



**HAL**  
open science

## Modélisation Pixel Coloring de la cristallisation du PEKK

Saber Chelaghma, Jean-Charles Passieux, Olivier de Almeida, Jean-Noël Périé, Philippe Marguerès, Alain Vinet

► **To cite this version:**

Saber Chelaghma, Jean-Charles Passieux, Olivier de Almeida, Jean-Noël Périé, Philippe Marguerès, et al.. Modélisation Pixel Coloring de la cristallisation du PEKK. 21ème Journées Nationales sur les Composites, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) - Bordeaux, Jul 2019, Bordeaux, Talence, France. hal-02271995

**HAL Id: hal-02271995**

**<https://hal.insa-toulouse.fr/hal-02271995>**

Submitted on 22 Nov 2019

**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 Pixel Coloring de la cristallisation du PEKK

### *Pixel Coloring modelling of PEKK crystallization*

Saber Chelaghma<sup>1, 2, 3</sup>, Jean-Charles Passieux<sup>2</sup>, Olivier De Almeida<sup>2</sup>, Jean-Noël Périé<sup>2</sup>, Philippe Marguères<sup>2</sup> et Alain Vinet<sup>3</sup>

1 : Institut de Recherche Technologique Saint Exupéry  
B612 - 3 rue Tarfaya F-31405, Toulouse Cedex 4

2 : Institut Clément Ader  
Université de Toulouse ; CNRS, UPS, INSA, Mines Albi, ISAE-SUPAERO  
3 rue Caroline Aigle, F-31400, Toulouse  
e-mail : passieux@insa-toulouse.fr

3 : Airbus S.A.S Central Research & Technology  
D42 - 18 rue Marius Terce, BP12050 F-31300, Toulouse  
e-mail : saber-ayoub.chelaghma@airbus.com

### Résumé

Les propriétés de la matrice thermoplastique dépendent fortement de la morphologie cristalline formée durant le refroidissement. Afin de prévoir la taille des entités cristallines, d'évaluer l'impact de la formation d'une phase transcristalline autour des fibres, et de faire le lien entre cinétique de cristallisation et la morphologie, une approche de simulation 3D de la cristallisation est développée dans cet article. Cette approche permet de valider des méthodes d'identifications basées sur l'analyse de micrographies lors de la cristallisation et ouvre la voie au "virtual testing" de matériaux aux microstructures réalistes.

### Abstract

The properties of the thermoplastic matrix depend strongly on the crystalline morphology formed during the cooling. In order to predict the size of the crystalline entities, to evaluate the impact of the formation of a transcristalline phase around the fibers, and to make the link between kinetics of crystallization and morphology, a 3D simulation approach of crystallization is developed in this work. This approach validates identification methods based on the analysis of micrographs during crystallization and opens the way to material virtual testing based on realistic micro-structures

**Mots Clés :** Pixel coloring, PEKK, cristallisation, Composites

**Keywords :** Pixel coloring method, PEKK, crystallization, Composite materials

## 1. Introduction

La plupart des modèles de cinétiques de cristallisation sont utilisés pour prédire la cinétique de cristallisation. Mais si ces approches analytiques prédisent correctement la cinétique, elles ne permettent pas de prédire la microstructure, à savoir, la taille, la distribution des sphérolites, les frontières entre sphérolites etc... Afin d'améliorer la compréhension de la relation microstructure/propriétés, des modèles alternatifs ont ainsi été développés récemment dans l'objectif de simuler simultanément la cinétique de cristallisation et la morphologie sphérolitique par des approches discrètes.

Dans ce travail, la méthode du pixel coloring a été choisie pour simuler la cristallisation 2D et 3D du PEKK. Cette méthode dont le principe est assez simple, a été appliquée avec succès par de nombreux auteurs [1, 2, 3] et présente l'avantage de pouvoir être mise en œuvre assez facilement. Le modèle a été développé à travers un algorithme sur Python où la première étape consiste à discrétiser la région d'intérêt en une grille régulière de voxels suffisamment petits. La deuxième étape consiste à calculer pour chaque voxel le temps de cristallisation correspondant au moment où il est intégré dans une sphérolite. La plupart du temps, ce problème est résolu progressivement (dans le temps) ce qui induit un temps de calcul important. Un algorithme non incrémental est proposé ici.

Le principe consiste à faire croître des germes cristallins dispersés aléatoirement chacun caractérisé par une couleur. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte les collisions entre sphérolite. Tant qu'une partie de la limite d'une sphérolite est en contact avec la phase non cristallisée, elle continue de croître avec la même vitesse radiale (imposée par la température). Dès qu'une section de l'interface entre en contact avec, soit un autre sphérolite, soit les limites du domaine de cristallisation, cette section cesse de croître. Par conséquent, la forme finale d'un sphérolite dépend non seulement de la température (nombre de germes) mais aussi de la position des germes voisins et de la géométrie globale de la pièce. Le taux de germination et la vitesse de croissance imposés sont ceux caractérisés par microscopie et introduit dans le modèle analytique. La cinétique de cristallisation est ensuite obtenue en calculant à chaque pas de temps le rapport entre le nombre de pixels colorés (correspondant à des régions cristallisées) et le nombre total de pixels. La méthode du pixel coloring a été développée en intégrant les paramètres de nucléation et de croissance. Les résultats obtenus représentent ainsi la morphologie induite par le mécanisme de cristallisation primaire du PEKK. Les simulations obtenues ont ensuite été comparées à la cinétique de cristallisation primaire mesurée expérimentalement.

## **2. Simulation de la cristallisation du PEKK**

### **2.1. Simulation d'un cas réel**

Afin d'être le plus proche possible des conditions de cristallisation et afin de vérifier la robustesse de la méthode pixel, des simulations sont effectuées en se basant sur la position réelle des germes. Pour cela, une procédure d'identification du centre des germes a été définie sur ImageJ afin de récupérer les coordonnées des germes. L'étape de croissance simulée par pixel coloring est présentée Figure 1 et confrontée aux images de microscopie optique.

La cinétique obtenue à travers l'algorithme de traitement d'image des différentes micrographies lors de la cristallisation est comparée à la cinétique calculée via la simulation pixel coloring sur la Figure 2. On peut constater la bonne corrélation entre les deux cinétiques, ce qui permet de valider la méthode de modélisation tant d'un point de vue de la morphologie que de la cinétique de cristallisation primaire.

### **2.2. Influence de la température sur la morphologie du PEKK**

Les Figures 3, 4 et 5 montrent les résultats de simulation pour trois cristallisation à 290, 280 et 270°C. La taille du domaine de cristallisation correspond à celle observée en microscopie (1600x1200 pixels soit 600x450 microns). Les simulations ont cette fois-ci été réalisées en distribuant aléatoirement les germes sur la surface d'étude. Les résultats confirment l'influence de la température sur la microstructure finale, à savoir une diminution de la taille des sphérolites lorsque la température de cristallisation diminue.

Les cinétiques de cristallisation obtenues à partir de la simulation sont comparées sur Figure 6 à la cinétique caractérisée par traitement d'image à partir des données microscopiques et à la cinétique du mécanisme primaire du modèle analytique développé.

Pour cela, chaque courbe a été pondérée par le coefficient  $w_1$  correspondant à la proportion de cristallisation primaire identifié pour chaque température. Là encore, on constate une assez bonne corrélation entre les différents modèles développés et les données expérimentales. Le pixel coloring semble toutefois prédire une cinétique sensiblement plus élevée, probablement en raison de la distribution aléatoire des germes sur une surface d'étude relativement restreinte. Un code a été développé afin de générer des fichiers VTK (Visualization ToolKit) à travers la bibliothèque numpy de Python. Il est ainsi possible de visualiser des données volumétriques 3D sur paraview (logiciel libre source) l'algorithme a été vectorisé afin de diminuer les temps de calcul pour des simulations 3D. L'algorithme détermine directement la microstructure finale en fonction de la position des germes. Les cinétiques de cristallisation sont ensuite déterminées en calculant le domaine cristallisé à chaque augmentation du rayon des sphérolites.

Dans la Figure 7 les dimensions du domaine de cristallisation correspondent à l'épaisseur moyenne des films utilisés en microscopie optique afin d'être le plus proche possible des conditions expérimentales.

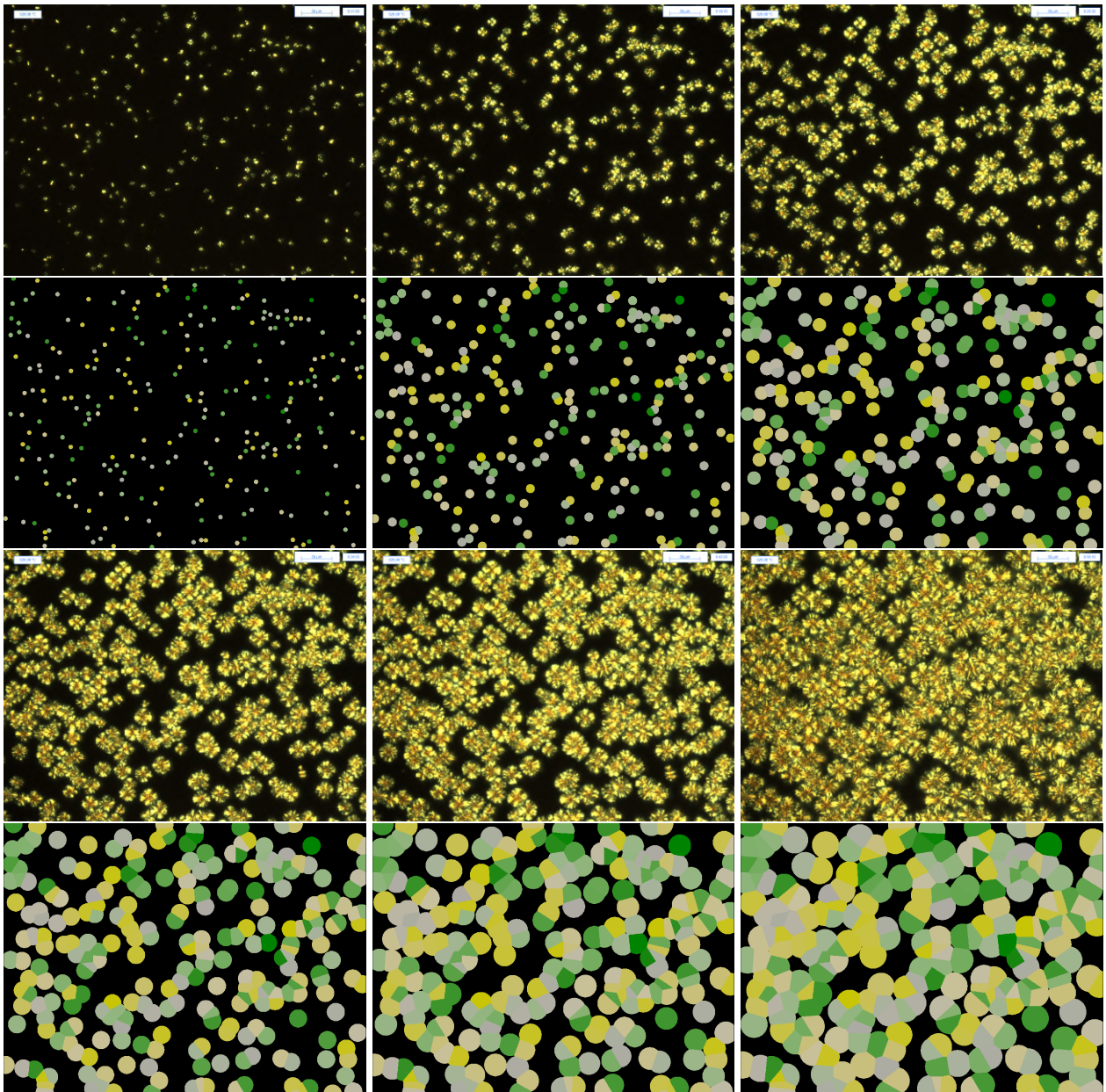


Fig. 1. Comparaison entre simulation pixel coloring et observation microscopique

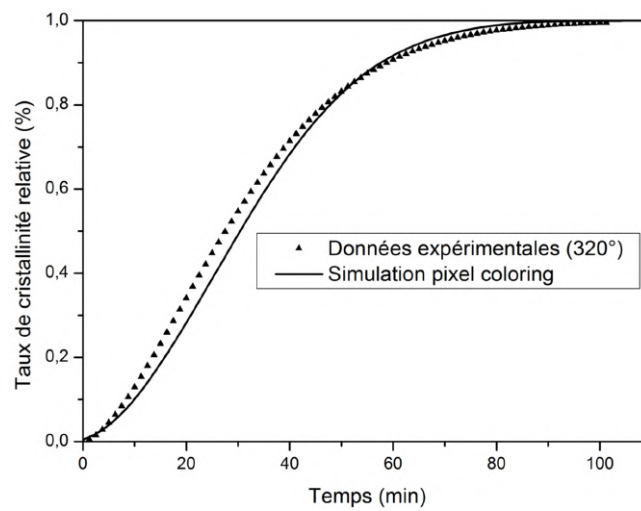
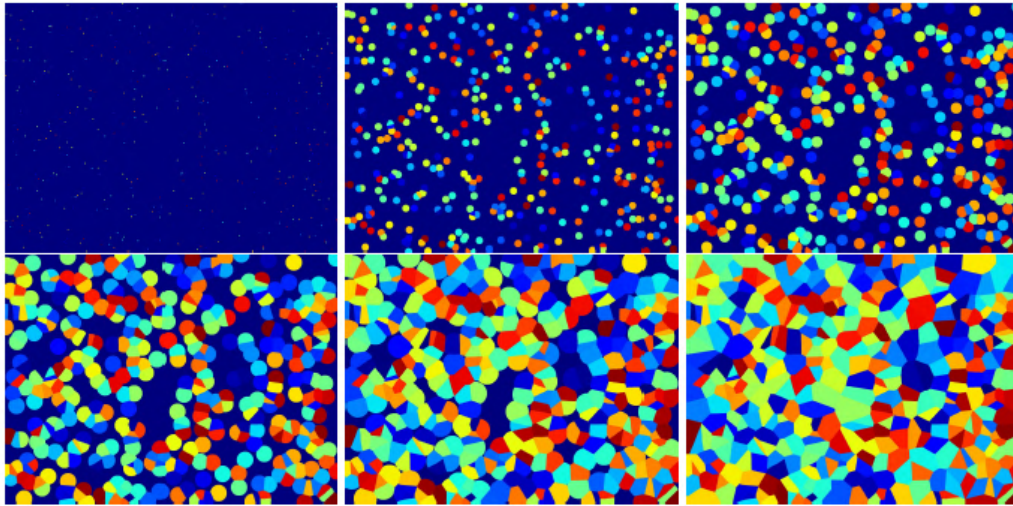
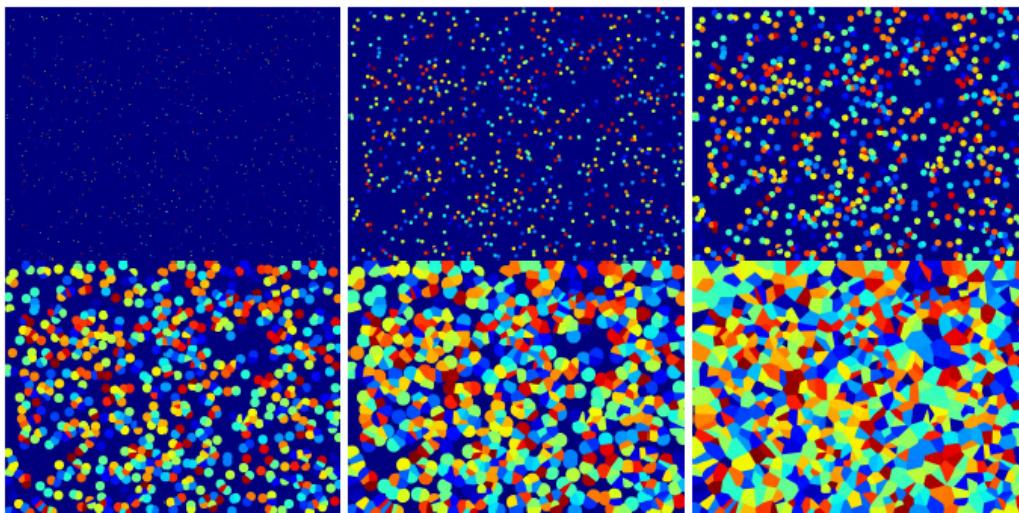


Fig. 2. Comparaison entre les données expérimentales issues de la microscopie et la simulation pixel coloring

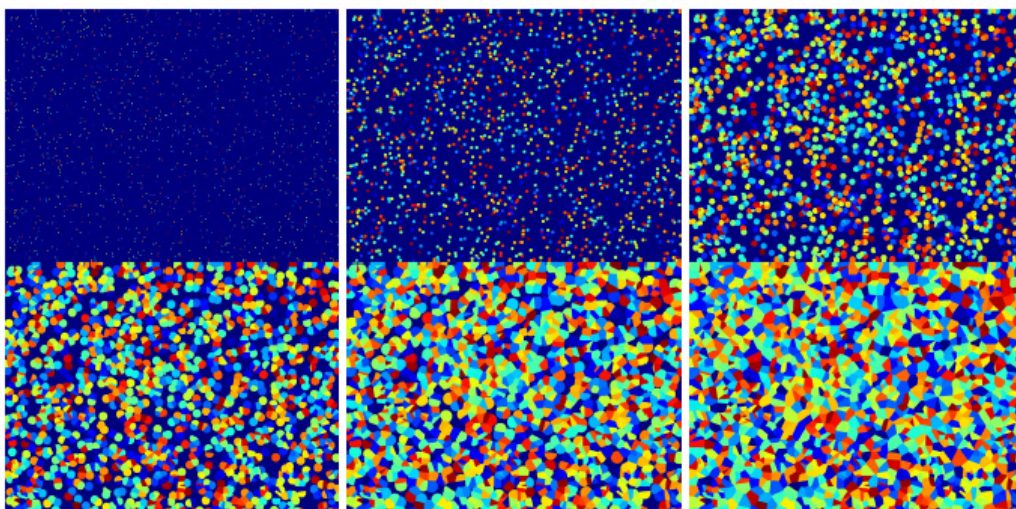




*Fig. 3. Simulation pixel coloring pour un palier isotherme à 290°C*



*Fig. 4. Simulation pixel coloring pour un palier isotherme à 280°C*



*Fig. 5. Simulation pixel coloring pour un palier isotherme à 270°C*

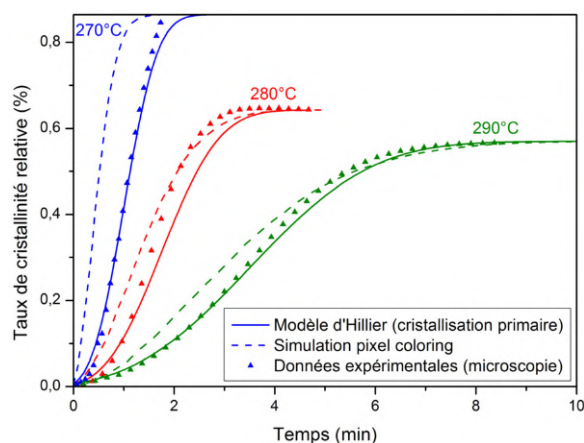


Fig. 6. Comparaison entre le modèle d'Hillier, le pixel coloring et les données expérimentales caractérisées par microscopie

tales. L'épaisseur des films a été choisie afin d'obtenir un unique sphérolite suivant l'épaisseur des échantillons. On peut se demander si cette dimension a une influence sur la cinétique de cristallisation. Pour cela, des simulations sont effectuées avec les mêmes paramètres de taux de germination et de vitesse de croissance cristalline mais en modifiant les dimensions du domaine de cristallisation. Des résultats équivalents aux simulations 2D ont été constatés.

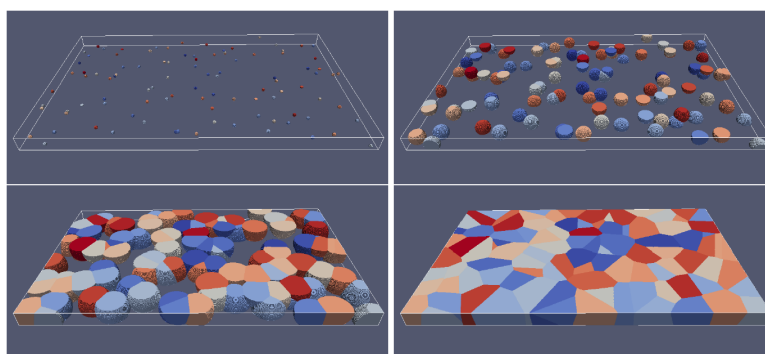


Fig. 7. Simulation pixel coloring 3D dans un film de polymère

### 2.3. Prise en compte de la présence de fibres de carbone

Afin de rendre compte de la microstructure engendrée par la présence de fibres, des fibres de carbone ont été intégrées au sein du milieu en tenant compte de leur rôle de surface de germination préférentielle. Pour cela, tous les pixels correspondants aux fibres ont été inhibés afin de les exclure du domaine cristallisable. Les pixels adjacents à la surface de la fibre ont ensuite été identifiés et convertis en phase cristalline afin de leur conférer un rôle de germe. Enfin lors du calcul de la cinétique de cristallisation, le volume des fibres a été exclu afin de prendre en compte uniquement le volume correspondant à la matrice. Hormis ces modifications, l'algorithme de germination-croissance n'a pas été modifié par rapport au cas de la matrice pure. Une première simulation en 2D a été effectuée dans le cas d'un VER "idéalisé" afin d'évaluer l'influence des fibres sur la cinétique de cristallisation (Figure 8). La prise en compte de la surface des fibres comme surface de germination induit la formation d'une zone transcristalline, ce qui est en accord avec les observations microstructurales. Afin d'évaluer l'importance de la formation d'une zone transcristalline sur la cinétique de cristallisation, la même simulation a été réalisée mais en retirant la couche cristalline en surface des fibres. La microstructure obtenue est alors similaire à celle d'une matrice pure composée de sphérolites polyédriques (Figure 9). Comme le montre la Figure 10, la cinétique de cristallisation obtenue en tenant compte du rôle de surface de germination est nettement supérieure à celle obtenue dans le second cas en raison de la



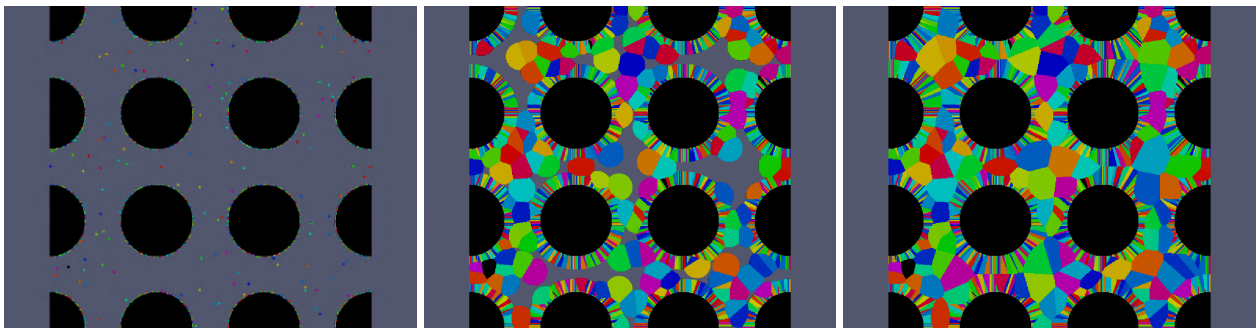


Fig. 8. Simulation de la cristallisation en présence de fibres avec prise en compte de leur rôle de surface de germination

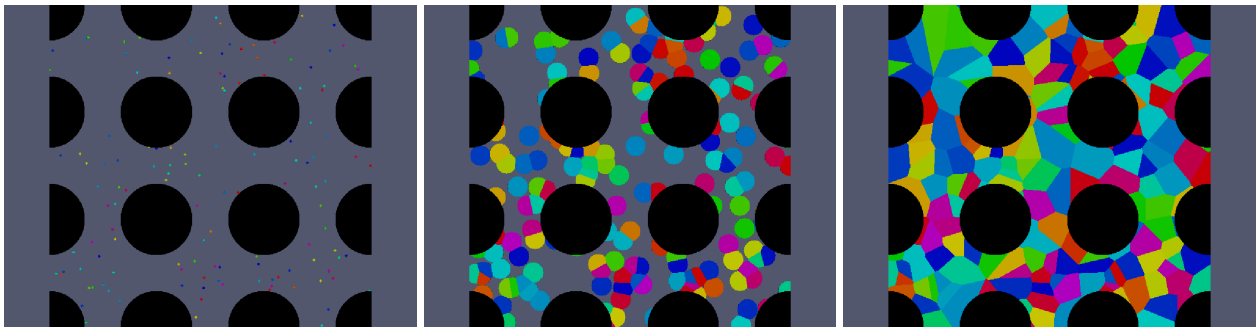


Fig. 9. Simulation de la cristallisation en présence de fibres sans prise en compte de la germination à la surface des fibres

structure transcristalline formée à la surface des fibres. Ceci concorde avec la cinétique rapide observée dans les composites par rapport à la matrice seule. Cette accélération étant induite par la présence des fibres, elle dépend nécessairement du taux de fibres, comme cela a été constaté expérimentalement par DSC, mais également du taux de germination à la surface des fibres comme le montre le second cas. En effet, plus le taux de germination est faible, plus la diminution du temps de cristallisation est prononcée.

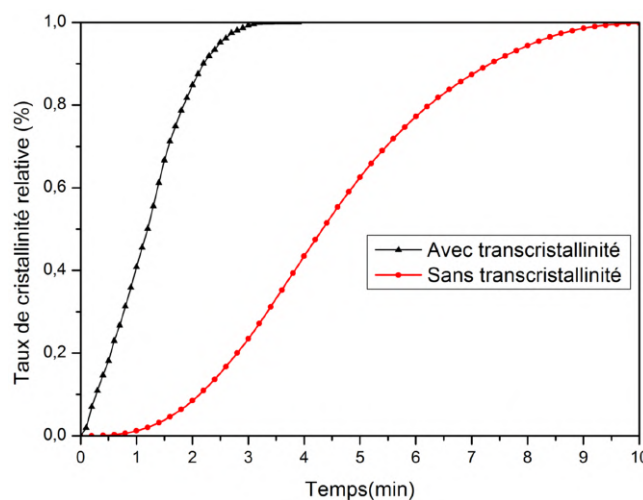


Fig. 10. Comparaison de la cinétique de cristallisation avec et sans formation de phase transcristalline

Il est possible de reproduire les conditions expérimentales de cristallisation en présence de fibres, présentées sur la Figure 11. Pour cela, la position des fibres a été relevée sur la séquence d'images obtenues en microscopie optique.

Trois simulations 3D ont été effectuées avec cette configuration. La première simulation a été réalisée en considérant toute la surface des fibres comme surface de germination (Figure 12), une seconde

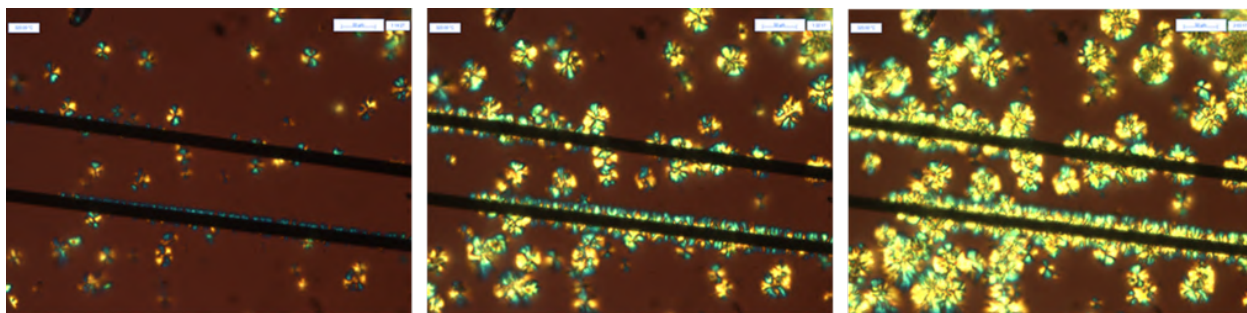


Fig. 11. Observation de la phase transcrystalline d'un échantillon FC/PEKK pour un palier isotherme à 320°C

en considérant une surface inerte pour la cristallisation (Figure 13) et une troisième en affectant une propriété de germination uniquement dans les mêmes zones que celles relevées sur les micrographies (Figure 14).

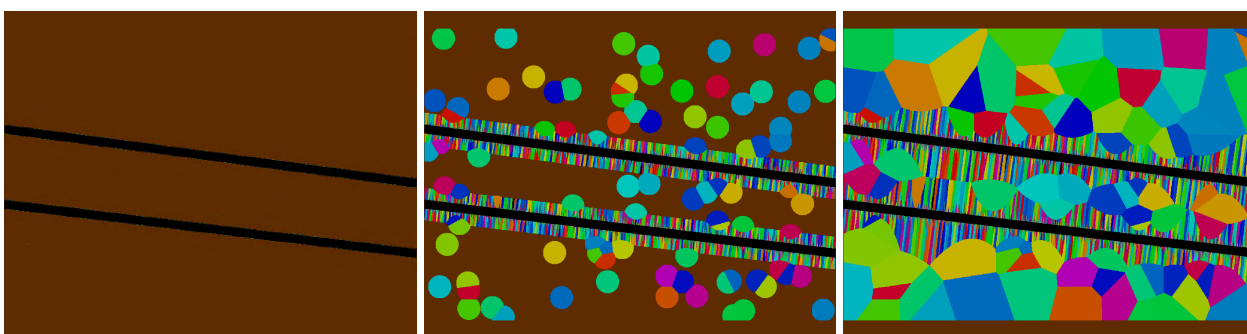


Fig. 12. Simulation pixel coloring 3D de la cristallisation d'un film de polymère en présence de deux fibres de carbonnes avec prise en compte de la germination sur toute la surface des fibres

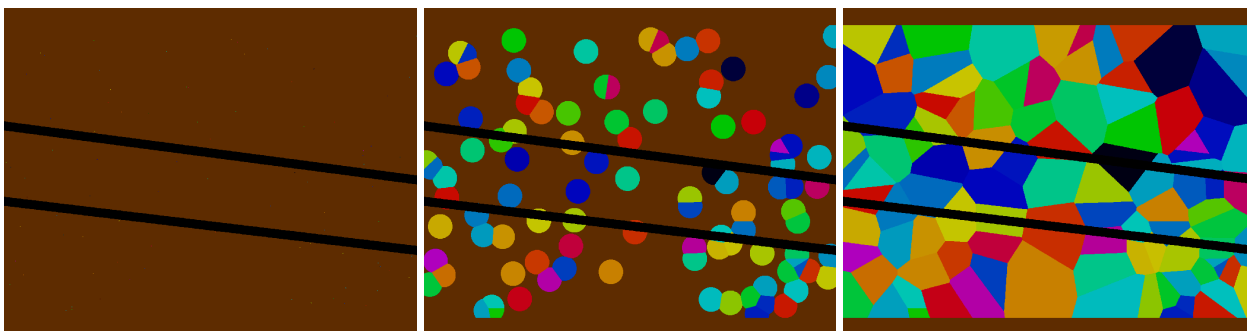


Fig. 13. Simulation pixel coloring 3D de la cristallisation d'un film de polymère en présence de deux fibres de carbonnes sans prise en compte de la germination à la surface des fibres

Les cinétiques obtenues pour les trois simulations sont tracées sur la Figure 15. Les cinétiques obtenues numériquement sur les trois configurations confirment que la formation d'une zone transcrystalline à la surface des fibres accélère la cinétique de cristallisation et ce, de façon d'autant plus importante que la surface de germination est vaste. Les temps de cristallisation diminuent donc avec l'augmentation de la proportion de surface de germination. De plus, la cinétique obtenue en considérant la même surface active qu'expérimentalement se superpose parfaitement à la cinétique aux données expérimentales recueillies sur la platine chauffante, ce qui confirme la véracité de la méthode de modélisation employée.



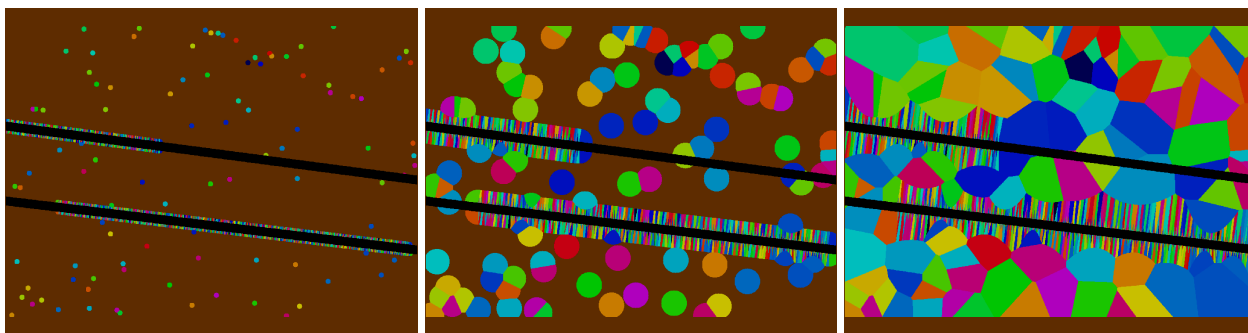


Fig. 14. Simulation pixel coloring 3D de la cristallisation d'un film de polymère en présence de deux fibres de carbones avec prise en compte de la germination sur les mêmes zones identifiées expérimentalement par micrographie

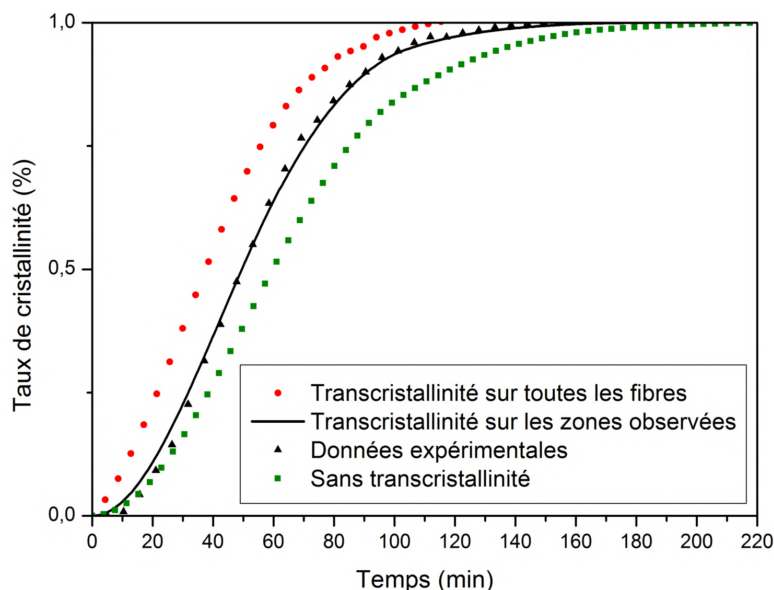


Fig. 15. Comparaison des cinétiques de cristallisations simulées et les données expérimentales

### 3. Conclusion

Afin d'être capable de prédire la microstructure générée lors de la cristallisation et de comparer les résultats obtenus avec un modèle analytique, une simulation de type "pixel coloring" est développée. Les simulations effectuées en se basant sur les positions réelles des germes et sur les vitesses de croissance identifiées permettent de rendre compte des cinétiques de cristallisation caractérisée par traitement d'image. Les simulations en 2D et 3D en présence des fibres de carbone mettent en évidence leur effet sur la cinétique de cristallisation. Afin de prédire la morphologie sphérolitique, la méthode de pixel coloring a été utilisée pour modéliser la germination et la croissance des sphérolites en conditions isothermes (mécanisme de cristallisation primaire). La méthode a été développée en 3D et s'est avérée une méthode robuste pour simuler la cinétique de cristallisation primaire du PEKK, même en présence de fibres. La modélisation confirme que les fibres, par leur effet de surface préférentielle de germination, accélèrent le processus global de cristallisation et engendrent la formation d'une zone transcristalline.

Des éléments restent néanmoins à intégrer afin de prendre en compte les conditions réelles de cristallisation. En effet, l'hypothèse d'une température homogène n'est pas forcément vérifiée, de même que la contribution thermique liée à la cristallisation elle-même n'a pas été prise en compte. Une perspective qui semble intéressante serait d'intégrer la cristallisation secondaire qui peut avoir une influence sur la cinétique de cristallisation finale. De même, la modélisation sous conditions dynamiques permettrait de prédire les cinétiques de cristallisation pour la plupart des procédés de mise en

œuvre des composites.

### **Remerciements**

Ces résultats ont été obtenus dans le cadre du projet de recherche « COMPINNOVTP ». Nous tenons à remercier les membres industriels et académiques de l'IRT Saint Exupéry qui ont soutenu ce projet : Airbus SAS, Airbus Opération, Airbus Helicopters, Airbus Defence & Space, Ariane Group, Thales Alenia Space, ICA, ISAE, CIRIMAT, IMRCP. Nous remercions également le Commissariat Général aux Investissements et l'Agence Nationale de la Recherche pour leur soutien financier dans le cadre du Programme d'Investissement d'Avenir (PIA).

### **Références**

- [1] N. Boyard, A. Durin, N. Billon, J.-L. Bailleul, J.-M. Haudin « Modélisation de la cinétique de cristallisation dans les composites fibreux à matrice thermoplastique », in : Journées Nationales sur les Composites 2017, Ecole des Ponts ParisTech (ENPC), 77455 Champs-sur-Marne, France, 2017.
- [2] C. Ruan, J. Ouyang, S. Liu, L. Zhang « Computer modeling of isothermal crystallization in short fiber reinforced composites », Vol. 35, pp. 2306–2317, 2011.
- [3] C. Ruan, L. Guo, K. Liang, W. Li « Computer Modeling and Simulation for 3D Crystallization of Polymers. II. Non-Isothermal Case », Vol. 51, pp. 816–822, 2012.