est un paramètre qui joue un rôle important sur la durée de vie des bulles. Le degré de saturation du polymère est un autre paramètre qui affecte la durée de vie des bulles. Au début de la diffusion du gaz dans le polymère où son degré de saturation est très faible, la vitesse de diffusion du gaz est élevée.

La durée de vie obtenue pour une bulle par l'équation 3.30 est beaucoup plus courte que la durée de vie réelle. Cette différence peut être expliquée par le fait que la concentration de l'air dans le polymère est considérée comme nulle, ce qui ne peut pas être vrai dans la réalité. Des études effectuées [67, 62] ont montré que le polymère fondu est à l'état proche de la saturation lors du rotomoulage. Cela explique la faible différence de concentration de l'air entre la surface des bulles et le reste du polymère. Comme cette différence de concentration est le moteur de la diffusion, en l'absence d'une importante concentration, la vitesse de diffusion (la vitesse de disparition des bulles) est très faible. Les résultats expérimentaux obtenus pour l'évolution de la densité lors de la deuxième étape de densification pour le PP et le PVDF ont été comparés avec le modèle proposé par Gogos (en considérant que le polymère est à l'état saturé). On peut constater sur les Figure 3.38 et Figure 3.39 que ce modèle est capable de prédire

correctement l'évolution de la densification de ces deux polymères. L'effet du degré de saturation du polymère par le gaz sur la durée de vie d'une bulle d'air est présenté sur la Figure 3.41.

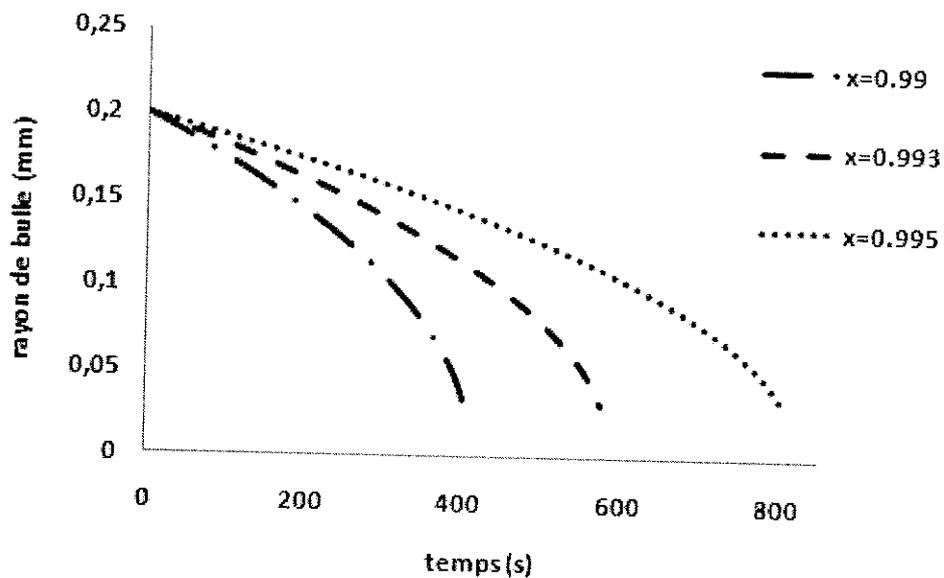


Figure 3.41 - Effet du degré de saturation du polymère sur la durée de vie d'une bulle d'air dans le PP. x est le degré de saturation

On peut constater qu'un très faible changement de degré de saturation, modifie considérablement la vitesse de diffusion du gaz (la vitesse de disparition de bulle) et la durée de vie des bulles d'air.

On constate également que la taille des bulles diminue en fonction du temps. Cette diminution est d'abord lente, puis très rapide vers la fin où les bulles disparaissent rapidement. La pression à l'intérieur d'une bulle d'air dans le polymère fondu peut être estimée grâce à l'équation 3.34. Cette équation, proposée par Kontopoulou et ses collègues [62], est obtenue par la résolution de conservation de masse et de mouvement.

$$P(R) = \tau_r(R) + P_g - \frac{2\sigma}{R} \quad (3.34)$$

Où P_g est la pression moyenne du gaz à l'intérieur de la bulle, R est le rayon de bulle, σ est la tension superficielle et τ_r est la contrainte normale. Selon l'équation 3.34, la pression à l'intérieur des bulles d'air augmente de manière importante avec la diminution de la taille des bulles (Figure 3.42). L'augmentation de la pression, augmente la concentration de gaz à l'interface des bulles et du polymère qui est la force dominante de la diffusion du gaz. Cette dernière accélère donc la dissolution des bulles d'air. Ce phénomène se traduit par l'existence d'une taille minimale en-dessous de laquelle, les bulles disparaissent immédiatement. Comme la durée de vie d'une bulle dépend principalement de sa taille, les

bulles d'air de grande taille ne peuvent pas disparaître lors d'un cycle de rotomoulage normal (20 à 30 min) et restent dans la pièce finale obtenue.

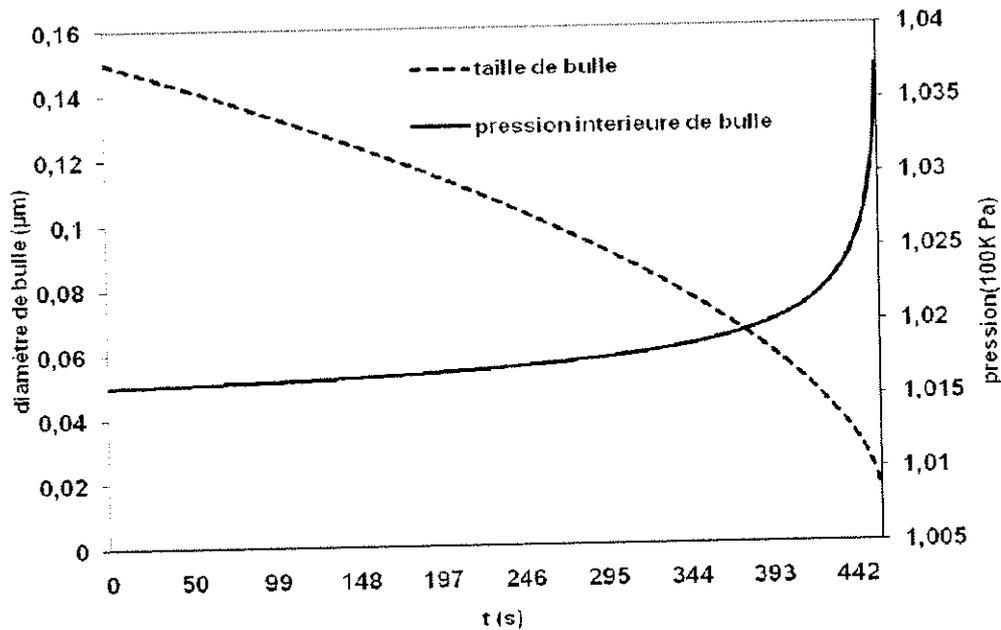


Figure 3.42 - Changement de pression à l'intérieur d'une bulle en fonction du temps ($x=0.995$).

La solubilité de l'air dans un polymère dépend de la pression et du volume d'air qui peut se dissoudre dans le polymère quand il est complètement saturé (capacité d'absorption de l'air par le polymère). Les résultats théoriques et expérimentaux ont montré que dans la limite de cette capacité, pour un degré de saturation donné, la disparition des bulles dépend de leurs tailles. Les bulles de petites tailles disparaissent plus rapidement (Figure 3.40).

Le processus de disparition d'une bulle dans un polymère fondu dépend aussi de la position de la bulle dans la masse fondue du polymère. Les mesures expérimentales effectuées sur la durée de vie des différentes bulles ont montré que la vitesse de disparition d'une bulle change en fonction de sa position par rapport aux autres bulles. Une bulle entourée par plusieurs bulles met plus de temps à disparaître par rapport à une bulle isolée de même dimension (Figure 3.43). Le gaz à l'intérieur des différentes bulles voisines commence à se diffuser dans le polymère fondu au même moment. Le polymère autour de la bulle devient donc très vite saturé. Ce dernier diminue la vitesse de diffusion du gaz et en conséquence celle de la disparition des bulles d'air.

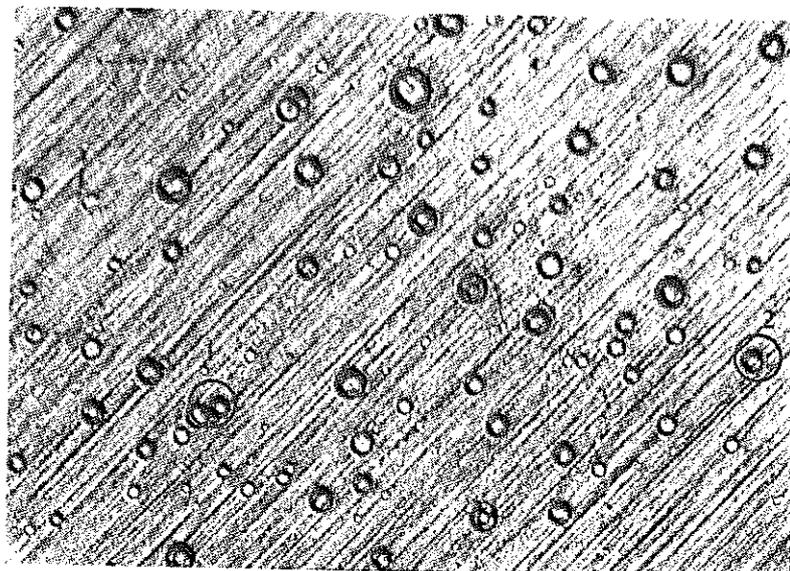


Figure 3.43 - Bulles d'air formées lors de la densification de poudre de PP à 190°C.

Afin de vérifier l'effet de la position des bulles d'air sur leur vitesse de disparition nous avons comparé la vitesse de disparition des bulles n°1 et n°2 sur la Figure 3.43. La bulle n°1 a une voisine très proche de taille importante à l'inverse de la bulle n°2 qui est isolée. La taille des bulles n°1 et n°2 est quasiment identique.

La vitesse de disparition de la bulle n°2 est plus rapide que celle de la bulle n°1. L'air de la bulle n°1 et de ses voisines commence à se diffuser dans le polymère en même temps. La concentration du gaz dans le polymère autour de cette bulle augmente donc plus rapidement par rapport à la bulle n°2 isolée. Comme expliqué précédemment, le degré de concentration du gaz dans le polymère est un des paramètres important qui affecte la vitesse de diffusion. Ce phénomène peut expliquer la diffusion plus lente de la bulle n°1 par rapport à la bulle n°2.

Comme expliqué précédemment, les bulles d'air ayant de très petites tailles disparaissent rapidement. Lors de nos expériences de densification, nous avons constaté que juste après la disparition du dernier grain de poudre, un nombre important de bulles d'air de tailles différentes apparaît. Avec le temps les bulles de très petites tailles disparaissent rapidement. En revanche, les bulles d'air de tailles plus importantes à proximité de ces petites bulles, grandissent. Ce phénomène est bien visible sur la Figure 3.45.

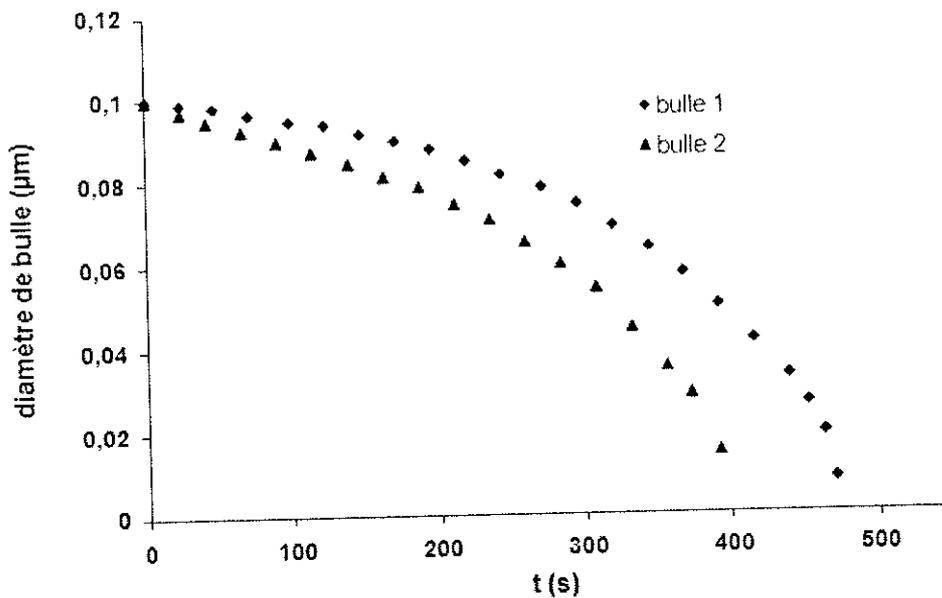


Figure 3.44 - Comparaison des vitesses de disparition des bulles 1 et 2 de la Figure 3.43.

Ce phénomène peut expliquer la différence de taille et de nombre des grains entre le modèle de densification et les observations expérimentales. Selon le modèle, de nombreuses bulles d'air de petite taille se forment entre les grains de poudre, tandis que les expériences montrent que le nombre de bulles d'air final est beaucoup plus faible et leur taille est plus grande. La disparition des petites bulles d'air et leur diffusion aux bulles voisines de plus grandes tailles expliquent ces différences.

La Figure 3.45 montre l'évolution de la taille des bulles lors de la densification. a, b et c signifient les 3 étapes (respectivement initial, avancé et final) lors de cette évolution. On peut constater (Figure 3.45b) que les bulles 1-5 sont plus grandes par rapport à leurs voisines. La taille de ces bulles augmente et devient plus importante (Figure 3.45c) mais les bulles marquées par les cercles noirs sur la Figure 3.45a ont disparu sur la Figure 3.45c.

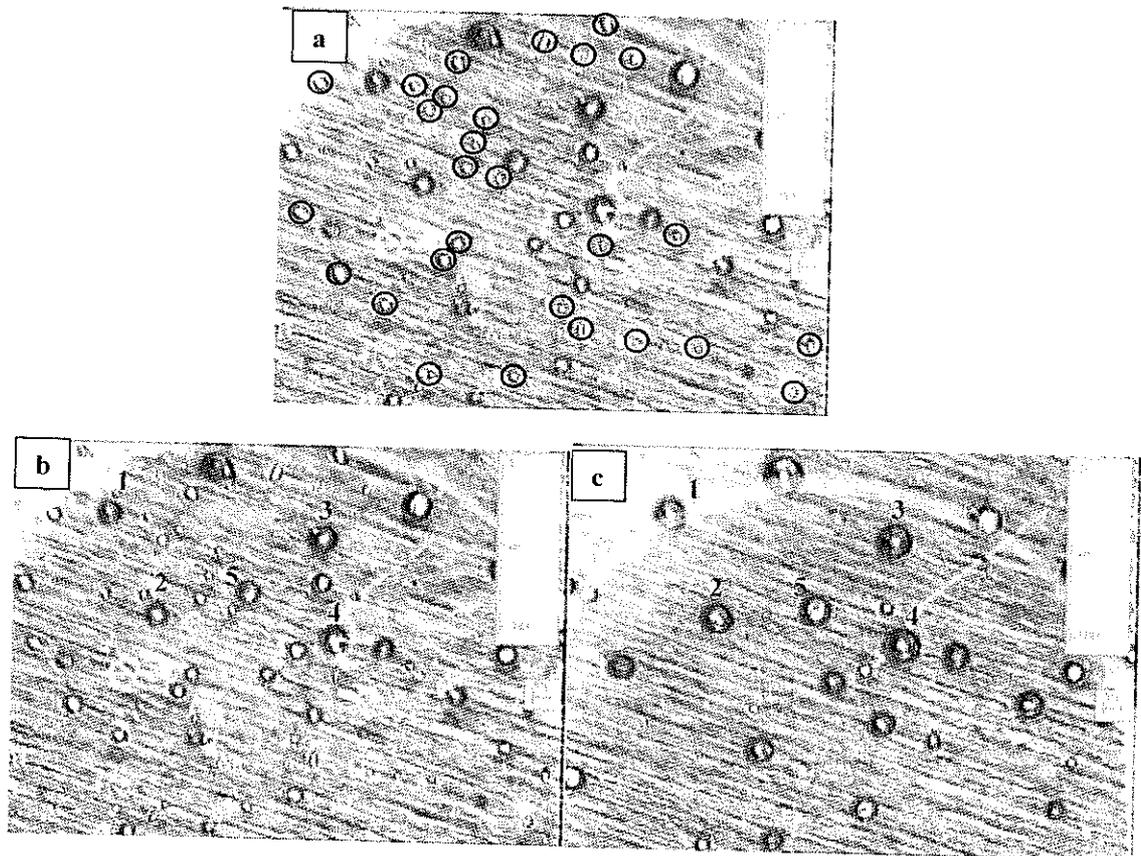


Figure 3.45 – Disparition des bulles avec des petites tailles et augmentation de taille des grandes bulles.

- L'effet de température

La température de densification est un des paramètres très important qui affecte les propriétés finales de la pièce. Différentes études ont été effectuées sur l'effet de la température lors de la densification. La plupart de ces travaux concernait l'influence de ce paramètre sur la durée de la vie des bulles d'air et leurs vitesses de disparition. Lors de cette étude nous avons vérifié l'effet de la température sur les deux étapes de la densification : avant la formation des bulles et après.

Afin d'étudier l'effet de la température sur la densification, nous avons répété les essais de densification (la méthode utilisée est expliquée dans le deuxième chapitre) à différentes températures. La Figure 3.46 présente le changement de densité de poudre dans le temps à différentes températures.

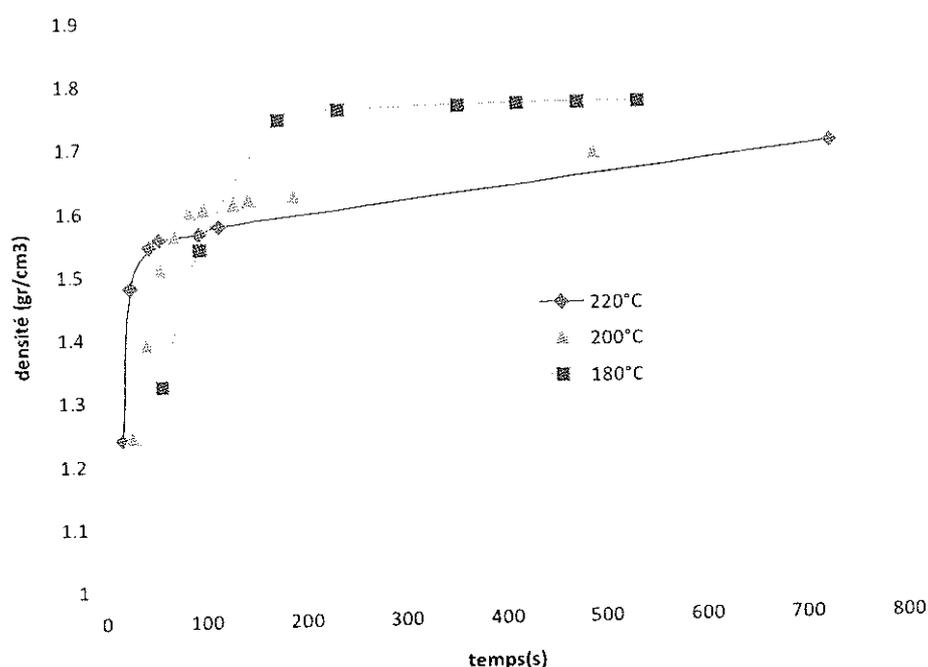


Figure 3.46 - Changement de densité de poudre de PVDF en fonction du temps à différentes températures.

Les résultats obtenus ont montré que le changement de température n'affecte pas les deux étapes de la densification de la même façon.

- Première étape (modèle BCT)

Sur la Figure 3.46, on peut constater que l'augmentation de la température accélère la vitesse de la densification du polymère. L'augmentation de la vitesse de coalescence avec la température est la raison de l'accélération de la densification de la poudre. Par contre, la densité finale obtenue à la fin de la première étape de la densification diminue avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la température diminue la viscosité du polymère et accélère la coalescence des grains. Lors de la densification, les grains de la première couche fondent et une couche de polymère fondu avec des bulles d'air piégées à l'intérieur apparaît. La couche obtenue est très fine et les bulles d'air sont très proches de la surface. Dans le cas d'une faible température où la vitesse de coalescence est lente, les bulles formées dans la première couche (qui sont très proches de la surface) ont le temps d'arriver à la surface et de s'échapper. En cas de température élevée, la densification des couches est très rapide. Les bulles formées n'ont pas le temps de s'échapper avant la formation de la couche suivante et l'augmentation de l'épaisseur du polymère fondu. En cas de faible viscosité, lors de la densification du polymère, la formation de la couche suivante est rapide et ne permet pas toujours à l'air entre les grains de la couche

précédente de s'échapper complètement. La quantité d'air emprisonnée dans le polymère fondu est finalement plus élevée.

L'observation expérimentale de la formation et de la disparition des bulles lors de la densification du polymère montre que la quantité de bulles dans les couches proches de la surface de moule est plus importante (Figure 3.47).

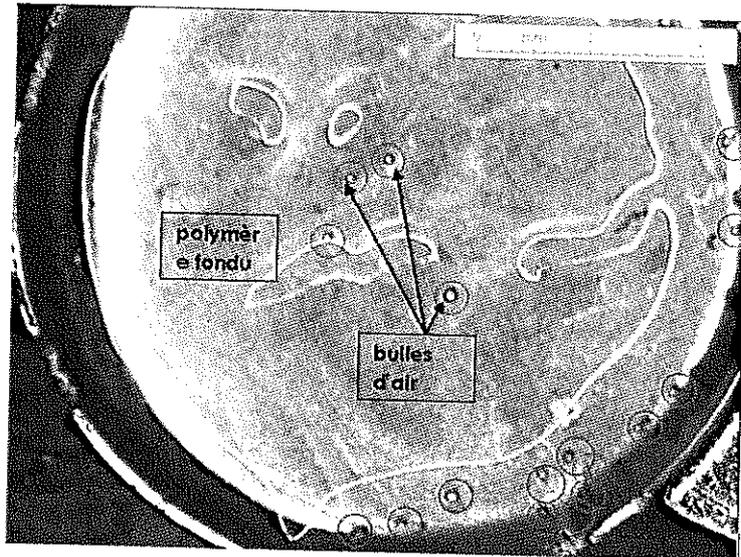


Figure 3.47 - Concentration des bulles dans les couches proches de la surface du moule lors de la densification.

Le moule utilisé est métallique et la densification des couches des particules qui sont proches de la surface du moule est plus rapide en comparaison avec les grains qui sont plus loin de la surface. Comme expliqué précédemment, une grande vitesse de densification peut produire plus de bulles d'air. Ce phénomène peut confirmer à nouveau qu'une grande vitesse à la première étape de densification augmente la quantité d'air emprisonnée.

La disparition des bulles d'air formées proche de la surface du moule est moins rapide. Le plus grand nombre de bulles formées et le plus grand degré de concentration sont les raisons de cette diminution de la vitesse de diffusion. Plus la taille des grains formés à la surface est importante, moins ils sont susceptibles de disparaître. Plus les bulles formées à la surface sont petites, plus la qualité de surface augmente car les petites bulles ont plus de chance de disparaître dans le temps du rotomoulage. Ajouter des petits grains à la poudre peut améliorer la qualité de surface. Lors du rotomoulage, ces petits grains se déplacent vers la surface du moule. Les bulles formées lors de la densification de ces petits grains sont également petites. La possibilité de disparition des bulles formées à la surface augmente par conséquent.

La disparition des bulles formées entre la surface du moule et le polymère (en contact avec la surface du moule comme sur la Figure 3.48) est aussi très lente. Ces bulles ne sont pas complètement entourées de

polymère. La possibilité de diffusion de ces bulles par rapport à des bulles de même taille, complètement entourées de polymère, est moins importante. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par Bellehumeur [73] où la densité de la pièce à la surface est moins importante qu'à d'autres endroits.

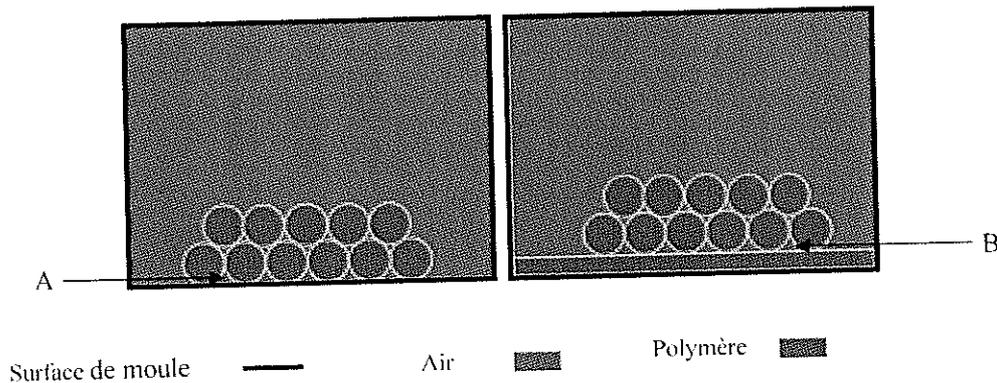


Figure 3.48 - Deux positions de l'air piégé lors du rotomoulage A : l'air piégé entre le polymère et la surface du moule B : l'air piégé dans le polymère et entouré par le polymère (la taille de bulles dans les deux cas est identique).

- Deuxième étape (diffusion)

L'effet de la température sur la deuxième partie de la densification est différent. L'augmentation de la température du polymère diminue sa viscosité. Cette diminution facilite la diffusion de gaz dans le polymère fondu. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de diffusion, ainsi que la quantité d'air diffusable dans le polymère fondu augmentent avec l'augmentation de la température.

Ces séries d'essais de densification nous ont montré que la vitesse de densification des deux parties augmente en même temps que la température. Par contre la quantité d'air qui peut s'échapper lors de la première partie diminue avec l'augmentation de la température (dans la limite de températures acceptables pour le rotomoulage).

On peut conclure que même si la vitesse de diffusion du gaz lors de la deuxième étape augmente avec la température, la densité finale est plus faible qu'avec des températures moins élevées. Il faut faire attention à ce que les températures choisies soient dans le domaine de températures acceptables pour le rotomoulage. Choisir une trop faible température peut amener une densification incomplète qui diminue de manière importante les propriétés finales de la pièce.

3.2.5 - Vérification par rotomoulage

Différentes vitesses de chauffe

Les résultats obtenus par des essais de densification nous ont montré que la température de densification (qui joue un rôle important sur la vitesse de densification) modifie la densité de la pièce finale (la quantité d'air restant dans la pièce). Cette influence change avec le changement du mécanisme de la densification. L'augmentation de la température accélère la vitesse de la densification lors des deux étapes de la densification mais la quantité d'air restant dans la pièce en fin de la première étape augmente avec l'augmentation de la température. L'effet de la température sur la deuxième étape de la densification n'est pas pareil et la vitesse de la diffusion et donc la vitesse de la densification lors de la deuxième étape augmente avec l'augmentation de la température. Ces résultats ont été obtenus lors de nos essais de densification statique. Nous avons ensuite vérifié l'effet de la température de rotomoulage sur la première étape de la densification. Pour cela, nous avons rotomoulé des pièces en PP à différentes températures de four (180, 200, 230, 250 et 270°C). Pour chaque cycle nous avons arrêté la chauffe juste en fin de deuxième phase de courbe de rotomoulage (point B sur la Figure 1.2).

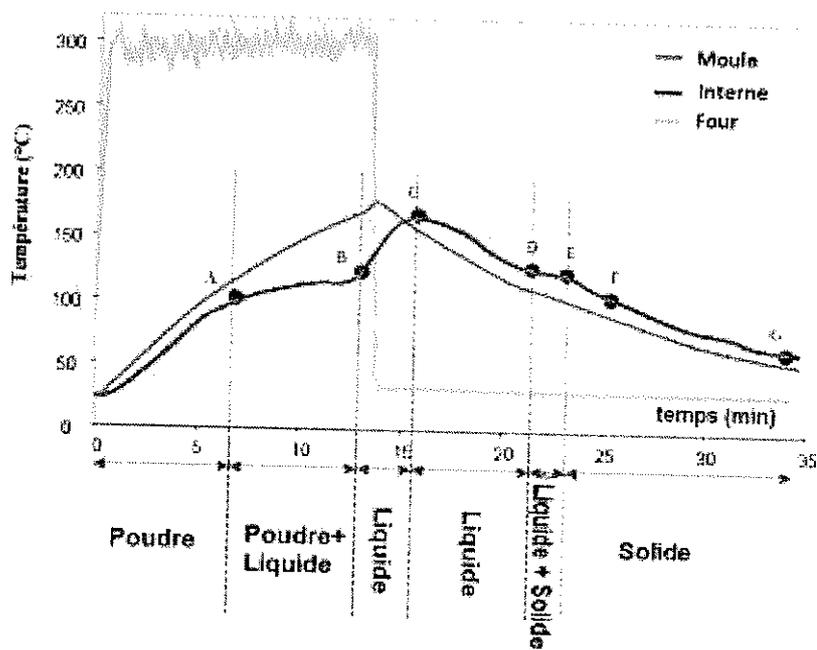


Figure 3.49 - Changement de la température avec le temps lors du procédé de rotomoulage.

Ce point correspond aux derniers grains de poudre de polymère en fusion et il n'y a alors plus de grain de poudre. Les courbes de rotomoulage obtenues lors de cette série d'essais sont présentées sur la Figure 3.50. On peut constater que l'augmentation de la température du four, augmente la vitesse de la densification de la première étape (de point A à point B sur Figure 1.2) et diminue le temps nécessaire pour fusionner complètement la poudre (ou le temps de première étape de densification). La pente de cette partie de la courbe de rotomoulage (partis AB en Figure 1.2) présente la vitesse de la première étape de la densification. Ces vitesses sont comparées sur la figure 3.51 pour des pièces rotomoulées aux différentes températures (comme expliqué précédemment).

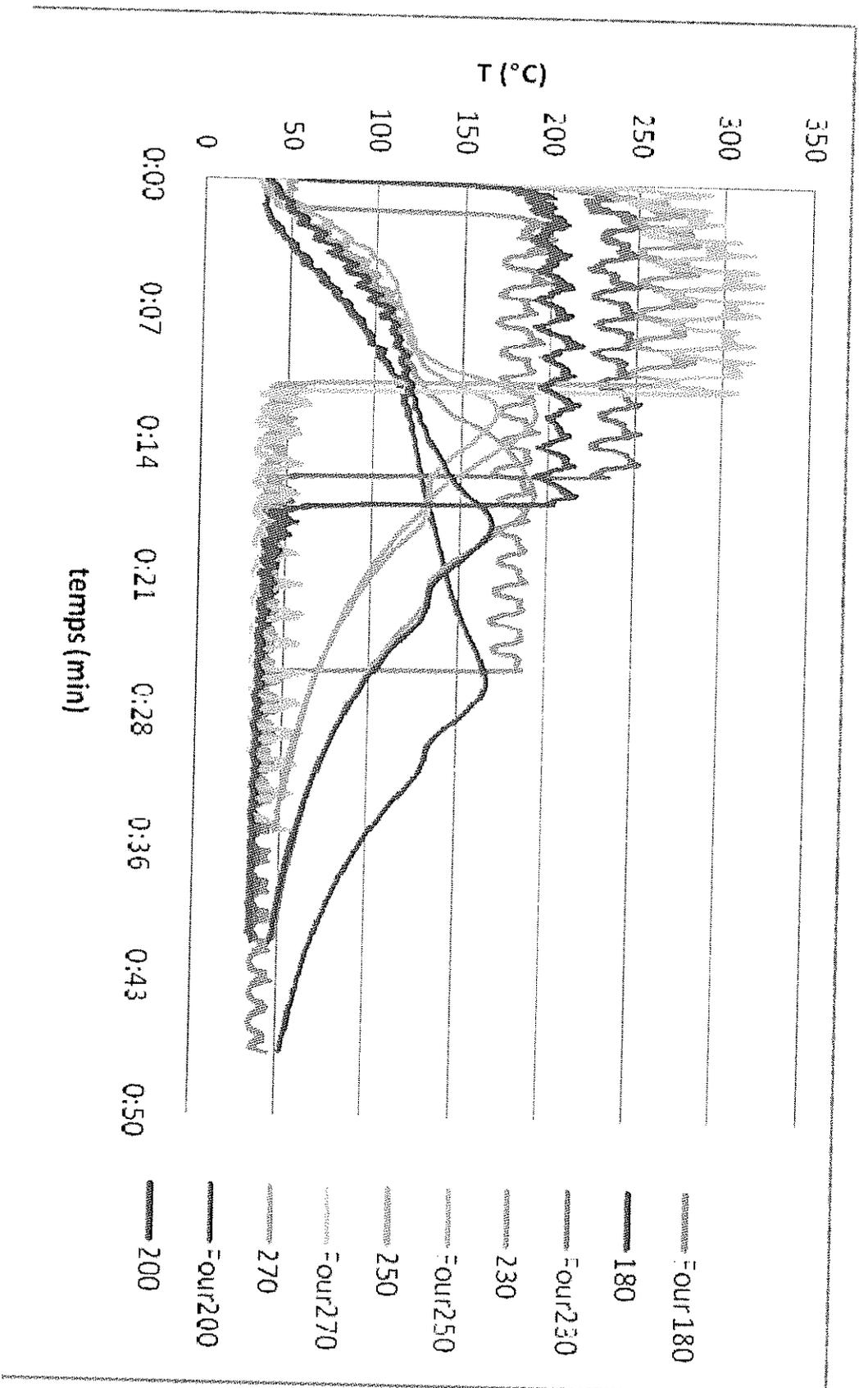


Figure 3.50- les courbes de rotomoulage des pièces rotomoulées aux différentes températures de four. La procédé de rotomoulage a été arrêté à la fin de la première étape de densification.

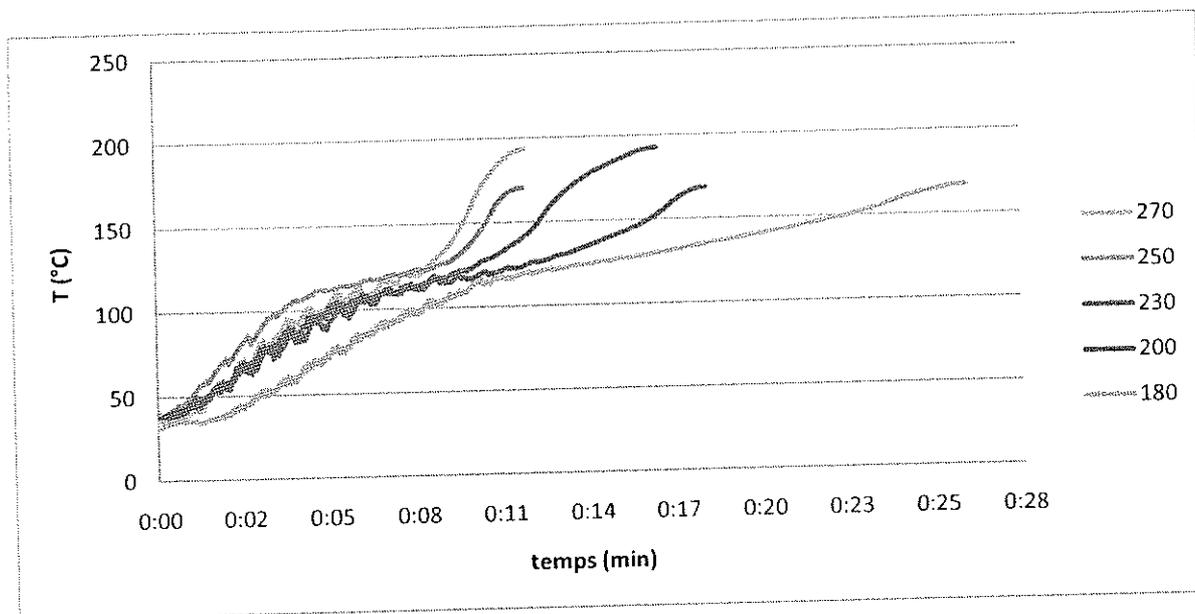


Figure 3.51 - Comparaison des courbes de changement de température en fonction du temps lors de la première étape de densification des pièces rotomoulées à différentes températures.

Nous avons ensuite comparé les densités des pièces obtenues à chaque cycle. La courbe de changement de densité de la pièce finale en fonction de la température de four est présentée sur la Figure 3.52.

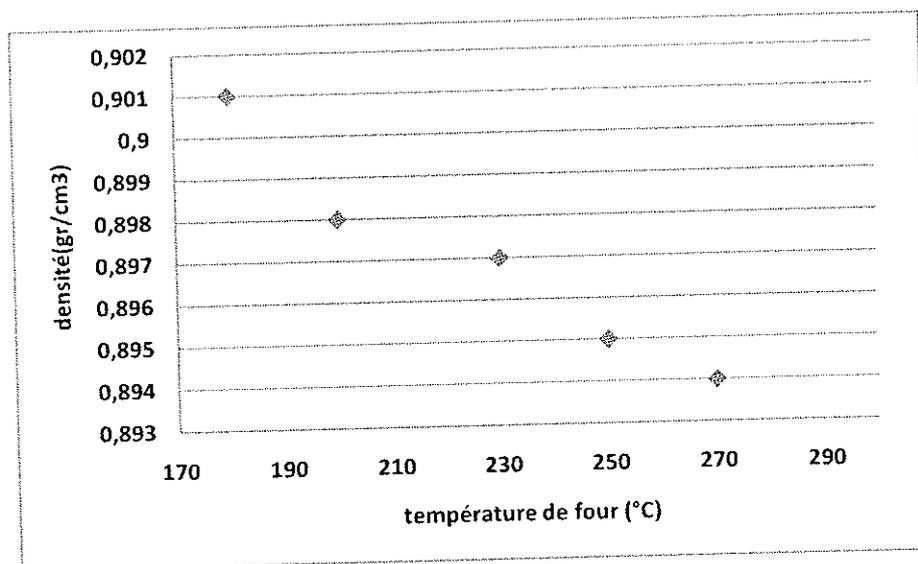


Figure 3.52 - Variation de densité des pièces rotomoulées en fonction de la température de rotomoulage.

Une augmentation de la densité finale avec la diminution de la température de four est évidente sur la Figure 3.52. Les résultats obtenus des essais de rotomoulage sont en accord avec les résultats obtenus lors des essais de densification statique. Comme les bulles d'air piégées dans les pièces sont de très

petites tailles, un petit changement de densité signifie donc qu'il y a une variation considérable du nombre de bulles d'air piégées.

Afin d'étudier les tailles des bulles formées dans ces pièces, nous les avons observées sous microscope optique. Ces observations ont montré que la taille des bulles dans des pièces rotomoulées à une température élevée est moins importante (Figure 3.53). Cette observation peut être expliquée par la vitesse de rotomoulage pour les différentes températures. Lors du rotomoulage à des températures plus importantes, la vitesse de coalescence et donc la vitesse de formation des couches du polymère fondu est plus importante. Finalement la première étape de densification se passe plus rapidement. Autrement dit, le temps de la première étape de densification (AB sur la Figure 1.2) est plus court par rapport à une température moins élevée (10 min en 250 et 27 min en 180°C). Donc durant la première étape de la densification, des bulles d'air formées lors du rotomoulage à une température basse ont plus d'opportunité pour réagir entre elles (Coalescence des bulles qui sont proches, ou coalescence des bulles qui deviennent proches grâce à l'écoulement de polymère, ou diffusion de gaz d'une plus petite bulle dans une autre bulle plus grande). Au contraire, lors de rotomoulage à une température élevée, la possibilité de changement des tailles initiales des bulles après leurs formations est limitée.

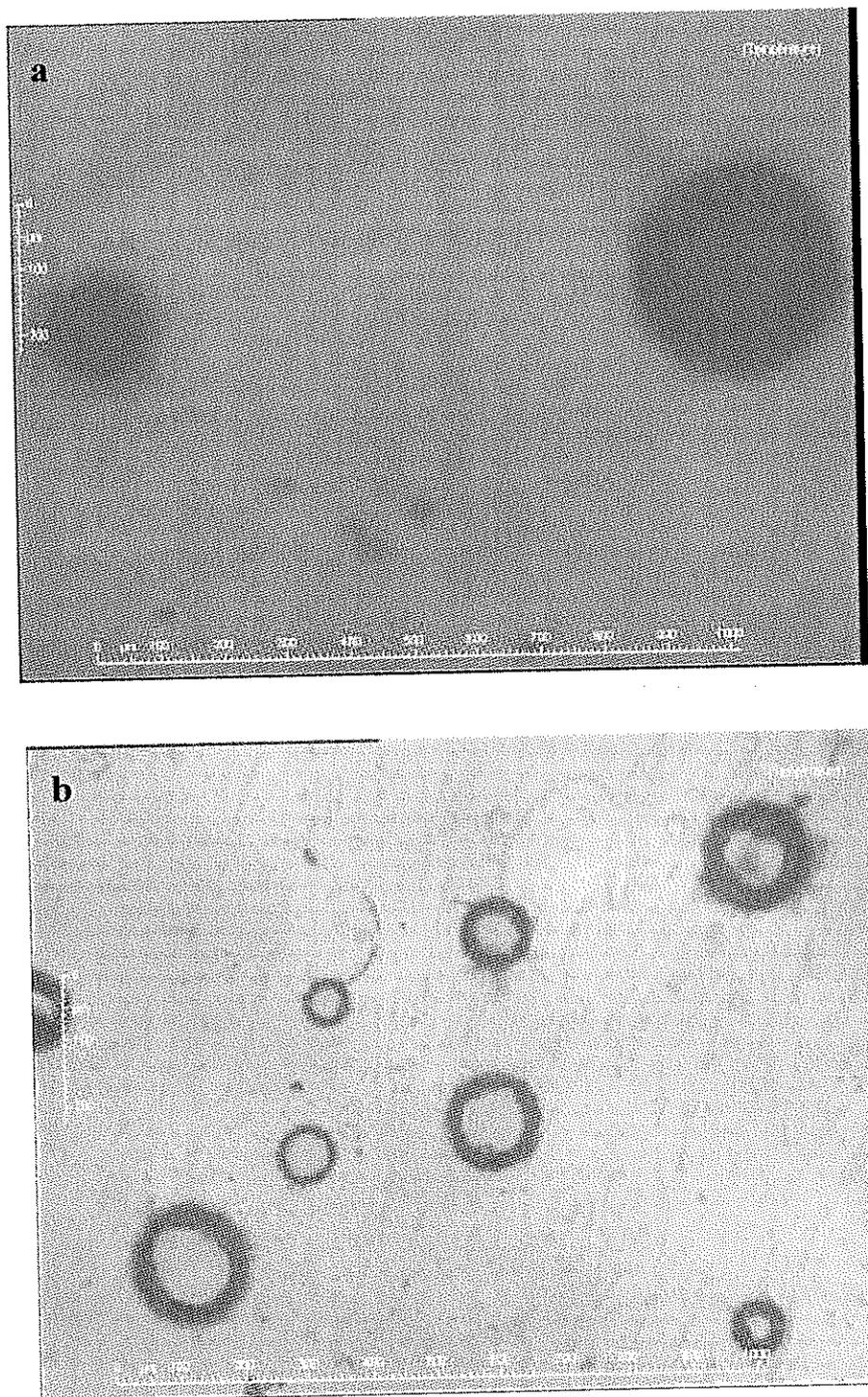


Figure 3.53 - Des bulles d'air formées dans des pièces rotomoulées à a) 180°C et b) 250°C.

Propriété mécanique

Afin de comparer les propriétés mécaniques des pièces rotomoulées sous différentes conditions, des essais de traction ont été réalisés. Le Module d'Young, la contrainte et l'allongement au seuil et la contrainte et l'allongement à la rupture sont des paramètres mesurés lors des essais de traction.

Les résultats obtenus durant les essais de traction pour des échantillons rotomoulés à 180 et 250°C sont présentés dans la Figure 3.54.

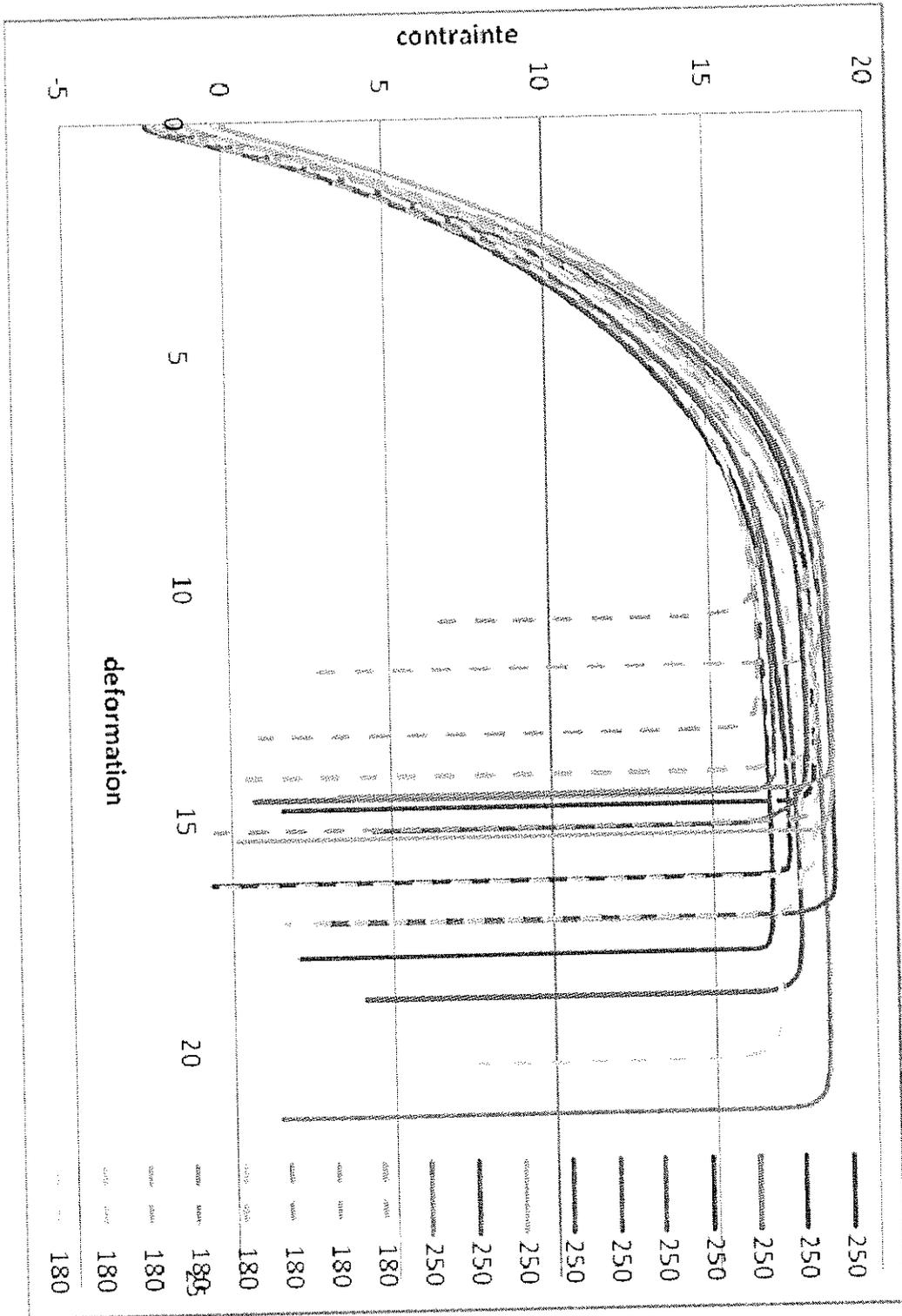


Figure 3.54 - Courbes contrainte – déformation obtenues des essais de traction pour des pièces rotomoulées à 180 et 250°C.

Des résultats obtenus aux essais de traction montrent que le comportement mécanique observé lors des essais de traction de ces deux pièces est similaire. Il n'y a pas de différence considérable entre les modules d'Young de ces pièces.

Des essais ultrason

Lors d'une autre série d'essai, nous avons étudié les propriétés des pièces rotomoulées par la technique ultrason. Nous avons mesuré la vitesse du son, l'amplitude, la valeur RMS et la fréquence des sons. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.7.

Echantillon	Densité (mg/cm ³)	Vitesse (m/s)	amplitude (V)	Valeur RMS (mV)	Fréquence MHz
Rotomoulée à 180°C	0,901	2408,57	2,59	518,7	4,82
Rotomoulée à 250°C	0,895	2791,79	3,11	447,4	4,87

Tableau 3.7 - Résultats obtenus des essais ultrason.

Les mesures de vitesse, amplitude et fréquence montrent qu'une plus grande quantité d'air reste dans la pièce rotomoulée à 250°C en comparant avec la pièce rotomoulée à 180°C.

Différentes températures de four pendant un temps donné

Lors d'une autre série d'essais de rotomoulage, nous avons rotomoulé des pièces en PP à différentes températures de four pendant un temps donné égal à 20±1 minutes. Des courbes de rotomoulage (changement de la température de l'air à l'intérieur du moule en fonction de temps) pour différents essais sont présentées en Figure 3.55.

Nous avons ensuite comparé les propriétés physiques et mécaniques des pièces obtenues. Afin de comparer le volume d'air restant dans les pièces finales, nous avons comparé les densités des pièces finales. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 3.8.

La différence entre cette série d'essai avec la série précédente est l'augmentation de temps à la deuxième étape de la densification pour des températures élevées. La densité des pièces rotomoulées aux températures importantes est élevée par rapport aux essais précédents grâce au phénomène de la diffusion.

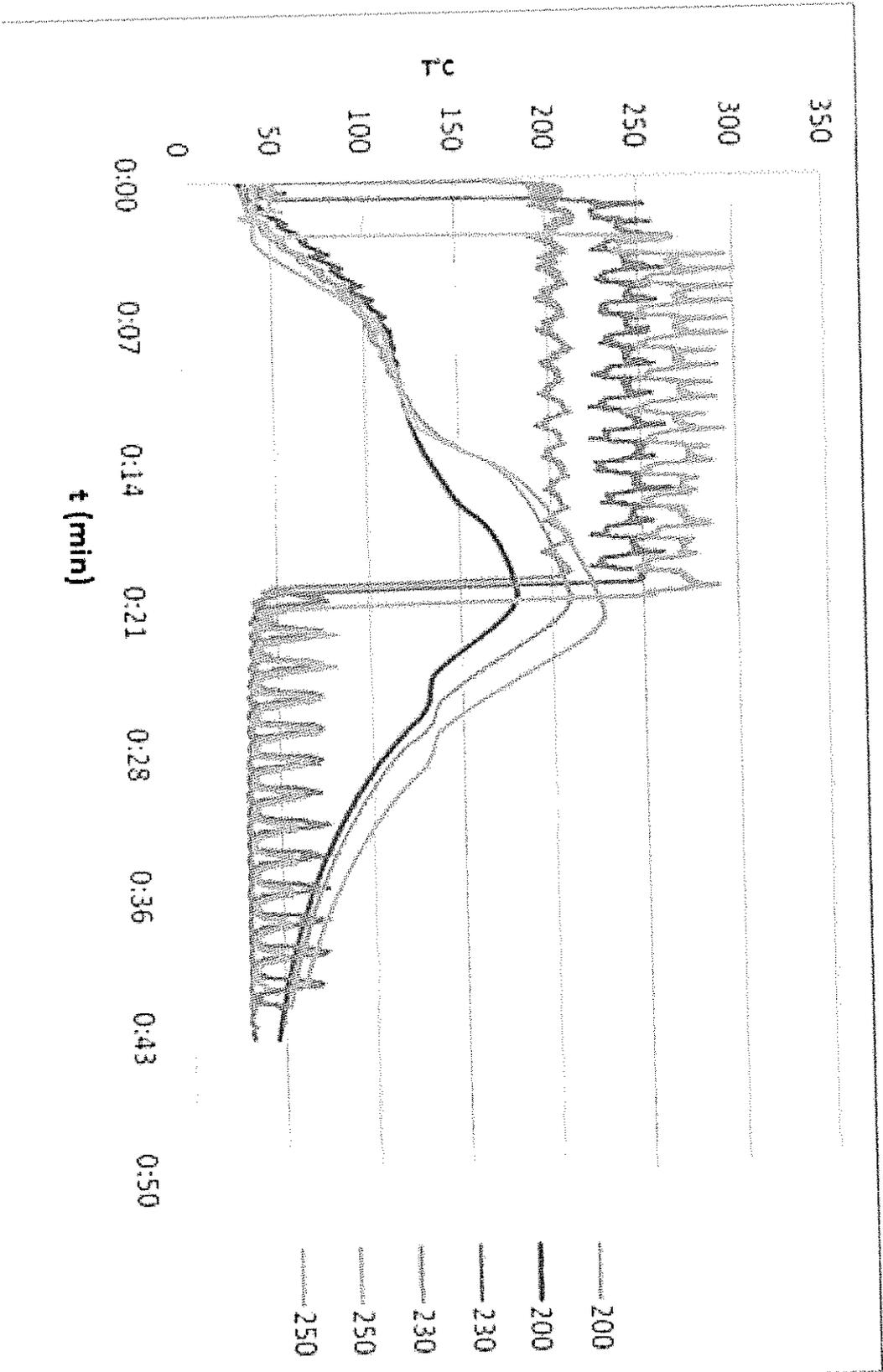


Figure 3.55 - Courbes de rotomoulage pour des pièces rotomoulées pendant 20 minutes aux différentes températures.

Température de four (°C)	200°C	230	250
Temps de rotomoulage (min)	20±1	20±1	20±1
Densité (mg/cm ³)	0,899	0,898	0,9

Tableau 3.8 - Comparaison de la densité des pièces rotomoulées pendant 20 min aux différentes températures.

Les résultats obtenus de cette série d'essais montrent que les densités des pièces rotomoulées dans les conditions de la Figure 3.53 sont proches. Ces résultats confirment une fois de plus l'importance de la quantité d'air échappé lors de la première étape de la densification par rapport à la deuxième étape. Lors du rotomoulage à 250°C durant la première étape de densification (3 min), la densité du polymère fondu a augmenté par rapport à la densité de la poudre (0.56) à 0.895 gr/cm³. La densité lors de la deuxième étape (7 min) augmente de 0.895 à 0.90 gr/cm³. Des résultats obtenus par des essais de traction sont présentés sur la Figure 3.56.

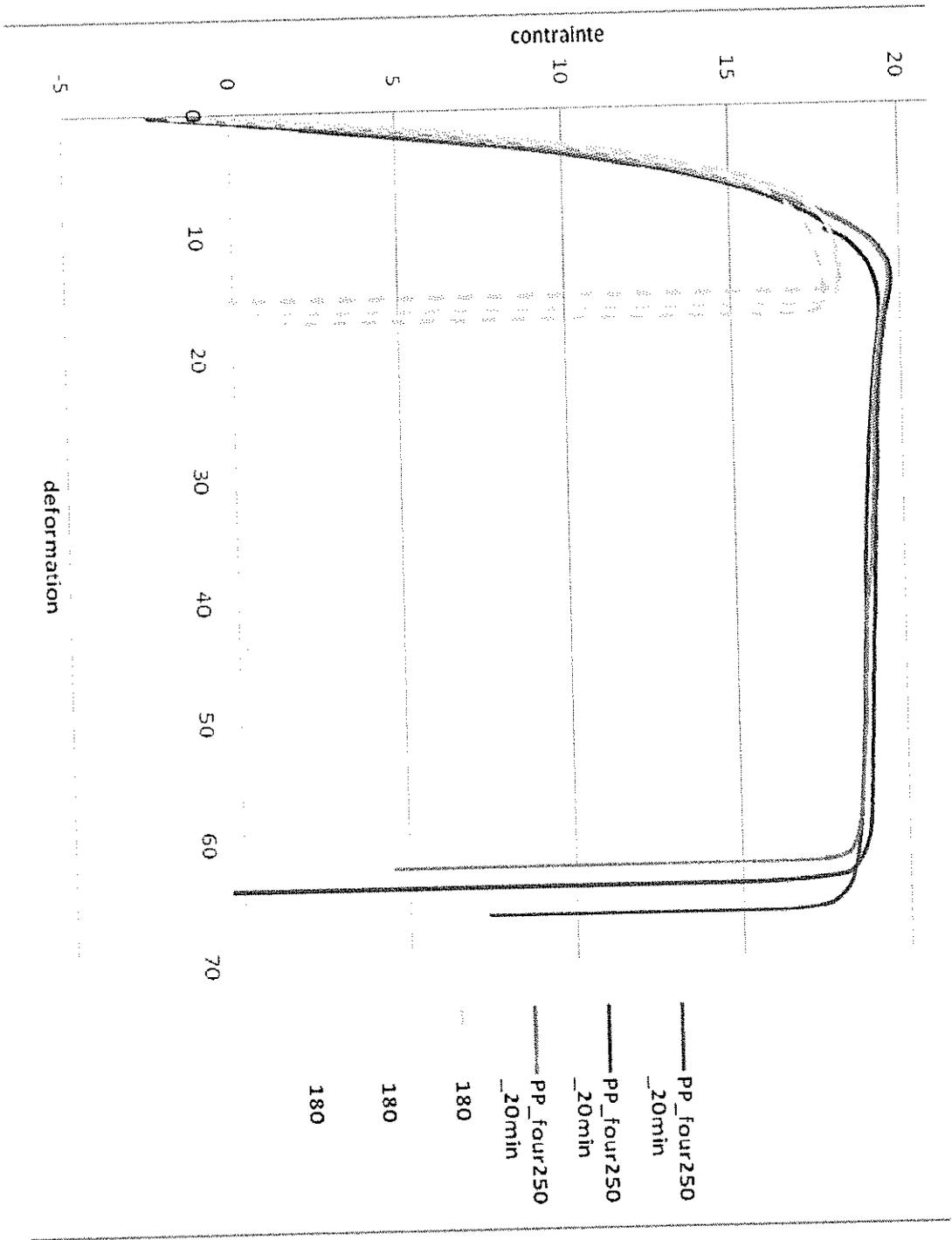


Figure 3.56 - Courbes de contrainte en fonction de la déformation pour des pièces rotomoulées aux différentes températures pendant 20min.

Les résultats des essais de traction présentent un meilleur comportement mécanique pour la pièce rotomoulée à 250°C par rapport à celle à 180°C. La quantité d'air restant dans les deux pièces est quasiment identique. A l'inverse la taille des bulles d'air et leur distribution dans les deux pièces sont différentes. Les bulles piégées dans la pièce rotomoulée à 250°C ont des petites tailles par rapport à celles à 180°C. Mais le nombre de bulles formées à 250°C est plus important. Les petites tailles des bulles peuvent être la raison d'un meilleur comportement mécanique de la pièce rotomoulée à 250°C.

Chapitre 4

Simulation numérique

Résumé : Dans ce chapitre, nous avons développé deux différentes méthodes pour la simulation de la coalescence et la densification des grains de polymère. Premièrement, nous avons utilisé la technique de CFD et la méthode VOF. Après une brève étude bibliographique sur la méthode, nous avons détaillé les équations utilisées pour la modélisation puis présenté les résultats de simulation obtenus. Deuxièmement, nous avons développé la méthode SPH. Sur la base de cette méthode, nous avons élaboré un code de calcul numérique d'abord mono-phasique pour étudier la coalescence de deux grains. Ensuite un code bi-phasique est développé pour simuler la densification des grains et la formation des bulles d'air. Les résultats de simulation par la méthode SPH sont présentés à la fin de ce chapitre.

Chapitre 4 - Simulation numérique	115
4.1 - Techniques de CFD	116
4.2 - SPH	139

Nous avons commencé la simulation en réalisant l'étude du phénomène de coalescence en utilisant un logiciel de simulation commercial (technique CFD). Le modèle VOF a été choisi pour réaliser cette simulation. Nous avons ensuite réalisé la simulation de coalescence d'une masse de grains afin d'observer les phénomènes de densification, formation et migration des bulles d'air. Nous avons également étudié la densification d'une unité de volume construite par six grains, afin de vérifier nos hypothèses pour la modélisation de la densification (expliqué au chapitre trois). Afin de se mettre dans les conditions réelles de la coalescence et densification des polymères, nous avons développé un code de simulation numérique. Ce code a été développé afin de tenir compte des propriétés viscoélastiques des polymères. Le développement d'un code nous permettra d'introduire librement différents paramètres et les développer pour simuler le procédé entier de rotomoulage (y compris la coalescence et la densification). Ceci n'est pas possible en utilisant un logiciel commercial car changer des équations déjà utilisées ou introduire d'autres conditions qui ne sont pas définies dans le code n'est pas toujours possible. Nous avons commencé le chapitre par une brève étude bibliographique sur la technique CFD.

4.1 - Techniques de CFD

La CFD constitue un puissant outil de simulation et d'analyse de plusieurs phénomènes physiques apparaissant au sein des structures étudiées et fournit un appui important pour l'amélioration de leurs designs. En localisant certaines zones critiques, elle contribue également à réduire le nombre de tests à effectuer et constitue un gain de temps appréciable. La première étape dans tout modèle de CFD est la création d'une géométrie qui représente l'objet à étudier, elle est suivie par la génération d'un maillage qui peut être structuré ou non structuré. Une fois ce maillage achevé, les paramètres et les variables d'entrée du modèle sont spécifiés, le logiciel peut alors résoudre les équations d'état dans chaque élément du maillage jusqu'à convergence. Un tel processus peut nécessiter beaucoup de temps, mais des codes bien optimisés peuvent mener plusieurs calculs en parallèle. Pour cela, certains procèdent par subdivision automatique de la structure maillée sur plusieurs processeurs qui mènent simultanément leurs calculs. Les résultats de ces calculs peuvent alors être analysés, à la fois, graphiquement et numériquement.

Plusieurs types de maillage, structurés ou pas, peuvent être générés. Leur qualité diffère d'un outil à un autre et a un fort impact sur le temps global de calcul. Les conditions d'opération et les conditions aux limites peuvent, si elles ont été réellement mesurées ou contrôlées, être introduites dans les modèles. Elles peuvent également être déterminées numériquement par les modèles mêmes de la CFD. Un autre avantage de la CFD consiste dans le fait qu'on dispose pour un calcul, de divers modèles physiques et numériques permettant de procéder de manières différentes et de comparer ainsi les différents résultats d'autant plus que dans la plupart des cas de conception, il est souvent impossible de répondre aux questions qui apparaissent au moyen d'un modèle unique.

- La CFD est une méthode performante, néanmoins, comme tout outil numérique, elle présente des inconvénients tels que :
- - la nécessité d'avoir toujours des modèles, des corrélations et des hypothèses qui approchent les phénomènes physiques ;
- - la nécessité de valider les résultats obtenus par des essais expérimentaux ;
- L'existence d'incertitudes dues aux erreurs numériques, aux erreurs des modèles mêmes (turbulence, chimie, transferts thermiques, ...) et aux conditions aux limites ;
- L'incapacité de couvrir tous les cas de figure. Les résultats d'un calcul mené pour une turbomachine où le fluide en mouvement est du pétrole, seraient certainement assez distincts des résultats obtenus pour la machine fonctionnant réellement dans les conditions opératoires d'un champ d'exploitation pétrolière.

Les étapes à suivre dans un processus de CFD sont:

- L'écriture des équations décrivant l'écoulement de fluide (souvent un ensemble d'équations aux dérivées partielles)
- Ces équations sont ensuite discrétisées afin de les résoudre numériquement
- Le domaine est ensuite subdivisé en volumes élémentaires.
- Des conditions initiales et des conditions aux limites sont finalement utilisées pour résoudre les équations

La méthode de solution peut être directe ou itérative. Certains paramètres de contrôle sont aussi utilisés pour contrôler la stabilité, la convergence et la précision de la méthode.

Tous les codes de simulation de CFD contiennent trois éléments principaux :

- un pré-processeur pour introduire la géométrie, générer la grille, définir des paramètres de flux et des conditions limites dans le code.
- un solveur pour résoudre des équations de flux sous réserve des conditions prévues. Il y a quatre différentes méthodes utilisées comme solveur de flux : (i) méthode différence fini (ii) méthode d'élément fini, (iii) méthode de volume fini et (iv) méthode spectral.
- un post-processeur pour afficher les résultats sous forme graphique et facile à lire.

Nous avons commencé notre étude par la définition du domaine :

4.1.1 - Définition du domaine

La construction de ce domaine se fait sur GAMBIT. Nous limitons notre domaine de travail à une boîte parallélépipédique (3D) et un rectangle en 2D. Nous avons réalisé une simulation avec une boîte fermée et avec une boîte ouverte à gauche et à droite comme un canal (tuyau). Ce domaine englobe les deux grains de polymères.

La pression à l'intérieur de ce domaine est limitée à la pression atmosphérique. La vitesse de l'air d'entrée et de sortie est nulle ce qui correspond au moule fermé dans le procédé de rotomoulage et les essais expérimentaux.

4.1.2 - Choix du type de maillage

Le choix de type de maillage est une phase très importante dans une analyse CFD, vu l'influence de ses paramètres sur la solution et le temps de calcul. Il existe trois types de maillage : Maillage structuré, Maillage non structuré et Maillage hybride :

- **Maillage structuré (quadra/hexa)**

Ses avantages :

- *Economique en nombre d'éléments, présente un nombre inférieur de mailles par rapport à un maillage non structuré équivalent.*
- *Réduit les risques d'erreurs numériques car l'écoulement est aligné avec le maillage.*

Ses inconvénients :

- *Difficile à générer dans le cas d'une géométrie complexe*
- *Difficile d'obtenir une bonne qualité de maillage pour certaines géométries complexes*

Il est beaucoup plus facile de le générer en utilisant une géométrie à multi bloc.

- **Maillage non structuré (tri/tétra)**

Ses avantages :

- *Peut être généré sur une géométrie complexe tout en gardant une bonne qualité des éléments*
- *Les algorithmes de génération de ce type de maillage (tri/tétra) sont très automatisés*

Ses inconvénients :

- *Très gourmand en nombre de mailles comparativement au maillage structuré*
- *Engendre des erreurs numériques (fausse diffusion) qui peuvent être plus importantes en comparaison avec le maillage structuré.*

Les éléments de ce type de maillage sont générés arbitrairement sans aucune contrainte quant à leur disposition.

- Maillage hybride

Maillage généré par un mélange d'éléments de différents types, triangulaires ou quadrilatéraux en 2D, tétraédriques, prismatiques, ou pyramidaux en 3D.

Ses avantages :

Combine les avantages du maillage structuré et ceux du maillage non structuré.

- Les règles pour la création d'un maillage acceptable

- Assurer une bonne résolution dans les régions à fort gradient
- Assurer un bon lissage dans les zones de transition entre les parties à maillage fin et les parties à maillage grossier
- Maintenir une bonne qualité des éléments
- Minimiser le nombre total d'éléments (temps de calcul raisonnable)

Le calcul des effets de la tension superficielle sur les mailles triangulaires et tétraédriques n'est pas aussi précis que sur les mailles quadrilatérales (*QUAD*) et hexaèdres. Les cellules dans la région où les effets de tension superficielle sont les plus importants devraient donc être de type quadrilatère ou hexaèdre.

Après la construction du domaine (boîte) sur Gambit nous avons réalisé le maillage structuré. Puis, nous avons vérifié ce dernier et nous avons appliqué les conditions des frontières (aux limites).

4.1.3 - Modèle VOF (Volume Of Fluid)

Il existe trois types de modèles multiphasiques :

1. Le modèle VOF (*Volume Of Fluid*)
2. Le modèle d'Euler
3. Le modèle de mélange

Notre cas est l'écoulement du polymère au cours de la coalescence dans l'air. Nous avons appliqué le VOF dans notre étude de simulation numérique. Le modèle VOF est approprié pour les écoulements stratifiés ou à surface libre dans le cas de deux ou plusieurs fluides non inter-pénétrables. Il est conçu pour deux ou plusieurs fluides non miscibles, où la position de l'interface entre les fluides est d'intérêt.

La méthode VOF (volume of fluid) a été développée par Hirt et Nichols [100] en 1980. Cette méthode contient différents avantages :

- La forme d'interface n'est pas limitée

- les changements de topologie sont traités automatiquement
- la masse de chaque composant de flux est conservé exactement

Dans le modèle VOF, un seul ensemble d'équations de mouvement est partagé par les fluides, et la fraction volumique de chacun des fluides dans chaque cellule de calcul est suivie tout au long du domaine.

L'interface est localisée en suivant la variation de la fraction volumique. En effet la fraction volumique est constante dans chaque fluide et elle est variable aux interfaces. L'équation de convection de fraction volumique est résolue dans chaque cellule, mais n'est triviale que près d'une interface. Pour assurer le caractère discontinu de la fraction volumique il faut faire attention à ne pas introduire la diffusion numérique lors de la résolution de l'équation. L'approche utilisée pour éviter ce problème consiste à calculer le flux de l'un des fluides à travers chaque face de cellule en utilisant une reconstruction de la position d'interface. Les flux sont ensuite utilisés pour mettre à jour la fraction volumique au prochain pas de temps.

- Formulation du modèle VOF

La condition du modèle VOF est que les deux phases n'interpénètrent pas. Pour chaque phase, on introduit une variable : la fraction volumique de la phase. Dans chaque volume de contrôle, la somme des fractions volumiques de chaque phase est l'unité, comme sur la Figure 4.1. Les paramètres (vitesse, pression, température, densité, viscosité) du système en n'importe quel point du domaine sont relatifs à l'une des phases ou du mélange des phases, dépendant des valeurs de la fraction volumique. En d'autres termes, si la fraction volumique de la n-ième phase en un point donné est notée α_n , alors les trois cas de figures suivants sont possibles:

$\alpha_n = 1$: Dans le cas de présence de la phase n seulement,

$\alpha_n = 0$: Dans le cas d'absence total de la phase n,

$0 < \alpha_n < 1$: À l'interface entre deux phases.

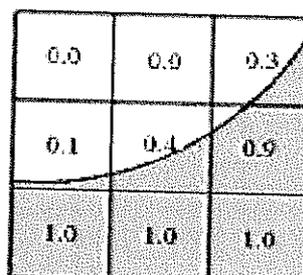


Figure 4.1 - Trois cas de figure de la fraction volumique pour une phase n.

- L'équation de conservation de la fraction volumique

Le suivi de l'interface (s) entre les phases est assuré par la résolution d'une équation de continuité pour la fraction volumique d'une (ou plusieurs) des phases. Pour une n-ième phase, cette équation a la forme suivante:

$$\frac{\partial \alpha_n}{\partial t} + \bar{v} \nabla \alpha_n = \frac{S_{a_n}}{\rho_n} \quad (4.1)$$

Avec \bar{v} Vecteur vitesse

S_{a_n} Terme source (de masse)

ρ_n Masse volumique de la phase n

L'équation de la fraction volumique ne sera pas résolue pour la première phase, le volume fraction de la première phase sera calculé en fonction de la contrainte suivante:

$$\sum_{i=1}^n \alpha_n = 1 \quad (4.2)$$

L'équation 4.2 nous permet de définir l'interface entre les phases. Elle est calculée en utilisant la condition de conservation d'équation 4.3.

Les propriétés figurant dans les équations de transport sont déterminées par la présence des phases composant dans chaque volume de contrôle. Dans un système à deux phases, par exemple, si les phases sont représentées par les indices 1 et 2, et si la fraction volumique de la seconde est suivie, la densité dans chaque cellule est donnée par :

$$\rho = \alpha_2 \rho_2 + (1 - \alpha_2) \rho_1 \quad (4.3)$$

En général, pour un système à n phases, la densité moyenne prend la forme suivante:

$$\rho = \sum \alpha_q \rho_q \quad (4.4)$$

Toutes les autres propriétés (par exemple, la viscosité) sont calculées de cette manière.

- L'équation de conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse, ou équation de continuité, peut être écrite comme suit:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v}) = S_m \quad (4.5)$$

L'équation 4.5 est la forme générale de l'équation de conservation de la masse. Elle est valable pour les écoulements incompressibles ainsi que les écoulements compressibles. La source S_m correspond à la masse ajoutée à la phase continue de la dispersion de la deuxième phase (due à la vaporisation de liquide par exemple). Pour les géométries 2D axisymétriques, l'équation de continuité est donnée par :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial r} (\rho v_r) + \frac{\rho v_r}{r} = S_m \quad (4.6)$$

où x est la coordonnée axiale, r est la coordonnée radiale, v_x est la vitesse axiale, et v_r est la vitesse radiale.

- L'équation de conservation de quantité de mouvement

Une seule équation de la quantité de mouvement est résolue dans l'ensemble du domaine et le champ de vitesse est partagé entre les phases. L'équation du mouvement, illustrée ci-dessous, dépend de la fraction de volume de toutes les phases à travers les propriétés ρ et μ :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{v}) + \nabla \cdot (\rho \bar{v} \bar{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \bar{g} + \bar{F} \quad (4.7)$$

où p est la pression statique, $\bar{\tau}$ est le tenseur des contraintes, et \bar{g} et \bar{F} sont la force de la gravité et les forces de volume.

L'une des limites du modèle s'observe dans des cas où les grandes différences de vitesse existent entre les phases, la précision des vitesses calculées à proximité de l'interface peut être affectée.

Le tenseur de contraintes peut être calculé par :

$$\bar{\tau} = \eta \left[(\nabla \bar{v} + \nabla \bar{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \bar{v} I \right] \quad (4.8)$$

où η est la viscosité moléculaire, I est le tenseur d'unité, et le second terme sur le côté droit est l'effet de la dilatation du volume.

Pour un domaine 2D axisymétrique, les équations de conservation de mouvement axiale et radiale sont données par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x}(r \rho v_x v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v_r v_x) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \eta \left(2 \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{v}) \right) \right] \\ + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial x} \right) \right] + F_x \end{aligned} \quad (4.9)$$

Et

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x}(r \rho v_x v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v_r v_r) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial r} \right) \right] \\ + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \eta \left(2 \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{v}) \right) \right] - 2 \eta \frac{v_r}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\eta}{r} (\nabla \cdot \vec{v}) + \rho \frac{v_x^2}{r} + F_r \end{aligned} \quad (4.10)$$

Où

$$\nabla \cdot \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} \quad (4.11)$$

Il faut noter que les vitesses et la pression calculées en chaque point du domaine sont des valeurs moyennes (près de l'interface), ainsi, dans les cas d'une grande différence de vitesse entre les phases, l'exactitude des vitesses et de pression à calculer près de l'interface peut être compromise.

- Transfert thermique pendant la coalescence et l'équation d'énergie

Les expériences consistent à déposer deux grains de polymère sur un support chauffant pour observer l'évolution de la coalescence au cours du temps. Dans ce cas, seule la conduction du support aux grains et la convection entre l'air chauffé par le support et les grains, sont prises en compte.

L'équation suivante est utilisée comme l'équation d'énergie lors de notre étude de simulation de phénomène de la coalescence par méthode VOF :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot [\vec{v}(\rho E_r + p)] = \nabla \cdot \left[k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{j}_j + (\overline{t_{eff}} \cdot \vec{v}) \right] + S_h \quad (4.12)$$

Où : k_{eff} est la conductivité effective, et J_j est la diffusion du flux d'espèce j.

Le terme $\nabla \left[k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{j}_j + (\overline{\tau}_{eff} \cdot \vec{v}) \right]$ représente l'énergie qui est transférée par la conduction, la diffusion d'espèce et la dissipation visqueuse. S_r concerne la chaleur de la réaction chimique et les autres sources de chaleur que nous avons définies.

Le terme E_T est défini par l'équation suivante :

$$E_T = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (4.13)$$

où l'enthalpie h est définie pour un gaz parfait par la relation suivante :

$$h = \sum_j Y_j h_j \quad (4.14)$$

Dans notre cas (fluide incompressible) :

$$h = \sum_j Y_j h_j + \frac{p}{\rho} \quad (4.15)$$

Dans les équations 4.14 et 4.15, Y_j est la fraction massique d'espèce j et :

$$h_j = \int_{T_{ref}}^T C_{p_j} dT \quad (4.16)$$

où

$$T_{ref} = 298.15 \text{ K}$$

Le modèle VOF traite de l'énergie E et de la température T en tant qu'une moyenne pondérée par le débit massique:

$$E = \frac{\sum_{q=1}^n \alpha_q \rho_q E_q}{\sum_{q=1}^n \alpha_q \rho_q} \quad (4.17)$$

où E_q pour chaque phase est basée sur la chaleur spécifique de cette phase et la température partagée. Les propriétés ρ et k_{eff} (conductivité thermique effectif) sont partagées par les phases. Le terme source, S_h , rassemble les contributions dues au rayonnement, ainsi que toute autre source de chaleur volumétrique. Comme dans le champ de vitesse, l'exactitude de la température près de l'interface est limitée dans les cas où il existe des grandes différences de température entre les phases. Ces problèmes aussi se posent dans les cas où les propriétés varient selon plusieurs ordres de grandeur. Par exemple, si un modèle comprend un métal liquide en combinaison avec de l'air, la conductivité des matériaux peut varier de près de quatre ordres de grandeur. Ces grandes différences dans les propriétés conduites à une série d'équation avec des coefficients anisotropes, peuvent conduire à une convergence et des limitations de précision.

- Propriétés du matériau

Dans les équations de conservation, les propriétés comme la densité et la viscosité sont déterminées à partir des propriétés intrinsèques de chaque phase en chaque point du domaine. Dans un écoulement bi-phasique, par exemple, de phase 1 et 2 respectivement, si la fraction volumique de la seconde phase est connue, la densité en chaque cellule est indiquée par :

$$\rho = \alpha_2 \cdot \rho_2 + (1 - \alpha_2) \cdot \rho_1 \quad (4.18)$$

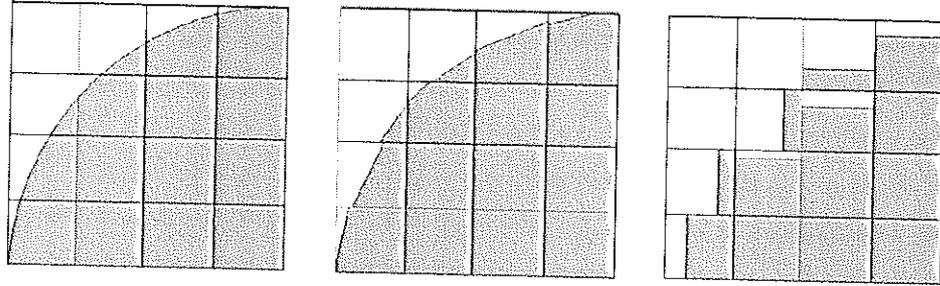
En général, pour un système à n phases, la densité moyenne est donnée par :

$$\rho = \sum_{i=1}^n \alpha_i \rho_i \quad (4.19)$$

Toutes les autres propriétés (viscosité,...) sont calculées de cette manière.

- Interpolation près de l'interface

La modélisation du volume de contrôle exige que les flux convectifs et diffusifs à travers les frontières (du volume de contrôle) soient calculés en prenant en considération les termes de sources à l'intérieur même du volume. Il y a quatre schémas pour le calcul des flux à travers les frontières du volume de contrôle pour le modèle VOF: reconstruction géométrique, « donor-acceptor », Euler explicite, et Euler implicite. La figure III.3 montre la forme réelle de l'interface ainsi que l'interface supposée pendant les calculs par les schémas de reconstruction géométrique et « donor-acceptor » respectivement.



a) Forme réelle de l'interface b) Le schéma de reconstruction géométrique c) Le schéma « donor-acceptor »

Figure 4.2 - Calcul de l'interface.

Les schémas explicite et implicite d'Euler traitent les cellules de l'interface avec la même interpolation que les cellules qui sont complètement remplies d'une phase ou d'une autre (c.-à-d., en utilisant les méthodes « *upwind* » standard, second ordre, ou schéma *QUICK*), plutôt que d'appliquer un traitement spécial, comme dans le cas des schémas de *reconstruction géométrique* et « *donor-acceptor* ».

- Le schéma reconstruction géométrique

Des schémas standards d'interpolation sont utilisés pour obtenir les flux à travers le volume de contrôle à chaque fois qu'une cellule est complètement remplie d'une phase ou d'une autre. Quand une cellule est près de l'interface (entre deux phases), le schéma *reconstruction géométrique* est employé.

Le schéma de *reconstruction géométrique* détermine l'interface entre les fluides en utilisant une séparation linéaire entre phases (Figure 4.2-b). Dans *Fluent 6.2* ce schéma est le plus précis et il est applicable généralement pour les mailles non structurées. Le schéma de *reconstruction géométrique* suppose que l'interface entre les deux fluides ait une allure linéaire dans chaque cellule et emploie cette forme linéaire pour le calcul de l'advection du fluide à travers les frontières des cellules.

La première étape dans ce schéma consiste à calculer la position de l'interface linéaire par rapport au centre de chaque cellule partiellement remplie, basée sur des informations sur la fraction volumique et ses dérivés dans la cellule. La deuxième étape consiste à calculer la quantité de fluide traversant chaque face de la cellule en utilisant les résultats de la première étape et les informations sur la distribution

normale et tangentielle de vitesse sur les faces de la cellule. La troisième étape sert à calculer la fraction volumique dans chaque cellule en utilisant la conservation de masse calculée pendant l'étape précédente.

Le schéma de reconstruction géométrique n'est utilisable que dans les calculs en instationnaire.

- Le schéma donneur-accepteur

Dans l'approche de donneur-accepteur, les schémas d'interpolation standards sont utilisés pour obtenir le flux de face lorsqu'une cellule est complètement remplie avec une phase ou une autre. Lorsque la cellule est près de l'interface entre deux phases, un système donneur-accepteur est utilisé pour déterminer le montant d'advection de fluide à travers la face [100]. Ce système identifie une cellule en tant que donneur d'un montant de fluide d'une phase et l'autre cellule (voisine) comme accepteur de cette même quantité de fluide, et est utilisé pour prévenir la diffusion numérique à l'interface. Le montant de fluide d'une phase qui peut traverser la frontière des cellules est limité par le minimum des deux valeurs : le volume de remplissage dans la cellule du donneur ou le volume libre dans la cellule accepteur. L'orientation de l'interface est également utilisée dans la détermination du flux de face.

L'orientation de face est horizontale ou verticale, selon le sens du gradient de la fraction volumique de la q-ème phase dans la cellule, et celle de la cellule voisine qui partage la face en question.

- **Dépendance du temps**

Pour des calculs dépendants du temps du modèle VOF, l'équation 4.7 est résolue en utilisant un schéma de temps explicite. *Fluent 6.2* raffine automatiquement le pas de temps pour l'intégration de l'équation de fraction volumique, mais on peut le raffiner manuellement en modifiant le nombre de courant [101]. On peut aussi choisir de mettre à jour la fraction volumique une fois pour chaque étape de temps (pas), ou une fois pour chaque étape d'itération pendant le calcul pour un pas de temps donné.

- **Tension Superficielle**

Le modèle VOF peut également inclure les effets de la tension superficielle le long de l'interface entre chaque paire de phases. Des spécifications additionnelles telles que les angles de contact entre les phases et les parois peuvent être ajoutés au modèle. Le coefficient de tension superficielle peut être constant, en fonction de la température, ou défini par un *UDF (User Defined Function)*. Le solveur inclura des termes de contraintes tangentielles additionnelles (Convection de Marangoni) qui sont dues à la variation du coefficient de tension superficielle. Les effets de la variation du coefficient de tension superficielle sont les plus importants dans le cas où l'apesanteur tend vers zéro. La tension superficielle surgit en raison des forces d'attraction entre les molécules dans un fluide donné. Considérons une bulle d'air dans l'eau, par exemple, dans la bulle le bilan des forces sur une molécule dues à ses voisins est zéro. Sur la surface, cependant, le bilan des forces est radial centripète, et l'effet combiné des composantes radiales de la force à travers la surface sphérique entière doit satisfaire le bilan des efforts extérieurs, augmentant de ce fait la pression du côté concave de la surface. La tension superficielle est une force, agissant seulement sur la

surface. Elle résulte de l'équilibre des forces d'attraction intermoléculaire radiales centripètes et les forces radiales extérieures dues au gradient de pression à travers la surface. Dans le cas où l'un des fluides (cas diphasique) n'est pas sous forme de bulles sphériques, la tension superficielle agit de telle sorte à réduire au minimum l'énergie libre en diminuant la taille de l'interface. Le modèle de tension superficielle utilisé dans *Fluent 6.2* est le modèle *Continuum Surface Force (CSF)* proposé par Brackbill et al. Dans le modèle VOF, la tension superficielle est introduite dans l'équation de conservation du mouvement par son terme source. Pour comprendre l'origine du terme source, on considère le cas particulier où la tension superficielle est constante le long de la surface, et où seulement les forces normales à l'interface sont considérées. On peut montrer que la chute de pression à travers la surface dépend du coefficient de tension superficielle σ et de la courbure extérieure donnée par les deux rayons des directions orthogonales, r :

$$P_1 - P_2 = \sigma \left(\frac{2}{r} \right) \quad (4.20)$$

où p_1 et p_2 sont les pressions dans les deux fluides de chaque côté de l'interface.

Dans *Fluent 6.2*, le modèle *CSF* est employé, lorsque la courbure extérieure est calculée à partir des gradients locaux à la normale de surface à l'interface. Soit \hat{n} la normale extérieure, définie comme étant le gradient de α_n , la fraction volumique de la n -ième phase.

$$\vec{n} = \vec{\nabla} \alpha_n \quad (4.21)$$

La courbure K est définie comme étant la divergence de la normale unitaire \hat{n} :

$$K = \nabla \cdot \hat{n} \quad (4.22)$$

Où

$$\hat{n} = \frac{\vec{n}}{|\vec{n}|} \quad (4.23)$$

La tension superficielle peut être écrite en termes de chute de pression à travers la surface. La force surfacique peut être exprimée comme une force de volume en utilisant le théorème de divergence. C'est cette force de volume représentant le terme source qui est ajoutée à l'équation de conservation de la quantité de mouvement. Elle a la forme suivante:

$$F_{vol} = \sum_{\text{pairs } \eta, j \leq i} \Gamma_{i,j} \frac{\alpha_i \rho_i K_j \nabla \alpha_i + \alpha_j \rho_j K_i \nabla \alpha_j}{\frac{1}{2}(\rho_i + \rho_j)} \quad (4.24)$$

Cette expression tient compte d'une superposition des forces près des cellules (volume de contrôle) où plus de deux phases sont présentes. Si seulement deux phases sont présentes dans une cellule, et si $K_i = -K_j$ et $\nabla \alpha_i = -\nabla \alpha_j$, l'équation 4.24 se simplifie à :

$$F_{vol} = \Gamma_{ij} \frac{\rho K_i \nabla \alpha_i}{\frac{1}{2}(\rho_i + \rho_j)} \quad (4.25)$$

Où ρ est la densité moyenne dans le volume de contrôle calculée en utilisant l'équation 4.19. L'équation 4.25 montre que le terme source de la tension superficielle pour une cellule est proportionnel à la densité moyenne dans la cellule.

Le calcul des effets de la tension superficielle sur les mailles triangulaires et tétraédriques n'est pas aussi précis que sur les mailles quadrilatérales (*QUAD*) et hexaèdres. Les cellules dans la région où les effets de tension superficielle sont les plus importants devraient donc être de type quadrilatères ou hexaèdre.

L'importance des effets de tension superficielle est déterminée sur la base de deux grandeurs sans dimension : le nombre de Reynolds, Re , et le nombre capillarité, Ca , ou le nombre de Reynolds, Re , et le nombre de Weber, We .

Pour des $Re \ll 1$, le nombre de capillarité devient le plus influent :

$$Ca = \frac{\eta U}{\Gamma} \quad (4.26)$$

Et pour des $Re \gg 1$, c'est le nombre de Weber qui a le plus d'intérêt:

$$We = \frac{\rho LU^2}{\Gamma} \quad (4.27)$$

Où U est la vitesse du jet libre.

Les effets de tension superficielle peuvent être négligés si $Ca \gg 1$ ou $We \gg 1$.

4.1.4 - Adhérence aux parois

Le modèle est pris du travail effectué par Brackbill et al [102]. Le modèle stipule qu'au lieu d'imposer cette condition aux limites à la paroi elle-même, l'angle de contact établi par le fluide avec la paroi est utilisé pour ajuster le vecteur normal à la surface dans les cellules près des parois. Cette hypothèse sur l'état de frontière dynamique a comme conséquence la correction de la courbure du fluide au contact de la paroi.

Si θ_w est l'angle de contact à la paroi, alors la normale à la cellule de la phase en contact avec la paroi est:

$$\hat{n} = \hat{n}_w \cos \theta_w + \hat{t}_w \sin \theta_w \quad (4.28)$$

Où \hat{n}_w et \hat{t}_w sont les vecteurs unitaires normal et tangentiel à la paroi, respectivement. L'angle de contact et la normale extérieure à la surface permettent de calculer la courbure locale de la surface, cette courbure est utilisée pour corriger les termes de force de volume dans le calcul de la tension superficielle.

L'angle de contact θ_w est l'angle entre la paroi et la tangente à l'interface à la paroi comme représenté sur la Figure 4.3.

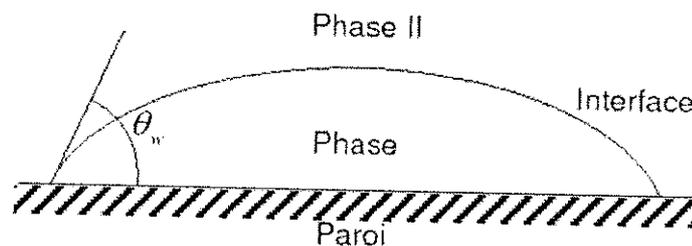


Figure 4.3 - Mesure de l'angle de contact.

4.1.5 - Modèle numérique

Les termes instationnaires des équations de Naviers- Stokes sont discrétisés au second ordre suivant un schéma implicite. L'algorithme " SIMPLE" centré est utilisé pour le couplage de pression- vitesse et une discrétisation de second ordre décentrée (Upwind) est utilisée pour les convectifs et diffusifs. Les équations de conservation sont résolues en utilisant un solveur segregated.

Le modèle VOF est par nature instationnaire. Dans Fluent, l'équation de fraction volumique (transport de phase) est résolue en utilisant un schéma de temps explicite. Le pas de temps est raffiné automatiquement, mais on peut le raffiner manuellement en modifiant le CFL.

4.1.6 - Résultats

La vérification du modèle de densification proposé dans le troisième chapitre ne peut pas être validée expérimentalement. On ne peut pas réaliser l'unité de volume considérée dans le modèle (Figure 4.4) qui est composée de 6 grains en 3 dimensions. Afin de vérifier notre hypothèse de fermeture d'espace libre entre six grains avec la progression de coalescence, nous avons utilisé la méthode de simulation par la méthode VOF.

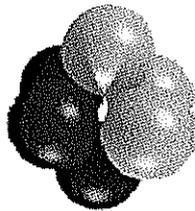


Figure 4.4 - Unité de volume.

Pour cela, l'unité de volume a été construite à partir des six grains de polypropylène (Figure 4.5). Grâce à différentes coupes dans des différentes directions (Figure 4.6) nous avons étudié le changement des espaces libres entre des grains sur chaque surface d'unité de volume ainsi que le changement de forme d'espace libre à l'intérieur de l'unité et le changement de sa diagonale.

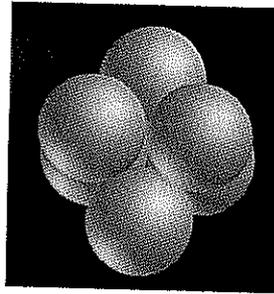


Figure 4.5 - Unité de volume composée de 6 grains de polypropylène (unité de volume étudiée lors de l'étude de simulation).

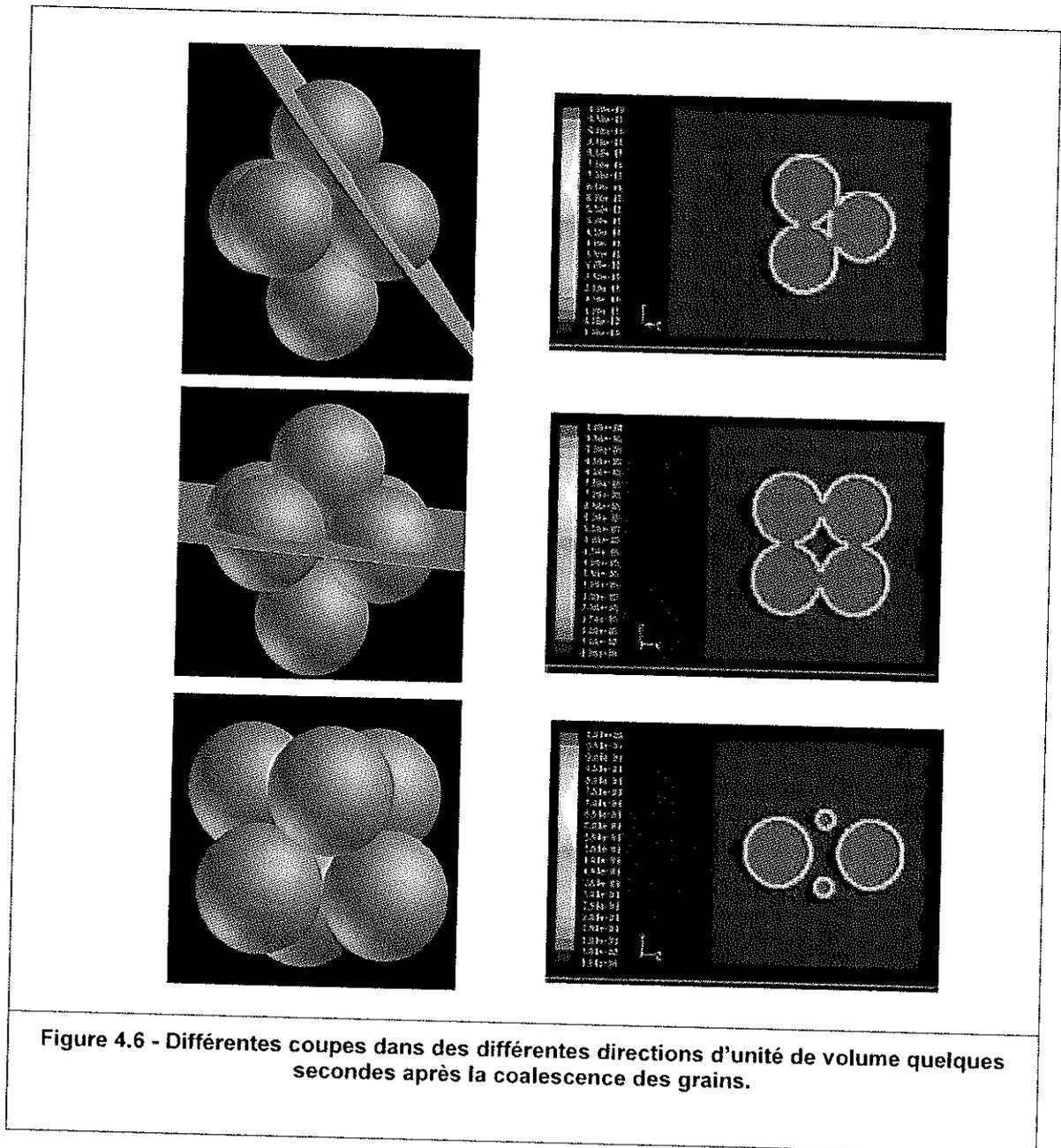


Figure 4.6 - Différentes coupes dans des différentes directions d'unité de volume quelques secondes après la coalescence des grains.

La Figure 4.7 montre l'évolution des espaces de la Figure 4.6 dans le temps et la progression de la coalescence.

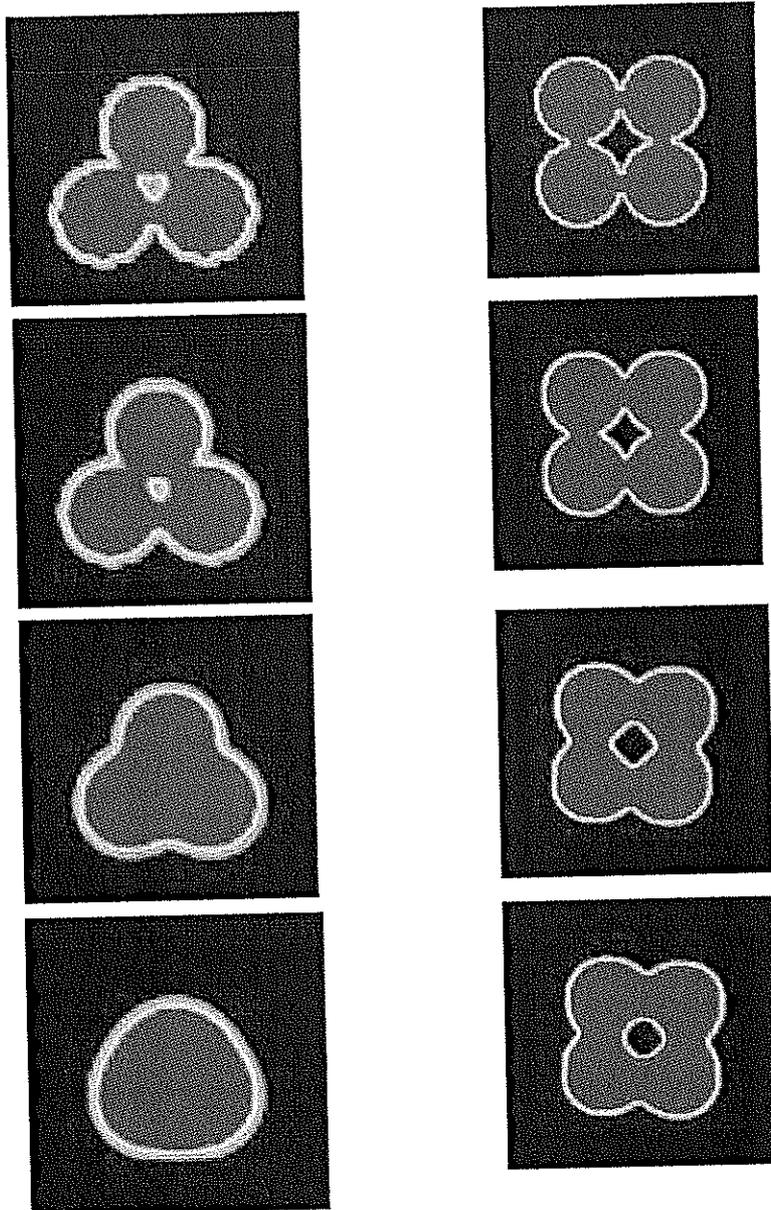


Figure 4.7 - Etude du changement de surface libre entre grains sur différentes coupes de l'unité de volume afin d'étudier le changement du volume de l'unité.

Le résultat obtenu confirme notre hypothèse. La formation d'espaces d'air fermés à l'intérieur d'unités de volume (air piégé dans le polymère) se déroule avec la fermeture des espaces entre les trois grains des surfaces d'unité. Le volume d'espace libre entre les grains de l'unité diminue avec le temps (Figure 4.7) jusqu'au moment où l'espace ouvert sur les surfaces de l'unité (l'espace entre les trois grains d'une

surface (Figure 4.7-c)) se ferme. A partir de ce moment, ce volume ne change plus. Sous la force de tension superficielle, la forme de cette espace devient sphérique (Figure 4.7-d).

Un autre but de l'utilisation des méthodes numériques est l'étude du comportement du polymère lors de la densification ainsi que la formation et le comportement des bulles. Expérimentalement l'observation de ces comportements n'est pas possible. La poudre des polymères utilisée n'est pas transparente, donc l'observation de ce qui se passe au sein de l'échantillon lors de la densification est impossible jusqu'à la fusion complète du dernier grain de poudre. L'observation de ces phénomènes peut être très utile pour mieux comprendre la nature de la densification de la poudre.

À l'aide de la méthode VOF nous avons réalisé la densification de plusieurs couches de grains de polymère sous différentes conditions. Lors de la densification de la poudre nous avons observé :

1. une fois les bulles d'air formées, sous la condition où il n'y a pas d'écoulement de polymère (en conséquence de changement de densité), leurs mouvements dans le polymère fondu sont très lents et négligeables (Figure 4.8)
2. il y a un important changement de volume lors de la densification (formation des couches de polymère fondu à partir de la poudre). Ce changement permet l'écoulement du polymère lors de la densification. Les bulles d'air formées dans le polymère fondu se déplacent avec cet écoulement. Le déplacement des bulles peut produire différents phénomènes selon les conditions de la densification et les positions des bulles dans le polymère :
 - *la migration des bulles jusqu'à la surface et leur échappement (Figure 4.9)*
 - *la coalescence des bulles et la formation d'une plus grande bulle à partir de plusieurs autres bulles.*
3. à l'inverse des bulles au sein du polymère fondu, les bulles formées sur la surface du moule restent quasiment statique et on n'a pas observé de déplacement ou de coalescence de ces bulles.

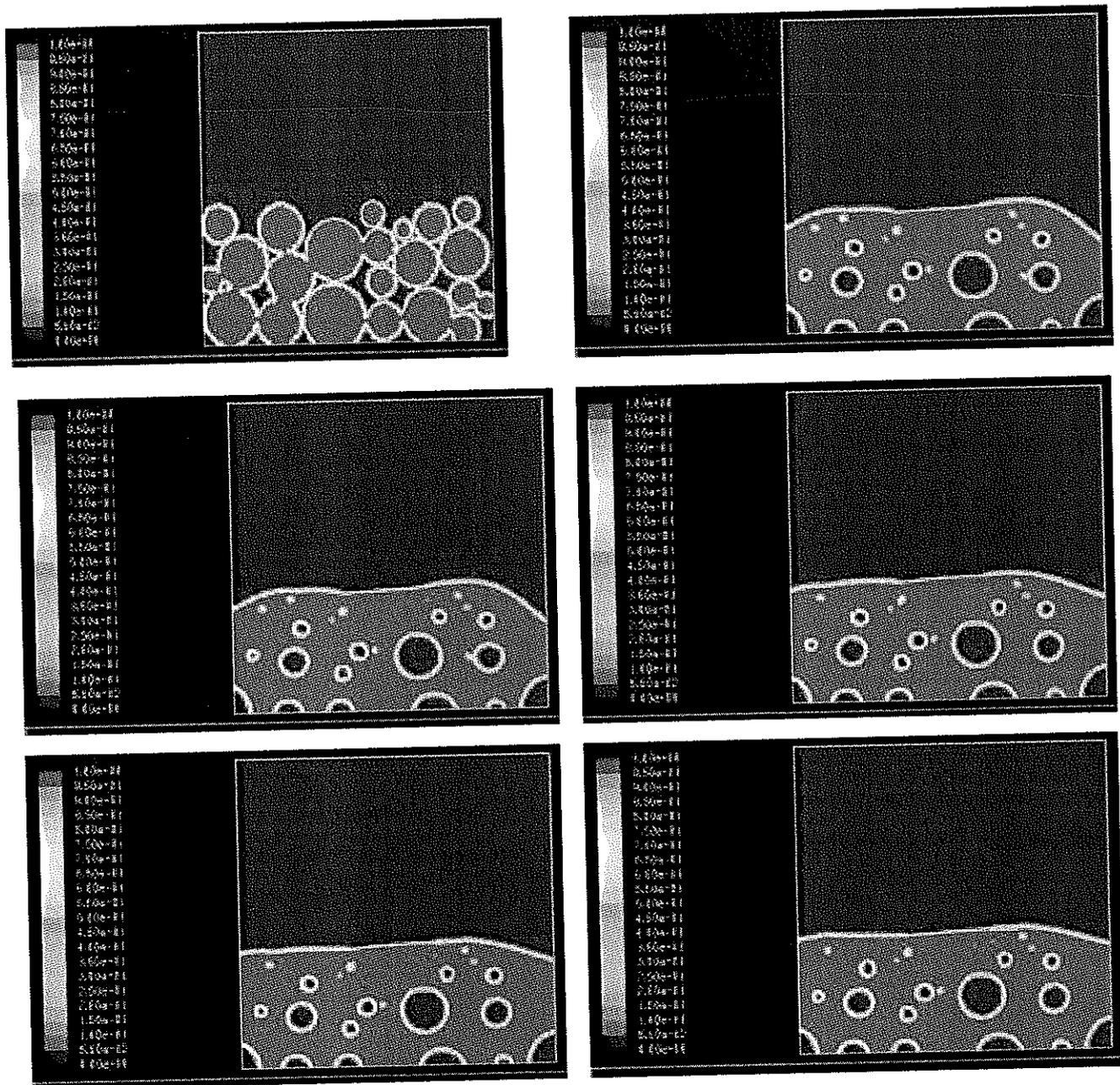


Figure 4.8 - Position des bulles d'air formées dans le polymère fondu a) tout de suite après disparition des grains de poudre b) après 2 min, c) après 5 min et d) après 10 min.

4. l'effet de différents paramètres sur la pression intérieure des bulles. La comparaison de la pression des bulles de même taille à la surface du moule et au sein du polymère montre que la pression des bulles formées à la surface du moule est inférieure. Comme expliqué lors du troisième chapitre, une petite pression peut se traduire par une longue durée de vie.

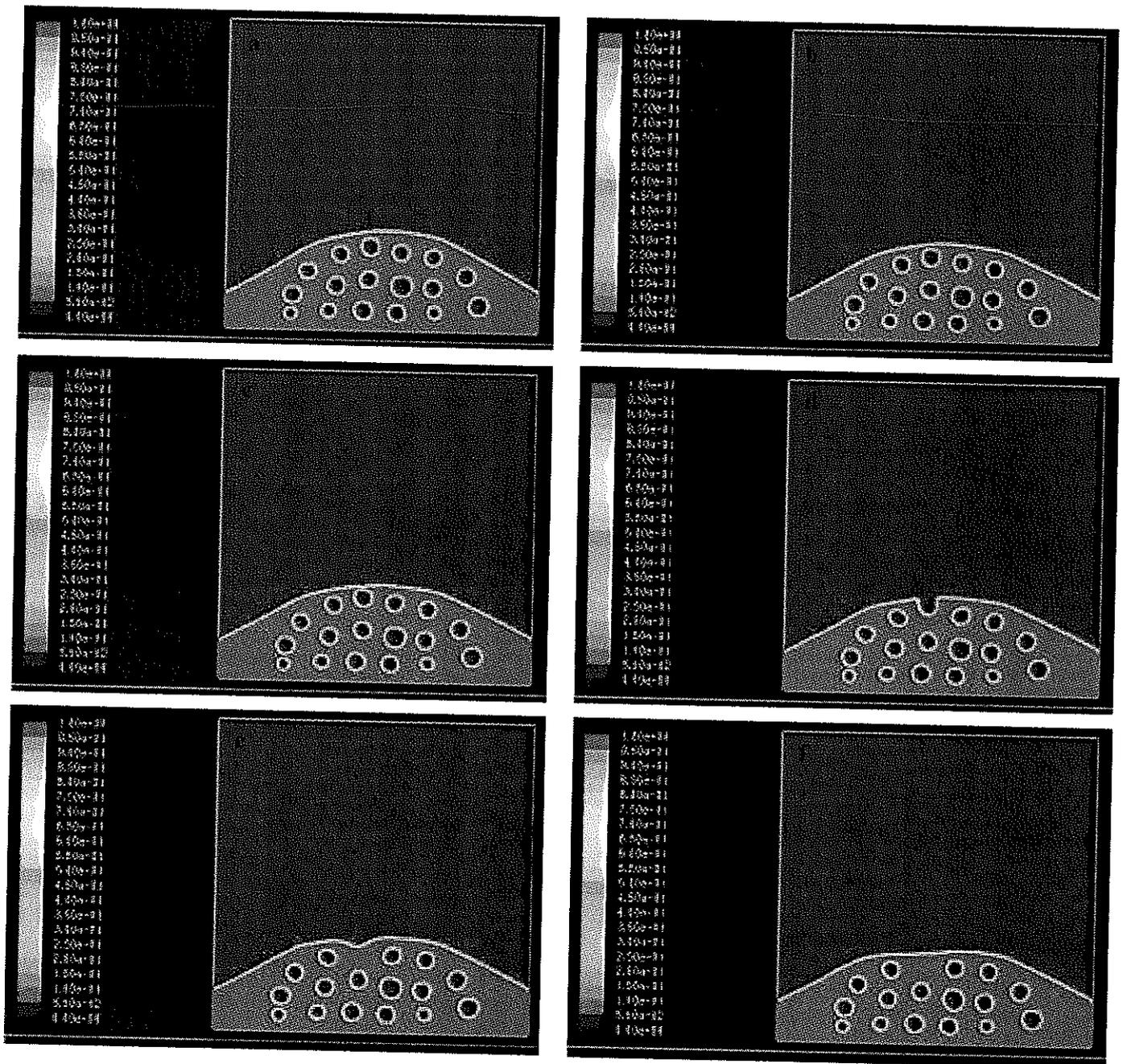


Figure 4.9 - Mouvement de bulle numéro 1 vers la surface libre, sous l'effet de l'écoulement de polymère et son échappement.

- l'effet de la température sur la densité finale du polymère (nombre et taille des bulles formées). Lors des études expérimentales sur la densification, les résultats obtenus ont montré que dans la limite de température appliquée au rotomoulage, la densité finale diminue avec l'augmentation de la température. Comme l'observation directe de la densification n'est pas possible de manière expérimentale, l'explication du phénomène reste une hypothèse. Afin de vérifier ce phénomène,

on a appliqué deux températures de densification différentes pour une disposition aléatoire de grains de différentes tailles (Figure 4.10). Les résultats finaux confirment les résultats obtenus lors des essais expérimentaux. On peut constater sur la Figure 4.10 que le nombre de bulles d'air restant dans le polymère fondu dans le cas A ($T=220$) est plus important par rapport au cas B ($T=180$).

Le nombre de bulles d'air formées lors de la densification de la première couche dans les deux cas A et B est identique (Figure 4.10). Lors de la coalescence des grains posés sur la couche fondue, l'évolution de la densité n'est pas identique dans les deux cas. La température appliquée dans le cas B est inférieure par rapport au cas A. Les vitesses de coalescence et de densification sont donc moins rapides. La formation d'une autre couche de polymère fondu sur la première couche formée a besoin de plus de temps dans le cas B. Cela permet à la bulle 1 (la plus proche de la surface) d'arriver à la surface et de s'échapper. Au contraire, dans le cas A où les vitesses de coalescence et la densification sont importantes, la bulle 1 n'a pas suffisamment de temps pour s'échapper (Figure 4.10).

Finalement la quantité d'air restant dans le cas A est plus importante. Cette observation explique les résultats expérimentaux obtenus lors de la densification de la poudre à différentes températures.

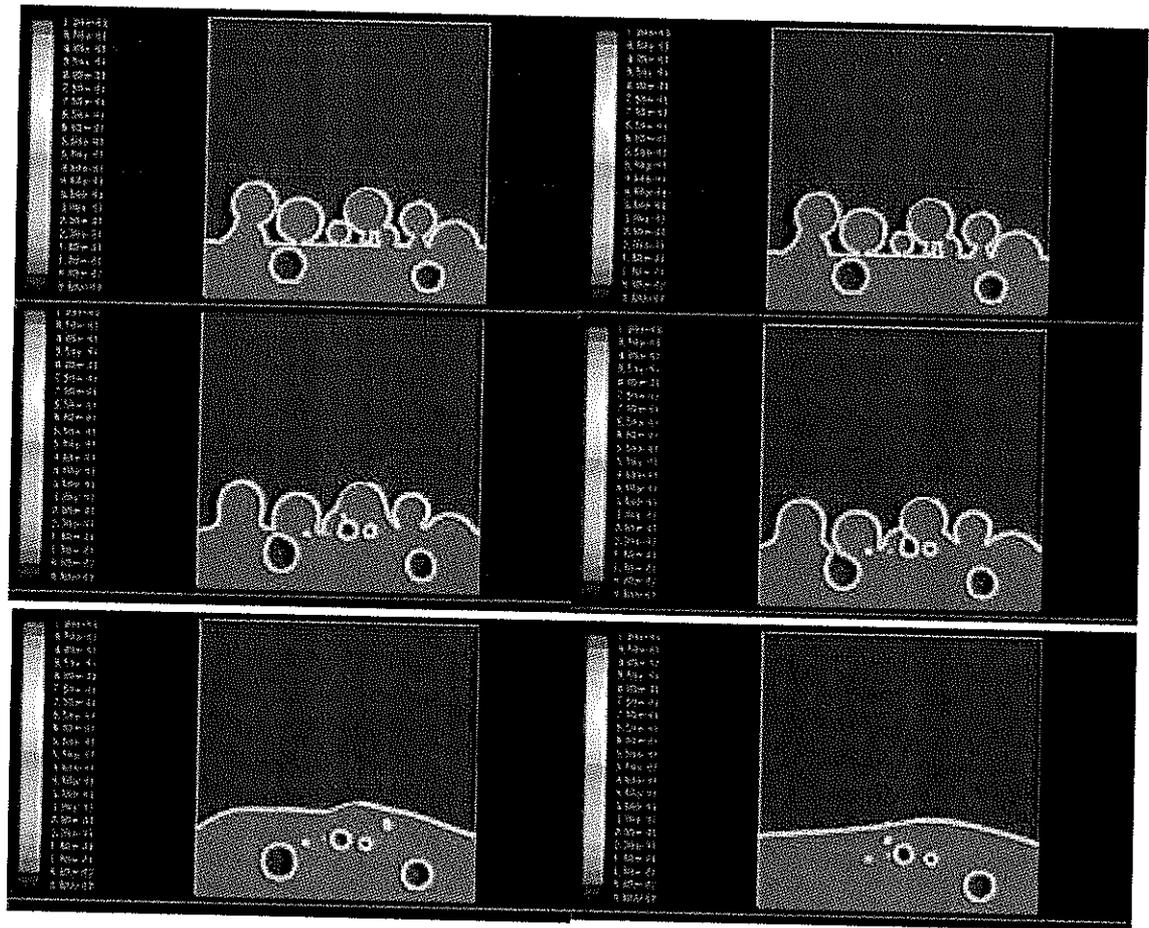


Figure 4.10 - Densification de deux géométrie identiques de grains de polymère à a) 220°C et b) 180 °C.

6. les effets de la viscosité et de la tension superficielle du polymère sur la pression interne des bulles. Les équations obtenues pour le calcul de la pression (expliquées lors du troisième chapitre) montrent que la tension superficielle du polymère a un effet important sur la pression interne des bulles (équation 4.29 [5]). Ce paramètre est un facteur important pour la durée de vie des bulles. L'augmentation de la force de tension superficielle diminue la durée de vie des bulles. La Figure 4.11 montre la pression interne de deux bulles d'air formées dans les mêmes conditions à partir de deux polymères avec des forces de tension superficielle différentes. Les autres caractéristiques de deux polymères sont constantes, seulement leurs tensions superficielles sont différentes.

$$P_b = P_\infty + \frac{2\Gamma}{R} \quad (4.29)$$

Où P_{∞} est la pression d'ambient, Γ est le coefficient de la tension superficielle de polymère et R est le rayon de bulle d'air.

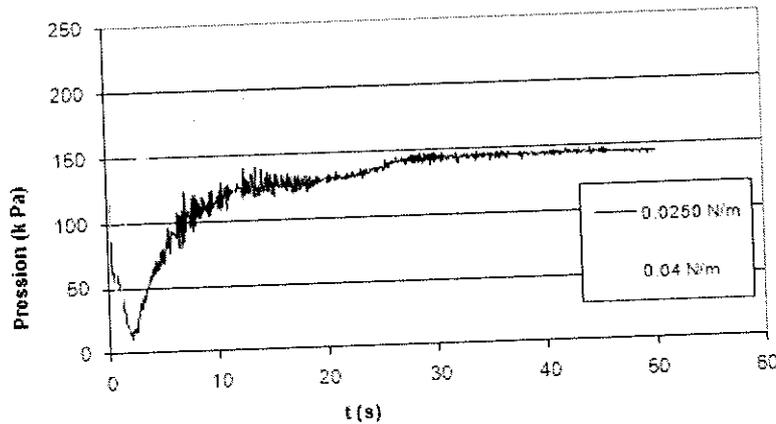


Figure 4.11 - Comparaison de la pression finale de deux bulles identiques dans deux polymères ayant différentes tensions superficielles.

4.2 - SPH

Les méthodes particulières sont une classe de méthode permettant de résoudre des problèmes réels de la mécanique des fluides. Chacune des particules représente un volume du milieu simulé.

Les particules d'échantillonnage sont identifiées comme les porteuses des entités concrètes, par exemple, masse, position, vitesse, etc. mais les particules peuvent également transporter des quantités estimées de domaine physique selon le problème, par exemple, masse volumique, température, pression, etc.

En fonction de la taille du modèle, la taille des particules peut varier, d'un petit groupe d'atomes ou de molécules aux régions macroscopiques dans un milieu solide ou fluide [103]. Les particules peuvent aussi fonctionner comme des points matériels dans un cadre Lagrangien, et l'évolution du système est alors déterminée par la conservation physique de masse, mouvement et d'énergie. En tant que tel, les méthodes de particules sont strictes, et peuvent avoir plus avantages.

SPH est un exemple des méthodes de particules proposé par Monaghan en 1977 [104]. Au début, cette méthode a été inventée pour résoudre les problèmes astrophysiques dans un espace ouvert en trois dimensions. Le mouvement collectif de ces particules est similaire à l'écoulement d'un liquide ou la circulation d'un gaz, et il peut être modélisé par les équations d'hydrodynamique pour un fluide newtonien.

En SPH, l'état d'un système est représenté par un ensemble de particules qui possèdent les mêmes propriétés et qui interagissent les une avec les autres en respectant une fonction de poids (noyau de lissage).

La discrétisation des équations de conservation est lagrangienne. Il existe plusieurs formulations basées sur des particules pour calculer la densité locale, la vitesse et l'accélération du fluide. La pression du fluide est calculée à partir de la densité en utilisant une équation d'Etat, l'accélération des particules est ensuite calculée à partir du gradient de pression et de la densité. Pour la simulation des faibles nombres de Reynolds, les effets de la viscosité sur l'accélération des particules sont également inclus. En tant que méthode lagrangienne, la méthode SPH est conservative en masse.

En SPH, il n'y a pas de suivi d'interface de manière explicite. Le mouvement du fluide est représenté par le mouvement des particules et des surfaces de fluide ou l'interfaces fluide-fluide se déplacent avec des particules. Les quantités obtenues par SPH sont macroscopiques et sont calculés comme des moyennes pondérées des particules voisines. Comme chaque particule représente une fraction volumique du domaine de simulation, pour obtenir des résultats plus précis, la quantité moyenne de particules doit être élevée.

SPH a plusieurs avantages par rapport aux méthodes Eulérienne:

- *grâce à sa nature lagrangien et adaptative, la méthode est capable de gérer parfaitement des problèmes d'écoulement par convection et de grandes déformations.*
- *Des surfaces libres complexes, comme celle de la fragmentation peuvent être modélisées naturellement sans avoir besoin de toute forme de suivi de surface explicite.*
- *Les physiques compliqués (comme les écoulements multi-phasiques), les équations d'Etat réalistes, la compression, le rayonnement et la solidification peuvent être ajoutés facilement,*
- *La méthode est capable de gérer facilement des géométries complexes en deux et trois dimensions,*
- *La mise en place d'un code de calcul pour des problèmes complexes est relativement facile*

Une autre caractéristique unique et attrayante de la méthode SPH est la combinaison harmonieuse de la formulation de Lagrange et la prise en compte de l'interaction entre les particules. Grâce à cette dernière, les particules SPH en plus de leur propriété géométrique de point d'interpolation (comme les particules dans d'autres méthodes sans maillage) portent aussi en elles les propriétés du matériau [105].

La méthode SPH a été initialement développée pour des applications d'astrophysique [106, 107]. Depuis son invention, elle a été largement étudiée et appliquée dans différents domaines : dynamique des

matériaux élasto-plastiques [108, 109, 110], écoulement de surface libre [111], faible nombre de Reynolds écoulement visqueux [112, 113, 114], frottement de solide [115], fluides incompressibles [116, 117], transfert de chaleur [118], écoulement multi-phasique [119, 120], écoulement géophysique [121, 122, 123], et modélisation de la turbulence [124].

4.2.1 - Interpolation

La méthode SPH a été développée pour des problèmes de l'hydrodynamique qui sont fondamentalement en forme d'équations différentielles partielles des variables du domaine telles que la densité, la vitesse, l'énergie, etc. Une formulation SPH pour une équation aux dérivées partielles se fait en deux étapes: une représentation intégrale (sous forme continue) d'une fonction et / ou de ses dérivés, et une représentation discrétisée.

4.2.2 – Approximation par noyau

L'approximation par noyau de la méthode SPH implique une représentation d'une fonction et ses dérivées en utilisant une fonction spéciale, généralement qualifiée comme fonction de lissage. L'approximation par noyau d'une fonction $A(x)$ utilisée dans la méthode SPH est définie par l'expression suivante :

$$A(r) = \int_{\Omega} A(r') \delta(r - r') dr' \quad (4.30)$$

Où A est un vecteur tri- dimensionnel et δ est une fonction de Dirac delta donnée par cette équation:

$$\delta(r) = \begin{cases} \infty & \|r\| = 0 \\ 0 & \|r\| \neq 0 \end{cases} \quad (4.31)$$

Dans l'équation 4.30, Ω est le volume qui contient x . L'équation 4.30 implique que la fonction peut être représentée sous une forme intégrale. Comme la fonction Dirac est utilisée, la représentation intégrale de l'équation 4.31 est exacte et rigoureuse, tant que $A(x)$ est définie et continue dans Ω .

En remplaçant la fonction delta du noyau $\delta(x-x')$ par une fonction de lissage $W(x-x')$, l'approximation de $A(x)$ est donnée par :

$$A(r) = \int_{\Omega} A(r')W(r-r',h)dr' \quad (4.32)$$

Où h est la longueur de lissage pour définir la zone d'influence de la fonction de lissage W . L'approximation de la dérivée spatiale $\nabla A(x)$ peut être obtenue simplement en remplaçant $A(x)$ par $\nabla A(x)$ dans l'équation 4.32 ce qui donne :

$$\nabla A(r) = \int_{\Omega} [\nabla A(r')]W(r-r',h)dr' \quad (4.33)$$

La fonction de lissage doit satisfaire:

$$\int_{\Omega} W(r,h)dr = 1 \quad (4.34)$$

Et

$$\lim_{h \rightarrow 0} W(r,h) = \delta(r) \quad (4.35)$$

Le noyau doit aussi être positif :

$$W(r,h) \geq 0$$

$$W(r,h) = W(-r,h) \quad (4.36)$$

La fonction de pondération W est paire et normalisée donc l'interpolation est d'une précision de second ordre [125].

Lors de la simulation numérique par SPH, nous avons utilisé une fonction spline cubique :

$$W(r, h) = \frac{15}{7\pi h^2} \begin{cases} \frac{2}{3} - \left(\frac{r}{h}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{h}\right)^3 & 0 \leq \frac{r}{h} < 1 \\ \frac{1}{6}\left(2 - \left(\frac{r}{h}\right)\right)^3 & 1 \leq \frac{r}{h} < 2 \\ 0 & \frac{r}{h} \geq 2 \end{cases} \quad (4.37)$$

α_D est un coefficient de normalisation qui dépend de la dimension de l'espace. Il est égal à $\frac{1}{h}$, $\frac{15}{7\pi h^2}$ ou $\frac{3}{2\pi h^3}$ pour des dimensions de l'espace respectivement 1D, 2D et 3D.

4.2.3 - Approximation des particules

Un domaine Ω est rempli par une série de particules (arbitrairement distribuées en général comme on peut le voir sur la Figure 4.12). Ces particules peuvent être, soit des particules centrales initialement générées à l'aide d'un outil de maillage ou des particules initialement générées en utilisant des modèles de discrétisation de l'espace. L'état du système est représenté par ces particules, chacune associée à des propriétés du domaine. Ces particules peuvent être utilisées non seulement pour l'intégration, l'interpolation, ou la différenciation, mais aussi pour représenter le matériau. On peut considérer ces particules comme les centres de masse correspondant aux sous domaines de la matière. Le volume d'un sous domaine est localisé sur la particule correspondante. Si la masse des particules et la densité sont concernées, le volume localisé peut également être remplacé par le rapport de la masse correspondant à la densité m_i/ρ_i .

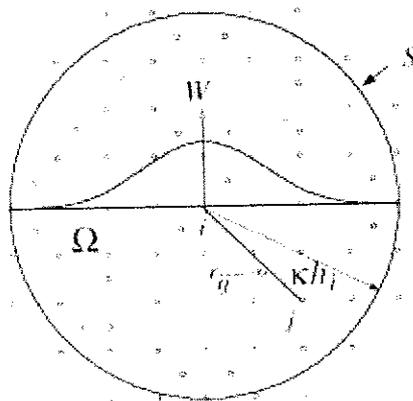


Figure 4.12 - Approximation d'une particule i , à l'aide des particules se trouvant dans le support de la fonction kernel représenté par un cercle de rayon kh .

Après avoir représenté le domaine de calcul avec un nombre défini de particules, la forme continue de l'approximation du noyau exprimée dans l'équation 4.32 peut être écrite en forme discrétisée de la sommation des particules voisines comme l'équation suivante :

$$A(r) = \sum_{j=1}^N \frac{m_j}{\rho_j} A(X_j) W(X - X_j, h) \quad (4.38)$$

Où N est le nombre total de particules. En raison de la compacité de la fonction de lissage, il peut également être interprété comme le nombre total de particules qui se trouvent dans le support qui a une distance de coupure, caractérisé par la longueur de lissage, h , multiplié par κ qui est une constante scalaire. Cette procédure de sommation sur les particules voisines est appelée approximation particulaire. Cette dernière stipule que la valeur d'une fonction à une particule peut être approchée en utilisant la moyenne des valeurs de la fonction à toutes les particules dans le support pondérée par la fonction de lissage. L'approximation d'une dérivée peut être calculée selon l'équation suivante :

$$\nabla \cdot A(r) = \sum_{j=1}^N \frac{m_j}{\rho_j} A(X_j) \cdot \nabla W(X - X_j, h) \quad (4.39)$$

L'équation 4.39 indique que la valeur du gradient d'une fonction à une particule peut être approchée en utilisant la somme des valeurs de cette fonction à toutes les particules dans le support pondérée par le gradient de la fonction de lissage. L'approximation dans les équations 4.38 et 4.39 convertit la forme continue de l'approximation d'une fonction et de ses dérivées aux sommations discrétisées basées sur un ensemble arbitraire de particules. L'utilisation de sommations de particules pour l'approximation intégrale, est en fait une approximation clé qui rend le SPH une méthode simple pour l'intégration numérique sans l'aide d'un support fixe (maillage). Il est également le facteur principal qui influence la précision de la solution de la méthode SPH.

4.2.4 - Équation de continuité

Dans le cadre de notre étude par la méthode SPH, nous avons choisi cette équation comme l'équation de continuité de SPH. Cette équation montre clairement que le taux de variation de la densité d'une particule est étroitement lié à la vitesse relative entre cette particule et toutes les autres particules voisines dans le support. Le gradient de la fonction de lissage détermine la contribution de ces vitesses relatives.

$$\frac{d\rho_a}{dt} = \sum_b m_b (v_a - v_b) \nabla W_{ab} \quad (4.40)$$

Comme les positions et les vitesses n'apparaissent que comme des différences, cette expression a de bonnes propriétés de conservation numérique et n'est pas affectée par les surfaces libres ou des discontinuités de densité.

4.2.5 - Equation de conservation de quantité de mouvement

L'équation 4.42 représente la formulation SPH de l'équation d'Euler (équation 4.41 pour un fluide incompressible).

$$a_i = \frac{du_i}{dt} = \frac{F_i}{\rho_i} \quad (4.41)$$

Où F_i est la force totale appliquée sur la particule i .

$$\frac{dv_i}{dt} = \sum_j m_j \left[- \left(\frac{P_i}{\rho_i^2} + \frac{P_j}{\rho_j^2} \right) + \Pi_{ij} \right] \nabla_j W_{ij} + g \quad (4.42)$$

Où g est la force de gravité et Π_{ij} est la viscosité artificielle.

La plupart des implémentations de SPH applique une viscosité artificielle pour modéliser les ondes de choc ou simplement pour stabiliser un schéma numérique. De nombreuses formes de viscosité artificielle ont été proposées. Nous avons utilisé l'équation proposée par Cleary [126] pour introduire la viscosité artificielle dans nos calculs :

$$\frac{\xi}{\rho_i \rho_j (\eta_i + \eta_j) r_{ij}^2 + \varepsilon^2} \frac{4\eta_i \eta_j}{v_j \cdot r_{ij}} \quad (4.43)$$

Lors de l'écoulement, l'approximation implique l'augmentation de la densité. Dans ce cas, la force de pression entre des particules devient répulsive. Cette force diminue la densité, pour la garder proche de la

densité du reste du fluide. A l'inverse, quand des particules s'éloignent, la densité diminue et pour modifier cette diminution, la force de pression devient attractive. La Figure 4.13 représente les comportements produits par la force de pression pour différentes densités.

Ces variations de la force de pression en fonction de la densité, assurent une distribution uniforme des particules et le fluide se comporte comme un fluide incompressible.

4.2.6 - Longueur de lissage

La longueur de lissage, h [m], à partir d'un noyau est vitale pour une simulation stable et robuste d'un fluide. La valeur de longueur de lissage détermine le nombre de voisins à prendre en compte dans le calcul. Théoriquement quand $h \rightarrow \infty$, les calculs SPH sont plus précis mais le choix d'une très grande longueur de lissage peut engendrer des résultats inexacts. L'explication simple de cela, c'est que le nombre de particules dans les simulations de fluide en temps réel est faible. Quand h est grand, l'effet des particules les plus proches, pris en compte par le noyau, est moins important par rapport une plus petite valeur h . Dans ce cas-là, la solution est diffuse et les formes locales de la solution ne sont pas captées correctement. Si h atteint aussi à plusieurs reprises au-delà des particules, les résultats obtenus ne seront pas satisfaisants. Quand $h \rightarrow 0$, les résultats obtenus ne seront pas exacts non-plus car il n'y a pas assez de particules pour qu'elles soient prises en compte par le noyau. La Figure 4.14 représente ce problème en deux dimensions : La longueur de lissage souvent utilisée est $h=2\delta x$, où δx est la distance initiale entre les particules.

4.2.7 - Equation d'état

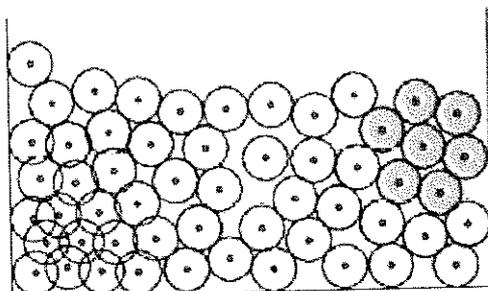
Dans la méthode SPH, la pression dynamique est déduite à l'aide d'une équation d'état. L'équation d'état la plus utilisée est l'équation proposée par Cole [127] :

$$P = B \left(\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma - 1 \right) \quad (4.44)$$

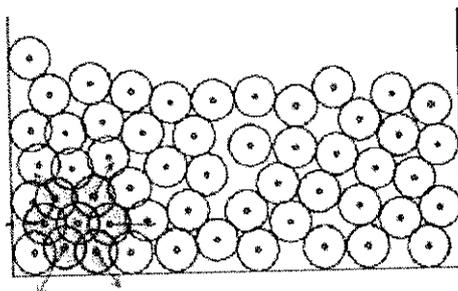
$$\text{Où } B = \frac{c_s^2 \rho_0}{\gamma}$$

Une faible densité dans la région marquée produira des forces de pression attractives.

γ est une constante égale à 7 dans notre cas et c_s est la vitesse du son dans le milieu de l'écoulement. Cette équation relie la pression dynamique et la densité.



Densité équilibrée dans la région marquée, donc il n'y pas de production de force de pression.



Une forte densité dans la région marquée produira des forces de pression répulsives.

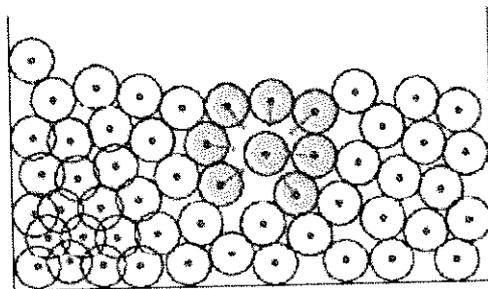
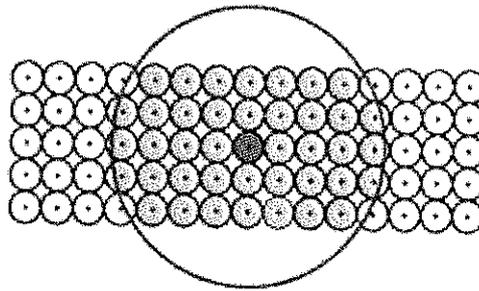
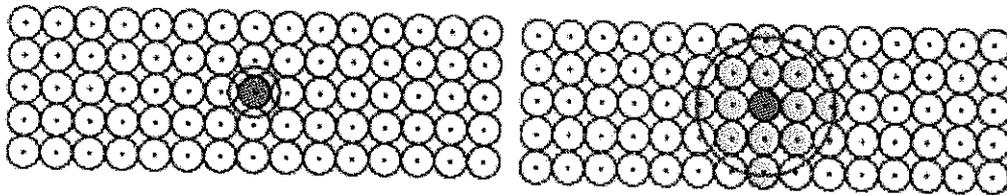


Figure 4.13 - Comportements des forces de pression pour différentes densités.



Longueur de lissage très importante



Longueur de lissage très petite

une longueur de lissage utilisable

Figure 4.14 - Illustration 2D du problème de l'utilisation d'une longueur de lissage a) très importante, b) très petite. La sphère sombre au centre est la particule en question, la longueur de lissage est représentée par un cercle.

4.2.8 - Masse et densité

Dans la méthode SPH, la masse des particules est une constante définie par l'utilisateur. Par contre la densité est un champ continu du fluide, qui doit être calculée. Dans la formulation SPH, la densité dépend uniquement de la masse des particules. Dans une particule i la densité peut être calculée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 \rho_i &= \rho(r_i) \\
 &= \sum_j \rho_j \frac{m_j}{\rho_j} W(r_i - r_j, h) \\
 &= \sum_j m_j W(r_i - r_j, h)
 \end{aligned}
 \tag{4.45}$$

4.2.9 - Pression

Si la pression est connue pour chaque particule, la force de pression pour une particule i peut être calculée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} f_i^{\text{pressure}} &= -\nabla p(r_i) \\ &= -\sum_{j \neq i} p_j \frac{m_j}{\rho_j} \nabla W(r_i - r_j, h) \end{aligned} \quad (4.46)$$

La pression calculée par l'équation 4.46 n'est pas symétrique. Cela peut être vérifié en considérant seulement l'interaction entre deux particules. La première particule n'utilise que la pression de la seconde particule pour calculer sa force de pression et vice versa. Comme généralement les pressions des particules ne sont pas égales, la force de pression sera asymétrique, et la loi d'action-réaction ne sera pas conservée. Afin de satisfaire l'asymétrie du système, l'équation 4.47 est utilisée pour des calculs de pression.

$$f_i^{\text{pressure}} = -\rho_i \sum_{j \neq i} \left[\frac{p_j}{\rho_j^2} + \frac{p_i}{\rho_i^2} \right] m_j \nabla W(r_i - r_j, h) \quad (4.47)$$

4.2.10 - Gravité

La force de gravité agit également sur toutes les particules du fluide, et peut être calculé par :

$$f_i^{\text{gravity}} = \rho_i g \quad (4.48)$$

Où g est l'accélération gravitationnelle vers le bas.

4.2.11 - Tension superficielle

La tension superficielle est une force perpétuelle appliquée sur la surface libre d'un fluide. Cette force n'est pas prise en compte dans les équations des Navier-stockes et on la considère généralement comme une condition aux limites.

Pour un fluide lagrangien les frontières peuvent être identifiées par des particules. Les molécules de fluide sont influencées par les forces attractives des molécules voisines. Ces forces sont en équilibre parfait à l'intérieur du fluide mais pas sur la surface. Donc des forces déséquilibrées à la surface causent la tension de surface. Les forces de tension de surface agissent dans le sens de la surface vers l'intérieur

du fluide et lient la surface de fluide. Cette force diminue la courbure en réduisant la surface. La Figure 4.15 représente le comportement de la force de tension superficielle.

L'équation de conservation du mouvement en SPH se présente sous la forme suivante :

$$\frac{dv_a}{dt} = - \sum_b m_b \frac{P_a + P_b}{\rho_a \rho_b} \nabla_a W_{ab} + \sum_b \frac{m_b (\mu_a + \mu_b) V_{ab}}{\rho_a \rho_b} \left(\frac{1}{r_{ab}} \frac{\partial W_{ab}}{\partial r_a} \right) + (a_s)_a \quad (4.49)$$

Où a_s est la tension de surface par unité de masse. Il existe plusieurs modèles de calcul et de modélisation de la tension superficielle.

Morris [120], a utilisé la méthode CSF (continuum surface force) pour la simulation de la tension superficielle. Cette méthode [128] permet la simulation numérique de la tension superficielle sans restriction en raison de la géométrie du flux.

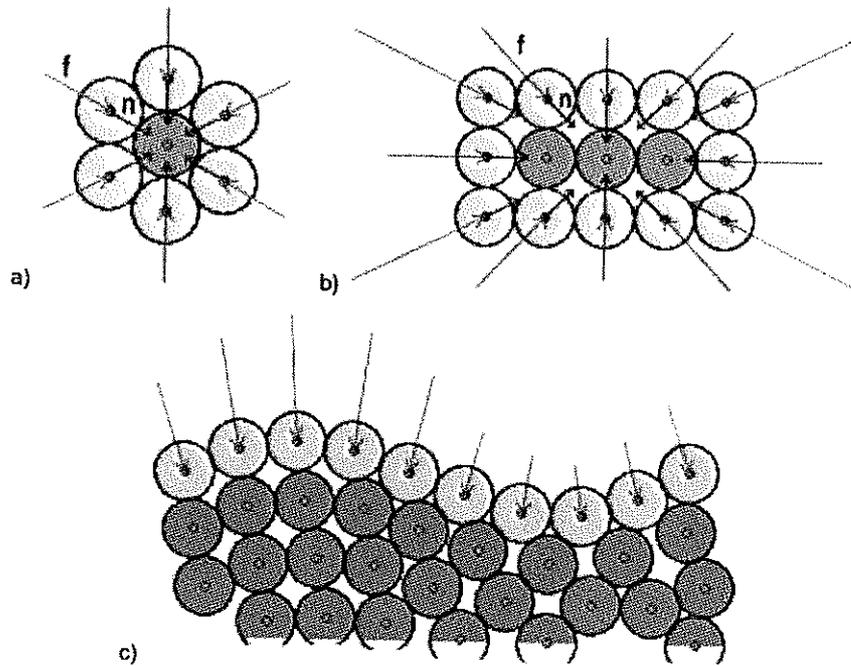


Figure 4.15 - Comportements de la force de tension superficielle. Vecteur normal à la surface(n) des particules en direction du fluide. a) La force de tension superficielle agit avec la même force sur une forme sphérique. b) La force de tension superficielle dépend de la courbure. c) une courbure positive produit (à gauche) une force de tension superficielle plus forte par rapport une courbure négative (à droite) mais la force de tension de surface dans tous les cas agit dans la direction du fluide.

Dans le modèle CSF, la tension de surface se traduit par une force par unité de volume, F_s :

$$F_s = f_s \delta_s \quad (4.50)$$

Où δ_s est fonction delta, et f_s est la force par unité de surface donnée par ;

$$f_s = \Gamma k \hat{n} + \nabla_s \Gamma \quad (4.51)$$

Où Γ est le coefficient de tension de surface, \hat{n} est l'unité de la normale à l'interface, k est la courbure de l'interface et ∇_s est le gradient de la surface.

Le deuxième terme de cette équation agit tangentiellement à l'interface, ce qui oblige le fluide à se déplacer de la région de faible tension de surface vers la région avec la tension de surface supérieure.

Le premier terme de l'équation 4.51 est une force qui agit à l'interface selon la normale. Cette force est due à la tension de surface en raison de la force de courbure locale. Cette force tente de réduire la surface totale (et donc l'énergie de surface). La normale à l'équation 4.51 peut être obtenue de la manière suivante :

$$n = \frac{\nabla c}{[c]} \quad (4.52)$$

Où c est la fonction de couleur de l'identification des particules [129].

4.2.12 - Couleur

Le facteur de couleur est une quantité supplémentaire de valeur égale à 1 dans les particules et 0 partout ailleurs. Dans le cas de la simulation bi-phasique, le code de couleur dans une phase est considéré égal à 1 et le code de couleur de l'autre phase est égal à 0. Comme expliqué précédemment, le calcul des paramètres d'une particule dans la méthode SPH se fait en utilisant les valeurs de ce paramètre pour les particules voisines. A l'interface de deux phases, la couleur des particules ont une valeur entre 0 et 1 (Figure 4.16). Dans la formulation SPH, le champ de couleur lissé dans la particule i peut être calculé par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 c_i &= c(r_i) \\
 &= \sum_j c_j \frac{m_j}{\rho_j} W(r_i - r_j, h) \\
 &= \sum_j \frac{m_j}{\rho_j} W(r_i - r_j, h)
 \end{aligned}
 \tag{4.53}$$

4.2.13 - Calcul de la courbure interfaciale par SPH

La courbure de la surface peut être calculée par l'équation suivante :

$$k = -\nabla \cdot \hat{n} \tag{4.54}$$

Afin d'obtenir des estimations réalistes de la tension de surface en utilisant l'équation 4.54, on doit précisément calculer la courbure (k). Cela exige l'estimation exacte de la normale de la surface et de sa divergence.

L'expression SPH pour n est :

$$n_a = \sum_b \frac{m_b}{\rho_b} c_b^i \nabla_a W_{ab} \tag{4.55}$$

Où c_b^i est l'index de la couleur de la particule b. Des estimations plus précises de la normale à la surface sont obtenues lorsque la fonction de couleur est lissée par convolution par un Kernel d'ordre élevé. Avec la SPH, le lissage est naturellement obtenu en utilisant l'expression d'interpolation standard.

$$c_a = \sum_b \frac{m_b}{\rho_b} c_b^i W_{ab} \tag{4.56}$$

D'autres améliorations de la précision sont obtenues en utilisant :

$$n_a = \sum_b \frac{m_b}{\rho_b} (c_b - c_a) \nabla_a W_{ab} \tag{4.57}$$

Car il s'agit d'une différence entre les couleurs des particules voisines.

L'expression SPH de la divergence de \hat{n} est :

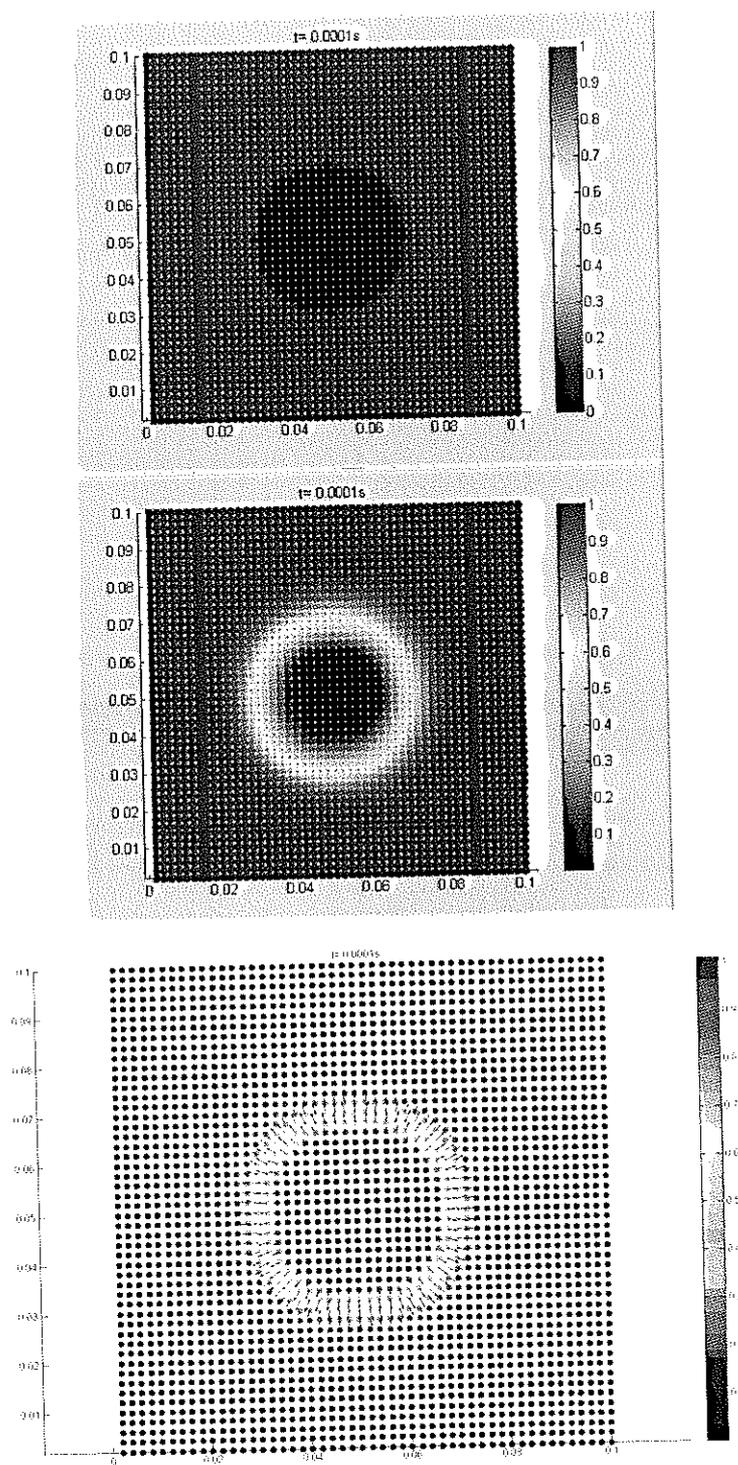


Figure 4.16 - Technique utilisée pour détecter l'interface entre deux phases. a) le code de couleur des particules bleues est 0 et celui des particules rouges est égal à 1. b) la détection d'interface entre deux phases par changement de couleur. c) des vecteurs normaux des particules à l'interface.

$$(\nabla \cdot \hat{n})_a = \sum_b \frac{m_b}{\rho_b} \hat{n}_b \cdot \nabla_a W_{ab} \quad (4.58)$$

Une estimation plus exacte de la divergence est obtenue en utilisant [125]:

$$(\nabla \cdot \hat{n})_a = \sum_b \frac{m_b}{\rho_b} (\hat{n}_b - \hat{n}_a) \cdot \nabla_a W_{ab} \quad (4.59)$$

Malheureusement, en utilisant les équations 4.57 et 4.59 pour évaluer la courbure, de grandes erreurs se produisent à la périphérie de la zone de transition.

La difficulté principale est que le calcul de la courbure nécessite la normalisation de la normale \hat{n} . À certaines distances de l'interface, n sera petit et peut avoir une mauvaise direction. Par conséquent, toute estimation de la courbure qui utilise ces normales seront inexactes.

Il est alors nécessaire de corriger l'équation 4.59 pour l'absence de normale au voisinage de la particule a. Cela peut être fait par la définition d'une estimation intermédiaire de divergence en utilisant une somme de normales les plus fiables des voisins :

$$(\nabla \cdot \hat{n})_a^* = \sum_b \min(N_a, N_b) \frac{m_b}{\rho_b} (\hat{n}_b - \hat{n}_a) \cdot \nabla_a W_{ab} \quad (4.60)$$

Cette première estimation peut être corrigée par un facteur ℓ_a ,

$$(\nabla \cdot \hat{n})_a = (\nabla \cdot \hat{n})_a^* / \ell_a \quad (4.61)$$

Où :

$$\ell_a = \sum_b \min(N_a, N_b) \frac{m_b}{\rho_b} W_{ab} \quad (4.62)$$

ℓ_a reflète la densité locale du nombre de particules avec une estimation de normales fiables. La force de tension de surface d'équation 4.49 peut s'écrire de la manière suivante:

$$(a_s)_a = -\frac{\Gamma_b}{\rho_a} (\nabla \cdot \hat{n})_a n_a \quad (4.63)$$

Nous avons utilisé la méthode expliquée précédemment pour nos calculs de la tension superficielle.

4.2.14 - Discrétisation (déplacement des particules)

Pour simuler l'écoulement du fluide, chaque particule est avancée dans le temps en utilisant un pas de temps fixe (Δt). L'équation 4.41 est utilisée pour calculer l'accélération des particules et leurs nouvelles positions sont obtenues à partir de l'intégration numérique de l'accélération.

Différents modèles sont proposés dans la littérature pour calculer le déplacement, la vitesse et la densité des particules dans le temps : Euler simple, Saut-du-mouton « Leap-frog », Schéma prédicateur-correcteur [111], Schéma de Verlet [130], etc. Parmi les méthodes proposées pour l'intégration, la méthode Euler simple n'est pas compatible avec la méthode SPH. L'application de cette méthode pour la SPH produit des instabilités. La méthode Newmak [123] est utilisée lors de cette étude. Les équations proposées par cette méthode (pour des calculs de vitesse, densité et position) sont présentées ci-dessous :

$$\begin{aligned} v_i^{n+1} &= v_i^n + \Delta t((1 - \alpha)a_i^n + \alpha a_i^{n+1}) \\ x_i^{n+1} &= x_i^n + \Delta t v_i^n + (\Delta t)^2((\frac{1}{2} - \beta)a_i^n + \beta a_i^{n+1}) \\ \rho_i^{n+1} &= \rho_i^n + \Delta t((1 - \alpha)\dot{\rho}_i^n + \alpha \dot{\rho}_i^{n+1}) \end{aligned} \quad (4.64)$$

$\alpha = 1/2$ et $\beta = 0.25$ sont des constantes. Ce schéma d'intégration est d'ordre 2 et inconditionnellement stable.

4.2.15 - Choix du pas de temps

Le choix du pas de temps est un facteur très important qui peut affecter les résultats finaux. Pour la stabilité numérique, le pas de temps doit satisfaire plusieurs contraintes [105] :

- la condition de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) :

$$\Delta t \leq \frac{h}{c} \quad (4.65)$$

- des contraintes supplémentaires dues à la force hydrodynamique agissant sur la particule F_a :

$$\Delta t \leq \min \left(\frac{h}{v_a} \right)^{1/2} \quad (4.66)$$

L'équation 4.60 indique que la vitesse maximale de propagation numérique doit dépasser la vitesse du son c . L'équation 4.67 est utilisée pour calculer le pas de temps dans notre étude numérique par SPH :

$$dt = \min_i \left(0.5 \frac{h}{c_s + \frac{2\xi\eta_i}{h\rho_i}} \right) \quad (4.67)$$

4.2.16 - Limites physiques

En SPH, les solides sont simulés de la même manière que les fluides. La différence essentielle est que les particules solides sont fixes dans l'espace et les équations de continuité et de mouvement ne sont pas résolues [126].

4.2.17 - Algorithme SPH

L'implémentation de l'algorithme SPH est simple par rapport aux autres méthodes numériques.

1. Initialisation : Génération de la distribution initiale des particules. Attribution des grandeurs caractéristiques ($x_i, y_i, m_i, v_i, p_i, \dots$) des particules.

2. Chercher la liste des voisins.

Pour chaque particule :

- Calculer l'accélération due au gradient de la pression, viscosité, gravité (équation 4.49)
- Calculer la variation de la densité (équation 4.40)
- Mise à jour des grandeurs caractéristiques : (x_n, y_n, m_n, v_n, p_n) (équation 4.64)

3. Affichage des résultats

4. Incrémenter le temps $t = t + dt$
5. Fin si $t > t_{max}$

Dans l'étape d'initialisation, la distribution initiale des particules est établie et chaque particule a été affectée par les paramètres suivants : masse (m), densité (ρ), pression (P), position (x , y), vitesse (v_{x0} , v_{y0}) et l'accélération (a_x , a_y). La longueur de lissage a été fixée tout au long de la simulation.

Le Tableau 4.1 récapitule les équations mathématiques considérées dans notre algorithme.

Fonction Noyau	$W(r, h) = \frac{15}{7\pi h^2} \begin{cases} \frac{2}{3} - \left(\frac{r}{h}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{h}\right)^3 & 0 \leq \frac{r}{h} < 1 \\ \frac{1}{6} \left(2 - \left(\frac{r}{h}\right)\right)^3 & 1 \leq \frac{r}{h} < 2 \\ 0 & \frac{r}{h} \geq 2 \end{cases}$
Longueur de lissage	$h = kdx$ avec $k = 1,3$
Conservation de la quantité de mouvement	$\frac{dv_j}{dt} = - \sum_i m_i \left[\left(\frac{P_i}{\rho_i^2} + \frac{P_j}{\rho_j^2} \right) - \frac{\xi}{\rho_j \rho_i} \frac{4\eta_j \eta_i}{(\eta_j + \eta_i)} \frac{v_{ji} \cdot r_{ji}}{r_{ji}^2 + \varepsilon^2} \right] \nabla W_{ji} + g$
Equation d'état	$p = \frac{c_s^2 \rho_0}{\gamma} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma - 1 \right]$
Calcul de la densité	$\frac{d\rho_j}{dt} = \sum_i m_i v_{ij} \nabla W_{ij}$
Schéma d'intégration	$v_i^{n+1} = v_i^n + \Delta t \left((1 - \alpha) a_i^n + \alpha a_i^{n+1} \right)$ $x_i^{n+1} = x_i^n + \Delta t v_i^n + (\Delta t)^2 \left(\left(\frac{1}{2} - \beta \right) a_i^n + \beta a_i^{n+1} \right)$ $\rho_i^{n+1} = \rho_i^n + \Delta t \left((1 - \alpha) \rho_i^n + \alpha \rho_i^{n+1} \right)$

Tableau 4.1 - Equations prises en compte dans le calcul SPH.

4.2.18 - Résultats

- Simulation mono phasique

L'observation de coalescence en 3D de deux grains avec des appareils expérimentaux disponible n'est pas possible. Les images obtenues par les essais de coalescence sont effectuées dans la direction A

(Figure 4.17). La direction B est très difficile à obtenir par des essais expérimentaux. Cette dernière n'est obtenue que par la simulation.

Dans une première étape, nous avons simulé la coalescence de deux grains en 2D. L'observation du phénomène est effectuée dans la direction B.

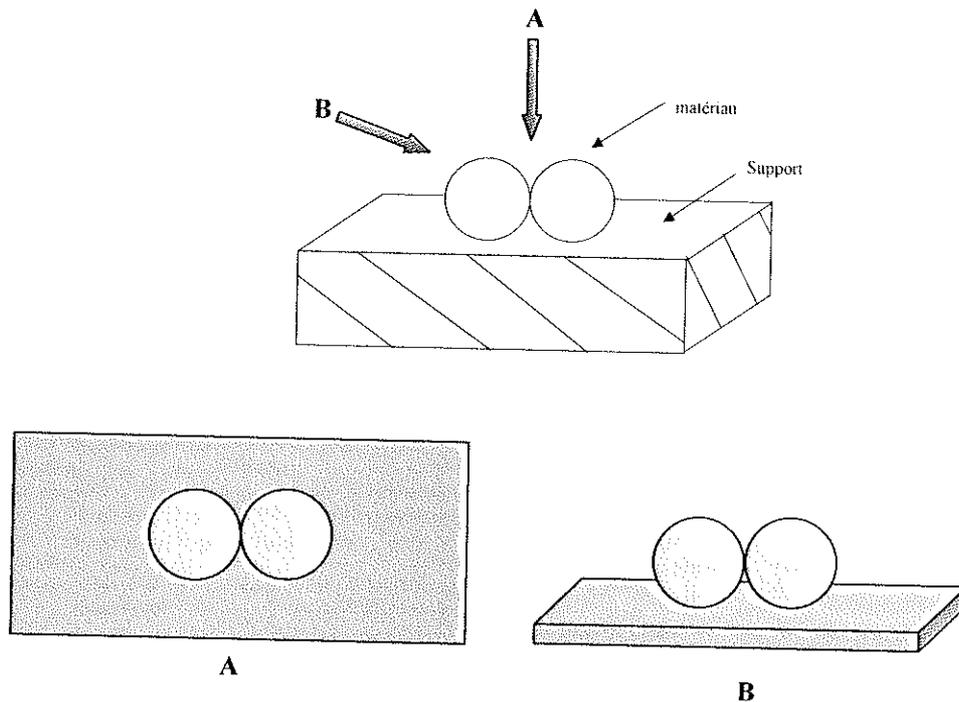


Figure 4.17 - Plans d'observation de la coalescence.

- Distribution initiale des particules

La distribution initiale des particules joue un rôle important sur la stabilité du calcul. Nous avons d'abord appliqué deux différentes distributions au sein des grains :

- Une distribution homogène basée sur une grille avec des éléments carrés (Figure 4.18)
- Une distribution basée sur une grille avec des éléments triangulaires (Figure 4.19)

La distribution des particules de la paroi solide représentant le support est basée sur une grille carrée dans les deux cas. La tension superficielle est la force dominante de la coalescence de deux grains. Cette force est appliquée sur la surface externe. La distribution initiale des grains à la surface des grains est donc importante. La distribution des particules à la surface des grains est plus homogène en cas d'une grille

triangulaire (Figure 4.19). Nous avons donc utilisé pour la simulation numérique de la coalescence par SPH.

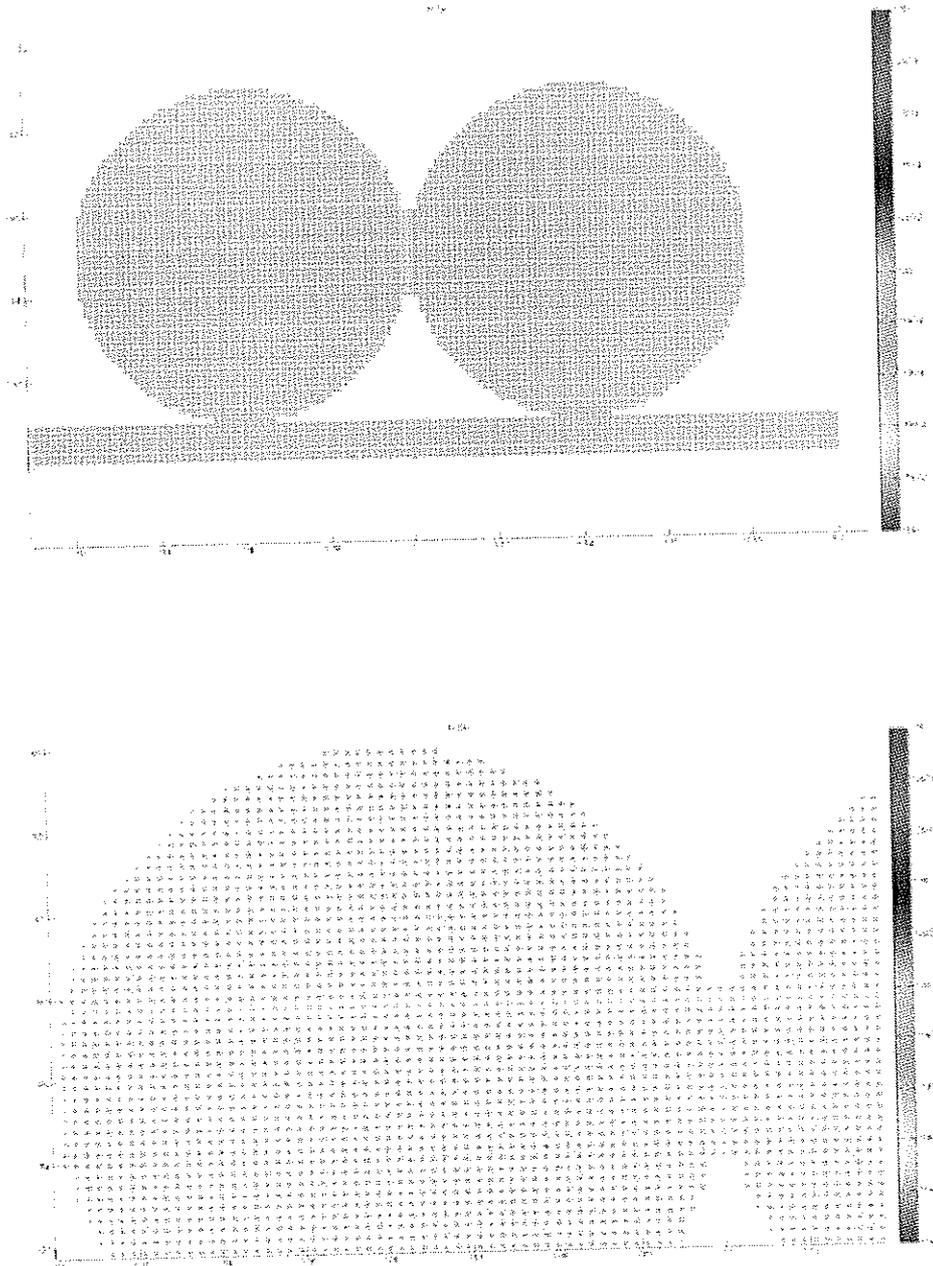


Figure 4.18 - Distribution initiale des particules basée sur une grille à éléments carrés.

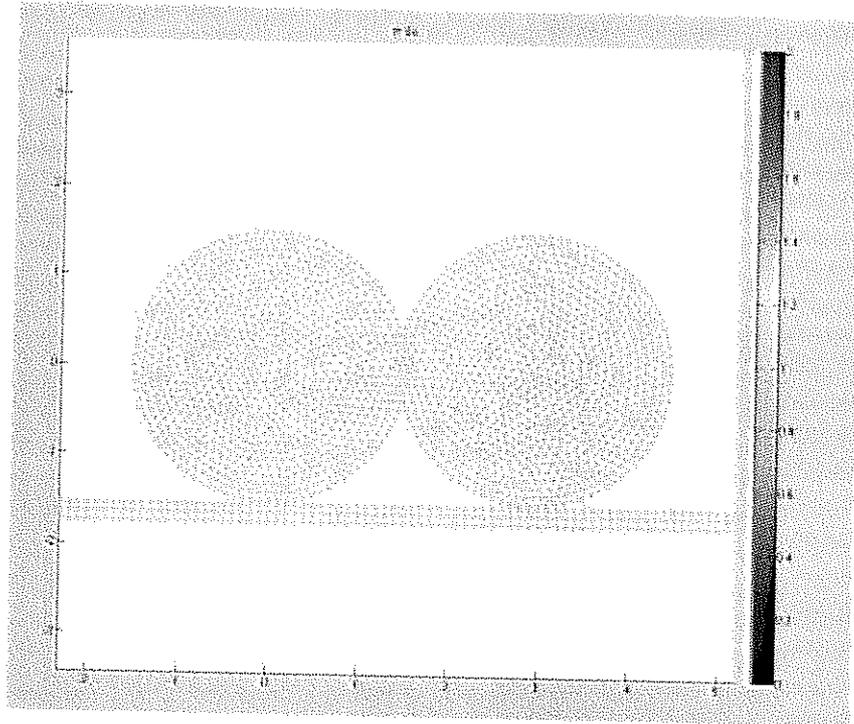


Figure 4.19 - Distribution initiale des particules basée sur une grille à éléments triangulaires.

- Résultats

Afin de vérifier les résultats obtenus par la simulation numérique, nous avons réussi à visualiser la coalescence de deux grains de PP dans la direction B. Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'observation dans la direction B au cours de la coalescence n'est pas réalisable. Nous avons donc suivi les étapes suivantes :

1. au cours de la coalescence, nous avons mis fin aux essais aux différentes étapes
2. nous avons refroidi le système
3. en tournant le support (sur lequel les grains sont collés) nous avons visualisé les grains dans la direction B

Les résultats obtenus de la simulation sont comparés avec les observations expérimentales sur la Figure 4.20 :

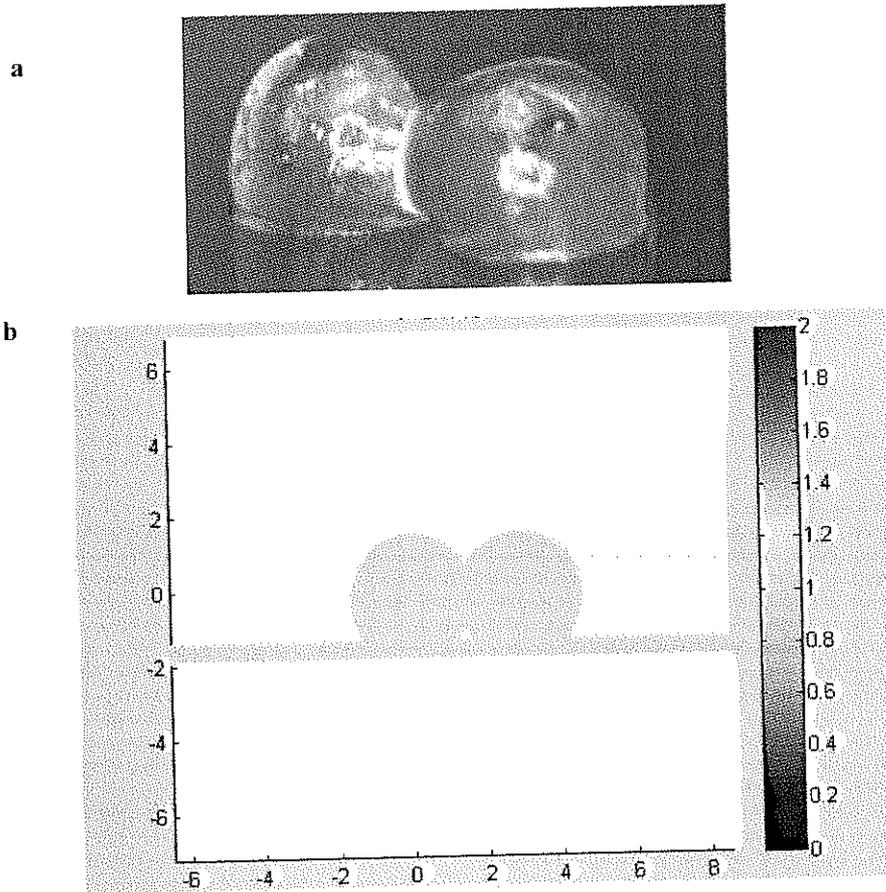


Figure 4.20 - Coalescence de deux grains de PP à 190°C (diamètre =500µm) à t =0.2 t_i a) étude expérimentale b) simulation numérique.

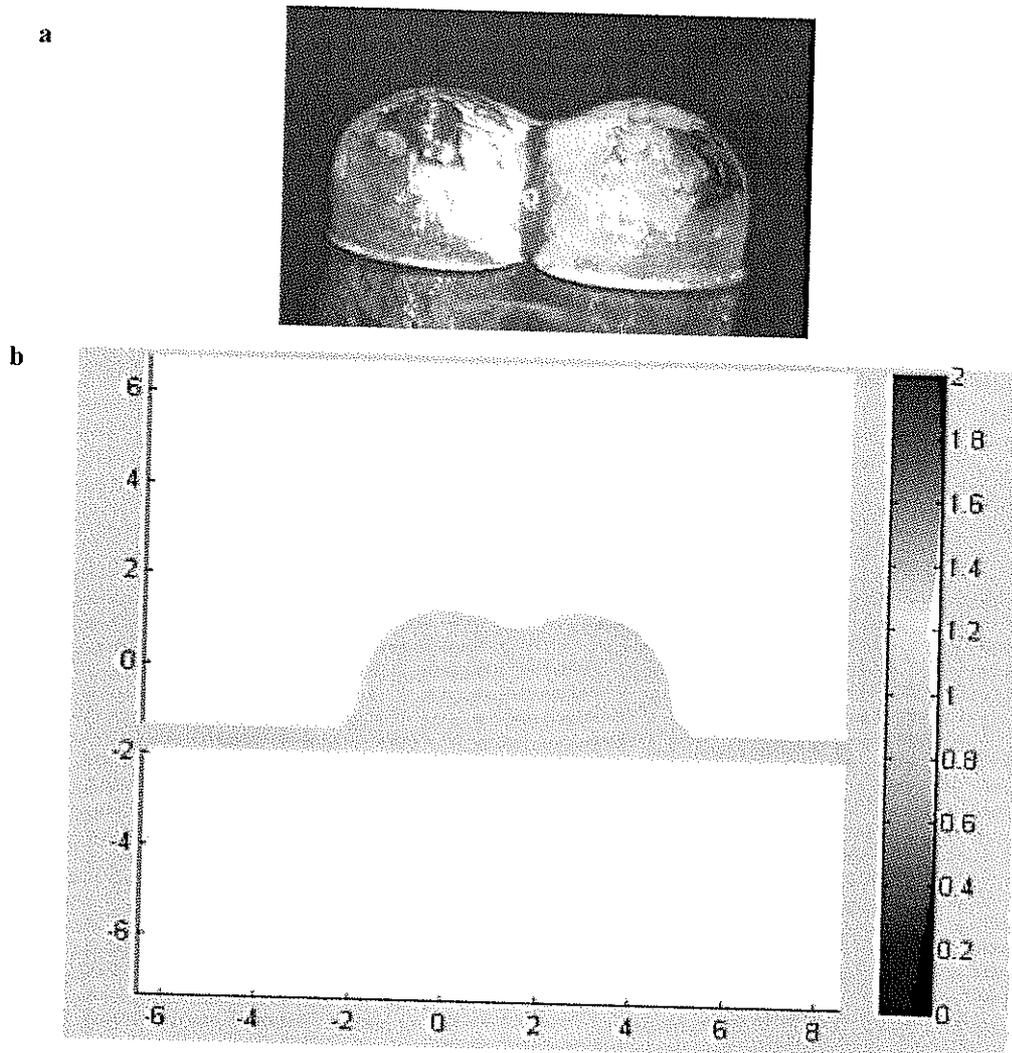


Figure 4.21 - Coalescence de deux grain de PP à 190°C (diamètre =500 μ m) à $t=0.7 t_r$, a) étude expérimentale b) simulation numérique.

Il y a une bonne concordance entre les formes des grains de PP de la coalescence observée expérimentalement et la forme des grains lors de la simulation du phénomène.

- Simulation bi-phasique

Afin de suivre le phénomène de densification des grains par simulation numérique, nous avons introduit une deuxième phase dans notre code de calcul pour présenter l'air entre les grains. Dans une première étape, nous avons commencé par étudier la formation d'une bulle d'air entre quatre grains (Figure 4.22).

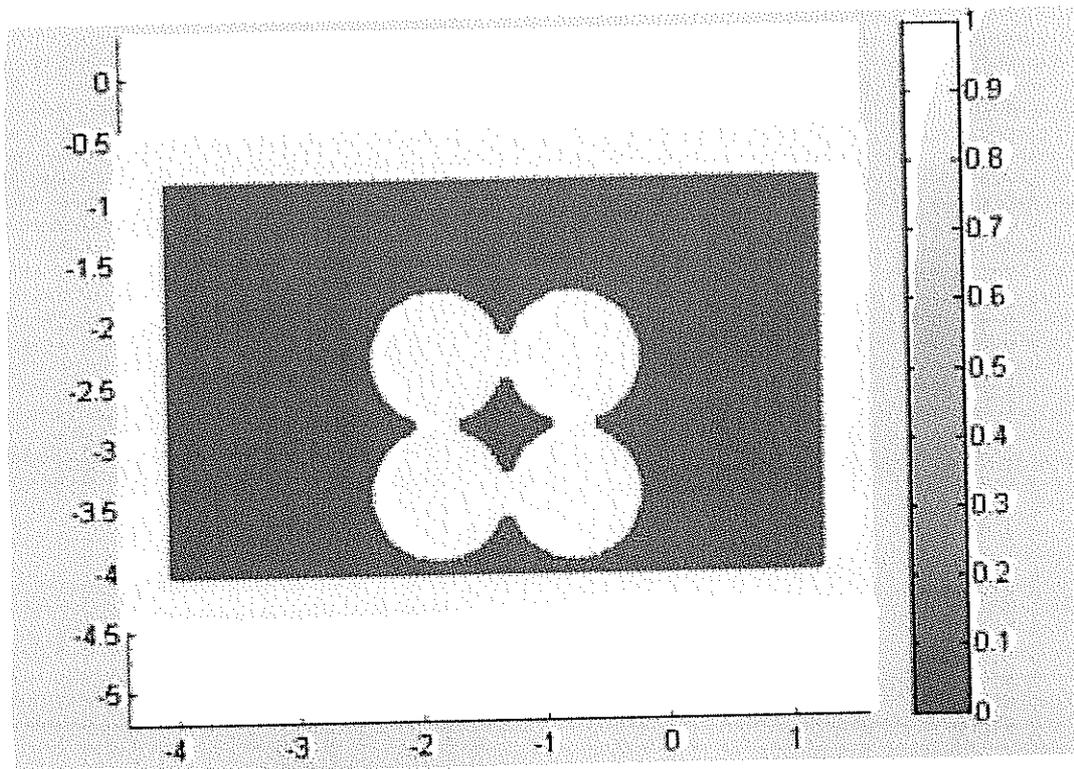


Figure 4.22 - Coalescence de quatre grains en deux dimensions (la phase claire représente le polymère et la phase foncée représente l'air).

En appliquant la méthode SPH pour l'écoulement bi-phasique de polymère nous avons rencontré quelques difficultés. La capacité d'implémentation standard de SPH est limitée pour résoudre des problèmes de gradient de densité. Plusieurs problèmes numériques apparaissent à l'interface des phases à cause de la différence entre leurs densités. L'origine de ces problèmes est due à la formulation de SPH qui considère que le gradient de densité à travers le noyau est petit. Mais ces conditions ne sont pas observées dans la plus part des cas pour lesquelles on applique la méthode SPH. Ceci nécessiterait un travail approfondi pour une étude ultérieure.

Conclusions générales et perspectives

Le travail de recherche effectué dans cette thèse sur le phénomène de densification lors du procédé de rotomoulage, peut être divisé en deux parties :

La première partie porte sur l'étude expérimentale et la modélisation des phénomènes de coalescence et de densification de polymère lors du rotomoulage et l'étude de l'effet des différents paramètres sur ces deux phénomènes régissant le procédé.

La deuxième partie de cette thèse porte sur la simulation numérique : de la coalescence des grains, de la densification de polymère et de son écoulement lors de cette étape du procédé. Nous avons utilisé les méthodes VOF et la SPH pour nos simulations numériques. Par la méthode VOF, nous avons montré la formation des bulles d'air et la forme de l'écoulement du polymère lors de la densification des grains. Nous avons également développé un code de simulation numérique mono-phasique pour la coalescence de deux grains sphériques. Ensuite afin d'étudier la densification, nous avons développé un code de simulation numérique bi-phasique en utilisant la méthode SPH.

Nous avons présenté dans ce mémoire les résultats de la coalescence de deux grains de polymères aux différentes conditions d'essai. Les effets de la température de coalescence et son homogénéité au sein des grains, la taille des grains de poudre et la nature de support sur la vitesse de coalescence des grains ont été étudiés. Nous avons constaté que la coalescence est un phénomène sensible à l'homogénéité de la température au sein des grains. Une grosse taille des grains et une grande vitesse de coalescence peut introduire un gradient de température dans les grains. Cet écart de température cause un gradient de viscosité et donc influence la vitesse de coalescence des grains. Après avoir respecté la condition isotherme de la coalescence (en utilisant la méthode expérimentale de coalescence des grains déjà fondus), nous avons vérifié le modèle théorique proposé par Bellehumeur pour la coalescence de nos polymères. Nous avons constaté que nos résultats expérimentaux sont en accord avec la prédiction de ce modèle.

Pour nous approcher de la condition réelle de rotomoulage, nous avons étudié les coalescences simultanées de plusieurs grains en contact. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de coalescence des grains change en introduisant d'autres grains voisins dans le système. Nous avons également étudié l'effet des voisins directs et indirects sur la coalescence de deux grains. En prenant en compte ces derniers, nous avons modifié le modèle de coalescence de Bellehumeur afin de l'appliquer pour la coalescence multi-grains. Le modèle proposé a été ensuite vérifié par les résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude. Il y a une concordance entre le modèle et les résultats expérimentaux.

Dans une autre partie de ce travail, nous avons étudié le phénomène de la densification de poudre de polymère. Nous avons supposé que l'arrangement des grains dans le moule pouvait être comparable avec l'arrangement BCT. La densification d'une unité de volume commence avec la coalescence des grains et la diminution de l'espace libre entre les grains. Lors de notre étude de densification, nous avons constaté que le mécanisme de la densification de poudre change après un certain moment et la variation de densité en fonction du temps contient deux étapes différentes. Ces deux étapes sont la densification avant la formation des bulles et après leurs formations. La densification de poudre de polymère lors du rotomoulage se produit couche par couche. La densification simultanée de l'ensemble des unités de volume de la première couche de poudre dans le moule résulte de la formation de la première couche du polymère densifié. Afin d'analyser la densification de poudre, nous avons étudié la densification d'une unité de volume. Nous avons ensuite proposé un modèle pour la densification de la poudre avec la coalescence des grains. Ainsi, nous avons modélisé la densification de l'unité de volume jusqu'à la fermeture de l'espace entre les grains et l'emprisonnement de l'air restant à l'intérieur de l'unité. Nous avons utilisé le modèle basé sur la diffusion de gaz, proposé par Gogos, pour modéliser la deuxième partie de la densification (après fermeture des espaces entre des grains). En comparant les modèles de densification avec les résultats expérimentaux, nous avons constaté une bonne concordance. Nous avons également étudié l'effet de différentes conditions de rotomoulage (temps et température de rotomoulage) sur la densité finale et la propriété mécanique des pièces rotomoulées. Nous avons constaté que la température ne modifie pas les deux étapes de densification de la même façon. L'augmentation de la température accélère la deuxième étape de la densification en accélérant la diffusion de gaz dans le polymère. A l'inverse, la densité de la pièce à la fin de la première étape de densification diminue en augmentant la température. La formation rapide des couches des polymères fondus, une après l'autre, ne permet pas aux bulles d'air formées dans les couches précédentes de s'échapper. Pour des pièces rotomoulées dans un temps donné, la densité des pièces finales fabriquées est quasiment identique. Cependant, la taille des bulles et leurs distributions sont différentes. Le nombre des bulles formées dans la pièce rotomoulée en basse température est moins important. Cependant, la taille des bulles formées en basse température de rotomoulage est plus importante. La comparaison des propriétés mécaniques de ces pièces, montre une meilleure propriété pour les pièces rotomoulées en température plus élevée.

Les résultats obtenus lors de la simulation par modèle VOF, confirme une meilleure densification durant la première étape de la densification pour des températures moins importantes. Ces études nous ont également permis de vérifier l'hypothèse adoptée pour notre modèle de densification basé sur le modèle BCT. Les études de simulation effectuées ont confirmé qu'une fois la bulle d'air formée dans le polymère fondu, son déplacement est très faible, Cependant, selon la position des bulles formées et notamment si elles sont très proches de la paroi du moule, elles peuvent s'échapper.

Concernant la perspective, afin de pouvoir optimiser le procédé du rotomoulage des poudres, l'étude de la modélisation et la simulation de la coalescence et de la densification des grains doit être

complétée d'une part par l'analyse quantitative de différents paramètres tels que température, viscosité, tension de surface, temps de relaxation,... On peut ainsi améliorer et proposer un modèle complet et pertinent qui tient compte de l'effet de l'ensemble de ces paramètres dans le contexte du rotomoulage.

D'autre part, pour la simulation, le code de calcul numérique développé lors de cette thèse doit être amélioré, complété et validé en tenant compte des conditions du rotomoulage. Le code actuel ne tient pas compte de l'aspect viscoélastique du polymère ce qui doit être corrigé. Ce code bi-phasique SPH doit être développé pour la condition 3D. A long terme, nous pouvons espérer présenter un logiciel qui permet de simuler le rotomoulage des poudres de polymère ce qui peut être efficace pour l'optimisation du procédé de façon mécanistique (non-empirique).

Références Bibliographiques

- [1] J. Frenkel. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *Journal of Physics*, 9(5):385–391, 1945.
- [2] F. Thummler and W. Thomma. The sintering process. *Metall reviews*, 12:69–108, 1967.
- [3] S. Mazur. Coalescence of polymer particles. *Polymer powder thechnology*, page 157, 1995.
- [4] M.K Bisaria, E. Takacs, C.T. Bellehumeur, and J. Vlachopoulos. Anatomy of rotomolding. *Rotation*, 3(4):12, 1994.
- [5] G. Gogos. Bubble removal in rotational molding. *Polymer Engineering and Science*, 44(2):388–394, 2004.
- [6] A.G Spence and R.J. Crawford. Removal of pin-holes and bubbles from rotationally molded products. *Proc.Instrn.Mech.Engrs, Part B: J. Engineering Manufacture*, 210 (B6):521–533, 1996.
- [7] E. Pérot. *Optimisation et modélisation du procédé de rotomoulage*. PhD thesis, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2006.
- [8] D.K. Allen. Metallurgy theory and practice. *Am.Tech.Soc. Chicago*, 1969.
- [9] J.S. Reed. *Introduction to the principles of ceramic processing*. John Wiley & Sons, N.Y., 1988.
- [10] R.M. German. *Powder metallurgy science. 2end ed. P.242, Metal powder industries federation*. Princeton, N.J., 2 edition, 1994.
- [11] M.F. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann. *Introduction to ceramics*. John Wiley and Sons, 1976.
- [12] C.J. Brinker and G.W. Scherer. Sol-gel science. *Academic Press, San Diego*, 1978.
- [13] M.F. Ashby. A first report on sintering diagrams. *Acta Metall*, 22:275, 1974.
- [14] J. Muller, M. Bousmina, and A. Maazouz. 2d-sintering kinetics of two model fluids as drops. *Macromolecules*, 41(6):2096–2103, 2008.
- [15] Y. He, T. Howes, J.D. Litster, and G.H. Ko. Experimental study of drop-interface coalescence in the presence of polymer stabilizers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207(1-3):89–104, 2002.
- [16] L.A. Utracki and Z.H. Shi. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. part 1: Droplet dispersion and coalescence - a review. *Polym. Eng.Sci*, 32:1824, 1992.

- [17] I. Fortelny and A. Zivny. Coalescence in molten quiescent polymer blends. *Polymer*, 36:4113, 1995.
- [18] U. Sundararaj and C.W. Macosko. Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. *Macromolecules*, 28:2647, 1995.
- [19] C.T. Bellehumeur. *Polymer sintering and its role in rotational molding*. PhD thesis, McMaster University, 1997.
- [20] M. Narkis. Sintering behavior of polymethyl methacrylate particles. *Polymer Engineering and Science*, 19:889–892, 1979.
- [21] J. Pan, H. Le, S. Kucherenko, and J.A. Yeomans. A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion. *Acta Materialia*, 46(13):4671–4690, 1998.
- [22] F. Wakai, M. Yoshida, Y. Shinoda, and T. Akatsu. Coarsening and grain growth in sintering of two particles of different sizes. *Acta Materialia*, 53(5):1361–1371, 2005.
- [23] G.C. Kuczynski. Physics and chemistry of sintering. *Adv. Colloid Interface Sci*, 1972:275, 1972.
- [24] T. Hawa and M.R. Zachariah. Coalescence kinetics of unequal sized nanoparticles. *Aerosol Science*, 37:1–15, 2006.
- [25] R.L. Coble. Sintering crystalline solids. 1. intermediate and final state diffusion model. *J. Appl. Phys.*, 32:787, 1961.
- [26] S. Randy and J. Helble. A model for the viscous coalescence of amorphous particles. *Journal of colloid and interface science*, 234:248–260, 2001.
- [27] G.C. Kuczynski. Self-diffusion in sintering of metallic particles. *Metall. Trans. AIME*, 185:169–178, 1949.
- [28] W.D. Kingery and M. Berg. Study of initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. *Journal of Applied Physics*, 26:1205–1212, 1955.
- [29] H.E. Exner. Principles of single phase sintering. *Rev. Powder Metall, Phys. Ceram*, 1:7, 1979.
- [30] H.E. Exner and G. Petzow. Shrinkage and rearrangement during sintering of glass sphere, in sintering and catalysis. *Plenum Press, N. Y.*, page 279, 1975.
- [31] K.E. Easterling and A.R. Tholen. A study of sintering using hot-stage electron microscopy. *Metal Sci. J.*, 4:130, 1970.
- [32] F.A. Nichols and W.W. Mullins. Morphological changes of a surface of revolution due to capillarity-induced surface diffusion. *J. Appl. Phys.*, 36:1826, 1965.
- [33] R.M. German and J.F. Lathrop. Simulation of spherical powder sintering by surface diffusion. *Journal of Material Science*, 13:921, 1987.
- [34] J.F. Lontz. Sintering of polymer materials. *Fundamental phenomena in the material sciences. NEW YORK*, pages 25–47, 1964.

- [35] N. Rosenzweig and M. Narkis. Dimensional variations of two spherical polymeric particles during sintering. *Polymer Engineering and Science*, 21:582–585, 1981.
- [36] C.T. Bellehumeur, M.K. Bisaria, and J. Vlachopoulos. An experimental study and model assessment of polymer sintering. *Polymer Engineering and Science*, 36(17):2198–2207, 1996.
- [37] G. Kuczynski, C. B. Neuville, and H. P. Toner. Study of sintering of polymethyl methacrylate. *Journal of Applied polymer Science*, 14:2069–2077, 1970.
- [38] O. Pokluda, C.T. Bellehumeur, and J. Vlachopoulos. Modification of frenkel's model for sintering. *AIChE Journal*, 43(12):3253–3256, 1997.
- [39] G.A.L. Van de Vorst. *Modeling and numerical simulation of viscous sintering*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 1994.
- [40] J.I. Martínez-Herrera and J.J. Derby. Viscous sintering of spherical particles via finite element analysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78:645–649, 1995.
- [41] R. W. Hopper. Coalescence of two equid cylinders: exact results for creeping viscous plane flow driven by capillarity. *Comm. Am. Ceram. Soc.*, 67:263, 1984.
- [42] H.K. Kuiken. Viscous sintering : the surface-tension-driven flow of a liquid form under the influence of curvature gradients at its surface. *J.Fluid Mech.*, 214:503–515, 1990.
- [43] G.A.L. Van de Vorst, M.M. Mattheij, and H.K. Kuiken. A boundary element solution for two-dimensional viscous sintering. *J.Comp.Phys.*, 100:50–63, 1992.
- [44] F. Parhami, R.M. McMeeking, A.C.F. Cocks, and Z. Suo. A model for the sintering and coarsening of rows of spherical particles. *Mechanics of Materials*, 31(1):43–61, 1999.
- [45] J. I. Mutinez-Herrera and J. J. Derby. Analysis of capillary-driven viscous flows during the sintering of ceramic powders. *AIChE J.*, 40:1794, 1994.
- [46] A. Jagota and P.R. Dawson. Micromechanical modeling of powder compacts. unit problems for sintering and traction induced deformation. *Acta Metallurgica*, 36 [9]:2551–2561, 1988.
- [47] A Jagota and P.R. Dawson. Simulation of the viscous sintering of two particles. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1):173–177, 1990.
- [48] P. R. Hornsby and A. S. Maxwell. Mechanism of sintering between polypropylene beads. *Journal of Materials Science*, 27:2525–2533, 1992.
- [49] T. Narkis and J.L. White. The effect of colorants on the properties of rotomolded polyethylene parts. *Polym. Eng.Sci.*, 36:1010, 1996.
- [50] A.E. Brink, K.J. Jordens, and J.S. Riffle. Crack growth and damage in constrained sintering film. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76:2475, 1993.
- [51] S.J. Liu. A study of the sintering behavior of polyethylene. *Rotation*. 5(4):20, 1996.
- [52] S. Mazur and D.J. Plazek. Viscoelastic effects in the coalescence of polymer particles. *Prog. Organic Coat.*, 24:225–236, 1994.

- [53] J. Meissner. Polymer melt elongation - methods, results, and recent developments. *Polym. Eng. Sci.*, 27:537, 1987.
- [54] C.T Bellehumeur, M. Kontopoulou, and J. Vlachopoulos. The role of viscoelasticity in polymer sintering. *Rheological Acta*, 37:270–278, 1998.
- [55] K.L. Johnson, K. Kendall, and A.D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 324:301, 1971.
- [56] C.H. Greene and R.F. Gaffney. Apparatus for measuring the rate of absorption of a bubble in glass. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 42:271–275, 1959.
- [57] R.H. Doremus. Diffusion of oxygen from contracting bubbles in molten glass. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 43:655, 1960.
- [58] F. Kramer. Mathematical models of bubbles growth and dissolution in glass melts. *international commission on glass, Belgium*, 1985.
- [59] Z.Z. Du and A.C.F. Cocks. Constitutive models for the sintering of ceramic components. ii. sintering of inhomogeneous bodies. *Acta.Metall.*, 40:1981–1994, 1992.
- [60] J.M. Ting and R.Y. Lin. Effect of particle size distribution on sintering, part i: Modeling. *J.Mat.Sci.*, 29:1867–1872, 1994.
- [61] R.L. Coble. Ceramic and metal sintering: mechanisms of material transport and density-limiting characteristics: in fundamental phenomena in the materials sciences, I. *Plenum Press, N. Y.*, 25:461, 1964.
- [62] M. Kontopoulou and J. Vlachopoulos. Bubble dissolution in molten polymers and its role in rotational molding. *Polymer Engineering and Science*, 39(7):1189–1198, 1999.
- [63] M.A. Rao and J.L. Throne. Principles of rotational molding. *Polym.Eng.Sci.*, 12, n4:237–264, 1972.
- [64] R.J. Crawford and J.A. Scott. The formation and removal of gas bubbles in a rotational molding grade of pe. *Plast. Rubber Process.Appl.*, 7:85–99, 1987.
- [65] R.C. Progelhof, G. Cellier, and J.L. Throne. New technology in rotational molding powder densification. *presented in Soc. of Plastics Eng. Annual Technical Conference, San Francisco*, 28:627–629, 1982.
- [66] R.J. Crawford and J.L. Throne. *Rotational molding technology*, chapter 11, page 243. John Wiley and Sons INC, 1996.
- [67] A.G Spence. *Analysis of bubble formation and removal in rotationally molded products*. PhD thesis, The Queen's University of Belfast, 1994.
- [68] A.G. Spence and R.J. Crawford. The effect of processing variables on the formation and removal of bubbles in rotationally molded products. *Polymer Engineering and Science*, 36(7):993–1009, 1996.
- [69] M. Kontopoulou and J. Vlachopoulos. Melting and densification of thermoplastic powders. *Polymer Engineering and Science*, 41(2 SPEC. ISS):155–169, 2001.

- [70] G.W. Scherer. Viscous sintering of a bimodal pore size distribution. *J.Am.Ceram.Soc*, 67:709–715, 1984.
- [71] G.W. Scherer and D.L. Bachman. Sintering of low density glasses: li. experimental study. *J.Am.Ceram.Soc*, 60:239–243, 1977.
- [72] G.W. Scherer. Cell models for viscous sintering. *J.Am.Ceram.Soc*, 74:1523–1531, 1991.
- [73] C.T. Bellehumeur and J.S. Tiang. Simulation of non-isothermal melt densification of polyethylene in rotational molding. *Polymer Engineering and Science*, 42(1):215–229, 2002.
- [74] J.R Street. The reology of phase growth in elastic liquids. *J.Rheol*, 12:103–131, 1968.
- [75] H.S. Fogler and J.D. Goddard. Spherical cavities in viscoelastic fluids. *Phys.Fluids*, 13:1135–1141, 1970.
- [76] E. Zana and L.G. Leal. Dissolution of a stationary gas bubble in a quiescent, viscoelastic liquid. *Ind. Eng. Chem. Fundamen*, 14:175–182, 1975.
- [77] A.C Papanastasiou, L.E. Scriven, and C.W. Macosko. Bubble growth and collapse in viscoelastic liquids analyzed. *J.Non-Newt.Fluid Mech.*, 16:53–75, 1984.
- [78] G. Pearson and S. Middleman. Elongational flow behavior of viscoelastic liquid. *AICHE J*, 32:714–725, 1977.
- [79] P.Y. Kelly. A microscopic examination of rotomolded polyethylene. *Du pont (toronto) Canada Incorporation*, undated Vol, pp, 1981.
- [80] L. Xu and R.J. Crawford. Analysis of the formation and removal of gas bubbles in rotationally moulded thermoplastic. *J.Mat.Sci*, 28:2067–2074, 1993.
- [81] G. Gogos. Bubble removal in rotational molding. *Proc.SPE/ANTEC, New York*, 45:1433, 1999.
- [82] R.G. Griskey. Polymer process engineering. *Polymer Process Engineering*, 1995.
- [83] J. Crank and G.S. Park. Diffusion in polymers. *Academic Press*, 1968.
- [84] J.A. Brydson. Plastics materials. *Butterworths, London*, pages 426–430, 1989.
- [85] W. Schnabel. Polymer degradation principles and practical applications. *Hanser International, Munich*, 1981.
- [86] J.J. Brenzinch, K.D. Cavender, and G.V. Olhort. *Plast Technol*, page 75, 1973.
- [87] J. Kanters, U. Eisele, and J. Rodel. Effect of initial grain size on sintering trajectories. *Acta Mater*, 48:1239–1246, 2000.
- [88] A.L. McKenna. The properties and economics of rotationally molded polyethylene. *Progressive Plastics*, 1965.
- [89] J. Titus. *Engineering design handbook: Rotational molding of plastic powder*. Dept of Army Headquarters, 1975.

- [90] D.J. Ramazzotti. Rotational molding - the state of the art. In *The society of plastics engineers, regional technical conference*, 1975.
- [91] J. Olinek, C. Anand, and C.T. Bellehumeur. Experimental study on the flow and deposition of powder particles in rotational molding. *Polymer Engineering and Science*, 45(1):62–73, 2005.
- [92] P.L. Durrill and R.G. Griskey. Diffusion and solution of gases into thermally softened or molten polymers. 2. relation of diffusivities and solubility with temperature pressure and structural characteristics. *AIChE J*, 15:106–110, 1969.
- [93] A.G Spence and R.J Crawford. Simulated bubble removal under pressurized rotational molding conditions. *Rotation*, 4:17–23, 1995.
- [94] Indu Chaudhary Bharat. Ethylene copolymers as sintering enhancers and impact modifiers for rotational molding of polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 42:1359–1369, 2002.
- [95] indu Chaudhary Bharat. Processing enhancers for rotational molding of polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 41:1731–1741, 2001.
- [96] E. Takacs, J. Vlachopoulos, C.T. Bellehumeur, and M. Kontopoulou. Advances in rotational molding. 2004.
- [97] J.D. Eshelby. Seminar on the kinetics of sintering. *Metals Translated and published in Russian by Chimiya, Moscow, USSR*, 185:806–807, 1949.
- [98] A.K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. *Chelsea Dielectrics Press, London*, 1983.
- [99] O. Petravic, S. Sahoo, and C. Binek. Cole-cole analysis of the superspin glass system $\text{Co}_8\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Phase transitions*, 76:4-5:367–375, 2003.
- [100] C. W. Hirt and B. D. Nichols. Volume of fluid (vof) method for the dynamics of free boundaries. *J. Comput. Phys*, 39:201–225, 1981.
- [101] S. Wu. Interfacial and surface tension of polymer melts and liquids. *Polymer Interface and Adhesion*, ed. Marcel Dekker, 67, 1982.
- [102] *Fluent6.2 User's Guide*. January 2005.
- [103] G. R. LIU, M. B. and LIU and Z. ZONG. An overview on smoothed particle hydrodynamics. *International Journal of Computational Methods*, Vol. 5, No. 1:135–188, 2008.
- [104] R. A. Gingold and J. J. Monaghan. Smoothed particle hydrodynamic: theory and application to nonspherical stars. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 181:375–389., 1977.
- [105] J. Fang, R. G. Owens, L. Tachera, and A. Parriaux. A numerical study of the sph method for simulating transient viscoelastic free surface flows. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 139:68–84, 2006.
- [106] L.B. Lucy. A numerical approach to the testing of the fission hypothesis. *Astron. J.*, 83:1013–1024., 1977.
- [107] R.A. Gingold and J.J. Monaghan. Smoothed particle hydrodynamics theory and application to non-spherical stars. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 181:375–389, 1977.

- [108] L.D. Libersky and A.G. Petschek. Smooth particle hydrodynamics with strength of materials, in: H.e. trease, m.j. fritts, w.p. crowley (eds.). *Advances in the Free-Lagrange Method*, vol. 395, Moran/Springer-Verlag, WY, USA, New York/Berlin:248–257, 1990/1991.
- [109] L.D. Libersky, A.G. Petschek, T.C. Carney, J.R. Hipp, and F.A. Allahdadi. High strain lagrangian hydrodynamics. *J. Comput. Phys.*, 109:67–75, 1993.
- [110] W. Benz and E. Asphaug. Simulations of brittle solids using smoothed particle hydrodynamics. *Comput. Phys. Commun.*, 87:253–265, 1995.
- [111] J.J. Monaghan. Simulating free surface flows with sph. *J. Comput. Phys.*, 110:399–406, 1994.
- [112] H. Takeda, S.M. Miyama, and M. . Sekiya. Numerical simulation of viscous flow by smoothed particle hydrodynamics. *Prog. Theor. Phys.*, 92 (5):939–959, 1994.
- [113] S.J. Watkins, A.S. Bhattal, N. Francis, J.A. Turner, and A.P. Whitworth. A new prescription for viscosity in smoothed particle hydrodynamics. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, 119:177–187, 1996.
- [114] J.P. Morris, P.J. Fox, and Y. Zhu. Modeling low reynolds number incompressible flows using sph. *J. Comput. Phys.*, 136:214–226, 1997.
- [115] C. Maveyraud, W. Benz, A. Sornette, and D. Sornette. Solid friction at high sliding velocities: an explicit three-dimensional dynamical smoothed particle hydrodynamics approach. *J. Geophys. Res.*, 104:28769–28788, 1999.
- [116] S.J. Cummins and Rudman. M. An sph projection method. *J. Comput. Phys.*, 152:584–607, 1999.
- [117] S. Shao and E.Y.M. Lo. Incompressible sph method for simulating newtonian and non-newtonian flows with a free surface. *Adv. Water Resour.*, 26 (7):787–800, 2003.
- [118] P.W. Cleary and J.J. Monaghan. Conduction modeling using smoothed particle hydrodynamics. *J. Comput. Phys.*, 148:227–264, 1999.
- [119] J.J. Monaghan and A. Kocharyan. Sph simulation of multi-phase flow. *Comput. Phys. Commun.*, 87:225–235, 1995.
- [120] J.P. Morris. Simulating surface tension with smoothed particle hydrodynamics. *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, 33:333–353, 2000.
- [121] L. Oger and S.B. Savage. Smoothed particle hydrodynamics for cohesive grains. *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 180:169–183, 1999.
- [122] P.W. Cleary and M. Prakash. Discrete-element modeling and smoothed particle hydrodynamics: potential in the environmental sciences. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362:2003–2030, 2004.
- [123] R. Ata. A stabilized sph method for inviscid shallow water flows. *International journal for numerical methods in fluids*, 47:139–159, 2005.
- [124] J.J. Monaghan. Sph compressible turbulence. *Mon.Not.R.Astron.Soc.*, 335:843–852, 2002.
- [125] J.J. Monaghan. Smoothed particle hydrodynamics. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 30:543–574, 1992.

- [126] P. W. Cleary. Modeling confined multi-material heat and mass flows using sph. *Applied Mathematical Modeling*, 22(12):981–993, 1998.
- [127] J. J. Monaghan. Smoothed particle hydrodynamics. *Reports on Progress in Physics*, 68:1703–1759, 2005.
- [128] J. U. Brackbill, D. B. Kothe, and C. Zemach. A continuum method for modeling surface tension. *Journal of Computational Physics*, 100:335–354, 1992.
- [129] Weatherburn. C. E. On differential invariants in geometry of surfaces, with some applications to mathematical physics. *Quarterly Journal of Mathematics*, 50:230–269, 1927.
- [130] A. M. Tartakovsky, P. Meakin, T. D. Scheibe, and R. M. E. West. Simulations of reactive transport and precipitation with smoothed particle hydrodynamics. *Journal of Computational Physics*, 222(2):654–672, 2007.

.....

.....



ANALYSE ET MODELISATION DE LA COALESCENCE ET DE LA DENSIFICATION DES GRAINS DE POLYMERE LORS DU PROCEDE DE ROTOMOULAGE

RESUME : Les deux phénomènes de coalescence (de deux grains et de plusieurs grains) et de densification (avant et après la formation des bulles d'air) sont étudiés. D'abord l'effet de différents paramètres sur la coalescence de deux grains est étudié. Ensuite la coalescence de plusieurs grains est réalisée afin d'apprécier l'effet de la présence des grains voisins sur la coalescence de deux grains centraux. Pour la partie concernant la modélisation, le modèle de Bellehumeur à tout d'abord été validé pour la coalescence de deux grains pour nos polymères étudiés (PP et PVDF), ensuite pour tenir compte de l'effet des grains voisins, nous avons proposé un nouveau modèle basé sur le modèle de Bellehumeur pour la coalescence d'un ensemble des grains. Ce modèle est vérifié par les résultats expérimentaux. Concernant la densification, nous avons proposé un nouveau modèle pour exprimer l'évolution des grains dans la première étape de ce phénomène en considérant un arrangement type BCT pour la présence des grains. La modélisation est validée à l'aide des résultats expérimentaux. Pour la partie simulation de notre étude, nous avons développé deux différentes méthodes pour la simulation de la coalescence et la densification des grains de polymère. Premièrement, nous avons utilisé la technique de CFD et la méthode VOF. Nous avons étudié la formation des bulles d'air et l'écoulement du polymère avec la méthode VOF. Deuxièmement, nous avons développé la méthode SPH. Sur la base de cette méthode, nous avons élaboré un code de calcul numérique d'abord mono-phasique pour étudier la coalescence de deux grains. Ensuite un code bi-phasique est développé pour simuler la densification des grains et la formation des bulles d'air.

Mots clés : Rotomoulage, Coalescence, Densification, Tension superficielle, polymère, Modélisation, Bulles d'air, Méthode VOF, Méthode SPH.

SINTERING AND DENSIFICATION OF POLYMER PARTICLES DURING ROTATIONAL MOLDING

ABSTRACT: "In this thesis the phenomena of Coalescence (two grains and multiple grains) and Densification (before and after the formation of air bubbles) in polymers are studied numerically and experimentally. First, the effect of different parameters on the coalescence of two grains is examined experimentally. Then, the coalescence of several grains is studied, in order to investigate the effect of neighboring grains on the coalescence of two central grains. Based on this study, a new model describing the simultaneous coalescence of several grains is proposed. This model is based on Bellehumeur's model for the coalescence of two grains, which was first validated for our polymers (PP and PVDF). Considering the densification phenomenon, a new model is proposed to express the evolution of powder density during the first stage of densification, by considering BCT arrangement for the presence of grains. The two proposed model are validated using experimental results. For the simulation of coalescence and densification of the polymer grains, two different techniques are developed. In the first technique, CFD and VOF are employed to study the formation of air bubbles and polymer flow. In the second technique, SPH method is developed, first in mono-phase to study the coalescence of two grains and then in bi-phase to simulate the densification of grains and the formation of air bubbles."

Keywords: Rotational molding, Coalescence, Densification, Surface tension, Polymer, Modeling, Air bubbles, Method of VOF, Method of SPH.