



HAL
open science

Modélisation de la cinétique de cristallisation dans les composites fibreux à matrice thermoplastique

Nicolas Boyard, Audrey Durin, Noëlle Billon, Jean-Luc Bailleul, Jean-Marc Haudin

► **To cite this version:**

Nicolas Boyard, Audrey Durin, Noëlle Billon, Jean-Luc Bailleul, Jean-Marc Haudin. Modélisation de la cinétique de cristallisation dans les composites fibreux à matrice thermoplastique. Journées Nationales sur les Composites 2017, École des Ponts ParisTech (ENPC), Jun 2017, 77455 Champs-sur-Marne, France. hal-01621616

HAL Id: hal-01621616

<https://hal.science/hal-01621616>

Submitted on 23 Oct 2017

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.

Modélisation de la cinétique de cristallisation dans les composites fibreux à matrice thermoplastique

Modeling of the crystallization kinetics in thermoplastic fibrous composites

Nicolas Boyard¹, Audrey Durin², Noëlle Billon³, Jean-Luc Bailleul¹, Jean-Marc Haudin³

1 : Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes
UMR 6607 CNRS / Université de Nantes
La Chantrerie, rue C. Pauc, CS 50609, F- 44306 Nantes Cedex 3
e-mail : nicolas.boyard@univ-nantes.fr

2 : Laboratoire de recherche en Hydrodynamique, Énergétique et Environnement Atmosphérique
Institut de Calcul Intensif / Ecole Centrale de Nantes
1 rue de la Noë, F- 44300 Nantes
e-mail : audrey.durin@ec-nantes.fr

3 : CEMEF - Centre de Mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635
MINES ParisTech, PSL - ResearchUniversity
rue Claude Daunesse, CS 10207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France
e-mail : jean-marc.haudin@mines-paristech.fr

Résumé

Les pièces composites thermoplastiques à fibres continues et les procédés de mise en forme associées sont actuellement en plein essor et font l'objet de nombreux travaux de recherche et développement. L'optimisation des propriétés finales d'une pièce passe par une simulation des procédés, impliquant la prise en compte tous les phénomènes physiques mis en jeu et les couplages associés. Durant la phase de consolidation, la cristallisation de la matrice semi-cristalline se produit, mais cela nécessite de nouveaux modèles cinétiques adaptés à la présence d'un renfort à fibres continues. Il est effectivement nécessaire de pouvoir décrire la croissance des sphérolites entre les fibres et éventuellement le phénomène de transcristallinité. Cependant, cette modélisation demeure un problème à résoudre comme le démontre une littérature peu abondante. Les modèles à développer doivent éviter les temps de calcul trop longs et s'appliquer aux forts taux de fibres. Nous proposons donc des modèles semi-analytiques obtenus par extension du modèle différentiel d'Haudin et Chenot pour prédire la cinétique de cristallisation d'une matrice thermoplastique en présence de fibres continues incluant, ou pas, la transcristallinité. Ces nouveaux modèles sont systématiquement comparés à des simulations 3D basées sur la méthode de coloration de pixels, dont la validité a déjà été vérifiée.

Abstract

Thermoplastic composites reinforced with continuous fibres and the associated forming processes are currently of growing interest and are the subject of numerous research and development works. The optimization of the final properties of a part requires a process simulation, which has to take into account all involved physical phenomena and the associated couplings. During the consolidation, the crystallization of the semi-crystalline matrix occurs but it requires new kinetic models, which include the effect of continuous fibre reinforcement. It is actually mandatory to describe the growth of spherulites between fibres and the potential transcristallinity phenomenon. However, this modeling remains difficult to solve as evidenced by very few papers in the literature. The models to be developed have to avoid too long calculation times and to be valid for high fibre volume content. Thus, we propose semi-analytical models obtained by extension of the Haudin and Chenot's differential model to predict the crystallization kinetics of a thermoplastic matrix with continuous fibres, including the transcristallinity, or not. These new models are systematically compared to 3D simulations based on the pixel colouring method, already validated in a previous work.

Mots Clés : Cristallisation, composites thermoplastiques, cinétique

Keywords : Crystallization, thermoplastic composites, kinetics

1. Introduction

La simulation de la mise en forme des composites à matrice thermoplastique semi-cristalline requiert aujourd'hui le développement de modèles de cristallisation incluant l'effet du renfort fibreux continu, et notamment le phénomène de transcristallinité dont l'existence dépend de plusieurs paramètres [1] tels que l'énergie de surface ou l'ensimage des

fibres. Cette modélisation reste une problématique scientifique, si on en juge la littérature peu abondante sur le sujet [2-4] et est due à des raisons géométriques. De plus, il n'existe aucun développement expérimental capable de mesurer la cinétique de cristallisation en présence d'un fort taux volumique de fibres compte tenu des contraintes existantes (température, nombre de fibres, instrumentation *ad hoc*...). La simulation numérique a ainsi été privilégiée par bon nombre de chercheurs, dans laquelle les sphérolites peuvent croître entre les fibres et/ou à leurs surfaces, et ce en utilisant différentes méthodes, en 2D et 3D [5-7]. Les résultats obtenus s'accordent sur le fait que la cinétique de cristallisation tend à diminuer en présence de fibres ne générant pas de transcristallinité, en comparaison d'un polymère non renforcé. *A contrario*, la cristallisation à la surface des fibres accélère fortement la cristallisation.

La cristallisation des polymères peut être décrite par les théories de cinétique globale d'Avrami et Evans et sont basées sur une description générale de la transformation du polymère de l'état fondu au solide selon un processus de germination/croissance. Les paramètres à connaître, dépendants de la température, sont la densité initiale de germes potentiels N_0 , la fréquence d'activation q et la vitesse de croissance sphérolitique G . Sous leur forme générale, ces théories sont applicables aux cas anisothermes, à une distribution non uniforme de germes [8] ou bien encore peuvent inclure l'effet d'autres paramètres tels que le taux de cisaillement [9]. Une extension importante a été de prendre en compte la transcristallinité à la surface de films minces [10-11] *via* l'ajout d'un nouveau jeu de paramètres (N_s, q_s) spécifique à ce phénomène. Des formulations simplifiées, basées sur l'hypothèse d'une germination instantanée ou sporadique, sont fréquemment utilisées dans des conditions isothermes (Avrami-Evans modifié) et anisothermes (Ozawa, Nakamura). Leur intérêt majeur est de remplacer l'ensemble de paramètres (N_0, q, G) par deux autres plus facilement mesurables. Cependant, elles sont souvent utilisées au-delà de leur domaine de validité (i.e. les hypothèses initiales ne sont pas respectées), notamment lorsqu'il faut décrire l'évolution de la cristallinité relative dans un composite à matrice polymère semi-cristallin. En effet, la théorie est développée pour la cristallisation d'un polymère vierge et ne prend pas en compte une possible transcristallinité ni la cristallisation secondaire. Ainsi, le coefficient d'Avrami « n », qui a une signification physique, voit sa valeur apparente diminuer lorsque la microstructure transcristalline existe. L'interprétation de la valeur de « n » peut alors être totalement faussée. Des approches plus sophistiquées de modèles doivent donc être développées.

Dans ce contexte, nous proposons de nouveaux modèles semi-analytiques basés sur l'approche différentielle de la théorie générale d'Avrami développée par Haudin et Chenot, afin de décrire la cinétique de cristallisation lors du refroidissement de composites thermoplastiques à fibres continues. La transcristallinité a également été prise en compte en se basant sur les développements faits dans le cas de films minces. Ces nouveaux modèles ont été systématiquement comparés à des simulations 3D utilisant la méthode de coloration de pixel et dont la validité a déjà été démontrée [10]. Ces modèles visent à être facilement implémentés dans des codes de simulation, permettant le calcul du champ de cristallinité relative avec une erreur minimale ou du moins raisonnable par rapport à la solution exacte.

2. Simulation de la cristallisation par la méthode de coloration de pixels

La méthode PCM (Pixel Colouring Method) [7] est une méthode qui ne fait pas plus d'hypothèses que les théories de cinétique globale. Un échantillon virtuel parallélépipédique est divisé en pixels. Les dimensions de l'échantillon sont choisies de manière à obtenir suffisamment de germes dans chaque direction pour être représentatif (i.e. pas de nécessité de faire plusieurs simulations). Ce nombre minimum est d'environ 10 germes dans chaque direction, pour que, après comparaison des résultats de la simulation avec des calculs analytiques dans le cas d'un volume infini, ces derniers soient quasi identiques. La taille de pixel est choisie en fonction du nombre de germes par unité de volume de manière à ce que la probabilité pour que deux germes soient dans le même pixel soit faible. Des germes potentiels sont ainsi disposés aléatoirement en fonction de la densité initiale de germes potentiels N_0 . Dans le cas où on suppose que de nouveaux germes potentiels peuvent apparaître en cours de cristallisation, on les rajoute au cours du calcul.

À chaque pas de temps, chaque germe potentiel a une probabilité d'être activé, en fonction de q . Il est important de noter que le pas de temps doit être fixé de manière à ce que cette probabilité reste relativement faible, afin de ne pas « rater » d'activations. Par ailleurs, il doit être suffisamment petit pour que le pas de croissance du sphérolite soit inférieur à 1 pixel (suivant la valeur de G), de manière à ce que des sphérolites ne se chevauchent pas. Si le germe est activé, un nombre aléatoire lui est attribué. Ce nombre peut être traduit en couleur pour visualiser les sphérolites. Le temps d'activation τ et la localisation de l'origine de ce sphérolite sont aussi enregistrés. Puis, à chaque pas de temps, pour chaque pixel « liquide » (non coloré), les pixels voisins sont contrôlés. S'il y a un pixel déjà coloré au contact de ce pixel et que le centre (l'origine) du sphérolite correspondant est à une distance inférieure ou égale à $\int_{\tau}^t G(u) du$ avec τ le temps d'activation), le pixel « liquide » devient « solide » et prend la même couleur que son voisin.

La fraction transformée α est calculée en divisant le nombre de pixels colorés par le nombre total de pixels. Dans le cas où il n'y a pas de limites physiques à l'échantillon (volume infini), les conditions limites sont périodiques. En d'autres termes, les pixels situés sur une frontière sont pris en compte dans le calcul de l'évolution d'un pixel « liquide » situé sur la frontière opposée.

Dans le cas d'un volume de taille finie, comme dans le cas d'un film mince, les conditions périodiques ne sont pas appliquées pour ces surfaces. S'il y a de la transcristallinité induite par ces surfaces, le nombre de germes potentiels par unité de surface et la fréquence d'activation prennent localement des valeurs différentes que dans le volume (N_s (m^{-2}) et s au lieu de N_0 (m^{-3}) et q , respectivement).

La cristallisation en milieu fibreux est simulée en considérant des fibres longues unidirectionnelles de rayon fixe R_f et une répartition ordonnée. Les paramètres modifiables sont R_f et la distance entre fibres, notée d . Pour introduire une distribution plus désordonnée, les fibres peuvent être déplacées aléatoirement d'une distance comprise entre 0 et valeur maximale dis , dans le plan perpendiculaire aux fibres. Plus de détails sont disponibles dans [12].

Le développement de la méthode PCM a été réalisé avec Matlab® et sa validation a été démontrée en considérant plusieurs cas pour lesquels une solution analytique existe [10]. Un exemple de simulation après développement des sphérolites est donné par la Fig. 1. Dans ce cas précis, la transcrystallinité n'a pas été considérée autour des fibres.

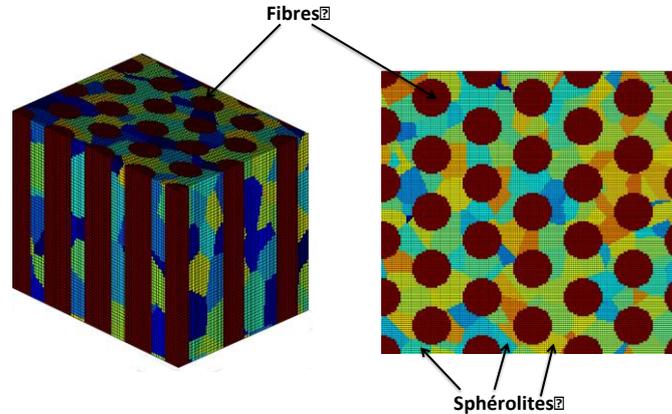


Fig. 1. Exemple de microstructure sphérolitique en présence de fibres. La transcrystallinité n'est pas prise en compte. A gauche : vue 3D. A droite : coupe 2D perpendiculaire aux fibres.

Par ailleurs, nous avons réalisé des simulations avec et sans fibres en conservant les mêmes paramètres N_0 , q et G définis par

$$N_0(T) = N_{00} \exp(-N_{01}(T - T_{ref})) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$q(T) = q_0 \exp(-q_1(T - T_{ref})) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$G(T) = G_0 \exp(-G_1(T - T_{ref})) \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec $T_{ref}=90^\circ\text{C}$. Les valeurs par défaut des différentes variables sont $N_{00}=5.10^{15} \text{ m}^{-3}$, $N_{01}=0 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $q_0=10 \text{ s}^{-1}$, $q_1=0.1 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $G_0=10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$, $G_1=0.1 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Pour les fibres, les paramètres par défaut sont $R_f=4 \text{ }\mu\text{m}$, $d=4 \text{ }\mu\text{m}$ and $dis=0$.

La Fig. 2 présente l'évolution de la fraction transformée en fonction du temps en considérant les valeurs par défaut ci-dessus. Les résultats obtenus confirment ceux de la littérature : les fibres tendent à diminuer la cinétique de cristallisation (mais uniquement si la taille moyenne des sphérolites est plus grande que celle des fibres, cf. section 3.2), sauf si elles génèrent de la transcrystallinité. Dans ce dernier cas, la vitesse de transformation est fortement accélérée.

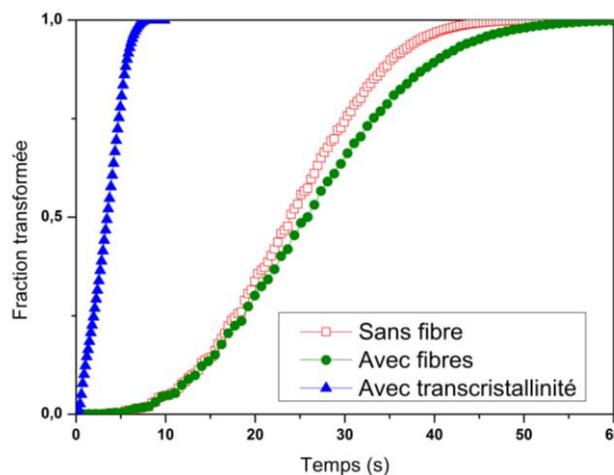


Fig. 2. Evolution de la fraction transformée, en condition isotherme ($T=110^\circ\text{C}$) déterminée à partir de simulation par PCM, avec les paramètres par défaut, pour : un polymère vierge (« Bulk »), des fibres UD réparties de manière ordonnée (« Fibers » : $V_f=0,4$) sans transcrystallinité, et des fibres générant de la transcrystallinité ($N_s=10^{13} \text{ m}^{-2}$, $s=100\text{s}^{-1}$).

3. Nouveaux modèles semi-analytiques de cristallisation en présence de fibres longues

3.1. Rappel du modèle d’Haudin et Chenot

Haudin et Chenot [13] ont proposé une généralisation du modèle d’Avrami sous forme différentielle. Après développement, ils obtiennent un ensemble de 7 équations différentielles (Eqs. 4-10) permettant de décrire la cristallisation en 3D :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{dN_a}{dt} - \frac{N}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} + (1-\alpha) \frac{dN_0}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4\pi(1-\alpha)G(F^2\tilde{N}_a - 2FP + Q) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\frac{dN_a}{dt} = q(t)N(t) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\frac{d\tilde{N}_a}{dt} = \frac{1}{(1-\alpha)} \frac{dN_a}{dt} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\frac{dF}{dt} = G(t) \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\frac{dP}{dt} = F(t) \frac{d\tilde{N}_a}{dt} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\frac{dQ}{dt} = F^2(t) \frac{d\tilde{N}_a}{dt} \quad (\text{Eq. 10})$$

où N est la densité de germes potentiels restant à activer, N_a est la densité de germes activés, α est la fraction transformée et \tilde{N}_a est la densité de germes activés étendue et reliée à N_a par l’Eq. 7. F , P et Q sont des fonctions auxiliaires. Ces équations différentielles non linéaires sont intégrées numériquement suivant l’algorithme de Runge-Kutta utilisée dans la fonction Matlab® « ode45 » afin de calculer α et N_a .

3.2. Modèles de cristallisation en présence de fibres et sans transcristallinité

Nous proposons des modèles analytiques prenant en compte la présence de fibres dans le calcul de la cinétique de cristallisation, dans un premier temps sans transcristallinité, dérivés du modèle d’Avrami et utilisant le formalisme différentiel de Haudin-Chenot.

Dans le cas où les fibres n’induisent pas de transcristallinité sur leurs surfaces, il apparaît trois situations possibles : le rayon des sphérolites est uniforme (germination instantanée) et plus petit ou de l’ordre de grandeur de celui des fibres, le rayon des sphérolites est uniforme (germination instantanée) et plus grand que celui des fibres, et enfin le rayon des sphérolites n’est pas uniforme (germination sporadique ou quelconque).

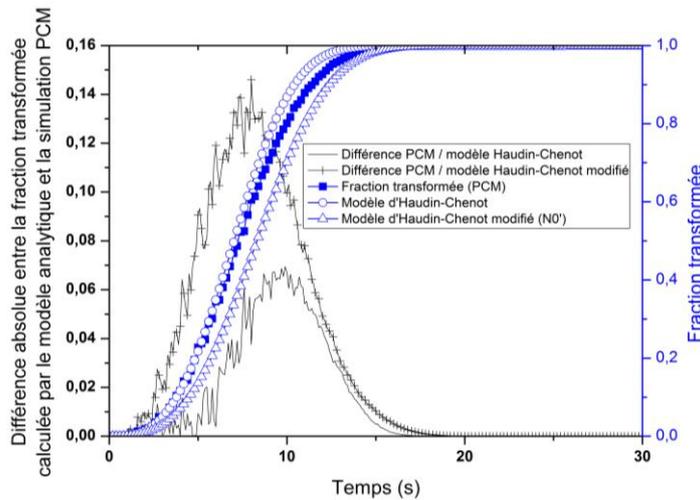


Fig. 3. Comparaison entre les fractions transformées obtenues par PCM et le modèle analytique d’Haudin-Chenot dans le cas où le rayon des sphérolites est plus petit que celui des fibres. $N_{00} = 10^{16} \text{ m}^{-3}$, $\rho(t_{\max}) = 3,4 \text{ g/m}^3$, les valeurs des autres paramètres sont celles définies par défaut (cf. section 2). Le résultat donné par le modèle d’Haudin-Chenot modifié (cas de grands sphérolites) a été également tracé pour comparaison.

Le rayon moyen final des sphérolites est adapté à la situation choisie en modifiant la valeur de N_{00} et est calculable par la relation suivante :

$$\rho(t_{max}) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N_a(t_{max})}} \quad (\text{Eq. 11})$$

où t_{max} est le temps au bout duquel la fraction transformée est égale à 1. Notons qu'il ne s'agit que d'une approximation puisque les sphérolites ne restent pas sphériques après empilement.

Dans le premier cas, les sphérolites qui auraient dû apparaître dans les zones occupées par les fibres ne seraient pas « sortis » de ces zones. Or, le calcul de la fraction transformée ne prend pas en compte le volume occupé par les fibres. Donc, la présence de fibres ne change pas la valeur de la fraction transformée par rapport au même cas sans fibres et on peut la calculer par un modèle d'Avrami différentiel pour milieu infini (Eqs. 4-10), sans faire de changement. C'est ce qui est effectivement observé sur la Fig. 3 dans le cas d'une cristallisation isotherme à $T = 100^\circ\text{C}$ avec une germination instantanée puisque l'écart maximum observé est de 7%.

Dans le deuxième cas (grands sphérolites), les sphérolites qui auraient dû apparaître dans les volumes occupés par les fibres auraient occupé un plus grand volume et auraient donc eu une influence sur la fraction transformée calculée sur le volume de polymère (i.e. hors fibres). Il faut donc prendre en compte la présence de fibres pour calculer correctement la fraction transformée. Dans cette situation, on peut considérer que, par rapport à un milieu sans fibre, la présence de fibres « dilue » le nombre de germes. On pourra donc calculer la fraction transformée en utilisant un modèle d'Avrami généralisé différentiel pour un milieu infini, mais en remplaçant la valeur du nombre de germes potentiels initial N_0 par une nouvelle valeur $N'_0 = N_0(1 - V_f)$, défini comme modèle d'Haudin-Chenot modifié. La Fig. 4 illustre très bien ce cas et le bon accord entre l'évolution de la fraction transformée calculée *via* la PCM et celle calculée par le modèle d'Haudin-Chenot modifié (erreur max de 6%).

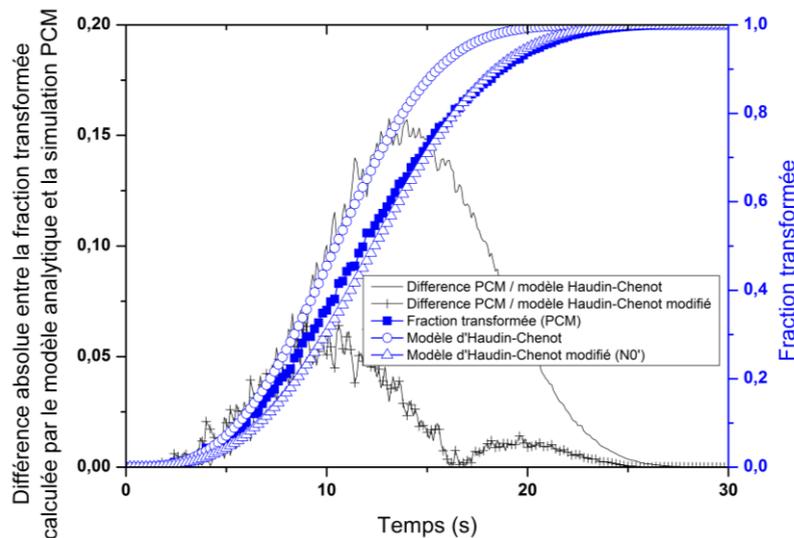


Fig. 4. Comparaison entre les fractions transformées obtenues par PCM et le modèle analytique d'Haudin-Chenot modifié dans le cas où le rayon des sphérolites est plus grand que celui des fibres. $N_{00} = 3 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$, $\rho(t_{max}) = 5,2 \text{ }\mu\text{m}$, les valeurs des autres paramètres sont celles définies par défaut (cf. section 2). Le résultat donné par le modèle d'Haudin-Chenot (cas de petits sphérolites) a été également tracé pour comparaison.

La question est alors de savoir pour quelle valeur de rayon moyen on doit passer d'un modèle à un autre, puisque les sphérolites n'ont pas une forme finale sphérique. Le rayon de transition n'est donc pas égal au rayon des fibres. Pour cela, on a testé la qualité des prédictions des deux modèles pour différents rayons de fibres et différentes tailles de sphérolites (en jouant sur N_0). On a ainsi pu déterminer pour quel rayon final approximé $\rho(t_{max})$ de sphérolite il est nécessaire d'introduire la correction de N_0 , à rayon de fibre donnée. Si on est dans le cas de sphérolites avec des tailles hétérogènes (troisième situation évoqué en début de section), le rayon moyen donne une représentation limitée de la réalité, mais on peut tout de même s'en servir comme critère pour choisir entre les deux versions du modèle, la réalité se trouvant entre les deux. De plus, afin de vérifier que la qualité des résultats reste correcte pour des cas plus complexes, on a également comparé les résultats analytiques et numériques pour différentes distances entre fibres d , ainsi que pour des fibres désordonnées et pour des germinations instantanées, sporadiques ($q = 0,01 \text{ s}^{-1}$) ou intermédiaires ($q = 0,5 \text{ s}^{-1}$). Dans le cas de fibres désordonnées, le décalage aléatoire maximal par rapport à la position de chaque fibre dans la configuration initiale ordonnée est $dis = 3 \text{ }\mu\text{m}$ ou $dis = 5 \text{ }\mu\text{m}$. L'évolution du rayon moyen approximé des sphérolites servant à définir la transition entre les deux modèles est ainsi tracée sur la Fig. 5 en fonction du rayon d'une fibre.

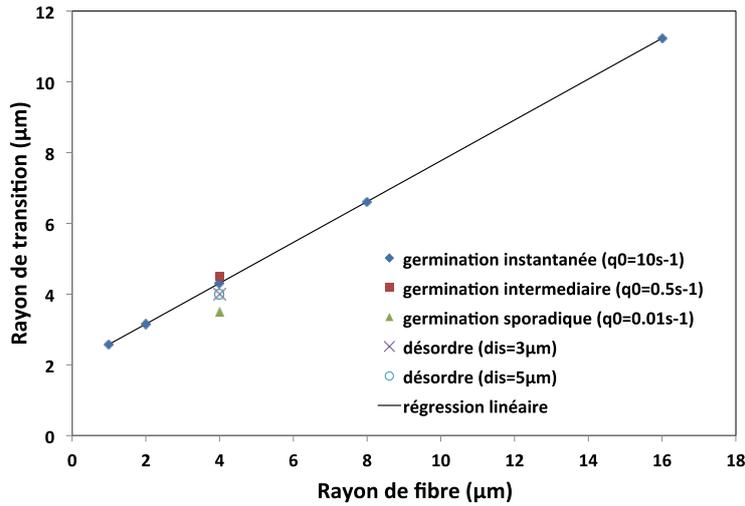


Fig. 5. Rayon moyen approximé des sphérolites définissant la transition entre les deux modèles présentés, à R_f donné. En dessous, le modèle d'Avrami différentiel généralisé (Haudin-Chenot) est à privilégier. Au-dessus, il convient de choisir le modèle modifié (utilisation de N'_0)

On constate que le fait d'être dans un cas de germination sporadique ou quelconque (troisième situation), voire un cas où les fibres sont réparties de manière désordonnée, ne change pas significativement le rayon de transition entre les modèles. On obtient la relation linéaire suivante entre rayon des fibres et rayon de transition (des sphérolites) : $\rho_T = 0,58R_f + 2$. On a également vérifié que le rayon de transition ne dépendait pas de la distance entre fibres, ce qui est cohérent avec nos hypothèses. Dans la pratique, pour déterminer quel modèle choisir, on peut faire une estimation du rayon final des sphérolites (t_{max}) par une première simulation avec le modèle d'Avrami différentiel classique. On peut également faire une observation expérimentale de la taille finale moyenne des sphérolites et la comparer au rayon des fibres.

Enfin, nous avons testé l'erreur maximale entre la fraction transformée calculée par notre modèle et celle obtenue par la méthode PCM, pour des rayons moyens finaux de sphérolites (t_{max}) proches du rayon de transition ρ_T , c'est-à-dire dans la situation la moins favorable, et ce, pour différents taux de fibres et différentes conditions de cristallisation. Nous avons constaté que les résultats restent satisfaisants (erreur maximale < 10%) jusqu'à une fraction de fibre de 50% environ, y compris pour les cas sporadiques et désordonnés. Cependant, même au-delà, l'erreur reste raisonnable étant donné que l'erreur maximale est, en général, nettement supérieure à l'erreur moyenne. Étant donné que l'on est dans le cas le plus problématique (zone de transition entre les modèles), ces résultats sont tout à fait satisfaisants.

3.3. Modèles de cristallisation en présence de fibres induisant de la transcristallinité

La transcristallinité au niveau des fibres a été prise en compte en reprenant le raisonnement de Chenot *et al.* pour un film mince [14]. On considère qu'un front transcristallin apparaît instantanément sur toute la surface de chaque fibre et croît à la vitesse G . On définit alors de nouvelles variables : la fraction de thermoplastique transcristallisé α_{Tr} et la fraction de sphérolites α_s rapportées au volume de polymère (i.e. entre les fibres), ainsi que la fraction de sphérolites α_{SD} rapportée au volume de polymère entre les fronts transcristallins. On peut alors démontrer les relations suivantes :

$$\alpha_{Tr} = \frac{V_f}{(1 - V_f)} \frac{F}{R_f} \left(2 + \frac{F}{R_f} \right) \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\alpha_{SD} = \frac{\alpha - \alpha_{Tr}}{1 - \alpha_{Tr}} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\frac{d\alpha_{Tr}}{dt} = 2(1 - \alpha_{SD}) \frac{V_f}{(1 - V_f)} \frac{G}{R_f} \left(1 + \frac{F}{R_f} \right) \quad (\text{Eq. 14})$$

L'évolution de la cinétique de cristallisation globale sera l'addition de celle associée à la germination et croissance des sphérolites et de celle associée à la phase transcristalline :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_{Tr}}{dt} + \frac{d\alpha_s}{dt} \quad (\text{Eq. 15})$$

Afin de calculer $\frac{d\alpha_s}{dt}$, on choisit d'utiliser le modèle d'Avrami différentiel en volume infini, compte tenu des résultats présentés dans la section 3.2. Il n'est pas nécessaire ici d'introduire une modification du nombre de germes N_0 due à la présence de fibres. En effet, les germes qui seraient localisés dans le volume occupé par les fibres grandiraient à la même vitesse que le front transcristallin, et donc ne sortiraient jamais du volume formé par les fibres et la zone transcristalline. On peut donc repartir de l'Eq. 5 :

$$\frac{d\alpha_s}{dt} = 4\pi(1 - \alpha_{SD})G(F^2\tilde{N}_a - 2FP + Q) \quad (\text{Eq. 16})$$

Le nouveau système d'équations différentielles à résoudre est ainsi le suivant :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{dN_a}{dt} - \frac{N}{1 - \alpha_{SD}} \frac{d\alpha}{dt} + (1 - \alpha_{SD}) \frac{dN_0}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2(1 - \alpha_{SD}) \frac{V_f}{(1 - V_f)} \frac{G}{R_f} \left(1 + \frac{F}{R_f}\right) + 4\pi(1 - \alpha_{SD})G(F^2\tilde{N}_a - 2FP + Q) \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\frac{dN_a}{dt} = q(t)N(t) \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\frac{d\tilde{N}_a}{dt} = \frac{1}{(1 - \alpha_{SD})} \frac{dN_a}{dt} \quad (\text{Eq. 20})$$

$$\frac{dF}{dt} = G(t) \quad (\text{Eq. 21})$$

$$\frac{dP}{dt} = F(t) \frac{d\tilde{N}_a}{dt} \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\frac{dQ}{dt} = F^2(t) \frac{d\tilde{N}_a}{dt} \quad (\text{Eq. 23})$$

Notons que pour tous ces modèles, les natures chimiques du polymère et de la fibre ne sont pas importantes. Tant que les hypothèses associées sont respectées, il est seulement nécessaire de mesurer ou d'identifier les paramètres d'entrée requis par les modèles présentés.

Tout comme dans la section 3.2, nous allons confronter ce modèle de cristallisation incluant une zone transcristalline autour de chaque fibre avec l'évolution de la fraction solidifiée calculée par la PCM. Pour cela, les paramètres associés à la cristallisation à la surface des fibres sont $N_s = 10^{13} \text{ m}^{-2}$ et $q_s = 100 \text{ s}^{-1}$ de manière à générer une nucléation quasi instantanée à partir des pixels au contact de ceux décrivant la surface des fibres, en accord avec ce qui est habituellement observé expérimentalement. Le modèle est alors testé dans des cas isothermes et anisothermes avec les paramètres définis par défaut (section 2), sauf indication contraire. Des exemples de résultats obtenus sont présentés sur les Figs. 6 et 7.

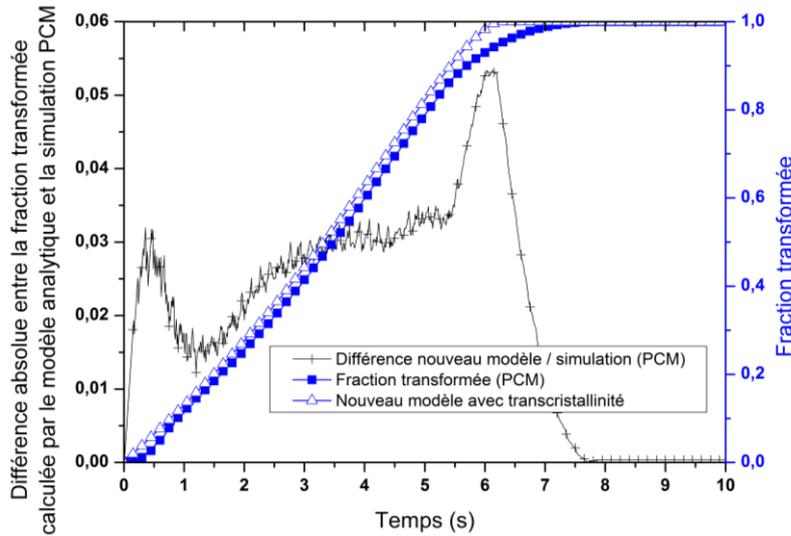


Fig. 6 : Comparaison entre les fractions transformées obtenues par PCM et le nouveau modèle prenant en compte la transcristallinité à la surface des fibres. Cas isotherme, $T = 100^\circ\text{C}$.

On constate le bon accord entre les évolutions des fractions transformées données par le modèle analytique et la simulation numérique avec une erreur maximale qui n’excède pas 6%, démontrant ainsi le potentiel de ce nouveau modèle.

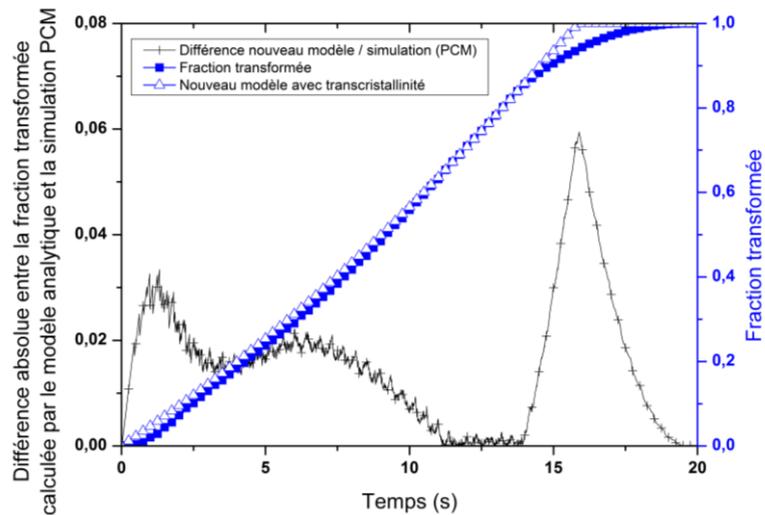


Fig. 7 : Comparaison entre les fractions transformées obtenues par PCM et le nouveau modèle prenant en compte la transcrystallinité à la surface des fibres. Cas anisotherme, $T_{ini} = 110^{\circ}\text{C}$, vitesse de refroidissement = 5K/min , $N_{01} = 0.1^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Des écarts plus importants entre le modèle et la PCM sont systématiquement observés au début et à la fin de la cristallisation. Le premier pic d’erreur est imputable à l’hypothèse de la germination instantanée qui a été ici considérée. En effet, même si le pas de temps est adapté dans la PCM à la densité de germes et à la fréquence d’activation, la germination n’est jamais strictement instantanée, contrairement à la réalité. Le second pic d’erreur en fin de cristallisation est, quant à lui, associé au modèle analytique qui ne tient pas compte de l’empiètement des fronts transcrystallins cylindriques (et non pas plans comme dans le cas d’un film mince de polymère [10]).

Nous avons enfin étudié l’évolution de l’erreur maximale entre modèle et simulation pour de nombreux autres cas en faisant changer un paramètre à la fois (R_f , dis , d , N_{01}). Les paramètres associés à la transcrystallinité restent les mêmes. Les résultats ont été regroupés sur la Fig. 8.

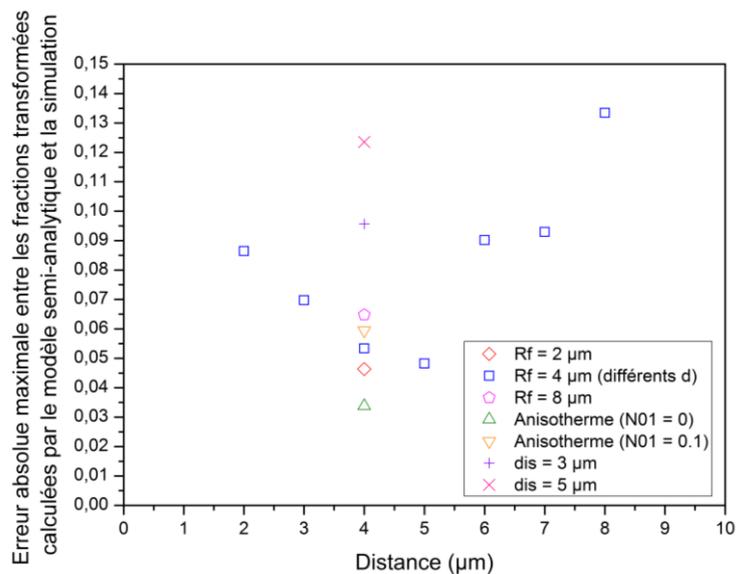


Fig. 8 : Erreur maximale observée entre les fractions transformées obtenues par PCM et le nouveau modèle prenant en compte la transcrystallinité à la surface des fibres, en fonction de la distance entre fibres « d ». Par défaut, on considère une cristallisation isotherme ($T = 100^{\circ}\text{C}$) et $dis = 0$.

Cette erreur semble maintenant dépendre principalement de la distance entre fibres. Tous les autres paramètres étant fixés, on constate qu’elle est minimale pour $d = 5 \mu\text{m}$ (avec $R_f = 4 \mu\text{m}$) et semble augmenter linéairement quand la

distance inter fibres augmente ou diminue. Par ailleurs, l'erreur maximale va augmenter avec le rayon des fibres (d fixée) et le niveau de désordre dans la distribution spatiale des fibres mais reste à un niveau acceptable. Une étude complémentaire est à faire pour comprendre plus finement ces évolutions mais on peut supposer que la prise en compte correcte de l'empiètement des fronts transcristallins couplé au ratio R_f/d est un point clé.

4. Conclusions

Sur la base du modèle d'Haudin-Chenot, de nouveaux modèles semi-analytiques ont été mis en place et validés afin de calculer la cinétique de cristallisation dans un composite à matrice thermoplastique et renfort continu pendant son refroidissement. L'intérêt de ces modèles est de pouvoir décrire, en présence de fibres longues, la cristallisation sous forme sphérolitique, et d'y inclure la transcristallinité autour des fibres lorsque celle-ci est avérée. Ce dernier point constitue une amélioration significative des rares modèles existants pour la cristallisation en milieu fibreux. Les modèles présentés présentent l'avantage de s'appliquer à n'importe quel cycle de température et n'importe quel type de germination (instantanée, sporadique ou cas intermédiaire). Il est seulement nécessaire de décrire l'évolution de la densité de germes potentiels, de la vitesse de croissance et de la fréquence d'activation en fonction de la température. La prise en compte de la transcristallinité requiert d'ajouter la densité de germes à la surface des fibres et la fréquence d'activation associée.

En l'absence de transcristallinité, nous avons montré que le modèle d'Haudin-Chenot (développé pour la cristallisation d'un polymère sans fibre) est directement utilisable. En fonction de la taille des moyenne des sphérolites par rapport à celle des fibres, une correction de la densité de germes potentiels initiale est requise ou pas. L'erreur maximale commise (en comparaison avec la simulation par PCM) dépend peu du taux de renfort jusqu'à 50vol%. Au-delà, cette erreur augmente mais dans des proportions très raisonnables.

Lorsque le renfort fibreux induit de la transcristallinité, la cinétique globale est fortement accélérée. Par rapport au cas précédent, il est nécessaire d'ajouter une description de la cinétique spécifique à cette cristallisation. Après développement mathématique, une nouvelle expression de la vitesse de cristallisation a été obtenue. Des tests dans des conditions de température et de distribution de fibres variées ont démontré la capacité de ce nouveau modèle à décrire l'évolution de la fraction solidifiée avec une erreur maximale inférieure à 10%, sauf cas particulier. La distance entre fibres est un paramètre qui va influencer l'importance de cette erreur.

Notons enfin que ces modèles sont facilement implémentables dans des logiciels de simulation et ne sont pas plus consommateurs en temps de calcul que ceux déjà existants. Ils constituent une base solide pour décrire la cristallisation en milieu fibreux et peuvent être complété / améliorés sur plusieurs points, parmi lesquels : la prise en compte d'un possible effet de l'écoulement (cisaillement, élongation) et/ou de la nature multi-échelles des composites, l'amélioration de la prise en compte de l'empiètement des fronts transcristallins en fin de transformation.

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet STIICPA (Pièce de Structure Injectée sur Insert Composite PolyAmide) dans le cadre du programme « Véhicule du Futur » des Investissements d'Avenir.

Références

- [1] E. PIORKOWSKA, In « Handbook of Polymer Crystallization »; Piorkowska, E.; Rutledge, R.C., Eds., Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, Chapter 13, pp 379-397, 2013.
- [2] A. BENARD, S. G. ADVANI, « An analytical model for spherulitic growth in fiber-reinforced polymers ». *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 70 (9), pp. 1677-1687, 1998.
- [3] F. LAMARCHE, C. LEROY, « Evaluation of the volume of intersection of a sphere with a cylinder by elliptic integrals ». *Computer Physics Communications*, Vol. 59 (2), pp. 359-369, 1990.
- [4] E. PIORKOWSKA, « Modeling of crystallization kinetics in fiber reinforced composites ». *Macromolecular Symposia*, Vol. 169 (1), pp. 143-148, 2001.
- [5] N. A. MEHL, L. REBENFELD, « Computer simulation of crystallization kinetics and morphology in fiber-reinforced thermoplastic composites. II. Three-dimensional case ». *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 31 (12), pp. 1687-1693, 1993.
- [6] Th. KRAUSE, G. GALINKA, C. AUER, G. HINRICHSEN, « Computer simulation of crystallization kinetics in fiber-reinforced composites ». *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 51 (3), pp. 399-406, 1994.
- [7] C. RUAN, J. OUYANG, S. LIU, « Multi-scale modeling and simulation of crystallization during cooling in short fiber reinforced composites ». *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 55 (7-8), pp.1911-1921, 2012.
- [8] N. BILLON, C. MAGNET, J.-M. HAUDIN, D. LEFEBVRE, Transcristallinity effects in thin polymer films. Experimental and theoretical approach. *Colloid & Polymer Science*, 272 (6): 633-654, 1994.
- [9] J.-M. HAUDIN, J. SMIRNOVA, L. SILVA, B. MONASSE, J.-L. CHENOT, « Modeling of structure development during polymer processing ». *Polymer Science Series A*, Vol. 50 (5), pp. 538-549, 2008.

- [10] A. DURIN, J.-L. CHENOT, J.-M. HAUDIN, N. BOYARD, J.-L. BAILLEUL, « Simulating polymer crystallization in thin films: numerical and analytical methods ». *European Polymer Journal*, Vol. 73, pp. 1-16, 2015.
- [11] N. BILLON, J.-M. ESCLEINE, J.-M. HAUDIN, « Isothermal crystallization kinetics in a limited volume. A geometrical approach based on Evans' theory ». *Colloid & Polymer Science*, Vol. 267 (8), pp. 668-680, 1989.
- [12] A. DURIN, N. BOYARD, J.-L. BAILLEUL, N. BILLON, J.-L. CHENOT, J.-M. HAUDIN, « Semi-analytical models to predict the crystallization kinetics of thermoplastic fibrous composites ». *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 134 (8), DOI: 10.1002/app.44508, 2017.
- [13] J.-M. HAUDIN, J.L. CHENOT, « Numerical and Physical Modeling of Polymer Crystallization: Part I: Theoretical and Numerical Analysis ». *International Polymer Processing*, Vol. 20 (3), pp. 267-274, 2004.
- [14] J.-L. CHENOT, J. SMIRNOVA, J.-M. HAUDIN, B. MONASSE, « Contribution to numerical modeling of polymer crystallization ». In *8th International ESAFORM Conference on Material Forming*, Issue 2, pp. 813-816, 2005.