

Etude in-situ des instabilités plastiques dans les polymères semi-cristallins par balayage SAXS continu

J. BOISSE^a, L. FARGE^a, I. BIHANNIC^b, S. ANDRE^a

a. LEMTA – CNRS – University of Lorraine, 2 avenue de la forêt de Haye, TSA 60604 ,
54518 VANDOEUVRE-LES-NANCY, France. Julien.boisse@univ-lorraine.fr,

laurent.farge@univ-lorraine.fr, stephane.andre@univ-lorraine.fr

b. LIEC – CNRS – University of Lorraine, 15 Avenue du Charmois

54500 VANDOEUVRE-LES-NANCY, France. isabelle.bihannic@univ-lorraine.fr

Résumé

L'objectif général de ce travail est d'étudier l'évolution de la microstructure de tous les points matériels d'une éprouvette en polyéthylène haute densité (PEHD, polymère semi-cristallin) sollicitée en traction. Du fait du phénomène de striction, plusieurs points matériels de l'éprouvette peuvent parvenir à un même niveau de déformation après avoir subi des histoires de déformation très différentes. Dans cette étude nous analysons l'influence des cinétiques de déformation sur l'évolution de la microstructure de notre PEHD. La caractérisation de la microstructure sur l'ensemble de l'éprouvette a été obtenue in situ sur synchrotron grâce à un balayage SAXS ultra-rapide. En réalisant également des expériences de corrélation d'images 3D, il a été possible de construire un observable quantitatif qui permet d'analyser la dépendance de l'anisotropie de la microstructure pour les différents points matériels (représentation lagrangienne) ou géométriques (représentation eulérienne) d'une même éprouvette en fonction de la déformation locale.

Mots Clefs :

Synchrotron, Diffusion des rayons X aux petits angles, Anisotropie microstructurale, Plasticité, Cinématique de striction, Polymères semi-cristallins, Polyéthylène haute Densité.

1 Introduction et Problématique

Au cours d'une déformation en traction, la microstructure des polymères semi-cristallins subit une transformation drastique : la morphologie initiale, lamellaire et isotrope, se transforme progressivement en une morphologie fibrillaire fortement anisotrope. Actuellement, les résultats expérimentaux qui ont permis de mettre en évidence et d'étudier la transition lamellaire/fibrillaire n'ont été obtenus qu'à partir de techniques où seule la partie de l'éprouvette correspondant au centre de la zone de striction est sondée [1,2]. Cependant, et cela serait aussi le cas pour des éprouvettes de géométries différentes, du fait de la localisation de la déformation associée à la striction, les différents points matériels d'une même éprouvette subissent des cinétiques de déformation très variables [3]. Pour illustrer ce résultat, nous avons représenté l'évolution temporelle de la déformation ($\varepsilon(t)$), courbes

bleues sur la figure 1) pour différents points matériels d'une éprouvette ayant pour section centrale $6 \times 6 \text{ mm}^2$ (éprouvette notée PEHD6 : figure 2a). Les points matériels sont repérés et indexés grâce à leur position initiale : coordonnée X sur l'éprouvette non déformée ou coordonnée de Lagrange (voir figure 2c). Par ailleurs, la cinétique locale de déformation dépend aussi de la géométrie initiale de l'éprouvette. Cela est encore mis en évidence sur la figure 1 où nous avons également représenté l'évolution de la déformation (courbes rouges) pour des points matériels pris sur une éprouvette de section centrale $3 \times 3 \text{ mm}^2$ (éprouvette notée PEHD3 : voir figure 2c). L'examen de la figure 1 montre clairement que différents points matériels d'une même éprouvette peuvent parvenir un même niveau de déformation (par exemple : $\varepsilon = 1,7$) après avoir subi des trajets de déformation très variés.

L'état local de la microstructure dépend naturellement dans une grande mesure de la déformation courante au point matériel considéré. Cependant, au regard de la figure 1, il apparaît nécessaire d'analyser également l'influence éventuelle de la cinétique de la déformation qui est spécifique à chaque point matériel. La question à laquelle notre étude voudrait apporter une réponse peut donc être formulée simplement : la microstructure est-elle la même pour les différents points matériels d'une éprouvette aux différents instants où ils parviennent à un même niveau de déformation (par exemple $\varepsilon = 1,7$ sur la figure 1)? Pour réaliser cette étude, il a été nécessaire de caractériser l'état de la microstructure pour l'ensemble des points d'une éprouvette en cours de déformation. Cela a été réalisé in situ sur ligne synchrotron, en utilisant une technique SAXS (Small Angle X-ray Scattering) avec balayage. Par ailleurs, grâce à des mesures de calibration réalisées préalablement par corrélation d'images, nous avons pu associer à chacun des clichés SAXS : i) un point matériel repéré par sa coordonnée de Lagrange et ii) un niveau de déformation vraie.

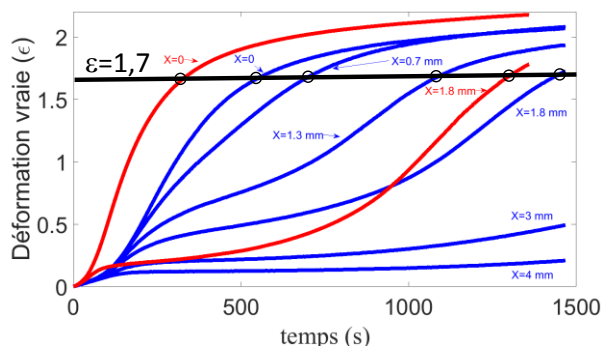


Figure 1. Evolution de la déformation vraie mesurée par corrélation d'images pour différents points matériels pris sur les éprouvette HDPE6 (courbes bleues, figure 2a) et HDPE 3 (courbes rouges, figure 2b)

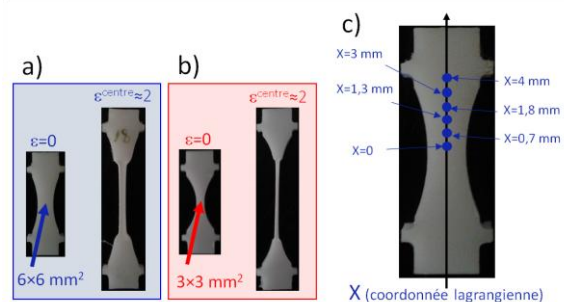


Figure 2. a) Eprouvette HDPE6, b) HDPE3, c) Points matériels repérés par leur position initiale : coordonnée de Lagrange.

2 Méthodologie

2.1 Balayage SAXS

Une mini-machine de traction a été placée sur une platine de translation ultra-rapide pour permettre un balayage de l'éprouvette le long de l'axe de traction (Figure 3). Les mesures ont été réalisées sur la ligne cSAXS du synchrotron SLS (Swiss Light Source-PSI) en Suisse. Au cours du balayage, des clichés SAXS ont été régulièrement enregistrés pour une gamme de vecteur de diffusion q compris entre $0,01$ et 1 nm^{-1} . Les principales caractéristiques de l'expérience sont indiquées dans le tableau 1.

Vitesse des mors de la machine de traction	Vitesse de translation de la machine	Temps d'acquisition d'un cliché SAXS	Moyennage spatial associé à un cliché	Nombre de clichés enregistré au cours d'un balayage	Nombre total de balayages ascendant et descendant	Nombre total de clichés au cours d'un essai
20 μs^{-1}	10 mm/s	30 ms	300 μm	40 à 120	208	17000

Tableau 1. Caractéristiques de la mesure SAXS à balayage.

Sur la figure 3, nous montrons quelques exemples de clichés SAXS. On notera que ces clichés présentent un caractère fortement anisotrope qui résulte de l'anisotropie propre du matériau à l'échelle nanométrique. Au cours d'un essai, environ 17000 clichés SAXS sont enregistrés. Pour pouvoir implémenter des procédures automatisées de traitement des données, nous avons décidé de réduire chaque cliché SAXS à un paramètre scalaire unique A . Le paramètre A , qui permet de quantifier le degré d'anisotropie de la microstructure, est défini de la façon suivante (Figure 4) : $A = \frac{I_H - I_V}{I_H + I_V} \cdot I_H$

(resp. I_V) : intensité intégrée sur un secteur angulaire de $\pm 5^\circ$ autour de la direction horizontale (resp. verticale). Si $A > 0$ (resp. $A < 0$), le cliché SAXS, obtenu dans l'espace réciproque, est allongé perpendiculairement (resp. parallèlement) à la direction de la traction : la microstructure est alors étirée dans la direction longitudinale (resp. transverse). Dans la suite nous considérerons que l'indice d'anisotropie A permet de représenter de façon univoque l'état de la microstructure telle qu'elle peut être caractérisée par SAXS. Cette hypothèse a été vérifiée à partir des clichés SAXS (mesure brute) en analysant en détail différents profils d'intensité $I(q)$ [4].

Chaque cliché SAXS est enregistré pour une position de la platine de translation x (coordonnée d'Euler) et pour un temps t connus. Pour pouvoir associer à chaque cliché SAXS un point matériel et un niveau de déformation donnés, il faut établir la correspondance entre le couple (x, t) et le couple (X, ε) . Cette étape a nécessité d'effectuer des mesures préalables de calibration par corrélation d'images 3D.

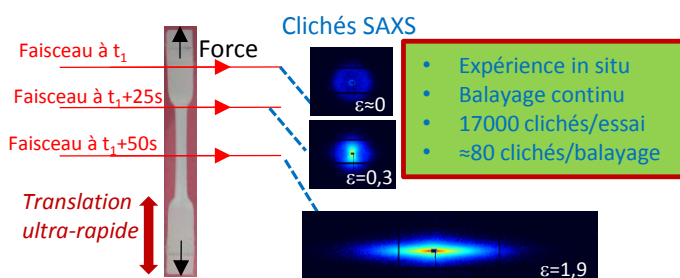


Figure 3. Représentation schématique du Balayage SAXS

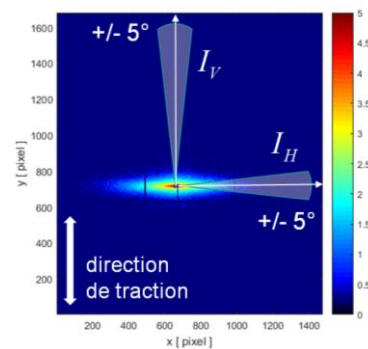


Figure 4. Exemple de cliché SAXS

2.2 Corrélations d'images

Sur la figure 5, nous montrons le suivi de la position $x(X, t)$ obtenu par corrélation d'images pour différents points matériels X pris le long de l'axe de traction. Trois essais ont été superposés pour montrer l'excellent degré de reproductibilité de nos mesures : l'écart maximum sur la position entre

les différents essais et de l'ordre de : $\Delta x = 200\mu\text{m}$. Par ailleurs, sur la figure 1, nous avons représenté l'évolution de la déformation $\varepsilon(X,t)$ pour différents points matériels X . En superposant également 3 essais correspondant à trois éprouvettes de même géométrie initiale, nous avons pu vérifier que la reproductibilité demeure excellente [4]: l'écart maximum sur la position entre les différents essais est de l'ordre de : $\Delta\varepsilon = 0,05$. Sur la figure 6 nous avons résumé l'ensemble de la procédure d'indexation des clichés dans l'espace (x,t) . Sur cette figure, chaque cliché SAXS est représenté par un point gris. On peut distinguer clairement les phases correspondant aux balayages ascendants et descendants de la platine de translation. Par ailleurs, nous avons fait figurer en rouge les lignes correspondant aux trajectoires de quelques points matériels et en bleu quelque lignes d'iso-déformation. En trouvant la trajectoire et la ligne d'iso-déformation spécifiques qui interceptent un point représentant un cliché SAXS, il est possible d'associer au cliché le point matériel X et le niveau de déformation ε pour lesquels il a été enregistré. A l'issue de cette phase de calibration, plusieurs choix sont possibles pour présenter nos résultats, A pouvant être exprimé en fonction de plusieurs variables non indépendantes : x, X, t et ε . Dans la suite, nous baserons notre analyse sur les deux représentations suivantes :

- 1) $A_X(\varepsilon)$, cette grandeur permet d'étudier l'évolution de l'indice d'anisotropie A en fonction de la déformation ε pour un point matériel X fixé.
- 2) $A_\varepsilon(x)$, cette grandeur permet d'étudier les variations éventuelles de l'indice d'anisotropie A associé à un niveau de déformation ε fixé en fonction de la position sur l'éprouvette x où le cliché SAXS a été enregistré.

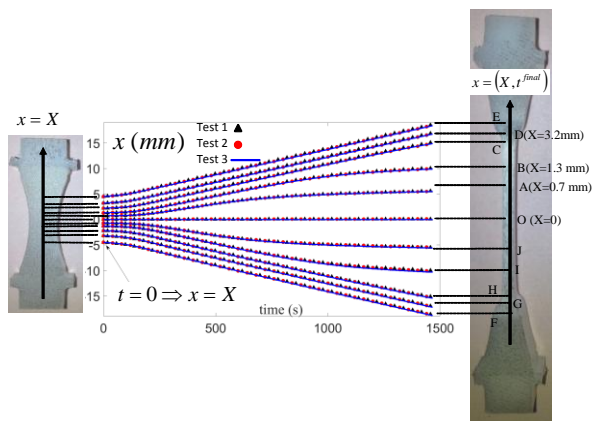


Figure 5. Evolution de la position de quelques points matériels repérés par leur position initiale : Reproductibilité vérifiée sur trois essais.

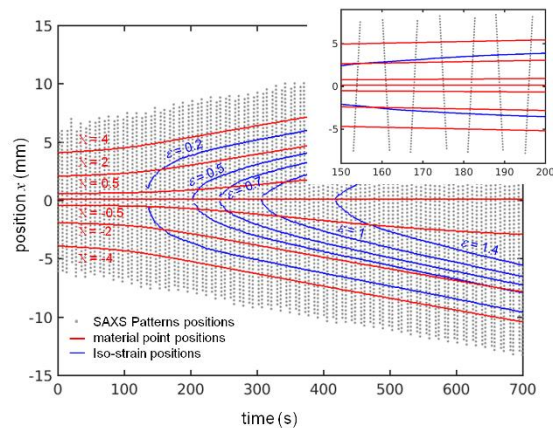


Figure 6. Correspondance entre les points SAXS et les données issues de mesures par corrélation d'image utilisées pour la procédure de calibration – Les points gris correspondent aux positions pour lesquelles les données SAXS ont été enregistrées.

3 Résultats et Discussion

3.1 Courbes $A_X(\varepsilon)$

Sur la figure 7a, nous avons représenté les profils correspondant à $A_X(\varepsilon)$ pour plusieurs points matériels (voir Figure 7b) de l'éprouvette HDPE6. On pourra remarquer que certaines courbes sont interrompues comme celle correspondant à $X = 2,2 \text{ mm}$. Dans ce cas, le point matériel considéré n'est jamais rentré dans le « cœur » de la zone de striction où la déformation finale vaut 2 et à la fin de l'essai, il était situé dans la zone de transition correspondant aux épaules de striction. Globalement, pour tous les points matériels, les courbes ont le même aspect : D'abord l'indice d'anisotropie devient négatif et décroît jusqu'à la valeur seuil $\varepsilon_s = 0.15$. Ensuite, l'indice d'anisotropie augmente et devient positif pour atteindre sa valeur limite lorsque la structure fibrillaire est définitivement établie. Cette réorientation des clichés SAXS est bien connue et est liée à la réorientation des nanocavités qui diffusent majoritairement le rayonnement dans la gamme de vecteur de diffusion correspondant à notre expérience [1, 2]. Pour les très hauts niveaux de déformation, par exemple $\varepsilon = 1,7$, les courbes deviennent presque parfaitement confondues. Dans ce cas on peut sans ambiguïté associer de façon quasi-univoque un état de la microstructure à un niveau de déformation. Pour des déformations intermédiaires ($\varepsilon \in [0.3 \text{ } 1.2]$), les courbes apparaissent nettement plus dispersées. Cependant, on peut vérifier que pour une valeur de A donnée, les valeurs possibles de la déformation sont comprises dans un intervalle qui ne dépasse pas $\Delta\varepsilon = 0,1$. Enfin pour les petits niveaux de déformation, la dispersion des courbes devient plus significative. On remarquera également qu'elles sont réparties selon une séquence logique qui dépend de X (voir insert en bas à droite de la figure 7a).

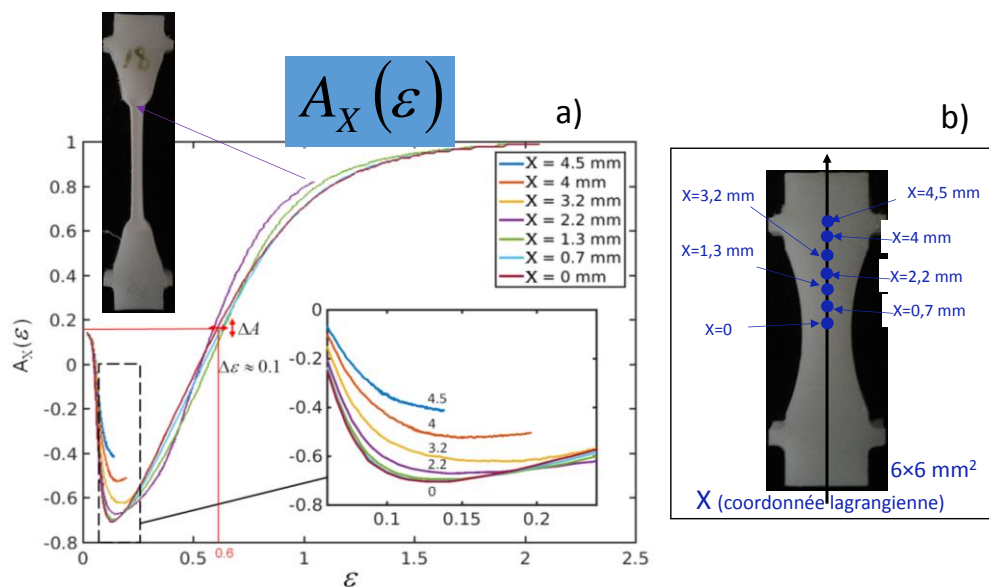


Figure 7. a) Profils représentant $A_X(\varepsilon)$ pour une éprouvette HDPE6, b) Positions des points matériels correspondant aux profils sur l'éprouvette non déformée (coordonnée de Lagrange).

3.2 Courbes $A_\varepsilon(x)$

Sur les figures 8-a (HDPE6) et 8-b (HDPE3), nous avons représenté les profils correspondant à la variable $A_\varepsilon(x)$. Pour HDPE6, les courbes moyennes (en bleu) sont obtenues en calculant la moyenne de 6 courbes (en gris) correspondant aux résultats obtenus au cours de 3 essais et en séparant les deux parties symétriques de l'éprouvette. Pour les hauts niveaux de déformation, les courbes sont quasi-constantes. Cela confirme le résultat obtenu à partir de la figure 7 : Lorsque la déformation est élevée, l'état de la microstructure est clairement indépendant de la cinématique de la déformation. Ce résultat est également validé par le fait qu'une valeur donnée de A est associée à un même niveau de déformation pour les éprouvettes HDPE3 et HDPE6. Rappelons que les cinétiques de déformation étaient significativement différentes pour ces 2 géométries d'éprouvettes. Pour des niveaux de déformation intermédiaires ($\varepsilon \in [0.5 \text{ } 1.2]$), les courbes présentent des variations significativement plus marquées. Ce résultat est également en accord avec les commentaires faits sur les profils de la figure 7. On remarquera cependant qu'on n'a pas de recoupement des valeurs de A correspondant à deux courbes successives tracées pour des intervalles $\Delta\varepsilon$ de 0,1 (voir encadrement en couleur des courbes sur la figure 8). Cela confirme qu'un état de la microstructure donné ne peut être associé qu'à un intervalle de déformation n'excédant pas 0,1. Enfin, pour les très faibles niveaux de déformations, certaines courbes présentent des variations très significatives. Par exemple pour $\varepsilon = 0,1$, on observe une chute très marquée de la courbe pour les petites valeurs de x : $\Delta A = -0,1$ entre $x = 3,5 \text{ mm}$ et $x = 0$. En revanche, pour des valeurs de ε plus élevées, supérieures à ε_s ($\varepsilon = 0,3$ ou $\varepsilon = 0,5$), on peut observer un effet opposé : A augmente quand on se rapproche du centre de l'éprouvette. Dans le paragraphe suivant, nous montrons que ces effets peuvent être expliqués grâce à des simulations numériques obtenues par la méthode des éléments finis.

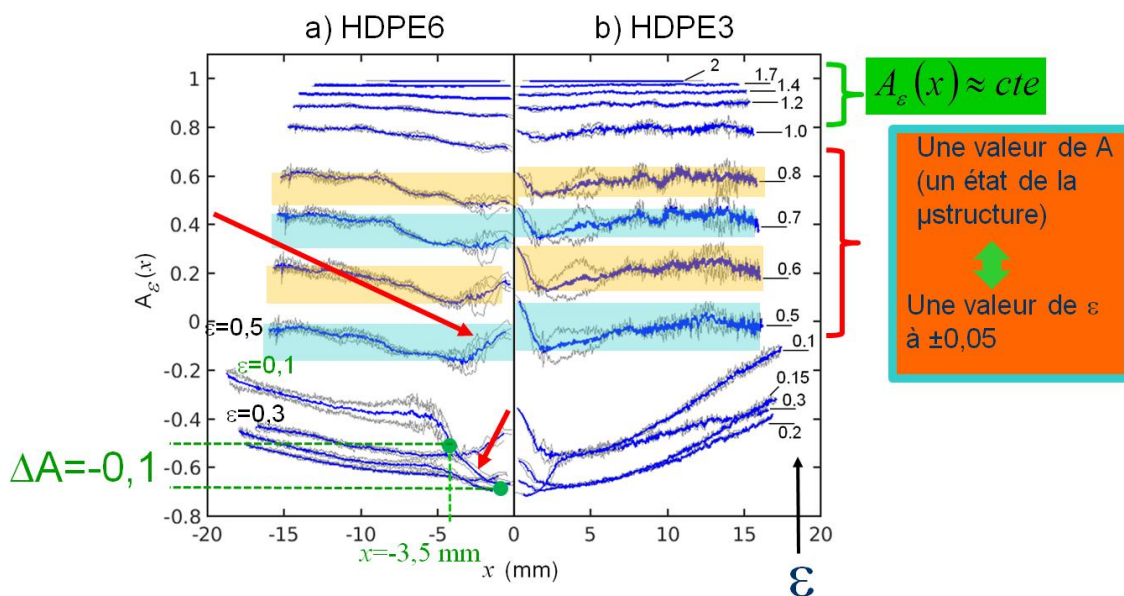


Figure 8. Profils $A_\varepsilon(x)$, variations de l'état de la microstructure en fonction de la position pour des niveaux de déformation fixés. a) HDPE6 et b) HDPE3.

3.3 Simulation par éléments finis

Contrairement à la corrélation d'images qui correspond à une mesure de surface, pour la mesure SAXS, le faisceau de rayons X est diffusé le long de la totalité de l'épaisseur de l'éprouvette. Nous avons donc réalisé des simulations avec le logiciel Abaqus® (Fig. 9) pour comparer la déformation de surface, mesurée par corrélations d'images, avec la déformation moyenne « vue » par le faisceau lorsque qu'il traverse l'épaisseur de l'éprouvette. Pour ces simulations, la loi de comportement expérimentale réelle a été utilisée (rubrique "material" dans laquelle on introduit la déformation plastique réelle mesurée). Abaqus ne pouvant rendre compte correctement d'un phénomène de localisation plastique, les résultats numériques ne peuvent être validés expérimentalement que pour des niveaux de déformation relativement modérés : $\varepsilon < 0,4$ au milieu de la zone de striction. Mais la simulation a permis de fournir une explication qualitative aux variations des courbes $A_\varepsilon(x)$ qui peuvent être observées dans la région du centre de l'éprouvette sur la figure 8. Les effets de courbure, qui résultent de la forme initiale de l'éprouvette et du développement de la striction, engendrent un phénomène de triaxialité des contraintes. En conséquence la déformation varie le long de la direction de l'épaisseur de l'éprouvette. La déformation moyenne « vue » par le faisceau de rayon X diffère donc de la valeur mesurée en surface par corrélation d'images. Aux faibles déformations ($\varepsilon \in [0.1 \quad 0.4]$), la déformation moyenne le long de l'épaisseur en $x=0$ (Path 1) est supérieure à celle mesurée en surface. En revanche, loin du centre de l'éprouvette, par exemple pour $x=3.5 \text{ mm}$ sur la figure 9b, la valeur moyenne (le long de Path 2) est inférieure à la mesure obtenue en surface. En remarquant que l'indice d'anisotropie décroît pour $\varepsilon < \varepsilon_s = 0.15$ et devient croissant pour $\varepsilon > \varepsilon_s$ (voir Fig. 9), ces résultats expliquent la décroissance brusque des profils $A_\varepsilon(x)$ dans la région centrale pour $\varepsilon = 0.1$ et la croissance de ces mêmes profils pour $\varepsilon > \varepsilon_s$: $\varepsilon = 0.3$ ou $\varepsilon = 0.5$.

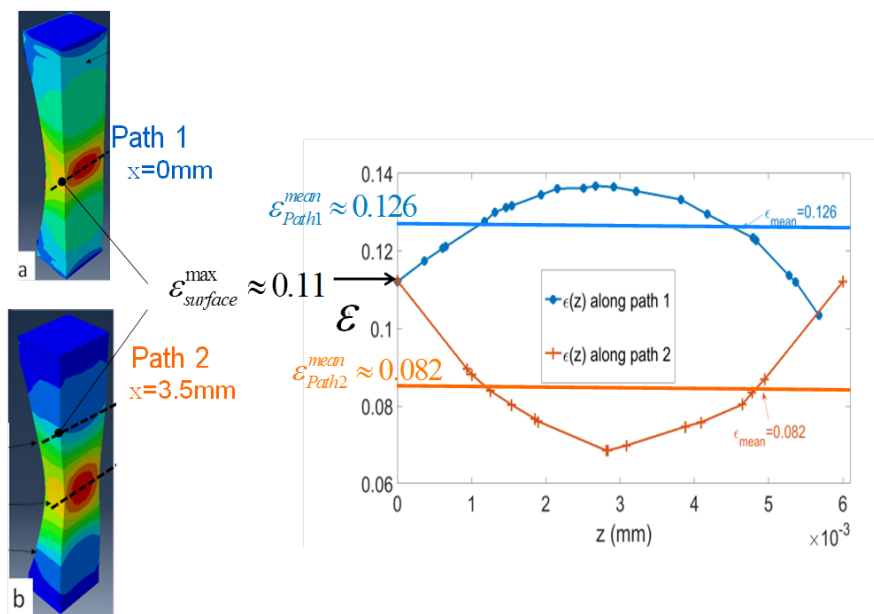


Figure 9. Champs de déformation calculés par Eléments Finis à l'aide du logiciel Abaqus® dans une éprouvette HDPE6. Figures a) et b): coupes longitudinales de l'éprouvette à deux instants différents $t_{(a)} < t_{(b)}$ de l'essai de traction simulé. La valeur de la déformation le long des chemins « Path 1 » et « Path 2 » est représentée sur le graphique de droite.

Pour les niveaux de déformations plus élevés ($\varepsilon \in [0.4 \text{ } 1.2]$), la plupart des mesures SAXS utilisées pour tracer les profils $A_\varepsilon(x)$ de la figure 8 ont été obtenues dans la région des épaules de striction où la courbure de l'éprouvette est forte. De façon similaire, les variations de la déformation selon l'épaisseur dans ces régions permettent d'expliquer les variations des profils $A_\varepsilon(x)$ de la figure 8 pour $\varepsilon < 1.2$.

4 Conclusion

Pour une éprouvette en PEHD déformée en traction, les cinétiques de déformation des différents points matériels d'une même éprouvette sont très variables. Cependant, notre étude montre que l'état de la microstructure en tous points matériels de l'éprouvette dépend uniquement du niveau courant de la déformation locale.

Références

- [1] Butler, M.F.; Donald, A.M.; Brass, W.; Mant, G.R.; Derbyshire, G.E.; Ryan, A.J. A Real-Time simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering study of In-Situ deformation of isotropic polyethylene Macromolecules (1995) 28, p 6383-6393.
- [2] Pawlak, A. Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene. Polymer (2007) 48, p 1397-1409.
- [3] J. Ye, S. André, L. Farge. Kinematic study of necking in a semi-crystalline polymer through 3D Digital Image Correlation, International Journal of Solids and Structures (2015) 59, p 58-72.
- [4] L. Farge, J. Boisse, I. Bihannic, A. Diaz, S. André. Anisotropy development during necking of HDPE studied at the microscale with in situ continuous 1D SAXS scans, soumis à Macromolecules.