Polymères à hautes performances mécaniques élaborés par Compaction Grande Vitesse: mécanismes de frittage et relations procédé/microstructure/propriétés mécaniques.

David Jauffres

▶ **To cite this version:**

David Jauffres. Polymères à hautes performances mécaniques élaborés par Compaction Grande Vitesse: mécanismes de frittage et relations procédé/microstructure/propriétés mécaniques.. Mécanique [physics.med-ph]. INSA de Lyon, 2007. Français. NNT : . tel-00496821

HAL Id: tel-00496821
https://theses.hal.science/tel-00496821

Submitted on 1 Jul 2010

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.

N° d'ordre 2007-ISAL-0095 Année 2007

Thèse

Polymères à hautes performances mécaniques élaborés par Compaction Grande Vitesse : mécanismes de frittage et relations procédé/microstructure/propriétés mécaniques

présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir
le grade de docteur

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

par
David JAUFFRÈS
Soutenue le 10 Décembre 2007 devant la Commission d'examen

Jury

HAUDIN Jean-Marc, Professeur	(Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris)	Rapporteur
VAN DAMME Henri, Professeur	(ESPCI)	Rapporteur
SÉGUÉLA Roland, Dir. Recherche	(Université de Lille 1)	Examinateur
VIGIER Gérard, Professeur	(INSA de Lyon)	Directeur
LAME Olivier, Maître de Conférrence	(INSA de Lyon)	Directeur
DORÉ Florence, Docteur	(CETIM de Saint Etienne)	Examinatrice

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mes encadrants : Olivier Lame, en particulier pour son enthousiasme, son avis et ses critiques toujours très pertinentes sur un sujet pourtant très nouveau, et Gérard Vigier pour sa bonne humeur, ses idées et ses conseils éclairés par son expérience et ses très larges compétences scientifiques.

Merci également à Jean-Marc Haudin et Heni Van Damme qui ont accepté d'examiner mon travail, et à Roland Séguéla pour sa participation à mon jury de thèse.

Cette thèse a fait l'objet d'une collaboration importante et fructueuse avec le CETIM de Saint-Etienne et son équipe « poudres ». Leur travail a été essentiel dans la conception de l'outillage qui a été utilisé pour la mise en œuvre, ainsi que dans celle des divers dispositifs de mesures « in-situ ». Je tiens donc à remercier ici Ludovic Lazzarotto qui est à l'origine du projet sur la CGV des polymères, Florence Doré qui a suivi de près le projet, Pierre Krumpipe, Mickael Barbelet et Stéphane Bourdin. Je voudrai tout particulièrement remercier Robert Champomier pour sa bonne humeur à toute épreuve, grâce à lui la tension inhérente aux manips réalisées au CETIM était moins palpable !

Le travail effectué au laboratoire MATEIS a été le fruit de nombreuses collaborations et interactions, je remercie donc tous ceux qui ont donné un peu de leur temps pour travailler avec moi ou me former : Guy Massal à l'atelier, Thierry Douillard à la nanoindentation, Jean-Marc Chenal aux X, Armel Descamps à l'AFM, Gil Thollet à l'ESEM, Karine Masanelli à la microtomie, Renaud Rinaldi aux essais mécas, José Ferreira au pendule, mais aussi Sandrine, Antonia et Concetta aux secrétariats etc… D'une manière générale, le dynamisme, l'enthousiasme et les compétences des membres du laboratoire MATEIS en font un environnement idéal pour la réalisation de travaux de recherche. J'associe également toute l'équipe du 5ème pour les discussions informelles (scientifiques ou pas, mais toujours enrichissantes) et la bonne humeur aux pauses cafés, aux repas et dans les couloirs… Je pense notamment à tous les « anciens » thésard(e)s et co-bureaux : Florent, Renaud, Alex, Etienne, Dan, Louise-Anne, Mariette (pour la grimpe à mroc entre midi et 2) … Et aux « nouvelles », Jenny (pour ses encouragements quand je soufflais (un peu trop ?) devant mon PC), Marianna (pour avoir récupéré les cafés), Emilie, Severine,… Mais aussi Jean-Marc P, Jean-Marc C, Laurent C, Laurent G, Catherine, Stéphanie, etc….

Voilà venu le moment de remercier tous ceux qui ont aussi (et oui !) contribué à la réussite de cette thèse par leur rôle, justement, à l'extérieur du labo (la vie est un équilibre et il n'y a pas que le boulot, aussi motivant et prenant soit-il), c'est à dire la famille, les potes, la copine, les compagnons de cordée… La liste est longue (ordre aléatoire (enfin presque), pour que personne ne se sente vexé !!) : papa, maman, fréro (et Elo), Nath (pour avoir relu cette thèse et corrigé les fautes, même des parties les plus incompréhensibles – à cette occasion elle a notamment démontré que ce manuscrit pouvait faire un somnifère très bon marché), Jul (pour m'avoir enseigné ton culte de l'efficacité, « pas de pertes » comme tu dit), Polo&MMaude (pour l'apart au pays du pastis et du soleil !), Pierro, Bruno, Maud&Damien (pour le cata !), Robert bien-sûr (j'allais l'oublier, pourtant aux nombres d'apéros et de sorties en falaise ou en montagne c'est toi le plus constant sur ces 3 années …), Nono&Elise, les Breyton, Sylvain (finalement tu n'y es peut être pas pour rien si je me suis retrouvé à

faire cette thèse), Lois, Morten (pour le trip en Norvège), Elie (pour être allé au bout de tes rêves et de tes envies), Max (pour les sorties à Presles et en glace le jeudi (en première année, je précise)), Joc, Antoine (tu es parti trop tôt mais tu as aussi ta place ici), Céline (pour être allé grimper avec Nath quand je devais rester bosser le dimanche, je rassure tout le monde, c'est arrivé 2 fois seulement !!), Greg&Estelle, Fred (qui pense que thésard c'est encore mieux qu'étudiant et qu'on bosse 2j par semaine) etc….

Table des matières

Introduction **9**

Présentation de la CGV et contexte de la thèse **13**

Partie 1 Etude bibliographique **17**

A Structure et morphologie des polymères semi-cristallins **19**

1 Introduction 19

2 Un matériau structuré à plusieurs échelles 19

3 Cristallisation des polymères semi-cristallins 21

B Relations entre microstructure et propriétés mécaniques pour les polymères semi-cristallins **27**

1 Introduction 27

2 Petites déformations 28

3 Grandes déformations 31

4 Mécanismes de rupture 36

C Mise en œuvre et soudage des polymères semi-cristallins **39**

1 Introduction 39

2 Mise en œuvre conventionnelle (« melt processing ») 39

3 Mise en œuvre par frittage (« non-melt processing ») 41

5 Soudage des polymères 45

Références **51**

Partie 2 Procédé, matériaux et techniques expérimentales 59

A Le procédé : la Compaction Grande Vitesse à chaud 61

1 Introduction 51

2 Déroulement de la CGV 62

B Matériaux 65

1 Introduction 65

2 Le PolyOxyMéthylène (POM) 65

3 Le Polyéthylène ultra haute masse molaire (UHMWPE pour Ultra High Molecular Weight PolyEthylene) 68

4 Tableau récapitulatif des propriétés physiques du POM et du UHMWPE 70

C Techniques expérimentales 71

1 Introduction 71

2 Mesures physiques 71

3 Caractérisation mécanique 75

4 Caractérisation microstructurale 79

Références 86

Partie 3 Résultats 91

A Mechanical and physical characterization of polyoxymethylene processed by High-Velocity Compaction 95

Abstract 95

1 Introduction 96

2 Experimental 97

3 Results 101

4 Discussion 106

5 Conclusions 113

References 114

B Microstructural origin of physical and mechanical properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene processed by High Velocity Compaction 117

Abstract 117

1 Introduction 118

2 Material and process 120

3 Characterization methods 122

4 Characterization results 124

5 Discussion 128

6 Conclusion 136

References 136

C Ultra High Molecular Weight Polyethylene processed by High Velocity Compaction: evaluation of mechanical properties for biomedical applications 139

Abstract 139

1 Introduction 140

2 Materials and methods 142

3 Results and discussion 145

4 Conclusion 152

References 152

Partie 4 Discussion 157

A Sintering mechanisms of nascent semi-crystalline polymer powders by High Velocity Compaction 159

Abstract 159

1 Introduction 160

2 Experimental methods 162

3 Results 164

4 Discussion 172

5 Conclusion 178

References 178

B Microstructure of semi-crystalline polymer nascent powders processed by High Velocity Compaction and relationships to mechanical properties 181

Abstract 181

1 Introduction 182

2 Materials and methods 184

3 Microstructure and molecular topology 188

4 Consequences on mechanical properties 202

5 Conclusion 205

References 206

C Vers une modélisation du procédé ? 211

1 Introduction 211

2 Mesures de température in-situ 211

3 Mesures de déformation in-situ 214

4 Conclusion 215

Référence 216

Conclusion générale **219**

Annexes **225**

A Diffraction des rayons X (WAXS) **226**

B Détermination de l'énergie dissipée par viscoélasticité lors des impacts **228**

1 Etat de contrainte 228

2 Aspect dissipatif 229

3 Application au problème CGV 230

Introduction générale

Ce travail de thèse, effectué au Laboratoire Matériaux Ingénierie et Sciences (MATEIS) en collaboration avec le Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM) de Saint Etienne, concerne le développement d'un procédé innovant de mise en œuvre des polymères semi-cristallins, la Compaction Grande Vitesse (CGV).

La mise en forme des polymères thermoplastiques s'effectue traditionnellement à l'état fondu (moulage par injection ou extrusion par exemple), ce qui présente de nombreux avantages comme un coût faible pour les grandes séries et une grande rapidité. Certains polymères thermoplastiques sont susceptibles de cristalliser partiellement, on parle alors de polymères semi-cristallins. Pour ce type de polymères, la mise en œuvre conventionnelle avec passage de la totalité de la matière à l'état liquide suivi de sa cristallisation présente cependant certains inconvénients :

- une différence de densité importante entre le cristal et le fondu conduit à des retraits importants et à des problèmes de porosités[1] lors de la cristallisation,
- les températures élevées nécessaires à la fusion peuvent entraîner la dégradation thermochimique du polymère ou de ses additifs,
- la viscosité doit être suffisamment faible pour permettre l'écoulement du polymère,
- la fusion complète du polymère a un coût énergétique non-négligeable.

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères peut se faire par l'augmentation des masses molaires et/ou l'ajout de charges mais cela a pour effet d'augmenter la viscosité à l'état fondu. Par ailleurs, la mise en œuvre est d'autant plus aisée que la viscosité est faible, ce qui impose donc de faire un compromis entre propriétés mécaniques et aptitude à la mise en œuvre. Actuellement, des polymères à très forte viscosité comme le polyéthylène à très haut poids moléculaire (UHMWPE pour Ultra High Molecular Weight Polyethylene) ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE) qui ne sont pas injectables ou extrudables, sont mis en œuvre par des méthodes alternatives inspirées de la métallurgie des poudres. Ces procédés sont longs (plusieurs heures) et par conséquent coûteux, ce qui limite l'utilisation de ces polymères aux propriétés mécaniques pourtant très intéressantes.

La CGV consiste à impacter avec une importante énergie cinétique une poudre contenue dans une matrice. En chauffant la matrice et la poudre à une température proche du point de fusion du polymère, un soudage des particules de poudres (frittage) pourra être obtenu après plusieurs impacts répétés. La CGV pourrait apporter une nouvelle alternative aux procédés conventionnels en s'affranchissant des problèmes liés à la fusion complète du polymère et en permettant une mise en œuvre sans limitation de viscosité. De plus, par rapport aux procédés actuellement utilisés pour les polymères à très forte viscosité, la CGV pourrait être avantageuse en terme de temps de mise en œuvre.

[1] La cristallisation s'effectue d'abord sur les parois du moule, et par conséquent, de la matière encore à l'état fondu va être « emprisonnée ». Elle va se rétracter en cristallisant et ainsi entraîner la formation de porosités.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la faisabilité et le potentiel de la CGV des polymères semi-cristallins. Pour cela, la CGV a été optimisée pour deux polymères semi-cristallins, le polyoxyméthylène (POM) et le UHMWPE. Ensuite, les mécanismes de frittage et les relations microstructures-propriétés mécaniques ont été analysées à partir de la caractérisation mécanique, physique et microstructurale des matériaux obtenus.

Après une rapide présentation du contexte et du procédé, une étude bibliographique décrira la morphologie, les relations microstructure/propriétés mécaniques, puis les différents types de mise en œuvre possibles des polymères semi-cristallins.

Une description détaillée du procédé, suivi par une présentation des matériaux puis des techniques de caractérisation utilisées feront l'objet d'une deuxième partie.

Ensuite, la partie résultats montrera l'influence des paramètres de mise en œuvre par CGV sur la microstructure et les propriétés mécaniques du matériau final. Un premier article présentera la caractérisation physique et mécanique du POM mis en œuvre par CGV et sera suivi d'un deuxième article qui concernera les résultats obtenus sur le UHMWPE. Une application très importante du UHMWPE est son utilisation dans les prothèses orthopédiques où sa tenue au fluage et ses propriétés tribologiques jouent un rôle important dans la durée de vie de la prothèse. Les performances dans ces domaines du UHMWPE mis en œuvre par CGV ont par conséquent été étudiées et font l'objet d'un troisième article.

Un quatrième article montrera que la microstructure du matériau est révélatrice d'un frittage par fusion/recristallisation qui sera discuté en détail. Un dernier article fera le point sur l'évolution de la microstructure au cours de l'élaboration par CGV et les conséquences sur les propriétés mécaniques.

Les conclusions et les perspectives de ces travaux de thèse seront exposées dans une dernière partie.

Présentation de la CGV et contexte de la thèse

Description de la CGV

Les presses « grande vitesse » développées par la société Hydropulsor permettent de propulser à grande vitesse un piston massif (le « bélier ») accéléré par son propre poids et une pression hydraulique, et ainsi fournir une importante énergie cinétique à un système donné. Cette technologie émergente est destinée à la découpe adiabatique et à la métallurgie des poudres où l'on parle de Compaction Grande Vitesse (CGV). L'outillage placé sous le bélier de la presse grande vitesse est composé d'une matrice et de deux poinçons.
La CGV se déroule en trois étapes (figure 1) :

(A) remplissage de la matrice suivi d'une précompaction,
(B) compaction (un ou plusieurs impacts),
(C) éjection par abaissement de la matrice.

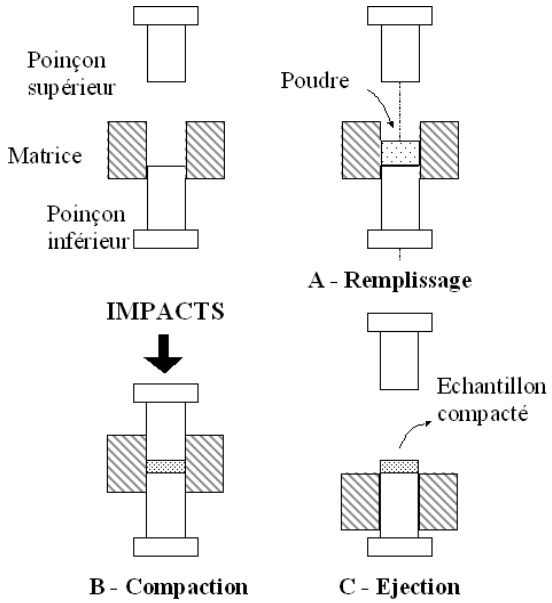

Figure 1 Mise en œuvre à chaud de polymère par CGV en trois étapes.

A partir de poudres céramiques ou métalliques, la CGV se fait à température ambiante et permet d'obtenir une pièce dite « à vert » qui est ensuite consolidé par un traitement thermique à haute température sans que la fusion de la matière soit atteinte (frittage).

Contexte de la thèse

Les polymères ayant un point de fusion beaucoup plus faible que les céramiques et les métaux, il est apparu envisageable de se placer à une température proche du point de fusion lors de la CGV dans le but de fritter directement la poudre. Un outillage spécifique permettant la chauffe et la régulation en température des deux poinçons et de la matrice a pour cela été développé au CETIM. Plusieurs études préliminaires sur du POM[2,3] et du PTFE[4] ont confirmé qu'un frittage était possible. Ces premières tentatives se sont cependant heurtées à des difficultés technologiques (usure prématurée voir casse de la matrice ou des poinçons). Une meilleure maîtrise des aspects technologiques, une optimisation des paramètres ainsi qu'une étude approfondie des matériaux mis en œuvre sont apparus nécessaires pour développer la CGV. C'est dans ce contexte et avec ces objectifs que la thèse a été lancée.

Choix des matériaux de départ

Pour notre étude nous avons choisi d'utiliser deux polymères semi-cristallins, le POM et le UHMWPE, qui présentent des difficultés de mise en œuvre de natures différentes et pour lesquels la CGV pourrait être une alternative intéressante.

Le POM présente un fort retrait et est sensible à la dégradation, ce qui peut le rendre délicat à injecter. Le UHMWPE, quant à lui, est trop visqueux pour être injecté et sa mise en œuvre classique est longue et donc coûteuse, ce qui limite ses applications.

A la sortie du réacteur de polymérisation, le POM et le UHMWPE sont directement obtenus sous forme de poudre fine dite « native », adaptée à la mise en œuvre par CGV. Une étape de broyage n'est donc pas nécessaire. De plus, les poudres natives utilisées ont un taux de cristallinité élevé que l'on tentera de conserver lors de la CGV, ce qui pourra s'avérer bénéfique en terme de propriétés mécaniques.

2 CHAUDOREILLE, F. Rapport de PFE, 2003

3 BLEIN, M. Rapport de PFE, 2004

4 SRITI, I. Rapport de DEA, 2003

Partie 1
Etude bibliographique

La premier chapitre de l'étude bibliographique présentera la morphologie des polymères semi-cristallins. On s'attachera en particulier à décrire l'état natif issu de la polymérisation et l'état cristallisé depuis le fondu.

Dans le deuxième chapitre, nous tenterons de résumer les connaissances actuelles sur les relations microstructure/propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins.

Nous aborderons enfin les procédés de mise en œuvre. Nous nous intéresserons en particulier aux différents procédés alternatifs s'apparentant à du frittage, ainsi qu'aux procédés de soudage des polymères, pour tenter de répondre à la question « comment peut-on fritter une poudre de polymère ? »

SOMMAIRE

A Structure et morphologie des polymères semi-cristallins 19

1 Introduction 19

2 Un matériau structuré à plusieurs échelles 19

3 Cristallisation des polymères semi-cristallins 21

B Relations entre microstructure et propriétés mécaniques pour les polymères semi-cristallins 27

1 Introduction 27

2 Petites déformations 28

3 Grandes déformations 31

4 Mécanismes de rupture 36

C Mise en œuvre et soudage des polymères semi-cristallins 39

1 Introduction 39

2 Mise en œuvre conventionnelle (« melt processing ») 39

3 Mise en œuvre par frittage (« non-melt processing ») 41

5 Soudage des polymères 45

Références 51

A Structure et morphologie des polymères semi-cristallins

1 Introduction

Un polymère thermoplastique peut être amorphe ou semi-cristallin selon sa structure chimique [1,2]. Les polymères semi-cristallins ont donc une structure chimique qui est susceptible de cristalliser. Cependant, de part la nature macromoléculaire de la matière, la cristallisation sera incomplète (sauf dans le cas de monocristaux développés à partir de solutions), et une partie de la matière restera à l'état amorphe, d'où le terme semi-cristallin. Le taux de cristallinité d'un polymère se mesure classiquement par calorimétrie différentielle (DSC pour Differencial Scanning Calorimetry), par mesure de densité ou encore par diffraction des rayons X (WAXS pour Wide Angle X-ray Scattering). Parmi les polymères semi-cristallins les plus utilisés, on peut citer le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE) ou encore les polyamides (PA).

2 Un matériau structuré à plusieurs échelles

La matière va, en cristallisant, se structurer à plusieurs échelles [1,2]. A l'échelle moléculaire, un réseau cristallin va se constituer, pour former, à l'échelle supérieure, des cristallites de taille nanométriques. A une échelle encore supérieure, les cristallites s'organisent souvent en super-structures (figure A.1).

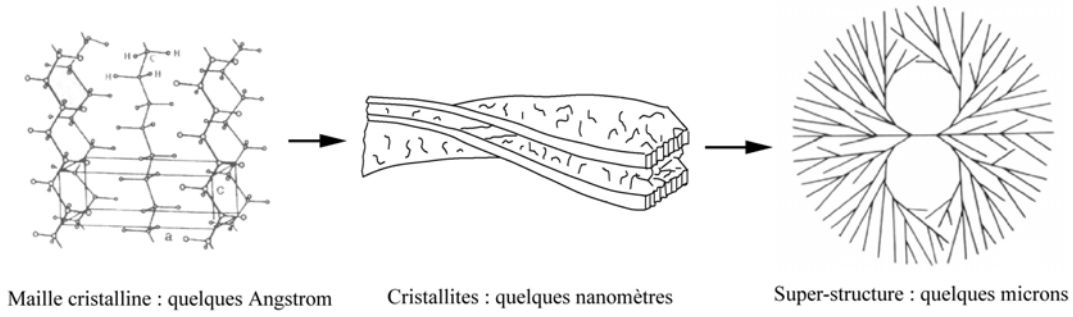

Figure A.1 Morphologie multi-échelle des polymères semi-cristallins.

2.1 A l'échelle de l'Angström : le réseau cristallin

Comme pour les autres classes de matériaux cristallisables, la structure chimique va définir des types de réseaux cristallins et des dimensions de maille qui peuvent être déduites par des expériences de diffraction des rayons X (WAXS).

2.2 A l'échelle nanométrique : les cristallites

Deux grands types de cristallites peuvent essentiellement se former : les cristallites à chaînes étendues et les cristallites lamellaires à chaînes repliées.

L'image que l'on peut avoir d'un cristal à chaînes étendues est celle d'un « fagot » de macromolécules (figure A.2). Ce type de cristaux est caractéristique des polymères à chaînes rigides comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE) où les repliements de chaîne sont très difficiles. Des cristaux à chaînes étendues peuvent se former également dans le cas de polymères à chaînes flexibles, lorsque la cristallisation est induite par l'étirement ou lors de la cristallisation dans des conditions de très fortes pressions (notamment pour le PE) [1,2].

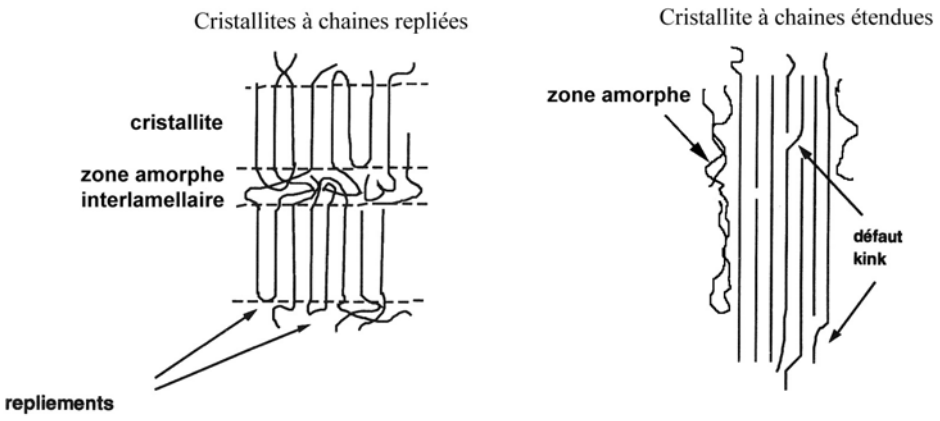

Figure A.2 Représentation schématique de cristallites à chaînes repliées et à chaînes étendues [2].

La structure la plus courante est la lamelle à chaînes repliées. L'épaisseur d'une lamelle est de quelques nanomètres alors qu'elle peut s'étendre sur plusieurs microns dans les deux autres directions. Les macromolécules sont orientées quasi-perpendiculairement à la surface des lamelles et peuvent se « replier » ou bien sortir du cristal. Les lamelles sont généralement alignées de façon plus ou moins régulière et séparées par une épaisseur de phase amorphe (figure A.2). Les lamelles cristallines ont été observées directement par microscopie électronique à transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy) et par microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy, figure A.3) [3,1]. Dans le cas particulier de « grosses » lamelles, notamment pour le UHMWPE, une attaque chimique puis une observation en microscopie électronique à balayage (SEM pour Scanning Electron Microscopy) ont également permis de révéler la structure lamellaire [4,5]. La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est aussi couramment utilisée pour caractériser les empilements de lamelles cristallines.

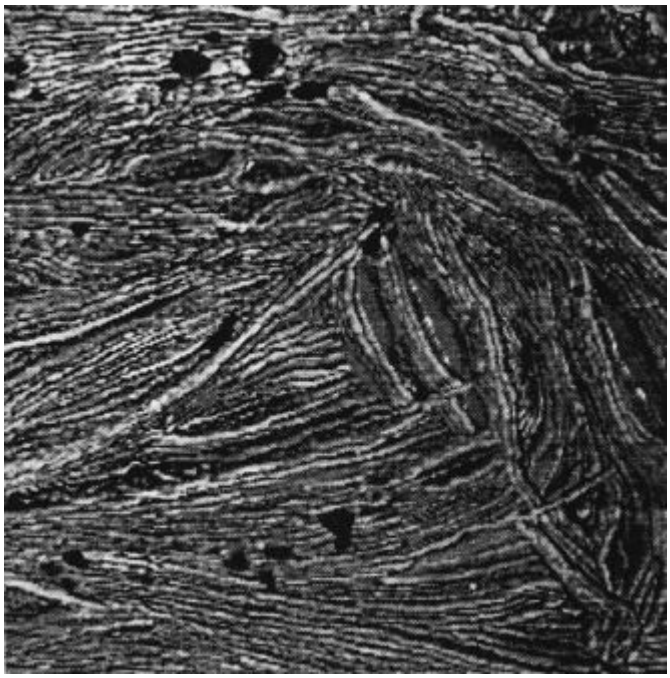

Figure A.3 Lamelles cristallines de POM. Image de 2 μm de coté obtenue par microscopie à force atomique (AFM) en mode phase [3].

2.3 A l'échelle micrométrique : les super-structures

Les cristallites peuvent s'assembler en super-structures. Lors d'une cristallisation depuis le fondu, la structure la plus courante est la sphérolite. La vision classique d'une sphérolite est celle d'une structure plus ou moins sphérique qui se forme par croissance radiale à partir d'un germe de cristallisation. La formation de sphérolites n'est pas systématique, par exemple il n'y a pas formation de sphérolites pour les fortes masses molaires, vraisemblablement à cause d'une mobilité trop faible due aux enchevêtrements [6]. Les sphérolites peuvent être observées en microscopie optique en transmission entre polariseurs croisés ou bien en microscopie électronique [1].

3 Cristallisation des polymères semi-cristallins

3.1 Aspect phénoménologique et cinétique de cristallisation

Pour des températures inférieures au point de fusion, le cristal est thermodynamiquement plus stable que le fondu amorphe. Cependant, lorsqu'on refroidit un polymère sous son point de fusion, la cristallisation, même si elle peut être très rapide, n'est pas instantanée. Elle met en jeu deux étapes successives, la germination (souvent hétérogène) puis la croissance des germes ainsi formés. La vitesse de croissance linéaire d'un germe va dépendre de la nature chimique du polymère (notamment de la flexibilité de sa chaîne) et pourra varier de 6000 μm/min pour du PE à 0.25 μm/min pour du Polystyrène isotactique (iPS), en passant par 400 μm/min pour du POM [2]. En outre, elle va diminuer avec l'augmentation de la masse molaire. Lors d'un refroidissement, les vitesses de germination et de croissance cristalline

déterminent la température de cristallisation, généralement autour d'une vingtaine de degrés sous le point de fusion.

Une lamelle cristalline va être stable jusqu'à sa température de fusion T_f, prédite par l'équation de Gibbs-Thomson en fonction de son épaisseur l_c, de son énergie de surface σ_e (reliée à la régularité des repliements), de la température de fusion d'un cristal de taille infinie T_f^0, de la masse volumique du cristal ρ_c et de son enthalpie de fusion massique (ΔH_f) [1,2] :

$$T_f = T_f^0\left(1-\frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_f l_c}\right) \quad (1)$$

La pression va avoir pour effet d'augmenter les températures de cristallisation et de fusion [7,2]. Cette augmentation peut être calculée pour la température de fusion à l'équilibre par l'équation de Clausius-Clapeyron, qui relie la pente de la courbe de changement de phase sur un diagramme pression-température (dT_f/dp) à la variation de volume (ΔV) lors du changement de phase, et à l'enthalpie de changement de phase [7] :

$$\frac{dT_f}{dp} = \frac{T_f \Delta V}{\Delta H_f} \quad (2)$$

En linéarisant et en calculant la variation de volume on obtient ΔT_f, l'augmentation de T_f sous la contrainte σ :

$$\Delta T_f = \frac{T_f}{\Delta H_f}\left(\frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_c \rho_a}\right)\sigma \quad (3)$$

ρ_a est la masse volumique de l'amorphe. On obtient une augmentation ΔT_f d'environ 25°C pour 100 MPa dans le cas du PE et du POM.

3.2 Influence des conditions de cristallisation sur la morphologie

La cristallisation est possible par quatre voies différentes :

- à partir d'une solution diluée,
- lors de la mise en œuvre par étirement,
- lors de la polymérisation,
- à partir du fondu.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons seulement aux deux derniers cas.

3.2.1 Cristallisation en lamelles à chaînes repliées à partir du fondu

Dans un fondu de polymère, les macromolécules se présentent sous forme de chaînes fortement interpénétrées. Les chaînes ont tendance à se mettre en boule pour réduire leur entropie (on parle de « pelotes statistiques »). Lorsqu'elles sont suffisamment longues, des enchevêtrements, qui sont des liens physiques indémêlables aux temps courts, se forment. L'image généralement proposée est celle de boucles entrelacées (figure A.4) [2].

La cristallisation se traduit par un arrangement local de segments de chaînes. Dans le cas le plus courant d'une cristallisation rapide, la topologie moléculaire du fondu est peu modifiée. Notamment, l'encombrement spatial des pelotes statistiques est conservé (figure A.4). Celui-ci dépend de la masse molaire et s'avère plusieurs fois supérieur à la taille des lamelles cristallines dans le cas des polymères destinés à des applications mécaniques. Après la cristallisation, une macromolécule peut donc appartenir à plusieurs lamelles cristallines et ainsi former un lien entre ces lamelles. On parle de molécules liens, qui constituent un premier type de liens intercristallins.

Les enchevêtrements ne pourront pas être intégrés dans le cristal, et vont être rejetés dans la phase amorphe lors de la cristallisation. Si deux molécules liées par un enchevêtrement sont intégrées dans deux lamelles différentes, un lien intercristallin sera créé. Pour désigner ce deuxième type de lien intercristallin on emploie le terme de boucles enchevêtrées (figure A.4) [8].

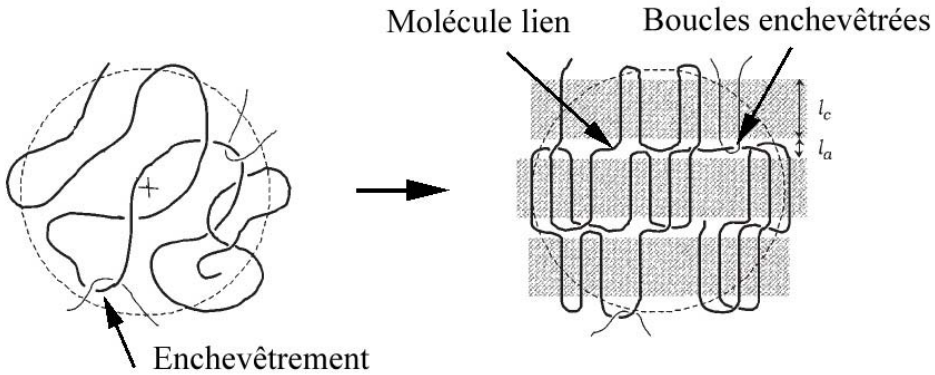

Figure A.4 Schéma illustrant la topologie moléculaire d'un polymère semi-cristallin avant et après la cristallisation. *lc* représente la lamelle cristalline. *la* représente la phase amorphe interlamellaire [8].

Les liens intercristallins (molécules liens et boucles enchevêtrées) permettent la transmission des contraintes entre les phases amorphes et cristallines. Il n'est pas possible expérimentalement d'avoir accès de façon directe à la densité de liens intercristallins, cependant elle a été reliée par plusieurs auteurs aux propriétés mécaniques à long terme [9] et aux grandes déformations [10,11]. Cette densité dépend de facteurs intrinsèques comme par exemple la longueur des chaînes, mais aussi de facteurs extrinsèques qui sont les conditions de cristallisation. Plus une chaîne est longue, plus la probabilité de créer des molécules liens est importante [12]. La présence de branchements dans la chaîne entraîne également une augmentation du nombre de liens intercristallins [13]. Lors de la cristallisation, ce sont les vitesses de refroidissement qui vont jouer un rôle important dans la formation des liens intercristallins. Lorsqu'un polymère est « trempé », la cristallisation rapide ne permet pas le désenchevêtrement des chaînes et, par conséquent, la densité de liens intercristallins sera élevée. A l'opposé, lors d'une cristallisation plus lente (recuit isotherme à température élevée), les chaînes vont avoir le temps de se désenchevêtrer partiellement. De plus, des lamelles cristallines plus épaisses vont se forme ce qui va diminuer la probabilité de former des molécules liens [14].

3.2.2 Cristallisation lors de la polymérisation

Un polymère semi-cristallin est dit « natif » (« nascent » ou « as-polymerized ») lorsqu'il est directement extrait du réacteur de polymérisation sous forme solide (généralement une poudre, lorsque la polymérisation se déroule en suspension). Il possède alors une structure cristalline particulière qui est perdue lors de la première fusion. Comme le polymère « natif » est quasi-systématiquement extrudé pour obtenir des granulés, la cristallisation lors de la polymérisation et la morphologie native qui en découle ont intéressé très peu de chercheurs. Le UHMWPE fait cependant exception : sa masse molaire très élevée induit une très forte viscosité qui rend impossible toute extrusion. Par conséquent, les poudres natives de UHMWPE sont directement utilisées pour la mise en œuvre par frittage et ont fait l'objet de plusieurs études.

Finalement, les travaux existants sur la cristallisation lors de la polymérisation des polyoléfines [15] ou plus particulièrement du UHMWPE [16-19] permettent de se faire une idée du déroulement de la cristallisation lors de la polymérisation et des conséquences sur la microstructure. Il semble exister une compétition entre les vitesses de polymérisation et de cristallisation qui va influer sur la formation des boucles enchevêtrées et des molécules liens. La densité de sites actifs de catalyse va également jouer un rôle. Si la densité de sites actifs est suffisamment faible, les chaînes seront séparées les unes des autres et la formation des liens intercristallins sera difficile, surtout si la vitesse de cristallisation est plus élevée que la vitesse de polymérisation [15,19]. Pour des vitesses de polymérisation et de cristallisation similaires et une forte densité de sites actifs, la formation de lien intercristallins devient possible (figure A.5).

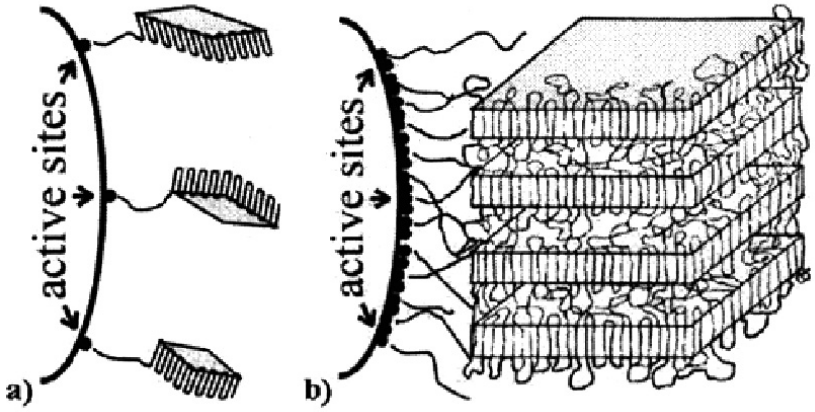

Figure A.5 Schéma de l'influence de la densité de site actif lors de la polymérisation :
(a) Une très faible densité de sites actifs ne permet pas la formation de liens intercristallins.
(b) Une très forte densité de sites actifs, associée à une polymérisation rapide et une cristallisation lente, entraîne la formation de nombreux liens intercristallins [15].

Pour certaines poudres natives de UHMWPE, la densité de liens intercristallins est inférieure à celle du polymère cristallisé depuis le fondu, ce qui favorise la mise en œuvre par étirage à l'état solide de fibres [20-22,17,18]. Cependant, le taux maximal d'élongation (directement relié à la densité de liens intercristallins) que l'on peut atteindre dépend très fortement des conditions de polymérisation, confirmant leur influence prépondérante sur la densité de liens intercristallins [18]. Récemment, Rastogi et al. ont réussi à synthétiser un UHMWPE « désenchevêtré » par catalyse mettalocène à site unique et à basse température [23,19,24].

De plus, de façon quasi-systématique, le taux de cristallinité natif est supérieur à celui du polymère cristallisé depuis le fondu. Cela pourrait s'expliquer par une mobilité plus importante des chaînes qui seraient moins enchevêtrées lors de la cristallisation durant la polymérisation que dans le fondu. La morphologie cristalline du UHMWPE natif a été observée par plusieurs auteurs. Une structure désordonnée, avec des lamelles cristallines de taille et d'épaisseur plus faible qu'après cristallisation depuis le fondu, a été mise en évidence [25-27].

Il est également probable, en particulier pour le PE, que la croissance par ajout de monomères crée des contraintes internes lors de la cristallisation [28]. Cela serait cohérent avec la petite part de phase monoclinique (normalement obtenue lors de fortes déformations à froid) souvent observée dans les poudres natives de PE [25,16]. De plus, la phase amorphe du PE natif présenterait une mobilité plus faible qui pourrait être reliée à ces contraintes internes. Ceci permettrait d'expliquer la plus forte stabilité thermique des poudres natives de PE (point de fusion 5 à 10°C plus élevé qu'après recristallisation pour des vitesses de montée en température de l'ordre de 10°C/min alors que l'épaisseur des lamelles cristallines est plus faible) [25,29,26,27]. Rastogi et al. ont montré que la fusion à la température d'équilibre du cristal (prédite par l'équation de Gibbs-Thomson) nécessitait un temps extrêmement long à cause du manque de mobilité dans la phase amorphe. Ils en ont conclu que lors d'une montée en température à 10°C/min, la fusion se faisait à une température plus élevée que la température d'équilibre, possiblement par détachement de plusieurs portions de chaînes de l'épaisseur de la lamelle (« chain stem ») [24].

En somme, les conditions de polymérisation (température, milieu, pression, densité de sites actifs), qui souvent ne sont pas connues dans le cas de produits industriels, influencent sans aucun doute les propriétés physiques et la microstructure du polymère natif [16,15].

La morphologie des polymères semi-cristallins est d'une part très complexe, avec notamment des structures à plusieurs échelles, et d'autre part déterminée par les conditions de cristallisation. La microstructure obtenue lors d'une cristallisation depuis le fondu est bien connue, par contre la microstructure native obtenue après polymérisation a été moins étudiée. Les structures natives présentent généralement des taux de cristallinités supérieurs mais les liens intercristallins semblent être plus difficile à former.

B Relations entre microstructure et propriétés mécaniques pour les polymères semi-cristallins

1 Introduction

La maîtrise de la microstructure générée lors de la mise en œuvre prend tout son intérêt si elle peut être reliée aux propriétés mécaniques du matériau.

On distingue généralement le comportement mécanique « nominal » du comportement « vrai », intrinsèque au matériau. Lors d'un essai mécanique uniaxial, on parle de comportement « vrai » lorsque les déformations et les contraintes sont réactualisées en fonction de la longueur et de la section de l'éprouvette à chaque instant. On note ε_v et σ_v les déformations et contraintes vraies :

$$\varepsilon_v = \int_{L_0}^{L} \frac{dL}{L} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) \tag{4}$$

$$\sigma_v = \frac{F}{A} \tag{5}$$

L_0 est la longueur initiale. L, A et F sont respectivement la longueur, la section et la force au cours de l'essai. Le comportement vrai d'un polymère semi-cristallin a été représenté schématiquement sur la figure B.1.

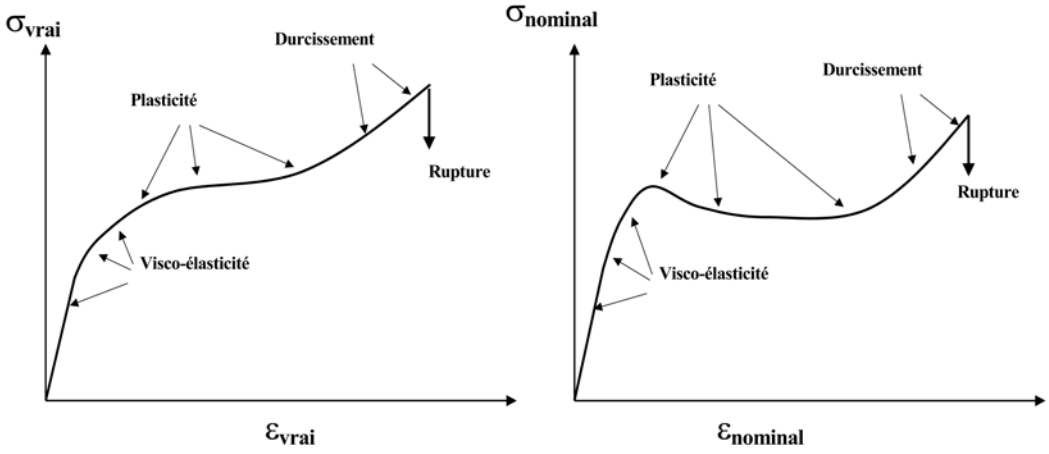

Figure B.1 Courbes contraintes-déformation schématiques représentant le comportement mécanique vrai (à gauche) et nominal (à droite) d'un polymère semi-cristallin.

On notera qu'il n'y a pas de seuil d'écoulement marqué comme c'est le cas en déformations et contraintes nominales, où l'adoucissement est dû à la localisation des déformations. La

déformation est dans un premier temps réversible (viscoélasticité) puis des mécanismes de nature irréversibles (plasticité) entrent en jeu. Aux derniers stades de la déformation, l'alignement des chaînes dans la direction de sollicitation va provoquer un « durcissement » du matériau. Dans la suite, on considèrera seulement le cas où la phase amorphe est à l'état caoutchoutique (cas du POM et du UHMWPE à température ambiante).

2 Petites déformations

2.1 Viscoélasticité

La déformation élastique des polymères est recouvrable après un certain temps, dit de relaxation, plus ou moins long. On parle de phénomènes viscoélastiques. La spectrométrie mécanique (Dynamic Mechanical Analysis) est une technique particulièrement adaptée à l'étude des phénomènes viscoélastiques. Il s'agit d'observer la réponse du matériau à une sollicitation mécanique sinusoïdale. Cette réponse en déformation va être déphasée d'un angle δ caractéristique des mouvements dissipatifs internes du matériau qui sont à l'origine de sa viscoélasticité (figure B.2).

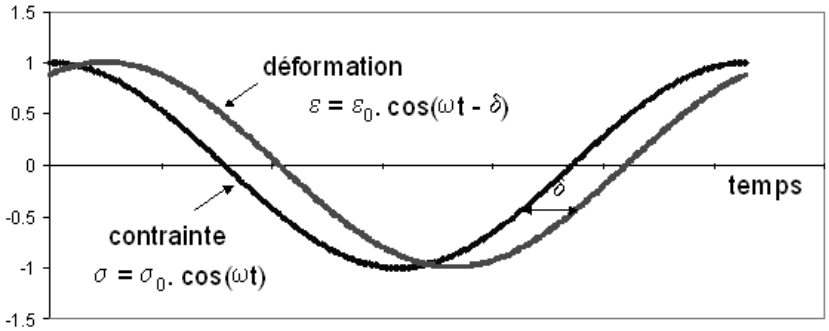

Figure B.2 Réponse viscoélastique d'un matériau à une excitation sinusoïdale.

On définit alors le module complexe du matériau E^* ou G^* [30] :

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\varepsilon_0 e^{i(\omega t-\delta)}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = G' + iG'' \qquad (6)$$

La partie réelle G' est appelée module de stockage et la partie imaginaire G'', qui est reliée à la dissipation viscoélastique, est appelée module de perte. La tangente de l'angle de perte, $tan\delta = G''/G'$, est aussi utilisée pour caractériser l'amortissement d'un matériau, mais pour l'étude des relaxations mécaniques, il est préférable d'utiliser G'' qui ne dépend pas de G' et rend uniquement compte du comportement visqueux. Les propriétés viscoélastiques du matériau dépendent de la température et de la fréquence de sollicitation. On observe qu'il y a, avec une assez bonne précision, une équivalence temps-température, c'est à dire que baisser la fréquence de sollicitation aura le même effet qu'augmenter la température. Dans le cas des polymères semi-cristallins, lors d'une mesure du module complexe en fonction de la

température, on observe plusieurs processus de relaxation, caractérisés par des chutes de module et des pics dissipatifs (figure B.3). Juste avant la fusion, on observe une relaxation, notée α ou α_c, reliée aux mouvements des défauts dans les cristallites. Le taux de cristallinité, la concentration de défauts, ainsi que l'épaisseur des lamelles cristallines vont influer sur la relaxation. Il a par exemple été montré sur le polyéthylène que la position du pic de relaxation dépend de l'épaisseur des cristallites [6]. A basse température, il peut y avoir d'autres processus de relaxation plus ou moins marqués attribués aux relaxations principales et secondaires de la phase amorphe.

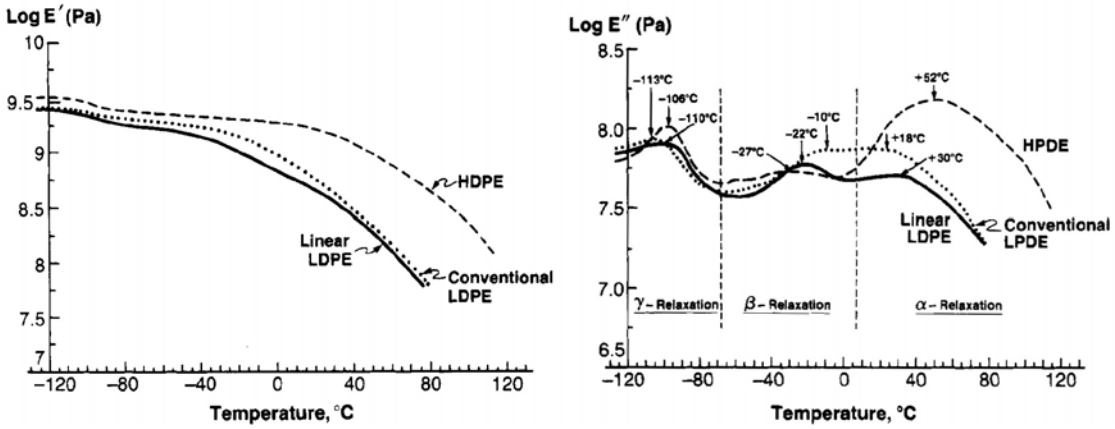

Figure B.3 Module complexe de plusieurs PE en fonction de la température, mesuré à 1 Hz et 3°C/min [31].

2.2 Relations entre microstructure et module d'élasticité

Au-dessus de la température de transition vitreuse, le module de la phase amorphe caoutchoutique est 100 à 10 000 fois plus faible que celui du cristal [30]. C'est donc principalement la phase amorphe, considérée comme continue, qui va contribuer à la déformation élastique. Le module macroscopique du matériau sera donc directement relié à la quantité de phase amorphe, donc au taux de cristallinité du polymère. C'est ce qui est observé expérimentalement (figure B.4). Un polymère semi-cristallin peut être vu comme un nano-composite constitué d'une matrice, la phase amorphe, et de renforts, les cristallites. Une modélisation du module peut donc être envisagée, sur la base d'une loi des mélanges. On note qu'à taux de cristallinité constant, deux polymères identiques dans leur nature chimique ne donneront pas forcément le même module. C'est la morphologie cristalline qui peut influer sur le module par :

- un effet direct de la contiguïté de la phase cristalline [32],
- et un effet induit sur la phase amorphe, dont le module dépend de la densité de nœuds physiques (enchevêtrements et points d'ancrage dans les cristallites) donc de l'état de confinement, et finalement de la morphologie cristalline [33].

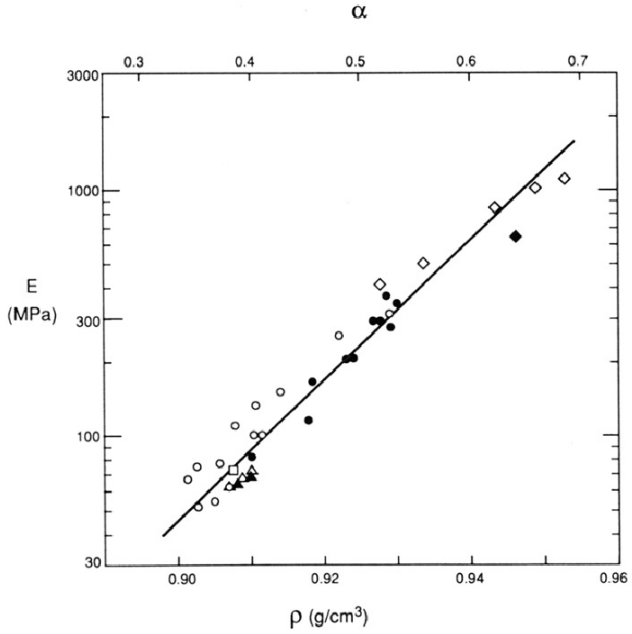

Figure B.4 Dépendance du module d'Young E avec le taux de cristallinité volumique α et la masse volumique ρ pour le polyéthylène [33].

Au niveau de la modélisation, cela se traduit par l'existence d'une borne supérieure correspondant au couplage parallèle des modules et d'une borne inférieure correspondant au couplage série des modules. Un couplage « mixte » dit de Takayanagi tentera de s'approcher plus de la réalité en prenant en compte un effet de la structure [34,33,35,30]. Récemment, des modèles micromécaniques plus élaborés ont été proposés, notamment par Guan [36] et Bédoui [37]. Les difficultés de cette modélisation proviennent de l'hétérogénéité et de la nature multi-échelles de la morphologie, de l'évaluation des modules du cristal et surtout de la phase amorphe, qui varie avec son état de confinement [33].

3 Grandes déformations

La première description globale des mécanismes et des modifications microstructurales accompagnant les grandes déformations a été proposée dans les années 70 par Peterlin [38,39]. On observe le passage d'une structure lamellaire à une structure fibrillaire. Le schéma de la figure B.5 résume les mécanismes de déformation en traction uniaxiale :

(1) élongation ou cisaillement de la phase amorphe,
(2) cisaillement homogène des lamelles,
(3) fragmentation des lamelles,
(4) dépliements des chaînes et orientation des blocs cristallins.

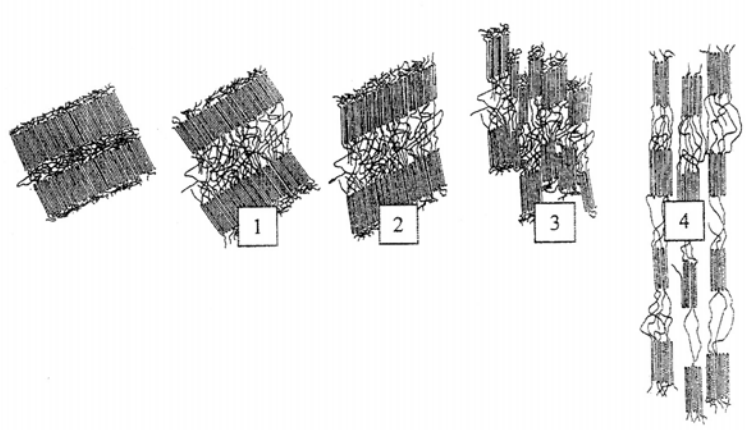

Figure B.5 Schéma global des mécanismes de déformation des polymères semi cristallins [40].

De très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de ces mécanismes, il est donc avantageux de se référer à des articles de revue, par exemple Lin et Argon 1994 [41] et Oleinik 2003 [42]. On distingue généralement les mécanismes de déformation de la phase amorphe caoutchoutique et ceux de la phase cristalline.

3.1 Mécanismes de déformation dans la phase amorphe

Trois principaux modes de déformation sont possibles dans la phase amorphe : le glissement **inter-**lamellaire, la séparation lamellaire et la rotation lamellaire (figure B.6) [41,42]. Ces modes de déformation, qui mettent en jeu la phase amorphe caoutchoutique, interviennent dès le début de la déformation. Lorsqu'une extension importante des chaînes dans la phase amorphe est atteinte, des contraintes permettant le développement de plasticité vont être transmises aux cristallites. La déformation se fera ensuite de manière combinée entre phase cristalline et phase amorphe [42].

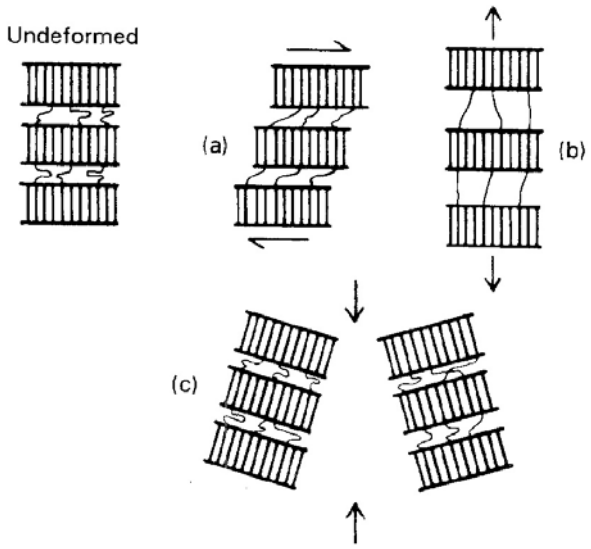

Figure B.6 Modes de déformation de la phase amorphe. (a) Glissement inter-lamellaire. (b) Séparation lamellaire. (c) Rotation lamellaire [41].

Lors d'une sollicitation en traction, des microvides vont être créés par la diminution importante de la densité de la phase amorphe durant son élongation ou par décohésion à l'interface amorphe-cristal. On parle généralement de cavitation. Ce phénomène a été mis en évidence par microscopie électronique [43], diffusion des rayons X [44,45], ou encore par des mesures de variation de volume [43]. Lorsque la cavitation est importante, la diffusion de la lumière par les micro-vides entraîne un « blanchiment » de l'échantillon visible à l'œil nu.

Il a été mis en évidence que les différents mécanismes de déformation de la phase amorphe étaient en grande partie réversibles, en accord avec le comportement supposé caoutchoutique de la phase amorphe. Cependant, aux grandes déformations, une part d'irréversibilité est observée expérimentalement en traction pour le glissement **inter-**lamellaire ou la séparation lamellaire. Selon les auteurs, cette irréversibilité pourrait être due à des ruptures de chaînes ou à des arrachements de chaînes depuis les cristallites, qui diminueraient les contraintes résiduelles [41].

La contribution de ces mécanismes de déformation va dépendre en premier lieu bien sûr du taux de phase amorphe, puis de la topologie moléculaire de la phase amorphe, comme notamment la densité d'enchevêtrements.

3.2 Mécanismes de déformation plastique dans la phase cristalline

Comme les autres matériaux cristallins, les polymères semi-cristallins sont susceptibles de se déformer plastiquement par glissement des plans cristallins. Les glissements longitudinaux, qui sont les plus favorables, provoquent le cisaillement et la fragmentation des lamelles cristallines.

On distingue le glissement uniforme qui donne lieu à un cisaillement **intra**-lamellaire homogène et le glissement localisé qui entraîne une fragmentation des lamelles (figure B.7) [41,46-48]. Ces deux mécanismes de déformation ont été mis en évidence expérimentalement par diffusion des rayons X [49,44,50].

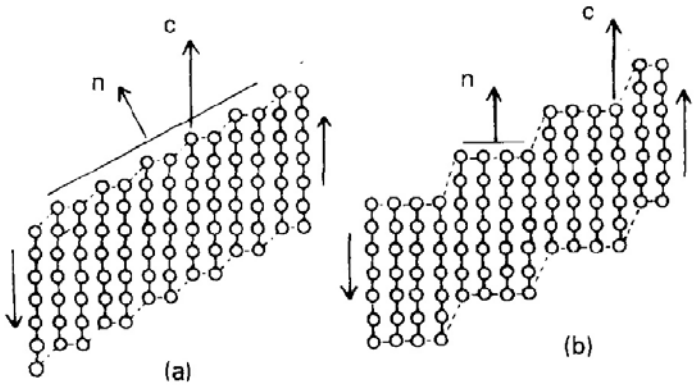

Figure B.7 Mécanismes de glissement cristallographiques dans les lamelles cristallines. (a) Glissement uniforme. (b) Glissement localisé.

La déformation par glissement cristallographique repose sur la présence de défauts dans le cristal. Lors d'un essai mécanique, si l'on se trouve autour de la relaxation α_c, les mouvements des défauts seront facilités et la déformation plastique par glissements cristallographiques favorisée. D'un point de vue théorique, en considérant la nucléation thermique de dislocation vis à partir de la surface des lamelles, Young a montré que la contrainte de cisaillement critique d'une lamelle dépendait de son épaisseur [51].

Ce modèle a ensuite été repris par plusieurs auteurs [52-54,48] et rend compte de la dépendance observée expérimentalement entre la contrainte au seuil d'écoulement[1] et l'épaisseur des lamelles cristallines (figure B.8).

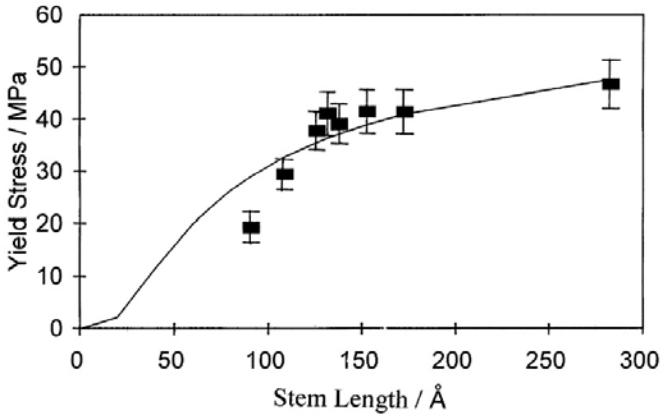

Figure B.8 Dépendance de la contrainte au seuil d'écoulement (yield stress) avec l'épaisseur des lamelles cristallines à 20°C.
(■) Valeurs expérimentales. (-) Modèle de dislocation d'Young [54].

[1] Le seuil d'écoulement plastique est défini comme le maximum de contrainte sur une courbe contraintes-déformations nominales. Sur une courbe contraintes-déformations vraies est plus difficile à définir et les conventions utilisées varient d'un auteur à l'autre.

3.3 Durcissement

Le dernier stade des déformations est la formation d'une structure fibrillaire par dépliement des chaînes et réorientation des blocs cristallins dans la direction de sollicitation. La déformation est « bloquée » lorsque les chaînes arrivent à leur extension maximale entre liens physiques (constitués par les blocs cristallins orientés et les enchevêtrements), ce qui va donner lieu à un durcissement. Intuitivement, ce durcissement va donc dépendre de la densité de liens intercristallins. Expérimentalement, il a été effectivement montré que le module de durcissement ne dépendait pas du taux de cristallinité, mais uniquement de la densité de liens intercristallins [10,55,11] (figure B.9).

Un modèle gaussien d'extension de chaînes amorphes prédit que la contrainte est une fonction linéaire de λ^2-λ^{-1} (λ est le taux d'étirement, c'est à dire le ratio longueur/longueur initiale) [56,30], ce qui se vérifie expérimentalement lors du durcissement, même pour des polymères semi-cristallins [57,10].

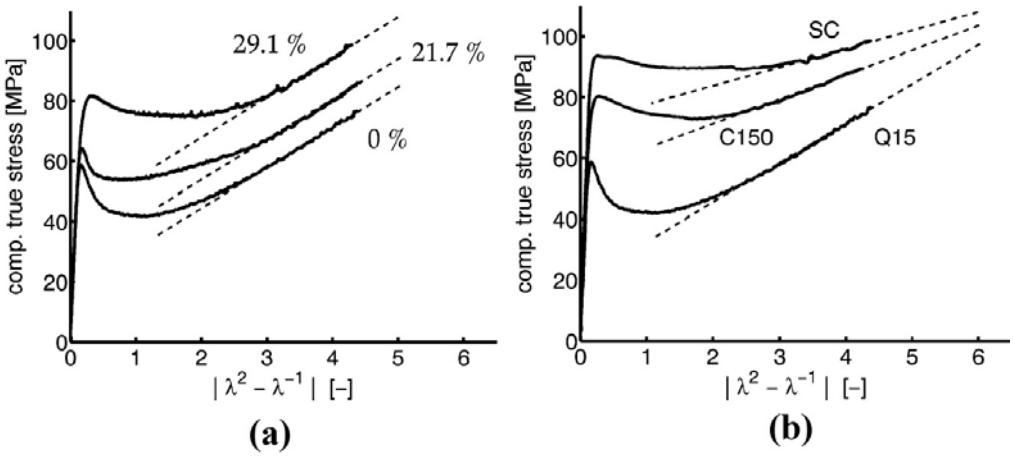

Figure B.9 Durcissement en compression du PET.
(a) Effet du taux de cristallinité. (b) Effet de la densité de liens intercristallins
(Vitesses de refroidissement différentes : densités de liens intercristallins Q15>C150>SC).

3.4 Bilan et discussion

L'influence de la microstructure sur les déformations est complexe et des questions restent en suspend, malgré une quantité importante de travaux. La principale difficulté réside dans le fait que l'influence des différents paramètres microstructuraux qui « varient ensemble » est difficile à isoler.

Par exemple, l'influence des paramètres microstructuraux sur le seuil d'écoulement n'est pas complètement élucidée. Il apparaît clairement que l'épaisseur des lamelles cristallines va jouer un rôle important en gouvernant le seuil de cisaillement **intra**-lamellaire. Cependant, plusieurs auteurs ont aussi mis en avant le rôle des mécanismes de déformation de la phase amorphe sur le seuil d'écoulement, notamment les mécanismes de glissement **inter**-lamellaire [58] et de cavitation. Des essais de « channel-die compression » permettant de reproduire un état de contrainte identique à la traction mais en s'affranchissant des phénomènes de cavitation ont été utilisés pour étudier la plasticité des semi-cristallins [59,11,50,60]. La comparaison de ce type d'essais avec des essais de traction a permis de montrer que pour certains polymères semi-cristallins (POM et PE haute densité notamment), la cavitation préexisterait à la déformation plastique des cristallites et gouvernerait le seuil

de plasticité en traction (figure B.10). Le seuil d'écoulement, souvent relié à l'épaisseur de cristallites, serait donc aussi influencé par le taux de phase amorphe et ses propriétés (densité d'enchevêtrement par exemple).

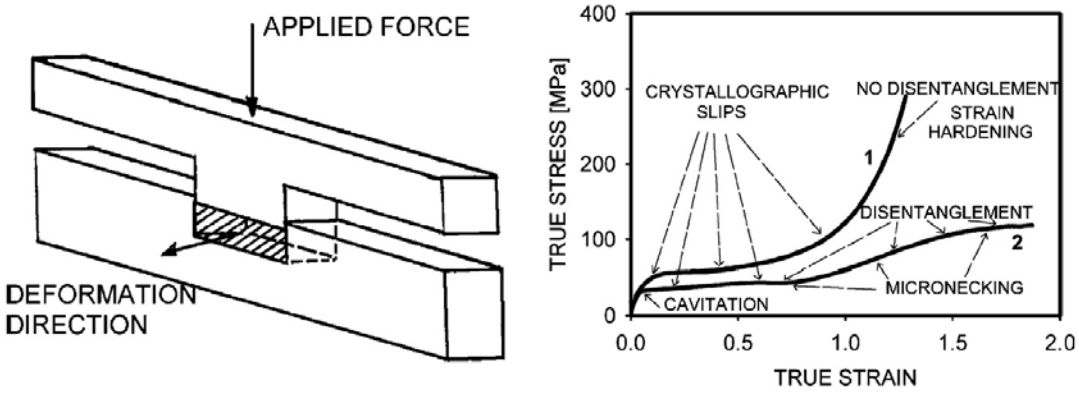

Figure B.10 Essai mécanique de « channel die compression ». Comparaison des courbes contraintes-déformations et des mécanismes de déformation mis en jeu.
(1) Channel die compression (2) Traction.

4 Mécanismes de rupture

La rupture d'un polymère semi-cristallin est inter-lamellaire et peut intervenir par désenchevêtrement des chaînes et/ou rupture des liaisons covalentes. Les liens intercristallins assurent l'intégrité du matériau et permettent la transmission des contraintes entres les cristallites. Si la densité de liens intercristallins n'est pas suffisante pour transmettre l'effort nécessaire à la déformation des cristallites, le polymère va se rompre de manière fragile, avant son seuil d'écoulement plastique. On constate notamment pour la plupart des polymères suffisamment cristallins qu'un recuit proche du point de fusion va rendre le matériau fragile, par un effet combiné d'épaississement des cristallites (qui deviennent plus difficile à déformer) et de désenchevêtrement des chaînes amorphes (qui diminue la densité de molécules liens) [61-63,2].

Le taux de cristallinité plus élevé généralement obtenu après cristallisation lors de la polymérisation suggère que le polymère natif ait des propriétés mécaniques supérieures, entres autres en terme de module. Cela pourra être avantageux si l'on réussit à conserver cette cristallinité lors de la mise en œuvre par CGV. La microstructure, notamment son caractère lamellaire, joue un rôle important dans les mécanismes de déformations. L'influence des paramètres microstructuraux sur le comportement aux grandes déformations n'est pas complètement identifiée et des controverses existent. L'étude des relations microstructure-propriétés mécaniques des matériaux mis en œuvre par CGV s'annonce donc délicate, d'autant plus que la microstructure native semble avoir un caractère lamellaire moins marqué que les structures généralement étudiées.

C Mise en œuvre et soudage des polymères semi-cristallins

1 Introduction

On ne traitera ici que des procédés ayant pour but l'obtention d'une pièce « massive » de polymère, tous les procédés de mise en œuvre de films ou de fibres (étirage, gel-spining, etc…) ne seront donc pas évoqués. On distinguera la mise en œuvre conventionnelle à partir du polymère à l'état liquide (« melt processing ») de la mise en œuvre à l'état solide ou de fondu hyper visqueux (« non-melt processing »). Le frittage peut s'apparenter à un soudage local, nous nous sommes donc intéressés également aux travaux concernant la compréhension des mécanismes de soudage des polymères.

2 Mise en œuvre conventionnelle (« melt processing »)

On parle de mise en œuvre conventionnelle ou de « melt-processing » lorsque le polymère à l'état fondu est amené par une buse dans un moule (moulage par injection, figure C.1) ou une filière (extrusion) pour lui donner sa forme finale. Ces procédés sont les plus utilisés dans l'industrie de la transformation des matières plastiques car ils présentent de nombreux avantages : cadence de fabrication élevée, souplesse de conception, répétabilité suivant les tolérances, capacité à traiter une vaste gamme de matériaux, coûts de main-d'œuvre relativement faibles, peu ou pas de finissage des pièces et pertes minimes attribuables aux déchets.

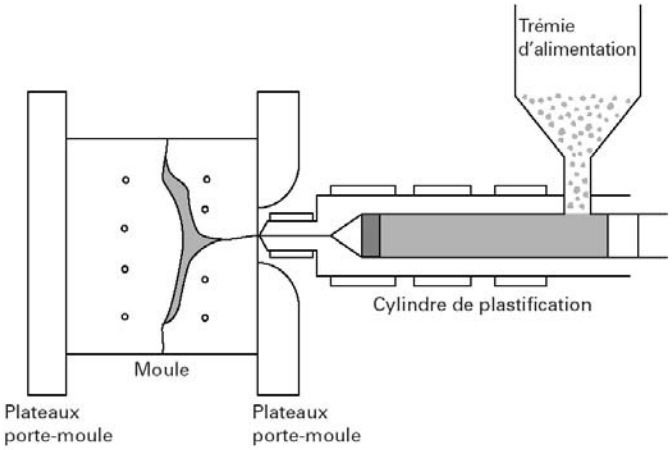

Figure C.1 Schéma d'une presse à injection [64].

Cependant, le coût d'investissement est tel que ces procédés ne sont avantageux que pour des grandes séries, et il y a plusieurs inconvénients et limitations d'ordre technologique :

- À l'état fondu, le polymère doit avoir une viscosité suffisamment faible pour pouvoir être mis en œuvre par les méthodes conventionnelles. L'utilisation de masses molaires et/ou de taux de charges élevés, qui permettent d'améliorer les propriétés mécaniques mais qui augmentent également fortement la viscosité, est donc limitée. Par exemple, un polymère à très forte masse molaire comme le UHMWPE a des propriétés exceptionnelles mais ne peut pas être mis en forme par « melt-processing » car il se présente sous forme d'une « pâte » extrêmement visqueuse qui ne coule pas à l'état thermodynamiquement fondu.
- Dans le cas des polymères semi-cristallins, la cristallisation lors du refroidissement va engendrer un très fort retrait dû à un forte différence de densité (10 à 20%) entre le fondu amorphe et la phase cristalline. Dans le cas de l'injection, lorsqu'une pièce est suffisamment épaisse, la cristallisation va s'effectuer d'abord sur les parois du moule, ce qui aura pour effet d'« emprisonner » le reste de la matière encore à l'état fondu au centre de la pièce. Cette matière va se rétracter lors de sa cristallisation et ainsi créer des porosités (on parle de retassures - figure C.2). Il s'ensuit qu'il y a une limitation dans l'épaisseur des pièces réalisables par injection. Par exemple, pour la conception d'engrenages en POM, il est recommandé de ne pas dépasser 10 mm d'épaisseur [64]. De plus, des phénomènes de retrait différentiel peuvent provoquer des « voilages » sur certaines géométries de pièces. Ces contraintes de conception s'ajoutent aux contraintes liées au remplissage du moule et au démoulage.
- Certains polymères sont particulièrement instables au-dessus de leur point de fusion et peuvent se dégrader très rapidement à l'état fondu, ce qui peut aussi poser des problèmes lors de la mise en œuvre.

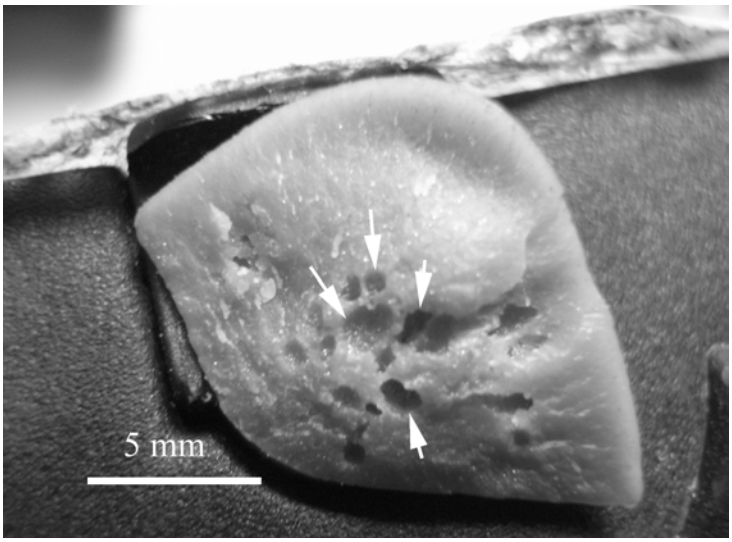

Figure C.2 Rupture prématurée d'une pièce de fixation de ski injectée en POM, causée vraisemblablement par des défauts d'injection de type retassure (flèches).

3 Mise en œuvre par frittage (« non-melt processing »)

Pour mettre en œuvre les polymères à très forte viscosité, mais également pour tenter d'apporter des solutions aux problèmes liés à la fusion du polymère (retrait, dégradation), des méthodes de mise en œuvre inspirées de la métallurgie des poudres [65] ont été développées. On parle alors de mise en œuvre par frittage ou « non-melt processing » car il n'y a pas nécessité de passer par un état de faible viscosité. Dans le cas des polymères à très forte viscosité, le frittage se fait au-dessus du point de fusion, donc à l'état thermodynamiquement fondu. Le terme de « non-melt processing » est cependant employé dans la littérature, par abus de langage, pour désigner ces méthodes de mise en œuvre, car même à l'état fondu la diffusion des macromolécules est très longue pour les très fortes masses molaires et le « soudage » des particules de poudres n'est pas instantané.

3.1 Mise en œuvre par frittage au-dessus de Tf

Le UHMWPE et le PTFE (Polytétrafluoroéthylène) ont une viscosité trop élevée à l'état fondu pour permettre leur mise en œuvre par melt-processing. Des procédés de frittage spécifiques ont été développés et industrialisés pour permettre d'exploiter les propriétés très intéressantes de ces polymères.

Le UHMWPE est mis en œuvre soit par moulage par compression soit par « ram extrusion ». Ces deux procédés consistent à appliquer pendant un temps relativement long (généralement deux heures), une pression de quelques dizaines de MPa et une température élevée (supérieure au point de fusion) à des poudres natives de UHMWPE pour obtenir leur coalescence. Lors du moulage par compression (figure C.3), cette opération s'effectue entre deux plateaux chauffants, alors que lors de la « ram extrusion » est effectuée dans le cylindre d'un piston, terminé par une filière, ce qui permet l'obtention de profilés généralement ronds.

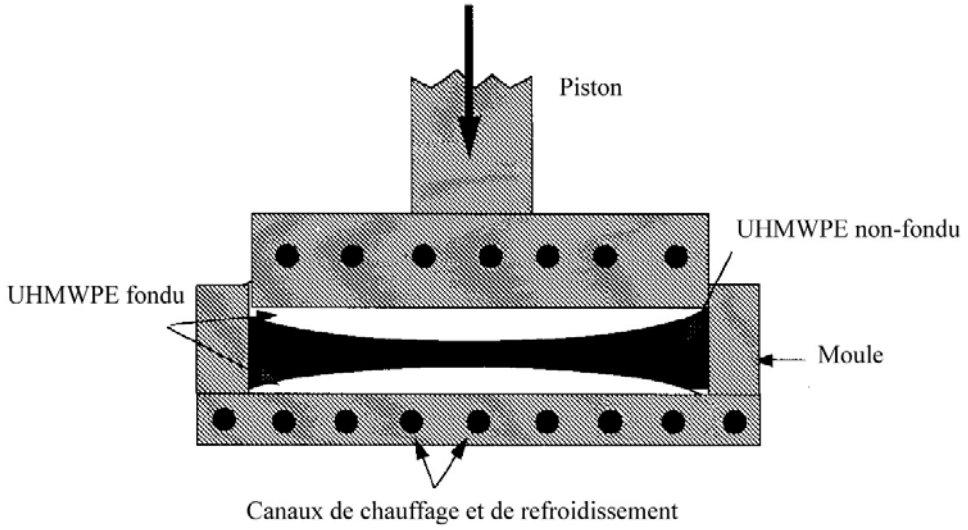

Figure C.3 Procédé de moulage par compression utilisé pour la mise en œuvre du UHMWPE [66].

Lors de la mise en œuvre, les cristallites sont fondues et la forte cristallinité native est perdue. En outre, le matériau final n'est pas parfait et la présence de défauts a été mise en

évidence [67-69]. La porosité aux interfaces constitue un premier type de défaut de fusion[2], qui est généralement quasi-absent si les conditions de mise en œuvre ont été correctement choisies. Cependant, un deuxième type de défaut, dû à une diffusion incomplète des macromolécules à l'interface, ne serait éliminé qu'après un temps de frittage très long [70].

La mise en œuvre du PTFE se fait par frittage dans un four d'une forme obtenue par compression à température ambiante. Le temps nécessaire au frittage, qui se fait sans l'application d'une contrainte, est très long (cycles pouvant aller jusqu'à 10-15 heures) [71,72].

3.2 Mise en œuvre par frittage au-dessous de Tf

Un frittage en-dessous du point de fusion d'une poudre native semi-cristalline présenterait plusieurs avantages :

- Pas de problèmes de retrait et de retassures
- Pas de problèmes de dégradation thermique
- Conservation du fort taux de cristallinité natif

Al Jebawi a réussi à fritter des poudres natives de POM à une température correspondant au pied du pic de fusion (170°C). La pression utilisée était de 25 MPa, et le temps de frittage de 90 minutes (figure C.4) [73].

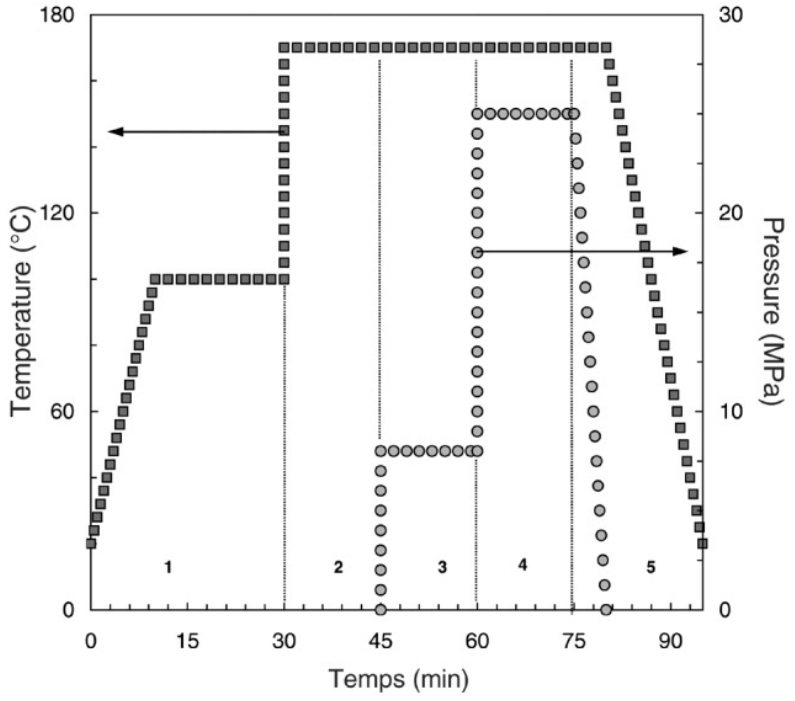

Figure C.4 Cycle de pression et de température utilisé par Al Jebawi pour le frittage du POM [73].

2 Fusion est ici employé dans le sens de « fusionner », à ne pas confondre avec fusion employé dans le sens de « fondre ».

Un matériau avec un taux de cristallinité très élevé a été obtenu, à la fois à partir de poudre native et de poudre broyée (POM cristallisé à partir du fondu puis broyé). Une augmentation de l'épaisseur et de la régularité des lamelles cristallines a été mise en évidence et serait à l'origine de l'augmentation de la cristallinité. Lors d'un traitement thermique proche du point de fusion, une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines est généralement possible par diffusion des chaînes, autorisée par une forte mobilité cristalline, ou par fusion des lamelles instables à la température de recuit et recristallisation en lamelles stables plus épaisses [74,75].

Pour Al Jebawi et al., c'est la grande mobilité moléculaire à la température du frittage qui aurait permis un frittage par « soudage cristallographique » des cristallites aux interfaces des particules de poudre (figure C.5) [76,77]. Un phénomène de fusion-recristallisation localisée n'est pas exclu et pourrait également avoir contribué au frittage.

Le matériau final est fragile, mais possède un très fort module dû principalement à son fort taux de cristallinité. L'examen attentif des modules et des taux de cristallinité montre que le couplage entre les phases cristallines et amorphes du matériau fritté serait plus proche d'un couplage parallèle comparé à un matériau mis en œuvre de manière conventionnelle. Cela suggère une plus grande continuité de la phase cristalline après frittage. Cette conclusion vient renforcer l'hypothèse d'un frittage par les cristallites qui entraînerait effectivement une plus grande continuité cristalline [76].

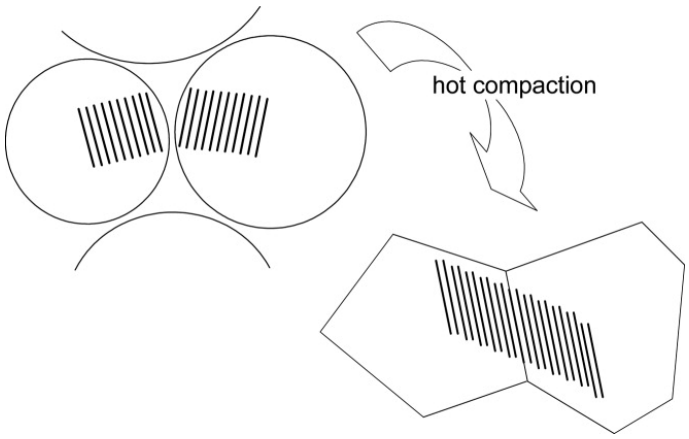

Figure C.5 « Soudage cristallographique » lors du frittage du POM à 170°C [76].

3.3 Mise en œuvre de fibres par compaction à chaud

Ward et Hine ont développé, à partir des années 90, un procédé de compaction à chaud de fibres de polymères, permettant d'obtenir un matériau composite. La compaction se fait à la température de début de fusion. On constate alors que la surface des fibres va fondre de manière préférentielle, puis recristalliser et jouer le rôle de matrice.

Cela est particulièrement bien mis en évidence par des expériences de DSC (figure C.6) où l'on observe un double pic de fusion. Le second pic est relié aux cristallites à chaînes étendues des fibres alors que le premier pic correspond aux cristallites à chaînes repliées du polymère recristallisé [78].

Le soudage des fibres se fait par recristallisation épitaxiale de la matière fondue située à la surface des fibres (figure C.7-b). Les excellentes propriétés mécaniques de ce type de matériau résident dans le fait que la partie fondue/recristallisée constituant la matrice est de la même nature chimique que les fibres, et qu'elle va se former là où elle est nécessaire, c'est à dire à la surface des fibres (figure C.7-a) [78]. Les résultats obtenus par Ward et Hine permettent d'être optimiste sur la possibilité de souder des poudres natives de polymères semi-cristallins par fusion-recristallisation en se plaçant très près du point de fusion.

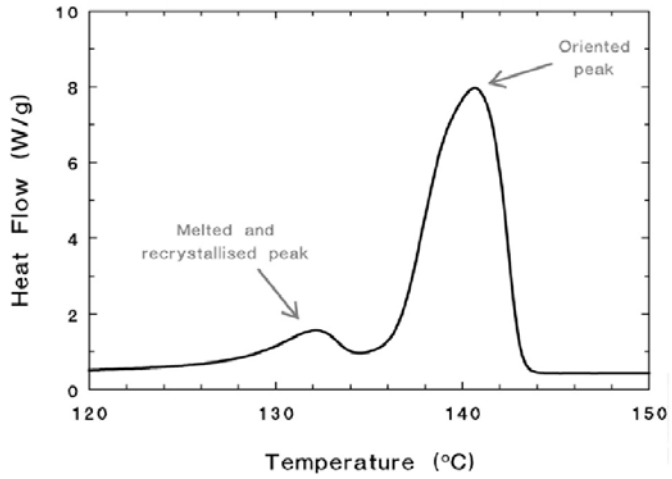

Figure C.6 Thermogrammes DSC de fibres de PE mises en œuvre par compaction à chaud à 138°C. La fraction de matière fondue/recristallisée (matrice) peut être contrôlée par l'intermédiaire de la température de compaction [78].

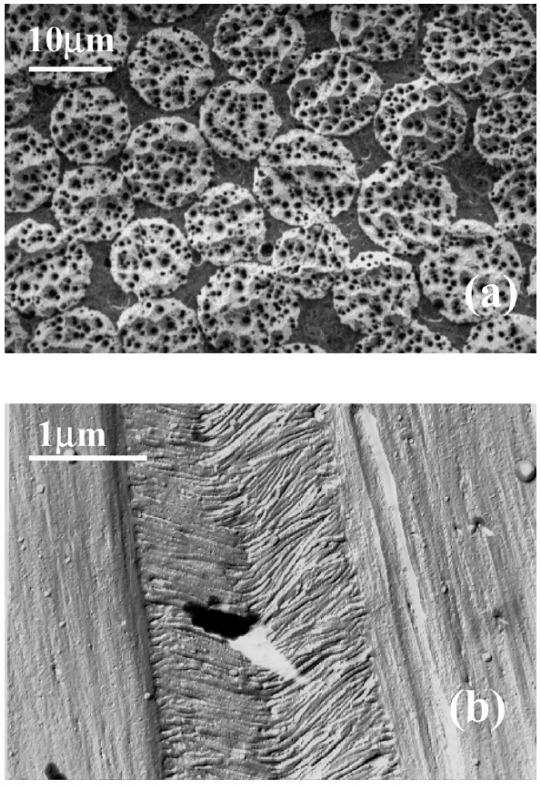

Figure C.7 Micrographies après attaque chimique de fibres de PE compactées à chaud. (a) Image MEB de la section des fibres. (b) Image TEM de la phase fondue puis recristallisée assurant la jonction entre 2 fibres. On note une cristallisation épitaxiale des lamelles.

5 Soudage des polymères

Le soudage des polymères, ou consolidation par fusion, est très utilisé dans l'industrie. Il existe un nombre important de procédés utilisant des moyens de chauffe différents (plaques chauffantes, ultra-sons, vibration, micro-ondes, …). La première étape du soudage est le mouillage, qui correspond à la mise en contact de la matière à l'état fondu. Même si cette étape a parfois été prise en compte dans la modélisation (notamment pour les polymères à très forte viscosité [70]), elle est généralement considérée comme instantanée. Ensuite, un maintien en pression est nécessaire pour laisser le temps aux macromolécules de diffuser à travers l'interface [79]. Nous n'allons pas renter dans les détails technologiques de tous les procédés existants, mais plutôt nous intéresser aux études concernant la compréhension des mécanismes de soudage et leur modélisation. Dans un premier temps, nous allons présenter quelques notions sur la statistique des chaînes et le modèle de reptation (traités de façon exhaustive par Doi et Edwards [80]) nécessaires à la compréhension des études théoriques concernant le soudage.

5.1 Statistique des chaînes

Une chaîne peut être représentée comme une succession de N segments $\mathbf{r}_n$ de longueur b_o qui peuvent s'orienter de façon aléatoire dans l'espace (figure C.8).

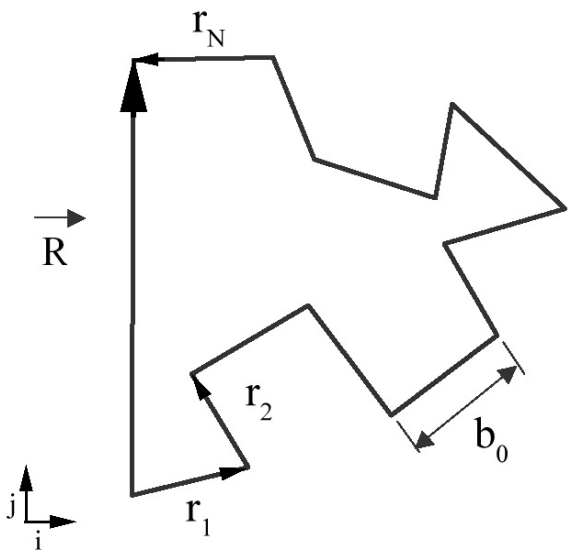

Figure C.8 Représentation d'une chaîne statistique [80].

Chaque jonction est repérée par un vecteur $\mathbf{R}_n$ dans un repère i,j. La chaîne obéit à une statistique gaussienne et on peut caractériser son encombrement spatial par la distance quadratique moyenne entre extrémités de chaînes qui s'exprime en fonction de N et b_0 [80] :

$$\left\langle \mathbf{R}^2 \right\rangle = \left\langle (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\sum_{n=1}^{N} \mathbf{r}_n \right)^2 \right\rangle = NC_\infty b_0^{\,2} \qquad (7)$$

Le coefficient C_∞ est le rapport caractéristique de la chimie du polymère, qui permet de prendre en compte le fait qu'un angle de valence soit imposé et que certaines conformations sont plus favorables. C_∞ vaut environ 6 pour le PE et 7.5 pour le POM [81].

Le rayon de giration R_g, défini comme la racine carrée de la distance quadratique moyenne des segments au centre de gravité de la chaîne, est aussi utilisé pour caractériser l'encombrement spatial d'une chaîne. On peut montrer que l'on a [80] :

$$R_g^{\,2} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \left\langle \left(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_G \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{6} \left\langle \mathbf{R}^2 \right\rangle = \frac{1}{6} NC_\infty b_0^{\,2} \qquad (8)$$

$\boldsymbol{R}_G$ est la position du centre de gravité de la chaîne statistique.

5.2 Théorie de la reptation

La théorie de la reptation décrit les mouvements à large échelle d'une chaîne à l'état fondu. Egalement nommée théorie du tube, elle a été introduite par De Gennes en 1971 [82] puis étendue par Doi et Edwards [80].

On considère que la chaîne est entourée d'obstacles « fixes » correspondant aux enchevêtrements (figure C.9). Elle se trouve alors confinée dans un tube dont le diamètre dépend de la densité d'enchevêtrements. Elle va avoir un mouvement de va et vient dans son tube, régit par le coefficient de diffusion D_t [2].

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta_m N b_0} \tag{9}$$

η_m est la viscosité d'un liquide de monomère, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

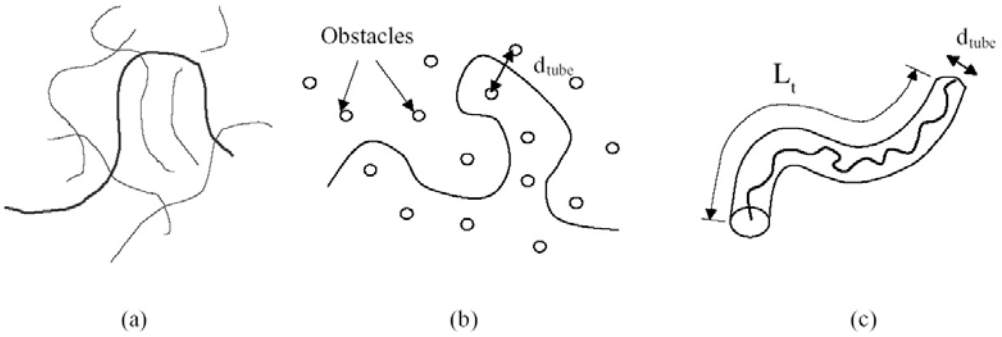

Figure C.9 Représentation schématique du modèle de reptation.
(a) Chaînes enchevêtrée dans le fondu.
(b) Contraintes topologiques des chaînes voisines limitant le mouvement de la chaîne.
(c) Géométrie du tube où est limitée le mouvement de la chaîne [83].

Le temps de reptation t_{rep} est défini comme étant le temps nécessaire à la chaîne pour sortir de son tube de longueur curviligne L_t.

$$t_{rep} = \frac{L_t^2}{D_t} \tag{10}$$

Soit N_e le nombre de motifs entre enchevêtrements. L_t est obtenue en considérant une succession de chaînes gaussiennes de N_e segments [2] :

$$L_t = \frac{N}{N_e}\sqrt{\left\langle \boldsymbol{R}_e^2 \right\rangle} \approx \frac{N}{N_e} b_0 \sqrt{N_e} \tag{11}$$

$<\boldsymbol{R}_e^2>$ est la distance quadratique moyenne entre extrémités d'une chaîne de N_e segments.

On obtient finalement :

$$t_{rep} = \frac{6\pi\eta_m b_0^{\,3}}{k_B T}\frac{N^3}{N_e} = \tau_1 \frac{N^3}{N_e} \qquad (12)$$

Le temps caractéristique τ_1 est le temps microscopique élémentaire observé dans un liquide équivalent de monomères. Pour Rault [2], il s'agit du temps τ_α des processus de relaxation principale dans la phase amorphe, qui est de l'ordre de 10^{-10} s pour le PE et le POM juste au-dessus de leur température de fusion [84,2]. On observe que le temps de reptation augmente très vite avec la masse molaire. On obtient pour le POM ($N \sim 1500$ et $N_e \sim 67$ [85]) un temps de reptation de l'ordre de 0,01 s, alors que pour le UHMWPE ($N \sim 280\,000$ et $N_e \sim 89$ [85]) il est d'environ 20 000 s (presque 6 heures).

5.3 Soudage des polymères amorphes

Après une étape de mouillage, la consolidation se fait par diffusion des chaînes à l'interface et par formation d'enchevêtrements.

Plusieurs auteurs ont modélisé l'étape de diffusion à partir de la théorie de reptation, en s'appuyant sur différentes approches pour caractériser l'apparition d'une consolidation, comme la densité de chaînes pontantes (De Gennes [86]), la distance d'interpénétration (Wool [87,79]), ou encore la fraction de chaîne disponible à l'interface pour contribuer à la soudure (Buckley [70]). Quelle que soit l'approche utilisée, le degré de consolidation maximal est obtenu lorsqu'on ne peut plus distinguer d'interface à l'échelle moléculaire. Cela correspond au temps de reptation, temps auquel la molécule est complètement désengagée de son tube initial et ou il n'y a donc plus de « mémoire » de la configuration initiale.

L'approche la plus utilisée [88,89] est celle de Wool [87,79]. Il a introduit la notion de chaîne mineure (c'est à dire la portion de chaîne sortie du tube initial) et a pu en déduire la distance d'interpénétration moyenne des chaînes χ qu'il suppose proportionnelle à la contrainte à la rupture σ de la soudure (figure C.10). Il obtient que χ varie en $t^{1/4}M^{-1/4}$ (t est le temps de soudage et M la masse molaire du polymère). En normalisant par la contrainte à la rupture du matériau vierge

qui varie en $M^{-1/2}$, on obtient que le pourcentage de consolidation σ/σ_∞ varie en $t^{1/4}M^{-3/4}$, pour $t<t_{rep}$. A t_{rep}, $\chi=R_g$ et σ/σ_∞=100%. Cette loi a été vérifiée expérimentalement sur plusieurs polymères amorphes [79,88].

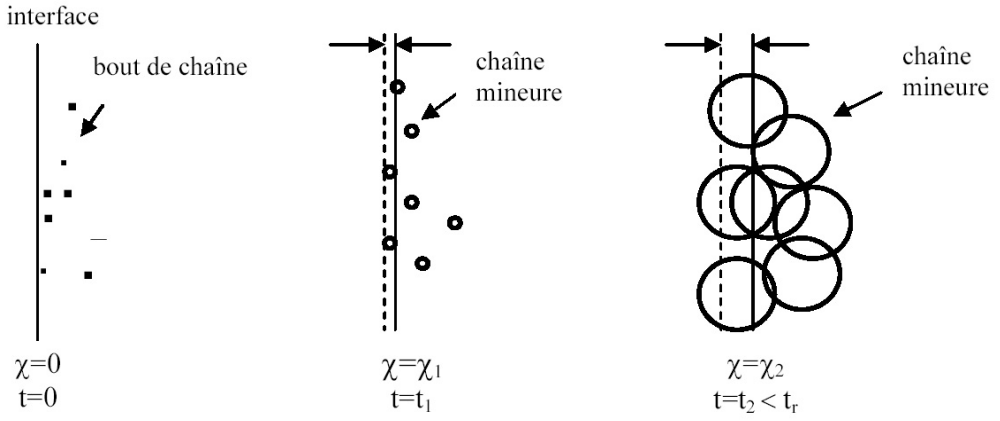

Figure C.10 Distance d'interpénétration χ. Les chaînes mineures sont représentées par leurs enveloppes sphériques [87].

5.4 Soudage des polymères semi-cristallins

Dans le cas des polymères semi-cristallins, il apparaît que la seule formation d'enchevêtrements suite à la diffusion des macromolécules n'est pas suffisante pour expliquer et prédire la tenue d'une soudure. Il est notamment possible de souder du PE réticulé, ce qui ne peut pas s'expliquer simplement par les modèles de diffusion (la réticulation « bloque » la diffusion des macromolécules) [90]. L'hypothèse d'une recristallisation en commun de chaînes provenant des 2 surfaces (co-cristallisation) a été émise par plusieurs auteurs [91,90] (figure C.11).

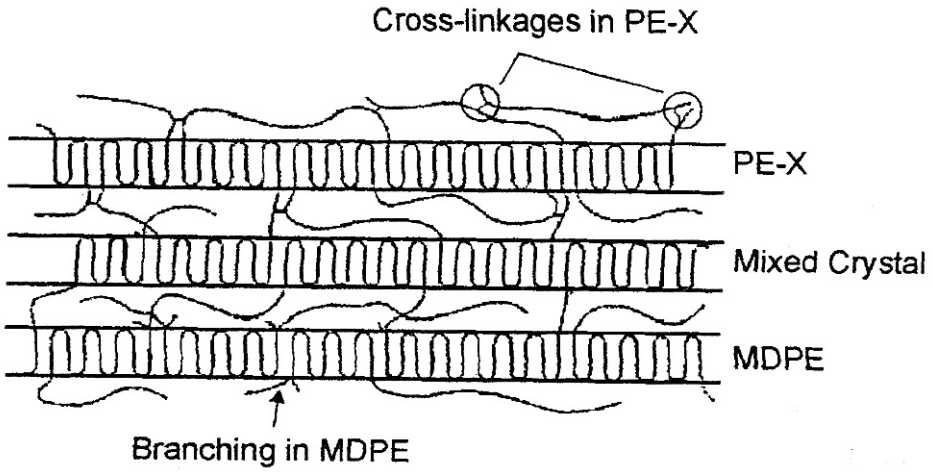

Figure C.11 Schéma de la co-cristallisation entre du polyéthylène réticulé (PE-X) et du polyéthylène moyenne densité (MDPE) qui permet d'obtenir un bon soudage [90].

Lemstra et al. ont montré qu'une diffusion des chaînes à grande échelle n'était pas nécessaire au soudage des polymères semi-cristallins et que la co-cristallisation pouvait permettre d'obtenir un bon soudage en un temps très cours, en particulier sur du UHMWPE où le temps de diffusion est très élevé [91]. Le temps de mise en œuvre lors de la CGV étant relativement court (quelques dizaines de secondes), la co-cristallisation pourrait donc permettre de souder les polymères n'ayant pas le temps de diffuser sur des temps courts.

Le frittage d'une poudre native de polymère semi-cristallin lors de la CGV apparaît difficile car le soudage d'un polymère nécessite une fusion suivie d'une diffusion des chaînes sur un temps qui peut être important.
Cependant, pour les polymères semi-cristallins, la co-cristallisation pourrait permettre d'obtenir un bon soudage avant la diffusion complète des chaînes. De plus, une conservation partielle de la cristallinité native est envisageable. Ward et Hine ont montré qu'il était possible de fondre seulement partiellement des fibres pour pouvoir obtenir leur soudage tout en conservant leur nature cristalline particulière.

Références

1. *ETIENNE, S., DAVID, L. Introduction à la physique des polymères. Paris: Dunod, 2002, 312 p.*

2. *RAULT, J. Les polymères solides. Toulouse, France: Cépaduès-edition, 2002, 254 p.*

3. *SAUER, B.B., MCLEAN, R.S., LONDONO, J.D. Morphological changes during crystallization and melting of polyoxymethylene studied by synchrotron X-ray scattering and modulated differential scanning calorimetry. Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics, 2000, vol. 38, pp. 519-543.*

4. *TURELL, M.B., BELLARE, A. A study of the nanostructure and tensile properties of ultra high molecular weight polyethylene. Biomaterials, 2004, vol. 25, pp. 3389-3398.*

5. *SIMIS, K.S., BISTOLFI, A., BELLARE, A., et al. The combined effects of crosslinking and high crystallinity on the microstructural and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene. Biomaterials, 2006, vol. 27, pp. 1688-1694.*

6. *MARK, J.E. Physical properties of polymers. Washington, DC: American Chemical Society, 1993, 409 p.*

7. *SAEKI, S., TAKEI, S., OOKUBO, Y., et al. Pressure dependence of melting temperatures in branched polyethylene up to 2GPa. Polymer, 1998, vol. 39, pp. 4267-4271.*

8. *SEGUELA, R. Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: the origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, 2005, vol. 43, pp. 1729-1748.*

9. *CAZENAVE, J., SEGUELA, R., SIXOU, B., et al. Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance. Polymer, 2006, vol. 47, pp. 3904-3914.*

10. *SCHRAUWEN, B.A.G., JANSEN, R.P.M., GOVAERT, L.E., et al. Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers. Macromolecules, 2004, vol. 37, pp. 6069-6078.*

11. *BARTCZAK, Z., KOZANECKI, M. Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part I. Stress–strain behavior. Polymer, 2005, vol. 46, pp. 8210-8221.*

12. *KEITH, H.D., PADDEN, F.J.J., VADIMSKY, R.G. Intercrystaline links in polyethylene crystallized from the melt. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, 1966, vol. 4, pp. 267-281.*

13. *JANIMAK, J.J., STEVENS, G.C. Inter-relationships between tie-molecule concentrations, molecular characterictics and mechanical properties in metallocene catalysed medium density polyethylenes. Journal of Materials Science, 2001, vol. 36, pp. 1879-1884.*

14. *TARIN, P.M., THOMAS, E.L. The role of inter and intra links in the transformation of folded chain lamellae into microfibrils. Polymer Engineering and Science, 1979, vol. 19, pp. 1017-1022.*

15. *LOOS, J., ARNDT-ROSENAU, M., WEINGARTEN, U., et al. Melting behavior of nascent polyolefins synthesized at various polymerization conditions. Polymer Bulletin, 2002, vol. 48, pp. 191-198.*

16. *JOO, Y.L., HAN, O.H., LEE, H.K., et al. Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nacsent reactor powders by X-ray diffracion and solid state NMR. Polymer, 2000, vol. 41, pp. 1355-1368.*

17. *IVAN'KOVA, E.M., MYASNIKOVA, L.P., MARIKHIN, V.A., et al. On memory effect in UHMWPE nascent powders. Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics, 2001, vol. 40, pp. 813-832.*

18. *JOO, Y.L., ZHOU, H., LEE, S.G., et al. Solid-state compaction and drawing of nascent reactor powders of Ultra High Molecular Weight Polyethylene. Journal of Applied Polymer Science, 2005, vol. 98, pp. 718-730.*

19. *RASTOGI, S., LIPPITS, D.R., PETERS, G.W.M., et al. Heterogeneity in polymer melts from melting of polymer crystals. Nature Materials, 2005, vol. 4, pp. 635-641.*

20. *SMITH, P., CHANZY, H.D., ROTZINGER, B.P. Drawing of virgin ultra high molecular weight polyethylene: an alternative route to high strength/high modulus materials. Journal of Materials Science, 1987, vol. 22, pp. 523-531.*

21. *ROTZINGER, B.P., CHANZY, H.D. High strength/high modulus polyethylene: synthesis and processing of ultra-high molecular weight virging powders. Polymer, 1989, vol. 30, pp. 1814-1819.*

22. *WHITEHOUSE, C., LIU, M.L., GAO, P. In situ formation and processing of ultra high molecular weight polyethylene blends into precursors for high strength and stiffness fibers. Polymer Engineering and Science, 1999, vol. 39, pp. 904-920.*

23. *RASTOGI, S., KURELEC, L., LIPPITS, D.R., et al. Novel route to fatigue-resistant fully sintered Ultra High Molecular Weight Polyethylene for Knee Prosthesis. Biomacromolecules, 2005, vol. 6, pp. 942-947.*

24. *RASTOGI, S., LIPPITS, D.R., HOHNE, G.W., et al. The role of the amorphous phase in melting of linear UHMW-PE; implcations for chain dynamics. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, vol. 19, pp. 205122.*

25. *PHILLIPS, R.A. Morphology and melting behavior of nascent Ultra high molecular weight polyethylene. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, 1998, vol. 36, pp. 495-517.*

26. *UEHARA, H., YAMANOBE, T., KOMOTO, T. Relationship between solid-state molecular motion and morphology for ultrahigh molecular weight polyethylene crystallized under different conditions. Macromolecules, 2000, vol. 33, pp. 4861-4870.*

27. *EGOROV, V.M., IVAN'KOVA, E.M., MARIKHIN, V.A., et al. On fine structure of nascent UHMWPE reactor powders. Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics, 2002, vol. B41, pp. 939-956.*

28. *MORIN, F.G., DELMAS, G., GILSON, D.F.R. Variable-Temperature Solid-State 13C NMR Studies of Nascent and Melt-Crystallized Polyethylene. Macromolecules, 1995, vol. 28, pp. 3248-3252.*

29. *COOK, J.T.E., KLEIN, P.G., WARD, I.M., et al. The morphology of nascent and moulded ultra-high molecular weight polyethylene. Insights from solid-state NMR, nitric acid etching, GPC and DSC. Polymer, 2000, vol. 41, pp. 8615-8623.*

30. *WARD, I.M., SWEENEY, J. Mechanical properties of solid polymers. London: Wiley, 2004, 382 p.*

31. *KHANNA, Y.P., TURI, E.A., TAYLOR, T.J. Dynamic mechanical relaxations in polyethylene. Macromolecules, 1985, vol. 18, pp. 1302-1309.*

32. *ST LAWRENCE, S., SHINOZAKI, D.M. Micromorphology-dependent mechanical properties of syndiotactic polystyrene. Journal of Materials Science, 1998, vol. 33, pp. 4059-4068.*

33. *CRIST, B., FISHER, C.J., HOWARD, P.R. Mechanical properties of model polyethylenes: tensile elastic modulus and yield stress. Macromolecules, 1989, vol. 22, pp. 1709-1718.*

34. *MCCULLOUGH, R.L., WU, C.T., SEFERIS, J.C., et al. Predictions of limiting mechanical performance for anisotropic crystalline polymers. Polymer Engineering and Science, 1976, vol. 16, pp. 371-387.*

35. *JANZEN, J. Elastic moduli of semicrystalline polyethylenes compared with theoretical micromechanical models for composites. Polymer Engineering and Science, 1992, vol. 32, pp. 1242-1254.*

36. *GUAN, X., PITCHUMANI, R. A micromechanical model for the elastic properties of semicrystalline thermoplastic polymers. Polymer Engineering and Science, 2004, vol. 44, pp. 433-451.*

37. *BEDOUI, F., DIANI, J., REGNIER, G. Micromechanical modeling of elastic properties in polyolefins. Polymer, 2004, vol. 45, pp. 2433-2442.*

38. *PETERLIN, A., MEINEL, G. Small Angle X-ray diffraction studies of plastically deformed polyethylene. Makromolecular Chemie, 1971, vol. 142, pp. 227-240.*

39. *PETERLIN, A. Plastic deformation of crystalline polymers. Polymer Engineering and Science, 1977, vol. 17, pp. 183-193.*

40. *SCHULTZ, J.M. Polymer Materials Science. Englewood Cliffs (New Jersey): Prentice hall, 1974, 524 p.*

41. *LIN, L., ARGON, A.S. Structure and plastic deformation of polyethylene. Journal of Materials Science, 1994, vol. 29, pp. 294-323.*

42. *OLEINIK, E.F. Plasticity of semicrystalline flexible-chain polymers at the microscopic and mesoscopic levels. Polymer Science Series C, 2003, vol. 45, pp. 17-117.*

43. *ADDIEGO, F., DAHOUN, A., G'SELL, C., et al. Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene. Polymer, 2006, vol. 47, pp. 4387-4399.*

44. *BUTLER, M.F., DONALD, A.M., RYAN, A.J. Time resolved simultaneous small and wide angle X ray scattering during polyethylene deformation. II. Cold drawing of linear polyethylene. Polymer, 1998, vol. 39, pp. 39-52.*

45. *CASTAGNET, S., GIRAULT, S., GACOUGNOLLE, J.L., et al. Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimental studies. Polymer, 2000, vol. 41, pp. 7523-7530.*

46. *GAUCHER-MIRI, V., SEGUELA, R. Tensile Yield of polyethylene and related copolymers: mechanical and structural evidences of two thermally activated processes. Macromolecules, 1997, vol. 30, pp. 1158-1167.*

47. *SEGUELA, R., STANIEK, E., ESCAIG, B., et al. Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure. Journal of Applied Polymer Science, 1999, vol. 71, pp. 1873-1885.*

48. *SEGUELA, R. Plasticity of semi-crystalline polymers : crystal slip versus melting-recrystallization. e-Polymers, 2007, vol., pp. no. 32.*

49. *BUTLER, M.F., DONALD, A.M. Time resolved simultaneous small and wide angle Xray scattering during polyethylene deformation: I. Cold drawing of ethylene-a-olefin copolymers. Polymer, 1997, vol. 38, pp. 5521-5538.*

50. *BARTCZAK, Z., LEZAK, E. Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression. Polymer, 2005, vol.*

51. *YOUNG, R.J. A dislocation model for yield in polyethylene. Philosophical Magazine, 1974, vol. 30, pp. 85-94.*

52. *DARRAS, O., SEGUELA, R. Tensile yield of polyethylene in relation to crystal thickness. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, 1993, vol. 31, pp. 759-766.*

53. *O'KANE, W.J., YOUNG, R.J., RYAN, A.J. The effect of annealing ont the structure and properties of isotactic polypropylene films. Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics, 1995, vol. 34, pp. 427-458.*

54. *BROOKS, N.W.J., MUKHTAR, M. Temperature and stem lenght dependence of the yield stress of polyethylene. Polymer, 2000, vol. 41, pp. 1475-1480.*

55. *BARTCZAK, Z. Effect of chain entanglements on plastic deformation behavior of linear polyethylene. Macromolecules, 2005, vol. 38, pp. 7702-7713.*

56. *JAMES, H.M., GUTH, E. Theory of the elastic properties of rubber. Journal of Chemical Physics, 1943, vol. 11, pp. 455-481.*

57. *VAN MELICK, H.G.H., GOVAERT, L.E., MEIJER, H.E.H. On the origin of strain hardening in glassy polymers. Polymer, 2003, vol. 44, pp. 2493-2502.*

58. *HISS, R., HONEIKA, S., LYNN, C., et al. Network stretching, slip processes, and fragmentation of crystallites during uniaxial drawing of polyethylene and related copolymers. A comparavtive study. Macromolecules, 1999, vol. 32, pp. 4390-4403.*

59. *BARTCZAK, Z. Influence of molecular parameters on high strain deformation of polyethylene in ethe plane-strain compression. Part II. Strain recovery. Polymer, 2005, vol. 46, pp. 10339-10354.*

60. *PAWLAK, A., GALESKI, A. Plastic deformation of crystalline polymers: the role of cavitation and crystal plasticity. Macromolecules, 2005, vol. 38, pp. 9688-9697.*

61. *BROWN, N., WARD, I.M. The influence of morphology and molecular weight on ductile-brittle transitions in linear polyethylene. Journal of Materials Science, 1983, vol. 18, pp. 1405-1420.*

62. *PLUMMER, C.J.G., MENU, P., CUDRÉ-MAUROUX, N., et al. The effect of crystallization conditions on the properties of polyoxymethylene. Journal of Applied Polymer Science, 1995, vol. 55, pp. 489-500.*

63. *ZHANG, X.C., BUTLER, M.F., CAMERON, R.E. The ductile-brittle transition of irradiated isotactic polypropylene studied using simultaneous small angle X-ray scattering and tensile deformation. Polymer, 2000, vol. 41, pp. 3797-3807.*

64. *General Design Principles – Module I. Le Grand Saconnex, Switzerland: DuPont™ Engineering Polymers, 2006, 153 p.*

65. *GERMAN, R.M. Powder metallurgy science. Princeton, NJ: Metal powder industries federation, 1984, 279 p.*

66. *KELLY, J.M. Ultra-high molecular weight polyethylene. Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer reviews, 2002, vol. 42, pp. 355-371.*

67. *PARASNIS, N.C., RAMANI, K. Analysis of the effect of pressure on compression moulding of UHMWPE. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1998, vol. 9, pp. 165-172.*

68. *OLLEY, R., HOSIER, I.L., BASSETT, D.C., et al. On morphology of consolidated UHMWPE resin in hip cups. Biomaterials, 1999, vol. 20, pp. 2037-2046.*

69. *WU, J.J., BUCKLEY, C.P., O'CONNOR, J.J. The origin of fusion defects in ultra-high molecular weight polyethylene for joint replacement prostheses. Journal of Materials Science Letters, 2000, vol. 20, pp. 473-475.*

70. *BUCKLEY, C.P., WU, J., HAUGHIE, D.W. The integrity of welded interfaces in ultra high molecular weight polyethylene: Part1-model. Biomaterials, 2006, vol. 27, pp. 3178-3186.*

71. *HAMBIR, S.S., JOG, J.P., NADKARNI, V.M. Strength development in powder processing of Poly(Tetrafluoroethylene). Polymer Engineering and Science, 1994, vol. 34, pp. 1065-1069.*

72. *ANDENA, L., RINK, M. Simulation of PTFE sintering: thermal stresses and deformation behavior. Polymer Engineering and Science, 2004, vol. 44, pp. 1368-1378.*

73. *AL JEBAWI, K., SIXOU, B., SEGUELA, R., et al. Hot compaction of polyoxymethylene, Part 1: Processing and mechanical evaluation. Journal of Applied Polymer Science, 2006, vol. 102, pp. 1274-1284.*

74. *PETERMANN, J., MILES, M., GLEITER, H. Growth of polymer crystals during annealing. Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics, 1976, vol. 12, pp. 393-404.*

75. *WUNDERLICH, B. Macromolecular physics. New York: Academic Press, 1980, p.*

76. *AL JEBAWI, K., SIXOU, B., SEGUELA, R., et al. Hot compaction of Polyoxymethylene. II. Structural characterization. Journal of Applied Polymer Science, 2007, vol. 106, pp. 757-764.*

77. *SIXOU, B., AL JEBAWI, K., SEGUELA, R., et al. Mechanism of sintering of polyoxymethylene powders investigated by small-angle X-ray scaterring. e-Polymers, 2007, vol.*

78. *WARD, I.M., HINE, P.J. The science and technology of hot compaction. Polymer, 2004, vol. 45, pp. 1413-1427.*

79. WOOL, R.P., YUAN, B.L., MCGAREL, O.J. Welding of polymer interfaces. Polymer Engineering and Science, 1989, vol. 29, pp. 1340-1367.

80. DOI, M., EDWARDS, S.F. The theory of polymer dynamics. Oxford, UK: Oxford University Press, 1986, 416 p.

81. ZHANG, L.X., XIA, A., ZHAO, D.L. Predicting chain dimensions from artificial neural network model. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, 2000, vol. 38, pp. 3163-3167.

82. DE GENNES, P.G. Journal of Chemical Physics, 1971, vol. 55, pp. 572.

83. LAMÈTHE, J.F. Etude de l'adhesion de composites thermoplastiques semi-cristallins ; Application à la mise en oeuvre par soudure.Physico-Chimie des Polymères. Paris: Université Paris VI, 2004, 213 p.

84. PORTER, C.H., LAWLER, J.H., BOYD, R.H. A dielectric study of molecular relaxation in polyoxymethylene at high temperatures. Macromolecules, 1970, vol. 3, pp. 308-314.

85. FERRY, J.D. Viscoelastic properties of polymers. 3rd ed. New York: Wiley, 1980, 676 p.

86. DE GENNES, P.G. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1980, vol. B291, pp. 219.

87. KIM, Y.H., WOOL, R.P. A theory of healing at polymer-polymer interface. Macromolecules, 1983, vol. 16, pp. 1115-1120.

88. SHIM, M.J., KIM, S.W. Characteristics of polymer welding by healing process. Materials Chemistry and Physics, 1997, vol. 48, pp. 90.

89. EZEKOYE, O.A., LOWMAN, C.D., FAHEY, M.T., et al. Polymer weld strenght predictions using a thermal and polymer chain diffusion analysis. Polymer Engineering and Science, 1998, vol. 38, pp. 976-991.

90. BONTEN, C., SCHMACHTENBERG, E. A new hypothesis to describe the mechanism acting in a welded joint of semicrystalline thermoplastic. Polymer Engineering and Science, 2001, vol. 41, pp. 475-483.

91. XUE, Y.Q., TERVOORT, T.A., RASTOGI, S., et al. Welding behavior of semicrystalline polymers. 2. Effect of cocrystallization on autoadhesion. Macromolecules, 2000, vol. 33, pp. 7084-7087.

Partie 2
Procédé, matériaux et techniques expérimentales

Dans cette deuxième partie, nous allons d'abord décrire en détail la procédure utilisée pour la mise en œuvre des matériaux par CGV et définir les principaux paramètres contrôlant les conditions de mise en oeuvre.

Ensuite, les deux matériaux utilisés, le POM et le UHMWPE seront présentés de façon rapide, puis les caractéristiques spécifiques relatives aux poudres natives utilisées seront précisées.

Enfin, les techniques de caractérisations mécanique, physique et microstructurale seront décrites en mettant l'accent sur les conditions et les procédures utilisées lors de cette étude.

SOMMAIRE

A Le procédé : la Compaction Grande Vitesse à chaud 61

1 Introduction 61

2 Déroulement de la CGV 62

B Matériaux 65

1 Introduction 65

2 Le PolyOxyMéthylène (POM) 65

3 Le Polyéthylène ultra haute masse molaire (UHMWPE pour Ultra High Molecular Weight PolyEthylene) 68

4 Tableau récapitulatif des propriétés physiques du POM et du UHMWPE 70

C Techniques expérimentales 71

1 Introduction 71

2 Mesures physiques 71

3 Caractérisation mécanique 75

4 Caractérisation microstructurale 79

Références 86

A Le procédé : la Compaction Grande Vitesse à chaud

1 Introduction

Une presse CGV Hydropulsor d'une capacité de 20 000 J a été utilisée (figure A.1). L'outillage spécifique à la CGV à chaud des polymères est constitué d'un poinçon inférieur fixe ainsi que d'une matrice et d'un poinçon supérieur mobiles. Les déplacements verticaux sont assurés par plusieurs vérins hydrauliques.

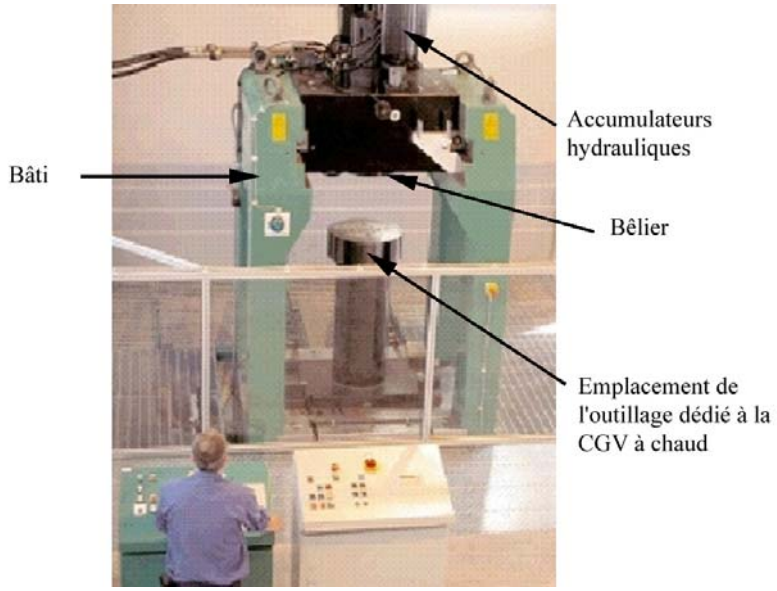

Figure A.1 Presse grande vitesse Hydropulsor du CETIM de Saint-Etienne.

Les études préliminaires sur la CGV des polymères [1,2] se sont heurtées à des problèmes d'usure et de casse prématurée de l'outillage. Une phase d'analyse a permis d'identifier les causes de ces problèmes d'ordre technologique. Il est apparu que le grippage qui provoquait l'usure importante du poinçon supérieur et de la matrice provenait d'un mauvais alignement dû à une mauvaise maîtrise des dilatations. Un nouvel outillage dédié à la CGV à chaud des polymères a été développé au CETIM et a permis de résoudre ces problèmes.

2 Déroulement de la CGV

Le poinçon supérieur, la matrice et le poinçon inférieur sont tous les trois amenés à la « température procédé », par trois colliers chauffants régulés de façon indépendante. La mise en œuvre se déroule ensuite en 3 étapes (figure A.2).

- (A) Après avoir été étuvée pendant 15 à 30 minutes à la température procédé, la poudre est introduite dans la matrice cylindrique de diamètre 50 mm. La masse de poudre introduite est ajustée pour obtenir des épaisseurs de pièces de 10 à 15 mm après CGV.
- (B) Après une pré-compaction statique à 60 MPa, le poinçon supérieur est impacté plusieurs fois par le bélier de la presse CGV. L'énergie cinétique apportée par chaque impact est contrôlée et varie entre 500 et 2000 J, ce qui correspond à des vitesses du bélier (350 kg) de 1.7 m/s à 3.4 m/s. Cette énergie, qui caractérise la sévérité de la compaction, peut s'exprimer en J/g après normalisation par la masse de poudre. Jusqu'à 100 impacts ont été réalisés à une fréquence de1 Hz sur le même échantillon.
- (C) La descente de la matrice permet l'éjection de la pièce.

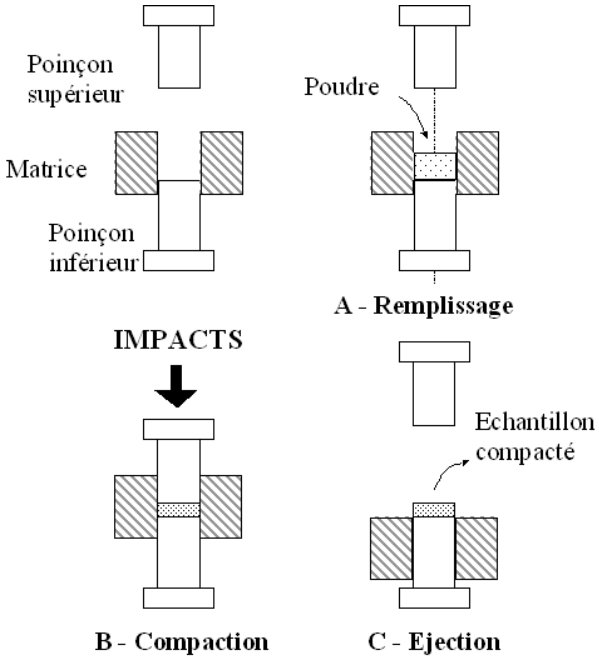

Figure A.2 Mise en œuvre à chaud de polymère par CGV en trois étapes.

Les paramètres procédés auxquels on s'intéressera par la suite sont la « température procédé » qui est la température de l'outillage et de la poudre avant les impacts et l'« énergie totale » apportée par les impacts. L'énergie totale est définie comme l'énergie cinétique de chaque impact multipliée par le nombre d'impacts. Nous pensons en première approximation qu'une quantité identique d'énergie totale a le même effet sur la matière, quel que soit le nombre de coups. Plusieurs essais ont été réalisés pour valider cette idée, et, par exemple, deux matériaux aux propriétés identiques ont été obtenus avec 25 impacts à 80 J/g et 100 impacts à 20 J/g. Une quantité très importante de l'énergie cinétique est dissipée dans l'outillage et n'est donc pas transmise à la poudre, cependant l'énergie est le paramètre le plus pertinent dont on dispose pour caractériser la sévérité de la compaction. Des mesures de pression effectuées sous le poinçon inférieur à l'aide d'un capteur équipé de jauges de contraintes ont montré qu'il y avait plusieurs « rebonds » après un impact. Les pressions

atteintes peuvent être très importantes (jusqu'à 500 MPa), mais sur une durée très courte de quelques millisecondes (figure A.3 et Réf. [3]).

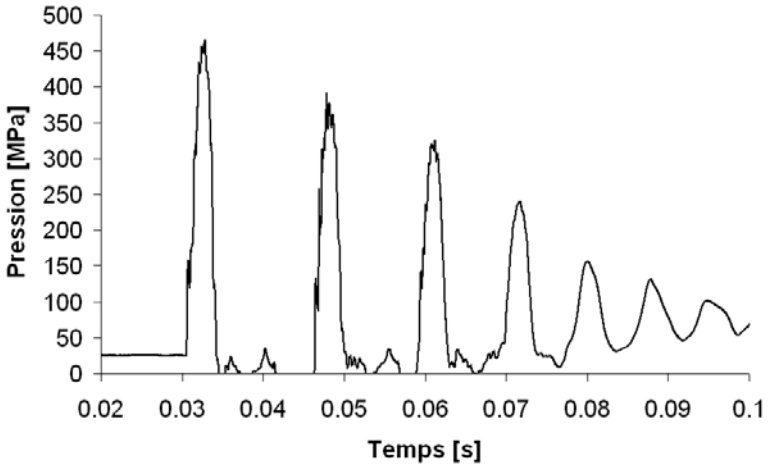

Figure A.3 Evolution de la pression mesurée sous le poinçon inférieur après **un seul impact** de 2 000 J sur une poudre native de POM.

B Matériaux

1 Introduction

Nous avons décidé de retenir deux matériaux, le POM et le UHMWPE, dont on peut obtenir des poudres natives fines et présentant un taux de cristallinité important. Les deux matériaux choisis présentent des difficultés de mise en œuvre à l'état fondu : fort retrait pour le POM et forte viscosité à l'état fondu pour le UHMWPE. Par conséquent la CGV pourrait s'avérer une alternative intéressante dans certains cas pour ces matériaux.

2 Le PolyOxyMéthylène (POM)

2.1 Généralités sur le POM

Le polyoxyméthylène, parfois aussi nommé polyacetal ou polyformaldehyde, est un polymère semi-cristallin à chaînes linéaires de motif -CH_2-O-. La symétrie élevée du motif et la flexibilité de la chaîne conduisent à des taux de cristallinité élevés allant de 60-70% pour une cristallisation à partir du fondu et jusqu'à 90% pour certaines poudres natives. Le POM peut se présenter sous deux formes cristallines : une phase hexagonale stable, et une phase orthorhombique métastable seulement rencontrée dans des conditions de cristallisation très spécifiques [4].

Les très bonnes propriétés mécaniques du POM (module d'Young ~ 3 GPa et contrainte au seuil d'écoulement ~ 70 MPa) en font un matériau très apprécié pour des pièces mécaniques de type engrenages, galets, fixations de ski, etc… (figure B.1).

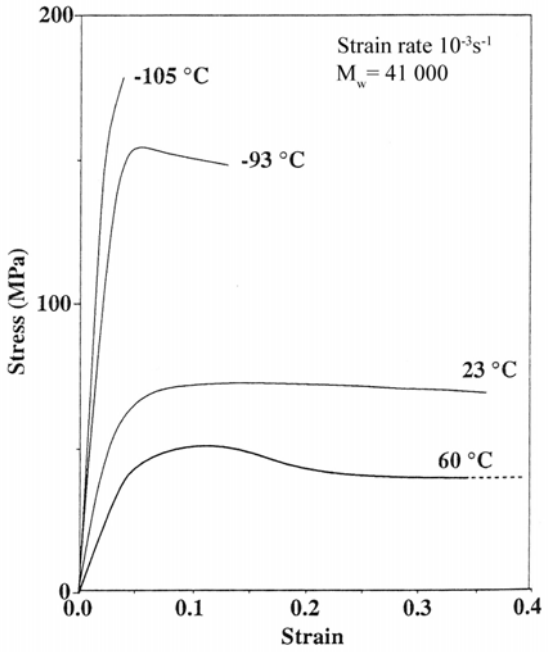

Figure B.1 Courbes contrainte-déformation nominales du POM en traction uniaxiale [5].

La densité du cristal de POM (ρ_c = 1.49 g/cm^3) est environ 20% plus importante que celle de la phase amorphe (ρ_a = 1.21 g/cm^3) [6]. Il en résulte de nombreux problèmes de retrait et de retassures lors de la cristallisation dans un moule d'injection qui limitent l'épaisseur des pièces réalisables (il est par exemple conseillé de ne pas dépasser 10 mm d'épais pour un engrenage [7]). De plus, le POM se dégrade rapidement au-dessus de son point de fusion (~178°C).

Le POM est généralement « stabilisé » par l'insertion en bout de chaîne de motifs plus stables, et des anti-oxydants sont également ajoutés. La dégradation rapide du POM impose cependant de limiter le temps passé à l'état fondu lors de la mise en œuvre [8]. Du POM (granulés broyés de Delrin 500) a été mis en œuvre par pressage à chaud au-dessus de T_f pour avoir une référence dans la suite de l'étude. Nous avons choisi de réaliser des échantillons de faible épaisseur (quelques mm) de façon à limiter les problèmes dus au retrait.

L'étude de ce POM en spectrométrie mécanique à 1 Hz (figure B.2) montre deux relaxations importantes, la relaxation α_c entre 100°C et 120°C environ et une relaxation généralement notée γ vers –70°C. Vers –10°C, on observe une autre relaxation (notée β), mais celle-ci est beaucoup moins marquée. Une controverse existe quant à savoir laquelle de ces deux relaxations (γ ou β) peut être associée au passage de la transition vitreuse dans la phase amorphe [9].

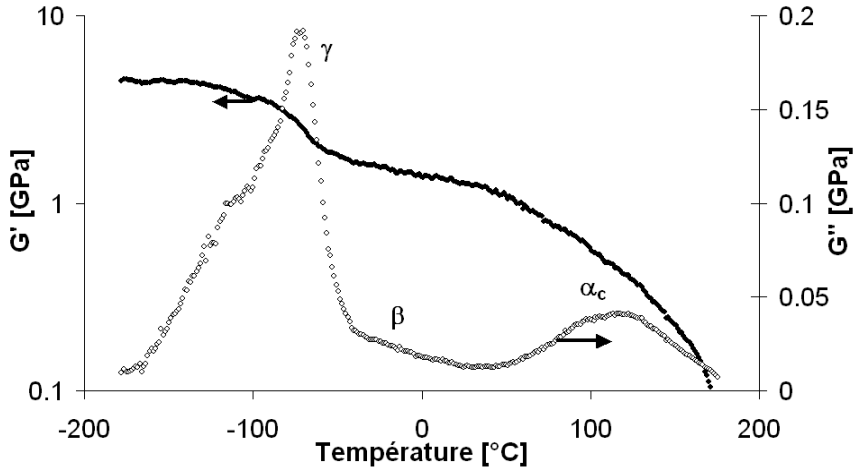

Figure B.2 Module complexe du POM moulé par compression, mesuré en DMA à 1 Hz et 1°C/min.

2.2 Poudre native Delrin Fluff 500

De la poudre native de Delrin 500, non-commerciale, nous a été gracieusement fournie par Dupont. Le grade 500 correspond à une masse molaire en nombre de 45 000 g/mol. Cette poudre native présente un taux de cristallinité exceptionnellement élevé d'environ 90%. Les particules ont une morphologie sphérique, et leur taille varie de 50 à 200 μm, ce qui rend cette poudre adaptée à une mise en œuvre par frittage (figure B.3). La densité relative apparente de la poudre est d'environ 0.6.

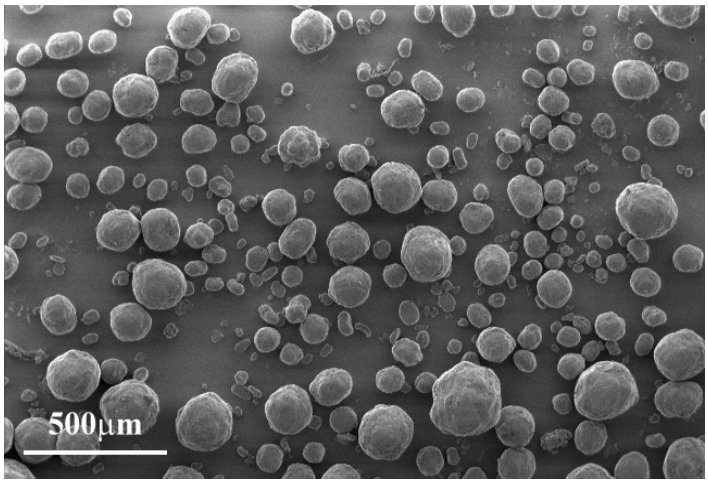

Figure B.3 Poudre native de Delrin 500. Observation au MEB à 0.8 kV.

La poudre native de POM utilisée est stabilisée, mais il n'y a pas eu d'ajout d'antioxydants. Des essais ont montré que dans les conditions d'étuvage précédant la mise en œuvre par CGV, la dégradation pouvait démarrer après 1 à 2 heures environ. De plus, il n'a pas été possible de mettre en œuvre ces poudres par pressage à chaud à cause de la dégradation prématurée, c'est pourquoi nous avons utilisé des granulés broyés dans ce cas.

3 Le Polyéthylène ultra haute masse molaire (UHMWPE pour Ultra High Molecular Weight PolyEthylene)

3.1 Généralités sur le UHMWPE

Le polyéthylène (PE), dont le motif monomérique est l'éthylène CH_2, est un polymère semi-cristallin très courant dans l'industrie. On parle de Polyéthylène « ultra haute masse » lorsque la masse molaire dépasse 3 millions g/mol (un PE haute densité « classique » a une masse molaire autour de 300 000 g/mol). Les UHMWPE sont des PE linéaires qui ont une cristallinité importante, autour de 50% et jusqu'à 70% pour certaines poudres natives. La phase cristalline stable la plus couramment rencontrée dans le PE est la phase orthorhombique. Deux autres phases métastables peuvent être observées : la phase monoclinique obtenue sous fortes déformations à froid ou lors de cristallisation à très basse température, et la phase hexagonale qui peut être obtenue lors de cristallisation sous très fortes pressions [10,11].

Le comportement du UHMWPE en traction uniaxiale (figure B.4) est très proche de celui du PE haute densité (module d'Young ~ 700 MPa et contrainte au seuil d'écoulement ~ 15-20 MPa).

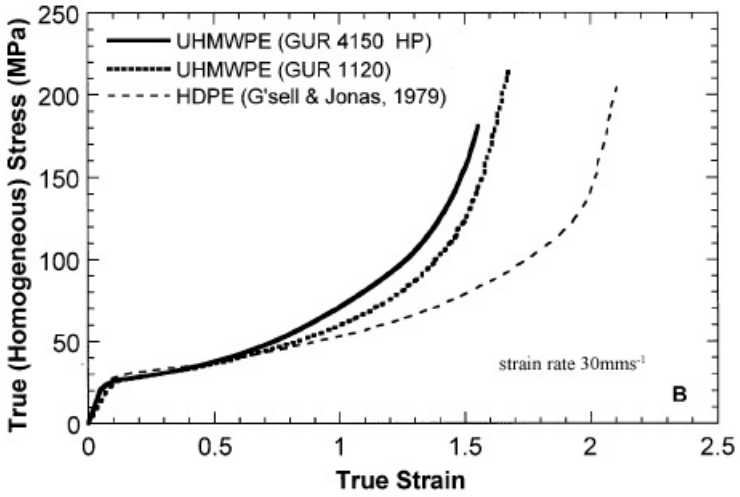

Figure B.4 Courbes contraintes-déformations vraies du UHMWPE en traction uniaxiale [12].

Grâce à sa masse molaire extrêmement élevée, le UHMWPE présente en plus des propriétés exceptionnelles de résistance aux chocs et à l'usure qui en font un matériau de choix pour plusieurs applications spécifiques, dans le domaine de l'industrie (pièces de convoyeurs par exemple) ou dans le domaine biomédical (cupule de prothèse de hanche et « ménisque » de prothèse de genou principalement). Le UHMWPE ne peut pas être mis en œuvre par injection ou extrusion à cause de sa forte viscosité à l'état fondu induite par sa très forte masse molaire. Même à l'état thermodynamiquement fondu, le UHMWPE n'a pas une viscosité suffisamment faible pour « couler » et se présente sous forme d'une pâte. Sa mise en œuvre se fait donc par des méthodes spécifiques, inspirés de la métallurgie des poudres (cf Partie 1, § C.3.1). Pour avoir une base de comparaison avec le UHMWPE mis en œuvre par CGV, nous avons étudié un UHMWPE du commerce, le Tivar 1000 (PolyHySolidur) moulé par compression.

L'étude du Tivar 1000 en spectrométrie mécanique montre des relaxations très marquées autour de –125°C et de 40°C, habituellement désignées respectivement γ et α_c (figure B.5). La relaxation γ est généralement attribuée à des mouvements moléculaires dans la phase amorphe au passage de la transition vitreuse [13,14].

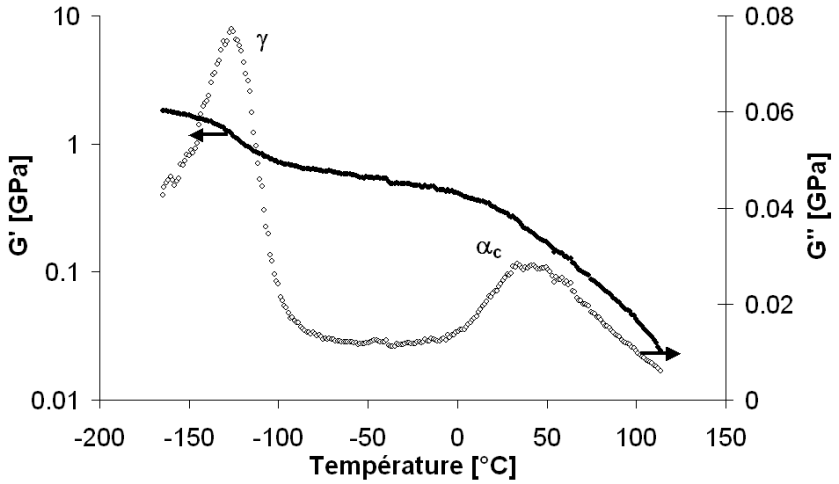

Figure B.5 Module complexe du UHMWPE fritté de manière conventionnelle (Tivar 1000), mesuré en DMA à 1 Hz et 1°C/min.

3.2 La poudre native GUR4113

Contrairement à la plupart des autres polymères, la poudre native brute de UHMWPE est directement utilisée comme produit de départ pour sa mise en œuvre. Nous avons utilisé une poudre commerciale produite par Ticona, référencée GUR 4113, et de masse molaire 3.9 millions g/mol (déterminée par viscosité). Le taux de cristallinité massique de cette poudre a été estimé à 68% par DSC. Comme la plupart des poudres natives de UHMWPE, le GUR4113 présente une température de fusion plus élevée à la première fusion (141°C contre 136°C ensuite), dont l'origine est discutée dans la Partie 1, § A.3.2.2.

Cette poudre se présente sous forme de fines particules (~ 100 µm environ), vraisemblablement fortement poreuses avec une structure nodulaire particulière plusieurs fois observée dans la littérature (figure B.6) [15-18]. La densité relative apparente de la poudre est d'environ 0.5.

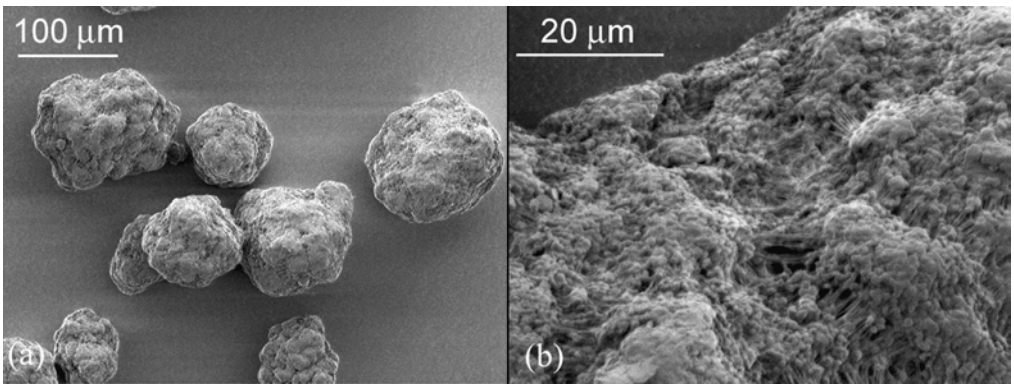

Figure B.6 Poudre native de UHMWPE (GUR 4113). Observation au MEB à 0.8 kV.

4 Tableau récapitulatif des propriétés physiques du POM et du UHMWPE

	Taux de cristallinité massique Xc (DSC)		Fusion d'un cristal parfait de taille infinie [6,19]		Masses volumiques [19]	
	Natif	Cristallisé depuis le fondu	T_f^0	ΔH_f^0	Cristal	Amorphe
POM	~90%	~70%	184-189°C	247-326 J/g	1.49 g/cm^3	1.21 g/cm^3
UHMWPE	~70%	~50%	141°C	290 J/g	0.999 g/cm^3	0.855 g/cm^3

C Techniques expérimentales

1 Introduction

Les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les poudres natives et les matériaux mis en œuvre par CGV sont décrites de façon détaillée dans ce chapitre.

2 Mesures physiques

2.1 Mesure de masse volumique par double pesée

Les mesures de masse volumique ρ ont été effectuées à l'aide d'une balance de précision qui dispose d'un double plateau, l'un dans l'air et l'autre immergé dans l'éthanol. Une première pesée dans l'air donne la masse de l'échantillon m_{air}, puis une deuxième pesée dans l'éthanol m_{eth} permet de déterminer le volume de l'échantillon V par l'intermédiaire de la force d'Archimède :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{air} \cdot \rho_{eth}}{m_{air} - m_{eth}} \quad (1)$$

La balance utilisée a permis d'obtenir une précision de 5.10^{-3} g/cm^3.

Certains matériaux présentaient des porosités ouvertes. Lors de la pesée dans l'éthanol, la masse a été relevée tout de suite après l'immersion (dès la stabilisation de la balance), pour limiter la pénétration de l'éthanol dans ces porosités, de façon à les inclure dans la mesure du volume.

Dans le cas d'un échantillon dense, on peut obtenir les taux de cristallinité volumique Φc et massique Xc connaissant la masse volumique du cristal ρ_c et celle de la phase amorphe ρ_a :

$$\Phi c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (2)$$

$$Xc = \Phi c \frac{\rho_c}{\rho} \quad (3)$$

2.2 Calorimétrie différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle permet de caractériser les changements de phase en mesurant le flux thermique échangé par un échantillon soumis à une rampe de température. Le flux thermique (exprimé en W/g) est parfois converti en chaleur spécifique (*Cp*, qui s'exprime en J/(g*K)) en divisant par la vitesse de chauffe. Les thermogrammes de DSC (flux thermique ou *Cp* en fonction de la température) présentent un pic endothermique lors

de la fusion des cristallites contenues dans le polymère, ce qui permet d'obtenir une estimation du taux de cristallinité.

Un analyseur calorimétrique différentiel Pyris de PerkinElmer, étalonné à l'aide d'échantillons d'indium et de zinc d'une grande pureté, a été utilisé. Une vitesse de chauffe de 10°C/min a été imposée. La masse de polymère (4 à 6 mg) a été déterminée à l'aide d'une balance de précision. On a essayé au maximum d'avoir une surface spécifique équivalente d'un échantillon à un autre pour maintenir un coefficient de transfert thermique constant. Pour cela, les échantillons massifs ont été découpés en fin copeaux pour augmenter leur surface spécifique et se rapprocher de celle d'une poudre. Il s'avère en effet qu'à masse identique, un échantillon avec une faible surface spécifique pourra, par effet d'inertie, voir le maximum de son pic de fusion décalé de 1 à 2°C vers les hautes températures [20]. Le début du pic de fusion (pris par convention comme l'intersection de la tangente au point d'inflexion du pic et de la ligne de base), qui s'avère moins sensible aux variations de masse et de coefficient de transfert thermique, a aussi été utilisé. Le taux de cristallinité massique du polymère *Xc* est généralement obtenu de la façon suivante :

$$Xc = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \tag{4}$$

ΔH_f est l'enthalpie correspondant à l'aire sous le pic de fusion, mesurée entre une température T_1 prise avant le début de la fusion et une température T_2 prise après le pic de fusion (figure C.1) et ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait de taille infinie.

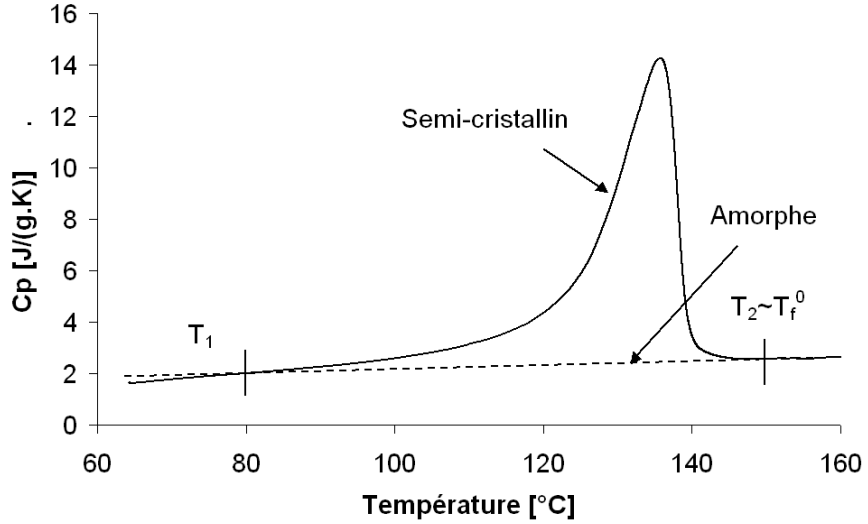

Figure C.1 Exemple de thermogramme DSC de UHMWPE. La courbe en traits pointillés est le prolongement de la courbe du semi-cristallin après la fusion et correspond à la chaleur spécifique de l'amorphe. ΔH_f est l'aire située entre les deux courbes.

Il existe une relation directe entre taux de cristallinité et densité. La mesure de la masse volumique d'un polymère supposé dense permet donc également d'obtenir le taux de cristallinité.

Inversement, à partir du taux de cristallinité mesurée par DSC, on peut calculer la masse volumique théorique ρ_{theo} qui est la masse volumique d'un échantillon complètement dense ayant un taux de cristallinité donné :

$$\rho_{theo} = \frac{-\rho_c \rho_a}{Xc(\rho_c - \rho_a) - \rho_c} \tag{5}$$

On peut ensuite comparer cette valeur à la masse volumique mesurée pour évaluer la porosité des échantillons. Cependant, les taux de cristallinité obtenus par DSC pour le PE sont généralement supérieurs à ceux mesurés par densité lorsque l'on utilise la valeur de ΔH_f^0 prise à T_f^0 [13,21]. Cette surestimation pourrait entre autres être due au fait que l'on suppose constante la valeur de ΔH_f^0, qui en réalité varie sur la plage de fusion du polymère. En effet, les enthalpies du cristal et de l'amorphe varient de façon différente avec la température et il en résulte que ΔH_f^0 varie avec la température (figure C.2) [21]. Cette surestimation est peu importante et il n'est généralement pas nécessaire d'effectuer de correction. Cependant, dans notre cas, la masse volumique théorique obtenue par l'équation (5) avec une valeur de *Xc* surestimée se trouve alors sous-estimée. Par conséquent, des densités supérieures à cette densité théorique sous-estimée peuvent être mesurées ! Il est cependant possible d'utiliser la valeur de ΔH_f^0 prise à T_1 pour éviter ce type d'incohérence si :

- on prend comme ligne de base pour le calcul de l'enthalpie le prolongement de la courbe expérimentale après la fusion qui correspond à la chaleur spécifique de l'amorphe ($C_{p,a}$ (T)),
- on choisit T_1 à l'endroit où cette courbe recoupe la courbe expérimentale (figure C.1).

L'aire entre les deux courbes correspond donc, pour un échantillon donné, à l'enthalpie échangée à l'état semi-cristallin entre T_1 et T_f^0 lors de la chauffe, retranché de l'enthalpie échangé à l'état amorphe entre T_f^0 et T_1 lors d'un refroidissement « virtuel ». Pour calculer le taux de cristallinité, il faut donc comparer cette aire à l'enthalpie échangé par un cristal parfait de taille infinie durant le même cycle $T_1 \rightarrow T_f^0 \rightarrow T_1$ et non pas, comme cela peut être fait en première approximation à ΔH_f^0 (T_f^0).

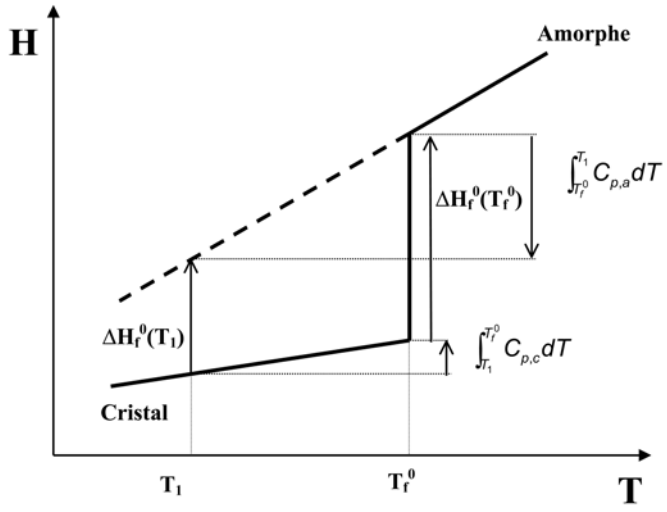

Figure C.2 Représentation schématique de l'enthalpie H échangée par un cristal parfait de taille infinie entre T_1 et T_f^0.

Cette enthalpie, $\Delta H_f^0(T_1)$, est schématisée sur la figure C.2 et peut-être obtenue de la façon suivante :

$$\Delta H_f^0(T_1) = \Delta H_f^0(T_f^0) - \int_{T_1}^{T_f^0} (C_{p,a} - C_{p,c})dT \qquad (6)$$

$C_{p,a}$ et $C_{p,c}$ sont les chaleurs spécifiques du liquide amorphe et du cristal, qui dépendent de la température. On notera que le cas décrit ci-dessus correspond à l'application de la méthode plus générale, dite du « premier principe », développée par Kong et al. [21].

Pour le POM, la valeur de $\Delta H_f^0(T_f^0)$ n'étant pas bien établie (plusieurs valeurs ont été reportées entre 247 J/g et 326 J/g [6,19]), il ne nous est pas apparu pertinent d'effectuer une correction qui serait de l'ordre de quelques dizaines de J/g. Si on utilise la valeur de 247 J/g, on obtient un taux de cristallinité de 0.74 pour un POM mis en œuvre par pressage à chaud, ce qui donne une densité théorique de 1.41 ± 0.01 g/cm^3. La densité mesurée sur le même échantillon par double pesée est de 1.420 ± 0.005 g/cm^3, ce qui n'est pas incohérent. C'est donc cette valeur de ΔH_f^0 = 247 J/g qui sera utilisée pour le calcul de cristallinité du POM. L'enthalpie ΔH_f quant à elle sera mesurée entre T_1 = 120°C et T_2 = 190°C.

Pour le PE, la valeur de l'enthalpie de fusion du cristal parfait de taille infinie est par contre bien établie ($\Delta H_f^0(T_f^0)$ = 290 J/g [6,19]) et nous avons choisi d'utiliser la valeur de $\Delta H_f^0(T_1)$ pour le calcul de la cristallinité. ΔH_f a été mesurée entre T_1 = 80°C et T_2 = 150°C. A partir des données sur les chaleurs spécifiques contenues p. VI/488 du Polymer Handbook [19] et de l'équation (6), nous avons déterminé $\Delta H_f^0(T_1)$ = 274 J/g. En utilisant cette valeur pour le calcul de la cristallinité, on obtient par exemple Xc = 0.54 pour le UHMWPE cristallisé depuis le fondu, ce qui donne ρ_{theo} = 0.93 ± 0.01 g/cm^3. On constate que cette valeur est bien cohérente avec la valeur mesurée de 0.935 ± 0.005 g/cm^3.

3 Caractérisation mécanique

3.1 Flexion 3 points

Les essais de flexion ont permis d'obtenir les modules d'Young et de déterminer le type de comportement à la rupture (ductile ou fragile). La flexion présente l'avantage d'être facile et rapide à mettre en œuvre, tout en permettant d'obtenir une bonne précision sur le module d'Young. Par contre, il n'est pas possible d'atteindre des déformations supérieures à environ 10%. Le dispositif utilisé est représenté sur la figure C.3. Les essais ont été réalisés sur une machine INSTRON 8561.

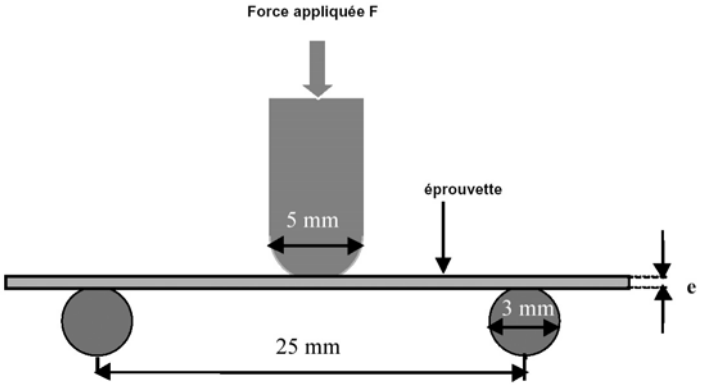

Figure C.3 Dispositif de flexion 3 points.

Nous avons utilisé des éprouvettes de flexion parallélépipédiques usinées de longueur L = 30 mm, de largeur b = 6 mm et d'épaisseur e = 3 mm. A partir de l'enregistrement de l'effort F et de la flèche Y (déplacement de la traverse corrigé du déplacement dû à la rigidité du montage), on peut, dans l'hypothèse des petites déformations, obtenir la contrainte maximale σ et la déformation maximale ε dans l'éprouvette :

$$\sigma = \frac{3FD}{2be^2} \tag{7}$$

$$\varepsilon = \frac{6eY}{D^2} \tag{8}$$

D est la distance entre appuis, égale à 25 mm sur notre montage. A partir des courbes contrainte-déformation, on détermine le module d'Young initial par une régression linéaire. La précision sur le module est évaluée autour de 5 à 10%. Une moyenne obtenue sur deux à trois essais est présentée. La vitesse de déplacement de la traverse est de 0.1 mm/min, ce qui correspond à une vitesse de déformation de 5.10^{-4} s^{-1}. Notre dispositif autorise des déplacements importants, mais à partir d'environ 5 mm de flèche la force cesse d'augmenter et la rupture de l'échantillon ne sera plus possible. Le test est alors stoppé et les échantillons non rompus sont considérés comme « ductiles ».

3.2 Compression

Lors d'un essai de compression, on est dans un état de contrainte qui limite l'ouverture des fissures et favorise la déformation plastique, ce qui présente l'intérêt de diminuer la fragilité due à des défauts de frittage. Les essais de compression ont été réalisés sur la même machine INSTRON 8561. Des plots parallélépipédiques de section S_0 = 6 mm * 6 mm et de hauteur h_0 = 10 mm ont été utilisés. Les contraintes vraies σ_v et les déformations vraies ε_v ont été calculées à partir de la force F et du déplacement positif Δl mesurés :

$$\left|\varepsilon_v\right| = \ln\left(\frac{h_0}{h_0 - \Delta l}\right) = -\ln(\lambda) \tag{9}$$

$$\sigma_v = \frac{F}{S_0}\left(\frac{h_0 - \Delta l}{h_0}\right) \tag{10}$$

λ est le taux d'étirement, c'est à dire le rapport entre la hauteur instantanée h_0-Δl et la hauteur initiale h_0. On note que pour le calcul de σ_v, une hypothèse d'isovolume est faite. Les surfaces de contact entre le plot et les plateaux ont été lubrifiées pour assurer un champ de déformation le plus homogène possible. Un capteur de type LVDT[1] (Linear Variable Differential Transformer) fixé sur les plateaux du dispositif est utilisé pour mesurer les déplacements. Cela permet de s'affranchir des déplacements dus à la rigidité du montage. Nous avons utilisé une vitesse de traverse constante de 1 mm/min, ce qui correspond à une vitesse de déformation nominale de 2.10^{-3} s^{-1}.

[1] Un aimant et une bobine sont reliés à deux entités mobiles du montage. Le déplacement de l'aimant à l'intérieur de la bobine génère un courant induit qui modifie les données électriques d'un pont résistif.

3.3 Essais de traction et mesure des déformations à l'aide de VideoTraction®

Pour les essais de traction, une machine MTS et un dispositif de mesure locale des déformations (VideoTraction®) sont utilisés. Des éprouvettes en forme d'haltère de section 1 mm * 5 mm et de longueur utile 10 mm sont usinées à partir des pièces obtenues par CGV. Le dispositif « VideoTraction® » se compose d'une caméra positionnée sur un pied motorisé et relié à un PC pour l'acquisition des données. Quatre tâches disposées sur l'éprouvette (figure C.4) vont permettre le calcul des déformations. Elles sont repérées par leur barycentre calculé à partir des images fournies par la caméra.

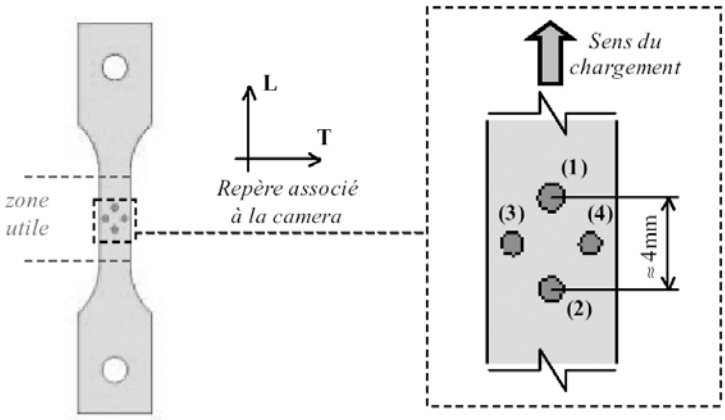

Figure C.4 Positionnement des tâches utilisées pour le calcul des déformations [22].

La déformation vraie longitudinale est obtenue à partir des tâches (1) et (2) et la déformation transverse à partir des tâches (3) et (4). En faisant l'hypothèse que la déformation est la même dans l'épaisseur et dans la largeur, on peut, à partir de la déformation transverse, obtenir la section instantanée et donc la contrainte vraie. De plus, le système « VidéoTraction® » est couplé à la machine MTS et pilote la traverse à déformation vraie constante, que nous avons prise égale à 1.10^{-3} s^{-1}. La précision obtenue sur la déformation vraie est évaluée à $1.5*10^{-3}$ [23], ce qui mène à une très bonne précision aux grandes déformations. Par contre, aux faibles déformations, notamment pour la mesure du module d'Young, la précision relative est plus importante, par exemple seulement de 15% pour une déformation vraie de 1%. Pour plus de détails sur le dispositif « VideoTraction® », le lecteur pourra se référer à une publication du groupe de C. G'Sell qui a développé ce système [23].

Des essais de fluage ont également été conduits avec le même dispositif et la même géométrie d'éprouvette, pour évaluer la tenue au fluage du UHMWPE mis en œuvre par CGV. Le chargement initial est effectué à 1 mm/min, ce qui permet d'atteindre la contrainte de fluage en moins de 20 s. La déformation en fluage a ensuite été enregistrée par le système « VidéoTraction® » au cours du temps.

3.4 Spectroscopie mécanique (DMA)

Les essais de DMA sont réalisés sur un pendule de torsion (le « pendule NG ») appartenant à la dernière génération de pendules développés au sein de MATEIS [24]. Le dispositif est schématisé sur la figure C.5. Une sollicitation mécanique sinusoïdale en torsion est imposée à l'échantillon par l'intermédiaire d'un champ magnétique et d'une tige équipée d'un aimant. La déformation est mesurée grâce à un système composé d'un réflecteur et de deux lasers.

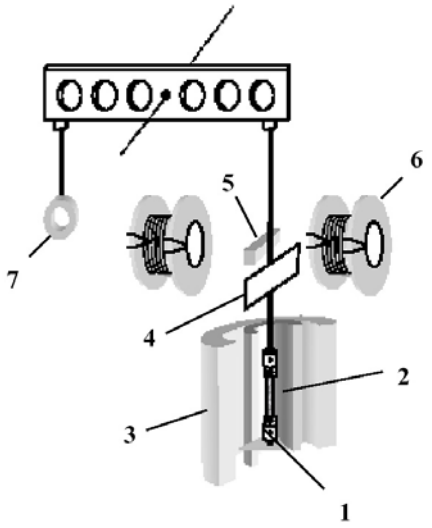

Figure C.5 Schéma du pendule de torsion. (1) Echantillon. (2) Four. (3) Cryostat. (4) Réflecteur. (5) Aimant. (6) Bobines de Helmholtz. (7) Contre poids. [25]

Des essais isochrones ont été réalisés à 1 Hz et 1°C/min sur des éprouvettes parallélépipédiques de section 1 mm * 3 mm et de longueur 30 mm (distance entre mors ~22mm).

3.5 Mesures Tribologiques

Des essais tribologiques ont été effectués au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) sur un tribomètre bille-plan. Le UHMWPE est très apprécié pour sa très bonne résistance à l'usure, et ces essais nous ont permis d'évaluer les performances dans ce domaine du UHMWPE mis en œuvre par CGV. Après enrobage dans une résine époxy, les échantillons ont été polis avec du papier 1200 sous une charge de 2 daN jusqu'à élimination des défauts de surface macroscopiques. La finition de la surface a été réalisée par 2 minutes de polissage à 2 daN avec du papier 2500 puis 2 minutes de polissage à 2 daN avec du papier 4000. Les tests de frottement ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- mouvement de rotation continue,
- contre-corps : bille de roulement en acier 100Cr6, nettoyée à l'acétone, de diamètre 12.7 mm,
- effort normal : 10 N,
- rayon de la trace : 3 mm,
- vitesse de rotation : 1 tour / seconde soit 19 mm / seconde,
- durée : 1800 cycles (30 minutes) soit 34 m de frottement,
- pas de lubrification.

4 Caractérisation microstructurale

4.1 Diffraction des rayons X aux grands angles

La technique de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS pour Wide Angle X-ray Scattering) est utilisée pour caractériser la structure du polymère à l'échelle de son réseau cristallin.

Le dispositif utilisé assure l'émission d'un faisceau monochromatique de la raie K-α du cuivre ($\lambda = 1.54$ Å). Un détecteur CCD 2D est placé derrière l'échantillon à une distance d'environ 5 cm, ce qui correspond à des angles de diffraction de 5° à 35° (Figure C.6). Il y a une diffraction corrélée des familles de plans cristallins et dans le cas d'un matériau isotrope, on obtient une figure de diffraction composée d'anneaux de différentes intensités correspondant à des pics de diffractions. La distance entre plans cristallins d_{hkl} est donnée par la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{n.\lambda}{2\sin\theta} \tag{11}$$

λ est la longueur d'onde, θ le demi-angle de diffraction et n l'ordre de diffraction. Le dispositif a été étalonné à partir d'une des raies d_{001} = 58.380 Å du cristal de béhénate d'argent [26].

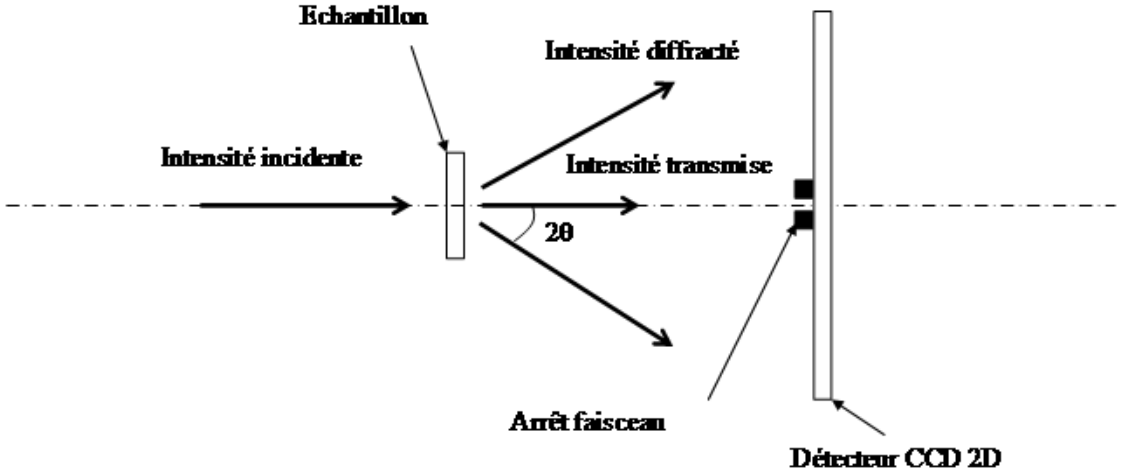

Figure C.6 Dispositif de diffraction des rayons X (WAXS et SAXS)

Dans un premier temps, deux spectres avec un temps d'exposition de 30 s sont enregistrés, l'un avec l'échantillon et l'autre sans. Un trou dans l'arrêt faisceau permet d'obtenir l'intensité directe transmise au centre du spectre (une moyenne sur quelques dizaines de pixels est effectuée). Le rapport des deux intensités au centre (avec et sans l'échantillon) est le facteur de transmission T caractéristique de l'échantillon. Le temps d'exposition faible permet de ne pas saturer le détecteur au niveau de l'intensité directe. Un spectre de l'échantillon sur un temps plus long est ensuite enregistré (10 à 30 minutes). Une intégration azimutale sur un secteur angulaire toujours identique du spectre 2D est effectuée à l'aide du logiciel Fit2D développé à l'ESRF de Grenoble pour obtenir l'intensité en fonction de

l'angle de diffraction. Le bruit de fond du détecteur et le fond continu sont retranchés en effectuant l'opération suivante :

$$I_1(2\theta) = \frac{I(2\theta) - I_{bruit}}{T.t} - \frac{I_0(2\theta) - I_{0bruit}}{t_0} \quad (12)$$

$I(2\theta)$ est l'intensité brute avec échantillon, $I_0(2\theta)$ l'intensité sans échantillon, T le facteur de transmission de l'échantillon, t et t_0 sont les temps d'exposition, et I_{bruit} et I_{obtuit} les intensités du bruit de fond du détecteur. Cette opération normalise également l'intensité par le temps d'exposition et le facteur de transmission. L'intensité est ensuite aussi normalisée par la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire l'épaisseur de l'échantillon pour les échantillons massifs. On tiendra compte de la densité apparente relative pour les poudres. Il faudra également être attentif à la variation d'intensité du faisceau, et éventuellement effectuer une normalisation si celle-ci varie.

4.2 Diffusion des rayons X aux petits angles

Lorsqu'on s'intéresse à l'intensité aux petits angles de diffraction, on parle de diffusion des rayons X (SAXS pour Small Angle X-ray Scattering). En plaçant le détecteur CCD jusqu'à 1 m derrière l'échantillon, on peut obtenir l'intensité diffractée par les empilements de lamelles cristallines (périodicité de quelques nanomètres). La même procédure de traitement que pour la diffraction aux grands angles est utilisée : détermination du facteur de transmission, intégration azimutale, soustraction du bruit de la camera et du fond continu, normalisation par la quantité de matière. L'intensité est exprimée en fonction de la norme du vecteur de diffusion $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ puis l'intensité corrigée de Lorentz $I_1(q)q^2$ est présentée. A partir de la position q_{max} du maximum d'intensité, on obtient la périodicité des empilements lamellaires par la loi de Bragg :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (13)$$

Grâce au taux de cristallinité volumique Φ_c obtenu par DSC, on peut estimer les épaisseurs amorphes l_a et cristallines moyennes l_c : $l_c = \Phi_c.L_p$ et $l_a = L_p - l_c$.

L'approche par la fonction de corrélation a également été utilisée. Cette méthode permet d'estimer le taux de cristallinité volumique dans les empilements lamellaires Φc_{st} et ainsi calculer l_c et l_a en se basant uniquement sur les données du SAXS.

La transformée de Fourier du profil d'intensité corrigée de Lorentz $I_1(q)q^2$ est calculée puis normalisée par Q l'intensité intégrée (également nommée invariant du spectre de diffusion) pour obtenir $\gamma(r)$ la fonction de corrélation où r représente la distance dans l'espace réel [27]:

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^\infty I_1(q)q^2 \cos(qr)dq}{Q} \tag{14}$$

$$Q = \int_0^\infty I_1(q)q^2 dq \tag{15}$$

L'intensité n'est enregistrée que sur une plage angulaire limitée et pour effectuer ce calcul, il est nécessaire d'extrapoler l'intensité aux petites et aux grandes valeurs de q. Aux faibles valeur de q, une loi puissance du type $I_1(q) = Aq^B$ a été utilisée avec $I(0) = 0$. Dans le cas du POM, des exposants $B>1$ permettaient d'avoir un bon ajustement, alors que pour le UHMWPE, nous avons utilisé des exposants $B<1$. L'extrapolation aux petits angles est peu critique, ce qui n'est pas le cas de l'extrapolation aux grands angles [28]. Celle-ci a été faite en utilisant une loi physique de type loi de Porod [28] :

$$\lim_{q\to\infty} I_1(q) = \frac{K}{q^4} e^{-\sigma^2 q^2} \tag{16}$$

K et σ sont deux paramètres ajustables. K est appelé constante de Porod et σ caractérise l'épaisseur de la couche de transition entre les phases cristallines et amorphes. Pour déterminer ces paramètres, il est commode de tracer $\ln(I_1(q)q^4)$ en fonction de q^2. Une régression linéaire aux grandes valeurs de q permet d'obtenir K et σ (figure C.7).

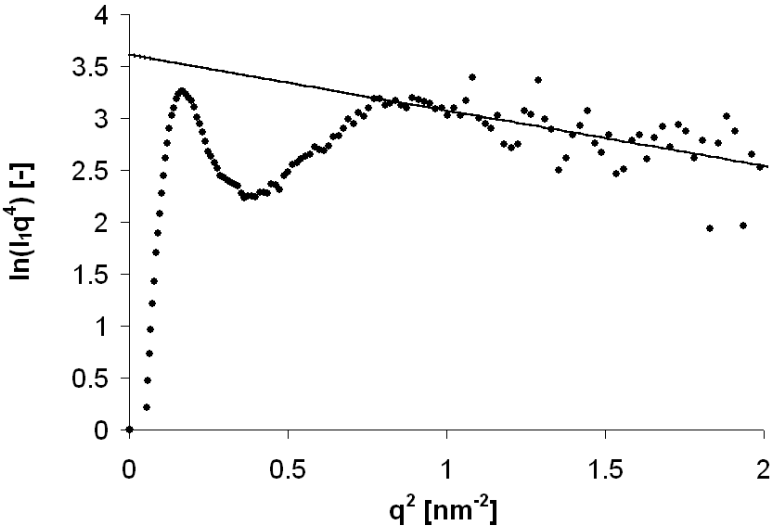

Figure C.7 Tracé de Porod permettant la détermination des paramètres K et σ pour l'extrapolation aux grandes valeurs de q.

Ensuite, par analogie avec la fonction de corrélation d'un système idéal (figure C.8), il est possible d'estimer les différents paramètres microstructuraux. Le premier maximum de $\gamma(r)$ donne la longue période, généralement peu différente de celle obtenue par la loi de Bragg. On peut calculer la fraction volumique de phase cristalline dans les empilements Φc_{st}, soit par la méthode du premier minimum γ_m :

$$\gamma_m = \frac{-\Phi c_{st}}{1-\Phi c_{st}} \text{ pour } \Phi c_{st}<0.5 \tag{17}$$

$$\gamma_m = \frac{1-\Phi c_{st}}{-\Phi c_{st}} \text{ pour } \Phi c_{st}>0.5 \tag{18}$$

Soit par la méthode dite de l'expression quadratique :

$$A = \Phi c_{st}(1-\Phi c_{st})Lp \tag{19}$$

A est l'intersection entre la tangente à l'origine et l'axe des abscisses $\gamma(r)$=0.L'équation (19) mène à deux solutions, l'une avec un taux de cristallinité volumique inférieur à 0.5 et l'autre avec un taux supérieur à 0.5.

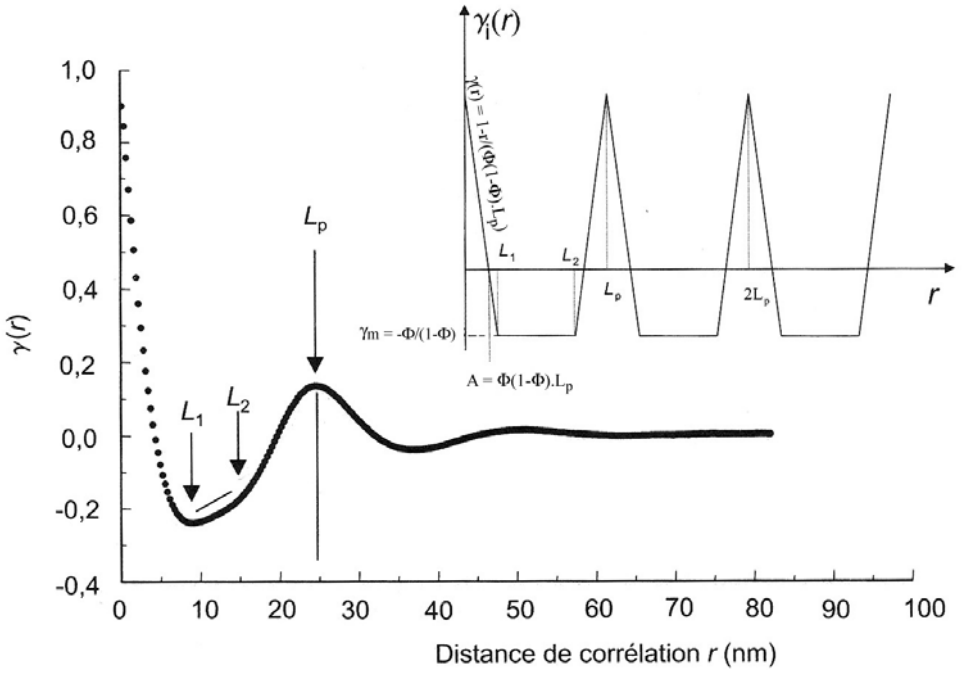

Figure C.8 Fonction de corrélation d'un système réel et d'un système idéal (en encart). Φ est la fraction volumique de la phase la moins présente [27]. Dans le cas du UHMWPE et du POM on fait l'hypothèse que le taux de cristallinité volumique dans les empilements de lamelles est supérieur à 0.5. L_1 est donc attribué à l'épaisseur de phase amorphe, L_2 à l'épaisseur des lamelles cristallines et Φ à la fraction volumique de phase amorphe.

Pour les deux méthodes, il faut donc faire une hypothèse sur la valeur de Φc_{st} : soit $\Phi c_{st}<0.5$ soit $\Phi c_{st}>0.5$. Pour le POM, les taux de cristallinité mesurés en DSC varient entre 70% et 90%, donc $\Phi c_{st}>0.5$. Pour le UHMWPE le taux de cristallinité est proche de 50% et le choix est plus délicat. Cependant, le taux de cristallinité dans les empilements de lamelles est

généralement plus élevé que le taux de cristallinité global, à cause d'une quantité non négligeable de phase amorphe exclue des empilements. Verma et al. ont montré que même sur le Poly(aryl ether ether ketone) (PEEK), qui a un taux de cristallinité global autour de 35% seulement, l'hypothèse $\Phi c_{st}>0.5$ devait être faite [29,30]. Nous avons donc également choisi $\Phi c_{st}>0.5$ pour le UHMWPE.

Il est également important de noter que la méthode utilisant le minimum de la fonction de corrélation pouvait mener à des résultats erronés en cas d'absence d'un minimum « plat » [28].

A partir de Φc_{st} et de L_p, il est ensuite aisé de remonter à l_c et l_a :

$$l_c = \Phi c_{st}.L_p \tag{20}$$

$$l_a = L_p - l_c \tag{21}$$

4.3 Microscopie optique

Les observations en microscopie optique ont été réalisées sur un microscope Zeiss Axiophot, équipé d'un système permettant l'observation en contraste interférentiel différentiel, et doté d'un système d'acquisition numérique en temps réel. Le contraste interférentiel différentiel, aussi appelé contraste Nomarski est un système qui permet d'accentuer les contrastes dus au relief sur la surface de l'échantillon en utilisant le polariseur et un prisme situé derrière l'objectif.

4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

De nombreuses observations en microscopie électronique ont été effectuées sur les poudres et les faciès de rupture. Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage FEI XL-30 ESEM FEG. Ce microscope, équipée d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun) permet l'obtention d'images en mode électrons secondaires en basse tension (~1 keV). Le mode électrons secondaires est particulièrement bien adapté à l'observation des faciès de rupture car il produit des images topographiques avec une profondeur de champ importante. L'utilisation de la basse tension autorise l'observation d'échantillons non-conducteurs sans métallisation préliminaire, ce qui permet de préserver les caractéristiques originales de la surface.

4.5 Nanoindentation

La nanoindentation est une technique qui permet d'avoir accès aux propriétés mécaniques locales d'un matériau. Elle peut être utilisée pour mettre en évidence des hétérogénéités locales par exemple. Le principe est d'appliquer sur la surface du matériau un cycle charge/décharge localisé avec une pointe pyramidale en diamant et d'observer sa réponse. Le type de courbes obtenu est représenté sur la figure C.9 et permet de remonter à la dureté locale et au module local du matériau.

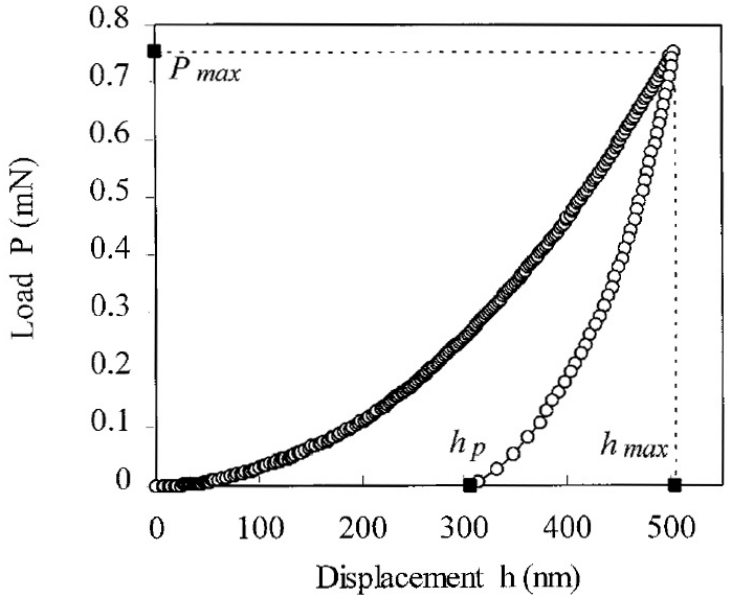

Figure C.9 Courbe force-déplacement d'un cycle charge-décharge de nanoindentation.

Nous avons réalisé nos essais sur un Nano Indenter II^{TM}. Des surfaces de quelques mm^2 ont été préparées à l'aide d'un microtome (coupe avec un couteau en verre à -110°C). Des séries de 50 indents espacés de 10 µm ont été effectuées. La position des indents a été repérée avec précision pour pouvoir les observer à posteriori. Une procédure spécifique, issue de l'expérience acquise au MATEIS [31], a été utilisée. Celle-ci consiste en une série de chargements, déchargements et maintiens effectués à 10 nm/s jusqu'à une profondeur de 500 nm se finissant par une décharge complète.

A partir des données de la courbe charge-déplacement (P-h) lors de la décharge (figure C.9), on peut calculer la dureté locale H, le « module réduit » E_R, puis le module local du matériau E :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \tag{22}$$

$$E_R = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{S}{\sqrt{A}} \tag{23}$$

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^{\,2}}{E_i} \tag{24}$$

$P_{\max}$ est la charge maximale appliquée avant décharge. S est la rigidité du contact, déterminée à partir de la pente de la tangente à la courbe P-h de décharge à $P = P_{\max}$ (cf figure C.9). A est la surface de contact entre la pointe de l'indenteur et le matériau à $P = P_{\max}$ et est estimée à partir de la profondeur d'indentation et la géométrie connue de la pointe (Berkovitch). E_i et ν_i sont le module et le coefficient de Poisson de l'indenteur. On remarque que dans le cas des polymères, $E_i >> E$ donc le deuxième terme de l'équation (24) est négligeable, ce qui revient à considérer que l'indenteur est infiniment rigide. ν est le coefficient de Poisson du matériau,

pris égal à 0.4. On notera que la valeur de ce coefficient de Poisson a peu d'influence sur le calcul du module.

4.6 Microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy)

Nous avons utilisé un NanoScope Dimension 3100 de Veeco dont le schéma de principe est présenté sur la figure C.10. Une pointe située à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever) balaye une surface dans les directions x et y. La déflexion du levier est repérée grâce à un laser et des photodiodes, et une boucle de contrôle permet d'ajuster en continu la distance pointe-échantillon. Les déplacements relatifs pointe-échantillon (x, y et z) sont assurés par un élément piézo-électrique. Nous avons utilisé le mode contact intermittent (tapping mode), qui consiste à faire vibrer le levier à une fréquence proche de sa résonance (typiquement de l'ordre de 300 kHz), avec une certaine amplitude.

Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change) et une image de hauteur est ainsi obtenue. Un déphasage est également induit par les interactions avec la surface et donne un deuxième type d'image : l'image de phase. Ce mode permet de révéler les propriétés viscoélastiques d'un matériau à l'échelle nanométrique [32]. L'image de phase donne généralement un meilleur contraste et est moins sensible à la topographie de la surface. L'AFM s'est donc révélée être un outil efficace pour la visualisation des structures cristallines d'épaisseur nanométriques des polymères semi-cristallins. Dans les conditions classiques d'observation, la phase cristalline plus dure apparaît plus claire. Pour certaines conditions, il peut cependant y avoir une « inversion » de phase [33]. Les surfaces observées à l'AFM ont été préparées par ultramicrotomie à –110°C à l'aide d'un couteau en diamant, de façon à avoir une surface la plus parfaite possible.

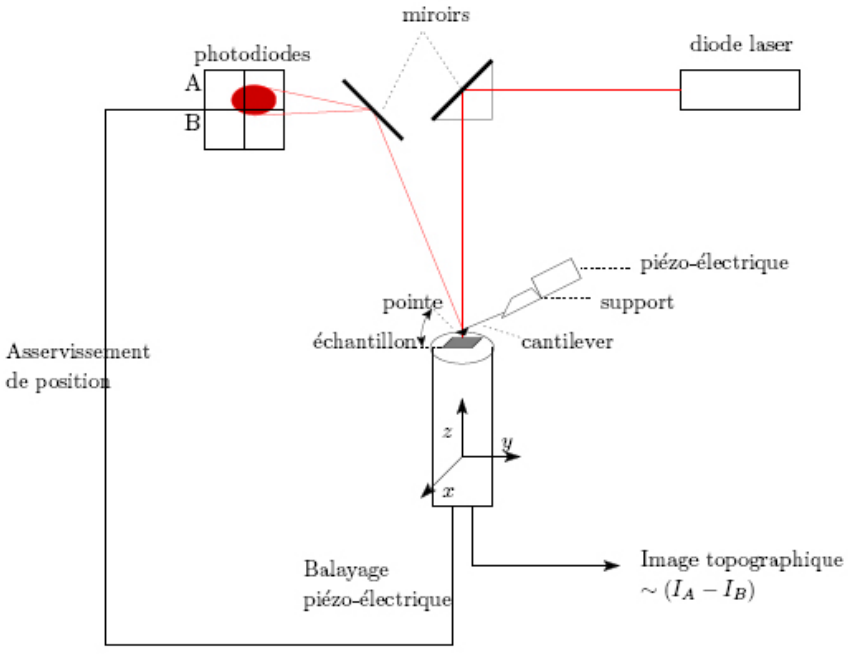

Figure C.10 Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

Références

1. *CHAUDOREILLE, F. Etude de l'adaptabilité du Compactage Grande vitesse à la mise en œuvre des polymères techniques. Rapport de Projet de Fin d'Etude, INSA de Lyon, 2003, vol.*

2. *BLEIN, M. Mise en forme des polymères par Compactage Grande Vitesse. Rapport de Projet de Fin d'Etude, INSA de Lyon, 2004, vol.*

3. *AZHDAR, B., STENBERG, B., KARI, L. Development of a high velocity compaction process for polymer powders. Polymer Testing, 2005, vol. 24, pp. 909-919.*

4. *AL JEBAWI, K. Frittage du polyoxyméthylène et de ses composites : protocole, caractérisation mécanique et structurale.Thèse de l'école doctorale matériaux. Lyon: INSA de Lyon, 2005, 179 p.*

5. *PLUMMER, C., BÉGUELIN, P., KAUSCH, H.H. The temperature and strain rate dependence of mechanical properties in polyoxymethylene. Polymer Engineering and Science, 1995, vol. 35, pp. 1300-1312.*

6. *WUNDERLICH, B. Macromolecular physics. New York: Academic Press, 1980, p.*

7. *General Design Principles – Module I. Le Grand Saconnex, Switzerland: DuPont™ Engineering Polymers, 2006, 153 p.*

8. *DUAN, Y., LI, H., LIU, X. Study on the thermal degradation of polyoxymethylene by thermogravimetry-fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR). Journal of Applied Polymer Science, 2006, vol. 99, pp. 3085-3092.*

9. *JOHNSON, M.B. Investigations of the processing-structure-property relationships of selected semicrystalline polymers.Blacksburg, Virginia: 2000, p.*

10. *PHILLIPS, R.A. Morphology and melting behavior of nascent Ultra high molecular weight polyethylene. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, 1998, vol. 36, pp. 495-517.*

11. *CAZENAVE, J., SEGUELA, R., SIXOU, B., et al. Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance. Polymer, 2006, vol. 47, pp. 3904-3914.*

12. *KURTZ, S.M., PRUITT, L.A., JEWETT, C.W., et al. The yielding, plastic flow, and fracture behavior of ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements. Biomaterials, 1998, vol. 19, pp. 1989-2003.*

13. *MANDELKERN, L. The crystalline state, Physical properties of polymers. ACS Books, 1993, 410 p.*

14. *WARD, I.M., SWEENEY, J. Mechanical properties of solid polymers. London: Wiley, 2004, 382 p.*

15. *GAO, P., CHEUNG, M.K., LEUNG, T.Y. Effects of compaction pressure on cohesive strength and chain mobility of low-temperature compacted nascent UHMWPE. Polymer, 1996, vol. 37, pp. 3265-3272.*

16. *FARRAR, D.F., BRAIN, A.A. The microstructure of ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements. Biomaterials, 1997, vol. 18, pp. 1677-1685.*

17. *SHEN, D.W., MCKELLOP, H.A., SALOVEY, R. Morphology of chemically crosslinked ultrahigh molecular weight polyethylene. Journal Biomedical Material Research, 1998, vol. 41, pp. 71-78.*

18. *KELLY, J.M. Ultra-high molecular weight polyethylene. Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer reviews, 2002, vol. 42, pp. 355-371.*

19. *BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., BLOCH, D.R., et al. Polymer Handbook. New-York: Wiley, 1999, p.*

20. *HARRISON, I.R., VARNELL, W.D. The effect of sample geometry on the melting point of polyethylene. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1982, vol. 25, pp. 391-397.*

21. *KONG, Y., HAY, J.N. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. Polymer, 2002, vol. 43, pp. 3873-3878.*

22. *RINALDI, R. Loi physique de comportement des polymères amorphes et intégration dans un code éléments finis.Thèse de l'école doctorale matériaux. Lyon: INSA de Lyon, 2006, 187 p.*

23. *QUATRAVAUX, T., ELKUN, S., G'SELL, C., et al. Experimental characterization of the volume strain of poly(vinylidene fluoride) in the region of homogeneous plastic deformation. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, 2002, vol. 40, pp. 2516-2522.*

24. *ETIENNE, S., CAVAILLÉ, J.Y., PEREZ, J., et al. Automatic system for analysis of micromechanical properties. Review of scientific instruments, 1982, vol. 53, pp. 1261-1266.*

25. *MUNCH, E. Impact de la déformation sur la mobilité moléculaire des polymères amorphes.Thèse de l'école doctorale matériaux. Lyon: INSA de Lyon, 2006, p.*

26. *HUAN, T.C., TORAYA, H., BLANTON, T.N., et al. X-ray powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low angle diffraction standard. Journal of Applied Crystallography, 1993, vol. 26, pp. 180-184.*

27. *ETIENNE, S., DAVID, L. Introduction à la physique des polymères. Paris: Dunod, 2002, 312 p.*

28. *GODERIS, B., REYNAERS, H., KOCH, M.H.J., et al. Use of SAXS and linear correlation functions for the determination of the crystallinity and morphology of semi-crystalline polymers. Application to linear polyethylene. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, 1999, vol. 37, pp. 1715-1738.*

29. *HSIAO, B.S., SAUER, B.B., VERMA, R.K. New insight of isothermal melt crystallisation in Poly(aryl ether ether ketone) via time-resolved simultaneous Small Angles X-ray Scattering/Wide-Angle X-ray Diffraction measurements. Macromolecules, 1995, vol. 28, pp. 6931-6936.*

30. VERMA, R.K., VELIKOV, V., KANDER, R.G., et al. SAXS studies of lamellar level morphological changes during crystallization and melting in PEEK. Polymer, 1996, vol. 37, pp. 5357-5365.

31. LABOUR, T., FERRY, L., GAUTHIER, C., et al. Alpha- and beta-crystalline forms of isotactic polypropylene investigated by nanoindentation. Journal of Applied Polymer Science, 1999, vol. 74, pp. 195-200.

32. MAGONOV, S.N., ELINGS, V., WHANGBO, M.H. Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy. Surface Science, 1997, vol. 375, pp. L385-L391.

33. BAR, G., THOMANN, Y., BRANDSCH, R., et al. Factors affecting the height and phase images in tapping mode atomic force microscopy. Study of phase-separated polymer blends of poly(ethene-co-stryrene) and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). Langmuir, 1997, vol. 13, pp. 3807-3812.

Partie 3
Résultats

Dans cette partie, les résultats sont présentés sous la forme de trois articles scientifiques en anglais. Les descriptions de la CGV, des poudres de départ et des techniques expérimentales traitées dans la partie 2 apparaissent également dans ces articles, que nous avons choisi de retranscrire tel qu'ils ont été édités ou soumis. Cependant, pour aider le lecteur, les sections redondantes avec la partie 2 sont en italique.

Le premier article présenté s'intitule « Caractérisation physique et mécanique de POM mis en œuvre par CGV ». Des poudres natives de POM ont été mises en œuvre avec différentes « énergies totales » de CGV et à trois « températures procédé » différentes. Les propriétés mécaniques et physiques obtenues sont rapportés. Le POM obtenu dans des conditions de mise en œuvre optimisés se caractérise par une très bonne rigidité, jusqu'à deux fois plus élevée que celle d'un POM mis en œuvre par pressage au-dessus de son point de fusion. Cependant cette rigidité accrue s'accompagne d'une fragilité marquée. La partie discussion de l'article fera le point sur les origines possibles de cette fragilité, en s'appuyant sur une analyse des faciès de rupture et des résultats d'essais mécaniques de compression.

Le second article, « Origine microstructurale des propriétés mécaniques et physiques de UHMWPE mis en œuvre par CGV », expose de manière similaire les propriétés mécaniques et physiques obtenues en fonction des paramètres de mise en œuvre. Le UHMWPE CGV combine à la fois une rigidité accrue et une ductilité suffisante pour un grand nombre d'applications. Il apparaît que les propriétés mécaniques du UHMWPE CGV s'expliquent par la structure particulière crée par la CGV.

L'utilisation du UHMWPE dans les prothèses orthopédiques est une de ses principales applications. Le UHMWPE a été retenu pour son excellente résistance à l'usure. Malgré tout, dans une prothèse orthopédique la pièce en UHMWPE reste le point faible qui limite la durée de vie de la prothèse. En effet, une usure prématurée de la pièce en UHMWPE chez les patients actifs peut nécessiter une ré-opération délicate. Une augmentation de la durée de vie des prothèses peut être espérée grâce à l'utilisation de UHMWPE réticulé par irradiation. Cependant l'irradiation entraîne des problèmes accrus d'oxydation. De plus le UHMWPE réticulé présenterait une rigidité et une résistance au

fluage trop faible pour une utilisation dans les prothèses totales de genou. La CGV pourrait-elle être une nouvelle alternative dans ce domaine ? Dans un troisième article, intitulé « UHMWPE mis en œuvre par CGV : évaluation des propriétés mécaniques à destination des applications biomédicales », la résistance au fluage et à l'usure du UHMWPE CGV sera étudiée pour apporter des éléments de réponse à cette question.

SOMMAIRE

A Mechanical and physical characterization of polyoxymethylene processed by high-velocity compaction 95

Abstract 95

1 Introduction 96

2 Experimental 97

3 Results 101

4 Discussion 106

5 Conclusions 113

References 114

B Microstructural origin of physical and mechanical properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene processed by High Velocity Compaction 117

Abstract 117

1 Introduction 118

2 Material and process 120

3 Characterization methods 122

4 Characterization results 124

5 Discussion 128

6 Conclusion 136

References 136

C Ultra High Molecular Weight Polyethylene processed by High Velocity Compaction: evaluation of mechanical properties for biomedical applications 139

Abstract 139

1 Introduction 140

2 Materials and methods 142

3 Results and discussion 145

4 Conclusion 152

References 152

A Mechanical and physical characterization of polyoxymethylene processed by high-velocity compaction

D. Jauffrès [1], O. Lame [1], G. Vigier [1], F. Doré [2], C. Chervin [3]

[1]MATEriaux: Ingéniérie et Science (MATEIS), INSA-Lyon, CNRS UMR5510, Bât. B. Pascal 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne Cedex, France
[2]Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM), 7 Rue de la Presse, BP802, F-42952 Saint Etienne Cedex 9, France
[3]DuPont de Nemours International S.A., 2 Chemin du Pavillon, BP50, CH-1218 Le Grand Saconnex, Switzerland

Journal of Applied Polymer Science, 2007, vol. 106, pp. 488-497.

Abstract

Conventional polymer processes, such as injection and extrusion, require the melting of the polymer. High-velocity compaction (HVC) allows the processing of polymer powders via sintering without the need of a melting stage. It opens up a new horizon for polymers that have processing issues linked to the melting stage. Because of chemical degradation above the melting point and significant shrinkage, the injection of semicrystalline polymer polyoxymethylene (POM) is often problematic. Nascent, highly crystalline POM powder has been successfully processed by HVC, and this process appears to be an interesting alternative to injection for certain applications. POM processed by HVC has a remarkably high stiffness but is brittle. A microstructural investigation, involving differential scanning calorimetry experiments and scanning electron microscopy, has been conducted to explain these unusual mechanical properties. It appears that in POM processed by HVC, the stiffness is due to particularly high crystallinity, and brittleness is intrinsic to nascent POM powder.

Keywords

Mechanical properties; morphology; processing; sintering.

1 Introduction

In the polymer industry, conventional processes (principally injection and extrusion) involve polymer melting. Consequently, these processes have several drawbacks: [1]

- Risks of polymer chemical degradation induced by high temperatures.
- Significant shrinkage and cavity formation during the crystallization of semicrystalline polymers due to density differences between the crystal and amorphous phases.
- Processing difficulties for viscous polymers.
- Significant energy cost to melt the polymer.

Furthermore, mechanical property improvements in a material are limited by conventional process requirements, such as a low viscosity and low density variations. Indeed, better properties can be obtained by increases in the polymer molecular weight or the addition of fillers. Unfortunately, this increases the viscosity drastically and thus leads to processing difficulties. A high crystallinity also leads to improved mechanical properties but induces high shrinkage and cavity formation during cooling.

Alternative processes inspired by powder metallurgy [2] have been developed for high-viscosity polymers: polytetrafluoroethylene cold compaction followed by sintering [3,4] and ultrahigh-molecular-weight polyethylene compression molding [5,6] are successfully used industrially. They offer satisfactory solutions to viscosity problems, but applications are limited because the processing is long (several hours) and expensive.

Polyoxymethylene (POM) is a semicrystalline thermoplastic polymer with valuable mechanical properties (Young's modulus = 3 GPa, yield stress = 70 MPa [7]) and good tribological properties that make it particularly suitable for industrial applications such as gear wheels and pinions, fixture gears, and ski bindings. However, POM injection is difficult and requires specific expertise. Indeed, its high crystallinity degree (60-90%) and density difference between the crystal (1.49 g/cm^3) and amorphous phases (1.21 g/cm^3) induce significant shrinkage and cavity formation.[8] Consequently, its applications, especially regarding part thickness that should generally not exceed 10 mm, [9] are limited. POM is also strongly sensitive to chemical degradation above its melting temperature (178°C). The degradation becomes significant (gas formaldehyde outburst) above 230°C for the stabilized POM used in conventional processing.[10]

In this study, we consider the production of POM parts without significant melting to avoid the aforementioned processing difficulties. The high-velocity compaction (HVC) press developed at CETIM (Technical Center, St Etienne, France) [11] allows the processing of polymers below their melting temperature by applying several high-energy impacts to a powder-filled die to sinter the powder. The purpose of this article is to compare the mechanical and physical properties of conventionally processed POM and high-velocity-compaction polyoxymethylene (POM-HVC). In addition, a sintering mechanism is proposed.

2 Experimental

2.1 Nascent POM powder

DuPont Delrin POM (Le Grand Saconnex, Switzerland) was used in this study. It is produced by solution polymerization, which leads to spherical nascent particles 50-200 m in size. Crystallization occurs simultaneously with polymerization, imparting to this powder an exceptional crystallinity degree (90%) that is really higher than the crystallinity degree of POM crystallized from the melt (70%). This nascent powder is generally stabilized and extruded to form pellets for conventional processing. We decided to work directly with the nascent powder rather than grinding pellets. The nascent powder exhibits two main advantages: its size is compatible with sintering (50-200 μm), and its crystallinity is very high. On the other hand, the nascent powder is not stabilized, and chemical degradation occurs once it has melted.

The POM glass transition occurs near -70°C, and its crystal relaxation (usually called the c relaxation) occurs between 100 and 120°C at 1 Hz. POM melts at 178°C.[7,12-14]

Delrin grade 500 with a number-average molecular weight of = 45,000 g/mol (number average) was used in this study.

2.2 HVC process

The HVC process is carried out in three main steps (Fig. 1): powder filling (step A), compaction impacts (step B), and ejection (step C). Tools are heated at the chosen process temperature. First, the die is filled with a few dozen grams of the polymer powder (step A). To have a homogeneous temperature, the powder is heated for 20 min at the process temperature before the powder filling.

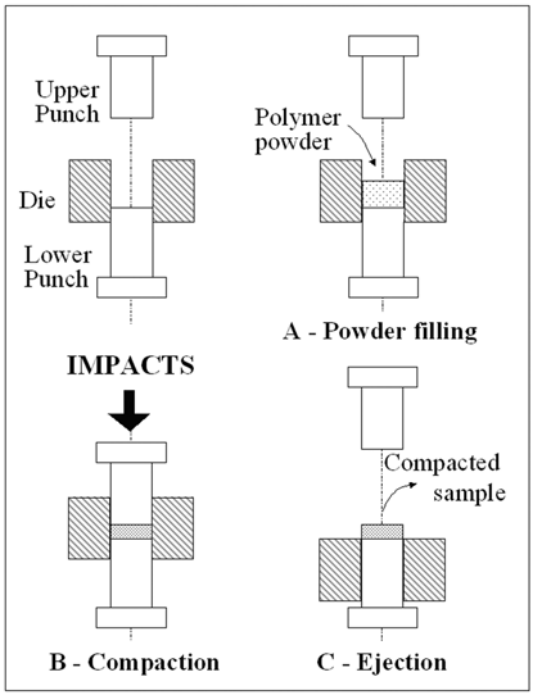

Figure 1. *Three steps of HVC compaction.*

After this first step, the upper punch is placed on the powder, and a static precompaction is applied at 60 MPa. Then, the HVC hammer impacts the upper punch several times at the frequency of one impact per second (step B).[11] The HVC hammer kinetic energy and the number of impacts are controlled. Finally, the die descent provokes the sample ejection (step C). The sample shape is a disc with a thickness of a few millimeters and a diameter of 50 mm.

2.3 Choice of the parameters

The processing temperatures should be chosen under the POM melting temperature to keep the polymer in the solid state. However, the polymer must be processed above its crystal mechanical relaxation temperature (100-120°C) to enhance large crystal deformation and generate enough mobility for sintering. As a result, three processing temperatures were chosen between the crystal relaxation and the melting point: 120, 130, and 140°C.

The impact energy was fixed at 1 kJ (maximum value limited for technological reasons). It was not possible to increase this value. Five to one hundred impacts were performed to obtain different total compaction energies (HVC hammer impact energy multiplied by the number of impacts). The number of impacts was limited to 100 to keep a reasonable processing time.

Actually, the total compaction energy does not correspond to the energy really brought to the powder. Indeed, there are viscoelastic rebounds, which propagate in the tools and the press, dissipating a significant part of the energy. The parameters chosen for the HVC experiments are listed in Table I. The HVC samples have been classified into three categories according to the total energy (low-, medium-, and high-energy HVC).

Table 1. *Processing parameters*

Temp. (°C)	***Total energy (kJ)***	***HVC***
120	*5*	*Low*
120	*10*	
130	*5*	
140	*4*	
140	*8*	
120	*30*	*Medium*
130	*20*	
130	*30*	
130	*30*	
130	*40*	
140	*20*	
140	*50*	*High*
140	*50*	
140	*100*	

2.4 Characterization methods

The following methods were used:

- *The material crystallinity degree was measured by differential scanning calorimetry (DSC).*
- *The density was measured to evaluate the porosity.*
- *Dynamic mechanical analysis (DMA) was performed to provide information both on the mechanical relaxations and on the mechanical properties at small strains.*
- *Mechanical characterization until rupture was performed with bending and compressive tests.*
- *Low-voltage scanning electron microscopy (LVSEM) was performed on bending test fracture surfaces.*

DSC

DSC characterizes polymer phase transformations, particularly the melting of the crystalline part. Enthalpy variations versus the time and temperature were obtained from DSC during controlled heating.

A PerkinElmer DSC Pyris (Waltham, MA) was used with a temperature ramp of 10°C/min from 100 to 200°C. A mass of 5 ± 1 mg was chosen, and precautions were taken to ensure a stable sample specific surface to keep a constant thermal transfer coefficient.

The melting temperature of the sample, its crystal weight fraction (X_c), and its crystal volume fraction (Φ_c) were obtained from DSC curves:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \qquad (1)$$

$$\Phi_C = X_C . \frac{\rho_a}{\rho_c - X_C . (\rho_c - \rho_a)} \qquad (2)$$

where ΔH_m is the sample melting enthalpy (corresponding to the melting peak area), ΔH_{m0} is the full crystalline sample melting enthalpy (250 J/g by Wunderlich[8]), ρ_c is the density of the crystal phase, and ρ_a is the density of the amorphous phase.

From the Gibbs-Thomson equation, the melting temperature (T_m) can be related to the crystal lamellar thickness (lc) and surface energy (σ):

$$T_m = T_m^0 . (1 - \frac{2.\sigma}{\Delta H_{m0} . l_c}) \qquad (3)$$

Density measurements

The densities were obtained by the weighing of the POM-HVC samples and the determination of their volume through the intermediary of Archimedes force. This method led to a precision of 5×10^{-3}.

DMA

DMA provides the complex modulus versus the temperature and allows the study of the mechanical relaxations. Parallel-piped samples (30 mm × 3 mm × 1 mm) were machined and then tested in a torsion pendulum as a function of temperature. A frequency of 1 Hz and a heating rate of 1°C/min were used. The shear modulus and loss angle were computed from the integration of the stress and strain functions.

Mechanical testing

Three-point-bending tests and compressive tests were carried out. The bending test was preferred to the tensile test for its simplicity and good accuracy for the modulus measurement. In addition, compressive tests were performed to allow better characterization of the plasticity behavior.

The three-point-bending-test samples were 3 mm thick, 6 mm wide, and 30 mm long. The distance between the two external contacts was 25 mm. The strain rate was $5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. *The stress and strain were calculated from force and deflection measurements, in the small deformation hypothesis, according to ASTM D 790.[16]*

Compressive tests were carried out with 10-mm-high parallel-piped samples (6 mm × 6 mm section). The strain rate was $2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$.

LVSEM

The microstructure was observed by LVSEM on failure surfaces obtained after bending tests with an FEI XL-30 ESEM FEG (Hillsboro, OR). The use of a low accelerating voltage (between 0.8 and 1.2 kV) allowed the observation of nonconductive samples without a metal coating, and thus the original sample surface characteristics were preserved.

3 Results

3.1 Microstructure characterization (DSC)

DSC curves for nascent powder polyoxymethylene (POM-N), compression-molded polyoxymethylene (POM-CM), and POM-HVC are presented in Figure 2.

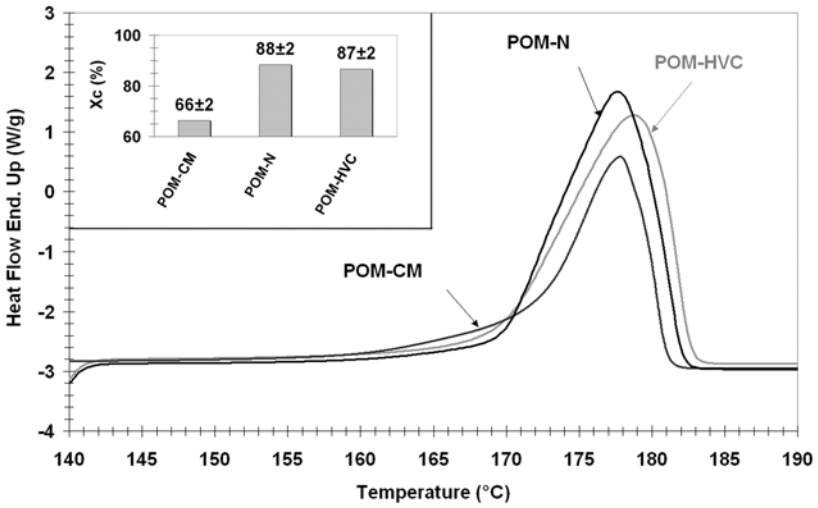

Figure 2. Crystallinity degrees from DSC experiments.

As the POM-HVC curves do not vary significantly with the process parameters (energy and temperature), only one has been plotted. The *Xc* values deduced from the curves have been plotted in the upper left corner of the graph.

The melting peak positions are close for the three samples (ca. 178°C). The classical interpretation concerning the lamellar thickness using the Gibbs-Thomson equation [eq. (3)] is not relevant here because the crystal surface energy and even melting enthalpy could be different for POM-CM, POM-N, and POM-HVC. However, the lamellar thickness should be close for the three materials.

POM-N and POM-HVC exhibit a very high *Xc* value (close to 90%) in comparison with POM-CM (66%). POM-HVC stays as crystalline as POM-N, confirming that the nascent powder has not undergone significant melting during HVC. Conventional processes such as compression molding, involving a melting stage, lead to a significantly lower crystallinity.

3.2 Density measurements

The density can vary with the crystallinity degree and porosity, but DSC experiments have shown that every sample processed by HVC has approximately the same crystallinity degree. Then, the density is an indicator of the pore presence.

The densities have been plotted versus the total energy for two processing temperatures (Fig. 3). From the graph, the density increases with the total compaction energy until a limit is reached. This limit is consistent with the theoretical value of 1.446 g/cm^3, which was calculated for a completely dense sample with an *Xc* value of 87%. Full densification of the sample occurs only above 50 kJ, and below this energy, there is remaining porosity. It is worth noting that the process temperature has no significant influence on the density evolution versus the total energy.

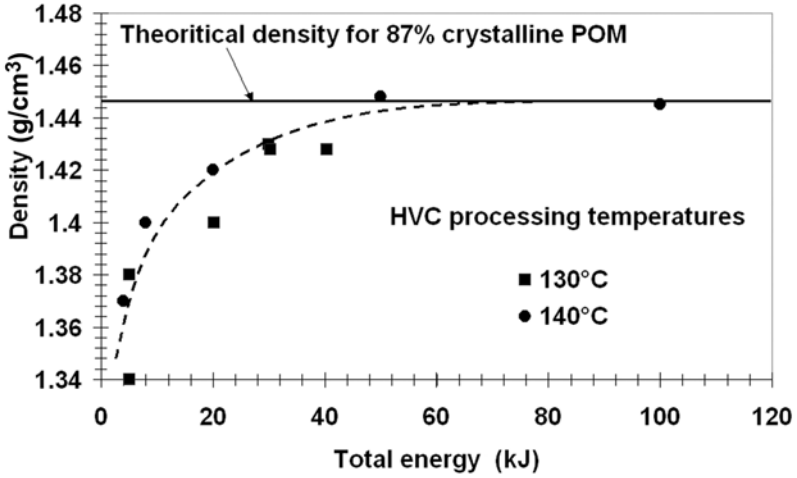

Figure 3. Density of the HVC samples versus the total energy.

3.3 Small-strain mechanical characterization (DMA)

Low-HVC samples are not machinable (it seems that the particles are not bonded together), whereas medium- and high-HVC ones can be cut into small strips for DMA experiments.

The shear modulus and loss angle obtained from DMA experiments for both POM-HVC and POM-CM have been plotted versus the temperature in Figure 4.

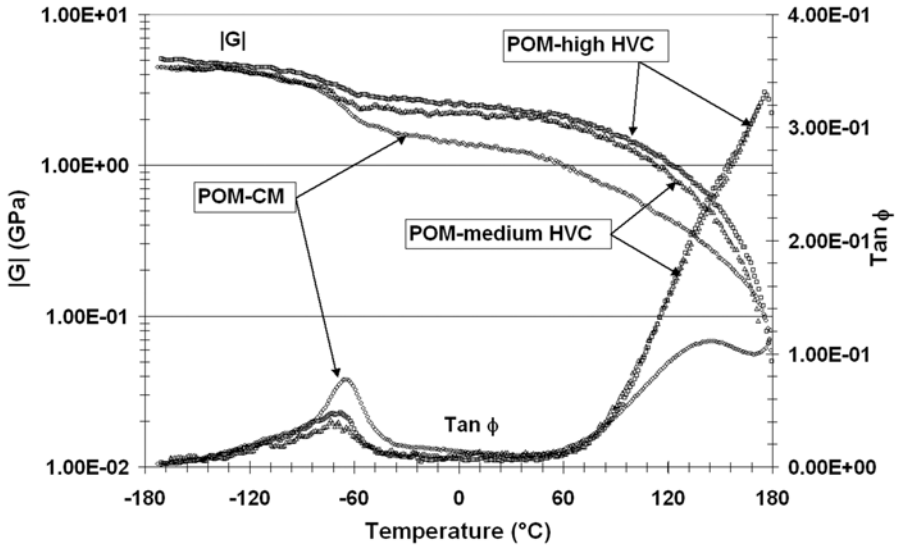

Figure 4. Shear modulus (|G|) and loss angle (tanϕ) from the DMA experiments.

First, it is observed that above the glass-transition temperature, POM-HVC is 50-100% stiffer than POM-CM! To explain this result, it is necessary to recall that semicrystalline polymers can be seen as nanocomposite materials composed of a crystal stiff phase and an amorphous soft phase.[17] Above the glass-transition temperature, the crystal phase is 10^2-10^4 times stiffer than the amorphous phase.[17,18] Therefore, according to mixing rules, the crystallinity governs the macroscopic stiffness of semicrystalline polymers.

Classical Voigt (parallel) and Reuss (series) mixing rules, representing the shear modulus upper and lower bounds, allow a quantitative analysis to be conducted. The corresponding equations are [17]

$$G_{\text{Voigt/Parallel}} = G_{\text{C}}.\Phi_{\text{C}} + G_{\text{A}}.(1-\Phi_{\text{C}}) \tag{4}$$

$$G_{\text{Reuss/Series}} = \frac{1}{\frac{(1-\Phi_{\text{C}})}{G_{\text{A}}} + \frac{\Phi_{\text{C}}}{G_{\text{C}}}} \tag{5}$$

where G_C, G_A, and Φ_C are the crystal-phase shear modulus, amorphous-phase shear modulus, and crystal volume fraction, respectively.

We have plotted in Figure 5 experimental values of the shear modulus and theoretical lower and upper bounds versus the crystal volume fraction. The following values for the crystal and amorphous shear modulus, estimated from a previous piece of work, [12] have been used: 3.5 and 0.1 GPa, respectively. This graph shows that the high modulus of POM-HVC is consistent with the crystallinity degree measured by DSC.

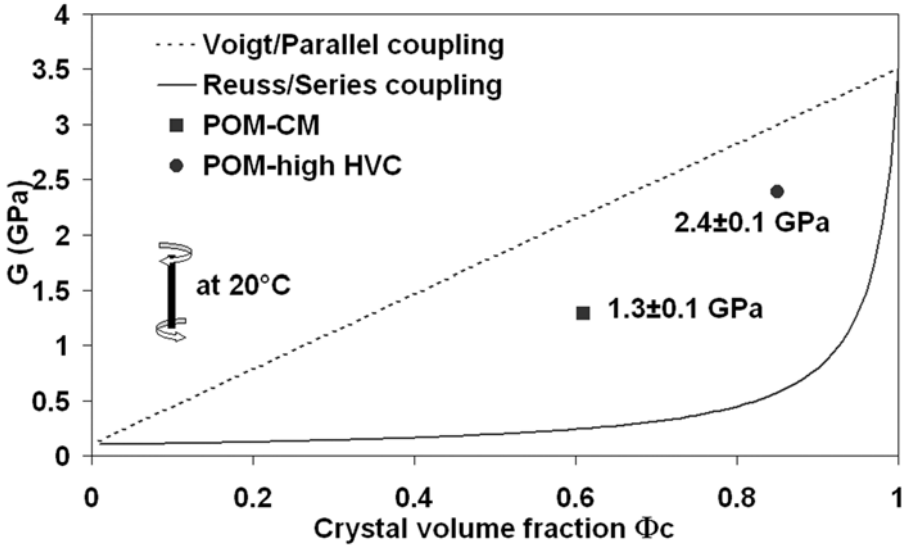

Figure 5. Position of the experimental shear modulus (G) at 20°C.

Concerning the loss-angle curves, the relaxation peak associated with the glass transition (ca. -70°C) is less pronounced for HVC materials than for molded ones. This transition peak amplitude is generally related to the amount of the amorphous phase; thus, this observation is consistent with DSC measurements.

Following a similar analysis, we notice that the relaxation peak around 120°C, generally associated with crystal defect mobility, [14] is more pronounced for POM-HVC because of a more significant crystallinity degree and/or more crystal defects.

3.4 Mechanical characterization until rupture (bending tests)

To study POM-HVC rupture behavior, bending tests at 20°C have been conducted. Stress-strain curves have been plotted in Figure 6 for POM-CM, medium-energy high-velocity-compaction polyoxymethylene (POM-medium HVC), and high-energy high-velocity-compaction polyoxymethylene (POM-high HVC).

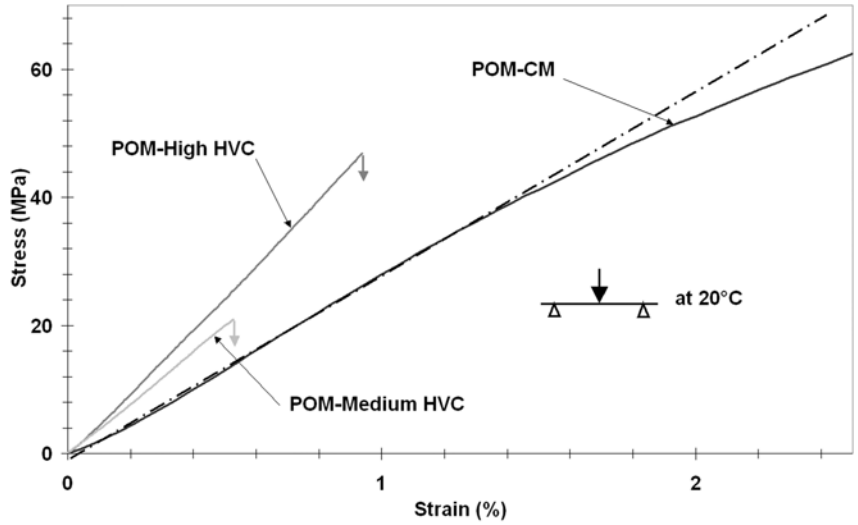

Figure 6. Stress-strain curves from three-point-bending tests at 20°C.

One can notice that the gain in the modulus observed in DMA is confirmed. Young's modulus of POM-high HVC is about 5 GPa, whereas for POM-CM, it is only 3 GPa.

However, brittle behavior is observed for POM-HVC, with rupture occurring between 0.5 and 1% deformation, whereas POM-CM is ductile. It is obvious that brittleness is a shortcoming for POM-HVC. Nevertheless, the elastic limit stress of POM-high HVC (the maximum stress in the linear domain is interpreted as an elastic limit) reaches that of POM-CM (40 MPa; see the tangent plot in Fig. 6). To compare the fracture stress values, as the stress calculation from ASTM D 790 [16] is not valid at large strains, information from tensile tests can be used. POM-CM fracture occurs above a 30% strain at approximately 70 MPa (nominal stress) under a tensile test,[7] whereas the POM-high HVC fracture stress is about 50 MPa.

3.5 Influence of the process parameters on the mechanical properties

As shown in Figures 4 and 6, the HVC process parameters influence the final mechanical properties. To study this influence, Young's moduli obtained from bending tests have been plotted versus the total energy for the three HVC processing temperatures (120, 130, and 140°C) in Figure 7. The POM-CM value has been added for comparison. One can notice that Young's modulus increases with the total energy until a maximum value. This modulus increase is more pronounced for high processing temperatures, and for a processing temperature of 140°C, the exceptional value of 5 GPa is reached. As previously mentioned, this high stiffness is due to a high degree of crystallinity. The weak sintering of low- and medium-HVC samples, revealed by remaining pores, leads to low Young's moduli.

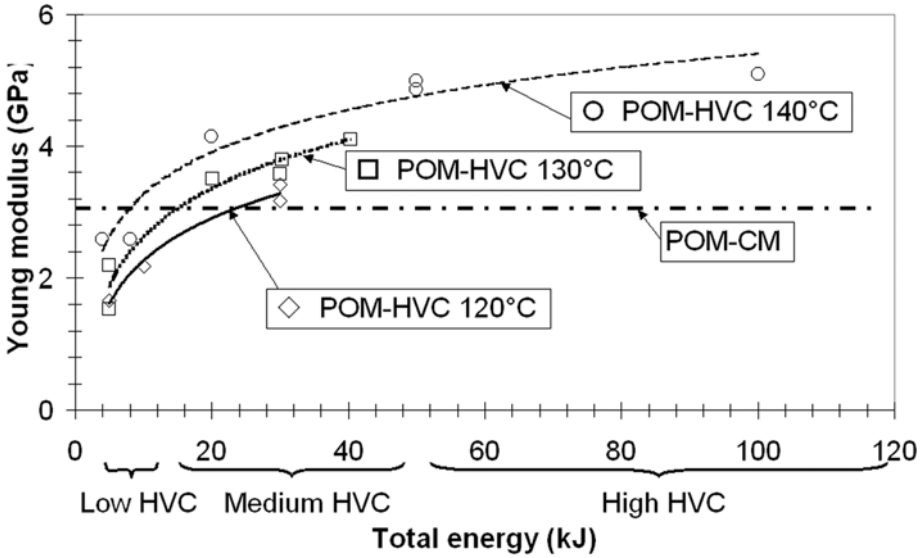

Figure 7. Young's modulus from bending tests versus the process temperature and total energy.

Likewise, the values of the fracture stress have been plotted versus the total energy for the three processing temperatures (Fig. 8). The fracture stress can be calculated from bending tests as POM-HVC breaks at small strains. This is not the case for POM-CM, and this is why the fracture stress of POM-CM has been taken from the Polymer Handbook.[7] As for Young's modulus, the fracture stress increases with the energy until 50 MPa for POM-high HVC. Regarding the temperature influence, one can notice that the mechanical improvement with the total energy is more significant at a high processing temperature. However, it has not been possible to further improve the fracture stress because polymer degradation appears at a higher temperature.

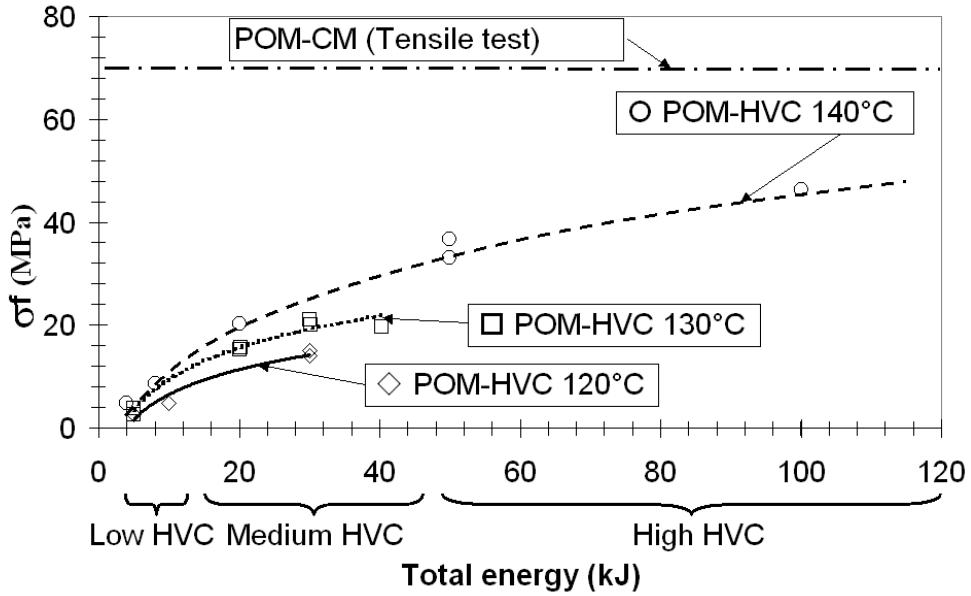

Figure 8. Fracture stress (σf) from bending tests versus the process temperature and total energy.

To summarize, for high impact energy, POM-HVC reaches a higher stiffness than POM-CM because of the high crystallinity of the nascent powder. The fracture stress rises with the impact energy and temperature until 50 MPa, but it is still under the POM-CM value, and for any HVC conditions, POM-HVC is brittle.

In the next section, we attempt to understand the brittleness and propose a sintering mechanism based on LVSEM observations and compressive tests.

4 Discussion

4.1 Is POM-HVC brittleness due to weak interfaces?

To determine the origin of the brittle behavior of HVC materials, first some LVSEM was performed on bending test fracture surfaces.

As observed in Figure 9, medium-energy HVC samples exhibit an interparticle failure: fracture has occurred by particle decohesion, likely because of weak sintering. In Figure 10, at a higher magnification, cavities of several micrometers (microporosity), separated by fibrils, can be observed at the particle interfaces. First of all, the presence of fibrils proves that some links between particles have been created during HVC. It is assumed that fibrils have been formed by the stretching of local links. The first hypothesis would be to propose that fibrils have been formed during bending sample fracture, but additional LVSEM observations of the surface of nondeformed samples also show fibrils. Moreover, the presence of interface microporosity is consistent with density measurements (Fig. 3) showing that POM-medium HVC has not reached full density. Actually, it is assumed that fibrils originate in particle thermal contraction during cooling. This hypothesis would lead to interfaces around 1 μm in size (thermal contraction coefficient: 10^{-4}/K [7]), which is of the same order of magnitude as interfaces observed in micrographs. In addition, viscoelastic

recovery after ejection could also cause particle contraction. Consequently, brittleness originates in bad particle bonding and resulting weak interfaces (fibrils and microporosity).

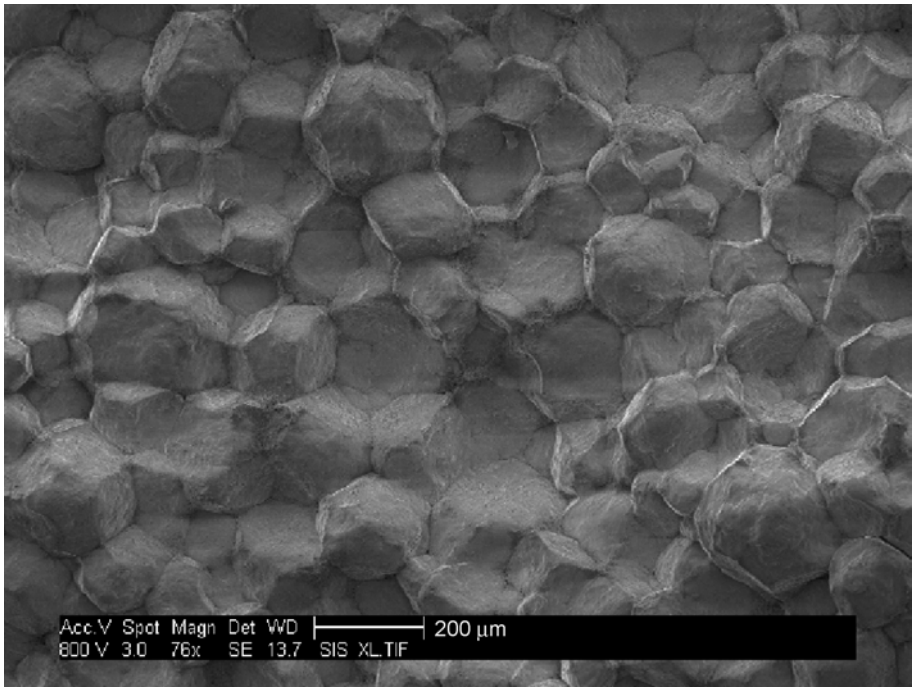

Figure 9. LVSEM fracture surface observation: interparticle failure of POM-medium HVC.

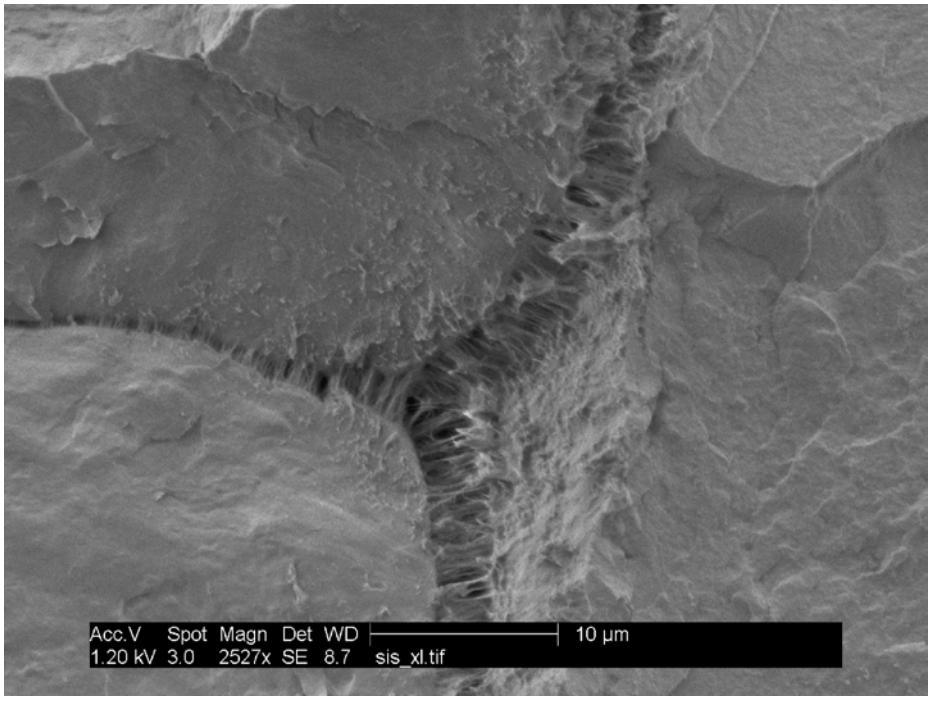

Figure 10. LVSEM fracture surface observation: fibrils and microporosity at particle interfaces of POM-medium HVC.

On the contrary, high-energy HVC samples exhibit a mainly transparticle failure, proving that for these samples there are strong links between particles (Fig. 11). Similarly to POM-medium HVC, POM-high HVC has been observed at higher magnifications. No microporosity is noticeable at particle interfaces (Fig. 11). The absence of microporosity is confirmed by density measurements (Fig. 3): the theoretical nominal density has been reached. However, the interface is still visible, forming a step between two particles failed in a brittle manner, proving that it is a weaker zone, probably with remaining interfacial defects resulting from imperfect sintering.

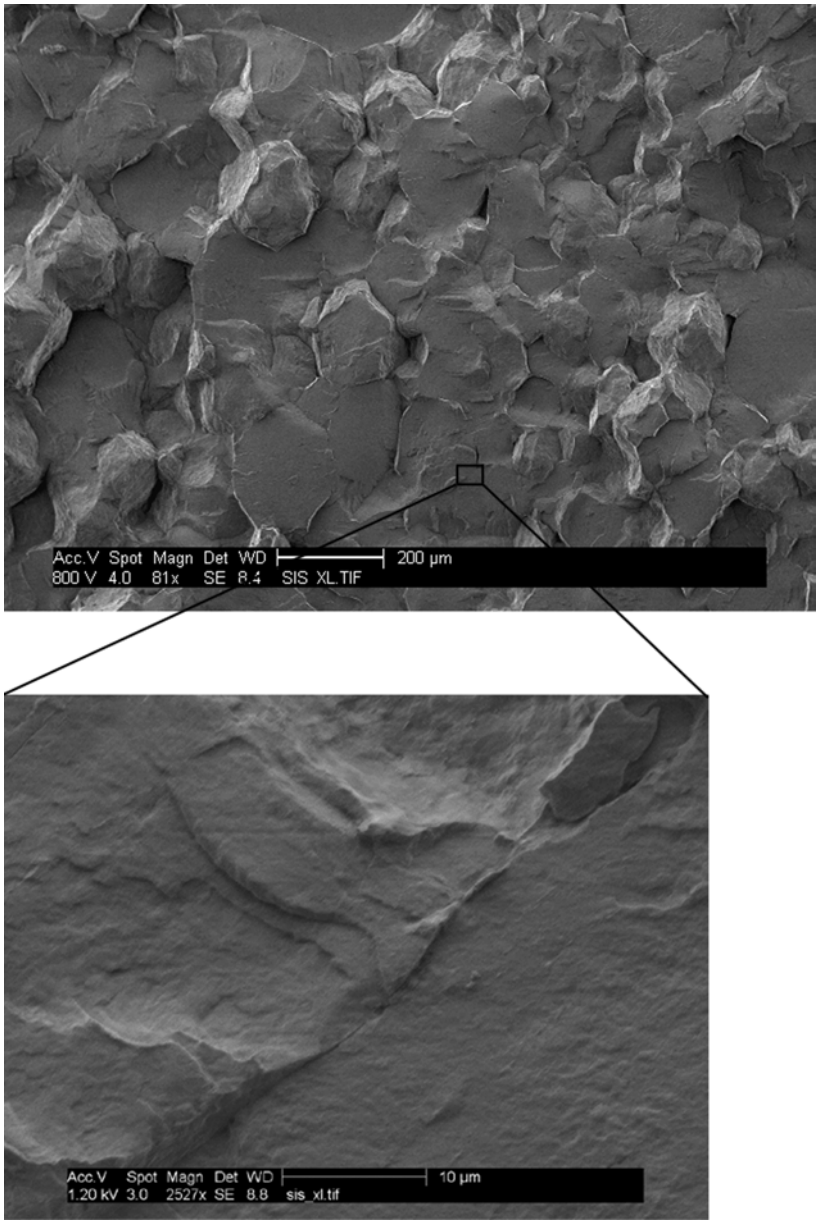

Figure 11. LVSEM room-temperature fracture surface observation: POM-high HVC.

The visual aspect of the material confirms those observations. At low and medium HVC, the material is opaque and white: persisting cavities between particles scatter light. This phenomenon is the same as the often observed whitening of polymers during cavitations due to plastic deformation. As cavities scatter light, their sizes are expected to be of the same

order of magnitude as the wavelength of light (400-700 nm), [19] and this is consistent with LVSEM pore observations (Fig. 10). On the contrary, POM-high HVC has a more transparent aspect, similar to the molded one, which reveals an absence of pores able to scatter light.

In summary, even with good sintering proved by the absence of microporosity at the particle interfaces and transparticle failure, POM-HVC is brittle.

4.2 Is the brittleness of POM-HVC intrinsic?

Concerning POM-high HVC, as it is obvious that sintering is good, it is thought that brittleness cannot originate entirely in possible minor interfacial defects.

The sharp aspect of broken particles on a fracture surface (Fig. 11) leads us to suspect that powder particles are brittle at room temperature.

To confirm this, nascent particles were crushed at room temperature and then observed under LVSEM. The micrograph (Fig. 12) reveals that the particles are really brittle: one can see a significant crack with a sharp broken surface. The same test was conducted at 130°C, above the α_c transition, to enhance crystal deformation. At 130°C, the nascent POM particles are ductile: they exhibit high deformation without breaking (Fig. 13).

Figure 12. LVSEM observation: fractured nascent POM particle crushed at room temperature.

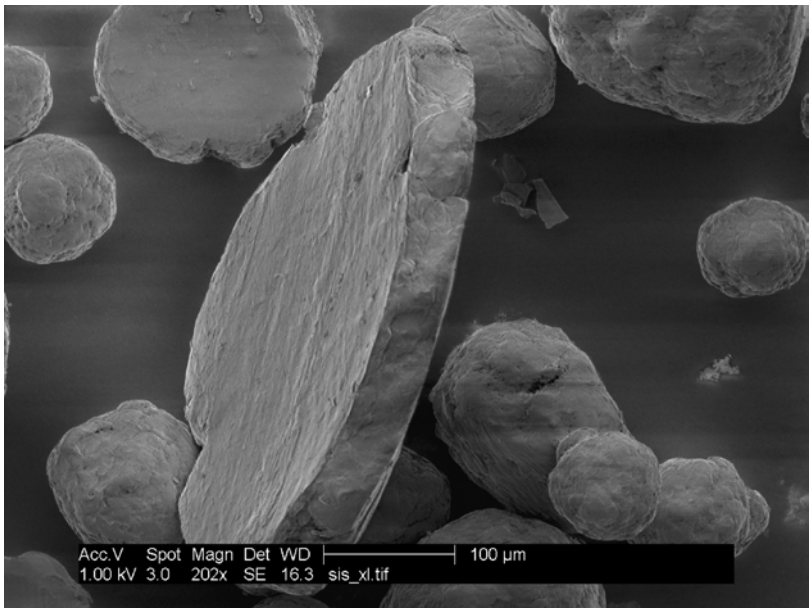

Figure 13. LVSEM observation: highly deformed nascent POM particle crushed at 130°C**.**

As a result, it is interesting to distinguish the intrinsic material brittleness from the extrinsic brittleness due to imperfect particle bonding.

To understand the intrinsic brittleness, it is important to keep in mind the mechanisms involved in the plasticity of semicrystalline polymers. The generally admitted model proposes that an amorphous phase deforms first until the stress is sufficient to shear and then fragment crystal lamellae.[20] If the stress required to shear plastically crystal lamellae cannot be transmitted by molecular connections between the crystallites (formed by the so-called tie molecules [21]), fracture occurs by amorphous chain slippage or scission, and the material is brittle.[22]

It follows that the crystallites' morphology and crystallization conditions influence the mechanical behavior of the polymer. Indeed, the yield stress varies with the polymer crystal-phase microstructure (lamellar thickness and crystal perfection), and a high yield stress will not allow ductility development before breaking.[22-24] Polymer crystallization conditions influence also the ductility through the variation of the tie-molecule concentration: a small number of tie molecules will not transmit enough stress to shear and fragment lamellae and will lead to a brittle material.[22]

DSC experiments (Fig. 2) have shown that the nascent powder does not undergo significant melting during HVC. Thus, the crystal-phase morphology and tie-molecule concentration of the nascent powder are mainly preserved after HVC. Unfortunately, data are missing in the literature concerning nascent POM morphology. Despite the lack of knowledge, it is conceivable that nascent POM exhibits a more perfect crystal phase and/or thicker lamellae leading to a higher yield stress in comparison with injected POM. It is also conceivable to think that crystallization during polymerization does not favor the formation of tie molecules.

To validate our assumptions on the origin of the intrinsic brittleness, compressive tests were performed. In the compressive stress state, the effect of material flaws is less pronounced (compression tends to close nascent cracks), and the fracture stress is higher, favoring plasticity.

Compressive stress-strain curves at 20°C have been plotted in Figure 14. One can see that POM-HVC is still brittle, but with a very high fracture stress. It is noted that the plasticity of POM-high HVC initiates around 80 MPa, whereas that of POM-CM initiates at 30 MPa: it is obvious that the yield stress of POM-HVC is significantly higher than that of POM-CM. It validates the previous analysis assuming that POM-HVC is intrinsically brittle because of a high yield stress originating in the particular nascent crystal structure.

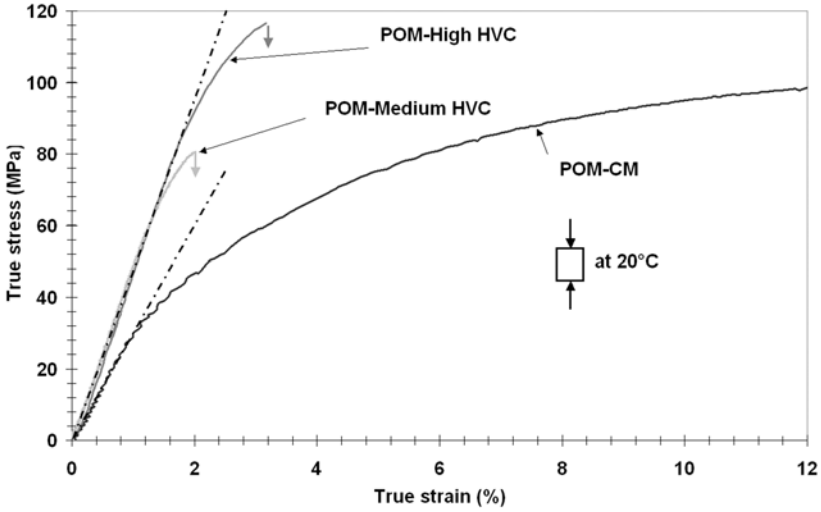

Figure 14. Stress-strain curves from compressive tests at 20°C.

Mechanical testing at 130°C was then performed: at this temperature, the particles are ductile, and thus the influence of the intrinsic brittleness due to the nascent crystal structure is reduced.

Figure 15 shows the compressive stress-strain curves at 130°C. High strains have been reached, proving that the intrinsic brittleness has a significant influence at 20°C. In addition, the high yield stress of POM-high HVC is confirmed.

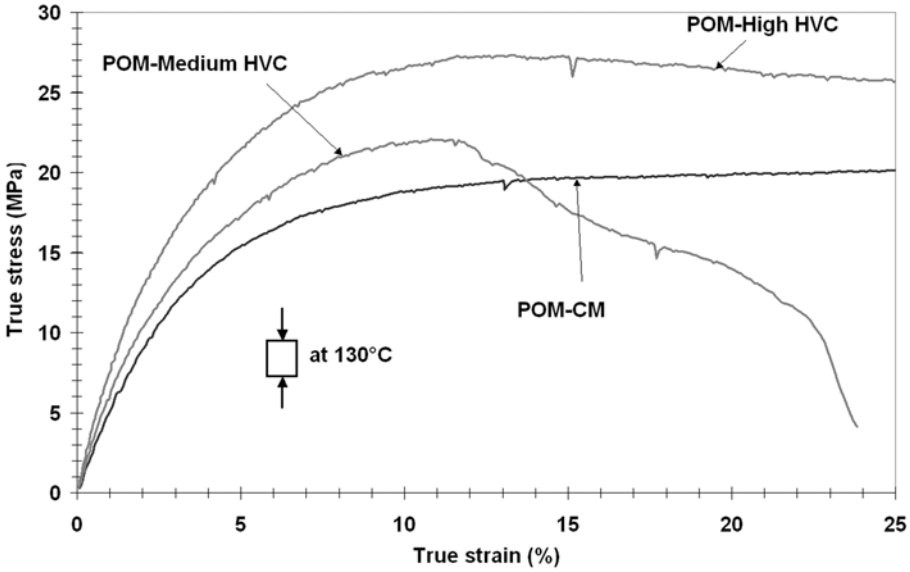

Figure 15. Stress-strain curves from compressive tests at 130°C.

Bending tests carried out at 130°C (Fig. 16) revealed that POM-HVC is still brittle, even if the fracture strain is improved in comparison with room-temperature testing. Yielding has not been reached as in the 130°C compressive tests. This tensile/compressive dissymmetry at 130°C can be explained mainly by the presence of remaining interfacial defects, which favor cracking in a tensile stress state.

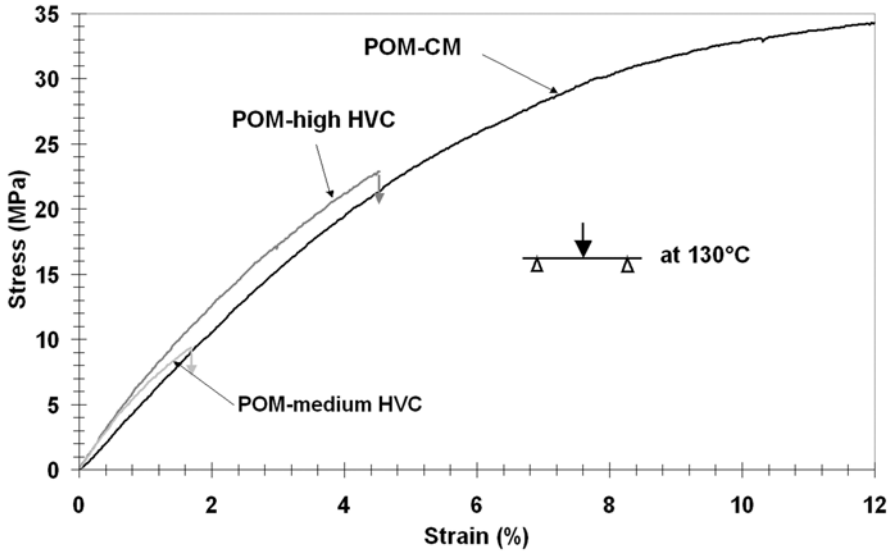

Figure 16. Stress-strain curves from three-point-bending tests at 130°C.

The analysis concerning brittleness at 20°C can be summarized as follows:

- Low-energy high-velocity-compaction polyoxymethylene (POM-low HVC) and POM-medium HVC have brittle behavior because of poor particle bonding and resulting weak interfaces formed of fibrils and microcavities.
- Similar interface microporosity has not been found on POM-high HVC. In addition, POM-high HVC exhibits a transparticle failure at 20°C; thus, the brittleness origin is not clear. On the one hand, there is strong evidence that the powder is intrinsically brittle because of a high yield stress induced by a particular crystal structure. On the other hand, interfacial defects can remain, as interfaces are still visible on fractographs and the material is still brittle at 130°C.

In conclusion, it should be possible to improve the fracture stress by better sintering, but it is believed that even a well-sintered material with no weak interfaces will stay brittle at room temperature because of the intrinsic brittleness of the powder.

4.3 Sintering mechanism

Good mechanical properties and transparticle failure prove that strong links between particles have been created during high-energy HVC. Fibrils between particles on POM-medium HVC (Fig. 10) are not visible on POM-high HVC samples (Fig. 11). In this last case, local links appear to be strong enough to resist the stress imposed by viscoelastic and/or thermal contraction of the particles. As a result, no fibrillation or cavity formation occurs during the HVC process or subsequent cooling, and this proves a strong link existence.

Some studies on welding [25] and hot compaction of fibers [26] have reported that local melting followed by recrystallization can bond polymer interfaces. Furthermore, a study on POM static hot compaction has shown that partial melting is necessary to achieve the welding of powder particles.[12]

Regarding the HVC process, it is also assumed that welding occurs via fusion/recrystallization. More precisely, it is thought that self-heating in the sample, caused by friction between the particles, provokes melting of their surface and then their subsequent welding by recrystallization during the cooling (Fig. 17).

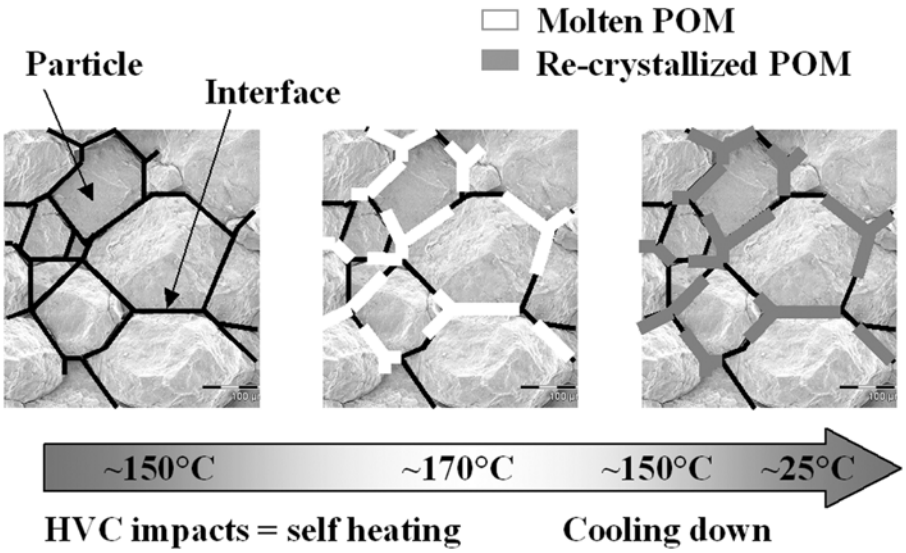

Figure 17. Schematic representation of the sintering mechanism.

5 Conclusions

The new HVC process of a polymer powder, based on several high-energy impacts, gives encouraging results for POM. Compared with conventional polymer processing, HVC presents several advantages. First, it allows the production of parts with no significant shrinkage or cavities, even with a large thickness. Moreover, because of the preserved high crystallinity of the nascent POM powder, POM-HVC exhibits high stiffness.

On the other hand, the intrinsic brittleness of nascent POM, due to a particular crystal morphology, is likely to induce the brittleness of POM-HVC at room temperature. However, POM-HVC is easily machinable and completely elastic until its fracture around 50 MPa in the tensile stress state and around 110 MPa in the compressive stress state.

Despite its brittleness, POM-HVC has a sufficiently high fracture stress to be considered for certain applications, such as parts loaded in compression under the elastic limit. Shapes must also be simple to avoid additional machining. Seals are a satisfactory example of a possible application.

As material imperfections due to the HVC process (extrinsic brittleness) are not the only cause of brittleness at 20°C, we are optimistic regarding the extension of the process to other materials for which the nascent powder would be ductile. In particular, it would be interesting to extend HVC to non-melt-processable, high-molecular-weight polymers. Concerning POM-HVC, the improvement of the ductility will be attempted with more ductile

POM powders. Another option would be to improve the chemical stability of nascent POM powder to be able to melt a significant part of the powder during HVC; thus, the fraction of the nascent crystalline structure likely responsible for the brittleness would be reduced. High-molecular-weight and semicrystalline polymers involving processing difficulties (degradation and/or cavity formation) should be easier to process with the HVC process. The improvement of the mechanical, tribological, and electrical properties may be possible because of the addition of large quantities of fillers allowed by HVC and the use of nascent, highly crystalline polymer powders.

References

1 Wilkinson, A. N.;Ryan, A. J. Polymer Processing and Structure Development; Kluwer Academic: Dordrecht, 1998.
2 German, R. M. Powder Metallurgy Science; Metal Powder Industries Federation: Princeton, NJ, 1984.
3 Andena, L.;Rink, M. Polym Eng Sci 2004, 44, 1368.
4 Hambir, S. S.;Jog, J. P.;Nadkarni, V. M. Polym Eng Sci 1994, 34, 1065.
5 Parasnis, N. C.;Ramani, K. J Mater Sci: Mater Med 1998, 9, 165.
6 Kelly, J. M. J Macromol Sci Polym Rev 2002, 42, 355.
7 Brandrup, J.;Immergut, E. H.;Bloch, D. R.;Gruckle, E. A. Polymer Handbook; Wiley: New York, 1999.
8 Wunderlich, B. Macromolecular Physics; Academic: New York, 1980.
9 General Design Principles - Module I; DuPont Engineering Polymers: Le Grand Saconnex, Switzerland, 2006.
10 Hama, H.;Tashiro, K. Polymer 2003, 44, 2159.
11 Lazzarotto, L.;Doré, F.;Allibert, C. H.;Doremus, P.;Goeuriot, P.;Lame, O. In Proceedings of the 4th International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering, Grenoble, France, 2005; Bouvard, D., Ed.; Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France.
12 Al Jebawi, K.;Sixou, B.;Seguela, R.;Vigier, G.;Chervin, C. J Appl Polym Sci 2006, 102, 1274.
13 Bershtein, V. A.;Egorova, L. M.;Egorov, V. M. Thermochim Acta 2002, 391, 227.
14 Johnson, M. B. Investigations of the Processing-Structure-Property Relationships of Selected Semicrystalline Polymers; Faculty of the Virginia Polytechnic Institute: Blacksburg, Virginia, 2000.
15 Wunderlich, B. J Therm Anal 1996, 46, 643.
16 ASTM Standard D790: Test Method for the Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulation Materials; Annual Book of ASTM Standards; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 1999; p 269.
17 Ward, I. M.;Sweeney, J. Mechanical Properties of Solid Polymers; Wiley: London, 2004.
18 Boyd, R. H. Polym Eng Sci 1979, 19, 1010.
19 Quatravaux, T.;Elkun, S.;G'Sell, C.;Cangemi, L.;Meimon, Y. J Polym Sci Part B: Polym Phys 2002, 40, 2516.
20 Schultz, J. M. Polymer Materials Science; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1974.
21 Seguela, R. J Polym Sci Part B: Polym Phys 2005, 43, 1729.

22 Brown, N.;Ward, I. M. J Mater Sci 1983, 18, 1405.
23 Schrauwen, B. A. G.;Jansen, R. P. M.;Govaert, L. E.;Meijer, H. E. H. Macromolecules 2004, 37, 6069.
24 Gaucher-Miri, V.;Seguela, R. Macromolecules 1997, 30, 1158.
25 Bonten, C.;Schmachtenberg, E. Polym Eng Sci 2001, 41, 475.
26 Ward, I. M.;Hine, P. J. Polymer 2004, 45, 1413.

B Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction

D. Jauffrès [1], O. Lame [1 *], G. Vigier [1], F. Doré [2]

[1]MATEriaux: Ingéniérie et Science (MATEIS), INSA-Lyon, CNRS UMR5510, Bât. B. Pascal 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne Cedex, France
[2]Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM), 7 Rue de la Presse, BP802, F-42952 Saint Etienne Cedex 9, France

Polymer, 2007, vol. 48, pp. 6374-6383.

Abstract

Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) is a semi-crystalline polymer with exceptional wear and impact properties, but also a very high melt viscosity, owing to its extremely long chains. Therefore, UHMWPE is non-melt processable and its processing is long and expensive. However, a new process, High Velocity Compaction (HVC), allows processing UHMWPE within short processing times via sintering. Several high velocity impacts are applied to a powder-filled die to provide self-heating. The sintering is then obtained by local fusion/recrystallization. In this study, the physical and mechanical properties of UHMWPE processed by HVC are investigated. Ductile UHMWPE with a high modulus was obtained. The particular microstructure of the material resulting from the sintering by fusion/recrystallization has then been characterized. It appears that mechanical properties of HVC–UHMWPE are governed by the microstructure induced by processing conditions, and hence can be adjusted for a given application.

Keywords

Ultra high molecular weight polyethylene; High velocity compaction; Sintering

1 Introduction

Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) is a linear polyethylene whose molar mass exceeds 3 000 000 g/mol. By comparison, classical High Density Polyethylene (HDPE) molar mass is generally below 300 000 g/mol. The properties and processing of UHMWPE have recently been reviewed by Kelly [1]. The extremely high molar mass of UHMWPE imparts to its outstanding wear resistance and impact toughness, better than any other polymer. Thanks to these properties and high biocompatibility, UHMWPE is widely used as a bearing surface in orthopedic implants (knee, hip, and shoulder implants). UHMWPE is also highly valued for several industrial applications requiring wear resistance, such as conveying systems. In addition, it is used to produce high strength fibers.

Processing UHMWPE is problematic due to its high molecular weight. It induces a very high melt viscosity that prevents UHMWPE from being processed by conventional melt processes (extrusion and injection molding). Therefore, processes inspired by powder metallurgy such as cold compaction followed by sintering [2], compression molding [3], or hot isostatic pressing [4] have been developed. Currently, the so-called “as-polymerized” or “nascent” powder, directly extracted from the polymerization reactor, is industrially processed by ram extrusion or compression molding. Both processes consist in applying elevated temperatures (above the melting point) and pressures to consolidate the powder into a bulk material. These processes are long (several hours) and expensive, thus limiting the use of UHMWPE to high performance applications.

High Velocity Compaction (HVC), first developed for ceramic and powder metallurgy, consists in applying high velocity impacts to a powder-filled die to form a green body that is sintered afterwards. HVC has been also attempted to process polyamide powder at ambient temperature [5].

At CETIM (Technical Center – Saint Etienne, France), the HVC press has been adapted for compaction at elevated temperature. The use of elevated temperature is necessary to sinter a polymer powder by HVC. This technique allows processing semi-crystalline polymers without viscosity limitation, and appears to be well suited for UHMWPE. It has been shown that good sintering of semi-crystalline polymer powders is possible thanks to repeated impacts at a temperature close to, but below, the polymer melting point [6] and [7]. It has been assumed that the repeated impacts provoke a local melting at particle interface and that the welding of the particles would be provided by recrystallization of the melted material during cooling (Fig. 1).

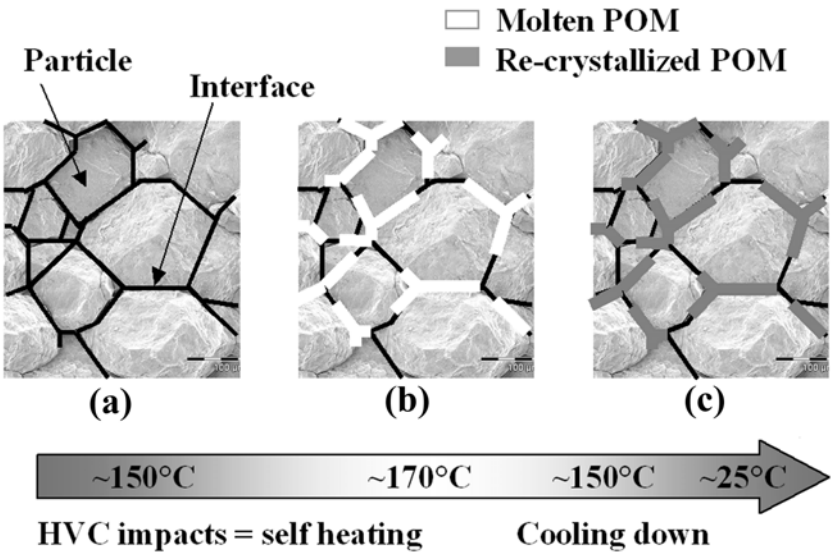

Fig. 1. Sintering mechanism of POM HVC. (a) Initial state. (b) Local melting at particle interfaces. (c) Recrystallization provides the welding of the particles. From Ref. [7].

Polyoxymethylene (POM) was the first polymer successfully processed by HVC [7]. "Nascent" POM powders, directly extracted from the polymerization reactor, were used. In the reactor, crystallization occurs simultaneously with polymerization, imparting to POM nascent powders a high crystallinity (90%). This high "nascent" crystallinity is irreversibly lost after the first melting and POM crystallized from the melt exhibits a lower crystallinity (70%). Contrary to conventional processing, HVC does not involve complete melting of the polymer and a large part of nascent high crystallinity is preserved. This is of major importance, as stiffness of semi-crystalline polymers is governed by crystallinity [8] and [9]. POM processed by HVC revealed to be at least 50% stiffer than injection molded POM [6] and [7]. However, HVC POM has a brittle behavior with only around 1% strain before rupture (occurring at 50 MPa). It has been shown (especially, thanks to microscopic observation of crushed powder particles) that brittleness would be intrinsic to POM nascent powders, probably owing to the particular microstructure of nascent POM [7].

UHMWPE nascent powders are also highly crystalline because of simultaneous crystallization and polymerization, but do not present the drawback of being brittle.

As a consequence, it has been considered to produce UHMWPE by HVC, in order to obtain a highly crystalline and stiff material. In addition, UHMWPE processed by HVC should be financially interesting thanks to short processing times and the possibility to produce simple parts (with a planar geometry) without additional machining.

This paper presents physical and mechanical characterizations of UHMWPE processed by HVC under different processing conditions. HVC UHMWPE properties are compared to conventionally processed UHMWPE ones and the influence of processing parameters is studied. The discussion aims to characterize the particular microstructure of HVC UHMWPE and to investigate the relationships between processing parameters, microstructure and mechanical properties.

2 Material and process

2.1 Nascent UHMWPE powder

A commercial nascent UHMWPE powder was used in this study: GUR 4113 produced by Ticona (Oberhausen, Germany). The powder particles, around 100 μm in size, present the particular nodular structure (Fig. 2) reported several times in the literature [1], [10], [11], [12] and [13]. The viscosity average molecular weight of GUR 4113 is reported to be 3 900 000 g/mol by Ticona.

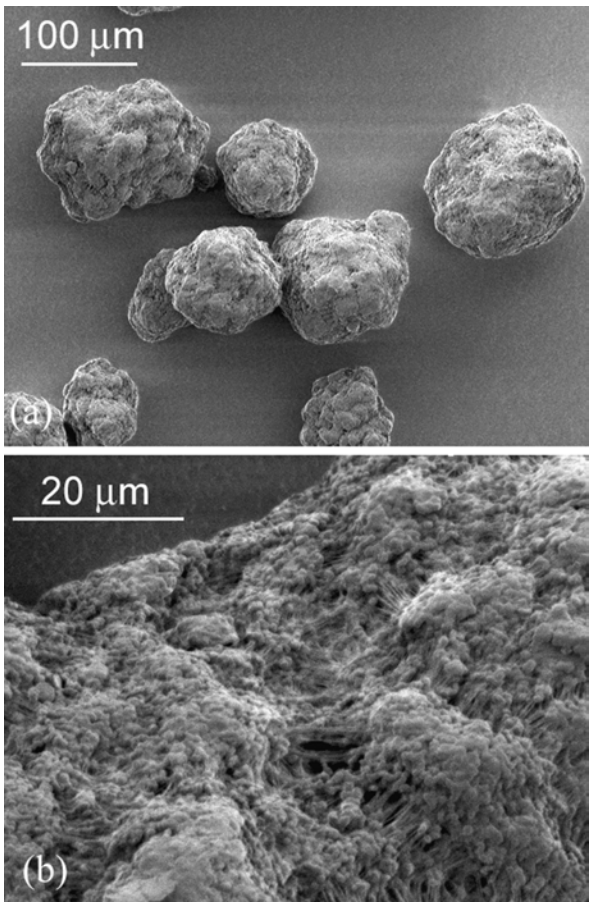

Fig. 2. *Low voltage scanning electron microscopy observation of GUR 4113 powder. (a) Particles. (b) Nodular structure on particle surface*

Nascent UHMWPE is characterized by a high crystallinity and a high melting point that are irreversibly lowered after melting/recrystallization. For nascent UHMWPE, crystallinity degrees in the range 60–75% and peak melting temperatures in the range 138–143 °C have been reported at conventional heating rates, while UHMWPE crystallized from the melt is approximately 50% crystalline and melts around 135 °C [14], [15] and [16]. A melting peak at 142 °C and a crystallinity degree of 68% have been measured on GUR 4113. Particularly high melting temperature was first associated with the presence of chain extended crystal [15], but Tervoort-Engelen and Lemstra brought experimental evidence against this hypothesis and have proposed that the high melting temperature is due to a rapid annealing during differential scanning calorimetry [16]. More recent studies have suggested that the

high melting stability originates in constrains in the amorphous phase created by simultaneous crystallization and polymerization [17], [18], [19] and [20].

2.2 HVC process

The several steps of HVC are schematized in Fig. 3. The temperature of the tools (die, upper punch and lower punch) is regulated at the chosen processing temperature. Before filling, the powder is pre-heated at this temperature. Then, after a pre-compaction step at 60 MPa, the upper punch is impacted up to 100 times by the HVC hammer, at precisely controlled compaction energy.

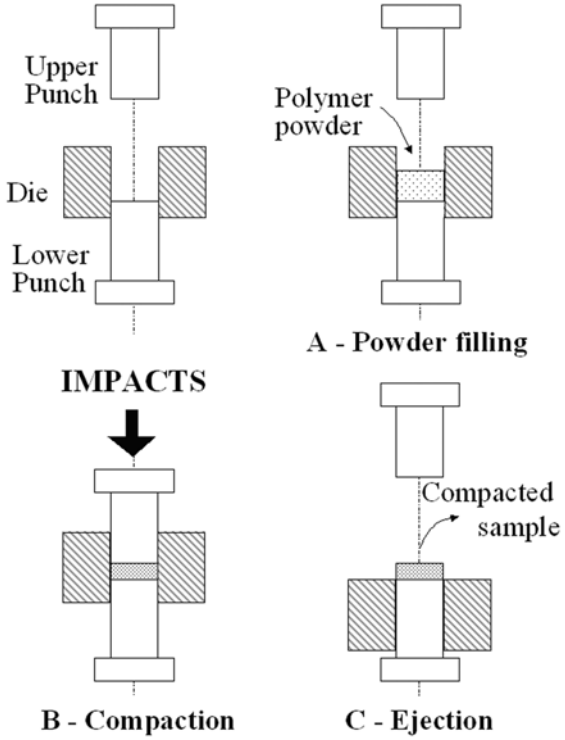

Fig. 3. *Schematic representation of the three steps involved during HVC processing.*

In the following, total energy refers to the energy of one impact multiplied by the number of impacts. Total energy seems to be the relevant parameter: it has been observed that the same amount of energy brought by 25 impacts at 80 J/g or by 100 impacts at 20 J/g leads to the same result. The impact energy was fixed at 40 J/g, and different total energies were obtained by varying the number of impacts. Parameters (processing temperature and total energy) were chosen considering the recent results obtained on POM [7]. Temperatures were chosen between 115 °C (30 °C under melting peak) and 125 °C (near melting onset temperature). For each temperature, UHMWPE was processed at total energies ranging from 800 J/g to 4300 J/g.

3 Characterization methods

3.1 Density measurements

Densities were obtained by weighting samples and determining their volume through the intermediary of Archimedes force. This method leads to a precision of ±5 × 10^{-3} g/cm^3.

For semi-crystalline polymers, density is often used to obtain the crystallinity degree [21]:

$$\Phi c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \qquad (1)$$

$$Xc = \Phi c \frac{\rho_c}{\rho} \qquad (2)$$

where Φc is the crystal volume fraction, Xc the crystal weight fraction, ρ the material density, ρa the amorphous phase density and ρc the crystal phase density. For polyethylene, ρ_a = 0.855 g/cm^3 and ρ_c = 0.999 g/cm^3 [22]. Here, this method is not relevant to determine the crystallinity as it is strongly suspected that some samples are not fully dense. However, if the crystal weight fraction is obtained by another means it is possible to calculate theoretical density ρtheo of the fully dense material, and hence to use density measurements to evaluate the sample porosity.
From Eqs. (1) and (2):

$$\rho_{theo.} = \frac{-\rho_c \rho_a}{Xc(\rho_c - \rho_a) - \rho_c} \qquad (3)$$

3.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The crystallinity was investigated by DSC technique. A Perkin Elmer DSC Pyris was used with a temperature ramp of 10 °C/min. A mass of 5 ± 1 mg was chosen and precautions were taken to ensure a stable sample specific surface, in order to keep a constant thermal transfer coefficient.

The classical method to determine the crystal weight fraction Xc consists in dividing sample melting enthalpy by crystal polymer enthalpy (given at equilibrium melting temperature). This method leads to slightly less elevated crystallinities than the ones obtained by density measurements [21] and [23]. As crystal weight fraction is used to calculate the theoretical density that is compared to measured densities in order to evaluate the porosity, it is needed to remove this discrepancy.

Kong and Hay introduced the so-called "first law method" [23] that leads to DSC crystallinity degrees consistent with density crystallinity degrees. This method, precisely described by Kong and Hay [23], was applied between 80 °C and 150 °C. The melting

enthalpy of polyethylene crystal at 80 °C necessary for the calculation was determined to be 274 J/g using crystal and liquid specific heat data available in Polymer handbook [22].

Finally, crystallinity was obtained from DSC with a precision of ±0.01. Consistency of theoretical density calculated from DSC crystallinity was checked on melt-recrystallized UHMWPE (assumed to be fully dense): the measured density is 0.935 ± 0.005 g/cm^3, while the theoretical density is 0.930 ± 0.010 g/cm^3.

3.3 Three-point bending tests

Mechanical properties were investigated by three-point bending tests. Bending test allows us to:

- *propose a criterion to distinguish easily ductile samples from brittle ones,*
- *measure Young's modulus with a good accuracy.*

The bending specimens were 3 mm thick, 6 mm wide and 30 mm long. The distance between the two external contacts was 25 mm, and the strain rate was 5 × 10^{-4} s^{-1}. Initial Young's modulus was calculated from force and deflection measurements, in the small deformation hypothesis, according to ASTM D790 [24]. The precision was estimated to be ±0.1 GPa and an average value obtained over two or three tests is presented. After a significant deflection (5 mm, which corresponds to more than 10% strain), specimens take a V-shape and force begins to drop. At this point, if the specimen has not already failed, the test is stopped and the specimen is considered as "ductile".

3.4 Tensile tests

In order to reach large deformation and obtain materials' ultimate properties, uniaxial tensile tests were performed on ductile samples. Tensile specimens had a rectangular cross-section of 1 mm × 5 mm and a gage length of 10 mm. A video-controlled testing system (VideoTraction® by Apollor) was used to measure true stress and true strain at a constant true strain rate of 1 × 10^{-3} s^{-1}. G'Sell et al. have developed this system; one can refer to their publication for more details [25].

3.5 Low Voltage Scanning Electron Microscopy (LVSEM)

Failure surfaces obtained after tensile tests were observed using an FEI XL-30 ESEM FEG scanning electron microscope at low accelerating voltage. The use of low voltage (between 0.8 kV and 1.4 kV) allows the observation of non-conductive samples without metal coating and thus the original sample surface characteristics are preserved.

4 Characterization results

For each chosen processing temperature (115 °C, 120 °C and 125 °C), several HVC experiments were performed at total energies ranging from 800 J/g to 4300 J/g. Cylinders of diameter 50 mm and around 10 mm height were obtained, which allows us to perform physical characterization (DSC and density measurements) and to machine specimens for mechanical characterization. For comparison, a melt-recrystallized UHMWPE was also investigated: Tivar® 1000 by PolyHySolidur (Vreden, Germany). This semi-finished product is compression molded from GUR 4120 UHMWPE powder (molecular weight = 5×10^6 g/mol).

4.1 Physical characterization

It is of major importance to characterize the crystallinity, as it influences the mechanical properties. HVC UHMWPE crystal weight fractions were obtained from DSC experiments. DSC curves of nascent powder, melt-recrystallized UHMWPE and several HVC UHMWPE processed at 120 °C are presented in Fig. 4. As already noticed by other authors [14], [15] and [16], nascent UHMWPE melting peak is around 142 °C (onset at 130 °C), while melt-recrystallized UHMWPE melting peak is around 135 °C (onset at 124 °C). As stated earlier in this paper, the origin of this phenomenon is not clear. However, it is a useful means to distinguish nascent and melt-recrystallized materials. HVC UHMWPE exhibits two melting peaks, revealing the presence of both nascent and melt-recrystallized materials. Two melting peaks have already been observed in UHMWPE, after annealing treatment of nascent powder, also owing to the presence of both nascent and melt-recrystallized materials [14], [19] and [26].

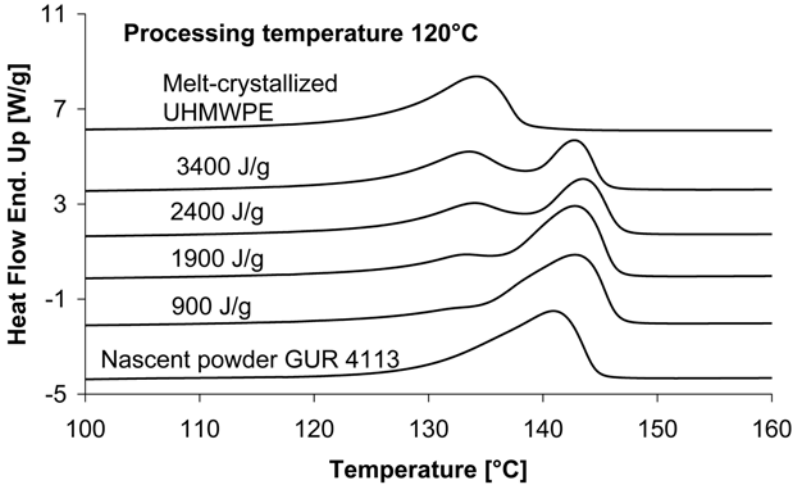

Fig. 4. DSC curves of HVC UHMWPE processed at 120 °C.

The progressive appearance of the "recrystallized" peak with increasing total energy shows that there is a progressive partial melting of UHMWPE during HVC (Fig. 4). As melt-crystallized UHMWPE is less crystalline than nascent UHMWPE, partial melting comes with a progressive loss of crystallinity (see the plot of crystal weight fraction versus processing parameters in Fig. 5). The crystallinity degree not only decreases with total energy but also with processing temperature. The processing temperature appears to be a crucial parameter.

For example, for a given total energy, a 5 °C increase in the processing temperature between 120 °C and 125 °C strongly decreases the crystallinity degree. However, as suspected, HVC UHMWPE crystallinity degree is always higher than melt-recrystallized UHMWPE one, due to the presence of nascent highly crystalline UHMWPE. In addition it is noted that increasing processing temperature shifts the appearance of partial melting toward low total energy. It can be seen by the beginning of the crystallinity drop, around 3000 J/g for processing at 115 °C, 2000 J/g for processing at 120 °C and 1000 J/g for processing at 125 °C.

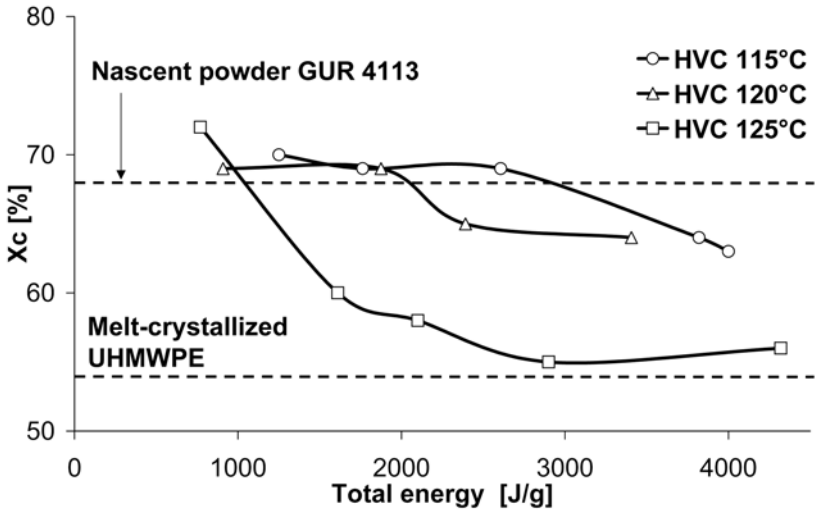

Fig. 5. Crystal weight fraction Xc from DSC versus total energy for three processing temperatures.

A last comment can be made concerning the slight shift to high temperatures of the second melting peak with increasing energy (Fig. 4) and the slightly higher crystallinity of low compaction energy samples compared to the powder (Fig. 5). This could arise from crystal thickening by annealing, which is a classical mechanism in semi-crystalline polymers. However, after a 2 h annealing treatment at 120 °C, GUR 4113 powder melting peak is not changed, showing that this phenomenon is not only related to the temperature but also to the impacts.

Density measurements have been performed to evaluate material porosity. Indeed, a process implying particle sintering could lead to a porous material. It has been shown in a previous work [7] that insufficient total energy and resulting bad sintering, associated to thermal shrinkage, lead to a material with weak interfaces characterized by significant micro-porosity.

Fig. 6 presents densities versus processing parameters. These curves are tricky to analyze as UHMWPE intrinsic density depends on crystallinity degree that varies with processing parameters. To ease the interpretation, densities of Tivar® 1000 (UHMWPE obtained by compression molding) and calculated theoretical density for 70% crystalline UHMWPE have been added.

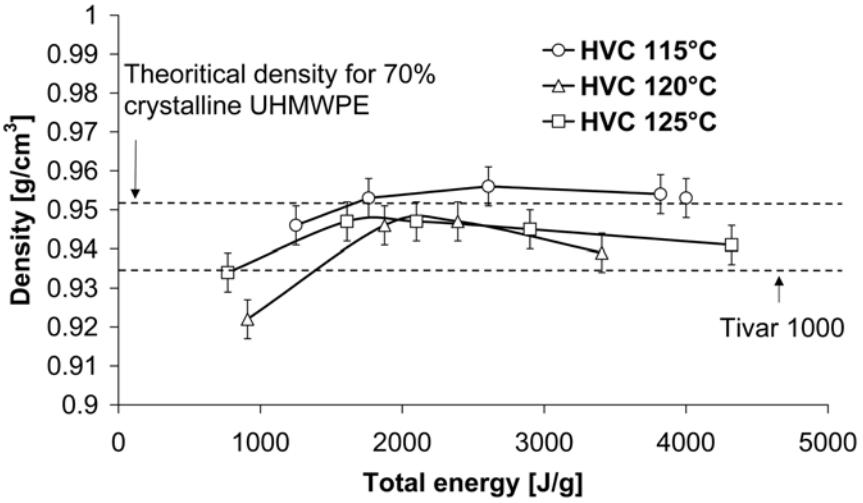

Fig. 6. Density versus total energy for three processing temperatures.

There is apparently little porosity below 1500 J/g, whatever be the processing temperature, however, above this energy, samples are fully dense. At low compaction energy, the opaque and white visual aspect of the samples is also a sign of pores' presence. This white aspect could be due to light scattering by cavities. The same phenomenon has been observed on POM processed by HVC [7] and is commonly observed during polymer plastic deformation [25]. The slight drop in density with increasing temperature and increasing energy above 2000 J/g is related to the crystallinity decrease (Fig. 5).

In short, the physical characterization has shown that HVC UHMWPE crystallinity degree (varying between nascent UHMWPE crystallinity (70%) and melt-recrystallized crystallinity (55%)) are governed by the processing parameters, and that above 1500 J/g HVC UHMWPE reaches full density.

4.2 Mechanical characterization

Three-point bending tests were performed to measure Young's modulus and to evaluate ductility. Results are plotted versus processing parameters in Fig. 7. The major result concerns ductility: while HVC POM has remained brittle for all processing conditions considered [7], HVC UHMWPE is ductile above: 1500 J/g for a processing temperature of 125 °C, 2500 J/g for a processing temperature of 120 °C and 3800 J/g for a processing temperature of 115 °C. Then, one can notice that HVC UHMWPE is stiffer than the conventionally processed sample (Tivar® 1000), nearly twice stiffer for certain processing conditions. This is not surprising considering the high crystallinity measured, due to the presence of a significant fraction of nascent UHMWPE. Below 1500 J/g, a slightly lower modulus is observed, owing to little porosity. At higher total energy, Young's modulus reaches a maximum, and then began to drop. This drop is related to the drop in crystallinity

due to partial melting/recrystallization of nascent UHMWPE. Above 2000 J/g, a significant drop of the modulus with the processing temperature is observed: the considerable influence of the processing temperature on partial melting and hence on crystallinity and modulus is confirmed.

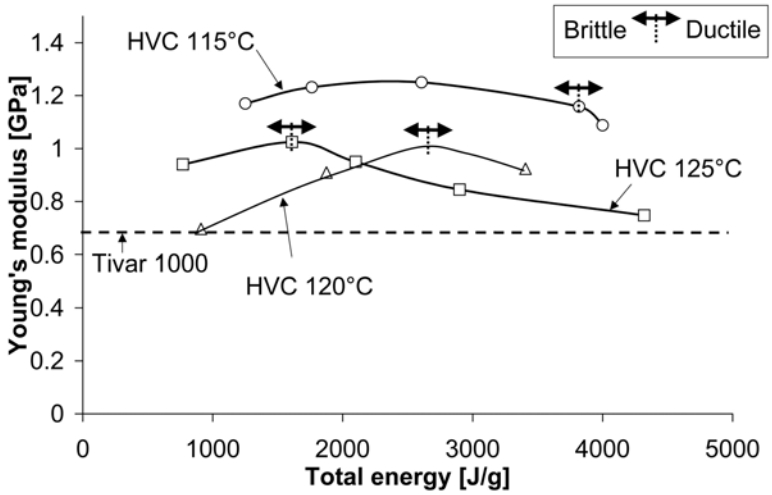

Fig. 7. Young's modulus and ductility from bending tests versus total energy for three processing temperatures.

In addition to bending tests, ductile samples were submitted to tensile tests, in order to investigate ultimate properties. Stress–strain curves of several samples are plotted in Fig. 8. Results on Young's modulus obtained by bending tests are confirmed, and HVC UHMWPE yielding properties appear to be interesting. Indeed, HVC UHMWPE yielding occurs always at higher stress than compression molded UHMWPE one. It could be due to the higher crystallinity degree of HVC UHMWPE and also perhaps thicker crystal lamellae with regard to numerous studies dealing with plastic deformation of polyethylene [9,27-31].

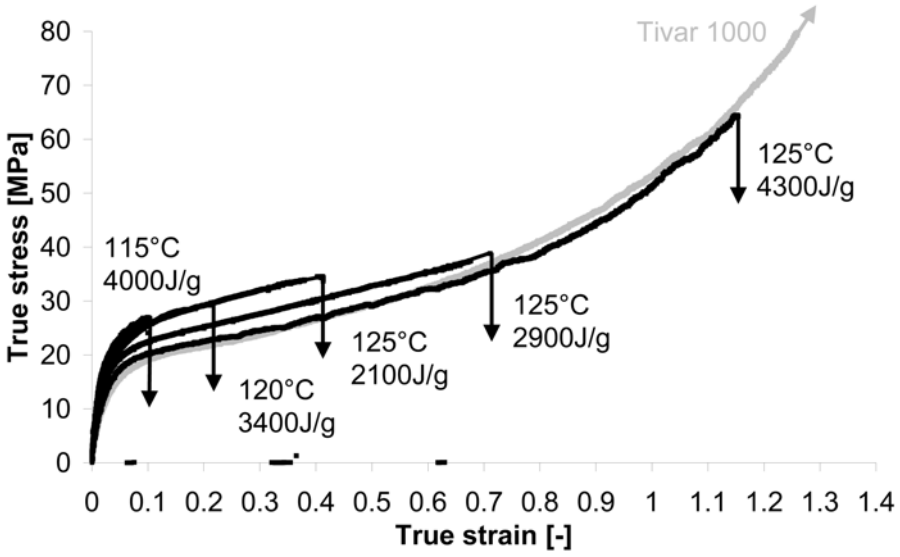

Fig. 8. Examples of true stress–true strain curves from tensile tests. Tivar® 1000 fails at approximately 1.5 true strain and 200 MPa true stress.

Then, tensile stress–strain curves clearly show that high fracture strains (up to more than 100% true strain) are reached when processing temperature and total energy are increased, but at the expense of modulus and yield stress. Fracture strain data have been plotted versus processing parameters in Fig. 9. For each sample, the values obtained over two or three tests do not differ more than 25% from their average value presented here. A good compromise between stiffness and ductility can be found at intermediate processing temperature and total energy. For example, at 3400 J/g and 120 °C, HVC UHMWPE has both a high stiffness and a high deformability (true strain between 20% and 40%).

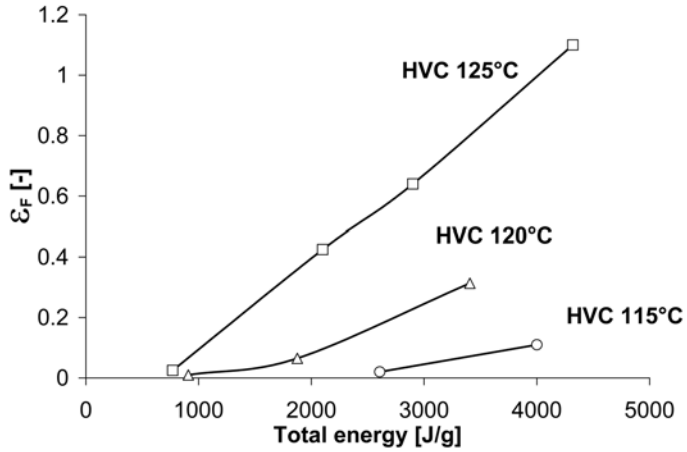

Fig. 9. Fracture strain average value ε_F versus total energy for three processing temperatures.

To resume, for correctly chosen processing conditions, HVC leads to a fully dense bulk UHMWPE with a significant fraction of nascent material and very good mechanical properties including significant ductility and high stiffness. It confirms that HVC is a promising process. High Young's moduli and high yield stresses undoubtedly find their origin in the highly crystalline particular structure of the nascent UHMWPE. Qualitatively, considering only fully dense samples, processing parameters' influence is simple: an increase in processing temperature or total energy leads to more partial melting, which reduces Young's modulus and yield stress, but increases fracture strain.

5 Discussion

DSC shows the presence of both recrystallized and nascent materials in HVC UHMWPE and the sintering by fusion/recrystallization [7] suggests that the recrystallized material (forming local welds) would partially surround nascent particles: UHMWPE HVC can be seen as a bi-phased material of nascent and recrystallized UHMWPE at the micrometric scale.

UHMWPE HVC is therefore characterized by its recrystallized phase fraction, which can be evaluated by two different means, and it is possible to predict the Young's modulus by a parallel coupling model. Fracture surface observations have been performed in order to understand HVC UHMWPE fracture behavior, particularly the evolution of fracture strain with the fraction of recrystallized material.

5.1 Recrystallized phase fraction

Two methods based on DSC results can be used to attain the recrystallized phase weight fraction f_R. By a mixing rule, it is first possible to obtain f_R from Xc, the overall crystal weight fraction, assuming the values of $X\text{c}_R$ and $X\text{c}_N$, the crystal weight fractions within the recrystallized and nascent phases.

$$Xc = (1-f_R).Xc_N + f_R.Xc_R \Leftrightarrow f_R = \frac{Xc_N - Xc}{Xc_N - Xc_R} \tag{4}$$

The following values are assumed for $X\text{c}_R$ and $X\text{c}_N$: 54% and 71.5%, respectively. $X\text{c}_R$ = 54% is the value of the melt-recrystallized UHMWPE and $X\text{c}_N$ = 71.5% is the maximum crystallinity value measured, for a sample processed by HVC at 125 °C and 800 J/g. The precision on crystal weight fractions is ±0.01, so f_R is obtained with an accuracy of only ±0.1 to ±0.2. It leads us to try to reach f_R by an alternative method. Thanks to the double melting peak, it is possible to evaluate the enthalpies relative to the nascent and recrystallized phases by a deconvolution method. A satisfactory means to fit the melting peaks uses a combination of a Lorentzian function Eq. (5) until the maximum at $T = T_{\text{peak}}$ (left side of the peak), followed by a Gaussian function Eq. (6) (right side of the peak).

$$T \le T_{peak} \rightarrow f(T) = \frac{A * \Gamma}{(T - T_{peak})^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2} + C \tag{5}$$

$$T > T_{peak} \rightarrow f(T) = \frac{B}{\sigma} e^{-(T-T_{peak})^2/2\sigma^2} + C \tag{6}$$

A and B specify the peak amplitude and C the base line. Γ and σ are parameters specifying the width of the peak. An example of fitting by a least square method is provided in Fig. 10.

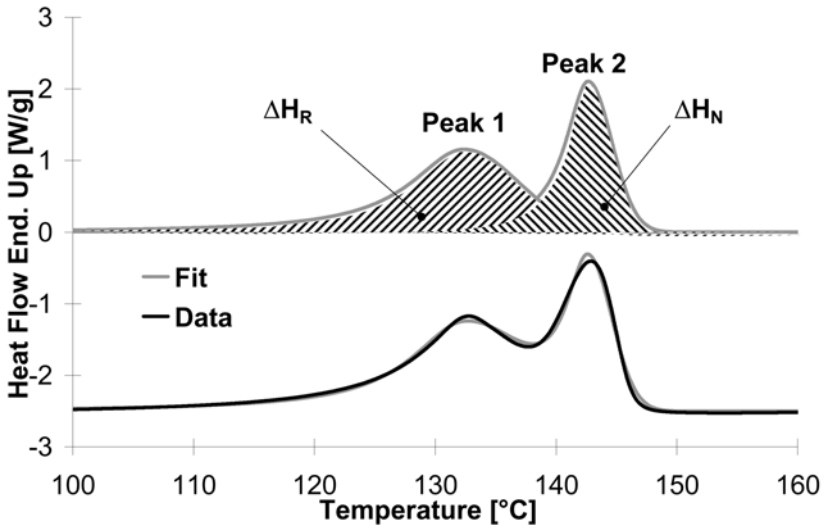

Fig. 10. Example of DSC curve fitting used to calculate the recrystallized phase fraction f_R.

Then, to calculate f_R, one can express Xc_R and Xc_N as following:

$$Xc_R = \frac{m_R + m_N}{m_R}\frac{\Delta H_R}{\Delta H_{m0}} = \frac{1}{f_R}\frac{\Delta H_R}{\Delta H_{m0}} \tag{7}$$

$$Xc_N = \frac{m_{RC} + m_N}{m_N}\frac{\Delta H_N}{\Delta H_{m0}} = \frac{1}{1-f_R}\frac{\Delta H_N}{\Delta H_{m0}} \tag{8}$$

m_R and m_N are the masses of recrystallized and nascent phases. ΔH_R and ΔH_N are the enthalpies of recrystallized and nascent phases, obtained by integration of the deconvoluted peaks' heat flow, and normalized by the sample mass $m_R + m_N$.
The value of ΔH_{m0}, the melting enthalpy of an infinite size crystal, is assumed to be the same for recrystallized and nascent phases, and finally:

$$f_R = \frac{\Delta H_R Xc_N}{\Delta H_R Xc_N + \Delta H_N Xc_R} \tag{9}$$

An advantage of the deconvolution method is that the precision of the crystal weight fraction has less influence on f_R accuracy. It depends much on the fitting used to calculate the enthalpies. It is thought that a relative precision of ±10% is obtained if the two peaks are well defined.

The results obtained by the two methods are given in Fig. 11. There is a satisfactory consistency between the two methods.

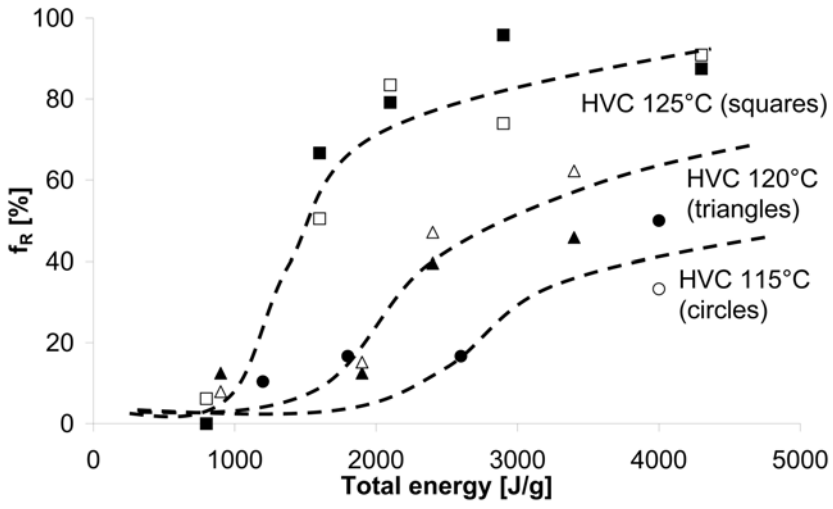

Fig. 11. Recrystallized phase fraction f_R versus processing parameters. Filled symbols = "*Xc* method" and open symbols = "deconvolution method".

A jump in the recrystallized phase fraction is noted, around 1500 J/g for UHMWPE processed at 125 °C, 2500 J/g for UHMWPE processed at 120 °C and 3500 J/g for UHMWPE processed at 115 °C. This is the beginning of partial melting, which coincides

with the crystallinity drop (Fig. 5) and the appearance of ductility (Fig. 7): it confirms that local melting is required to obtain particle welding and hence ductility.

5.2 Young's modulus prediction

In order to attempt to predict the modulus of semi-crystalline polymers, nanoscale microstructural models are generally used [9], [32], [33] and [34]. Unfortunately, crystal modulus and amorphous modulus are difficult to determine, in particular amorphous modulus is known to vary with crystallinity (confinement effect) [9]. For HVC UHMWPE, two phases are present at the micrometric scale, the nascent one and the recrystallized one. Both phases are formed of semi-crystalline material, but with different crystallinities. The nascent phase has a higher crystallinity degree than the recrystallized phase, imparting to it a higher modulus.

In the case of HVC UHMWPE, it appears more convincing to adopt a two phase model at the micrometric scale than at the nanometric scale, as it is closer to the HVC UHMWPE morphology. The plot of Young's modulus versus recrystallized phase volume fraction ϕ_R (Fig. 12) shows that a simple parallel model at the micrometric scale predicts its evolution.

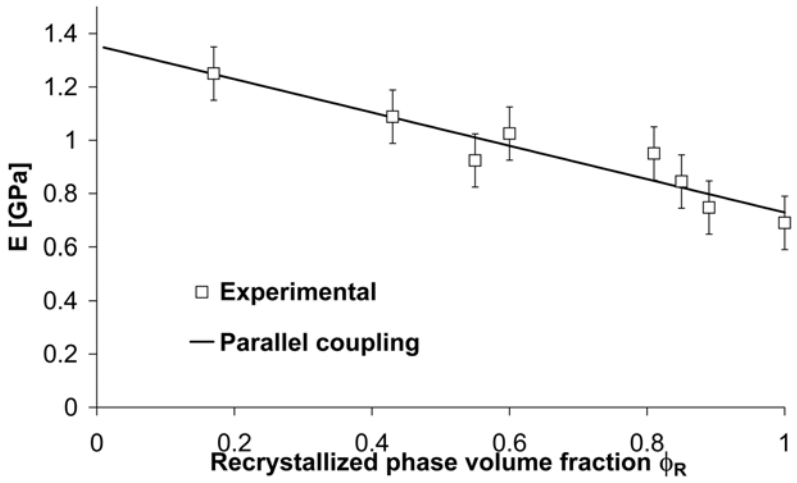

Fig. 12. Young's modulus versus recrystallized phase volume fraction: experimental values and parallel coupling model.

The phase volume fraction ϕ_R is calculated, from an average value of f_R over the two methods, as follows:

$$\phi_R = \frac{f_R.\rho_N}{\rho_R - f_R.(\rho_R - \rho_N)} \tag{10}$$

with $\rho_N = 0.953$ ($Xc = 71.5\%$) and $\rho_R = 0.927$ ($Xc = 54\%$).

Only the Young's moduli of the fully dense samples (compacted over 2000 J/g) are plotted. The melt-recrystallized UHMWPE value, situated at $\phi_R = 1$, is included.

One can remark that the points approximately follow a straight line. This line stands for the parallel mechanical coupling of the nascent and recrystallized phases. The nascent

phase Young's modulus, obtained by extrapolation, is 1.35 GPa, which is approximately twice the melt-recrystallized value. As there is only a little difference between the moduli of the two phases, the parallel model gives a satisfactory prediction of the modulus, and a more elaborated model (Takayanagi model [8] for example) is not needed.

5.3 Fracture behavior

In this part of the discussion, fracture behavior is analyzed in relation with the microstructure. Tensile tests show that fracture strain increases with processing temperature and total energy, hence with recrystallized phase fraction. As it has been done for the Young's modulus, the fracture strains are plotted versus recrystallized phase fractions in Fig. 13. Even if ductility is quickly reached, a high proportion of recrystallized phase is needed to reach significant deformation (40–50%). Fracture surfaces of three samples, marked (A), (B) and (C) in Fig. 13, were observed by LVSEM in order to understand large deformation mechanisms and fracture behavior. Sample A is brittle, sample B has failed around 10% strain and sample C around 40% strain.

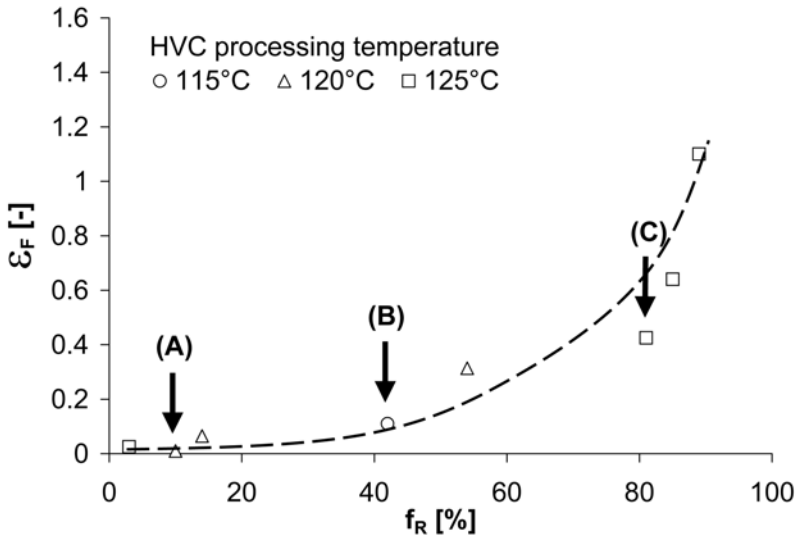

Fig. 13. Fracture strain versus recrystallized phase fraction. The samples observed by LVSEM are pointed by an arrow.

As observed in Fig. 14, brittle sample A exhibits an inter-particle failure with several open interfaces (pointed by an arrow in Fig. 14b). These weak interfaces exhibit nano-fibrils (100 nm) very similar to the ones observed within certain samples of POM processed by HVC. As for POM, it is thought that nano-fibrils and pores have not been formed during the mechanical testing, but during cooling, owing to an inhomogeneous thermal retraction [7]. The presence of open interfaces is consistent with density measurements showing that samples are slightly porous at low total energy (Fig. 6). Fibrils are too weak to ensure a good cohesion between the particles and to permit their deformation, explaining the brittle inter-particle failure.

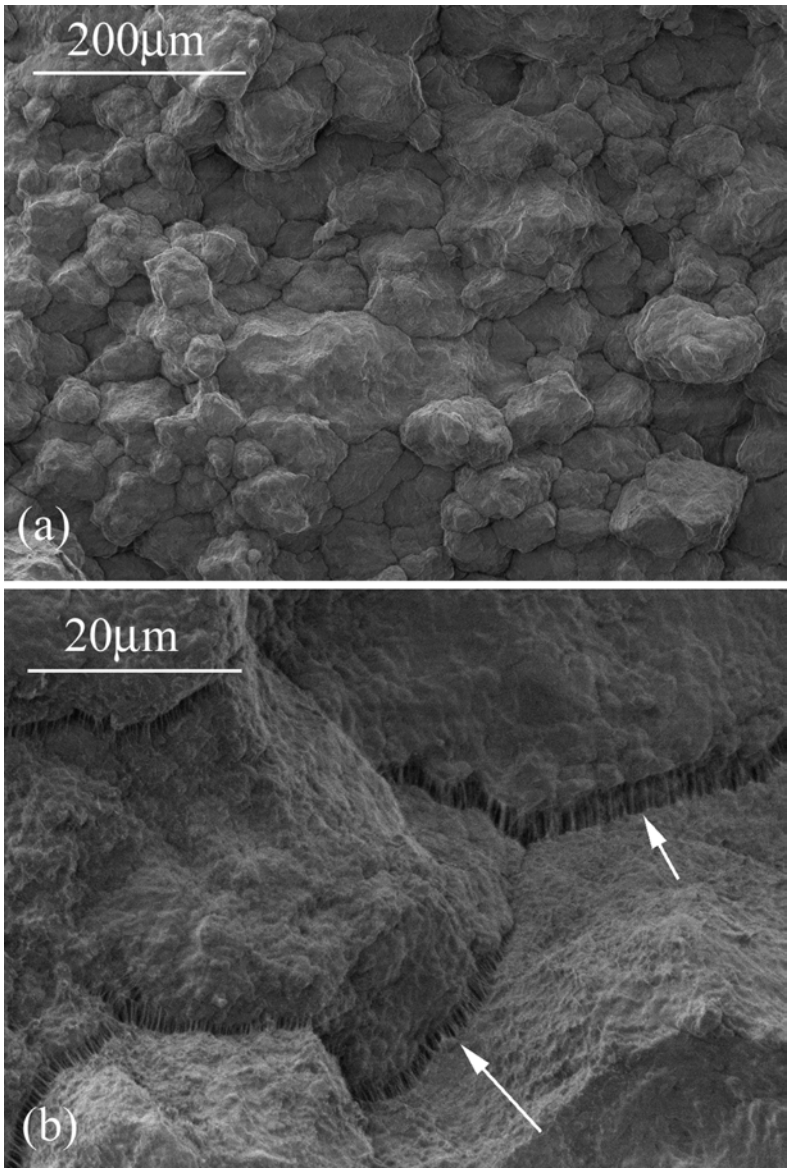

Fig. 14. LVSEM fracture surface observation of brittle sample A. (a) Inter-particle failure. (b) The arrows show weak interfaces between particles.

On ductile samples' fracture surfaces (B and C), initial particles are more difficult to distinguish (see Fig. 15a and white points in Fig. 16a), but the failure appears to be also interparticular. Contrary to brittle samples, no open interfaces are noticed, suggesting that there are strong links between the particles. Numerous micro-fibrils (~1 μm, see Fig. 15b) are observed on particle surfaces. The inter-particle character of the failure and the presence of micro-fibrils are consistent with the idea that the recrystallized material is located mainly at particle interfaces owing to sintering by melting/recrystallization [7]. As recrystallized material's yield stress is lower than the nascent one (see tensile test results in Fig. 8), the plastic deformation preferentially occurs in the recrystallized phase during the mechanical testing. Then, when recrystallized material reaches its maximum extension, the failure occurs between the nascent particles, revealing an inter-particle and fibrillar failure surface. Consequently, the nascent phase has not been significantly deformed, explaining that the fracture strains of HVC UHMWPE are lower than the melt-recrystallized UHMWPE ones.

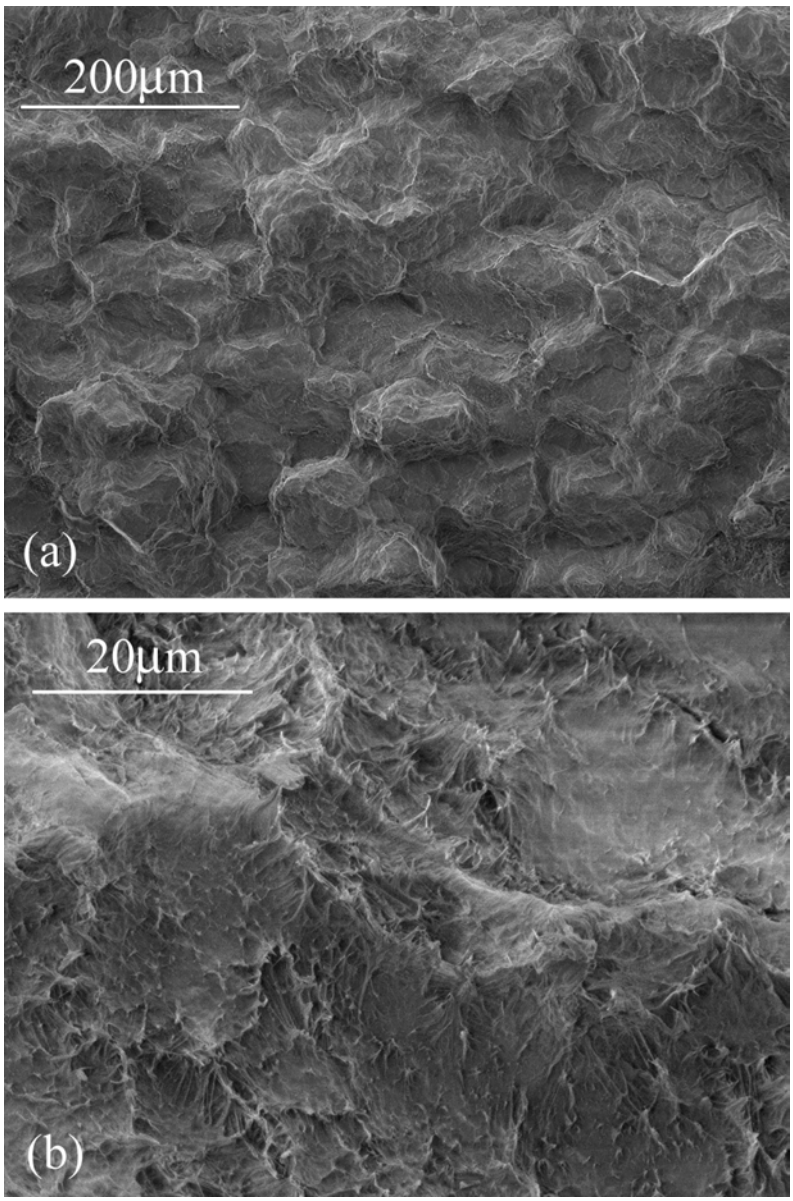

Fig. 15. LVSEM fracture surface observation of ductile sample B. (a) Inter-particle failure. (b) Characteristic micro-fibrillar surface.

In Fig. 16 (sample C), in addition to micro-fibrils, some very thick fibrils (10–30 μm) are observed (indicated by arrows). These fibrils originate in the stretching of large zone of melt-recrystallized UHMWPE. This is consistent with both the high recrystallized phase fraction (80%) and the high fracture strain (0.4) measured on this sample.

Finally, it is noted that large deformations are accompanied by extensive cavitation, as a significant whitening of the samples has been observed. Cavitation, as plastic deformation, probably occurs preferentially at particle interfaces.

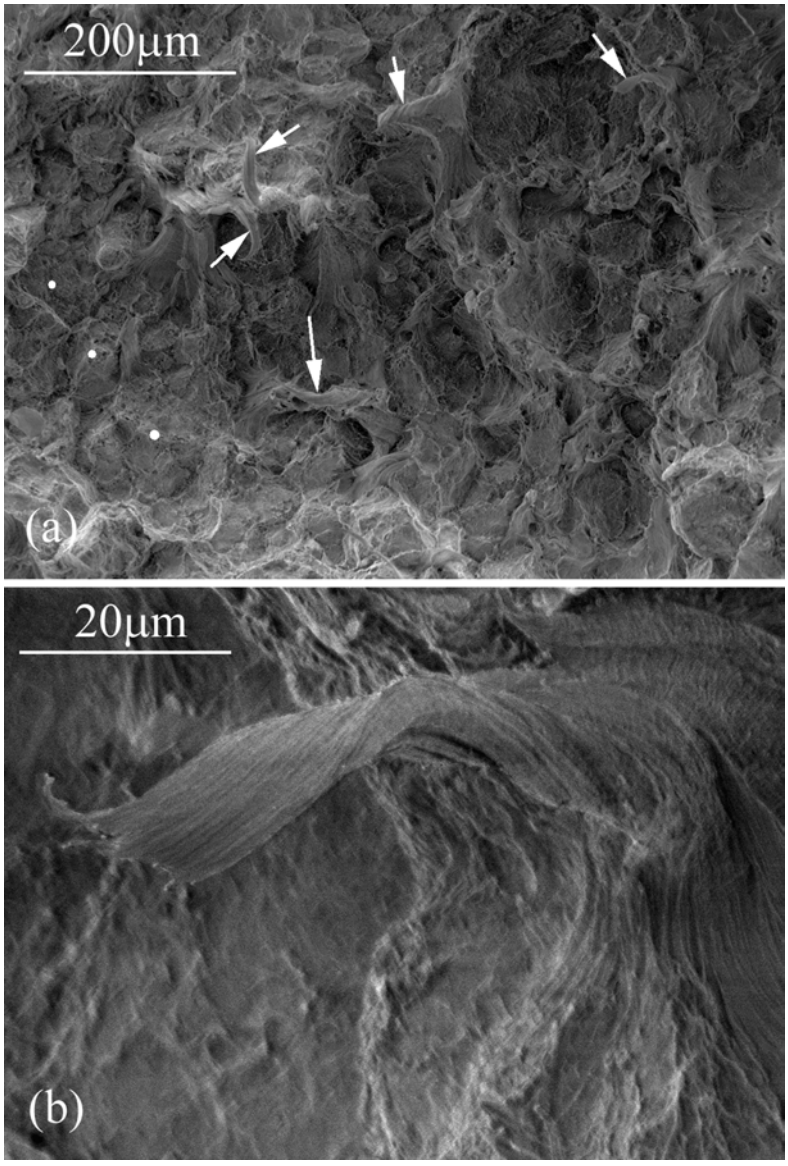

Fig. 16. LVSEM fracture surface of ductile sample C. (a) The circles help to distinguish different particles and the arrows show thick fibrils. (b) Detail of a "thick" fibril.

In light of this discussion, it appears that

- HVC UHMWPE is formed of stiff nascent particles surrounded by melt-recrystallized material matrix ensuring the material cohesion;
- the fraction of melt-recrystallized material (governed by the processing parameters) influences material properties, in particular the modulus, yield stress and fracture strain.

6 Conclusion and prospects

As a conclusion, UHMWPE nascent powder was successfully processed by HVC. UHMWPE processed by HVC reveals to be ductile and exhibits higher Young's modulus and yield stress than conventionally processed UHMWPE. In addition, the processing times are advantageous: a few minutes versus several hours for conventional processing of UHMWPE. Very good elastic properties originate in the high crystallinity of nascent UHMWPE powder that is partially preserved by the process.

A fraction of nascent UHMWPE is melted during HVC and the mechanical properties of HVC UHMWPE are strongly influenced by the resulting fraction of melt-recrystallized material. Low recrystallized phase fraction favors the stiffness at the cost of ultimate properties whereas high recrystallized phase fraction favors the ultimate properties at the cost of stiffness. Mechanical properties are hence adjustable according to a given application.

It is assumed that sintering occurs thanks to local melting/recrystallization at particle interfaces, inducing a microstructure composed of nascent highly crystalline particles surrounded by a melt-recrystallized material. Fracture surface observations support this scenario. More investigation on sintering mechanisms and microstructure is needed to confirm and detail this scenario.

With the use of HVC, which preserves the nascent high crystallinity of UHMWPE, crucial properties for biomedical applications in total joint prostheses, such as wear and creep resistance, should be improved. These properties need to be investigated in order to consider HVC UHMWPE for use in orthopedic implants [35].

References

1 J.M. Kelly, Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews 42 (2002), pp. 355–371.

2 R.W. Truss, K.S. Han, J.F. Wallace and P.H. Geil, Polymer Engineering and Science 20 (1980), pp. 747–755.

3 N.C. Parasnis and K. Ramani, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 9 (1998), pp. 165–172.

4 R.M. Gul and F.J. McGarry, Polymer Engineering and Science 44 (2004), pp. 1848–1857.

5 B. Azhdar, B. Stenberg and L. Kari, Polymer Testing 24 (2005), pp. 909–919.

6 D. Jauffres, O. Lame, G. Vigier, L. Lazzarotto and C. Chervin, High velocity die compaction: application to polymer processing, Proceedings of the 4th international conference on science, technology and application of sintering, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble (2005) p. 95–8.

7 D. Jauffres, O. Lame, G. Vigier, F. Doré and C. Chervin, Journal of Applied Polymer Science 106 (2007), pp. 488–497.

8 I.M. Ward and J. Sweeney, Mechanical properties of solid polymers, Wiley, London (2004).

9 B. Crist, C.J. Fisher and P.R. Howard, Macromolecules 22 (1989), pp. 1709–1718.

10 D.F. Farrar and A.A. Brain, Biomaterials 18 (1997), pp. 1677–1685.
11 D.W. Shen, H.A. McKellop and R. Salovey, Journal of Biomedical Materials Research 41 (1998), pp. 71–78.
12 P. Gao, M.K. Cheung and T.Y. Leung, Polymer 37 (1996), pp. 3265–3272.
13 S.M. Kurtz, O.K. Muratoglu, M. Evans and A.A. Edidin, Biomaterials 20 (1999), pp. 1659–1688.
14 X.Y. Wang and R. Salovey, Journal of Applied Polymer Science 34 (1987), pp. 593–599.
15 D. Hofmann, E. Schulz, D. Fanter, H. Fuhrmann and D. Bilda, Journal of Applied Polymer Science (1991), p. 42.
16 Y.M.T. Tervoort-Engelen and P.J. Lemstra, Polymer Communication 32 (1991), pp. 343–345.
17 F.G. Morin, G. Delmas and D.F.R. Gilson, Macromolecules 28 (1995), pp. 3248–3252.
18 J.T.E. Cook, P.G. Klein, I.M. Ward, A.A. Brain, F.D. Farrer and J. Rose, Polymer 41 (2000), pp. 8615–8623.)
19 R.A. Phillips, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 36 (1998), pp. 495–517.
20 S. Rastogi, D.R. Lippits, G.W. Hohne, B. Mezari and P.C.M.M. Magusin, Journal of Physics: Condensed Matter 19 (2007), p. 205122.
21 L. Mandelkern, The crystalline state, Physical properties of polymers, ACS Books, Washington (1993) p. 145–200.
22 J. Brandrup, E.H. Immergut, D.R. Bloch and E.A. Gruckle, Polymer handbook, Wiley, New York (1999).
23 Y. Kong and J.N. Hay, Polymer 43 (2002), pp. 3873–3878.
24 ASTM, Standard D790: test method for the flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulation materials, Annual book of ASTM standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1999) p. 269–78.
25 T. Quatravaux, S. Elkun, C. G'Sell, L. Cangemi and Y. Meimon, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 40 (2002), pp. 2516–2522.
26 K.G. Sharma, Easily processable ultra high molecular weight polyethylene with narrow molecular weight distribution, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven (2005) p. 117.
27 M.A. Kennedy, A.J. Peacock and L. Mandelkern, Macromolecules 27 (1994), pp. 5297–5310.
28 V. Gaucher-Miri and R. Seguela, Macromolecules 30 (1997), pp. 1158–1167.
29 N.W.J. Brooks and M. Mukhtar, Polymer 41 (2000), pp. 1475–1480.
30 B.A.G. Schrauwen, R.P.M. Jansen, L.E. Govaert and H.E.H. Meijer, Macromolecules 37 (2004), pp. 6069–6078.
31 E.F. Oleinik, Polymer Science Series C 45 (2003), pp. 17–117.
32 X. Guan and R. Pitchumani, Polymer Engineering and Science 44 (2004), pp. 433–451.
33 J. Janzen, Polymer Engineering and Science 32 (1992), pp. 1242–1254.
34 M.J. Doyle, Polymer Engineering and Science 40 (2000), pp. 330–335.
35 Jauffrès D, Lame O, Vigier G, Fridrici V, Doré F, in preparation[1]

[1] (Partie 3C du manuscrit de thèse)

C Ultra High Molecular Weight Polyethylene processed by High Velocity Compaction: evaluation of mechanical properties for biomedical applications

D. Jauffrès[1], O. Lame[1], G. Vigier[1], F. Doré[2], V. Fridrici[3]

[1]MATEriaux: Ingéniérie et Science (MATEIS), INSA-Lyon, CNRS UMR5510, Bât. B. Pascal 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne Cedex, France
[2]Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM), 7 Rue de la Presse, BP802, F-42952 Saint Etienne Cedex 9, France
[3] LTDS, Ecole Centrale de Lyon, CNRS UMR5513, Bât. H10 36 Avenue Guy de Collongue, F-69134 Ecully cedex, France

Submitted to Journal of Biomedical Research Part B

Abstract

A new processing method, High Velocity Compaction (HVC), is particularly adapted to process Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE). In a previous study, it has been shown that UHMWPE processed by HVC exhibits superior Young's modulus and significant ductility due to the preservation of nascent high crystallinity and high-quality sintering [1]. This stiffness improvement obtained by HVC could be of great interest for total joint replacement applications. However, excellent creep and wear properties are required for this application. Consequently, a comparative study of creep and wear resistance of HVC UHMWPE and compression molded UHMWPE was carried out. This study shows that in addition to a better stiffness, HVC UHMWPE also exhibits better creep and wear properties. The improvements brought by HVC can be explained by an enhanced resistance to plastic deformation, likely due to the particular microstructure of nascent UHMWPE retained during processing. It is thought that HVC could be a new mean to improve UHMWPE performance for total joint replacement applications.

Keywords

Ultra high molecular weight polyethylene; high velocity compaction; wear; creep; orthopedic bearing.

1 Introduction

Ultra High Molecular Weight Polyethylene is the current material of choice for use as a bearing surface in total joint prostheses [2]. UHMWPE combines high biocompatibility and unique mechanical properties such as exceptional wear resistance and impact toughness. These properties originate in the extremely high molar mass of UHMWPE (more than 3 million g/mol), imparting it a high mechanical integrity. Due to its extremely high viscosity, UHMWPE is non-melt processable, i.e. it is not processable by conventional methods such as injection molding or extrusion. Consequently, UHMWPE is produced by compression molding and ram extrusion. These processes have no viscosity limitation as they consist in applying elevated temperatures (above melting point) and pressures to sinter nascent UHMWPE powder directly extracted from the polymerization reactor. Processing lasts several hours and leads to a semi-finished product that needs additional machining [2, 3].

UHMWPE is a semi-crystalline polymer and is, at the nanometer length scale, composed of chain-folded crystal lamellae separated by amorphous material [2, 4]. Depending on numerous factors, including processing conditions and thermal treatments, UHMWPE can exhibit various microstructures, i.e. various crystallinity degrees and morphologies. The microstructure undoubtedly affects mechanical and wear properties. In particular, when amorphous phase is above its glass transition (at ambient and body temperature), the crystal phase imparts stiffness to UHMWPE and there is a direct relationship between modulus and crystallinity degree.

Despite exceptional wear properties, a total joint prosthesis produces UHMWPE wear debris after several years of functioning in vivo, often leading to foreign body response. The resulting inflammation, called osteolysis, can provoke the loosening of the implant and the need for a revision surgery [5]. In addition, the creep of UHMWPE components is considerable and can also lead to undesirable effects and failure of the implant [6]. Extensive research has been conducted in the last ten years to explain UHMWPE component failures and to improve wear performance. The presence of “fusion defects” has been pointed out as a cause of failure. Interparticle voids (“type 1” fusion defects), acting as stress concentrators, are often present in conventionally processed UHMWPE. Furthermore, it has been shown that complete disappearance of interfaces at the molecular scale is never achieved, leading to diffusion-deficient interfaces (“type 2” fusion defects) [7-9].

UHMWPE performance has been improved by electron beam or gamma radiation crosslinking. Significant dose of radiation creates free radicals that recombine to form crosslinks. A thermal treatment (annealing or remelting) is added to help the recombination of free radicals required to obtain a material resistant to long-term oxidative degradation [2, 10]. Laboratory studies (using tests in hip joint simulators) and clinical studies (using radiographic measurements) have shown that crosslinking significantly improves the UHMWPE wear resistance [2, 10-12]. By increasing the density of the C-C chemical bonds, crosslinking reduces intermolecular splitting [13]. In addition, as UHMWPE wear is believed to be initiated by plasticity-induced damage near the surface, crosslinking would also improve wear resistance by hindering inter-lamellar mechanisms of deformation [11].

However, wear improvement obtained by crosslinking comes at the expense of other crucial mechanical properties. Indeed, crosslinking alters the polymer structure, often leading to reduced modulus, ultimate properties, impact toughness, crack propagation resistance and creep resistance [14-17]. In particular, thermal treatments, originally introduced to improve oxidation resistance by reducing the number of free radicals, modify

UHMWPE crystallinity and hence mechanical properties. For instance, it has been demonstrated that remelting leads to a significant decrease of the crystallinity degree and therefore of the modulus and yield stress [17]. For these reasons, while crosslinked UHMWPE appears to be the new material of choice for hip prosthesis [12], several authors think that highly crosslinked UHMWPE would be unsuitable for applications where high stresses are expected, such as knee implants [14, 16, 18].

Alternative methods to improve wear and retain mechanical properties are currently under investigation. Interesting results have been recently published concerning multilayer nanocoating [19] and crosslinked UHMWPE doped with vitamin E [20]. The use of vitamin E as an anti-oxidative additive replaces the thermal treatment causing the loss of mechanical properties. It has also been attempted to improve wear performance of UHMWPE by developing new processing methods. For example, Simis et al. have used a high pressure process to increase the crystallinity [21] and Gaussens et al. have developed a specific shaping process to obtain an orientation of the chains below the wear surface [22].

Nascent UHMWPE powders are characterized by an exceptionally high crystallinity degree that is irreversibly lowered after a melting/recrystallization stage. A new process, High Velocity Compaction (HVC), enables processing of nascent UHMWPE powder thanks to a partial and controlled melting. It allows partial preservation of the nascent UHMWPE high crystallinity, that is lost after conventional compression molding [1]. An increase of the crystallinity degree would generally improve a wide range of mechanical properties, such as modulus [23], yield stress [23, 24], impact toughness [25] and creep resistance [26]. HVC UHMWPE actually has a high Young's modulus and yield stress, associated to a significant ductility [1].

This work aims to see if HVC could be a new mean to improve UHMWPE component performance for total joint replacement. Three chosen HVC UHMWPE produced in optimized conditions are studied in comparison to a compression molded UHMWPE. First, the yielding and plastic flow behavior of HVC UHMWPE is investigated in detail as it plays an important role in creep and wear properties. Then, a comparative study of creep and wear resistance is carried out.

2 Materials and methods

2.1 High Velocity Compaction of UHMWPE

HVC consists in applying several controlled high energy impacts to a heated and powder-filled die (Fig. 1). The total (impact) energy, which is the first processing parameter, refers to the kinetic energy of one impact multiplied by the number of impacts. The second parameter is the precisely regulated processing (tool) temperature.

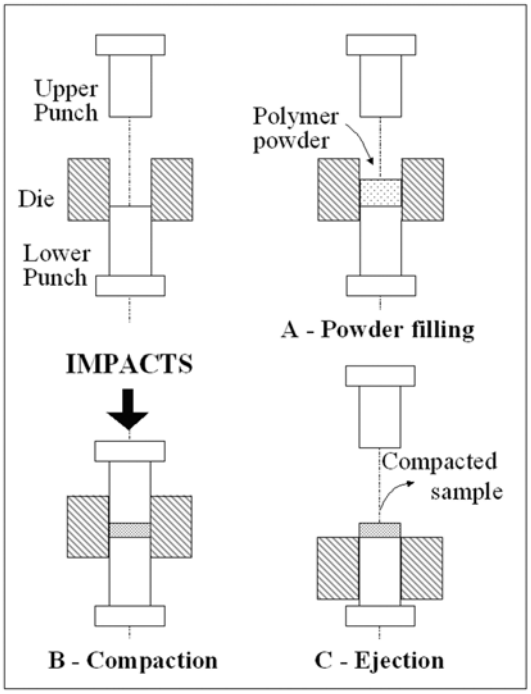

Fig. 1. *Schematic representation of the three steps of the HVC process.*

A commercial powder produced by Ticona (Oberhausen, Germany), GUR 4113, was used to produce bulk UHMWPE by HVC. GUR 4113 molar mass, deduced from viscosimetric measurements, is 3.9 million g/mol. This nascent powder has a high crystal weight fraction (68%), due to simultaneous crystallization and polymerization. After the first melting and recrystallization from the melt, a part of the crystallinity is irreversibly lost and the crystal weight fraction falls to 54% [1].

It has been shown that partial local melting occurs during HVC. It is supposed that the repeated impacts provoke enough self-heating at particle interfaces to melt some polymer. During cooling, recrystallization of the melted material would sinter the particles [1, 27]. The nascent high crystallinity is partially lost and the crystal weight fraction of HVC UHMWPE ranges from 54 to 68% depending on the "fraction of recrystallized material". It has been demonstrated that the "fraction of recrystallized material" is governed by the processing parameters. An increase in total energy or in processing temperature results in a higher fraction of recrystallized UHMWPE. The fraction of recrystallized polymer (f_R) has been evaluated by characterizing the crystallinity by Differential Scanning Calorimetry [1]. The recrystallized phase fraction strongly affects the mechanical properties. In particular, a low recrystallized phase fraction, hence a high crystallinity, leads to a significant gain in modulus compared to conventional UHMWPE, but with a lower fracture strain. A high

recrystallized phase fraction leads to a higher fracture strain, but at the expense of stiffness [1].

For this study about creep and wear resistance, three HVC UHMWPE were selected. They were processed at high total energy for three different processing temperatures. They differ by their recrystallized phase fraction and therefore their crystallinity and their mechanical properties (see Table 1). Processing at 115°C favors modulus while processing at 125°C favors elongation.

Table 1
Mechanical and physical properties of the three selected HVC UHMWPE and of melt-crystallized UHMWPE Tivar 1000. Young's moduli were measured by three points bending tests. Adapted from [1].

	Young's modulus E (MPa)	Tensile fracture strain ε_f	Crystal weight fraction X_c	Recrystallized phase fraction f_R
115°C – 4000 J/g	1090±100	0.11±0.01	0.63±0.01	0.42±0.1
120°C – 3400 J/g	920±100	0.3±0.1	0.64±0.01	0.54±0.1
125°C – 4300 J/g	750±100	1.1±0.1	0.56±0.01	0.89±0.1
Tivar 1000	690±100	~1.5	0.54±0.01	1

Density measurements and microscopic observations have shown that the three HVC UHMWPE selected are fully dense and do not present interparticle voids, i.e. type 1 fusion defects [1]. However, as processing time is short, chain diffusion at interfaces is certainly incomplete, leading to type 2 fusion defects. For us, the possible presence of type 2 fusion defects does not exclude the use of HVC UHMWPE in biomedical applications. Indeed, it is thought that sintering by fusion/recrystallization, i.e. co-crystallization of chains coming from two different particles, would provide enough links between the particles to obtain a suitable bulk UHMWPE.

Crosslinked UHMWPE can exhibit reduced mechanical properties [14-17] and would be unsuitable for use in knee prostheses [14, 16, 18], therefore HVC UHMWPE could be an alternative for this application. For this reason, an uncrosslinked UHMWPE was investigated for comparison with HVC UHMWPE. The Tivar 1000, produced by PolyHiSolidur (Vreden, Germany) has been chosen.

2.2 Tensile and creep tests

*Tensile tests were performed on an MTS machine to characterize HVC UHMWPE yield and plastic flow behavior. The test temperature was 21±1°C. A video-controlled testing system (VideoTraction® by Apollor) was used to measure true stress and true strain at a constant true strain rate of 1*10-3s^{-1} [28]. It is noteworthy that the precision for strains is about 1.5*10^{-3} [28], which leads to a somewhat low relative precision at low strains (±15% at*

*ε=0.01) while precision is good at high strains (±1% at ε=0.15). Tensile specimens had a rectangular cross section of 1mm*5mm and a gage length of 10mm.*

Creep tests were performed on the same machine with similar specimens. The initial loading was conducted at 1mm/min, so that the creep stress was reached within less than 20s. A nominal creep stress of 10MPa and a creep time of approximately 20min were chosen. The true strain was recorded during the test by the video-extensometer.

2.3 Tribological tests

To characterize the wear and friction behavior of the materials, tribological tests were performed on a continuous rotation motion tribometer, with a ball on flat contact configuration.

Surface preparation of the tested samples consisted in polishing the samples with decreasing roughness of the grinding paper (from grade 1200 to grade 4000). Water was used as lubricant during polishing. All samples were polished simultaneously on a multiple-head polishing machine in order to avoid differences in sample surface preparation. After polishing, samples were cleaned with water.

During wear tests, the counterbody was an AISI 52100 steel ball, with a diameter of 12.7mm. The normal load was kept constant at 10N. The radius of the wear track and the rotation speed were 3mm and 1 round per second respectively, leading to a value of 18.85mm/second for the average linear instantaneous speed (which is closed to linear speed observed in hip and knee prostheses). The duration of the test was 30 minutes (1800 cycles, 33.93m of friction length). No lubricant was used. The testing conditions were chosen in order to promote wear of the UHMWPE samples, so that comparison was possible.

Normal and tangential forces were recorded during the test, enabling us to calculate the friction coefficient. Wear tracks were analyzed post-mortem with optical microscopy and tactile profilometry in order to determine the wear mechanism and to quantify the wear of the different specimens.

3 Results and discussion

3.1 Yield and plastic flow behavior

Yielding and plastic flow characterization is of prime interest as UHMWPE is compressed above its elastic limit in an orthopedic bearing [14], and the resulting plasticity plays an important role in the wear mechanisms [11, 29].

Thanks to the video-controlled testing system, the tensile mechanical behavior of conventional UHMWPE and of three chosen HVC-UHMWPE was investigated. The true stress-strain curves obtained by the video-controlled system are plotted in Fig. 2.

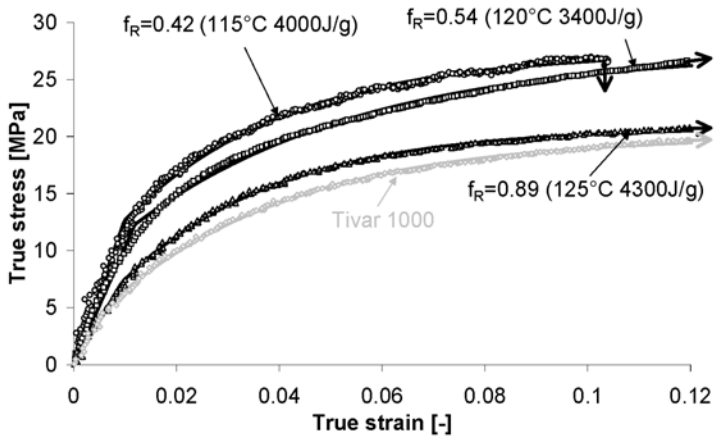

Fig. 2. True stress-strain curves. Symbols = experimental data from tensile tests. Plain lines = elastic-plastic model.

The elastic behavior of the four chosen UHMWPE is limited to low strains (less than ~0.01), and mechanical response quickly becomes non-linear. It has been suggested that effective strain in an UHMWPE orthopedic component does not exceed 0.12 [29]. Consequently, to quantitatively analyze the four UHMWPE behavior, stress-strain curves are fitted to the following elastic-plastic model until 0.12 strain:

$$\begin{aligned} \varepsilon \le \varepsilon_y &\rightarrow \sigma(\varepsilon) = E * \varepsilon \\ \varepsilon > \varepsilon_y &\rightarrow \sigma(\varepsilon) = \alpha + \beta e^{\gamma * \varepsilon} \end{aligned} \qquad (1)$$

E is the Young's modulus, ε_y the yield strain and α the asymptotic true stress at infinite strain. β and γ specify the form of the exponential plastic response.
At yield point, elastic and plastic models intersect and:

$$\beta = \frac{E * \varepsilon_y - \alpha}{e^{\gamma * \varepsilon_y}} \qquad (2)$$

The model has therefore four independent parameters: E, ε_y, α and γ.

This elastic-plastic model allows us to define a yield point. Kurtz et al. have applied the same model to conventional UHMWPE and have shown that the obtained yield point actually corresponds to the appearance of non-recoverable strain (until 6 days after loading) [29]. The parameters obtained by fitting the experimental points using a least square method are reported in Table 2. The precision is only indicated for parameters having an obvious physical sense. In addition, yield stress and Young's modulus are plotted versus the recrystallized phase fraction f_R in Fig. 3.

Table 2
Elastic-plastic model parameters.

	f_R	E (MPa)	ε_y (10^{-2})	σ_y (Mpa)	α (MPa)	γ
115°C – 4000 J/g	0.42±0.1	1300±200	1±0.15	12.6±0.2	27	-31
120°C – 3400 J/g	0.54±0.1	1000±200	1.2±0.15	12.3±0.2	28	-22
125°C – 4300 J/g	0.89±0.1	800±100	0.9±0.15	7.2±0.1	21	-33
Tivar 1000	1	750±100	0.7±0.15	5.5±0.1	20	-28

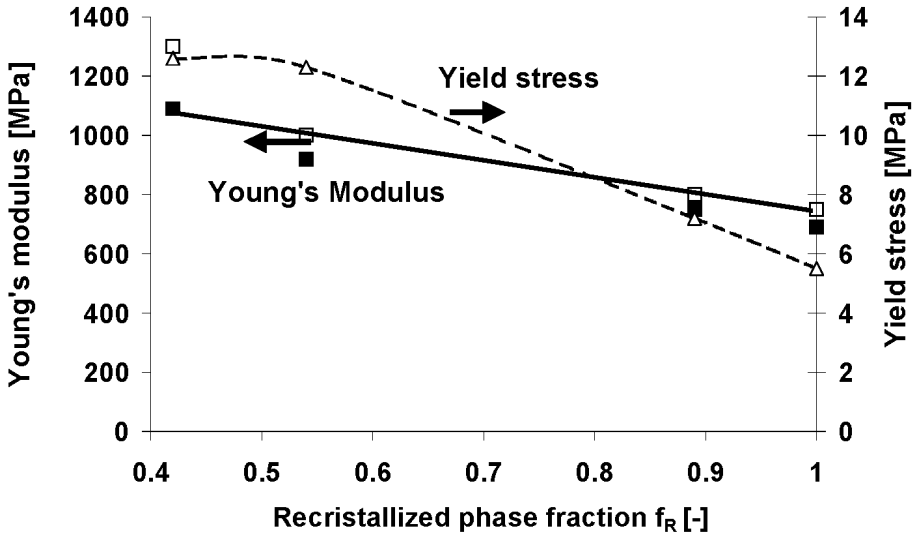

Fig. 3. Young's modulus from bending tests (filled squares) and tensile tests (open squares), as well as yield stress (triangles) from tensile tests versus recrystallized phase fraction.

The analysis of Table 2 and Fig. 3 shows that:

• Modulus from tensile tests decreases with increasing recrystallized phase fraction and is in accordance with bending test results (Table 1 and [1]),

• Yield stress and α strongly decrease with increasing recrystallized phase fraction,

• Yield strain and γ are less influenced by recrystallized phase fraction.

As already mentioned, in a semi-crystalline polymer the crystallites are responsible for the material stiffness. It induces that the nascent phase is stiffer than the recrystallized one, which explains that Young's modulus decreases with increasing recrystallized phase fraction. The evolution of Young's modulus follows a straight line, corresponding to a parallel mechanical coupling of both components [1].

Yield stress follows a similar trend, decreasing with increasing recrystallized phase fraction. Therefore, nascent phase would have a higher yield stress than recrystallized phase, likely related to its particular microstructure characterized by a higher crystallinity.

To sum up, the tensile tests show that the resistance to plastic deformation can be enhanced by the use of HVC, which should improve UHMWPE performance in total joint applications.

3.2 Creep properties

Good creep resistance is necessary to consider HVC UHMWPE for use in orthopedic bearings. Significant creep of the UHMWPE bearing component can result in large deformation of the bearing surface and thus be problematic [6]. Crosslinked UHMWPE, which has arisen enthusiasm, seems to solve the problem of wear debris [2, 11] but exhibits reduced creep resistance [15].

Tensile creep tests were carried out in order to evaluate the creep performance of HVC UHMWPE. With regard to stresses applied on an orthopedic bearing component [14, 30] and HVC UHMWPE yield stress (Table 2), a creep stress of 10 MPa was chosen.

The creep compliance (strain divided by creep stress) is plotted in Fig. 4. In addition, the compliance after 1000 s is reported for each material in Table 3 and plotted versus recrystallized phase fraction in Fig. 5.

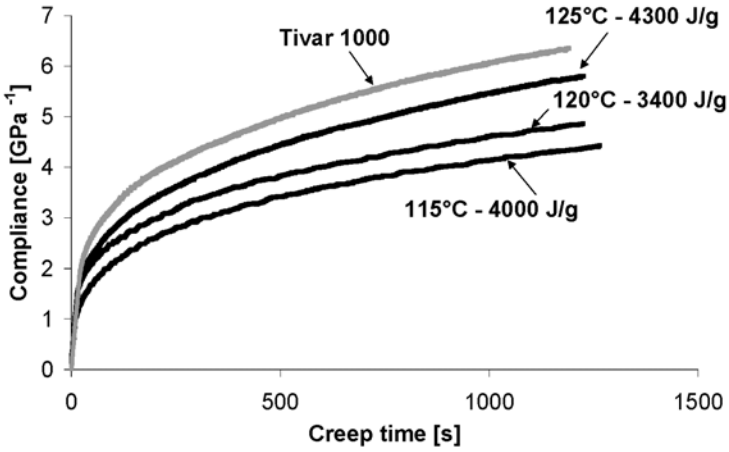

Fig. 4. Creep compliance of HVC-UHMWPE and conventionally processed UHMWPE (Tivar 1000).

Table 3
Creep properties.

	σ_y (MPa)	Initial true strain at 10 MPa (10^{-2})	Creep compliance 10MPa – 1000s (GPa^{-1})	Recrystallized phase fraction f_R
115°C – 4000 J/g	12.6±0.2	1±0.15	4.1±0.2	0.42±0.1
120°C – 3400 J/g	12.3±0.2	1.4±0.15	4.6±0.2	0.54±0.1
125°C – 4300 J/g	7.2±0.1	1.6±0.15	5.5±0.2	0.89±0.1
Tivar 1000	5.5±0.1	1.9±0.15	6.1±0.2	1

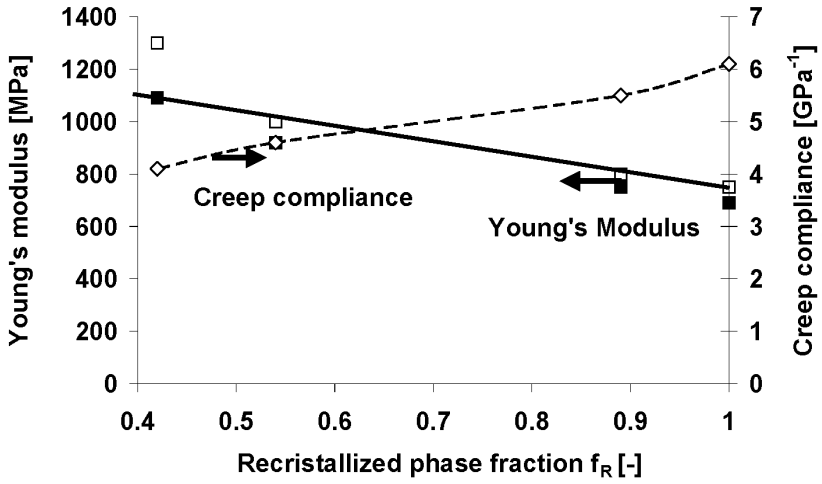

Fig. 5. Young's modulus from bending tests (filled squares) and tensile tests (open squares), as well as creep compliance (diamonds) versus recrystallized phase fraction.

These results clearly show that HVC UHMWPE has low creep compliance increasing with the recrystallized phase fraction. Differences in creep compliance originate partially in different short-time properties that lead to different initial true strain at 10 MPa (reported in Table 3). A shift of the curves by subtracting the initial true strain allows us to obtain only the strain resulting from creep (Fig. 6). It is observed that there is still a gradual increase in creep strains from the HVC UHMWPE with the lowest recrystallized phase fraction to the conventionally processed UHMWPE. Creep rates also increase, revealing that differences in strains tend to increase at longer creep time.

At this level of stress (10 MPa), creep is assumed to occur mainly in the amorphous phase, therefore higher creep resistance of HVC UHMWPE is likely due to its lower amorphous content.

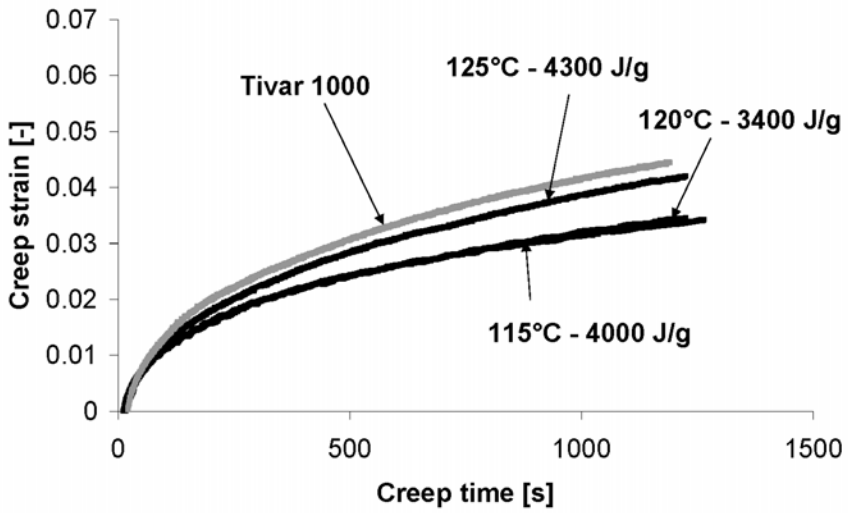

Fig. 6. Creep strain, i.e. initial true strain subtracted from total strain.

3.3 Wear and friction properties

To be used in a total joint prosthesis, UHMWPE should show low friction and low wear particularly to avoid osteolysis. The evolution of the friction coefficient during the test for two types of UHMWPE (Tivar 1000 and HVC at 115°C - 4000 J/g) shows an initial increase and then a stabilization of the friction coefficient (Fig. 7). The values obtained for the HVC polymer are lower than for the conventional UHMWPE: 0.10 vs. 0.115 for the incipient value and 0.16 vs. 0.20 for the stabilized value.

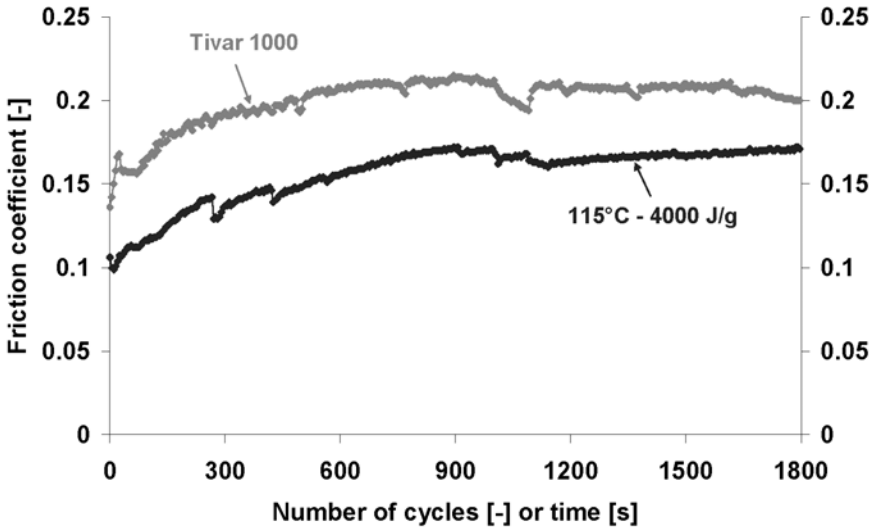

Fig. 7. Evolution of the friction coefficient (tests at 1 round per second with a linear speed of 18.85mm/second and a normal load of 10N).

Optical observation of the wear tracks (Fig. 8) clearly proves that the main wear mechanism is abrasion. In addition to abrasion grooves, the central part of Tivar 1000 wear surface shows the presence of troubled zones never observed on HVC sample that could be plasticity-induced damage. Observation of the counterbody shows no wear of the steel ball.

The width of the wear scar (mean value from 8 optical measurements) is decreased when using HVC UHMWPE: from 891 +/- 32 µm with Tivar 1000 to 711 +/- 57 µm with HVC UHMWPE processed at 115°C and 4000 J/g, indicating a better wear resistance of HVC UHMWPE.

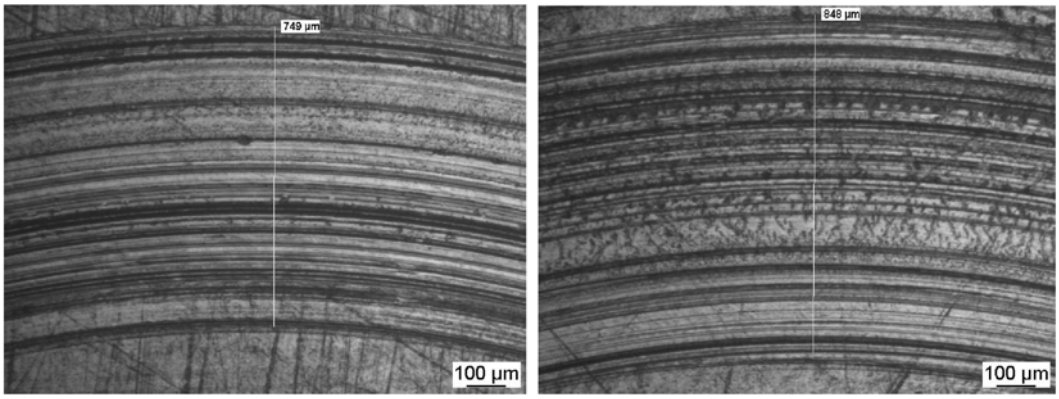

Fig. 8. Optical microscopy of the wear scar (left: HVC UHMWPE; right: Tivar 1000).

The increase of wear resistance is confirmed by tactile profilometry (Fig. 9): the wear scar with HVC UHMWPE is less deep and less wide than with Tivar 1000. By averaging different profilometric measurements of the wear scar, it was calculated that the wear volume is divided by 4 when using HVC UHMWPE. The profilometry also shows that, in both cases, there is plastic deformation (presence of pile-up of plastic strain matter around the wear scar) in addition to abrasion.

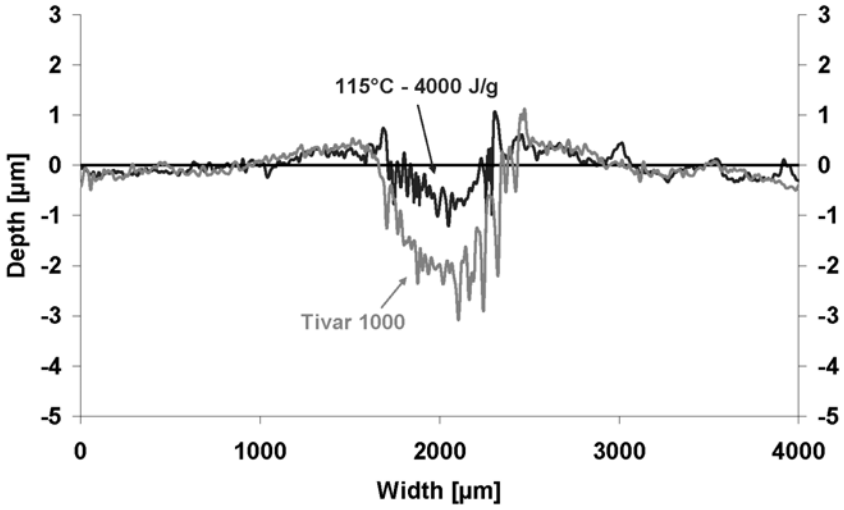

Fig. 9. Transverse tactile profilometry of the wear tracks.

The improvement of wear resistance could be linked to the increase of polymer hardness (due to high crystallinity), which is then less prone to abrasion. The high yield stress of HVC UHMWPE should also play a role in wear improvement by reducing the plasticity-induced damage. The absence of troubled zone on HVC UHMWPE wear surface is consistent with this hypothesis. The decrease of friction coefficient is certainly a result of the UHMWPE Young's modulus increase: with higher stiffness of the polymer, the initial contacting area is smaller and, consequently, the ploughing part of friction is decreased.

4 Conclusion

It has already been shown that HVC allows the processing of UHMWPE with an improved Young's modulus, due to the preservation of nascent high crystallinity [1]. In addition, the processing time is advantageous. In order to consider HVC to produce total joint prosthesis components, we carry out a comparative study of yield, creep and wear properties of UHMWPE processed by HVC and by compression molding. Our results show that HVC UHMWPE wear and creep performances are excellent and not reduced by the possible presence of chain diffusion defects. For instance, creep compliance is reduced by 30% after 1000 seconds and wear volume is divided by 4 compared to compression molded UHMWPE. HVC would be particularly interesting to produce components for use in knee prostheses where crosslinked UHMWPE would be unsuitable [14, 16, 18]. In addition, for hip joint prosthesis components, HVC could be combined to crosslinking to improve all the more UHMWPE wear properties.

Creep tests have been performed only at ambient temperature and during short times, and the tribological behavior has been obtained on a simple rotating tribometer, so more representative tests (longer creep time, use of other contact geometries, use of representative medium, tests at 37°C, ...) on medical grade UHMWPE should be perfomed to clarify more deeply the ability of HVC for biomedical applications.

However, it has been shown that enhanced performances mainly originate in the particularly high crystallinity obtained by HVC and similar improvement should be noticed on medical grade UHMWPE. These results allow us to think that HVC could open up new perspectives to improve UHMWPE performance for total joint prosthesis applications.

References

1. Jauffres D, Lame O, Vigier G, Doré F. Microstructural origin of physical and mechanical properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene processed by High Velocity Compaction. Polymer 2007;in press, available online.
2. Kurtz SM, Muratoglu OK, Evans M, Edidin AA. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty. Biomaterials 1999;20:1659-1688.
3. Kelly JM. Ultra-high molecular weight polyethylene. Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer reviews 2002;42(3):355-371.
4. Turell MB, Bellare A. A study of the nanostructure and tensile properties of ultra high molecular weight polyethylene. Biomaterials 2004;25:3389-3398.
5. Dumbleton JH, Manley MT, Edidin AA. A literature review of the association between wear rate and osteolysis in total hip arthroplasty. The Journal of arthroplasty 2002;17(5):649-661.
6. Lee KY, Pienkowski D. Compressive creep characteristics of extruded ultra high molecular weight polyethylene. Journal biomedical material research 1998;39:261-265.
7. Wu JJ, Buckley CP, O'Connor JJ. The origin of fusion defects in ultra-high molecular weight polyethylene for joint replacement prostheses. Journal of Materials Science Letters 2000;20:473-475.
8. Buckley CP, Wu J, Haughie DW. The integrity of welded interfaces in ultra high molecular weight polyethylene: Part1-model. Biomaterials 2006;27:3178-3186.

9. Haughie DW, Buckley CP, Wu J. The integrity of welded interfaces in ultra high molecular weight polyethylene: Part 2-interface toughness. Biomaterials 2006;27:3875-3881.
10. Muratoglu OK, Bragdon CR, O'Connor DO, Jasty M, Harris WH. A novel method of cross-linking ultra high molecular weight polyethylene to improve wear, reduce oxidation, and retain mechanical properties. The Journal of arthroplasty 2001;16:149-160.
11. Edidin AA, Pruitt LA, Jewett CW, Crane DJ, Roberts D, Kurtz SM. Plasticity-induced damage layer is a precursor to wear in radiation-cross-linked UHMWPE acetabular components for total hip replacement. The Journal of arthroplasty 1999;14(5):616-627.
12. Jasty M, Rubash HE, Muratoglu OK. Highly cross-linked polyethylene. The debate is over - In the affirmative. The Journal of arthroplasty 2005;20(4):55-58.
13. Wang A. A unified theory of wear for ultra-high molecular weight polyethylene in multi-directional sliding. Wear 2001;248:38-47.
14. Pruitt LA. Deformation, yielding, fracture and fatigue behavior of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene. Biomaterials 2005;26:905-915.
15. Lewis G, Carroll M. Effect of crosslinking UHMWPE on its tensile and compressive creep performance. Bio-Medical Materials and Engineering 2001;11(3):167-183.
16. Gomoll A, Wanich T, Bellare A. J-integral fracture toughness and tearing modulus measurement of radiation cross-linked UHMWPE. Journal of Orthopaedic Research 2002;20:1152-1156.
17. Kurtz SM, Villarraga ML, Herr MP, Bergstrom JS, Rimnac CM, Edidin AA. Thermomechanical behavior of virgin and highly crosslinked ultra high molecular weight polyethylene used in total joint replacements. Biomaterials 2002;23:3681-3697.
18. Ries MD. Highly cross-linked polyethylene. The debate is over - In opposition. The Journal of arthroplasty 2005;20(4):59-62.
19. Pavoor PV, Gearing BP, Muratoglu OK, Cohen RE, Bellare A. Wear reduction of orthopaedic bearing surfaces using polyelectrolyte multilayer nanocoatings. Biomaterials 2006;27:1527-1533.
20. Oral E, Christensen SD, Malhi AS, Wannomae KK, Muratoglu OK. Wear resistance and mechanical properties of highly cross-linked, ultra high molecular weight polyethylene doped with vitamin E. The Journal of arthroplasty 2006;21(4):580-591.
21. Simis KS, Bistolfi A, Bellare A, Pruitt LA. The combined effects of crosslinking and high crystallinity on the microstructural and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene. Biomaterials 2006;27:1688-1694.
22. Gaussens G, Haudin JM, Monasse B. Process of making a high molecular weight polyolefin part. US Patent No. 4747990, 1988.
23. Kennedy MA, Peacock AJ, Mandelkern L. Tensile properties of crystalline polymers: linear polyethylene. Macromolecules 1994;27:5297-5310.
24. Mandelkern L. The crystalline state. In: Mark JE. Physical properties of polymers. Washington: ACS Books, 1993. p.145-200.
25. Perkins WG. Polymer toughness and impact resistance. Polymer Engineering and Science 1999;39(12):2445-2460.
26. Hubert L, David L, Seguela R, Vigier G, Corfias-Zuccalli C, Germain Y. Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture.

II. Short-term creep of isotropic and drawn materials. Journal of Applied Polymer Science 2002;84:2308-2317.
27. Jauffres D, Lame O, Vigier G, Doré F, Chervin C. Mechanical and physical characterization of polyoxymethylene processed by High Velocity Compaction. Journal of Applied Polymer Science 2007;106:488-497.
28. Quatravaux T, Elkun S, G'Sell C, Cangemi L, Meimon Y. Experimental characterization of the volume strain of poly(vinylidene fluoride) in the region of homogeneous plastic deformation. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics 2002;40:2516-2522.
29. Kurtz SM, Pruitt LA, Jewett CW, Crawford RP, Crane DJ, Edidin AA. The yielding, plastic flow, and fracture behavior of ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements. Biomaterials 1998;19:1989-2003.
30. Giddings VL, Kurtz SM, Edidin AA. Total knee replacement polyethylene stresses during loading in a knee simulator. Journal of Tribology 2001;123:842-847.

Partie 4
Discussion

Dans la partie précédente nous avons montré qu'un frittage des poudres de polymère était possible lors de la CGV, vraisemblablement grâce à une fusion locale de la matière. Dans le premier article de cette partie 4, « Mécanismes de frittage mis en jeu lors de la CGV de poudres natives semi-cristallines », nous essayerons de valider cette idée et d'approfondir notre compréhension des mécanismes de frittage. On tentera d'abord de localiser par plusieurs expériences (microscopies optique et électronique, nanoindentation) la phase recristallisée résultant de la fusion locale. Ensuite, une discussion sur les différents mécanismes de frittage possibles à l'échelle moléculaire permettra de souligner le rôle primordial de la fusion/recristallisation.

Il ressort également de la partie résultats que les propriétés intrinsèques de la phase native conditionnent le comportement mécanique du matériau CGV. Nous avons montré que la phase native du POM CGV est intrinsèquement fragile alors que celle du UHMWPE CGV est ductile. Le second article de cette partie s'intitule « Microstructure des polymères semi-cristallins natifs mis en œuvre par CGV et relations avec les propriétés mécaniques ». Une étude exhaustive de la structure des matériaux obtenus est présentée, en mettant l'accent sur les différences entre le POM et le UHMWPE. L'influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques sera ensuite discutée.

Dans une dernière partie plus prospective, nous ferons état d'expériences récemment menées de mesures de température et de déformations in-situ au cours de la mise en œuvre par CGV. Les résultats obtenus permettent d'envisager une modélisation de l'auto-échauffement au cours de la CGV.

SOMMAIRE

A Sintering mechanisms involved in High Velocity Compaction of nascent semi-crystalline polymer powders 159

Abstract 159

1 Introduction 160

2 Experimental methods 162

3 Results 164

4 Discussion 172

5 Conclusion 178

References 178

B Microstructure of semi-crystalline polymer nascent powders processed by High Velocity Compaction and relationships to mechanical properties 181

Abstract 181

1 Introduction 182

2 Materials and methods *184*

3 Microstructure and molecular topology 188

4 Consequences on mechanical properties 202

5 Conclusion 205

References 206

C Vers une modélisation du procédé ? 211

1 Introduction 211

2 Mesures de température in-situ 211

3 Mesures de déformation in-situ 214

4 Conclusion 215

Référence 216

A Sintering mechanisms involved in High Velocity Compaction of nascent semi-crystalline polymer powders

D. Jauffrès[1], O. Lame[1], G. Vigier[1], F. Doré[2], T. Douillard[1]

[1]MATEIS, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, Bât. B. Pascal 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne cedex, France
[2]CETIM, 7 rue de la presse, BP802, F-42952 Saint Etienne cedex 9, France

Abstract

A new technique, High Velocity Compaction (HVC), allows the processing of nascent semi-crystalline polymer powders via sintering. It has been observed that during the process a fraction of the nascent polymer undergoes melting. After cooling, the material is thus formed of nascent polymer that has not undergo melting and melted-recrystallized polymer. First, the localization of the melted-recrystallized polymer is investigated by microscopic techniques and nanoindentation. It reveals that melting occurs first at particle interfaces. Then, it is demonstrated that welding of the particles is provided by chain diffusion and intertwining at the melt state, and by co-crystallization during the cooling. The efficiency of these welding mechanisms is discussed in order to get an insight of HVC possibilities to process different types of polymers. In addition it is shown that for a given material the overall sintering quality is governed by the fraction of recrystallized material.

Keywords

Sintering mechanism, High Velocity Compaction, Nascent powder.

1 Introduction

Conventional melt-processes of semi-crystalline polymers, i.e. principally injection molding and extrusion, have several drawbacks:

- risks of polymer chemical degradation induced by high processing temperature,
- significant shrinkage and cavity formation during crystallization due to the density difference between crystal and amorphous phases,
- low-viscosity requirements leading to unprocessability of some polymers and limiting the use of fillers.

"Sintering" or "non-melt" processes have been developed to avoid the aforementioned difficulties, for example to process Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) [1, 2], polytetrafluoroethylene (PTFE) [3, 4] and polyoxymethylene (POM) [5]. These processes offer satisfactory solutions to viscosity limitation and shrinkage problems, but the processing is long (several hours) and therefore expensive.

High Velocity Compaction (HVC), an innovative process developed in collaboration with CETIM (Technical Center of French Mechanical Industry), allows the processing of polymer powders via sintering. It consists in applying several controlled energy impacts to a heated and powder-filled die (Fig. 1). The tools (i.e. the die, the upper punch and the lower punch) are regulated at the chosen *processing temperature* T_p (first processing parameter). Before filling, the powder is pre-heated at this temperature during approximately 30 minutes. Then, after a pre-compaction step at 60 MPa, the upper punch is impacted by the HVC hammer at several meters per second. Up to 100 impacts at 1 impact per second are performed. The *total energy* is the second processing parameter and refers to the kinetic energy of one impact multiplied by the number of impacts. It is worth noting that this energy does not correspond to the energy really brought to the sample as a significant part is dissipated in the tools. The energy dissipated in the sample causes its self-heating: temperatures up to 20°C above the starting temperature have been measured on the samples just after their ejection, which shows that this phenomenon is considerable. After pre-compaction, pores remain in the sample, but the first dozen of impacts induces its quasi-full densification [6].

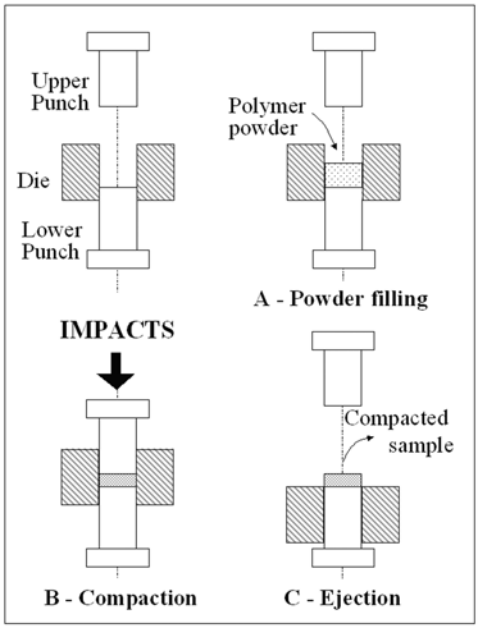

Fig. 1. Schematic representation of the three steps of the HVC process.

Two semi-crystalline polymers, POM and UHMWPE, have been successfully processed by HVC [6, 7]. Nascent powders, directly extracted from the polymerization reactor, have been used as starting material. These powders have a high cristallinity degree, which is irreversibly lost after the first melting and thus cannot be attained by crystallization from the melt (i.e. during conventional processing). Physical and mechanical properties of HVC POM and HVC UHMWPE have been studied in detail elsewhere [6, 7]. The maximum strength is obtained after several high energy impacts, at a *processing temperature* T_p close to, but below the polymer melting point.

Due to topological constrains in its amorphous phase, UHMWPE nascent powder exhibits a higher melting peak position than melt-crystallized material during a Differential Calorimetry Scan (DSC) at 10°C/min [8]. Consequently, the occurrence of a double melting peak for HVC UHMWPE clearly demonstrates the presence of both nascent highly crystalline polymer retained during the process, and melted-recrystallized polymer (Fig. 2 and ref. [7]). As nascent polymer recrystallizes with a lower cristallinity after melting, a slight decrease of the cristallinity is also observed, both on HVC POM [6] and HVC UHMWPE [7].

HVC materials exhibit a high elastic modulus due to the partial preservation of nascent high cristallinity. Indeed, it is generally admitted that within the elastic domain, the strain is mainly located in the amorphous phase which is believed to be 10^2 to 10^4 times softer than the crystal phase, and thus the modulus strongly increases with decreasing amorphous content [9].

At low *total energy*, the material is brittle with a low fracture stress: powder particles are only poorly welded. On the contrary, at higher *total energy,* particles are strongly bonded together as proved by significant ductility of the material [7]. Due to intrinsic brittleness of nascent powder particles at 20°C, HVC POM is brittle, but its fracture strength is high and the fracture surface is trans-particle, which confirms that a large amount of interfaces are welded [6]. For HVC processing, sintering refers to the overall consolidation resulting from local welds of the particles. Therefore, the sintering "quality" depends on the amount of welded interfaces and on weld strength.

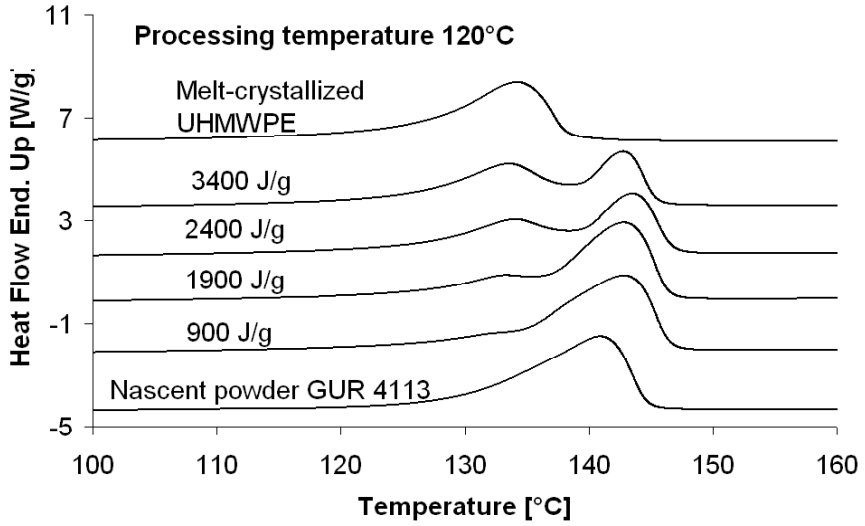

Fig. 2. DSC curves of HVC UHMWPE processed at 120°C and total energies ranging from 900 J/g to 3 400J/g. From [7].

It has been possible to obtain the fraction of recrystallized material f_R from DSC curves by a deconvolution method and from crystallinty degrees [7]. In Fig. 3, f_R is plotted as a function of *total energy* for different *processing temperatures* T_p, specified by their position compared to T_m, the nascent powder onset of melting peak measured at 10°C/min, i.e. 130°C for UHMWPE and 170°C for POM. It is observed that f_R increases with T_p and *total energy*.

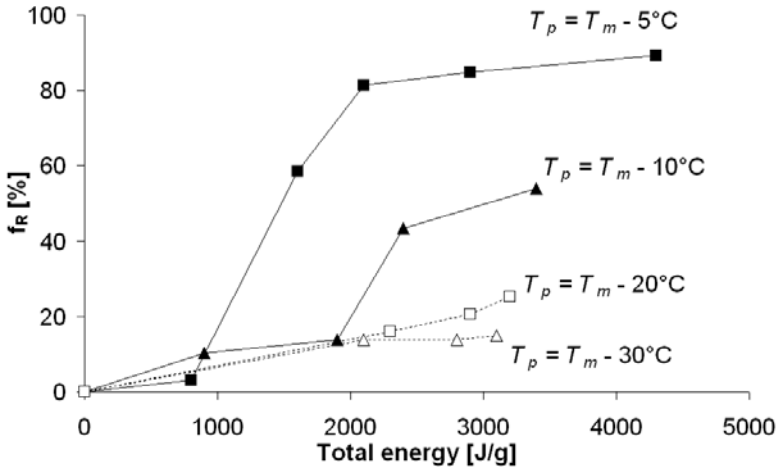

Fig. 3. Recrystallized phase fraction f_R of HVC material versus total energy for different processing temperatures T_p. Filled symbols refer to HVC UHMWPE while open symbols refer to HVC POM. f_R is obtained with an absolute precision of about 10%.

As POM nascent powder is not protected by antioxidants and melted POM is very lowly viscous, thermochemical degradation and polymer flowing at ejection have limited the *processing temperature*. Consequently, the maximum recrystallized phase fraction obtained was only about 25%. On the contrary, in the case of UHMWPE, it has been possible to reach large f_R, up to 90%, since UHMWPE is extremely viscous at the melt state and has a higher resistance to degradation.

In this article, electron and optical micrographies, as well as nanoindentation results, bring new evidences for the presence of the recrystallized phase. In addition, they allow us to get an insight of the spatial distribution of the two phases. Then, a detailed review of the possible sintering mechanisms is done and the overall sintering quality is discussed.

2 Experimental methods

2.1 Low Voltage SEM

HVC material failure surfaces from tensile tests were observed using a FEI XL-30 ESEM FEG scanning electron microscope at low accelerating voltage. The use of low voltage (between 0.8 kV and 1.4 kV) allows the observation of non-conductive samples without metal coating and thus the original sample surface characteristics are preserved. It was particularly important for the observation of micro-fibrils on HVC material failure surfaces. It is worth noting that the electron beam quickly damages the fibrils and that the observation must be performed quickly.

2.2 Nanoindentation

Nanoindentation experiments were performed on a Nano IndenterII from MTS Nano Instruments (Oak Ridge, TN). This technique notably allows to extend the concept of hardness to soft materials and to gauge the modulus of elasticity. Furthermore, the instrumented nanoindentation device acts as a mechanical probe until the nanometer scale. The experiment consists in loading and unloading a surface with a diamond tip and measuring the material response. Flat surfaces of a few mm^2 were obtained by surfacing samples with a cryo-ultramicrotome and a glass knife. A specific indentation procedure, coming from our group experience [10], was used to limit the influence of viscoelastic creep. This procedure involves several loading, unloading and holding segments until a fixed depth of 500 nm and ends by a complete unloading. The loading and unloading segments were performed at 10 nm/s.

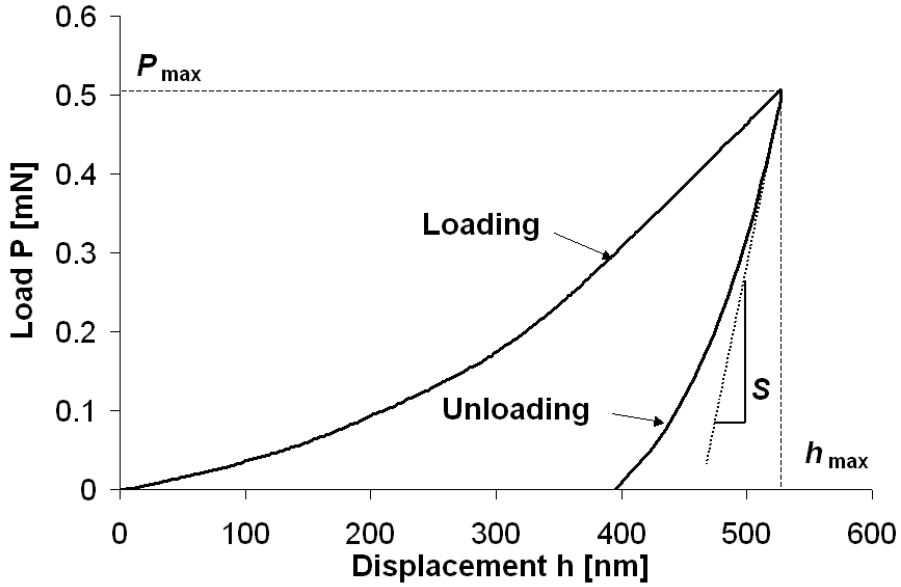

Fig. 4. *Typical load-displacement curve obtained during polymer nanoindentation.*

The load P is plotted as a function of the displacement h and the slope S of the tangent to the unloading segment is used to evaluate the local Young's modulus E as follows (Fig. 4) [10, 11] :

$$E_R = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{S}{\sqrt{A}} \qquad (1)$$

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \qquad (2)$$

E_R is the so-called reduced modulus, A is the contact area between the indenter tip and the material under the maximum load P_{max}, ν the Poisson's ratio of the tested material, ν_i and E_i the Poisson's ratio and the Young's modulus of the indenter tip. A is estimated from the indentation depth and the geometry of the tip (standard Berkovich nanoindentation tip). The value of 0.4 was used for POM and UHMWPE Poisson ratios. It should be noted that the choice of the Poisson ratio has only a little influence on the calculated modulus [10].

Local Young's modulus values obtained by nanoindentation are generally higher than macroscopic Young's moduli in the case of polymeric materials. Viscoelastic creep during unloading leads to an overestimate of the modulus, even with the use of a specific procedure developed to limit its influence [11].

2.3 Optical microscopy

Optical microscopy was used to observe the surfaces before and after nanoindentation experiments. It was performed on a Zeiss Axiophot microscope equipped with a numerical acquisition system. The use of differential interference contrast mode (also called Nomarski contrast) that enhances the perception of the topography was helpful to visualize the indentation marks, especially in the case of UHMWPE.

2.4 Atomic Force Microcopy (AFM)

AFM was performed to observe the relief of the cryo-ultramicrotomed surfaces. A Veeco (Santa Barbara, CA) NanoScope Dimension 3100 was used in tapping mode with tips oscillating in air at a frequency close to the cantilever resonance frequency (~300 kHz).

3 Results

3.1 Two phase structure investigated by Low Voltage SEM

It was aimed to localize the recrystallized phase, that is believed to be softer than the nascent one due to its lower crystallinity [6, 7, 12]. Fracture surfaces of several HVC materials have been examined under LVSEM. In Fig. 5 and Fig. 6, fracture surfaces of HVC POM and HVC UHMWPE with moderate f_R are displayed. The fracture surfaces are both inter-particles and exhibit numerous fibrils revealing significant local deformations. It is thought that the softer phase, i.e. the recrystallized phase, concentrates the deformations and breaks first. It follows that in Fig. 5 and Fig.6 the fibrils would correspond to highly stretched recrystallized phase, which suggests that it would be partially located at particle interfaces.

It should be noted that in the case of HVC POM, during a mechanical test at 20°C, samples failed in a brittle manner within the nascent phase (trans-particle failure) due to nascent particle intrinsic brittleness [6]. Therefore, in order to allow deformations of the recrystallized phase, the fracture surface (Fig. 5) has been obtained after a mechanical test performed at 130°C. Indeed, nascent POM particles are no more brittle above the so-called α_c mechanical relaxation attributed to crystalline mobility (around 100-120°C at 1 Hz) [6].

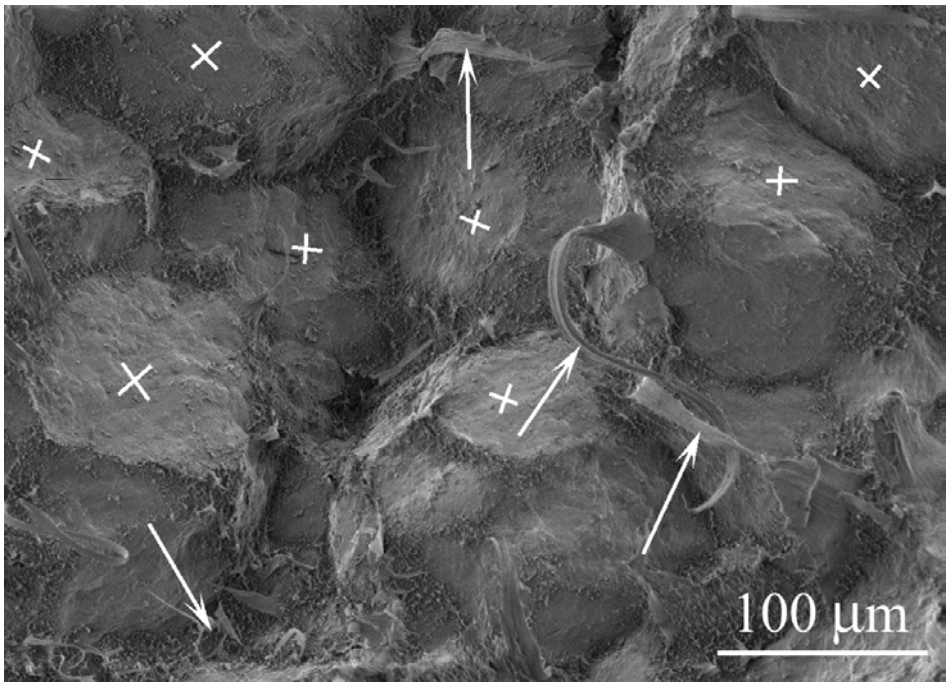

Fig. 5. Inter-particle fracture surface of HVC POM from a bending test carried out at 130°C. Moderate recrystallized phase fraction (f_R ~20%). Arrows point out fibrils (recrystallized phase) and X symbols point out nascent particles.

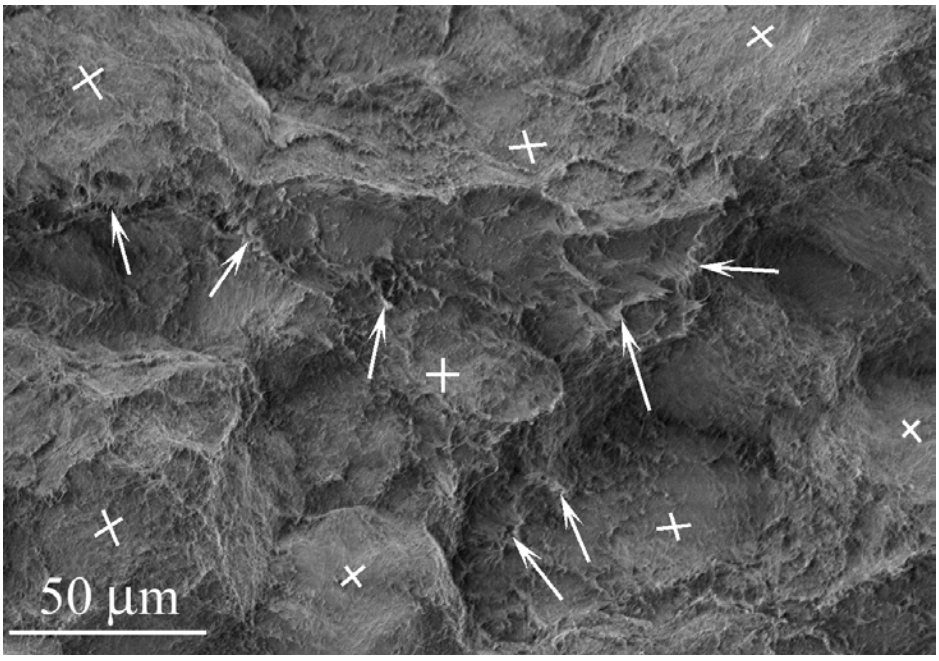

Fig. 6. Inter-particle fracture surface of HVC UHMWPE from a tensile test carried out at 20°C. Moderate recrystallized phase fraction (f_R ~40%). Arrows point out fibrils (recrystallized phase) and X symbols point out nascent particles.

Above f_R = 50%, the fracture surfaces exhibit thick fibrils suggesting the presence of large regions of recrystallized material that could correspond to entirely melted-recrystallized particles (Fig. 7). In this case, the observation of fracture surfaces does not allow us to assess the localization of the phases due large deformations of a significant fraction of the material.

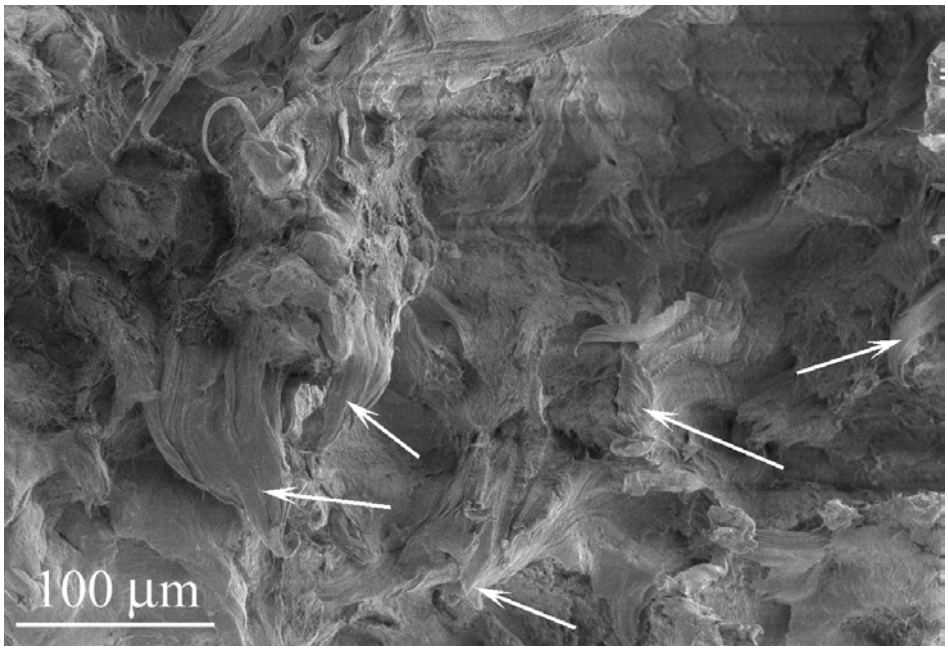

Fig. 7. Fracture surface of HVC UHMWPE. Very high recrystallized phase fraction (f_R ~80%).

3.2 Two phase structure investigated by optical microscopy and nanoindentation

In light of fracture surfaces analysis, it is thought that a part of the recrystallized polymer is located at particle interfaces at low f_R. Nanoindentation was performed to attempt to get a more direct evidence of recrystallized phase localization. As already evoked, recrystallized phase should be softer than nascent phase owing to its lower crystallinity. For UHMWPE, it has been shown that there is a linear dependence of the macroscopic elastic modulus with the recrystallized phase fraction f_R. Assuming that HVC UHMWPE recrystallized phase elastic modulus is equal to that of conventionally processed UHMWPE, an extrapolation has allowed us to estimate the nascent phase elastic modulus that reveals to be nearly twice higher [7]. Consequently, the modulus contrast between the two phases should be detectable by nanoindentation. The following approach has been used for both materials:

- an indentation series was first performed on a melt-crystallized sample to evaluate local variations within a single phase and experimental incertitude,
- then the same experiment was performed on a HVC sample,
- finally the indent marks on HVC sample were observed by optical microscopy and their image has been displayed in front of indentation results to locate stiff and soft regions.

It has been chosen to perform series of 50 indents on a straight line. Indents were made every 10 µm in such a way that a line of 490 µm is probed, which is several times larger than the average particle size (around 100 µm).

Firstly, the optical micrographies of indented surfaces are presented and analysed, and secondly the elastic moduli from indentation experiments are going to be displayed in front of the corresponding micrographies to locate the different phases. The indent marks are clearly visible on HVC POM sample, as seen in Fig. 8. However, only rare incompletely welded interfaces can help to figure out the original particles. It should be noted that examination at higher magnification has shown that the large black marks correspond to dust or scratches and not to porosities.

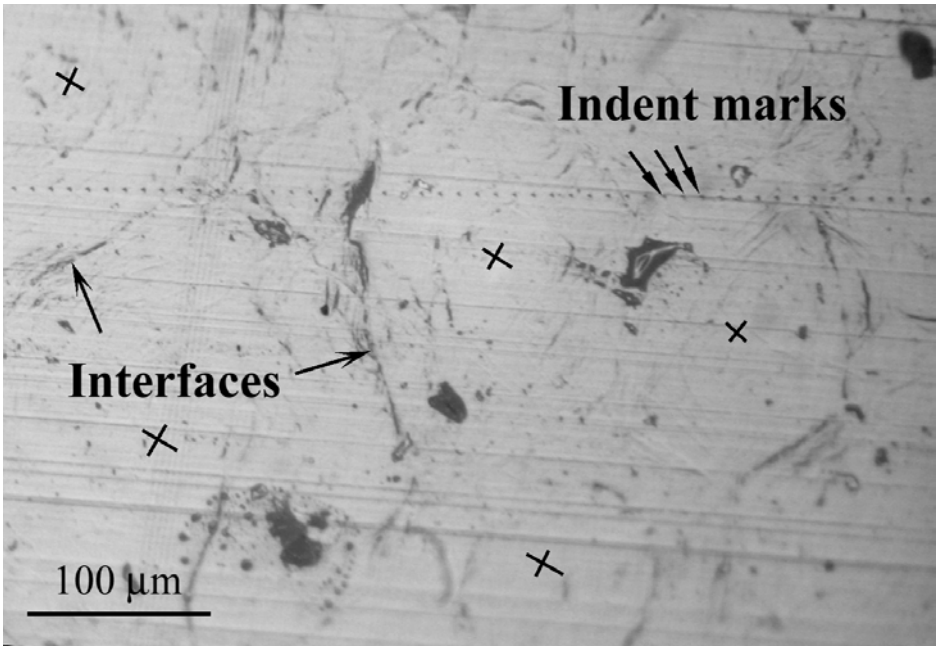

Fig. 8. Optical micrography of HVC POM. Recrystallized phase fraction f_R ~20%. X symbols = nascent particles.

On HVC UHMWPE micrography (Fig. 9), a significant contrast is present and particles are clearly visible, but the indent marks are difficult to distinguish within the dark zones. However, the use of Nomarski contrast mode at the highest magnification has always enabled to locate the indents.

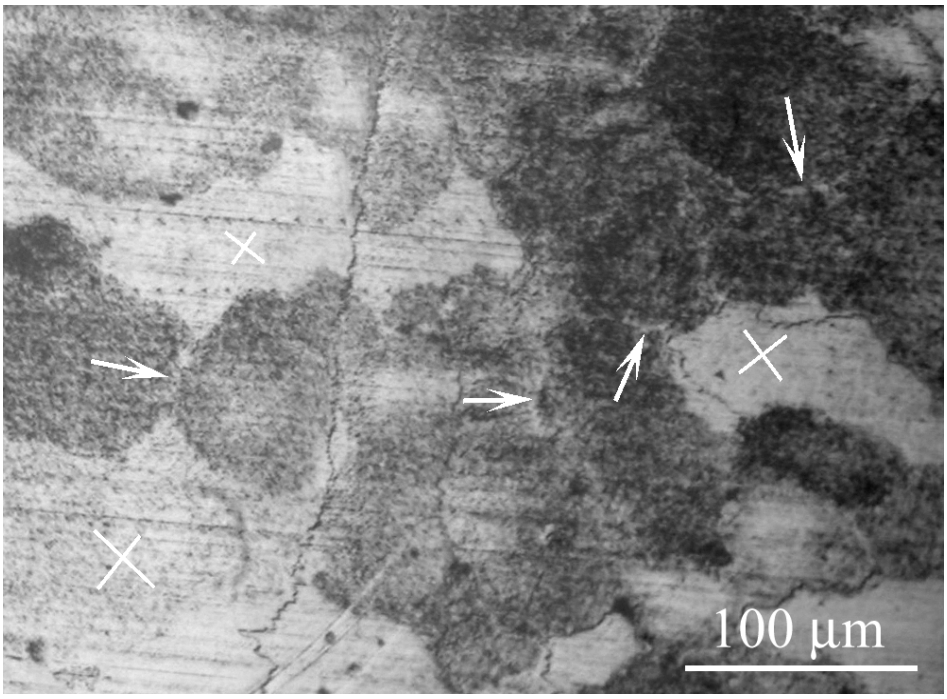

Fig. 9. Optical micrography of HVC UHMWPE. Recrystallized phase fraction f_R ~50%. White arrows = recrystallized interfaces. X symbols = large melted-recrystallized zones. The black line going from top to bottom is an artifact due to microtomy.

Before analysis of indentation data, the origin of the contrast observed on HVC UHMWPE samples is going to be discussed. Cryo-ultramicrotomy surfacing is believed to produce extremely flat surfaces that would reflect light and appear bright under optical microscope (this is actually what is observed on melt-crystallized and HVC POM samples). Consequently, dark regions could reveal a more significant relief that would reflect less light. This relief difference has been confirmed by Atomic Force Microscopy observation: it is seen in Fig. 10 that the left region, which appears dark, presents a higher roughness. In addition, height and lateral dimensions of the bumps in the dark zone are in the same order of magnitude of light wavelength, confirming that interactions between light and surface are possible.

Nascent UHMWPE is suspected to have considerable internal stresses created during simultaneous polymerisation and crystallisation [13]. Therefore, one possible explanation for the observed relief would be that these internal stresses relax after microtomy to create micrometric bumps. In this case, the relief would not appear in recrystallized zones, and dark zones would reveal the presence of nascent material.

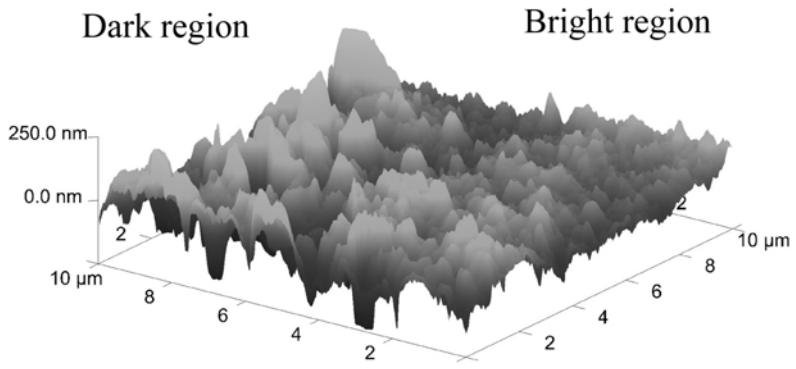

Fig. 10. AFM height image obtained in standard tapping mode showing the relief difference between dark and bright regions.

Additional optical microscopy observations have been conducted on HVC UHMWPE samples with different fractions of recrystallized phase to confirm this hypothesis. In Fig. 11, it is observed that a sample with a low recrystallized phase fraction (determined by DSC) effectively exhibits mainly dark zones. Practically, it is of great interest to get an insight of fraction of recrystallized material and the spatial distribution of the two phases. Considering the hypothesis that recrystallized phase appears brighter, two types of interfaces are observed within HVC UHMWPE samples: open interfaces (i.e. interparticle voids) appearing black and recrystallized interfaces appearing white. It is noteworthy that while at low recrystallized phase fraction (Fig. 11) there is numerous open interfaces, at higher fraction of recrystallized phase (Fig. 9) they have quasi-disappeared. In Fig. 9, i.e. at high f_R, it is observed that there are large recrystallized zones, which is consistent with the thick fibrils observed on fracture surfaces from f_R~50%.

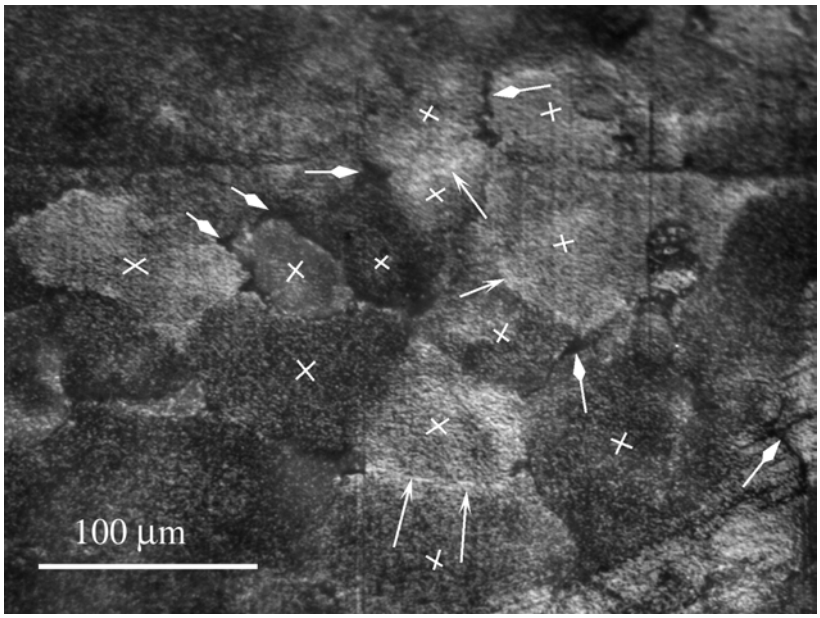

Fig. 11. Optical micrography of HVC UHMWPE. Recrystallized phase fraction f_R ~5%.
Thick arrows = open interfaces. Thin arrows = recrystallized interfaces.
X symbols = nascent particles.

To ultimately confirm the presence of two phases with different crystallinities and hence different moduli, local mechanical properties from nanoindentation experiments are presented. The local elastic moduli are displayed in front of the corresponding optical micrographies (Fig. 12 and Fig.13). The elastic moduli obtained on melt-crystallized material are presented with their mean value μ and their standard deviation σ. It appears that HVC material local mechanical properties are strongly heterogeneous with Young's moduli varying from 4.6 GPa to 9.9 GPa for HVC POM and from 1.2 GPa to 2.2 GPa for HVC UHMWPE. High elastic modulus regions can be attributed to nascent phase and low elastic modulus ones to melted-recrystallized phase. As already evoked in the experimental section, local elastic moduli from nanoindentation are usually higher than conventionally measured macroscopic ones and cannot be compared. However, the ratio of ~2 between nascent and melt-crystallized elastic moduli estimated in our previous work [7] from macroscopic mechanical tests is found again here.

The combined analysis of optical micrographies and nanoindentation results shows that the recrystallized phase is both located at particle interfaces (pointed out by arrows in Fig. 12 and Fig. 13) and also within nascent particle (pointed out by circles in Fig. 12 and Fig. 13). It is also noted that intermediate moduli have been measured (for example between 200 μm and 300 μm for HVC UHMWPE). As shown by finite element analysis [14, 15], the local moduli obtained by nanoindentation are influenced by a large zone around the indents, which make difficult the interpretation of these intermediate moduli. They could be attributed to zones with effectively intermediate moduli or originate in the presence of recrystallized material close enough to the indent to influence local elastic modulus value.

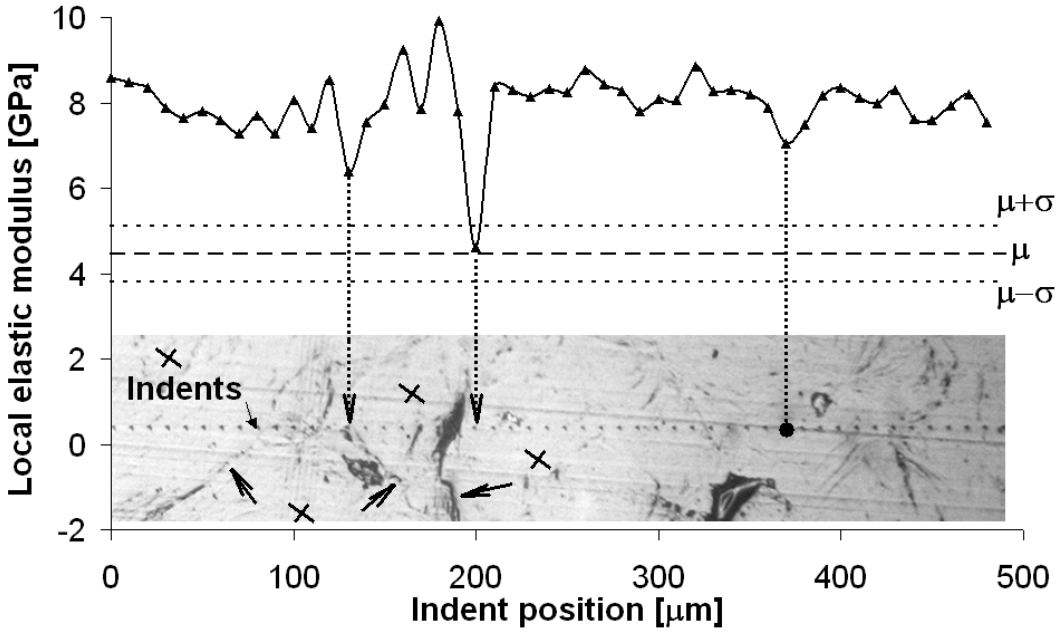

Fig. 12. Combined optical microscopy and nanoindentation of HVC POM (plain line). μ and σ are the mean value and the standard deviation of melt-crystallized sample local Young's moduli (dotted lines). X symbols = nascent particles. Short arrows = interfaces. Long arrows = recrystallized phase at particle interfaces. Plain circle = softer zone within nascent particle.

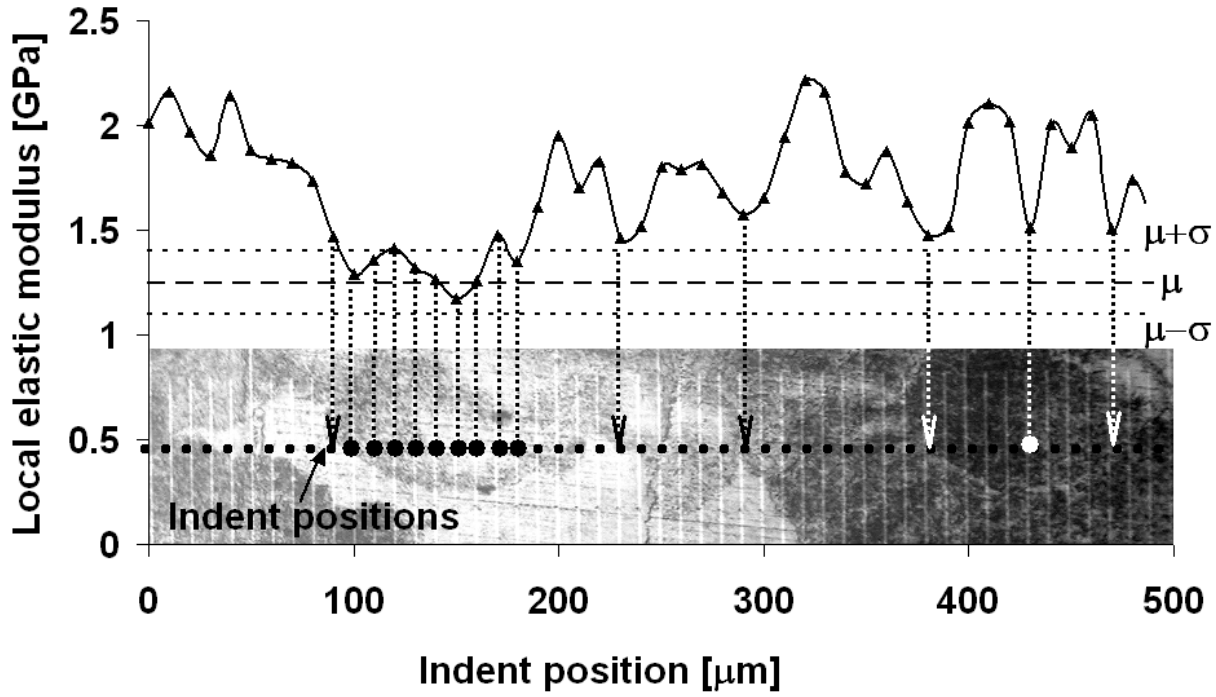

Fig. 13. Combined optical microscopy and nanoindentation of HVC UHMWPE (plain line). μ and σ are the mean value and the standard deviation of melt-crystallized sample local Young's moduli (dotted lines). Plain circles = softer zones within nascent particles.

In the particular case of UHMWPE, nanoindentation measurements are only partially consistent with the previous hypothesis that nascent phase appears dark and recrystallized phase appears bright. This could result from :

- the influence of the indent environment in the three directions (for instance an indentation in a soft zone closed to a stiff zone would result in an overestimated modulus [14, 15]),
- possible modulus heterogeneities inside the nascent particles: even if nascent UHMWPE is globally more crystalline, the presence of low cristallinity zones cannot be excluded. These zones would appear dark as the optical contrast is not related to the cristallinity but originates in nascent UHMWPE internal stresses.

The experiments carried out in this first section show that a part of the recrystallized phase is located at particle interfaces, but not only. In particular, at high recrystallized phase fractions, it appears that some particles have been completely melted-recrystallized while others have been kept at the nascent state and only exhibit surface melting-recrystallization. It leads us to conclude that the melting, due to self-heating under HVC impacts, would first take place at interfaces but then would also occur within nascent particles. Located at the interfaces, the melting/recrystallization of nascent polymer should strongly contribute to the welding of the particles.

4 Discussion

4.1 Review of the different possible sintering mechanisms

In light of existing work on the subject, different sintering mechanisms are considered, before and after the local melting.

Molecular interaction forces (Van der Waals) in amorphous phase are too low to provide strong cohesion, and strength of structural polymers originates in entanglements and crystallites that link macromolecules together [16]. Consequently, a good sintering could only be provided by the creation of entanglements or crystallites that can connect molecules from adjacent particles.

As UHMWPE and POM are highly crystalline polymers, particularly at the nascent state, sintering by diffusion and intertwining of amorphous chains is likely impossible before melting of the crystallites. Indeed, on a 70% or 90% crystalline polymer there is only a small proportion of amorphous-amorphous interfaces, which would be insufficient to provide a good overall sintering. In addition, a part of amorphous phase is formed of chains also belonging to one or more crystallites, thus with limited diffusion possibilities.

However, crystallographic welding [17], promoted by high crystal mobility near the melting temperature and high pressures, would be possible before local melting. Chain diffusion within the crystal is suspected to play an important role in the crystal matching and this kind of sintering is believed to be a very slow mechanism [17]. It could occur in the first stage of HVC, but we believe that the processing time (~ 1 min) is too short to obtain a good sintering by crystallographic welding. It is consistent with the fact that it has not been possible to obtain an efficient welding of the particles without partial melting. It is worth noting that after melting of the interfaces the contribution of crystallographic welding to the sintering, if any, will be lost.

This analysis shows that significant sintering could not occur during HVC without local melting-recrystallization. Ward et al. have succeeded in welding polymer fibers by significant local melting at the surface of the fibers followed by epitaxial recrystallization [18]. Similarly, in the case of polymers processed by HVC, it is thought that nascent particles are welded by melted-recrystallized material that appears firstly at particle interfaces.

The melting point would be reached locally by self-heating under HVC impacts. During the first dozen of impacts, self-heating is likely caused by visco-elastic and visco-plastic energy dissipation due to significant oedometric elastic deformation and to plastic deformation under the impacts. Then, since the sample is fully dense, self-heating is only caused by viscoelastic energy dissipation which is believed to originate both in molecular motions (classical interpretation of viscoelastic phenomena in polymers [9]) and friction between non-welded particles. This last phenomenon would cause localized self-heating at particle interfaces and therefore could explain that melting first occurs there.

The amount of melted polymer increases with HVC impacts as schematised in Fig. 14 and governs the microstructure of the final material. At low f_R (~20%), the material is fully dense and the particles are welded together by recrystallized phase. At higher f_R, it has been observed that recrystallized phase can be located also within the nascent particles. It is assumed that the recrystallized phase will percolate at a certain fraction to form a continuous matrix where small regions of nascent material would act as reinforcements (Fig. 14).

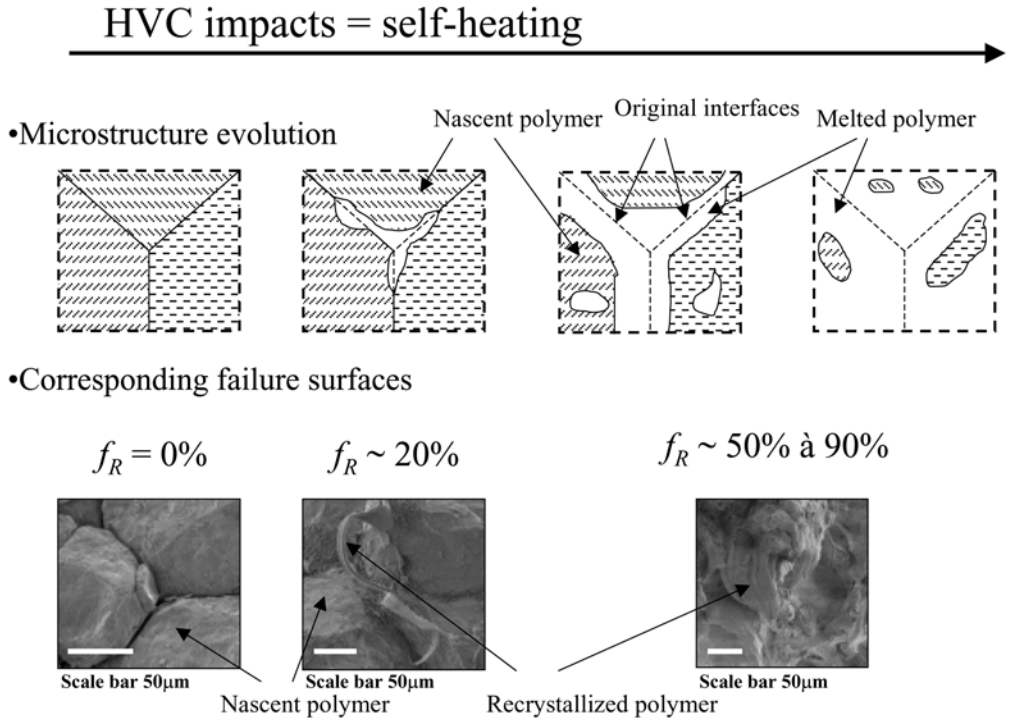

Fig. 14. Scenario of the sintering mechanism involved in HVC.

When the local melting within the interfaces is attained, two principal mechanisms can be involved at the molecular scale to provide welding between the particles: diffusion and co-crystallization of the chains. At the melt state, the mobility of the chains is sufficiently high to promote their diffusion across the interface. Intertwining of the chains is possible and entanglements between chains coming from adjacent particles could be created and would form physical strong links.

Then, after recrystallization, there is a high probability to find chains coming from two adjacent particles in crystal lamellae located at the interface. This co-crystallization will provide additional strong links between the particles. Several studies on semi-crystalline welding have shown that co-crystallization significantly contributes to the strength of a welded interface [19, 20]. The formation of entanglements and co-crystallites at the interface has been sketched in Fig. 15.

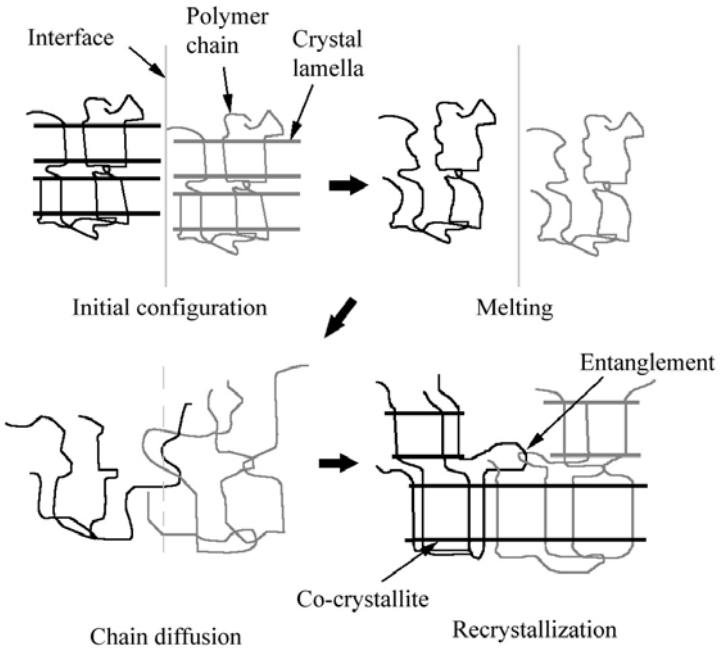

Fig. 15. 2D schematic representation of the welding mechanisms at the molecular scale

4.2 Sintering quality

It is now proposed to discuss the strength of the local welds and then the resulting quality of the overall sintering.

4.2.1 Efficiency of the welding at the molecular

Chain diffusion implies large scale molecular motions that are described by the reptation theory [21, 22]. In this model, the chain is confined to a tube representing the topological constraints imposed by the entanglements. The reptation time t_{rep} is the time needed for the molecule to escape from its initial tube. t_{rep} depends on the molar mass and the density of entanglements [22]:

$$t_{rep} = \tau_1 \frac{N^3}{N_e} \tag{3}$$

N is the number of monomer units per chain, N_e the number of monomer units between entanglements, and τ_1 is the microscopic time of monomer motion. This time is believed to correspond to the principal relaxation time in a polymer melt which is around 10^{-10} s just above the melting temperature for PE and POM [21, 23, 24]. Using the reptation theory,

Wool et al. [25, 26] have calculated the so-called average interpenetration distance at a polymer-polymer interface χ in order to model polymer welding. They demonstrated the following scaling law:

$$\chi(t) \propto (t/M)^{1/4} \tag{4}$$

t is the welding time and M the molar mass. At $t = t_{rep}$, the chain has completely escaped from its initial tube and hence has no memory of its initial configuration. It follows that an initially existing interface cannot be distinguished anymore at the molecular scale. This can also be expressed as $\chi(t_{rep}) \sim R_g$ [26] where R_g is the radius of gyration given by [22]:

$$R_g = b\sqrt{\frac{N}{6}} \tag{5}$$

$$b^2 = C_\infty b_0^2 \tag{6}$$

b is the effective length bond and C_∞ the characteristic ratio representing the flexibility of the chain. $C_\infty \sim 6$ for PE and $C_\infty \sim 7.5$ for POM [27].

To discuss the amount of diffusion involved in HVC after the melting of an interface, the interpenetration distance $\chi(t)$ has been calculated:

$$\chi(t) = R_g\left(\frac{t}{t_{rep}}\right)^{1/4} \tag{7}$$

R_g and t_{rep} were obtained from equation (3) and (5) using $N = 1500$ and $N_e = 67$ for POM [6, 28] and $N = 280\,000$ and $N_e = 89$ for UHMWPE [7, 28]. POM reptation time is approximately 0.01 s, while UHMWPE one is more than 20,000 s due to its very high N. It follows that interpenetration is more difficult within UHMWPE. It can be deduced from equation (4) that, for a given χ, the interpenetration time t is proportional to the molar mass, thus it takes approximately 100 times longer for UHMWPE chains to interpenetrate on a given distance. The interpenetration distance χ has been plotted as a function of time in Fig. 16 for POM and for UHMWPE.

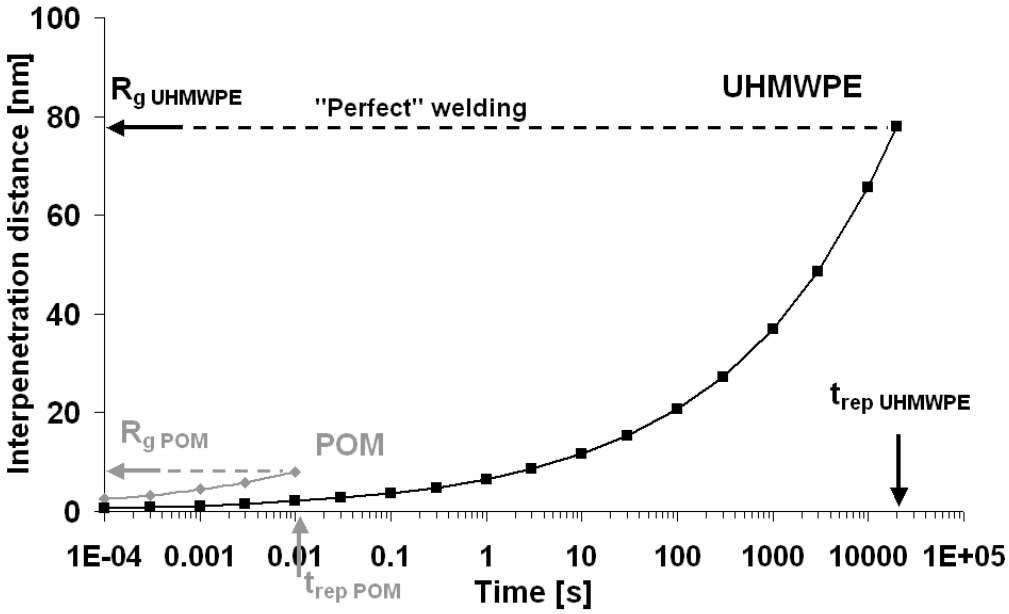

Fig. 16. Average interpenetration distance at the interface from reptation theory.

During HVC, particle interfaces would be maintained at the melt state for approximately 60 s. It follows that this time is largely sufficient to provide a complete erasure of the interface for POM. On the contrary, due to extremely long chains, the diffusion of UHMWPE is very slow and 60 s only allow a partial interpenetration. The very long diffusion time of UHMWPE has been previously underlined by Buckley et al. who demonstrated that diffusion defects remain even after the 2 hours sintering process generally used [29, 30]. Indeed, 6 hours (i.e. ~ t_{rep}) would be necessary to achieve a complete diffusion during a sintering just above the melting temperature. It is concluded that the sintering provided by diffusion and following intertwining within the melted interface depends on the nature of the polymer. A complete diffusion would be achieved for a polymer with a low reptation time (i.e. an injectable/extrudable grade), while for a high molecular weight polymer exhibiting a particularly high reptation time, the diffusion will be incomplete. However, it should be underlined that several phenomena not taken into account in Wool interpenetration model could accelerate chain diffusion for HVC process. It is for instance thought that the swelling during melting as well as the significant pressure applied during the impacts (~ 400 MPa during ~ 5 ms [31, 32]) would promote chain diffusion across the interface.

Only considering the reptation model, the interpenetration distance obtained during HVC would be already sufficient to form co-cristallites at the interface. Indeed, Fig. 16 shows that after 60 s an interpenetration distance of 20 nm is attained for UHMWPE, which, considering characteristic dimension of amorphous phase inserted between crystallites (~ 10-20nm), would be adequate to create strong links by co-crystallization during cooling. It is thought that thanks to co-crystallization, a large diffusion is not absolutely required to obtain a strong welding. Therefore, even if chain diffusion defects are likely present at particle interfaces within HVC UHMWPE, it is believed that HVC provides strong welds between nascent particles by co-crystallization.

4.2.2 Overall sintering quality

The overall sintering quality will depend on the fraction of welded interfaces and therefore likely on the amount of recrystallized material. Material mechanical properties, in particular the fracture strain, provide an insight of the overall sintering quality. Fracture strains from tensile tests at 0.001 s^{-1} obtained in previous works [7, 32] have been plotted as a function of f_R in Fig. 17. For POM, results from mechanical tests at 130°C are reported. Testing at high temperature avoids premature failure due to intrinsic brittleness of POM nascent particles.

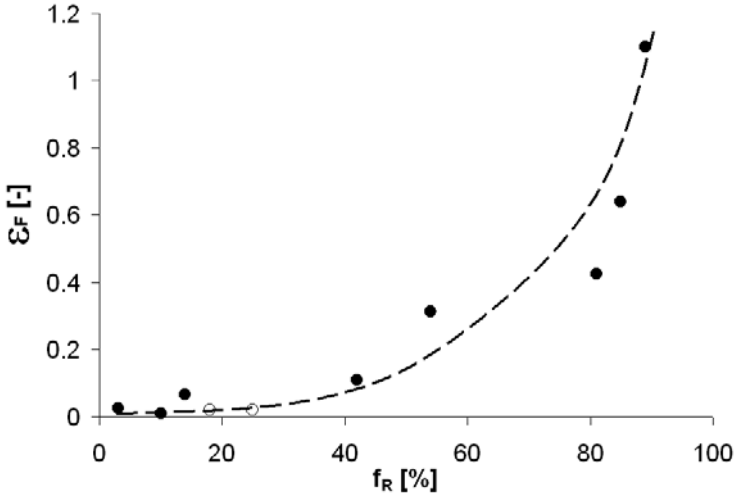

Fig. 17. Fracture strain ε_F versus recrystallized phase fraction f_R from tensile tests. Filled symbols = HCV UHMWPE tensile tests at 20°C [7]. Open symbols = HVC POM tensile tests at 130°C [32].

Significant ductility (i.e. 30 % to more than 100 % true strain) is obtained on HVC sample with at least 50% of recrystallized phase while below f_R ~30 %, samples are brittle (i.e. they exhibit less than 10 % true strain). Very high pressures reached during the impacts (in the range of several hundred MPa [31, 32]) induce high plastic deformation of the particles that leads to a quasi-complete densification of the material [6, 7]. However, as seen on Fig. 10 and Fig. 12, some localized interparticle voids are present at low recrystallized phase fraction. In addition, a close examination of Fig. 7 shows that fibrils do not cover the whole particle surfaces, thus it is suspected that a significant part of the interfaces, even if in close contact, have not been melted-recrystallized, leading to a material only partially consolidated. It follows that during mechanical testing of the material only a partial amount of interfaces will be able to transmit the force and stress concentration will occur and initiate fast cracking and breaking of the sample. It has been observed that brittle samples exhibit higher strains during compressive testing [6], which reinforce the idea that unwelded interfaces exist at low recrystallized phase fraction. Indeed, cracking due to these sintering defects will be reduced under compressive stress state leading to a higher ductility in this case. The brittleness at low f_R is thus attributed to the presence of numerous "unwelded" interfaces and not to diffusion defects within welded interfaces. As schematised in Fig. 14, the increasing fraction of recrystallized phase leads to more and more welded interfaces and thus higher fracture strains. It follows that for a given polymer, the overall sintering quality is governed by the fraction of recrystallized material. It is assumed that a percolation of the recrystallized phase could occur and would result in a significant increase of the fracture strain by changing the mechanical coupling between the two components. In light of the

fracture strain evolution with f_R (Fig. 17), the percolation threshold of the recrystallized phase would be around 50 % since the fracture strain significantly increases from this value.

5 Conclusion

Two nascent highly crystalline polymer powders have been successfully processed by the new HVC technique via sintering [6, 7]. It is assumed that HVC impacts provoke self-heating within the sample, firstly at particle interfaces due to friction between the particles. The melting temperature of the nascent polymer would thus be attained locally in this zone. Within melted interfaces the sintering would then occur by diffusion and intertwining of the chains and by co-crystallization during cooling. This sintering scenario could be universal for all semi-crystalline polymers.

Considering the reptation theory, it has been shown that HVC allows the complete diffusion of the chains for classical molecular weight polymers. On the contrary, ultra high molecular weight polymers such as UHMWPE would only partially diffuse, but the interpenetration of the chains would be sufficient to obtain co-crystallization and therefore a good welding of the melted interfaces.

The overall sintering quality seems to be governed by the fraction of recrystallized material. At low f_R, the melting would not be achieved within all interfaces, thus leaving unwelded particles. Therefore a limited fracture strain is observed for these samples due to stress concentrations that initiate fast cracking. A high f_R is needed to obtain a significant ductility, which has been possible for UHMWPE but not for POM, due to polymer flowing at ejection and thermochemical degradation above $f_R \sim 20$ %.

These results are precious to extend HVC to others polymers. It appears that HVC of conventional molecular weight polymers would be limited by polymer flowing at ejection. It is worth noting that it would be conceivable to extend HVC to amorphous polymers with a low reptation time, as a complete diffusion would be reached at melted interfaces.

Regarding very high molecular weight polymers, due to low diffusion rate (i.e. high reptation time), chain diffusion defects remain within HVC material. However, a strong welding of the interfaces would be provided by co-crystallization and therefore the use of semi-crystalline polymers would likely be essential in this case.

References

1. Parasnis NC, Ramani K. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 1998;9:165-172.
2. Kelly JM. Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer reviews 2002;42:355-371.
3. Andena L, Rink M. Polymer Engineering and Science 2004;44:1368-1378.
4. Hambir SS, Jog JP, Nadkarni VM. Polymer Engineering and Science 1994;34:1065-1069.
5. Al Jebawi K, Sixou B, Seguela R, Vigier G, Chervin C. Journal of Applied Polymer Science 2006;102:1274-1284.
6. Jauffrès D, Lame O, Vigier G, Doré F, Chervin C. Journal of Applied Polymer Science 2007;106:488-497.
7. Jauffrès D, Lame O, Vigier G, Doré F. Polymer 2007;48:6374-6383.

8. Rastogi S, Lippits DR, Hohne GW, Mezari B, Magusin PCMM. Journal of Physics: Condensed Matter 2007;19:205122.
9. Ward IM, Sweeney J. Mechanical properties of solid polymers. London: Wiley, 2004.
10. Labour T, Ferry L, Gauthier C, Hajji P, Vigier G. Journal of Applied Polymer Science 1999;74:195-200.
11. Van Landingham MR, Villarrubia JS, Guthrie WF, Meyers GF. Macromol. Symp. 2001;167:15-43.
12. Jauffrès D, Lame O, Vigier G, Fridrici V, Doré F. Publication in progress 2007.
13. Morin FG, Delmas G, Gilson DFR. Macromolecules 1995;28:3248-3252.
14. Lee SH, Wang S, Pharr GM, Xu H. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2007;38:1517-1524.
15. Gauthier C, Chazeau L, Gaertner R. A too-often-neglected, fundamental explanation for interface gradients - mechanical coupling. Gordon Research Conference. Ventura, CA, 2002.
16. Mark JE. Physical properties of polymers. Washington, DC: American Chemical Society, 1993.
17. Al Jebawi K, Sixou B, Seguela R, Vigier G. Journal of Applied Polymer Science 2007;106:757-764.
18. Ward IM, Hine PJ. Polymer 2004;45:1413-1427.
19. Bonten C, Schmachtenberg E. Polymer Engineering and Science 2001;41:475-483.
20. Xue YQ, Tervoort TA, Rastogi S, Lemstra PJ. Macromolecules 2000;33:7084-7087.
21. De Gennes PG, Leger L. Annual Review of Physical Chemistry 1982;33:49-61.
22. Doi M, Edwards SF. The theory of polymer dynamics. Oxford, UK: Oxford University Press, 1986.
23. Robelin-Souffaché E, Rault J. Macromolecules 1984;17:337-339.
24. Porter CH, Lawler JH, Boyd RH. Macromolecules 1970;3:308-314.
25. Kim YH, Wool RP. Macromolecules 1983;16:1115-1120.
26. Wool RP, Yuan BL, McGarel OJ. Polymer Engineering and Science 1989;29:1340-1367.
27. Zhang LX, Xia A, Zhao DL. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics 2000;38:3163-3167.
28. Ferry JD. Viscoelastic properties of polymers. 3rd ed. New York: Wiley, 1980.
29. Buckley CP, Wu J, Haughie DW. Biomaterials 2006;27:3178-3186.
30. Haughie DW, Buckley CP, Wu J. Biomaterials 2006;27:3875-3881.
31. Azhdar B, Stenberg B, Kari L. Polymer Testing 2005;24:909-919.
32. Unpublished data of the author.

B Microstructure of semi-crystalline polymer nascent powders processed by High Velocity Compaction and relationships to mechanical properties

D. Jauffrès[1], O. Lame[1*], G. Vigier[1], F. Doré[2]

[1]MATEIS, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, Bât. B. Pascal 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne cedex, France
[2]CETIM, 7 rue de la presse, BP802, F-42952 Saint Etienne cedex 9, France

Abstract
High Velocity Compaction is a new technique that allows the processing of nascent semi-crystalline polymer powder via sintering. It consists in impacting several times a powder-filled die, regulated at a temperature near the polymer melting point. HVC has been successfully used to process Polyoxymethylene (POM) and Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) nascent powders. HVC materials reveal to be composed at the micrometer scale of the starting nascent phase and a recrystallized phase resulting from local melting provoked by the impacts. In this study, the semi-crystalline structure at the nanometer scale, i.e. the size, morphology and arrangement of the crystallites, is investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Small Angle X-ray Scattering (SAXS) and Atomic Force Microscopy (AFM). Then, the molecular topology of the materials is discussed, in particular the density of intercrystalline links (tie molecules and entangled loops). The modifications occurring within nascent phase during HVC have been addressed and the differences between POM and UHMPWE nascent phases are emphasized. Finally, the mechanical properties of HVC materials are discussed in relation with the two-scale microstrutures of HVC materials.

Keywords
High Velocity Compaction, semi-crystalline polymers, nascent, microstructure.

1 Introduction

Nascent or as-polymerized refer to the state of the polymer directly after the polymerization, before any subsequent operation involving melting, such as pelletization. Nascent semi-crystalline polymers come in powder form and are generally characterized by a particularly high crystallinity, hardly accessible by crystallization from the melt [1-4]. Nascent microstructures of semi-crystalline polymers and their formation have not interested many researchers, mainly because quasi-all processing methods involve a melting stage and "bulk" nascent polymer with valuable strength is impossible to obtain. However, the few papers available concerning nascent semi-crystalline polymers show that their microstructure would be very different from that of melt-crystallized materials [3, 5-8].

High Velocity Compaction (HVC) is an innovative process developed in collaboration with CETIM (Technical Center of French Mechanical Industry) that allows the processing of nascent semi-crystalline powders via sintering. It consists in applying several controlled energy impacts to a heated and powder-filled die (Fig. 1).

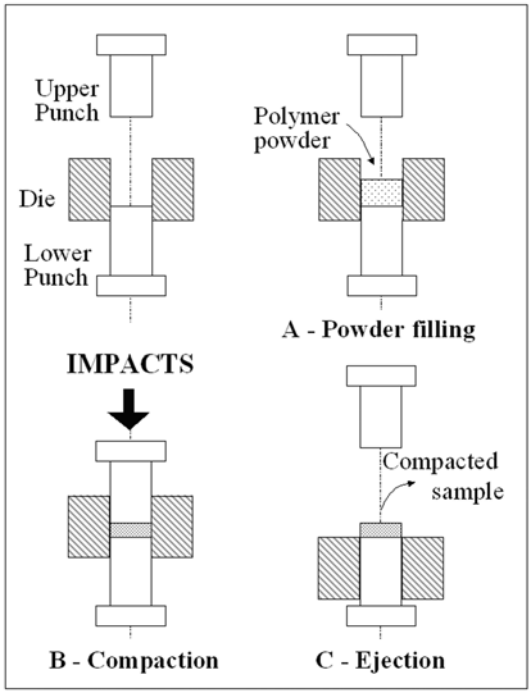

Fig. 1. Schematic representation of the three steps of the HVC process.

The temperature of the tools is precisely regulated at the so-called processing temperature, chosen between 20 to 30°C below the melting peak temperature of the polymer. Before filling, the powder is pre-heated for approximately 30 minutes at the processing temperature. The energy of each impact is also precisely controlled, and after a static pre-compaction stage, up to 100 impacts are performed at the frequency of 1 impact/s. The repeated impacts provoke self-heating, preferentially at particle interfaces, which induces local melting. The welding of the particles is provided by the subsequent recrystallization of the polymer [9, 10]. Important drawbacks of conventional melt-processing, caused by the complete melting stage, such as shrinkage, cavity formation or chemical degradation, are thus limited by the use of HVC. In addition, HVC allows the processing of non-melt processable polymers within a short processing time compared to conventional sintering of these polymers. A semi-crystalline polymer with high shrinkage and high sensitivity to

degradation, the Polyoxymethylene (POM), and a non-melt processable semi-crystalline polymer, the Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) have been processed by HVC. Mechanical and physical characterization of the materials obtained have been reported previously [10, 11].

After local melting provoked by the impacts, the polymer recrystallizes with a lower cristallinity degree. It follows that HVC material is composed of two phases of the same polymer, but with different crystallinities: the nascent phase and the so-called recrystallized phase. In addition, it has been established that the recrystallized phase is preferentially located at particle interfaces, owing to a more significant self-heating in these zones [9]. HVC materials have thus a two-scale structure since the two semi-crystalline phases are also composed at the nanometer scale of crystallites separated by amorphous regions. A schematic representation of HVC material structure at the micrometer scale, i.e. the arrangement of nascent and recrystallized phases, is displayed in Fig. 2.

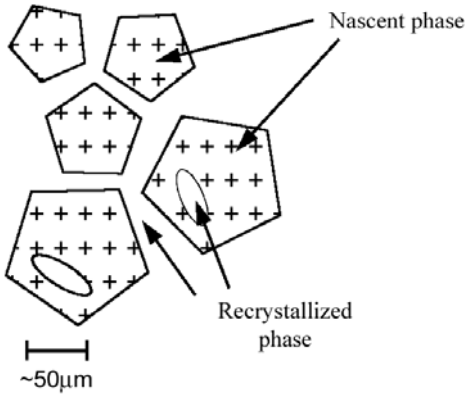

Fig. 2. Schematic representation of HVC material structure at the micrometer scale.

The fractions of nascent and recrystallized polymers have been evaluated from the overall crystallinity degree measured by DSC [11]. A significant fraction of nascent material is retained during the HVC process, allowing us for the first time to investigate the mechanical properties resulting from the specific structure of nascent polymers. Both HVC UHMWPE and HVC POM exhibit an increased stiffness. Regarding mechanical behavior, HVC POM reveals to be always brittle at 20°C, even in compressive stress state, while HVC UHMWPE is ductile and exhibits significant true fracture strains. This difference is suspected to originate in nascent properties of materials. In particular, nascent POM seems to be intrinsically brittle [10].

The characteristics of nascent semi-crystalline microstructure, i.e. the crystallinity degree, the size, morphology and arrangement of the crystallites and the molecular topology govern the mechanical properties of semi-crystalline polymers [12-14]. Previous studies have reported that nascent UHMWPE has rather small crystallites compared to thick crystallites generally observed in melt-crystallized UHMWPE [15-17]. In the case of nascent POM, Small Angle X-ray Scattering performed by Al Jebawi et al. have shown that the structure would be very disordered and that crystallite thicknesses would be similar to that of melt-crystallized material [18, 19]. Unfortunately, nascent polymer molecular topology, in particular the density of intercrystalline links (i.e. tie molecules and entangled loops), has never been comprehensively addressed. Lack of data concerning nascent

microstructures of POM and UHMWPE, as well as questioning about its evolution during HVC, have motivated this study.

An investigation of the starting nascent semi-crystalline microstructure and its evolution during HVC processing is reported. Size, morphology and arrangement of the crystallites have been characterized by DSC, SAXS and Atomic Force Microscopy (AFM) for the nascent powders and the HVC materials. Then it is aimed to have an insight of the density of intercrystalline links within nascent and HVC materials. It allows us to have a complete view of HVC material two-scale microstructure. In the last section, it is attempted to relate mechanical properties of HVC materials to their structure, both at the micrometer and nanometer length scale, with emphasize on differences between POM and UHMWPE.

2 Materials and methods

2.1 Materials

The UHMWPE nascent powder used as starting material for HVC processing is a commercial powder, GUR 4113, produced by Ticona (Oberhausen, Germany). The viscosity average molecular weight of this PE is reported to be 3.9 million g/mol by Ticona.

POM is directly pelletized for conventional processing after polymerization, and nascent powders are not commercially available. A nascent powder of Delrin grade 500 (molecular weight = 45,000 g/mol) was graciously provided to us by Dupont (Le Grand Saconnex, Switzerland).

As references, POM and UHMWPE processed by compression molding have been studied. Delrin500 has been molded in our lab while a commercial melt-crystallized UHMWPE processed by PolyHySolidur (Vreden, Germany) has been used.

Several samples processed by HVC have been selected for compressive tests and for investigation by SAXS and Atomic Force Microscopy (AFM).

2.2 Differential Scanning Calorimetry

A Perkin Elmer (Waltham, MA) DSC Pyris was used with a temperature ramp of 10°C/min. A mass of 5±1 mg has been used and precautions have been taken to have a stable sample contact surface, in order to keep a constant thermal transfer coefficient.

The crystal weight fraction Xc was determined by the conventional method as following :

$$Xc = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \qquad (1)$$

ΔH_m is the sample melting enthalpy (corresponding to the melting peak area) and ΔH_m^0 the melting enthalpy of a perfect crystal, i.e. 247 J/g for POM and 290 J/g for PE [20, 21].

The crystal volume fraction Φc was also calculated:

$$\Phi c = Xc \frac{\rho_a}{\rho_c - Xc.(\rho_c - \rho_a)} \qquad (2)$$

For crystal and amorphous densities, we used the following values: ρ_c=1.49 and ρ_a=1.21 for POM, and ρ_c=0.999 and ρ_a=0.855 for UHMWPE [20, 21].

2.3 SAXS

SAXS experiments were performed on a laboratory bench equipped with a 2D CCD camera. The Cu-Kα radiation (wavelength λ = 0.154 nm) was selected from a Rigaku (Tokyo, Japan) rotating anode and collimated owing to a specific point-focusing Goebel mirror from Xenocs (Grenoble, France). SAXS patterns display uniform rings, characteristic of isotropic materials. An azimuthal integration of the patterns can thus be performed to obtain the scattering intensities as a function of the scattering angles 2θ.

After subtracting noise from the CCD camera and background intensity, the scattering intensities were normalized by the transmission factor and the quantity of matter, i.e. the thickness of the samples [22]. For POM powder, the thickness considered was the real thickness multiplied by the relative apparent density of nascent POM powders (~0.6). Finally, the Lorentz-corrected profile $I(q)q^2$ versus the norm of the scattering vector $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ is presented.

The average long period Lp of the scattering lamella stacks was calculated by Bragg's law:

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{peak}} \qquad (3)$$

where q_{peak} is the norm of the scattering vector at the peak intensity. DSC crystallinity Φc was used to obtain an estimation of crystal and amorphous thicknesses l_c and l_a:

$$l_c = \Phi c.L_p \quad \text{and} \quad l_a = L_p - l_c \qquad (4)$$

The correlation function approach [23, 24] was used to evaluate the local crystallinity in the lamellae stacks Φc_{st} and also lc and la independently from DSC data.

The Fourier transform of Lorentz-corrected SAXS profile is computed and normalized by Q,, the integrated scattering intensity, to obtain γ(r), the so-called correlation function where r represents the distance in real space:

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^\infty I(q) q^2 \cos(qr) dq}{Q} \qquad (5)$$

$$Q = \int_0^\infty I(q) q^2 dq \qquad (6)$$

To calculate γ(r), it is needed to extrapolate the data at low q (beam stop) and high q. At low q, an extrapolation was done considering a power law, and from q~1 nm^{-1} a Porod law was used :

$$\lim_{q \to \infty} I(q) = \frac{K}{q^4} e^{-\sigma^2 q^2} \qquad (7)$$

K is the Porod constant and σ a parameter related to the thickness of the transition layer between the two components [23]. Then, by analogy with the correlation function of an ideal two phase system, it is possible to estimate the long period L_p and the crystal volume fraction in the stacks Φc_{st}. Several methodologies have been proposed and it is worth noting that passing from an ideal system to a real microstructure is not so obvious [23]. L_p is obtained from the first maximun of γ(r) and is generally comparable to Bragg's law long period.

Φc_{st} was calculated using the so-called quadratic expression:

$$A = \Phi c_{st}(1 - \Phi c_{st}) L_p \qquad (8)$$

where A equals the intersection of the linear regression of γ(r) first points with γ(r) = 0 (Fig. 3). In our case, the solution superior to 0.5 is kept [24]. Then Φc_{st} was used to calculate crystal and amorphous thicknesses:

$$l_c = \Phi c_{st} . L_p \qquad \text{and} \qquad l_a = L_p - l_c \qquad (9)$$

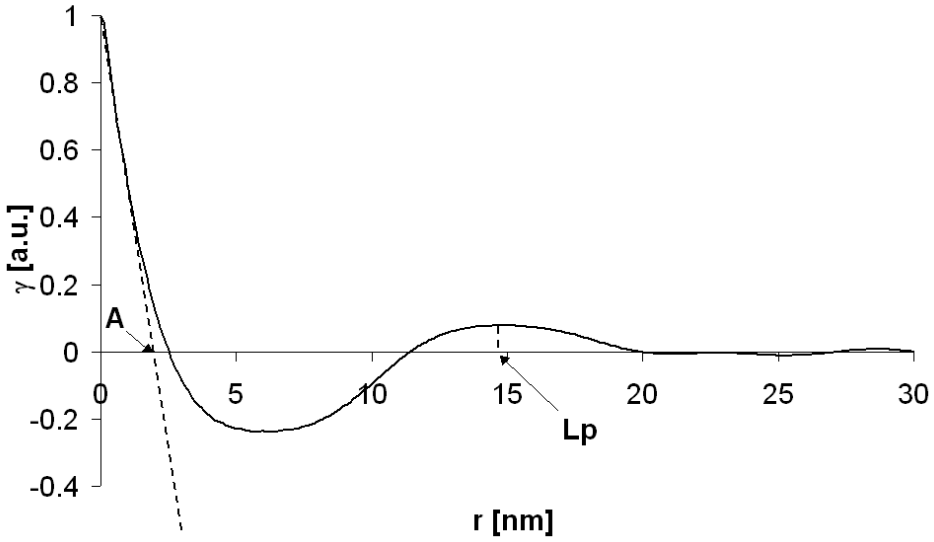

Fig. 3. *Correlation function γ(r) of real system and location of A and Lp.*

2.4 Atomic Force Microscopy

A Veeco (Santa Barbara, CA) NanoScope Dimension 3100 was used in tapping mode with tips oscillating in air at a frequency close to the cantilever resonance frequency (~300 kHz). The viscoelastic properties of the material are probed, and thus the phase image allows the differentiation of crystalline and amorphous regions [25]. Under the conditions used (i.e. moderate tapping), the harder component (crystal) appears bright while the softer one (amorphous material) appears dark. Extremely flat surfaces were prepared by ultramicrotomy at -110 °C.

2.5 Compression tests

Uniaxial compression tests were carried out to investigate intrinsic material behavior. The compressive stress state limits premature failure of the sample due to sintering defects, and thus effectively allows the characterization of HVC material intrinsic behavior.

*10 mm height parallelepiped samples (section 6 mm*6 mm) were compressed between two steel plates at a strain rate of 2.10^{-3} s^{-1}. The surfaces between the sample and the plates were lubricated to have the more homogeneous deformation possible.*

True stress σ and true strain ε were evaluated from Δl and F the measured displacement and force:

$$\left|\varepsilon\right| = \ln\left(\frac{h_0}{h_0 - \Delta l}\right) = -\ln(\lambda) \qquad (10)$$

$$\sigma = \frac{F}{S_0}\left(\frac{h_0 - \Delta l}{h_0}\right) \qquad (11)$$

h_0 and S_0 are the initial height and section of the sample, and λ is the draw ratio. An isovolume deformation is assumed to calculate the true stress.

2.6 Low Voltage Scanning Electron Microscopy

An FEI XL-30 ESEM FEG (Hillsboro, OR) was used at low accelerating voltage to observe nascent particles and failures surfaces. The use of low voltage (between 0.8 kV and 1.4 kV) allows the observation of non-conductive samples without metal coating.

3 Microstructure and molecular topology

3.1 Microstructure

3.1.1 UHMWPE

DSC

DSC has been performed on nascent UHWMPE powder, melt-crystallized UHMWPE and on three selected HVC UHMWPE. The thermograms are presented in Fig. 4. Nascent UHMWPE exhibits particular melt behavior, with an onset of melting 6°C higher than after crystallization from the melt. This high melting point has already been reported and seems to be always observed on nascent UHMWPE [1, 2, 15-17, 26-28]. In addition, it is irreversibly lost after the first melting. The Gibbs-Thomson equation predicts a dependence between crystal thickness (l_c) and melting temperature (T_m) [29]:

$$T_m = T_m^0.(1 - \frac{2\sigma_e}{\rho_c.\Delta H_m^0.l_c}) \qquad (12)$$

$T_m{}^0$ is the melting temperature of an infinite size crystal ($T_m{}^0$ = 141°C for PE [20]) and σ_e the surface free energy (related to folding regularity and perfection). Gibbs-Thomson equation does not seem to be valid for nascent UHMWPE since its observed melting temperature (peak at 141°C during a 10°C/min scan) would correspond to extremely large crystals, which is not consistent with TEM (Transmission Electron Microscopy) observations that reveal rather small crystallites [15]. Recently, several authors have underlined the particularly low mobility of the amorphous phase within the nascent state and its role played in the high melting stability of nascent UHMWPE crystals [16, 17, 26-28, 30]. This low mobility has been related to topological constrains created in the amorphous phase during simultaneous crystallization and polymerization. Furthermore, it has been shown that if it is given sufficient time, nascent UHMWPE can melt at lower temperatures. It has been suggested that melting by consecutive detachment of chain stem starts effectively at the temperature predicted by Gibbs-Thomson equation, but is hindered by the topological constrains and thus required significant time. However, a fast melting process would occur at higher temperature by simultaneous detachment of several chain stems, therefore giving rise to the high melting point observed at 10°C/min [28, 31]. After crystallization from the melt, such topological constrains do not exist and the melting at low temperature predicted by Gibbs-Thomson equation occurs during a 10°C/min DSC scan.

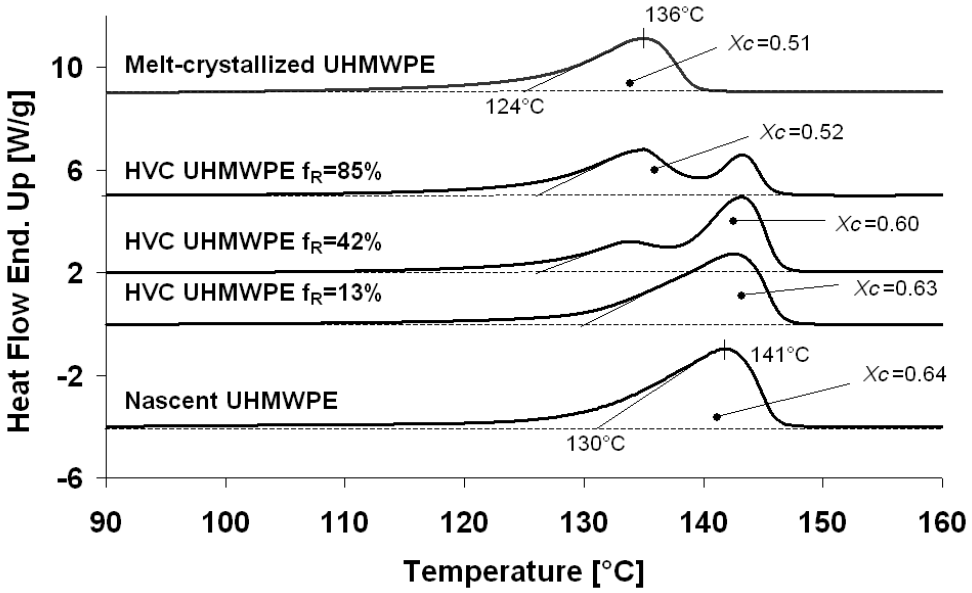

Fig. 4. DSC thermograms: evolution from nascent to melt-crystallized UHMWPE during HVC. The recrystallized phase fractions f_R was assessed from these DSC thermograms (average value from a deconvolution method and a crystallinity degree-based method. For details regarding these methods see ref. [11]).

As observed in Fig. 4, HVC UHMWPE can exhibit two melting peaks, which undoubtedly reveals the presence of both nascent and melted-recrystallized material. An important characteristic of nascent UHMWPE is its higher crystallinity degree (64%) compared to melt-crystallized material (51%). This specificity is quite common for nascent semi-crystalline polymers and come from simultaneous crystallization and polymerization [3]. It induces that the crystallinity of HVC UHMWPE decreases with the progressive appearance of recrystallized phase. The fraction of recrystallized phase f_R can be calculated from DSC thermograms by a deconvolution method and from the crystallinity degrees [11]. It is used in the following to designate the HVC samples. It is worth noting that volume and weight fractions of recrystallized phases are quasi-similar, as densities of the two components are closed (the difference is always inferior to 3%).

For HVC UHMWPE, the position and the shape of the recrystallized phase melting peak (i.e. the first peak) is similar to melt-crystallized UHMWPE melting peak, suggesting a similar semi-crystalline microstructure. Regarding the nascent melting peak (i.e. the second peak), it progressively shifts towards higher temperatures with increasing f_R (up to 2°C shift), suggesting modifications of the microstructure and/or of the topological constrains within the nascent phase.

SAXS

SAXS experiments were carried out to investigate UHMWPE nascent microstructures before and after HVC. Nascent powders give rise to a significant increase in SAXS intensity at low angles, owing to scattering by micrometric cavities and/or globular structure [32], that completely masks any scattering by crystallites. Consequently, SAXS has been performed on a compacted UHMWPE nascent powder to reduce the scattering due to porosity and/or globular structure and to reveal the scattering by crystallites. It has been checked that DSC thermogram of this compacted nascent UHMWPE is identical to the nascent powder one,

suggesting that crystalline structure has not undergone significant modifications. SAXS profiles recorded for nascent UHMWPE, melt-crystallized UHMWPE and three selected HVC UHMWPE are presented in Fig. 5. For nascent and melt-crystallized samples, microstructural parameters (long period L_p, crystal thickness l_c and amorphous thickness l_a) have been extracted using Bragg's law (Table 1) and correlation function approach (Table 2).

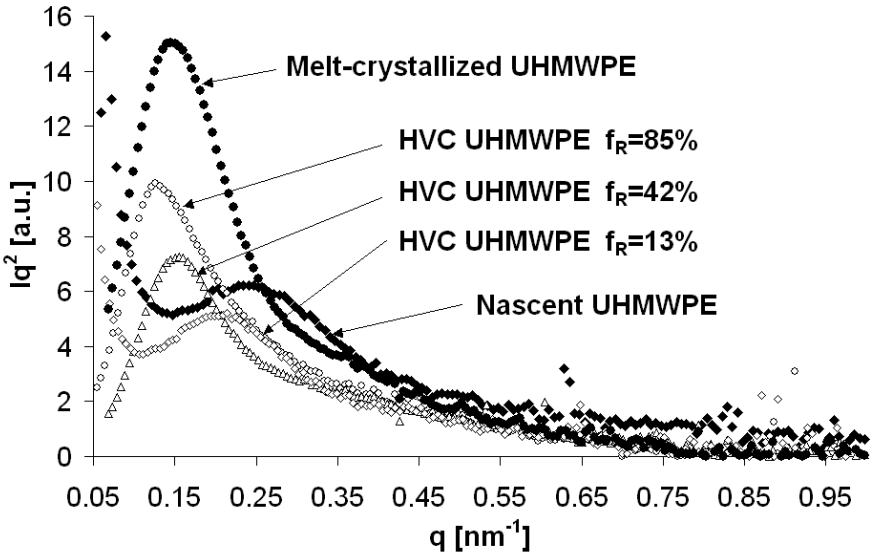

Fig. 5. Lorentz-corrected SAXS intensity profiles for nascent, melt-crystallized and selected HVC UHMWPE.

SAXS peaks are not very pronounced and it was even not possible to distinguish a correlation peak before applying the Lorentz correction, which denotes a very low degree of order for the five samples [33, 34]. For melt-crystallized sample, it is believed that crystallization in regularly stacked lamellae is hindered by the extremely high molecular weight [33]. The disorder of the structure seems to be higher for nascent and low f_R HVC samples as they exhibit lower scattering intensity from lamella stacks. One could also argue that weaker peaks of these samples originate in their higher crystallinity degree, since scattering peak intensity vary with $\Phi c_{st}(1-\Phi c_{st})$ [23, 35], but this effect would only account for a 10 to 20% intensity decrease.

It is observed that the nascent crystallites are thinner than the melt-crystallized ones, which corroborate the recent explanation proposed for nascent UHMWPE high melting point [28, 31]. In Table 2, it is noted that the local crystal volume fraction in the stacks (Φc_{st}) is higher than the global crystal volume fraction (Φc). It is a classical result, and an interpretation generally proposed is that pockets of amorphous phase are excluded from the stacks [23, 36]. Consequently, the most relevant value for crystal thickness should be the one calculated by the correlation function approach, i.e. around 20 nm for nascent UHMWPE and around 30 nm for melt-crystallized UHMWPE.

Table 1 UHMWPE microstructural parameters from Bragg's law.

	L_p (nm) [Bragg] ± 3%	Φ*c* [DSC] ± 2%	l_c (nm) [Bragg] ± 5%	l_a (nm) [Bragg] ± 5%
Nascent UHMWPE	26	0.61	16	10
Melt-crystallized UHMWPE	42	0.47	20	22

Table 2 UHMWPE Microstructural parameters from correlation function.

	L_p (nm) [CF] ± 3%	Φc_{st} [CF] ± 4%	l_c (nm) [CF] ± 4%	l_a (nm) [CF] ± 4%
Nascent UHMWPE	24	0.82	20	4
Melt-crystallized UHMWPE	38	0.74	28	10

Analysis of HVC materials SAXS profiles (displayed in Fig. 5) is not obvious as both nascent and melt-crystallized phases contribute to the scattering and there are probably two lamella populations. Consequently, in our point of view, it is not relevant to extract microstructural parameters from these profiles. However, some qualitative comments can be done. SAXS profiles of HVC UHMWPE show a progressive shift of the correlation peak toward low q that can be attributed to

- the appearance of the melt-crystallized phase contribution that exhibits a higher L_p,
- an increase of the crystallite average thickness within the nascent phase, since $l_c = \Phi_c . L_p$.

It is also noted that high scattering intensity at low q completely disappears if the amount of recrystallized phase is sufficiently high, which reveals that the pores and/or globular structure causing this scattering progressively disappear during HVC.

AFM

AFM has first been carried out on surfaces of nascent and melt-crystallized UHMWPE (Fig 6). The highly disordered character of both nascent and recrystallized UHMWPE structure, previously suggested by SAXS results, is corroborated by AFM images. Regarding crystallite size, AFM images also confirm our SAXS data: nascent UHMWPE exhibits crystallites between 10 to 20 nm thick while melt-crystallized UHMWPE shows thicker crystallites (up to 50 nm) with a large size distribution.

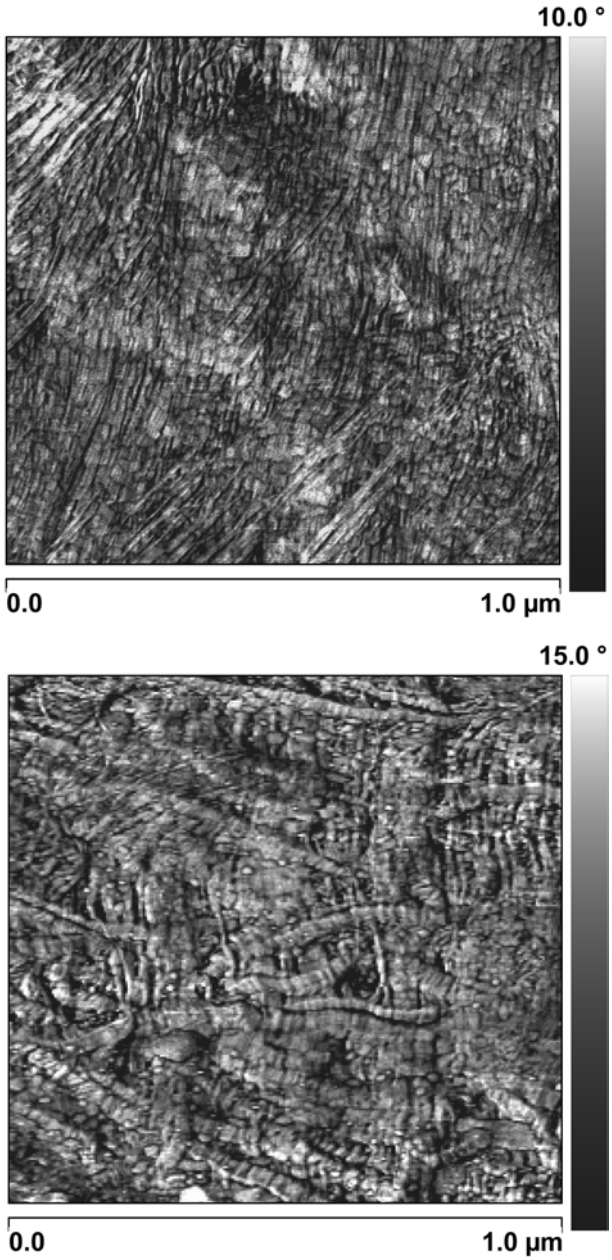

Fig. 6. Phase images of nascent (top) and melt-crystallized UHMWPE (bottom).

AFM images displayed in Fig. 7 provide a qualitative insight of the nascent structure evolution. At moderate HVC conditions, the microstructure is similar to that of nascent powders. However, after severe HVC conditions, the original nascent microstructure

changes for a nascent "thickened" structure (Fig. 7b), which is consistent with SAXS profiles. In some places, if the temperature reached locally is sufficient to melt the thickest nascent crystallites, a recrystallized structure is formed during cooling (Fig. 7c). Due to its very high molecular weight, even after melting-recrystallization, the UHMWPE keep a disordered structure. We manage to distinguish recrystallized zones from nascent zones thanks to an optical contrast due to higher roughness of nascent phase that likely originates in internal stresses relaxation after microtomy [37].

It is noted that UHMWPE recrystallized structure within HVC material seems to differ from melt-crystallized morphology obtained by compression molding. Indeed, it seems to have a particular granular structure, similar to the one several times reported by Strobl et al. [38, 39] and Magonov [25]. For these authors, the granular structure would be the first stage of crystallization, before complete "joining" of the crystal blocks to form lamellae. It has been shown that this structure disappears after annealing. The differences between compression molded material and recrystallized phase structures could thus originate in different thermal histories.

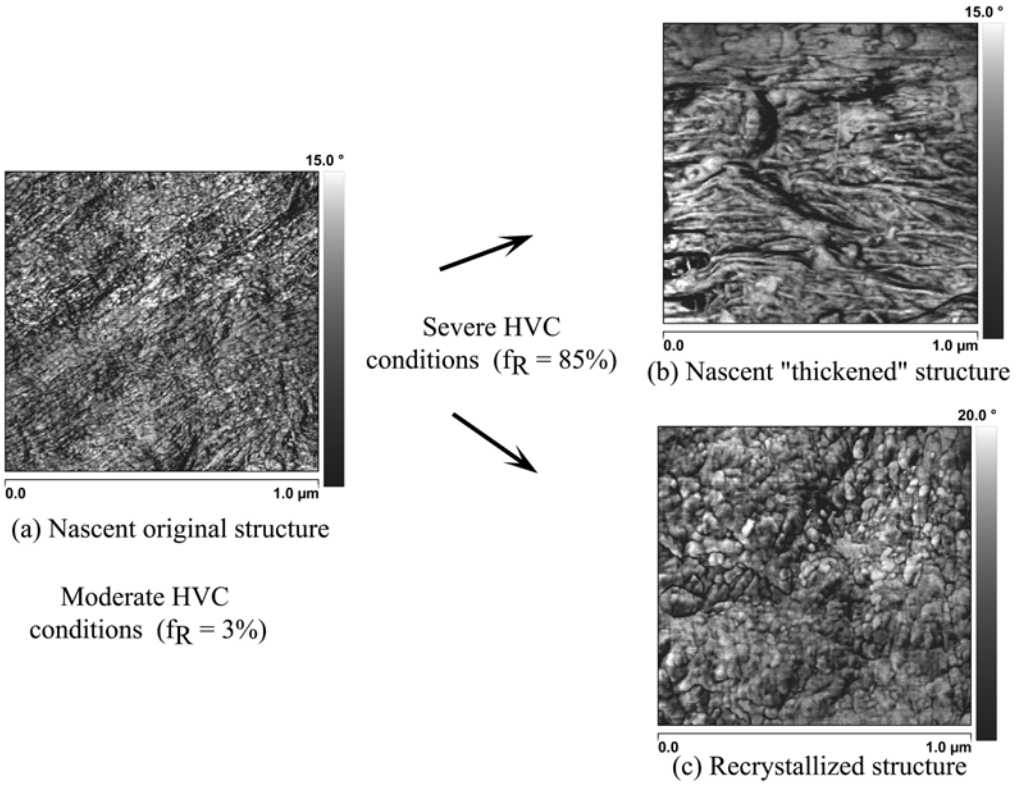

Fig. 7. Different semi-crystalline microstructures at the nanometer scale observed within HVC UHMWPE. Arrows indicate the possible evolution for a given microstructure upon more severe HVC.

In short, nascent UHMWPE exhibits a highly crystalline microstructure characterized by a poorly ordered arrangement of rather small crystallites, significant topological constrains in amorphous phase and high porosity. Under HVC, porosity is eliminated and the average crystal thickness increases. Locally, a complete melting that leads to the lost of nascent phase specificities (i.e. high crystallinity and topological constrains) can occur. It follows

that there is a progressive appearance of melted polymer within the sample during HVC, which will form the recrystallized phase after cooling and crystallization.

3.1.2 POM

DSC

The same approach has been used for the investigation of POM microstructure modifications during HVC processing. Results from DSC experiments are presented in Fig. 8. Similarly to nascent UHMWPE, nascent POM has a higher crystallinity than melt-crystallized POM, owing to simultaneous crystallization and polymerization. Nascent POM melting temperature is very similar to POM melt-crystallized one, thus HVC POM samples do not exhibit a double melting peak like UHWMPE ones. However, a slight decrease in crystallinity is noted and reveals the progressive appearance of the recrystallized phase due to melting-recrystallization.

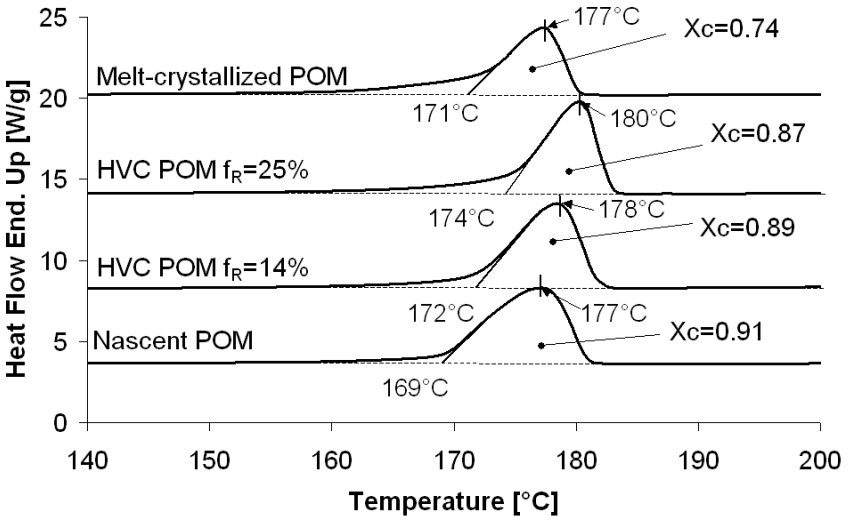

Fig. 8. DSC thermograms of nascent and melt-crystallized POM. The recrystallized phase fractions f_R was assessed from crystallinity degrees.

In Fig. 8, a slight increase of the melting temperature (peak and onset) with f_R is observed, likely revealing an increase of the average crystal thickness. The increase of the crystal thickness can be estimated by Gibbs-Thomson equation (Eq. (12)) using σ_e =35mJ/m^2 [18, 19] and T_m^0 = 186°C [21]. It is found that the melting peak temperature of melt-crystallized POM corresponds to a crystal thickness of 10 nm, while that of HVC POM (f_R = 25%) corresponds to a crystal thickness of 15 nm.

SAXS

Lorentz-corrected SAXS profiles obtained on nascent, melt-crystallized and HVC POM are displayed in Fig. 9. SAXS profile of nascent POM powder is characterized by a significant intensity at low q, likely due to pores, which disappears after HVC.

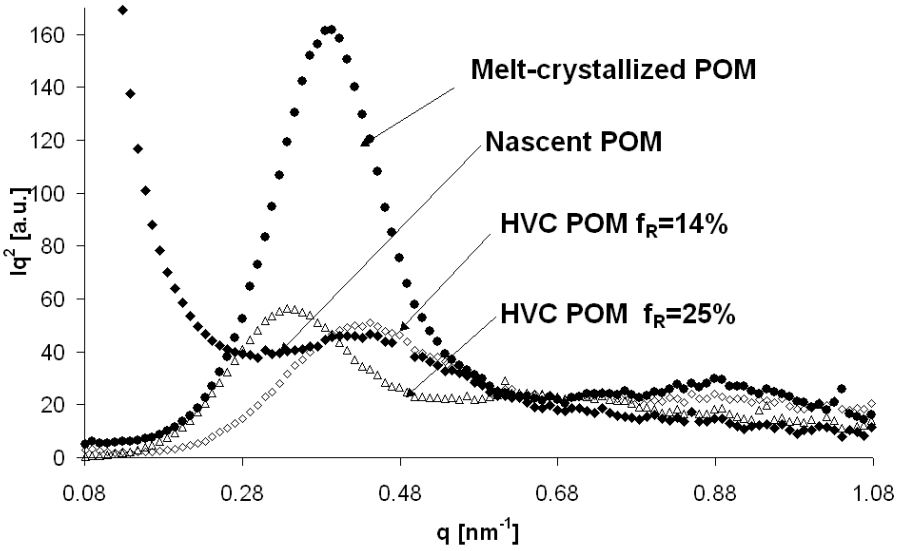

Fig. 9. Lorentz-corrected SAXS profiles of nascent, melt-crystallized and HVC POM.

The microstructural parameters calculated using Bragg's equation and DSC data are reported in Table 3, and the ones obtained by the correlation function approach are presented in Table 4. Similarly to UHMWPE, the microstructural parameters have only been extracted for nascent and melt-crystallized samples, as HVC POM profiles correspond to the superimposed scattering of two different structures.

As seen in Table 3 and Table 4, POM Nascent and melt-crystallized crystal thicknesses are quite similar, which is, in light of Gibbs-Thomson equation, consistent with closed melting temperatures.

Table 3 POM microstructural parameters from Bragg's law.

	L_p (nm) [Bragg] ± 3%	Φc [DSC] ± 2%	l_c (nm) [Bragg] ± 5%	l_a (nm) [Bragg] ± 5%
Nascent POM	14.6	0.88	12.9	1.7
Melt-crystallized POM	16.1	0.69	11.1	5.0

Table 4 POM Microstructural parameters from correlation function.

	L_p (nm) [CF] ± 3%	Φc_{st} [CF] ± 4%	l_c (nm) [CF] ± 4%	l_a (nm) [CF] ± 4%
Nascent POM	14.6	0.77	11.2	3.4
Melt-crystallized POM	15.6	0.76	11.8	3.8

In addition, it is worth noting that the local crystal volume fraction in the stacks (Φc_{st}) is lower than the global crystal volume fraction (Φc) for nascent POM. This is remarkable since the opposite ($\Phi c_{st} > \Phi c$) is generally observed, in particular for melt-crystallized POM, due to pockets of amorphous phase excluded from the stacks [23, 36]. One

explanation for $\Phi c_{st} < \Phi c$ could be that some highly crystalline regions of the material do not contribute to SAXS peak, probably owing to a non-correlated structure.

As seen in Fig. 9, nascent POM and HVC POM scattering intensities are very low compared to melt-crystallized ones. This could originate in a lower degree of order within the lamella stacks or in the crystallinity decrease (the integrated scattering intensity vary with $\Phi c_{st}(1-\Phi c_{st})$) [23, 34, 35]. Nascent and melt crystallized Φc_{st} values are closed and the higher crystallinity of nascent POM would only lead to an intensity decrease of 10%. Consequently, lower lamella scattering intensity of nascent POM is mainly due to a more disordered crystal lamella arrangement.

It is now proposed to analyze the evolution of the SAXS profiles after HVC at different processing conditions. As for HVC UHMWPE, HVC POM shows a shift of the correlation peak toward lower q that could also originate in a combine effect of:

- increased melt-crystallized phase contribution that exhibits a slightly higher *Lp,*
- crystal average thickness increase within the nascent phase.

According to DSC results, this second phenomenon is significant and therefore likely predominates. As for UHMWPE, it is observed that for moderate f_R (up to 15-20%), HVC POM nascent phase microstructure would be very similar to nascent powder one, as proved by comparable SAXS correlation peaks and DSC melting peaks. It shows that significant increase of lamella thickness only occurs at high f_R.

AFM

Similarly to UHMWPE, nascent and melt-crystallized materials have first been observed and then it has been attempted to detect the modifications of the nascent structure within HVC POM. AFM images of nascent and melt-crystallized POM reveal two completely different structures (Fig. 10). While melt-crystallized POM exhibits a conventional lamellar microstructure [40], nascent POM shows a very particular structure formed of lamellae and crystal “blocks” that do not extend themselves in one particular plan. This structure, highly disordered and with possibly uncorrelated crystal blocks is consistent with the weak SAXS peak and $\Phi c > \Phi c_{st}$.

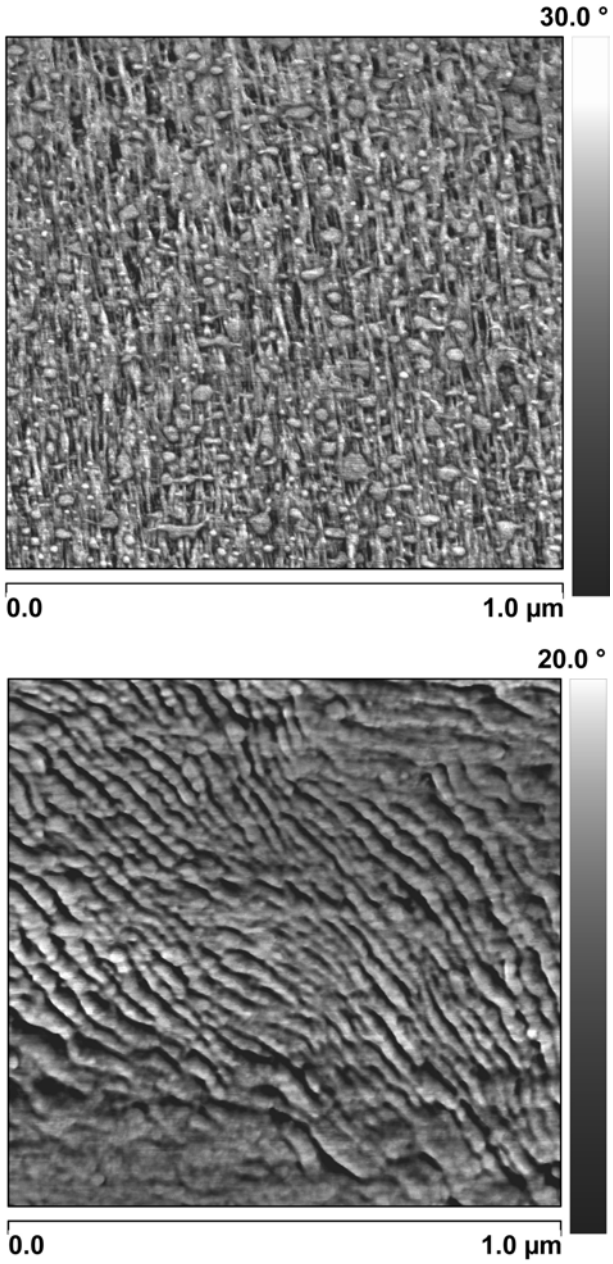

Fig. 10. AFM Phase image of nascent (top) and melt-crystallized POM (bottom).

AFM observations performed on HVC samples allow us to qualitatively confirm SAXS results. Selected images from HVC POM are presented in Fig. 11. It is observed that the disordered morphology of nascent structure is retained after processing, but that an increase of the crystal thicknesses has occurred, in accordance with SAXS and DSC experiments (Fig. 11b). If a sufficient temperature is attained locally, the nascent crystallites will melt, leading to the formation of the recrystallized phase upon crystallization. A regular arrangement of lamellae, similar to that of melt-crystallized POM, is obtained after recrystallization during cooling (Fig. 11c).

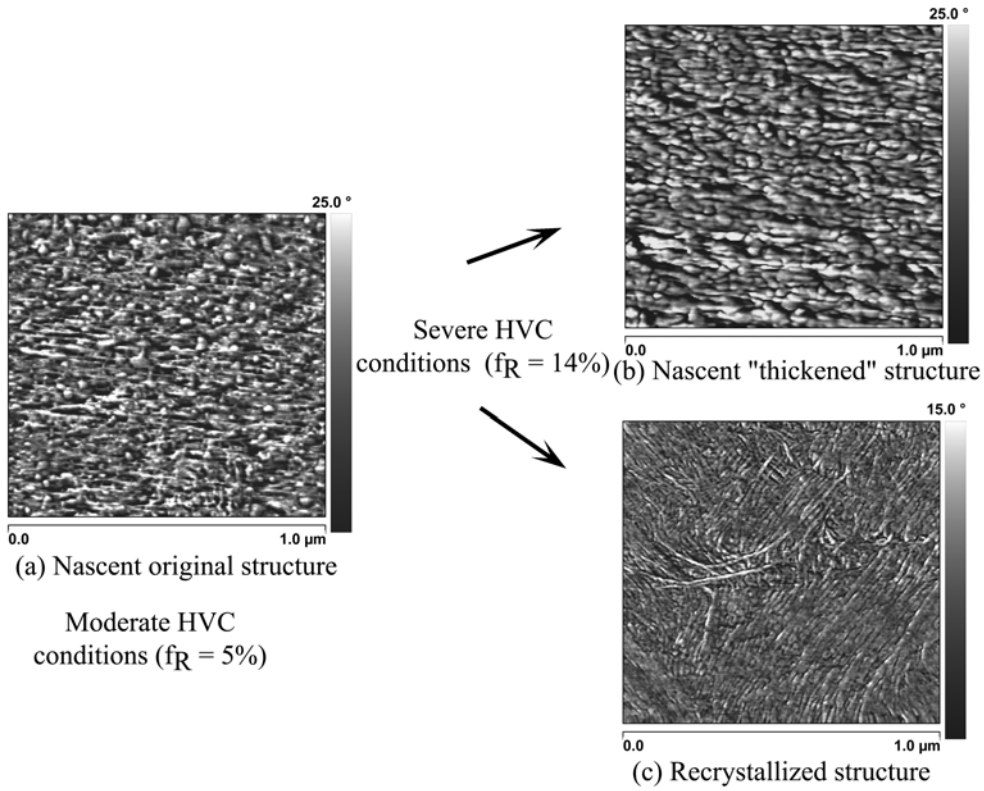

Fig. 11. Different semi-crystalline microstructure at the nanometer scale observed within HVC POM. Arrows indicate the possible evolution for a given microstructure upon more severe HVC.

Finally, nascent POM microstructure appears to be similar to nascent UHMWPE one: both materials exhibit a highly crystalline disordered structure with rather small crystallites. However, nascent POM likely does not present topological constrains in its amorphous phase. During HVC, an increase of the average crystal thickness occurs within the nascent phase, for both materials.

3.2 Intercrystalline links

Regarding microstructure-mechanical property relationships, one very important aspect is the density of intercrystalline links, i.e. tie molecules and entangled loops. Intercrystalline links, by transmitting the stress between adjacent crystallites, strongly contribute to the strength of a semi-crystalline polymer [13]. It follows that a polymer is brittle if its density of intercrystalline links is to low to transmit the stress required to plastically deform the crystallites [12, 41]. The density of intercrystalline links is believed to depend both on

intrinsic properties of the polymer (i.e. mainly the chain length for a linear polymer) and on crystallization conditions [42]. Typically, annealing near the melting point embrittles semi-crystalline polymers, in particular owing to a decrease in the number of intercrystalline links. Indeed, during slow crystallization, the chains can disentangle during their folding in crystal lamellae, which diminishes the density of intercrystalline links [43].

Regarding nascent crystallization, it has been suggested that polymerization conditions influence the density of intercrystalline links. The key parameters seem to be the density of active catalyst sites, the polymerization rate and the crystallization rate. If the density of catalyst sites is low, the growing polymer chains are separated from each other and the formation of entanglements is difficult, especially if crystallization is fast and simultaneous with polymerization [3, 6].

It has been shown that nascent UHMWPE generally exhibits entanglements [7, 8], except in very particular polymerization conditions [8, 44], which is not surprising considering its very high molecular weight.

A simple test to have an insight of intercrystalline links within a nascent polymer is to crush nascent powder and observe the resulting deformation under LVSEM. This test reveals that nascent UHMWPE particles are highly ductile, while nascent POM ones are brittle, i.e. exhibit cracking before large deformation (Fig. 12).

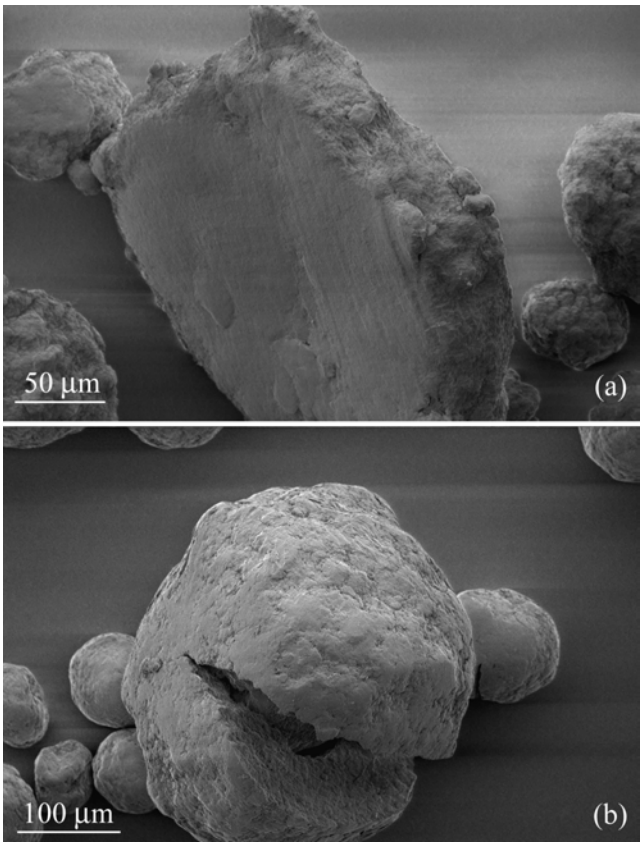

Fig. 12. LVSEM observation of nascent particles crushed at ambient temperature. (a) Nascent UHMWPE GUR 4113. (b) Nascent POM Delrin 500.

To support large deformations, a semi-crystalline polymer needs a high density of intercrystalline links to transmit the stress between adjacent crystallites. Therefore, crush tests confirm that nascent UHMWPE has a significant density of intercrystalline links and suggest that nascent POM would have a low density of intercrystalline links.

The possible lack of intercrystalline links within nascent POM is an uncommon feature and we have attempted to confirm it by additional experiments. The density of intercrystalline links has been related to several mechanical properties such as creep [45] or strain hardening [46, 47]. For amorphous polymers, it is well accepted that the strain hardening is related to the network density (entanglements or cross-links) [48]. Physically, when a portion of molecule between two entanglements reaches its maximum extension, the deformation is "locked", giving rise to strain hardening. Schrauwen et al. [46] and Bartczak et al. [47] have successfully extended this idea to semi-crystalline polymer strain hardening. It has been shown that strain hardening modulus does not depend on crystallinity degree and is only related to molecular topology, i.e. the density of intercrystalline links. Following this approach, compressive tests have been carried out on HVC and melt-crystallized POM samples, at 130°C to ease crystal plasticity. The stress has been plotted versus λ^2-λ^{-1} (λ is the extension ratio) in Fig.13. Indeed, Gaussian model of chain extension predicts that stress is linear in λ^2-λ^{-1} during strain hardening [14, 49], which has been experimentally observed on amorphous and semi-crystalline polymers [46, 48]. HVC POM and melt-crystallized POM exhibit a completely different behavior after the yield. HVC POM (principally composed of nascent material) shows a marked strain-softening followed by a plateau, and no (or delayed) strain hardening, while melt-crystallized POM shows no strain softening but a significant strain hardening from 40% true strain. The difference in strain hardening behavior revealed by compressive tests reinforces the idea that HVC POM has a very low density of intercrystalline links. Furthermore, the microstructure modifications occurring during HVC would diminish the density of intercrystalline links, owing to disentanglement during thickening process and also because the probability of forming tie molecules decreases with increasing l_c [13, 50].

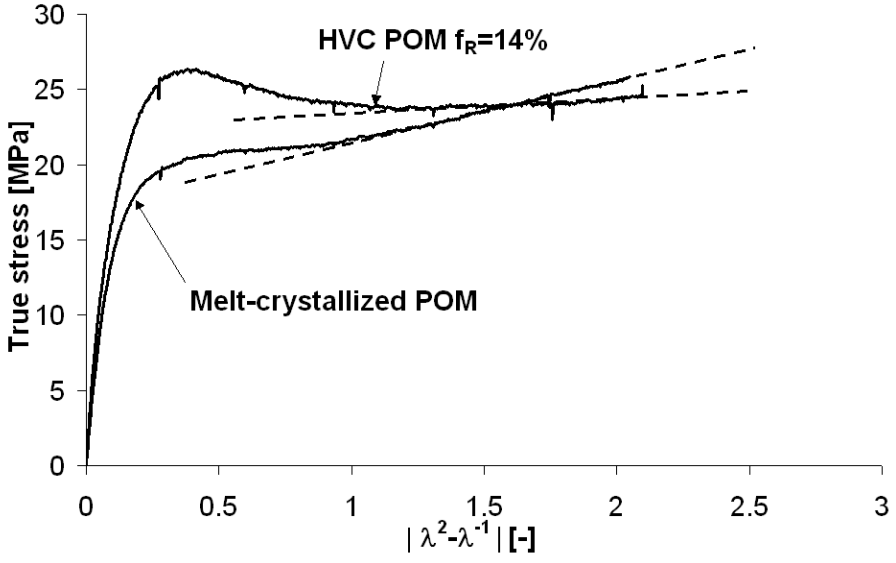

Fig. 13. True stress versus $|\lambda^2-\lambda^{-1}|$ from POM compressive test at 130°C.

3.3 Conclusion: a two-scale microstructure

It appears that HVC materials are characterized by a very complex structure, involving two different scales. They are formed, at the micrometer scale, of two phases; the nascent one and the recrystallized one, that are characterized by completely different semi-crystalline microstructures at the nanometer scale.

The common characteristic of the two nascent starting microstructures is a poorly ordered arrangement of rather small crystallites. Nascent POM seems to have a lack of intercrystalline links, while nascent UHMWPE has a high density of intercrystalline links owing in particular to its very high molecular weight. The evolution of the nascent microstructures during HVC is characterized by an increase of the average crystal thickness that would contribute to reduce all the more the density of intercrystalline links of HVC POM nascent phase.

Ultimately, the melt state will be reached locally after melting of the thickest nascent crystallites. It is thought that the nascent particularly high crystallinity would only be lost after this local melting. In the case of POM, the recrystallization would occur in the form of regular stacks of lamellae, hence the low degree of order is also lost. For UHMWPE the topological constrains causing the specific nascent melting behavior would be erased, but the very long chains would hinder the recrystallization in regular stacks of lamellae. A schematic representation of the different microstructures deduced from our investigation is provided in Fig. 14.

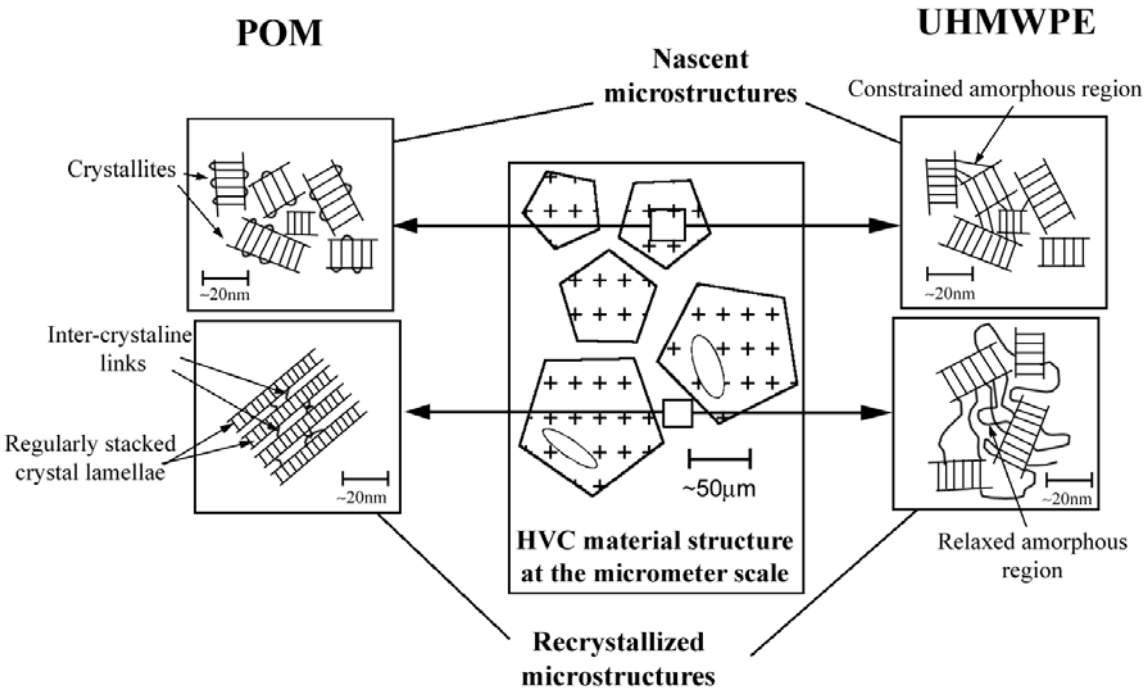

Fig. 14. Schematic representation of the two scale microstructure of HVC processed POM and UHMWPE.

4 Consequences on mechanical properties

In light of the complex microstrucure of HVC materials, now well characterized, it is attempted to explain the mechanical behavior of these materials. Extensive studies concerning mechanical characterization of HVC material can be found in our previous studies [10, 11]. True stress – true strain curves from compression tests are provided in Fig. 15 to summarize the differences in stiffness, yield stress and failure behavior between HVC materials and melt-crystallized materials. HVC materials are both stiffer and have a higher yield stress than their melt-crystallized counterpart. However, they exhibit a different failure behavior at ambient temperature. HVC POM is intrinsically brittle and even in compressive stress state it fails at very low strains, while HVC UHMWPE exhibits a significant ductility (Fig. 15.).

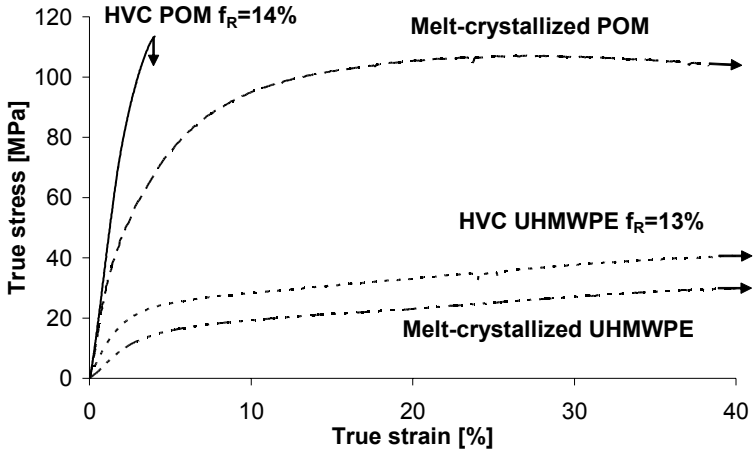

Fig. 15. Compressive fracture behavior of HVC and melt-crystallized material at 20°C. For HVC materials, f_R are similar, in order to have an equivalent overall sintering.

4.1 Young's modulus

POM and UHMWPE processed by HVC exhibit a very high Young's modulus that varies with the fraction of recrystallized material [11]. A plot of Young's modulus versus recrystallized phase fraction f_R shows that the evolution is linear, which has a physical sense and correspond to a parallel mechanical coupling of the nascent phase and the recrystallized phase (Fig. 16). As there is only a little difference between the moduli of the two phases, a series model or a more elaborated model (Takayanagi model [14] for example) would also fit the data. By an extrapolation, it is possible to obtain the Young's modulus of the nascent materials that for both POM and UHMWPE reveals to be nearly twice higher than that of melt-crystallized materials. It is consistent with nanoindentation measurements which have also revealed that nascent phases are nearly twice stiffer [9, 37]. The stiffness of the nascent phase is governed by its local crystal weight fraction. A slight crystallinity increase can greatly improve the modulus of a semi-crystalline polymer by a direct effect of the crystallinity degree but also by an indirect effect of the morphology (e.g. increased crystal contiguity at high crystallinity degrees) [4, 51, 52]. The higher elastic modulus of nascent phase is thus undoubtedly due to higher crystallinity.

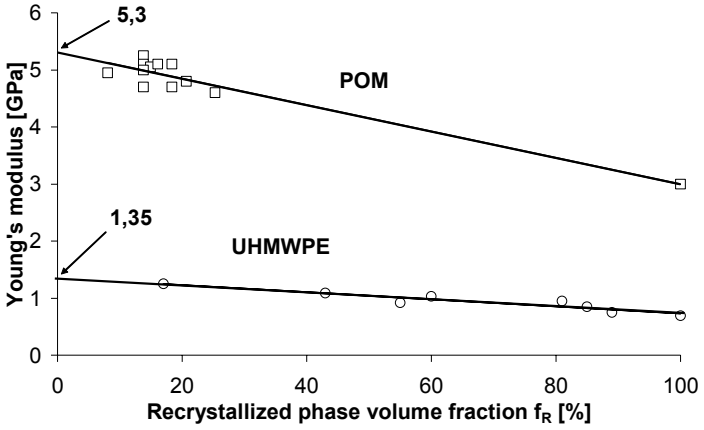

Fig. 16. Young's modulus versus recrystallized phase fraction. Points at f_R=100% correspond to melt-crystallized material. Straight lines are fitted to data.

4.2 Yield stress and plastic deformation

POM and UHMWPE processed by HVC show systematically a higher yield stress than conventionally processed materials. Scanning Electron Microscopy of fracture surfaces has shown that the recrystallized phase reaches its yield before the nascent phase: fibrils resulting in extensive plastic deformation of recrystallized phase are observed while nascent phase shows limited deformations. Therefore it is thought that nascent phase has a very high yield stress and reinforces HVC materials, explaining their higher yield stress [9].

Semi-crystalline yield stress has been often related to crystal thickness. On a theoretical point of view, considering thermal nucleation of screw dislocation within the crystalline lamella, Young's has predicted that yield stress of a crystal lamella depends on its thickness [53]. Young's model generally accounts for the experimentally observed yield stress increase with crystal thickness [54-56]. However, we do not believe that yield stress only depends on crystal thickness. Actually, crystallographic slip is not the only mechanism involved in semi-crystalline polymer yielding. The deformation of amorphous component (i.e. interlamellar slip, lamellar separation and stack rotation) also contributes to the overall deformation during the yield [56, 57]. There is a combined deformation of both amorphous and crystal components, and therefore the crystallinity degree should also influence the yield stress independently of crystal thickness.

Here, nascent lamellae are thicker within HVC POM nascent phase, which undoubtedly contribute to increase the yield stress. However, even after HVC, UHMWPE nascent crystallites seem to stay thinner than melt-crystallized ones (Fig. 7). In addition, both for POM and UHMWPE, low f_R HVC samples also exhibit very high yield stresses (Fig.15), although having similar or thinner crystallites than melt-crystallized material, as proved by SAXS experiments (Fig. 5 and Fig. 9). Consequently, in our opinion, the systematically higher crystallinity degree of nascent polymers strongly contributes to their high yield stress.

4.3 Fracture behavior

True stress-true strain curves from compression tests displayed in Fig. 15 show that HVC UHMWPE is ductile while HVC POM is brittle, reaching only 4% strain. The compressive stress state limits the influence of possible local poorly welded interfaces (i.e. sintering defects) that could provoke a premature failure. In addition, the behavior difference is observed for similar f_R, i.e. likely comparable overall sintering [37]. It is thus believed that this behavior difference is intrinsic to nascent phases. It is confirmed by fracture surface observations from tensile tests at 20°C: HVC UHMWPE exhibits an inter-particle fracture surface with numerous fibrils revealing large local deformations (Fig. 17a), while HVC POM exhibits a sharp trans-particle fracture (Fig. 17b). The inter-particle fracture of HVC UHMWPE results from large deformations of the inter-particle recrystallized phase that ultimately reaches its failure. On the contrary, HVC POM failure occurs within the nascent phase before extension of the recrystallized phase and thus confirms the intrinsic highly brittle behavior of POM nascent phase.

Semi-crystalline polymers break in a brittle manner when intercrystalline links cannot transmit the stress necessary to generate crystal-related plasticity [12, 41]. It follows that nascent POM brittleness is likely due to a combined effect of its high yield stress and its low density of intercrystalline links. On the other hand, although having a high yield stress, nascent UHMWPE exhibits significant ductility owing to a high density of intercrystalline links.

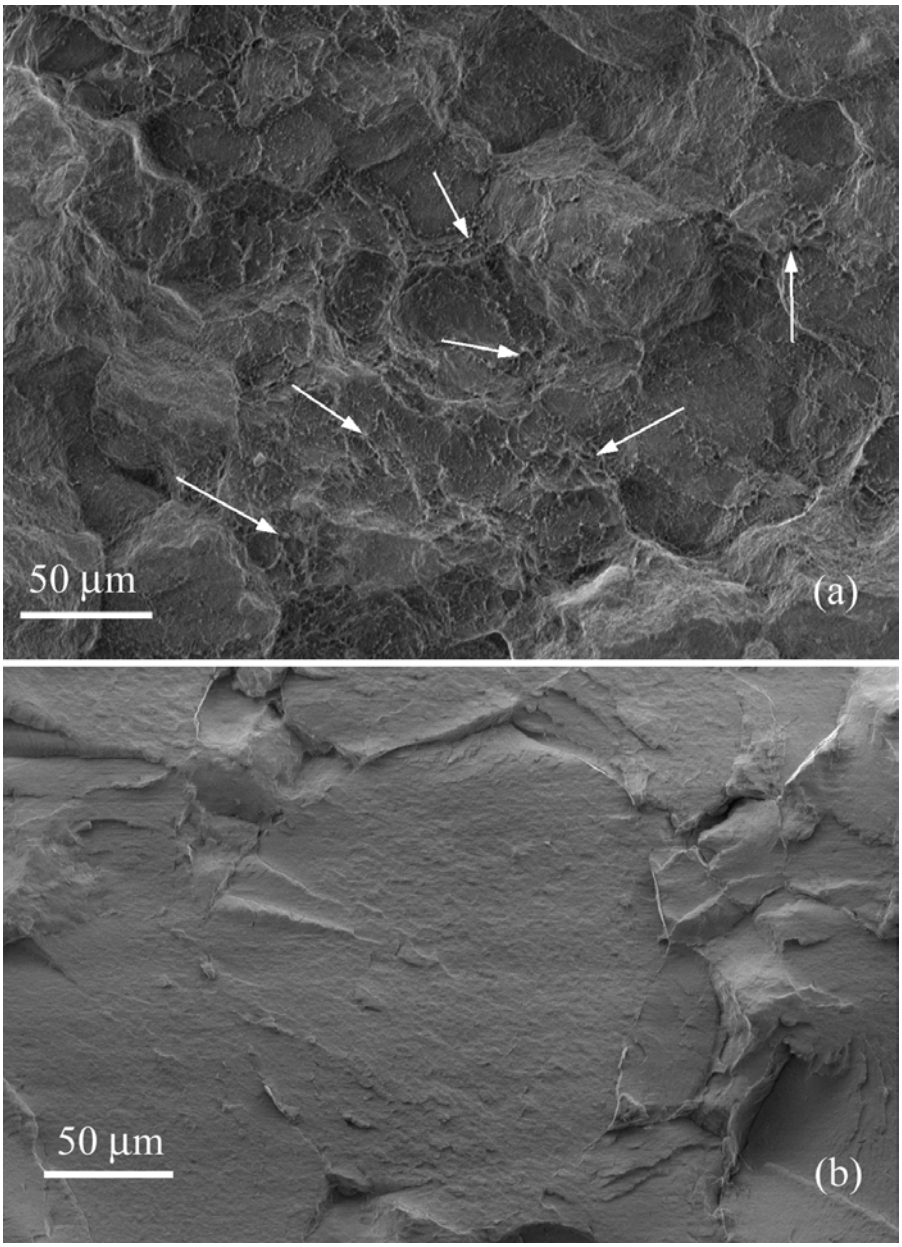

Fig. 17. (a) Interparticle fibrillar fracture surface of HVC UHMWPE. Arrows point out fibrillar region resulting in large deformations of recrystallized phase. (b) Transparticle fracture surface of HVC POM. From tensile test at 20°C.

5 Conclusion

Polymers processed by HVC present a microstructure composed at the micrometer scale of two phases having different semi-crystalline structures at the nanometer scale. From the initial nascent polymer, a recrystallized phase is formed after a local melting that provoke the irreversible loss of the nascent structure specificities.

An extensive investigation of the semi-crystalline microstructures of the nascent and recrystallized phases of HVC materials was conducted.

Nascent starting polymers present a highly crystalline and particularly disordered structure with thin crystallites. Then, during HVC, an increase of the average crystal thickness is observed within this structure.

It follows that POM and UHMWPE nascent phases have very high Young's moduli and yield stresses owing to their high crystallinity degrees and thick crystallites. Therefore, the nascent phase would reinforce HVC material that consequently would exhibit improved Young's modulus and yield stress.

The nascent POM used in this study presents a lack of intercrystalline links, which, associated with a high yield stress, leads to significant brittleness of HVC POM even in compressive stress state, thus limiting the range of its possible applications. On the other hand, nascent UHMWPE, owing in particular to its high molecular weight, has a sufficient density of intercrystalline links to allow large ductility of HVC UHMWPE.

From this study, it clearly appears that the nature of the starting nascent material has a strong influence on final properties of HVC material. Starting nascent material for HVC processing should exhibit both high crystallinity and high density of intercrystalline links to obtain HVC material with highly valuable mechanical properties. It appears, mainly from studies on nascent UHMWPE, that density of intercrystalline links can be controlled by polymerization conditions. However, the relationships between polymerization conditions and microstructure are not fully understood and some work is needed in this field to be able to synthesize nascent polymers dedicated to HVC.

References

1. Wang XY, Salovey R. Journal of Applied Polymer Science 1987;34:593-599.
2. Hofmann D, Schulz E, Fanter D, Fuhrmann H, Bilda D. Journal of Applied Polymer Science 1991;42.
3. Loos J, Arndt-Rosenau M, Weingarten U, Kaminsky W, Lemstra PJ. Polymer Bulletin 2002;48:191-198.
4. Al Jebawi K, Sixou B, Seguela R, Vigier G, Chervin C. Journal of Applied Polymer Science 2006;102:1274-1284.
5. Joo YL, Han OH, Lee HK, Song JK. Polymer 2000;41:1355-1368.
6. Joo YL, Zhou H, Lee SG, Lee HK, Song JK. Journal of Applied Polymer Science 2005;98:718-730.
7. Ivan'kova EM, Myasnikova LP, Marikhin VA, Baulin AA, Volchek BZ. Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics 2001;40:813-832.
8. Rastogi S, Lippits DR, Peters GWM, Graf R, Yao Y, Spiess HW. Nature Materials 2005;4:635-641.
9. Jauffrès D, Lame O, Vigier G, Doré F. Sintering mechanisms involved in High Velocity Compaction of nascent semi-crystalline polymer powders. EPF2007. Portoroz, Slovenia, 2007.
10. Jauffrès D, Lame O, Vigier G, Doré F, Chervin C. Journal of Applied Polymer Science 2007;106:488-497.
11. Jauffrès D, Lame O, Vigier G, Doré F. Polymer 2007;48:6374-6383.
12. Brown N, Ward IM. Journal of Materials Science 1983;18:1405-1420.
13. Seguela R. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics 2005;43:1729-1748.
14. Ward IM, Sweeney J. Mechanical properties of solid polymers. London: Wiley, 2004.
15. Tervoort-Engelen YMT, Lemstra PJ. Polymer Communication 1991;32:343-345.
16. Uehara H, Yamanobe T, Komoto T. Macromolecules 2000;33:4861-4870.

17. Egorov VM, Ivan'kova EM, Marikhin VA, Myasnikova LP, Drews A. Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics 2002;B41:939-956.
18. Al Jebawi K, Sixou B, Seguela R, Vigier G. Journal of Applied Polymer Science 2007;106:757-764.
19. Sixou B, Al Jebawi K, Seguela R, Vigier G. e-Polymers 2007.
20. Wunderlich B. Macromolecular physics. New York: Academic Press, 1980.
21. Brandrup J, Immergut EH, Bloch DR, Gruckle EA. Polymer Handbook. New-York: Wiley, 1999.
22. Lindner P, Zemb T. Neutron, X-ray and light scattering. Amsterdam: North-Holland, 1991.
23. Goderis B, Reynaers H, Koch MHJ, Mathot VBF. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics 1999;37:1715-1738.
24. Slusarczyk C. Journal of alloys and compounds 2004;382:68-74.
25. Magonov SN, Godovsky Y. American Laboratory 1999;April:52-58.
26. Phillips RA. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics 1998;36:495-517.
27. Cook JTE, Klein PG, Ward IM, Brain AA, F FD, Rose J. Polymer 2000;41:8615-8623.
28. Rastogi S, Lippits DR, Hohne GW, Mezari B, Magusin PCMM. Journal of Physics: Condensed Matter 2007;19:205122.
29. Wunderlich B. Journal of Thermal Analysis 1996;46:643-679.
30. Morin FG, Delmas G, Gilson DFR. Macromolecules 1995;28:3248-3252.
31. Lippits DR, Rastogi S, Hohne GW. Physical Review Letters 2006;96.
32. Ottani S, Ferracini E, Ferrero A, Malta V, Porter RS. Macromolecules 1995;28:2411-2423.
33. Bellare A, Schnablegger H, Cohen RE. Macromolecules 1995;23:7585-7588.
34. Marega C, Marigo A, Causin V. Journal of Applied Polymer Science 2003;90:2400-2407.
35. Song HH, Wu DQ, Chu B, et al. Macromolecules 1990;23:2380-2384.
36. Hsiao BS, Sauer BB, Verma RK. Macromolecules 1995;28:6931-6936.
37. Jauffres D, Lame O, Vigier G, Doré F, Douillard T. manuscript in preparation 2007.
38. Strobl G. The European Physical Journal E 2000;3:165-183.
39. Heck B, Hugel T, Iijima M, Strobl G. Polymer 2000;41:8839-8848.
40. Sauer BB, McLean RS, Londono JD. Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics 2000;38:519-543.
41. Zhang XC, Butler MF, Cameron RE. Polymer 2000;41:3797-3807.
42. Keith HD, Padden FJJ, Vadimsky RG. Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics 1966;4:267-281.
43. Plummer C, Béguelin P, Kausch HH. Polymer Engineering and Science 1995;35:1300-1312.
44. Smith P, Chanzy HD, Rotzinger BP. Journal of Materials Science 1987;22:523-531.
45. Cazenave J, Seguela R, Sixou B, Germain Y. Polymer 2006;47:3904-3914.
46. Schrauwen BAG, Jansen RPM, Govaert LE, Meijer HEH. Macromolecules 2004;37:6069-6078.
47. Bartczak Z, Kozanecki M. Polymer 2005;46:8210-8221.
48. Van Melick HGH, Govaert LE, Meijer HEH. Polymer 2003;44:2493-2502.
49. James HM, Guth E. Journal of Chemical Physics 1943;11:455-481.
50. Janimak JJ, Stevens GC. Journal of Materials Science 2001;36:1879-1884.

51. St Lawrence S, Shinozaki DM. Journal of Materials Science 1998;33:4059-4068.
52. Crist B, Fisher CJ, Howard PR. Macromolecules 1989;22:1709-1718.
53. Young RJ. Philosophical Magazine 1974;30:85-94.
54. Seguela R. e-Polymers 2007:no. 32.
55. Brooks NWJ, Mukhtar M. Polymer 2000;41:1475-1480.
56. Oleinik EF. Polymer Science Series C 2003;45:17-117.
57. Hiss R, Honeika S, Lynn C, Strobl G. Macromolecules 1999;32:4390-4403.

C Vers une modélisation du procédé ?

1 Introduction

Nous avons montré que les propriétés mécaniques des matériaux élaborés par CGV dépendent de la quantité de matière fondue, qui va influer sur le frittage, la microstructure et les propriétés mécaniques qui en dépendent (déformation à rupture, module, résistance à l'usure,...). C'est l'auto-échauffement par dissipation viscoplastique et viscoélastique d'une partie de l'énergie de CGV qui va gouverner la quantité de matière fondue. Cependant, cet auto-échauffement n'a pas pu être quantifié, car la quantité d'énergie réellement transmise à l'échantillon n'est pas connue. La seule information disponible est celle de la température de la surface de la pièce lors de son éjection. Nous avons mesuré des températures jusqu'à 20°C supérieures à la température de départ à l'aide d'un thermomètre infrarouge, ce qui montre que l'auto-échauffement est considérable. Cette mesure n'est pas très répétable car la surface de l'échantillon se refroidit rapidement dans l'air. De plus cela ne permet pas de connaître la température au cours des impacts. Pour avoir une information plus précise sur l'auto-échauffement, nous avons donc mis au point un dispositif pour mesurer la température au cours de la CGV. De manière couplée, nous avons tenté d'avoir une estimation de la déformation de l'échantillon au cours des impacts, car celle-ci est reliée à la quantité d'énergie viscoplastique et viscoélastique dissipée (cf annexe B).

2 Mesures de température in-situ

Nous avons cherché un moyen d'amener un thermocouple au « cœur » de la matière, sans qu'il soit cisaillé lors des impacts. Nous avons pour cela rainuré le bord extérieur puis percé radialement une matrice. Ensuite, grâce à une rondelle, également rainurée, positionnée au-dessus du poinçon inférieur, nous avons pu amener le thermocouple au centre de la matrice (Figure C.1).

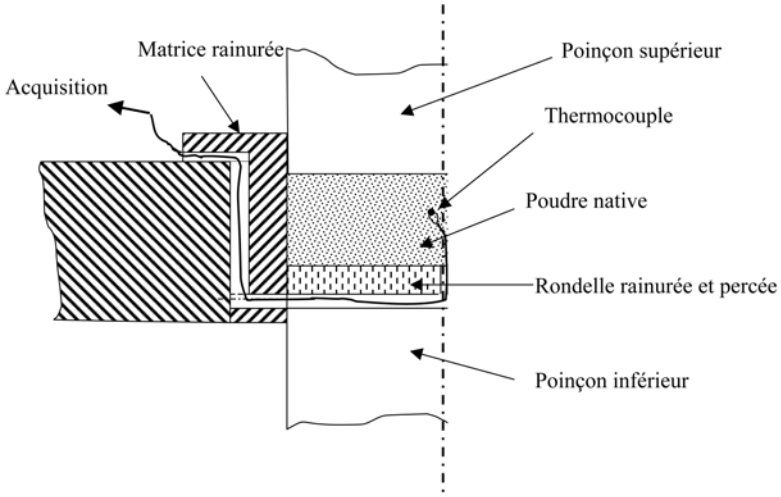

Figure C.1 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de température in-situ.

Nous avons ensuite introduit la poudre, effectué la pré-compaction, puis plusieurs impacts à la température procédé. La chaîne de mesure a été optimisée pour pouvoir détecter des

changements de température très rapides, notamment en utilisant un thermocouple avec une soudure la plus fine possible (temps de réponse maximal de 0.1 s), couplé à une acquisition à 100 Hz.

Les résultats obtenus lors de la mise en œuvre d'une poudre de UHMWPE à 4000 J/g et environ 110°C sont donnés sur les figures C.2 et C.3. On observe tout d'abord une augmentation de la température lors de l'étape de pré-compaction (60 MPa) due à un effet thermodynamique réversible. L'augmentation instantanée de température ΔT lors de l'application d'une pression p est donnée par :

$$\Delta T = \frac{T\alpha}{\rho C_p} p \qquad (1)$$

T est la température, α le coefficient de dilatation isobare (~20.10^{-5} K^{-1} pour du PE), ρ la masse volumique (~ 0.95 g/cm^3 pour le UHMWPE) et C_p la chaleur spécifique (~2200 J/(kg.K) pour du PE). Pour une pression de 60 MPa, on obtient une augmentation de température de 2.2°C. Expérimentalement, l'augmentation mesurée est d'environ 5°C. L'ordre de grandeur est respecté, cependant l'augmentation de température semble supérieure à celle attendue. Lorsque la pression est relâchée, la température initiale est retrouvée.

Ensuite, on observe un pic de température pour chaque impact, accompagné d'une augmentation globale de la température. L'augmentation instantanée de la température liée à l'application de la pression (plusieurs centaines de MPa) est de 7 à 8°C. Le temps d'application de la pression étant très court (~5 ms), il est possible que cette augmentation de température soit beaucoup plus importante sur des temps très courts (inférieur au temps de réponse de notre dispositif de mesure). Cependant, l'augmentation de température instantanée par effet thermodynamique réversible (théoriquement d'environ 4°C/100 MPa) ne permet vraisemblablement pas la fusion du polymère car celle-ci s'accompagne d'une augmentation beaucoup plus importante de la température de fusion, d'environ 25°C pour 100 MPa (cf Partie 1 A3.1). On peut donc même penser que l'application d'une pression élevée a plutôt un effet équivalent à une diminution de la température : si le polymère est à l'état fondu, l'application d'une pression élevée entraînerait sa cristallisation. Dans notre cas, ce phénomène est probablement très limité car l'application de la pression dure seulement quelques millisecondes et la cristallisation n'est pas un phénomène instantané (la vitesse linéaire d'un front de cristallisation est autour de 100µm/s pour du PE) [1].

Après l'impact, on constate que la température a augmenté : il y a eu auto-échauffement par dissipation viscoplastique et viscoélastique. C'est donc plutôt après l'impact que le polymère pourra fondre si sa température de fusion est atteinte localement. L'auto-échauffement est très important sur les premiers impacts (supérieur à 1°C par coup) puis devient plus faible. Pour évaluer l'énergie dissipée lors d'un impact, nous avons attendu la stabilisation en température (retour à une température inférieure au début de fusion du polymère), puis à nouveau réalisé 1 impact à 1000 J. L'autoéchauffement mesurée est de ~0.5°C, ce qui correspond à une dissipation énergétique d'une cinquantaine de joules (C_p = 2.2 J/(g.K)). Cela signifie que seulement 5 % de l'énergie de compaction serait dissipée dans l'échantillon.

L'augmentation de température (hors application d'une pression, cf courbe « enveloppe » sur la figure C.3) se stabilise après une cinquantaine d'impacts, lorsque le point de fusion du

polymère est atteint. Nous pensons qu'une partie importante de l'énergie va alors être « absorbée » par l'enthalpie de fusion du polymère. L'énergie nécessaire à la fusion de l'échantillon est très importante (ΔH = 290 J/g). L'énergie apportée par les 50 derniers coups permet la fusion d'environ 15 g de polymère ce qui correspond, en première approximation, à ce qui est observé. En effet, l'échantillon présentait un taux de phase recristallisé d'environ 40 %, ce qui correspond à une masse de UHMWPE fondu d'environ 10 g).

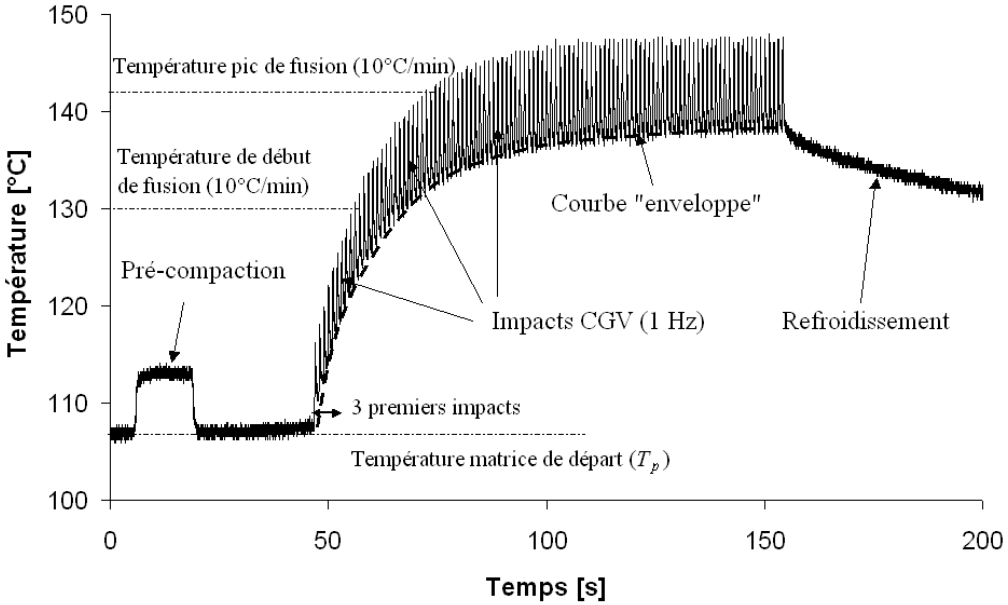

Figure C.2 Température dans la pièce au cours de la mise en œuvre par CGV. 100 impacts à 1000 J et 1 Hz sur une poudre native de UHMWPE (~25g). La courbe enveloppe indique la température atteinte sans l'application d'une pression.

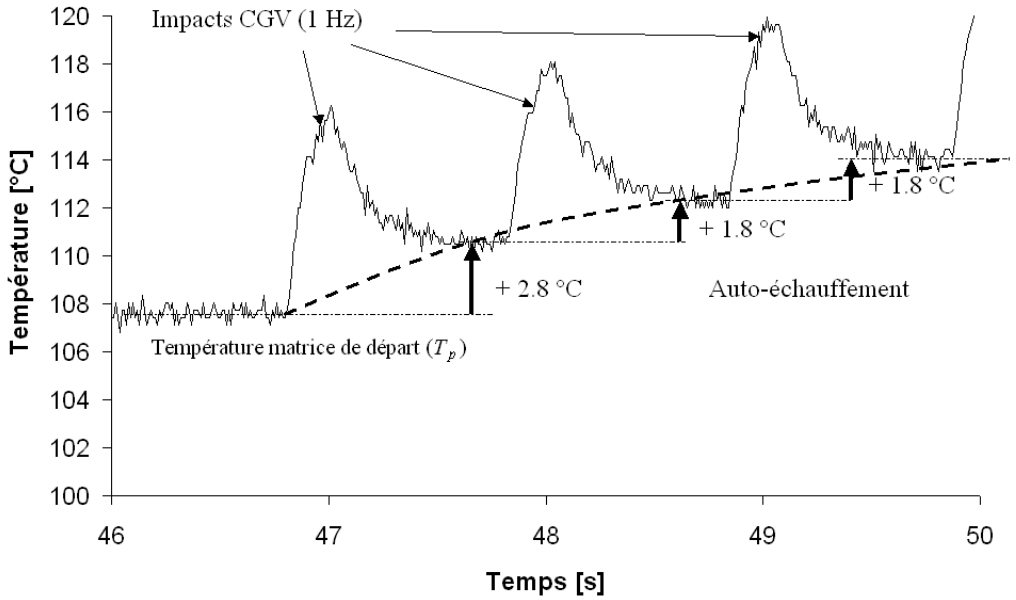

Figure C.3 Température dans la pièce au cours des trois premiers impacts.

Après avoir effectué les 100 impacts et attendu la stabilisation en température, nous avons également réalisé des impacts à énergie cinétique de compaction différentes, pour en étudier

l'influence. On constate assez logiquement que l'auto-échauffement est plus important quand on apporte plus d'énergie au système (figure C.4).

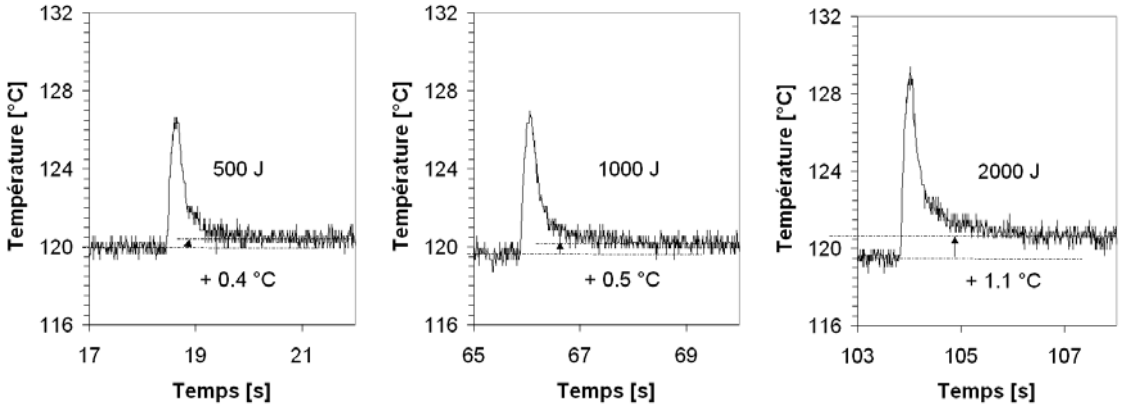

Figure C.4 Influence de l'énergie cinétique de compaction sur l'autoéchauffement. Poudre native de UHMWPE (25g) ayant déjà été compacté (100 coups à 1000 J).

3 Mesures de déformation in-situ

En parallèle avec les mesures de température in-situ, nous avons utilisé une caméra rapide (2000 images par seconde) pour suivre les déplacements du poinçon supérieur au cours des frappes. En première approche, si l'on considère que les déformations des poinçons sont négligeables, on a directement accès aux déformations de l'échantillon. Les films effectués ont confirmé que chaque impact est suivi de 5 à 6 « rebonds » d'amplitude décroissante, chaque rebond durant 4 à 5 ms. Nous avions déjà observé ces « rebonds » lors de mesures de pression in-situ (Figure C.4).

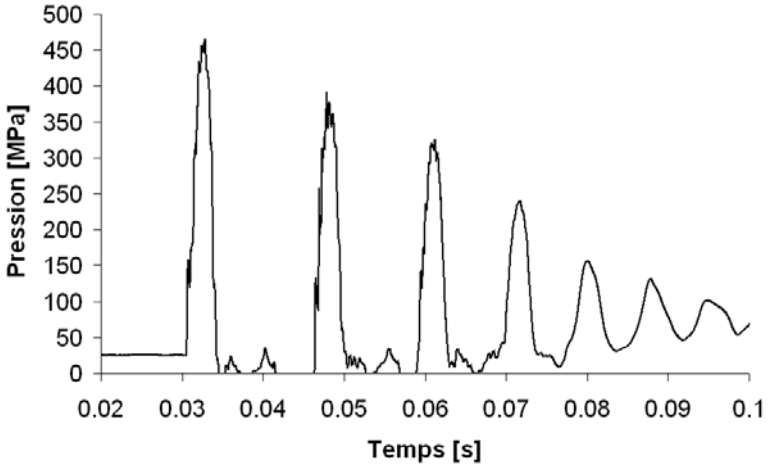

Figure C.4 Evolution de la pression mesurée sous le poinçon inférieur après **un seul impact** de 2 000 J sur une poudre native de POM.

Sur la figure C.5, nous avons relevé, pour le premier et le cinquième impact, les positions avant et après l'impact, ainsi que le déplacement maximal (au moment du premier rebond).

La hauteur de l'échantillon est d'environ 15 mm, les déformations observées sont donc très importantes, jusqu'à 25% pour le premier impact. La partie non-recouvrable (avant le prochain impact) de la déformation est importante sur les premiers impacts puis négligeable. Elle correspond à la densification de l'échantillon par déformation plastique des particules de poudre.

Pour remonter à l'énergie dissipée (cf annexe B), il est nécessaire de connaître la part visco-élastique de la déformation, c'est à dire la capacité dissipative du matériau, qui peut être déterminée lors d'un essai de spectrométrie mécanique (DMA). Cependant, lors d'un essai de DMA on se trouve dans des conditions de petites déformations en torsion qui sont très éloignées des conditions de sollicitations extrêmes rencontrés lors de la CGV (déformations supérieures à 10%, pression oedométrique élevée et vitesse de sollicitation extrêmement élevée).

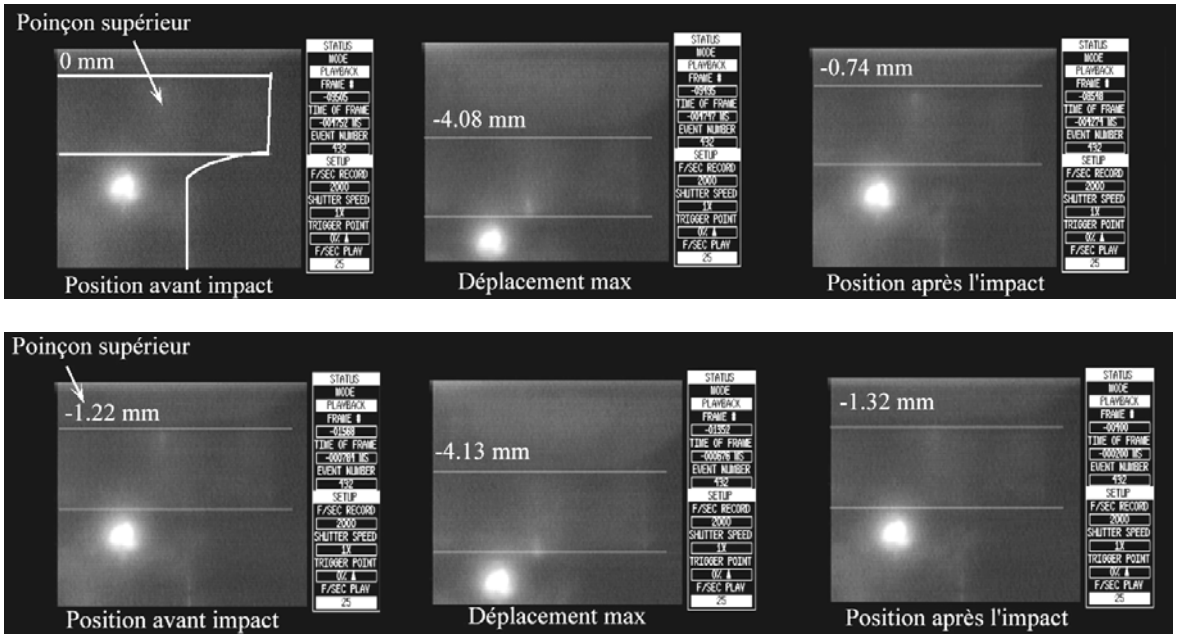

Figure C.5 Déplacements du poinçon supérieur lors du premier impact (en haut) et du cinquième impact (en bas). CGV à 110°C – 40 J/g – poudre native de UHMWPE.

4 Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible de mesurer la déformation, la pression et la température au cours de la CGV : ces résultats pourraient permettre de valider et d'ajuster une modélisation de l'autoéchauffement. En effet, la connaissance des propriétés viscoélastiques de la matière pourrait permettre de modéliser l'autoéchauffement au cours des frappes. Nous sommes cependant dans des conditions de sollicitation « extrêmes » qui sont très éloignées d'un essai de DMA. Pour prédire de façon pertinente l'auto-échauffement, il serait donc nécessaire de déterminer les propriétés viscoélastiques du matériau en se rapprochant des conditions de sollicitation observées lors de la CGV, par des essais de compression oedométrique sur des poudres et des matériaux compactés par exemple. La modélisation de l'auto-échauffement pourra être utile pour optimiser le procédé,

notamment en se plaçant dans les conditions de dissipation maximales du polymère et en déterminant le meilleur compromis nombre de coups/énergie d'impact.

Réference

1. RAULT, J. Les polymères solides. Toulouse, France: Cépaduès-edition, 2002, 254 p.

Conclusion générale

Bilan

La presse CGV du CETIM permet d'impacter avec une importante énergie cinétique une poudre contenue dans une matrice. Elle apporte la possibilité unique de mettre en œuvre des polymères semi-cristallins par frittage de leur poudres natives. L'idée de départ est d'impacter de manière répétée des poudres natives à une température proche de leur point de fusion, dans le but d'obtenir une consolidation par frittage, c'est à dire une densification et un soudage des particules de poudre entre elles. La CGV permettrait un réel progrès, en autorisant la mise en œuvre par frittage en un temps très compétitif (moins d'une minute). De plus, la CGV apporte la possibilité de rendre utilisable les polymères semi-cristallins sous leur forme native très spécifique et encore peu connue. Les polymères natifs présentent notamment une cristallinité très élevée, ce qui laisse espérer un gain en terme de propriétés mécaniques.

D'un point de vue pratique, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des matériaux avec de bonnes propriétés mécaniques, en particulier une rigidité accrue, ce qui permet déjà d'envisager des applications. A partir de la caractérisation mécanique, physique et microstructurale des matériaux obtenus, nous avons pu expliquer comment le soudage des particules était possible et quelles en étaient les conséquences sur la microstructure et les propriétés mécaniques.

Un frittage par fusion/recristallisation aux interfaces

Le frittage est possible grâce à une dissipation d'énergie viscoplastique et viscoélastique lors des impacts, qui crée un auto-échauffement. Cet échauffement, qui peut atteindre plusieurs dizaines de degrés Celsius, provoque une fusion de la matière qui se ferait d'abord aux interfaces entre les particules de poudres. La diffusion des chaînes lorsque les interfaces sont à l'état fondu, ainsi qu'une co-cristallisation durant le refroidissement, permettrait d'obtenir un soudage des particules entres elles et donc de réaliser un frittage.

Une microstructure biphasée

La caractéristique principale des poudres natives utilisées est leur cristallinité très élevée. Celle-ci est acquise lors de la cristallisation durant la polymérisation et ne peut pas être obtenue par cristallisation à partir du fondu. Les poudres natives ont une structure cristalline spécifique caractérisée notamment par des lamelles cristallines peu épaisses et peu organisées. Le matériau obtenu par CGV est par conséquent constitué d'une phase native très cristalline et d'une phase recristallisée issue de la fusion locale. La CGV autorise donc une conservation partielle de la forte cristallinité native, ce qui permet d'améliorer de nombreuses propriétés mécaniques (module d'élasticité, seuil de plasticité, tenue au fluage). Les propriétés à rupture dépendent de la qualité du frittage (qui semble liée à la fraction de phase recristallisée), mais aussi, de manière intrinsèque, de la nature de la microstructure semi-cristalline de départ et de son évolution au cours de la CGV.

Choix des matériaux

Nous avons étudié la CGV de deux polymères semi-cristallins, le POM et le UHMWPE, présentant des difficultés de mise en œuvre et pour lesquels la CGV pourrait être une alternative intéressante. Le POM présente un fort retrait et est sensible à la dégradation, ce qui peut le rendre délicat à injecter. Le UHMWPE, quant à lui, est trop visqueux pour être injecté et sa mise en œuvre classique est longue et donc coûteuse, ce qui limite ses applications.

Des résultats prometteurs sur le UHMWPE-CGV

Le UHMWPE-CGV présente un module d'Young et une contrainte au seuil de plasticité supérieurs à ceux de son homologue mis en œuvre par pressage statique au-dessus du point de fusion. A partir d'environ 50% de phase recristallisée, un allongement à rupture suffisant pour la majorité des applications est obtenu (~30% de déformation vraie). Des allongements supérieurs sont possibles avec des fractions de phase recristallisée plus importantes, mais cela se fait au détriment du module : la microstructure peut être ajustée en fonction du compromis rigidité-déformation à rupture désiré. Le gain en terme de module d'Young et de contrainte au seuil induit une meilleure résistance à l'usure et une meilleure tenue au fluage, ce qui laisse espérer que la CGV pourrait contribuer à améliorer la durée de vie des pièces de friction en UHMWPE, notamment dans les prothèses orthopédiques.

Une fragilité intrinsèque du POM-CGV

Le POM-CGV possède également des propriétés accrues en terme de module. Cependant, son comportement s'est avéré fragile malgré un bon frittage comme en témoigne les faciès de rupture trans-particulaires et la contrainte de rupture élevée. Une étude de la microstructure semi-cristalline a permis de mettre en évidence que la fragilité intrinsèque de la phase native du POM-CGV serait due à un défaut de liens intercristallins présent dès l'origine dans la poudre native.

Perspectives

Dans l'avenir, il ne faudra pas négliger l'analyse des phénomènes physiques intervenant lors de la mise en œuvre et l'étude des microstructures qui sont cruciales pour l'optimisation et l'amélioration du procédé. Par exemple, face à la fragilité récurrente du POM-CGV, seule une analyse fine de la microstructure a permis de conclure à un bon frittage et une fragilité intrinsèque, et de poursuivre avec succès l'étude sur un autre matériau.

Maîtrise du procédé

Il nous paraît d'abord important de s'intéresser aux propriétés des poudres natives. En effet, leur structure, qui dépend des conditions de polymérisation, s'est avérée influente sur les propriétés finales du matériau. Il serait notamment intéressant de faire varier les conditions de polymérisation pour obtenir des poudres natives avec des densités de liens intercristallins, des masses molaires et des tailles de particules différentes et d'en étudier l'influence. Il pourrait aussi être judicieux de regarder l'influence de la distribution de taille des lamelles cristallines, c'est à dire de la largeur du pic de fusion : un pic large, voire un double pic permettrait de mieux contrôler le taux de phase recristallisée.

Nous avons vu que les aspects thermiques jouent un rôle crucial : la température de départ de la matrice et l'auto-échauffement doivent être contrôlés au mieux, pour maîtriser la quantité de matière fondue. Une conception de moule qui améliorerait la précision de la régulation thermique permettrait un meilleur contrôle du procédé, notamment du taux de phase recristallisée. Les mesures de température et de déformation au cours des impacts effectués mériteraient d'être poursuivies puis confrontées à un modèle thermique. Une modélisation permettrait de mieux comprendre et de quantifier les phénomènes d'auto-échauffement et d'optimiser le procédé, notamment en terme de fréquence des impacts et d'énergie par impact.

En ce qui concerne les mécanismes de frittage, nous pensons que la diffusion des chaînes suite à la fusion locale de la matière est accélérée par la pression et l'augmentation de volume liée à la transition de phase. Ces effets ne sont pas pris en compte dans le modèle de reptation utilisé pour prédire la diffusion des chaînes. Des calculs de dynamique moléculaire pourraient apporter la confirmation de l'influence de ces phénomènes, et éventuellement la quantifier.

L'étude des relations microstructure-propriétés mécaniques d'une manière plus quantitative, en faisant intervenir une modélisation mécanique, permettrait peut-être de prédire les propriétés à rupture des matériaux CGV et de mieux comprendre l'influence de la phase recristallisée.

Applications

Les bons résultats en terme de propriétés mécaniques obtenus sur le UHMWPE permettent déjà d'envisager des applications. Nous avons montré que la CGV permettait un gain en terme de résistance à l'usure et au fluage. Dans le cadre de la recherche de solutions face aux problèmes d'usure prématurée des prothèses orthopédiques, la CGV pourrait apporter une nouvelle alternative. Cela passe bien sûr par la mise en œuvre d'un grade médical de UHMWPE (masse molaire de 9 millions g/mol), et par une évaluation approfondie des propriétés du matériau obtenu par des tests d'usure sur simulateur de marche, des tests de résistance aux chocs, des tests d'oxydation,…

Pour les autres applications du UHMWPE (engrenages, poulies, galets,…), la CGV pourrait dans certains cas (pièce planes) être avantageuse pour des raisons économiques, tout en apportant un gain en terme de propriétés mécaniques.

Le passage à une production industrielle, dans le domaine biomédical ou autre, est tout à fait envisageable, mais nécessiterait un investissement non-négligeable dans les aspects technologiques pour être capable de réaliser des pièces complexes et en grande série. Une étude sur l'homogénéité des pièces est également à envisager. En effet, il est probable qu'il y est un gradient thermique dans la pièce au cours de sa mise en œuvre par CGV, ce qui pourrait entraîner un gradient de propriétés mécaniques.

Nous pensons que tous les polymères semi-cristallins pourraient être mis en œuvre par CGV, sous réserve d'avoir une cristallinité et une masse molaire assez élevée pour permettre un soudage par co-cristallisation et ne pas avoir de problèmes de fragilité intrinsèque. La CGV permet d'obtenir des propriétés mécaniques accrues tout en s'affranchissant des problèmes liés à la fusion complète du polymère, et en permettant une mise en œuvre sans limitation de viscosité dans des temps très concurrentiels. Une mise en œuvre sans limitation de viscosité donne l'opportunité d'augmenter les taux de charges et les masses molaires, dans une perspective d'amélioration des propriétés mécaniques. La CGV apparaît sans aucun doute comme une nouvelle alternative pour la transformation des polymères semi-cristallins, qui pourrait s'avérer avantageuse dans de nombreux cas.

Annexes

A Diffraction des rayons X (WAXS)

Nous présentons ici des expériences de diffraction des rayons X obtenus sur des POM et des UHMWPE élaborés de manière conventionnelle et par CGV. Le but de ces expériences est de vérifier que des changements de phase cristalline ne se sont pas opérés suite à la mise en œuvre par CGV. On observe sur les figures 1 et 2 que les phases stables généralement rencontrées dans le POM et le PE sont bien les phases que l'on retrouve dans les poudres natives et les matériaux mis en œuvre par CGV. On remarque cependant un léger décalage des pics de diffraction, donc une faible modification des dimensions de maille, pour le UHMWPE natif. Cet écart a été attribué par Joo et al. aux contraintes internes crées lors de la cristallisation native[1].

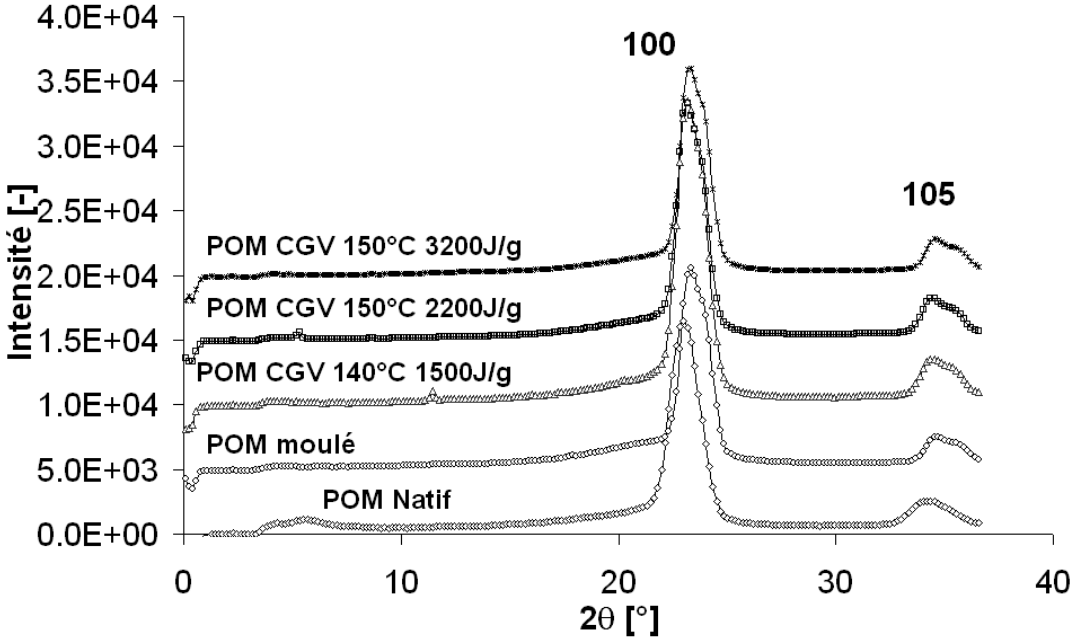

Fig. 1. Spectres de diffraction X caractéristiques de la phase hexagonale du POM.

[1] JOO, Y.L., HAN, O.H., LEE, H.K., et al. Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nacsent reactor powders by X-ray diffracion and solid state NMR. Polymer, 2000, vol. 41, pp. 1355-1368

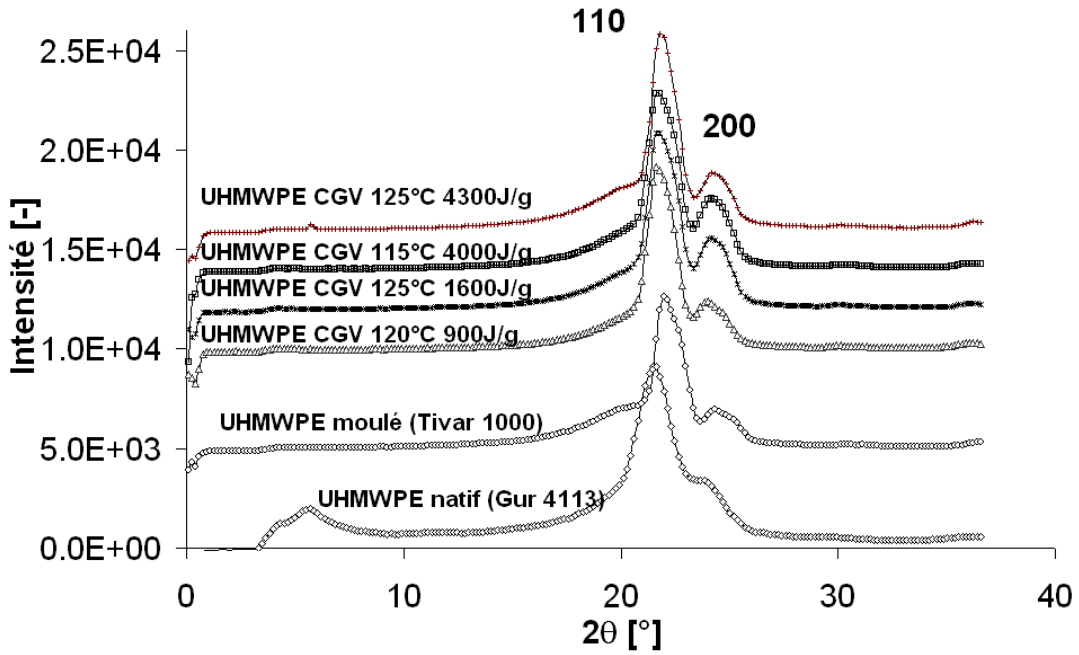

Fig. 2. Spectres de diffraction X caractéristiques de la phase orthorombique du PE.

B Détermination de l'énergie dissipée par viscoélasticité lors des impacts

Cette annexe présente une approche qui pourrait être utilisée pour déterminer l'énergie dissipée dans le polymère lors des frappes. Cela permettrait de modéliser le procédé, notamment de déterminer l'auto-échauffement et la fraction de phase recristallisée en fonction des paramètres procédé.

1 Etat de contrainte

Il s'agit d'une compression oedomètrique. La déformation imposée ε (tensorielle) au système prend la forme suivante :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_t & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_t \end{pmatrix} \tag{1}$$

Où ε_a et ε_t sont respectivement les déformations axiales et transverses.
En supposant que le chargement est élastique (ce qui est le cas en CGV lorsque l'échantillon peut être considéré comme dense, en général après environ 10 à 20 frappes):

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{E}{1+\nu}\underline{\underline{\varepsilon}} + \frac{\nu E}{(1-2\nu)(1+\nu)} tr\,\underline{\underline{\varepsilon}}\ \underline{\underline{I}} \tag{2}$$

Où :

- E est le module d'Young
- ν est le coefficient de Poisson
- σ est le tenseur de contrainte de Cauchy
- I est le tenseur identité

En appliquant (2) à (1) on obtient par identification :

$$\begin{cases} \varepsilon_a = \dfrac{1+\nu}{E}\sigma_a - \dfrac{\nu}{E}(\sigma_a + 2\sigma_t) \\ \varepsilon_t = \dfrac{1+\nu}{E}\sigma_t - \dfrac{\nu}{E}(\sigma_a + 2\sigma_t) \end{cases} \tag{3}$$

Où σ_a et σ_t sont respectivement les déformations axiales et transverses.
Nous avons donc 2 équations et potentiellement 4 inconnues. Il nous faudra donc au moins connaître 2 des paramètres parmi ε_a, ε_t, σ_a et σ_t pour que le problème élastique soit complètement défini.

2 Aspect dissipatif

Si l'on applique au matériau une déformation cyclique ε* de la forme (avec le formalisme complexe) :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon'' = \varepsilon_0 e^{j\omega t} \tag{4}$$

Où ε' et ε" sont respectivement les déformations réel et complexe.
La réponse en contrainte est donnée par σ* qui est déphasée par rapport à la déformation.

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' = \sigma_0 e^{j(\omega t+\varphi)} \tag{5}$$

Où σ' et σ" sont respectivement les déformations réel et complexe.
Et φ est le déphasage.
On peut alors définir un module Complexe :

$$E^* = E' + jE'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{j\varphi} \tag{6}$$

L'énergie dissipée e_{uniax} par cycle et par unité de volume est donnée pour un essai uniaxial par :

$$e_{uniax} = \iint_{cycle} d\sigma^* \, d\varepsilon^* = \pi\sigma_0\varepsilon_0 \sin\varphi = \pi\varepsilon_0^2 E'' \tag{7}$$

Lors d'un essai oedométrique, l'énergie dissipée *de* pour un incrément de déformation $d\varepsilon$ vaut :

$$de = \underline{\underline{\sigma}} : d\underline{\underline{\varepsilon}} = \sigma_a d\varepsilon_a + \sigma_t d\varepsilon_t + \sigma_t d\varepsilon_t \tag{8}$$

Donc pour un cycle en condition oedométrique l'énergie dissipée e vaut :

$$e = \iint_{cycle} d\underline{\underline{\sigma}} : d\underline{\underline{\varepsilon}} = \pi\varepsilon_a^2 E'' + \pi\varepsilon_t^2 E'' + \pi\varepsilon_t^2 E'' = \pi E''\left(\varepsilon_a^2 + 2\varepsilon_t^2\right) \tag{9}$$

Il faut donc connaître les déformations axiales et transverses pour connaître l'énergie dissipée. Ceci suppose par ailleurs que le module E" reste pertinent pour la CGV sachant qu'il est généralement mesurée sous très petite déformation…

3 Application au problème CGV

Dans notre cas nous ne connaissons pas ε_t par contre nous avons une estimation de la contrainte axiale appliquée σ_a ainsi que de la déformation axiale ε_a
Il faut donc remonter à la déformation transversale.
Grâce à l'équation (3) on peut calculer la contrainte transverse en fonction des données du problème.

$$\sigma_t = \frac{\sigma_a}{2\nu} - \frac{E\varepsilon_a}{2\nu} \tag{10}$$

Ensuite il faut déterminer ε_t qui vaut :

$$\varepsilon_t = -\frac{\nu}{E}\sigma_a + \frac{1-\nu}{E}\sigma_t \tag{11}$$

Notons que ce calcul est très sensible au coefficient de poisson, qui dans le cadre de la CGV (environ 10% de déformation) perd largement son sens.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : JAUFFRÈS DATE de SOUTENANCE : 10 / 12 / 2007

Prénoms : David, Guillaume

TITRE :
Polymères à hautes performances mécaniques élaborés par Compaction Grande Vitesse: mécanismes de frittage et relations procédé/microstructure/propriétés mécaniques

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 2007-ISAL-0095

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Science des Matériaux

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis CLASSE :

RESUME :
Un nouveau procédé de mise en œuvre des polymères semi-cristallins, la Compaction Grande Vitesse (CGV) consiste à impacter avec une énergie cinétique contrôlée une poudre contenue dans une matrice chauffée.

Des poudres natives de polyoxyméthylène (POM) et de Polyéthylène à très haut poids moléculaire (UHMWPE), possédant une cristallinité élevée, ont été utilisées. Après plusieurs impacts répétés, un auto-échauffement provoque une fusion locale aux interfaces et un soudage des particules de poudres (frittage) est possible lors de la recristallisation des interfaces. La conservation partielle de la forte cristallinité native permet une amélioration des propriétés mécaniques, en particulier du module d'Young, de la contrainte au seuil de plasticité, de la résistance à l'usure et de la tenue au fluage. Les propriétés à rupture dépendent de la qualité du frittage et de la nature de la poudre native de départ. En outre, la CGV permet de s'affranchir des problèmes liés à la fusion complète du polymère et autorise une mise en œuvre sans limitation de viscosité dans des temps concurrentiels. Une nouvelle alternative pour la mise en œuvre des polymères ?

MOTS-CLES : Compaction Grande Vitesse, Polyoxyméthylène, Polyéthylène, mise en œuvre, microstructure, propriétés mécaniques

Laboratoire (s) de recherche :
MATEriaux : Ingénierie et Science (MATEIS) – UMR CNRS 5510

Directeur de thèse:
Pr. Gérard VIGIER, MCF Olivier LAME

Président de jury : DR Roland SEGUELA

Composition du jury : Pr. Jean-Marc HAUDIN, Pr. Henri VAN DAMME, DR Roland SÉGUÉLA, Pr. Gérard VIGIER, MCF Olivier LAME, Dr. Florence DORÉ