



**HAL**  
open science

# Génération de microstructures sphérolitiques dans les composites à matrice thermoplastique semi-cristalline

Fabrice Detrez, Xiaoxin Lu, Sébastien Roland

► **To cite this version:**

Fabrice Detrez, Xiaoxin Lu, Sébastien Roland. Génération de microstructures sphérolitiques dans les composites à matrice thermoplastique semi-cristalline. JNC23 : Journées Nationales sur les Composites 2023, AMAC, UFC, Supmicrotech-ENSMM, CNRS, Jul 2023, Besançon, France. hal-04606787

**HAL Id: hal-04606787**

**<https://hal.science/hal-04606787v1>**

Submitted on 10 Jun 2024

**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.

# Génération de microstructures sphérolitiques dans les composites à matrice thermoplastique semi-cristalline

## *Generation of spherulitic microstructures in thermoplastic composites with semicrystalline matrix*

Fabrice DETREZ<sup>1</sup>, Xiaoxin LU<sup>1,2</sup> et Sébastien Roland <sup>1</sup>

1 : Laboratoire MSME, UMR CNRS 8208  
Univ. Gustave Eiffel, Univ. Paris Est Creteil  
5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France  
e-mail : fabrice.detrez@univ-eiffel.fr et luxiaoxin.cassie@gmail.com

2 : Laboratoire PIMM, CNRS UMR 8006  
Arts et Métiers ParisTech  
151 bd de l'Hôpital, 75013, Paris, France  
e-mail : sebastien.roland@ensam.eu

### Résumé

Pour cette étude, un automate cellulaire a été développé pour simuler la formation d'une microstructure sphérolitique par un processus de nucléation croissance. De plus, les effets d'interface sont pris en compte par l'intermédiaire du ratio entre l'énergie libre de germination en surface et celle dans le fondu massif. L'outil numérique offre la possibilité de reproduire la zone transcristalline et de contrôler sa taille. Cet outil permet de générer des microstructures sphérolitiques en conditions de cristallisation isotherme, fournissant l'orientation des cristallites en chaque point du Volume Élémentaire Représentatif (VER). Ces VER peuvent ensuite être utilisés pour estimer les champs de contrainte et de déformation à l'aide de la méthode des éléments finis ou d'algorithme de transformation de Fourier rapide (FFT).

### Abstract

For this study, a cellular automaton has been developed to simulate the formation of a spherulitic microstructure through a nucleation-growth process. Additionally, interface effects are taken into account through the ratio between the surface nucleation free energy and the bulk free energy. The numerical framework allows reproducing the transcristalline zone and controlling its size. This framework enables the generation of spherulitic microstructures under isothermal crystallization conditions, providing the orientation of crystallites at each point of the Representative Volume Element (RVE). These RVEs can then be used to simulate the stress and strain fields using finite element methods (FEM) or fast Fourier transform (FFT) algorithm.

**Mots Clés :** Génération de microstructures, Sphérolites, Cristallisation isotherme, Transcristallinité

**Keywords :** Generation of microstructures, Spherulites, Isothermal crystallization, Transcristallinity.

## 1. Introduction

Les composites à matrices thermoplastiques sont de plus en plus utilisés en raison de leur caractère thermoplastique, qui permet le recyclage et l'assemblage par soudage. Les thermoplastiques semi-cristallins confèrent aux composites de meilleures propriétés mécaniques ainsi qu'une meilleure résistance à la chaleur. Cependant, leurs propriétés dépendent fortement de la morphologie cristalline, telle que le taux de cristallinité, la taille des sphérolites et la transcristallinité (voir Figure 1).

Dans le but de prédire leur comportement mécanique et de comprendre l'origine des mécanismes de déformation, il est nécessaire de pouvoir générer des microstructures sphérolitiques. L'objectif de ce travail est de développer un outil numérique efficace pour générer des Volumes Élémentaires Représentatifs (VER) de composites à matrices thermoplastiques. La nouveauté de cette étude réside dans l'introduction du concept de temps de nucléation pour modéliser la nucléation hétérogène des

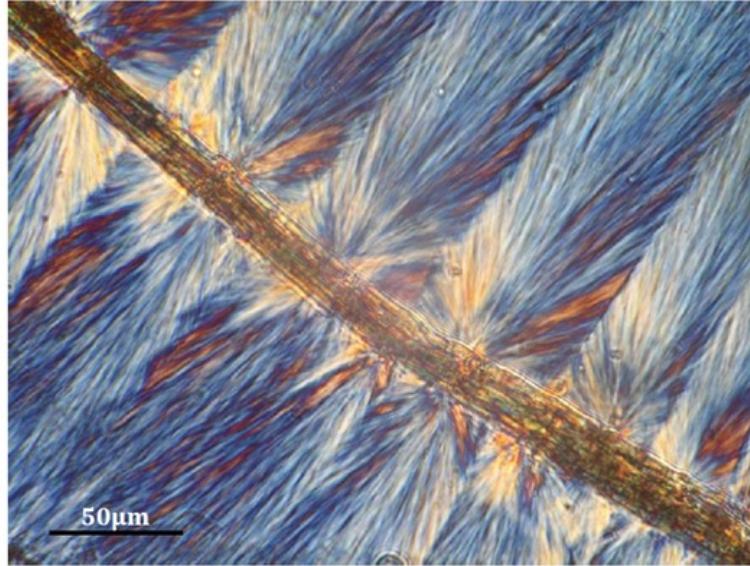


FIG. 1. – Image de microscopie optique en lumière polarisée montrant la zone de transcristallinité à l'interface entre une fibre de chanvre et une matrice de polypropylène [1].

sphérolites. Le temps de nucléation est une variable associée à chaque point de discrétisation  $x_k$  du VER, déterminant le moment de la nucléation à ce point. La contribution majeure de ce concept est d'améliorer les performances des simulations numériques. Il existe principalement deux approches expérimentales pour étudier la cinétique de cristallisation des polymères semi-cristallins. La première consiste à décrire les résultats d'essais calorimétriques à l'aide de modèles de type Avrami [2], tandis que la seconde repose sur les observations de microscopie optique [3, 4]. Nous choisissons d'adopter la deuxième approche comme point de départ, car elle fournit directement la vitesse de croissance des sphérolites  $G$  et le taux de nucléation  $I$ .

Les résultats des simulations (2D) de croissance de sphérolites fournissent l'orientation des cristallites,  $\Phi$ , en chaque point de l'espace  $x_k$ . Cependant, le comportement élastique présente une anisotropie à l'échelle des lamelles cristallines. Par conséquent, nous utilisons l'angle  $\Phi$  pour définir le comportement élastique à chaque point du VER.

## 2. Modélisation de la croissance et de la nucléation

Dans ce travail, nous nous appuyons sur les résultats expérimentaux d'Okui et al. [4], qui ont identifié, pour différentes températures, les paramètres du modèle cinétique de Turnbull et Fisher [5]. Ce modèle permet de déterminer la vitesse de croissance des sphérolites,  $G(T)$ , en fonction de la température  $T$  :

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_g}{RT}\right), \quad \text{avec } \Delta F_g = K_g \frac{T_m^0}{T_m^0 - T} \quad (\text{Eq. 1})$$

ainsi que le taux de nucléation,  $I(T)$ , en fonction de la température  $T$

$$I(T) = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_i}{RT}\right), \quad \text{avec } \Delta F_i = K_i \left(\frac{T_m^0}{T_m^0 - T}\right)^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

où  $\Delta F_g$  et  $\Delta F_i$  correspondent aux barrières énergétiques relatives à la nucléation secondaire et à la nucléation primaire respectivement;  $\Delta E_g$  et  $\Delta E_i$  représentent les barrières d'énergie modélisant la viscosité du fondu;  $T_m^0$  est la température de fusion du cristal;  $G_0$  et  $I_0$  sont des paramètres matériaux, et  $R$  est la constante des gaz parfaits. Dans les cellules voisines d'une surface ou d'une interface, la barrière d'énergie relative à la nucléation est inférieure à celle du volume massif, c'est-à-dire  $\Delta F_i^s \leq \Delta F_i$ , pour prendre en compte l'effet nucléant des surfaces et des interfaces.

Le taux de nucléation  $I(T)$  est utilisé pour générer aléatoirement les temps de nucléation associés à chaque cellule de l'automate cellulaire. La vitesse de croissance  $G(T)$ , combinée à l'ensemble des temps de nucléation, constitue les entrées de l'automate cellulaire, qui fournit le taux de cristallinité local en fonction du temps, ainsi que l'orientation du champ des cristallites  $\Phi(x_k)$  en chaque point de discrétisation  $x_k$  de l'espace (voir Figure 2). Pour plus de détails sur la méthode de génération des Volumes Élémentaires Représentatifs (VER), veuillez vous référer à l'article de Lu et al [6].

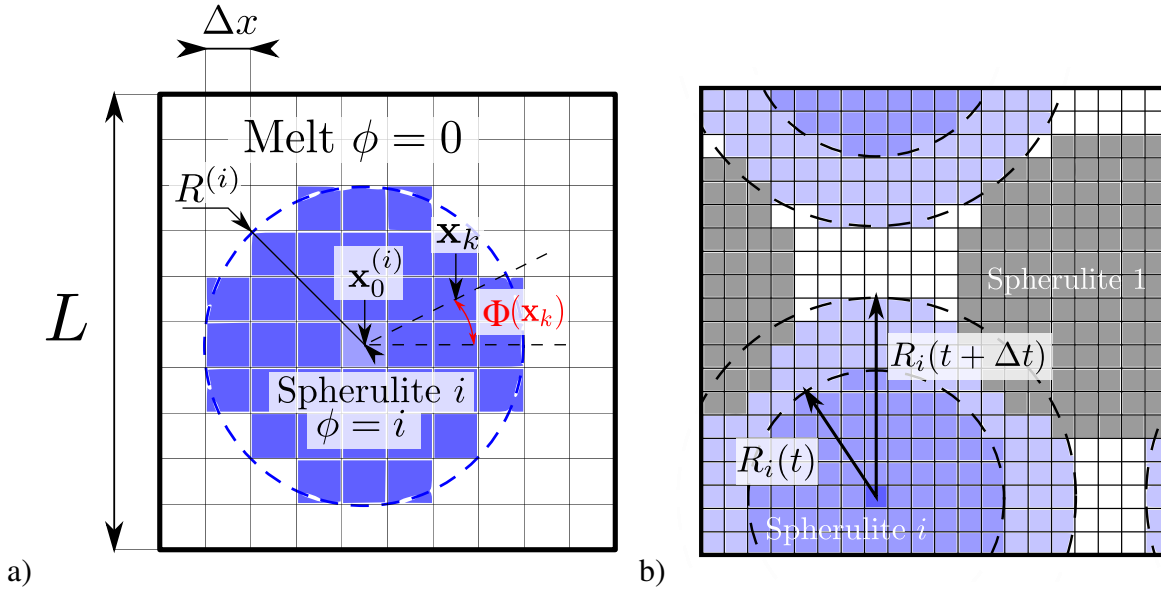


FIG. 2. – a) Définition de l'angle d'orientation des lamelles,  $\Phi(x_k)$ , au point  $x_k$  pour le sphérolite  $i$  b) Illustration du processus de croissance du sphérolite  $i$  à l'instant  $t + \Delta t$ .

### 3. Modélisation du comportement élastique

L'outil de génération d'agrégat sphérolitique est utilisé pour générer de manière aléatoire des Volumes Élémentaires Représentatifs (VER) de différentes tailles. Le comportement élastique anisotrope de l'empilement de lamelles cristallines et de phases amorphes est exprimé dans la base associée aux lamelles par

$$C = \begin{pmatrix} 7.6 & 5.6 & 0 \\ 5.6 & 14.1 & 0 \\ 0 & 0 & 1.18 \end{pmatrix} \quad (\text{GPa}) \quad (\text{Eq. 3})$$

Ces valeurs correspondent à celles obtenues par homogénéisation périodique d'une bicouche de PET cristallin-amorphe à 25°C avec une fraction volumique de cristal de 50%. Les paramètres élastiques des phases amorphes et cristallines sont issus des travaux de thèse de F. Bédoui [7].

Le comportement élastique en chaque point du VER est obtenu en faisant tourner la matrice  $C$  d'un angle  $\Phi$ . Le problème élastique qui en découle est résolu soit par la méthode FFT [8, 9], soit par la méthode des éléments finis [10]. En utilisant l'approche statistique développée dans [11], les propriétés homogénéisées sont obtenues en considérant des conditions aux limites périodiques pour différentes dimensions du VER.

## 4. Résultats

### 4.1. Génération de microstructures sphérolitiques

La Figure 3 présente un exemple de microstructures obtenues à deux températures. Il est observé que la taille des sphérolites est inversement proportionnelle à la vitesse de nucléation. De plus, il est

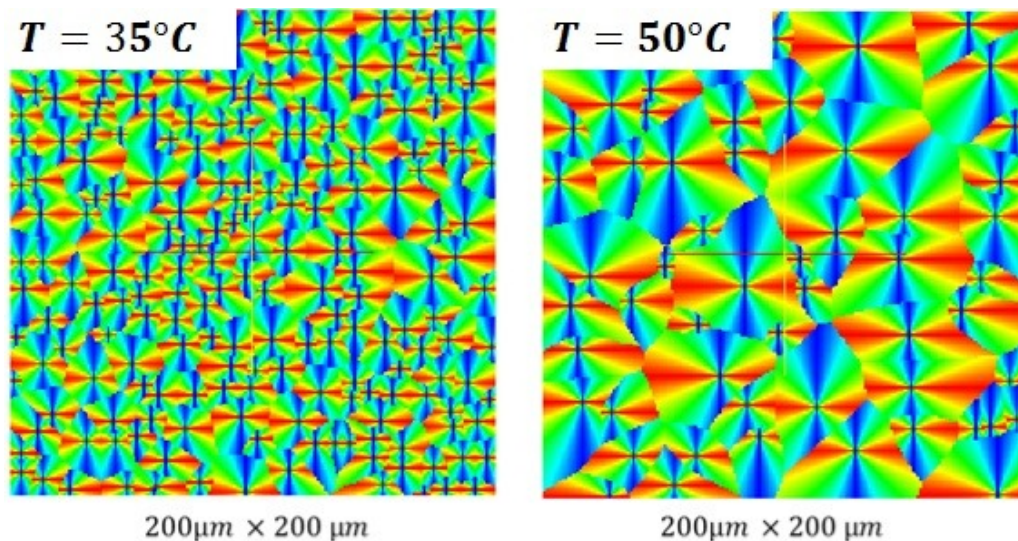


FIG. 3. – Exemples de microstructures obtenues pour deux températures. Le contraste observé est dû à l’orientation des lamelles,  $\Phi$  dans les sphérolites. (L’ensemble des résultats est présenté l’aide du logiciel Paraview [12])

constaté que les frontières entre les sphérolites ne sont pas des lignes droites, ce qui est caractéristique d’une nucléation hétérogène.

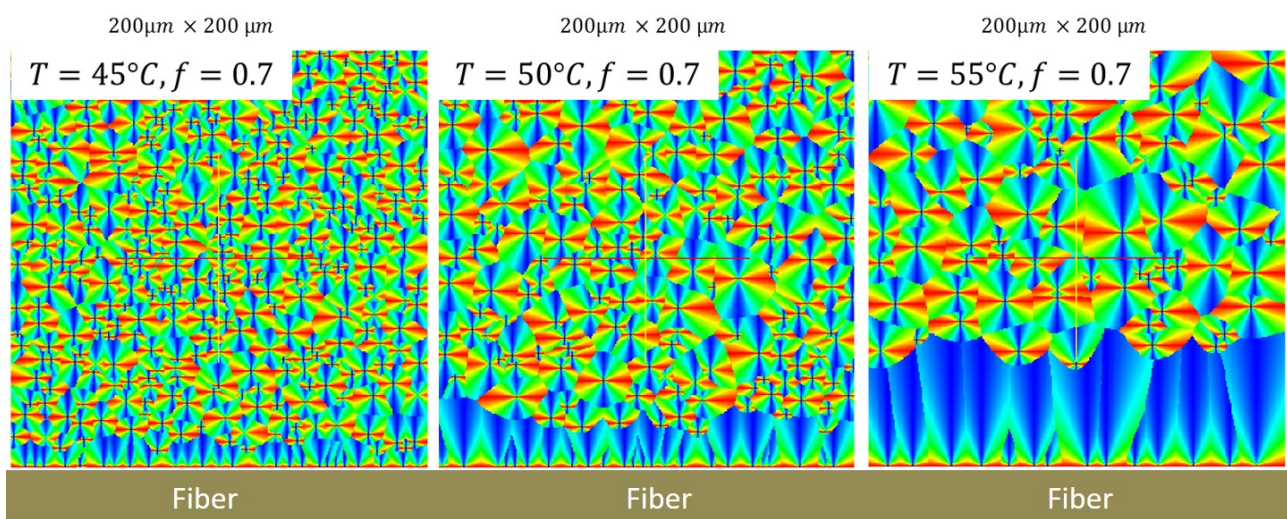


FIG. 4. – Influence de la température sur la zone transcrystalline à l’interface d’une fibre. Le contraste est dû à l’orientation des lamelles,  $\Phi$ , dans les sphérolites.

La figure 4 présente l’influence de la température sur la taille de la zone transcrystalline pour un rapport  $f = \frac{\Delta F_s}{\Delta F} = 0.7$ , où  $\Delta F_s$  est l’énergie libre de germination en surface et  $\Delta F$  est celle du “bulk”.

#### 4.2. Propriétés élastique de la matrice thermoplastique semi-cristalline

La Figure 5 présente le champ de contrainte équivalent de von Mises ainsi que le champ de pression pour une charge macroscopique de cisaillement pur. On peut observer l’apparition de bandes de cisaillement inclinées d’environ 45° degrés qui traversent de préférence le cœur des sphérolites ou les interfaces entre les sphérolites. Il est intéressant de noter que la contrainte hydrostatique macroscopique n’est pas nulle pour ce chargement purement déviatorique, ce qui indique un comportement effectif anisotrope.

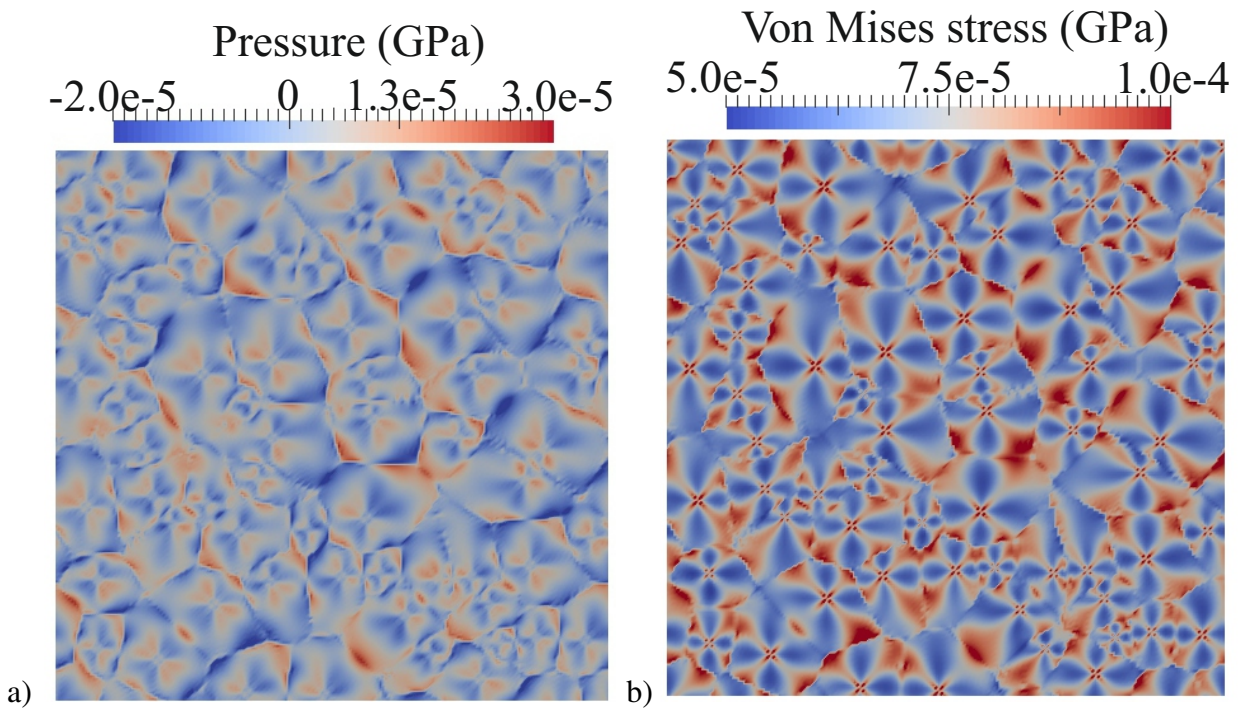


FIG. 5. – Champ de pression hydrostatique (a) et de contrainte équivalente de von Mises (b) pour une déformation macroscopique de cisaillement avec des conditions aux limites périodiques.

La Figure 6 présente la convergence statistique de la moyenne du terme  $\langle \bar{C}_{1111} \rangle_n = \frac{1}{n} \sum_i = 1^n \bar{C}_{1111}^{(i)}$  du tenseur de rigidité effectif pour différentes tailles de VER (où  $\bar{C}_{1111}^{(i)}$  est la composante 1111 du tenseur effectif de la  $i$ -ème réalisation du VER).

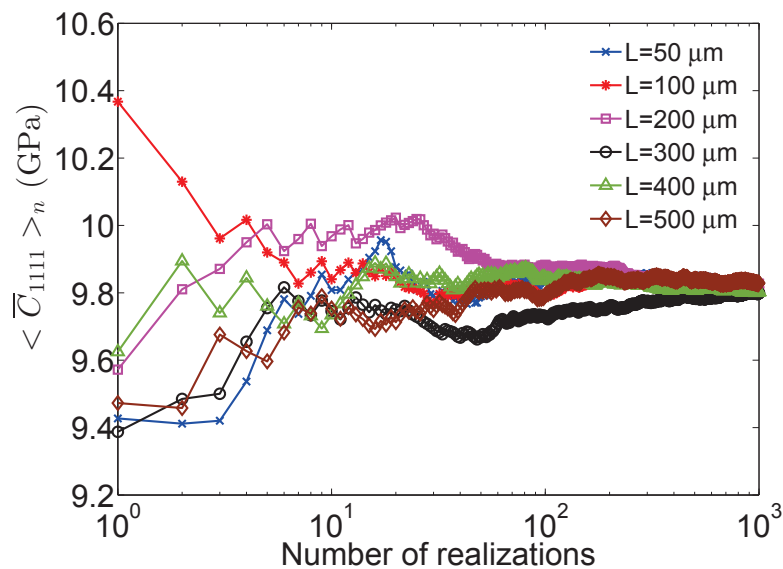


FIG. 6. – Moyenne de la composante  $\langle \bar{C}_{1111} \rangle_n$  du tenseur de rigidité effectif en fonction du nombre de réalisations  $n$  pour différentes tailles de VER.

## 5. Conclusion

Dans cette étude, nous avons développé un automate cellulaire permettant de générer des microstructures réalistes. Il permet de reproduire les effets de la température sur la taille des sphérolites, la

cinétique de cristallisation et la transcristallinité à l'interface fibre-matrice. L'efficacité de cet outil numérique repose sur le concept de temps de nucléation, ce qui permet de générer des Volumes Élémentaires Représentatifs (VER) comportant plusieurs milliers de sphérolites.

Une modélisation du comportement élastique a été proposée où l'anisotropie locale est définie grâce à l'orientation des cristallites,  $\Phi$ , obtenue à l'issue des simulations de croissance des sphérolites. Une comparaison des prédictions des propriétés élastiques effectives du modèle mécanique 2D aux résultats expérimentaux et à celles obtenues par les méthodes d'homogénéisation par champs moyen [7, 13, 14, 15] se trouve dans une autre étude [16]. Une modélisation du comportement élastique a été proposée, dans laquelle l'anisotropie locale est définie en utilisant l'orientation des cristallites ( $\Phi$ ) obtenue à partir des simulations de croissance des sphérolites. Une étude distincte [16] présente une comparaison entre les prédictions des propriétés élastiques effectives du modèle mécanique 2D et les résultats expérimentaux et ceux obtenus par les méthodes d'homogénéisation en champs moyen [7, 13, 14, 15].

L'une des perspectives de ces travaux est de comparer nos résultats sur l'influence de la taille des VER avec ceux obtenus à partir des travaux expérimentaux de corrélations d'images réalisés par microscopie électronique à balayage *in situ* [17].

### Remerciements

Les auteurs remercient la Fédération Francilienne de Mécanique (F2M) pour son soutien financier à travers le programme Coup de pouce 2017. Les auteurs tiennent également à remercier le comité d'organisation des JNC23 pour l'opportunité de présenter ces travaux.

### Références

- [1] S. Bouzouita « Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel », Ph.D. thesis, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2011.
- [2] E. Piorowska, A. Galeski, J.-M. Haudin « Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions », *Progress in polymer science* Vol. 31 n° 6, pp. 549–575, 2006.
- [3] K. N. Okada, M. Hikosaka, Handbook of polymer crystallization, chap. Polymer nucleation, John Wiley & Sons, , pp. 125–164, 2013.
- [4] N. Okui, S. Umemoto, R. Kawano, A. Mamun « Temperature and molecular weight dependencies of polymer crystallization », in : *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*, Springer, , pp. 391–425, 2007.
- [5] D. Turnbull, J. C. Fisher « Rate of nucleation in condensed systems », *The Journal of chemical physics* Vol. 17 n° 1, pp. 71–73, 1949.
- [6] X. Lu, F. Detrez, S. Roland « Numerical study of the relationship between the spherulitic microstructure and isothermal crystallization kinetics. Part I. 2-D analyses », *Polymer* Vol. 179, pp. 121642, 2019.
- [7] F. Bedoui « Etude du comportement élastique et viscoélastique linéaire des polymères semi-cristallins par approche micromécanique », Ph.D. thesis, Paris, ENSAM, 2005.
- [8] H. Moulinec, P. Suquet « A fast numerical method for computing the linear and nonlinear mechanical properties of composites », *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II. Mécanique, physique, chimie, astronomie* Vol. 318, pp. 1417–1423, 1994.
- [9] H. Moulinec, P. Suquet « A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure », *Computer methods in applied mechanics and engineering* Vol. 157 n° 1-2, pp. 69–94, 1998.
- [10] J. Yvonnet, Computational homogenization of heterogeneous materials with finite elements, vol. 258, Springer, 2019.
- [11] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, D. Jeulin « Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach », *International Journal of solids and structures* Vol. 40 n° 13-14, pp. 3647–3679, 2003.
- [12] U. Ayachit, The paraview guide : a parallel visualization application, Kitware, Inc., 2015.
- [13] F. Bédoui, J. Diani, G. Régner « Micromechanical modeling of elastic properties in polyolefins », *Polymer* Vol. 45 n° 7, pp. 2433–2442, 2004.
- [14] F. Bédoui, J. Diani, G. Régner, W. Seiler « Micromechanical modeling of isotropic elastic behavior of semicrystalline polymers », *Acta Materialia* Vol. 54 n° 6, pp. 1513–1523, 2006.
- [15] J. Diani, F. Bédoui, G. Régner « On the relevance of the micromechanics approach for predicting the linear viscoelastic behavior of semi-crystalline poly (ethylene) terephthalates (PET) », *Materials Science and Engineering : A* Vol. 475 n° 1-2, pp. 229–234, 2008.

- [16] Y.-M. Luo, F. Detrez, L. Chevalier, X. Lu, S. Roland « Multiscale framework for estimation of elastic properties of Poly ethylene terephthalate from the crystallization temperature », *Mechanics of Materials* Vol. 181, pp. 104617, 2023.
- [17] J. Teixeira-Pinto, C. Nadot-Martin, F. Touchard, M. Gueguen, S. Castagnet « Towards the size estimation of a representative elementary domain in semi-crystalline polymers », *Mechanics of Materials* Vol. 95, pp. 116–124, 2016.