
Analyse *post-mortem* du SIS-17%

Introduction :	163
IV.1 Préparation des échantillons et analyse SAXS :	163
IV.1.1 Orientation du SIS-17% :	163
IV.1.2 Préparation des expériences SAXS <i>post-mortem</i> :	165
IV.2 Influence de la température sur la morphologie finale du SIS-17% :	167
IV.3 Influence de la déformation sur la morphologie finale du SIS-17% :	173
IV.4 Influence de la fréquence sur la morphologie finale du SIS-17% :	188
Conclusions :	191

Introduction :

Dans le chapitre précédent, le comportement sous cisaillement simple du SIS-17% a été étudié par rhéologie, rheo-microscopie optique et rheo-SAXS. Cette étude nous a permis de comprendre l'évolution de la structure *HEX* du copolymère *in-situ*. L'influence des différents paramètres thermomécaniques qui interviennent dans la structuration a été analysée et des conditions particulières sont ressorties pour obtenir une orientation macroscopique optimale de l'échantillon. Cette morphologie, décrite par rhéologie et confirmée par SAXS, est une orientation macroscopique des cylindres dans la direction du cisaillement avec une orientation du plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement. On peut considérer que l'échantillon se présente sous forme d'un unique grain macroscopique. Quelques hypothèses concernant les mécanismes mis en jeu lors de cette orientation ont également été émises. Nous avons notamment pu voir un certain lien entre les orientations imparfaites et les étapes amenant à une orientation complète. Afin d'approfondir cette analyse, il est intéressant d'étudier le SIS-17% présentant ces diverses nanostructures dans les trois directions. Cependant, étant donné notre dispositif expérimental, ce type d'analyse ne peut être fait *in-situ*.

Dans ce chapitre nous allons étudier le SIS-17% sur des échantillons *post-mortem* ayant subi divers traitements thermomécaniques. Dans un premier temps nous détaillerons la préparation des échantillons en vue de leur analyse. Ensuite nous nous intéresserons à l'étude SAXS sur ces échantillons en nous efforçant d'analyser les trois directions. Le but de cette étude est d'une part d'avoir accès à des données morphologiques dans les trois directions sur des échantillons de tailles raisonnables et d'autre part d'essayer de comprendre les mécanismes d'orientation qui permettent de passer d'une structure composée de grains multiples orientés de façon isotrope à un grain unique où les cylindres sont orientés dans la direction du cisaillement avec les plans (100) de l'hexagone orientés parallèlement au plan de cisaillement.

IV.1 Préparation des échantillons et analyse SAXS :

IV.1.1 Orientation du SIS-17% :

Nous avons préparé des échantillons grâce à divers traitements thermomécaniques. Le LAOS reste la technique d'orientation privilégiée. Les conditions de température sont dans la gamme de 135 °C à 147 °C, la déformation appliquée (γ_0) de 25 % à 500 %, et la fréquence de 1 rad/s à 40 rad/s. Le tableau IV.1 décrit l'ensemble des échantillons étudiés dans ce chapitre.

Température (°C)	Déformation (%)	Fréquence (rad/s)	Temps de sollicitation (s)	Epaisseur de l'échantillon (mm)	Déformation réelle moyenne (%)
135	100	1	900	1.799	92
140	100	1	900	1.609	92
142	100	1	900	1.8	92
145	100	1	1800	1.649	92
147	100	1	1800	1.75	92
140	25	1	1800	1.551	23
140	50	1	1800	1.658	46
140	200	1	900	1.599	184
140	300	1	900	1.2	276
140	400	1	900	1.499	368
140	500	1	900	1.097	460
140	100	4	900	1.652	92
140	100	5	900	1.75	92
140	100	10	900	1.799	92
140	100	15	900	1.599	92
140	100	40	900	1.75	92
145	200	1	900	1.75	184
145	300	1	900	1.75	276

Tableau IV.1 : Echantillons étudiés dans ce chapitre.

Les échantillons sont préparés grâce au rhéomètre ARES. Une géométrie plans-parallèles de 25 mm de diamètre est utilisée. En effet, cette géométrie permet d'obtenir des épaisseurs d'échantillon raisonnables, de l'ordre du millimètre.

Le protocole expérimental est le suivant :

- préparation d'une pastille de SIS-17% de 25 mm de diamètre et 1.5 mm d'épaisseur, à partir de granulés, sous une presse à 190 °C,
- mise en place de la pastille dans le rhéomètre et application de l'entrefer choisi avec une force de 5N, à la température d'expérience,
- isotherme de 30 minutes à la température d'expérience afin d'obtenir un échantillon stable,
- application du traitement thermomécanique choisi,
- refroidissement estimé à environ 30 °C/min de l'échantillon, entre les plateaux du rhéomètre, jusqu'à température ambiante,
- séparation « manuelle » des plateaux et récupération de l'échantillon.

Les échantillons ainsi préparés sont conservés à l'abri de la lumière et à température ambiante. Il est important de noter que ces échantillons ont certainement subi quelques contraintes supplémentaires par rapport aux échantillons étudiés *in-situ*, à cause du refroidissement puis de la séparation des plateaux.

IV.1.2 Préparation des expériences SAXS post-mortem :

Les échantillons préparés grâce au rhéomètre sont donc des disques de diamètre 25 mm et d'épaisseur précisée dans le tableau IV.1. Afin de les analyser en SAXS des plots sont prélevés dans l'échantillon près du bord du disque. Ces plots sont prélevés à l'emporte pièce de 3 mm de diamètre et la direction du cisaillement est repérée La Figure IV.1 rappelle la convention des directions et schématise le processus de prélèvement des plots.

Du fait de leur préparation entre deux plans parallèles, il existe au sein de ces échantillons un gradient de déformation. Or la consigne de déformation indiquée au rhéomètre est la déformation appliquée tout au bord du disque. Ainsi, là où le plot est prélevé, la

déformation réelle est légèrement plus faible. Cette déformation réelle moyenne également présentée dans le Tableau IV.1 pour chaque échantillon.

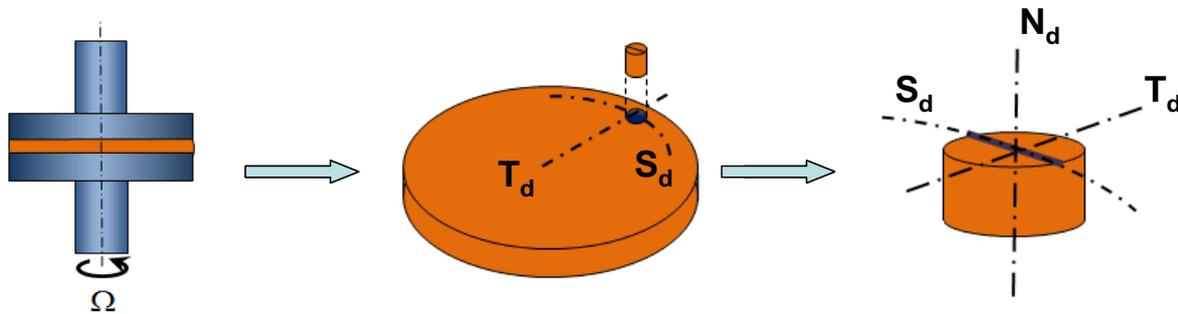


Figure IV.1 : Schématisation de la préparation des plots en vue de leurs études par SAXS.

Trois plots sont prélevés sur chaque échantillon. Ils sont ensuite placés sur des porte-échantillons chacun dans une des trois directions et placé sous le faisceau synchrotron de la ligne D2AM à l'ESRF. Les conditions d'utilisations sont référencées dans la partie II.1.2, la platine de cisaillement étant remplacée par un porte échantillon.

L'influence de la température, de l'amplitude de déformation et de la fréquence appliquée lors d'un traitement *LAOS* va être étudiée.

De nombreux graphiques représentant « l'intensité diffusée en fonction de la norme du vecteur de diffusion » (que l'on nommera par la suite $I(q)$) vont être présentés dans cette partie. Pour les obtenir, l'intensité est prise entre 1.10^{-2} et $1.10^{-1} q$ (\AA^{-1}). Cette intensité est la moyenne azimutale des intensités, prise dans un cadran de 3.5° dans les zones de forte intensité. La Figure IV.2 montre la méthode utilisée.

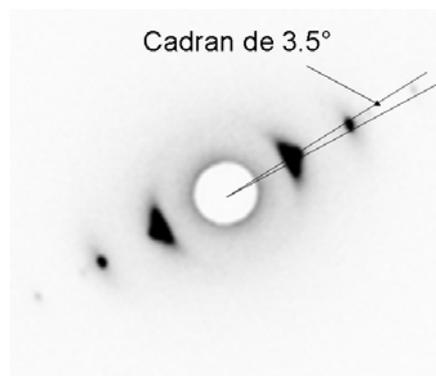


Figure IV.2 : Méthode d'obtention des moyennes d'intensités.

IV.2 Influence de la température sur la morphologie finale du SIS- 17% :

La plage de température étudiée va de 135 °C à 147 °C. Les autres paramètres thermomécaniques sont fixés à 100 % pour l'amplitude de déformation et 1 rad/s pour la fréquence. La Figure IV.3 montre les clichés SAXS obtenus dans les trois directions : Attention, pour améliorer la visibilité, la calibration des intensités minimale et maximale n'est pas uniformisée pour tous les clichés. Les figures de diffusion ont été obtenues avec le faisceau perpendiculaire au plan indiqué en entête de chaque colonne. Les zones blanches entourées de noir aux centres des spots sont des zones de saturation. Il nous a été impossible d'éviter ce phénomène. En effet, même un temps d'acquisition minimal entraînait la saturation du signal.

Pour rappel, la direction d'écoulement est parallèle à S_d et le plan de cisaillement est parallèle au plan $(S_d ; T_d)$.

La figure IV.4 montre l'évolution du logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion à différentes températures, pour une incidence perpendiculaire à $(S_d ; T_d)$ et $(N_d ; S_d)$.

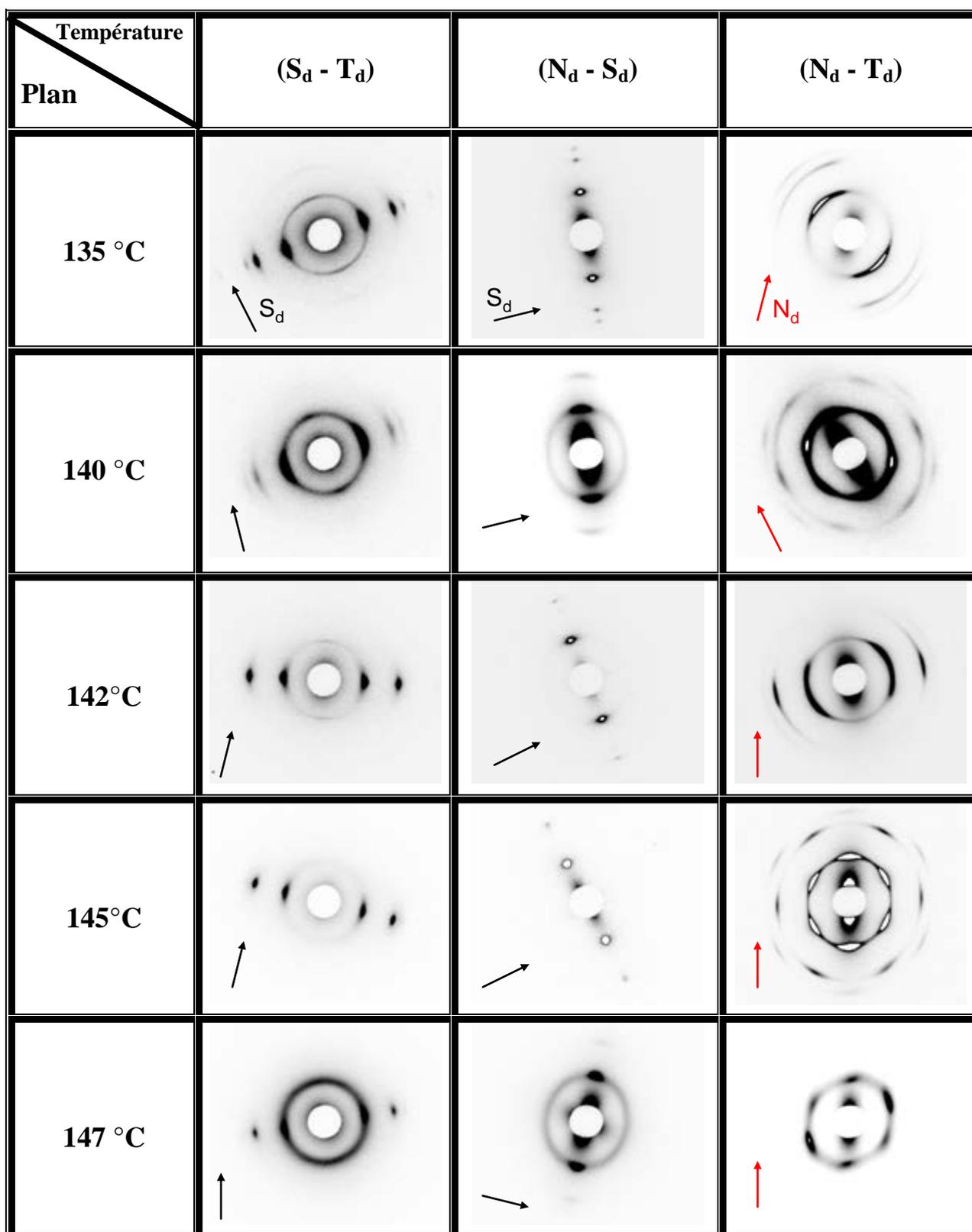
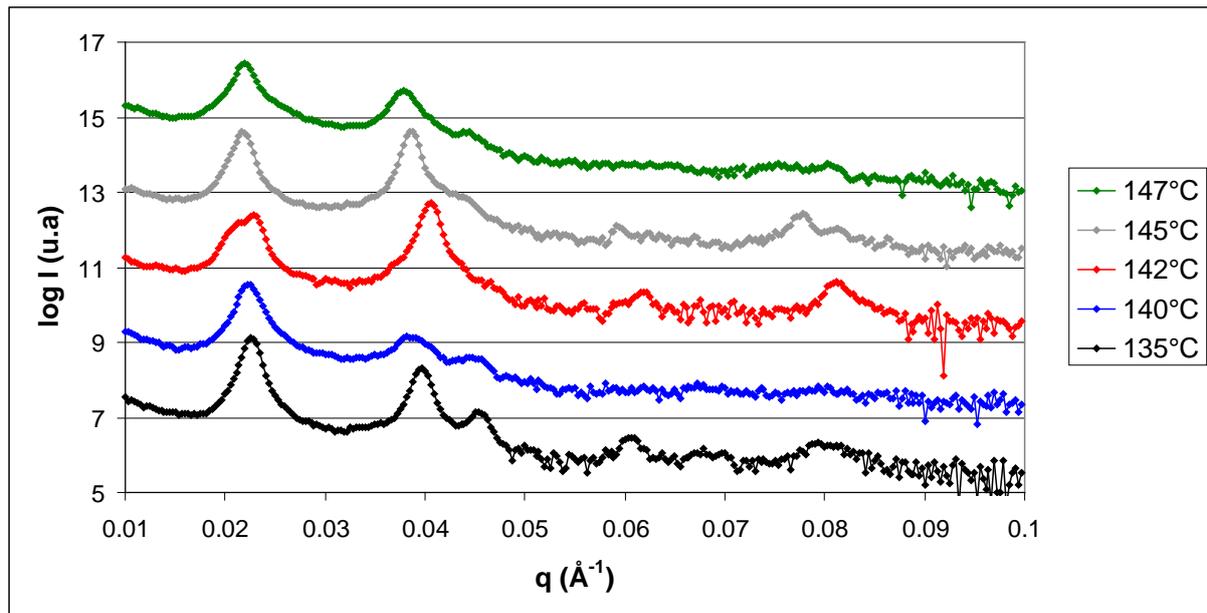
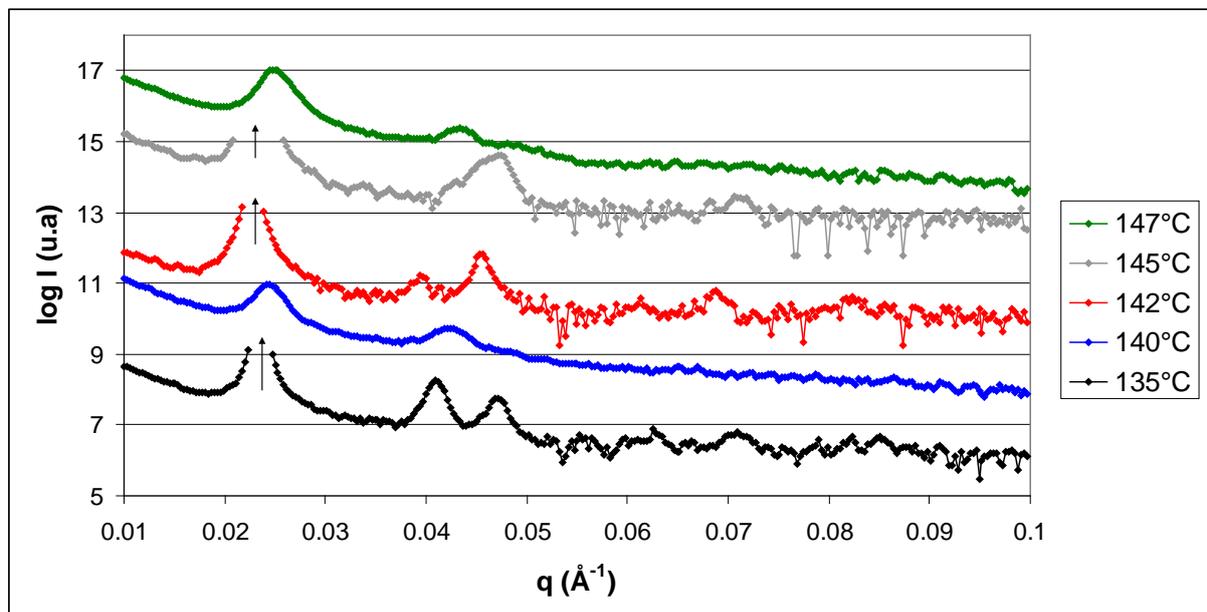


Figure IV.3 : Clichés SAXS, obtenus dans les trois directions, des échantillons SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 100 % ; 1 rad/s à différentes température



a) (S_d ; T_d)



b) (N_d ; S_d)

Figure IV.4 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion de SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 100 % ; 1 rad/s à différentes températures. Les courbes sont décalées sur l'axe des intensités pour faciliter la lecture. Les flèches indiquent les saturations du détecteur.

Cette vue d'ensemble (Figure IV.3) montre que tous les échantillons possèdent une orientation préférentielle des cylindres dans la direction du cisaillement, caractérisée par la présence de spots équatoriaux dans la projection selon (S_d ; T_d) et de spots à 90° et 270° dans la projection selon (N_d ; S_d). Cette orientation est plus ou moins marquée suivant les conditions de température appliquées. Cependant aucun de ces échantillons ne possède une orientation macroscopique du plan (100) parallèle au plan de cisaillement, puisque tous indiquent une réflexion intense à q^* .

Les cas de 135°C et 145°C , dont les profils $I(q)$ sont remarquables et nous permettent d'expliquer en grande partie les phénomènes se déroulant lors de la sollicitation du SIS-17%.

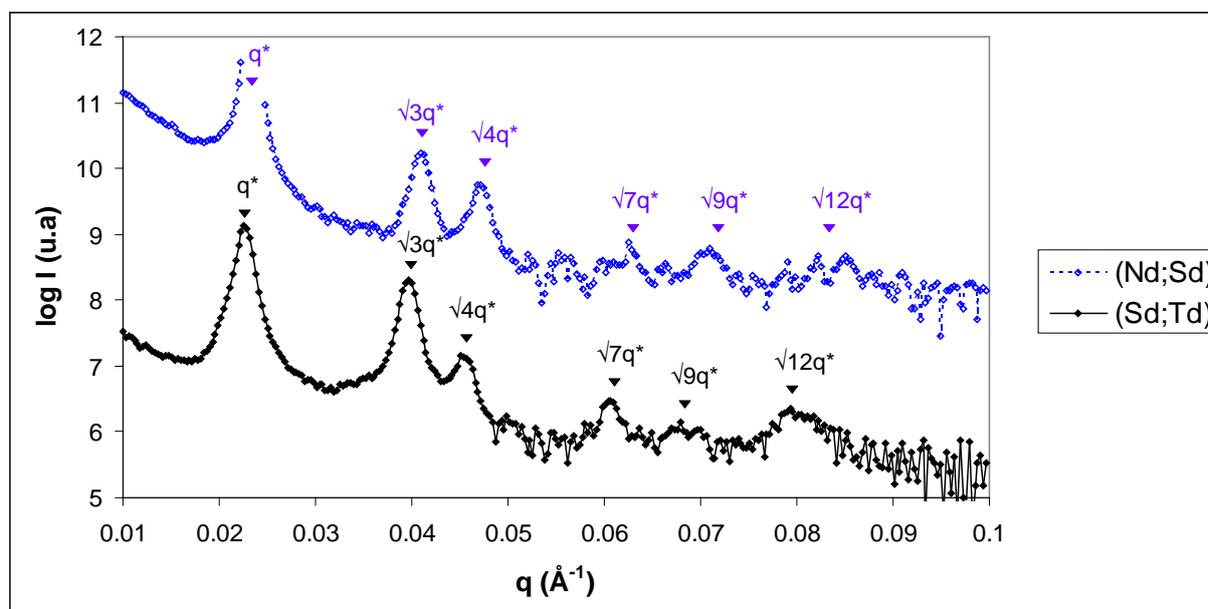


Figure IV.5 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion pour le SIS-17% ayant subi un traitement LAOS 135°C ; 100 % ; 1 rad/s, projection selon deux plans.

Les profils de $I(q)$, selon les plans (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d), tracés Figure IV.5, sont caractéristiques d'une phase *HEX* dont les plans des cylindres ne sont pas orientés préférentiellement. En effet on retrouve, et ce pour les deux projections, les pics à q^* ; $\sqrt{3}q^*$; $2q^*$; $\sqrt{7}q^*$; $3q^*$ et $\sqrt{12}q^*$ avec une intensité décroissante lorsque q augmente. Si on rappelle que, sur ces clichés, la diffusion est concentré sur l'équateur pour la projection selon (S_d ; T_d) et à $\text{Chi} = 90^\circ$ et $\text{Chi} = 270^\circ$ pour la projection selon (N_d ; S_d), on en déduit que les cylindres

sont orientés dans la direction S_d sans orientation préférentielle des plans de l'hexagone. Sur la Figure IV.3, on remarque cependant un léger cercle d'intensité sur le cliché ($S_d ; T_d$) ce qui suggère qu'une petite partie des cylindres ne sont pas orientés dans la direction S_d .

Par ailleurs, sur la Figure IV.5, on remarque un décalage entre les q^* des deux projections. On en déduit une irrégularité de la maille de l'hexagone avec une légère contraction dans N_d , que l'on retrouvera pour d'autres conditions de préparation.

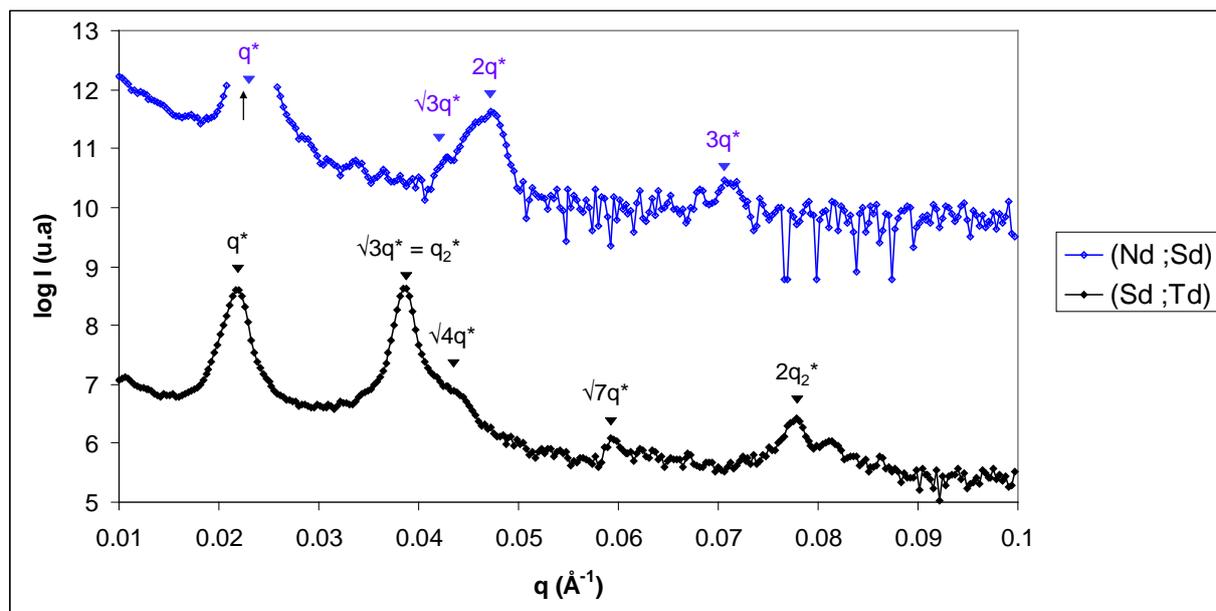


Figure IV.6 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion du SIS-17% ayant subi un traitement LAOS 145 °C ; 100 % ; 1 rad/s, vu sous différents plans.

La Figure IV.6 montre le profil de $I(q)$, pour les projections ($S_d ; T_d$) et ($N_d ; S_d$), suite à un LAOS à 145 °C ; 100 % ; 1 rad/s.

Selon ($N_d ; S_d$), on remarque un pic à q^* , puis les pics de second et troisième ordre à $\sqrt{3}q^*$ et $2q^*$. L'intensité du pic à $2q^*$ est plus élevée que celle à $\sqrt{3}q^*$ et le pic à $\sqrt{7}q^*$ n'est pas présent mais on retrouve celui à $3q^*$. On remarque donc que les pics les plus importants se situent à q^* ; $2q^*$ et $3q^*$. Le plan de répétition se trouve à une longueur dépendante de q^* , on en déduit donc qu'il existe une orientation privilégiée des plans (100) de l'hexagone perpendiculairement à N_d . La présence du pic à $\sqrt{3}q^*$ montre cependant qu'une partie des cylindres n'est pas orientée suivant les mêmes plans.

Sur ($S_d ; T_d$), on retrouve les pics à q^* ; $\sqrt{3}q^*$; $2q^*$ et $\sqrt{7}q^*$ correspondant à première vue à des cylindres orientés suivant S_d , sans orientation privilégiée des plans de l'hexagone.

On voit cependant que l'intensité du pic à $\sqrt{3}q^*$ est particulièrement élevée, prenant ainsi autant d'importance que q^* , on nomme le pic q_2^* . De plus on voit également qu'il existe un pic à $2q_2^*$. Des plans réguliers de distances correspondantes à $2\pi/q_2^*$ et $2\pi/\sqrt{3}q^*$ sont présents dans le matériau. Comme discuté sur la Figure III.10 présentant la géométrie de l'hexagone, cette configuration correspond à une orientation des plans (110) perpendiculaires à T_d ou (100) parallèles au plan (S_d ; T_d).

En combinant les résultats pour les deux plans, on trouve deux populations de cylindres. La première, majoritaire, présente des cylindres orientés dans la direction du cisaillement (S_d) avec le plan (100) de l'hexagone parallèle au plan de cisaillement (S_d ; T_d). La seconde a aussi les cylindres orientés dans la direction du cisaillement mais sans orientation privilégiée des plans de l'hexagone.

Ici, on aurait pu considérer qu'une partie des grains présente leurs plans de l'hexagone (110) orientés parallèlement au plan de cisaillement. En effet, nous avons identifié la deuxième population comme ne présentant pas d'orientation particulière des plans (100) ou (110). Cependant certains pics caractéristiques peuvent être masqués par la forte intensité du pic à q_2^* . Nous éliminons cependant cette hypothèse grâce au cliché (N_d ; T_d) qui :

- montre un hexagone pour $q = q^*$ dont un des sommets est à 90° , ce qui correspond à une orientation du plan (100) parallèlement au plan de cisaillement ¹¹¹,
- ne montre pas, toujours pour $q = q^*$, l'hexagone qui serait pivoté à $Chi = 30^\circ$ qui lui correspondrait à une orientation du plan (110) parallèle au plan de cisaillement ¹¹¹.

L'influence de la température en elle-même sur la morphologie finale du SIS-17% ayant subi un LAOS 100 % ; 1 rad/s est maintenant étudiée.

A 135°C et 140°C les cylindres s'orientent en grande partie dans la direction du cisaillement sans orientation privilégiée des plans de l'hexagone. En effet nous retrouvons tous les pics dans les projections (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d), avec une intensité décroissante des intensités avec l'augmentation de q . On remarque aussi la présence d'un cercle d'intensité à q^* tout le long de l'angle azimutal, donc une partie des cylindres n'est pas orientée. On remarque également dans la projection selon (S_d ; T_d), des maximums relatifs d'intensités, pour $q = q^*$, plus importante à $Chi = 90^\circ$ et $Chi = 270^\circ$. Une petite partie des cylindres s'oriente donc perpendiculairement au plan de cisaillement comme cela avait déjà été évoqué au Chapitre III. Cette morphologie se retrouve donc à l'état final après refroidissement. Pour les projections selon (N_d ; T_d), le cliché à 135°C est plus difficilement exploitable : il présente

un cercle tronqué suivant un axe à environ 45° ; ce qui n'est pas cohérent avec les deux autres clichés. Pour ce cliché, manifestement, le plan (N_d ; T_d) n'était pas correctement positionné perpendiculairement au rayonnement X incident. A 140°C on observe un cercle à q^* qui laisse apparaître un léger hexagone, montrant qu'il n'existe qu'une petite tendance pour les plans (100) à s'orienter parallèlement au plan de cisaillement.

A 142°C , on retrouve le comportement expliqué pour l'exemple de 145°C ; 100 % ; 1 rad/s. Cependant, l'orientation des plans (100) est plus marquée pour 145°C que pour 142°C . Pour les projections sur (N_d ; T_d), le cliché à 142°C est difficilement exploitable, là aussi, sans doute à cause d'un mauvais positionnement de l'échantillon.

A 147°C le matériau est peu orienté, que ce soit au niveau des cylindres ou des plans.

Ainsi, pour des conditions mécaniques de 100 % et 1 rad/s, lorsque l'on augmente la température à laquelle sont appliqués les LAOS, les cylindres de la structure *HEX* s'alignent dans la direction du cisaillement, puis les plans de cette structure s'orientent. Au-delà d'une certaine température, cet alignement est perdu. Ces résultats sont en bon accord avec ceux du chapitre III. Cependant, il est difficile d'envisager les mécanismes mis en jeu lors de l'orientation en ne faisant varier que la température. Nous avons fait varier ce paramètre, dans un premier temps, surtout pour déterminer les températures les plus judicieuses.

IV.3 Influence de la déformation sur la morphologie finale du SIS- 17% :

Nous allons dans cette partie nous intéresser à l'influence de l'amplitude de déformation appliquée lors de LAOS à 1 rad/s et 140°C ou 145°C , sur la morphologie finale du SIS-17%.

La Figure IV.7 montre les clichés SAXS obtenus selon les trois projections pour des LAOS à 145°C ; 1 rad/s et amplitude de déformation différente. La figure IV.8 montre l'évolution du logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion à différentes amplitudes de déformation.

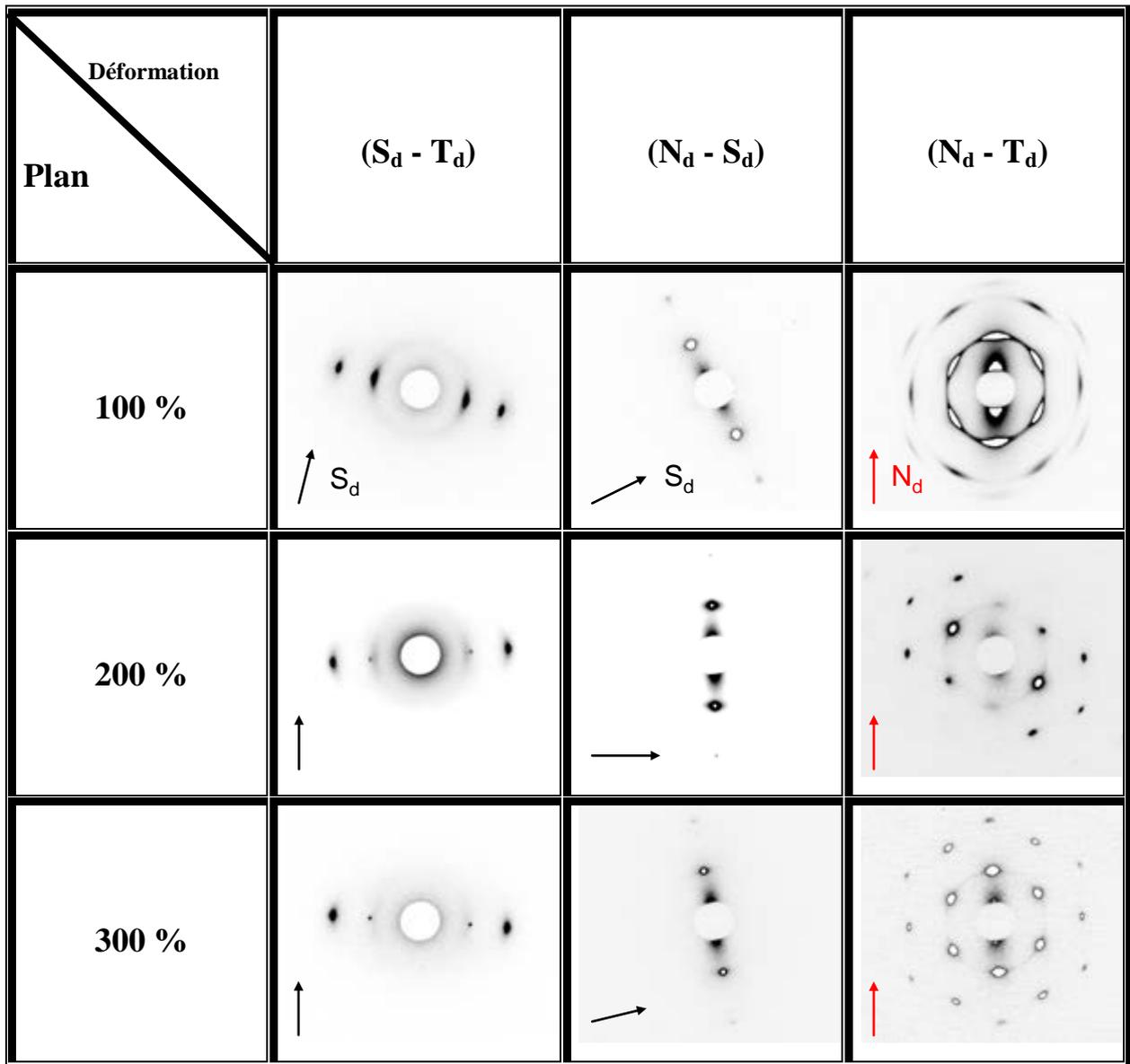
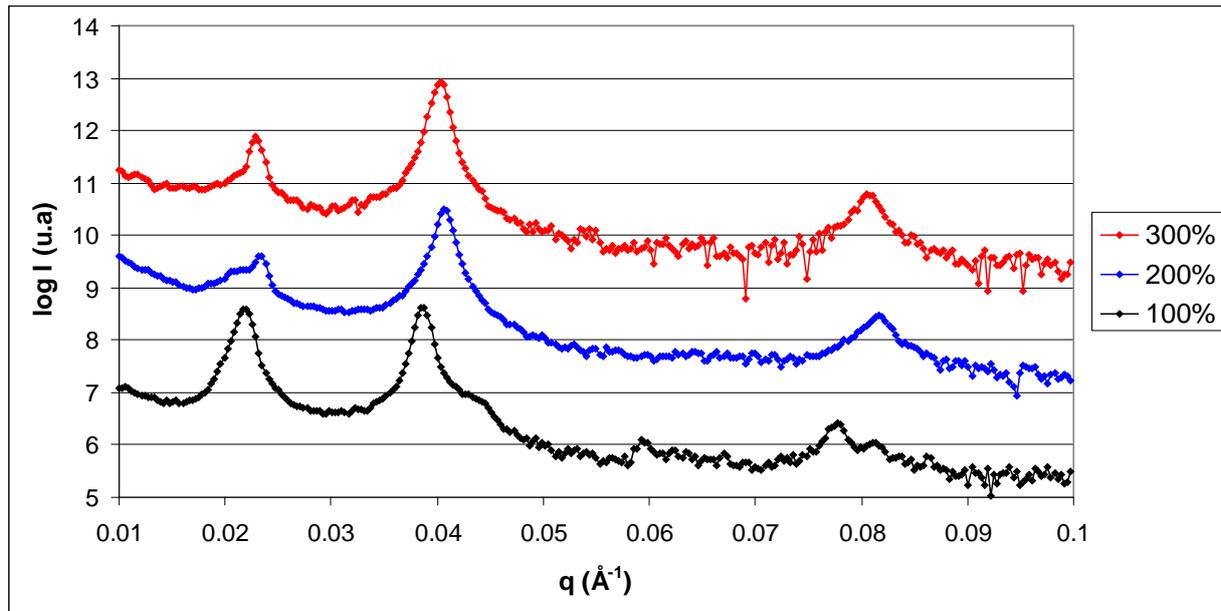
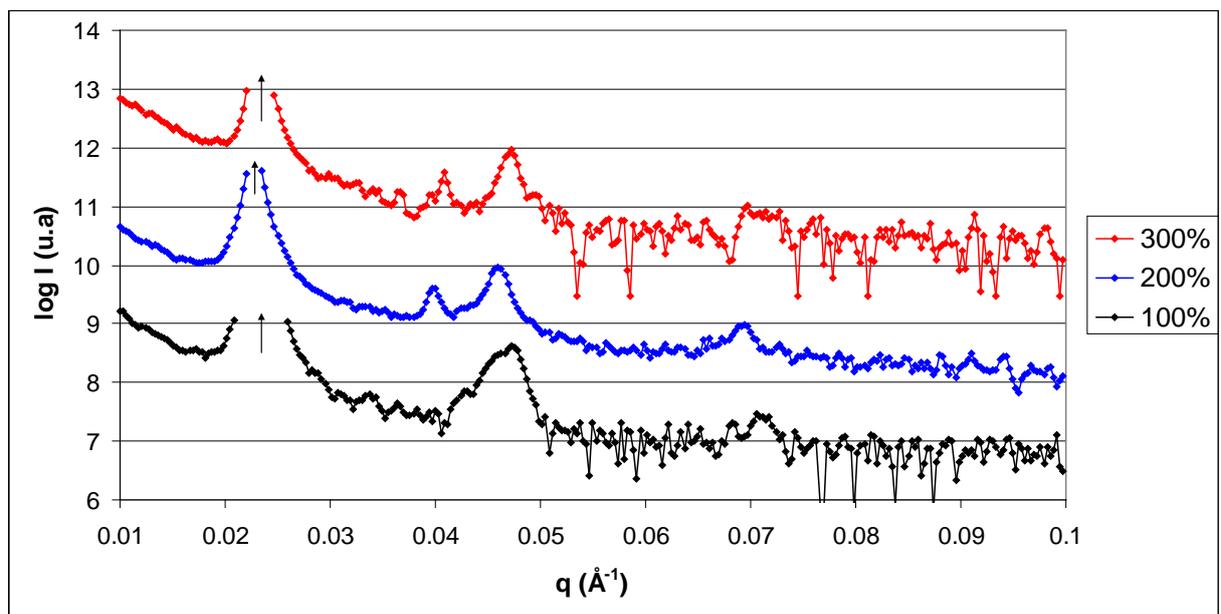


Figure IV.7 : Clichés SAXS, vu des trois directions, des échantillons SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 145 °C ; 1 rad/s à différentes amplitude de déformation.

Toutes ces conditions entraînent une orientation macroscopique des cylindres suivant S_d . Cependant, des différences d'intensités et de profils dans le plan $(N_d ; T_d)$ sont observées.



a) (S_d ; T_d)



b) (N_d ; S_d)

Figure IV.8 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion de SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 145 °C ; 1 rad/s à différentes amplitudes de déformation. Les courbes sont décalées sur l'axe des intensités pour faciliter la lecture. Les flèches indiquent les saturations du détecteur.

Dans la partie précédente, nous avons vu deux exemples présentant :

- une orientation des cylindres selon S_d sans orientation particulière des plans (100),
- un mélange entre ce type de structure et des grains (ou d'un grain de taille supérieur) dont les cylindres sont orientés selon S_d et les plans (100) sont orientés selon $(S_d ; T_d)$.

La Figure IV.9 montre le profil $I(q)$, selon les projections sur $(S_d ; T_d)$ et $(N_d ; S_d)$, suite à un LAOS à 145 °C ; 300 % ; 1 rad/s.

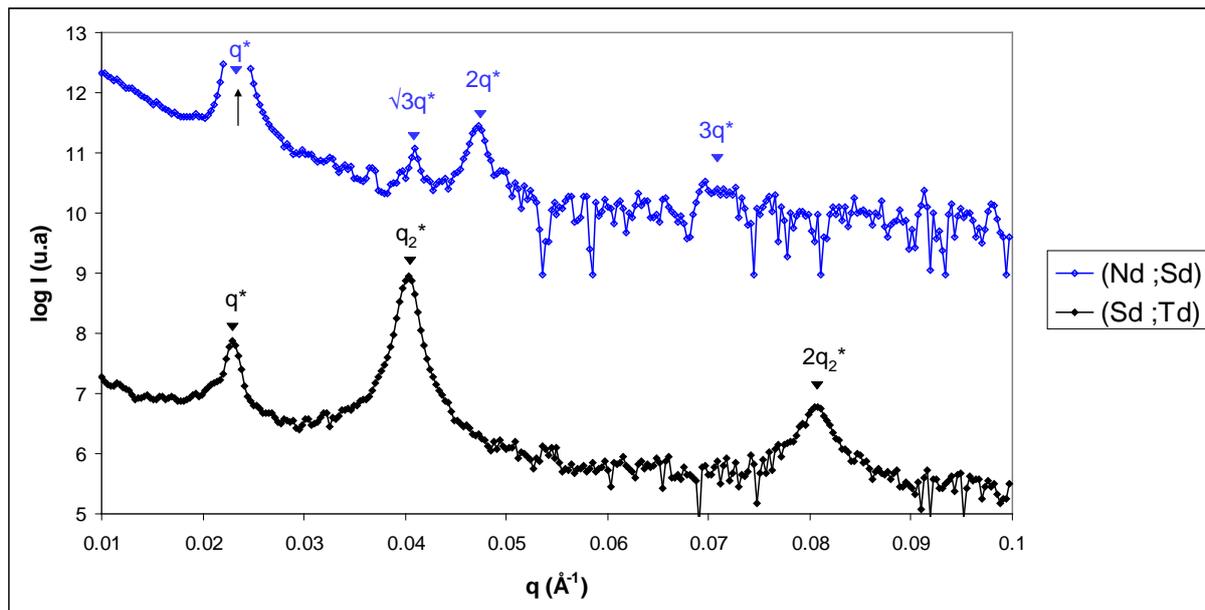


Figure IV.9 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion du SIS-17% ayant subi un traitement LAOS 145 °C ; 300 % ; 1 rad/s, vu sous différents plans.

Pour ces conditions, les clichés dans les plans $(S_d ; T_d)$ et $(N_d ; S_d)$ montrent une très bonne orientation des cylindres dans S_d : on observe uniquement un affinement des pics par rapport aux clichés à 100 % de déformation.

Dans le plan $(S_d ; T_d)$ on observe des pics à q^* ; $2q^*$ et $3q^*$ qui, en combinaison de la forte intensité des pics à q_2^* et $2q_2^*$ dans le plan $(N_d ; S_d)$ sont caractéristiques d'une orientation du plan (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement. Néanmoins, on remarque la présence de très faibles pics à $\sqrt{3}q^*$ dans $(S_d ; T_d)$ et à q^* dans $(N_d ; S_d)$; ce qui indique la présence d'une très faible quantité de grains dont les plans (100) n'ont pas l'orientation. Il ne nous est cependant pas possible de connaître leur orientation exacte. L'intensité de ces deux pics étant très faible, on peut dire que le matériau possède une

orientation macroscopique très majoritaire des cylindres avec le plan (100) dans le plan de cisaillement.

De plus, sur le cliché ($N_d ; T_d$), on observe un hexagone très bien défini à q^* , dont l'un des sommets se trouve à l'angle $Chi = 90^\circ$. Un hexagone similaire (harmonique) à $2q^*$ est aussi observé. Pour $q = \sqrt{3}q^*$, l'hexagone est décalé de 30° . Ce résultat confirme l'orientation des cylindres et des plans.

Des clichés TEM ont également été réalisés afin de caractériser la nanostructure de ce matériau.

Le SAXS apporte des informations dans le domaine réciproque. Afin de confirmer ces résultats il est également possible d'observer les échantillons dans le domaine direct par le biais d'expériences TEM. Pour ce faire les coupes ont été réalisées en repérant les directions caractéristiques. La Figure IV.10 montre les clichés selon ($S_d ; T_d$) et ($N_d ; T_d$) ainsi que de la transformée de Fourier de ceux-ci. La transformée de Fourier d'une image directe permet de la transposer dans le domaine réciproque et donc d'obtenir des informations similaires à celles obtenues en SAXS.

Les clichés TEM correspondent bien à ce qui est observé en SAXS, les cylindres sont alignés sur un large domaine dans la direction S_d et la configuration hexagonale est bien observée dans ($N_d ; T_d$). Les transformées de Fourier correspondantes présentent des allures similaires à celles observées en SAXS, ce qui valide nos conclusions.

Dans cette configuration, on peut donc considérer que la taille des grains est macroscopique. En effet, les défauts, ici représentés par les cylindres dont les plans de l'hexagone ne sont pas orientés parallèlement au plan de cisaillement, sont très peu nombreux.

Les effets des amplitudes de déformation de 100 % (Figure IV.6) et 300 % (Figure IV.9) ont été détaillés. On constate qu'entre ces deux amplitudes, on passe d'un matériau dont les plans sont partiellement orientés à un matériau macroscopiquement orienté que ce soit au niveau des cylindres ou de leurs plans.

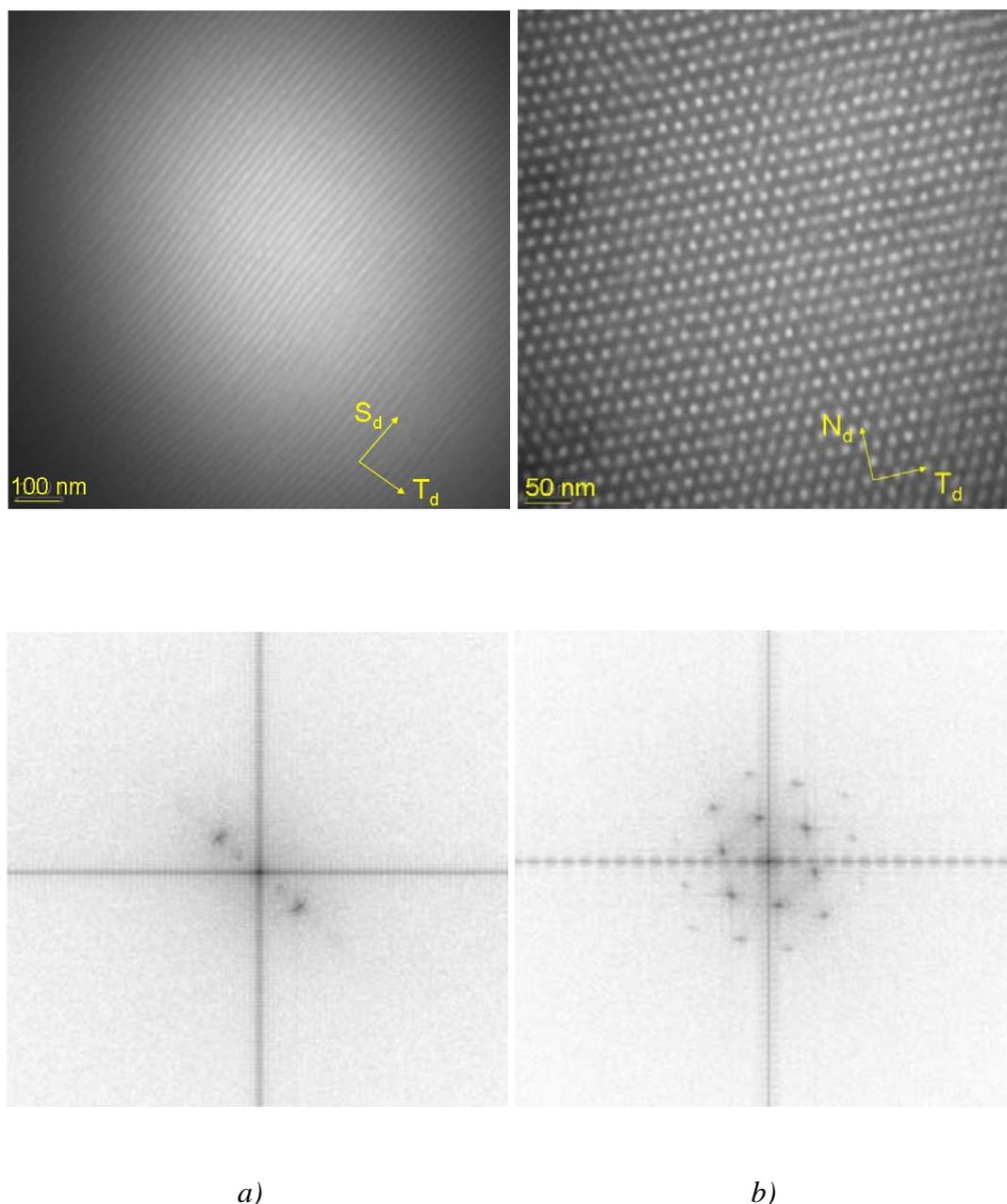


Figure IV.10 : Cliché TEM, et transformée de Fourier associée, du SIS-17% ayant subi un LAOS 145 °C ; 300 % ; 1 rad/s
a) (S_d ; T_d) ; b) (N_d ; T_d)

Pour une déformation de 200 %, les clichés des projections selon $(S_d ; T_d)$ et $(N_d ; S_d)$ sont identiques à ceux correspondant à 300 %. Cependant, si l'on regarde le cliché projeté selon $(N_d ; T_d)$ sur la Figure IV.7, on observe une configuration des spots singulière dont l'interprétation est difficile. Un hexagone est présent à q^* dont les spots à $Chi = 90^\circ$ et 270° ont quasiment disparu et les spots à $Chi = 30^\circ$ et 210° sont peu intenses. Au contraire les spots à $Chi = 150^\circ$ et 330° sont très intenses. La Figure IV.11 montre un mécanisme de glissement de plan qui pourrait expliquer le cliché SAXS étudié.

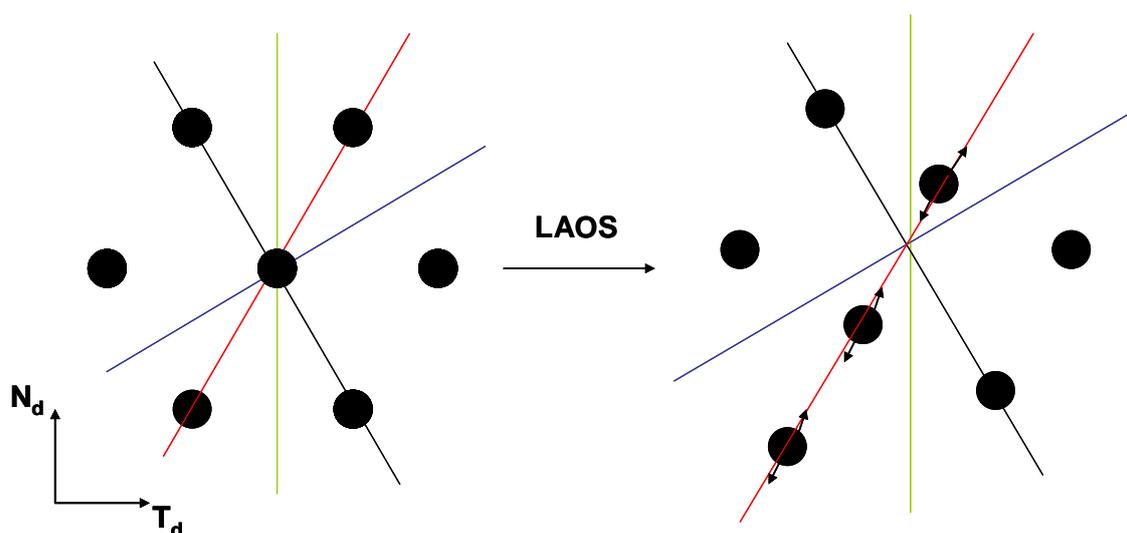


Figure IV.11 : Schématisation d'un glissement des cylindres suivant le plan représenté en rouge.
 À gauche un hexagone représentant l'organisation initiale des cylindres selon $(N_d ; T_d)$;
 à droite l'organisation des cylindres après le traitement LAOS.

Les traits de couleurs sur la figure IV.11 représentent les plans visibles sur le cliché suivant $(N_d ; T_d)$ de la Figure IV.7. Un glissement selon le plan rouge pourrait expliquer la forte intensité des spots à $Chi = 150^\circ$ et 330° . Les flèches noires représentent la position aléatoire des cylindres pouvant expliquer la faible intensité détectée aux Chi énoncés précédemment ainsi que l'absence de spots à 90° par rapport aux spots à $Chi = 150^\circ$ et 330° et qui seraient caractéristiques d'une maille rectangulaire.

De plus un cliché TEM est montré sur le Figure IV.12. On constate une nette perte du réseau hexagonal.

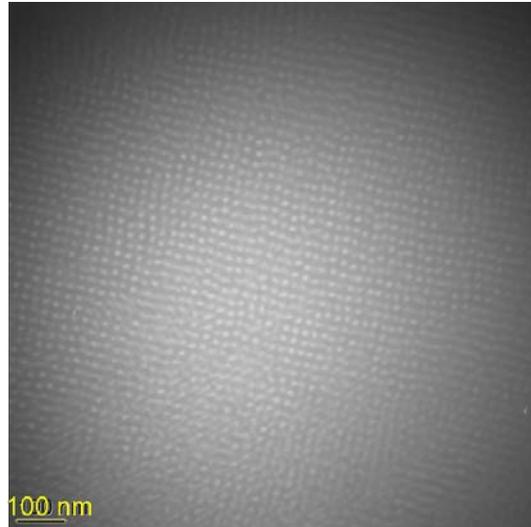


Figure IV.12 : Cliché TEM du SIS-17% ayant subi un traitement LAOS 145 °C ; 200 % ; 1 rad/s selon (N_d ; T_d).

Cependant, il est quand même difficile de tirer des conclusions satisfaisantes à partir de ces clichés, notamment quant aux raisons d'un glissement selon ces plans.

L'effet de la déformation a aussi été analysé pour une température de 140 °C. Les Figures IV.13 (partie 1 et 2) montrent les clichés SAXS obtenus selon les trois plans de projection pour des LAOS à 140 °C ; 1 rad/s et amplitudes de déformation différentes. Les Figures IV.14 montrent $I(q)$ dans les mêmes conditions.

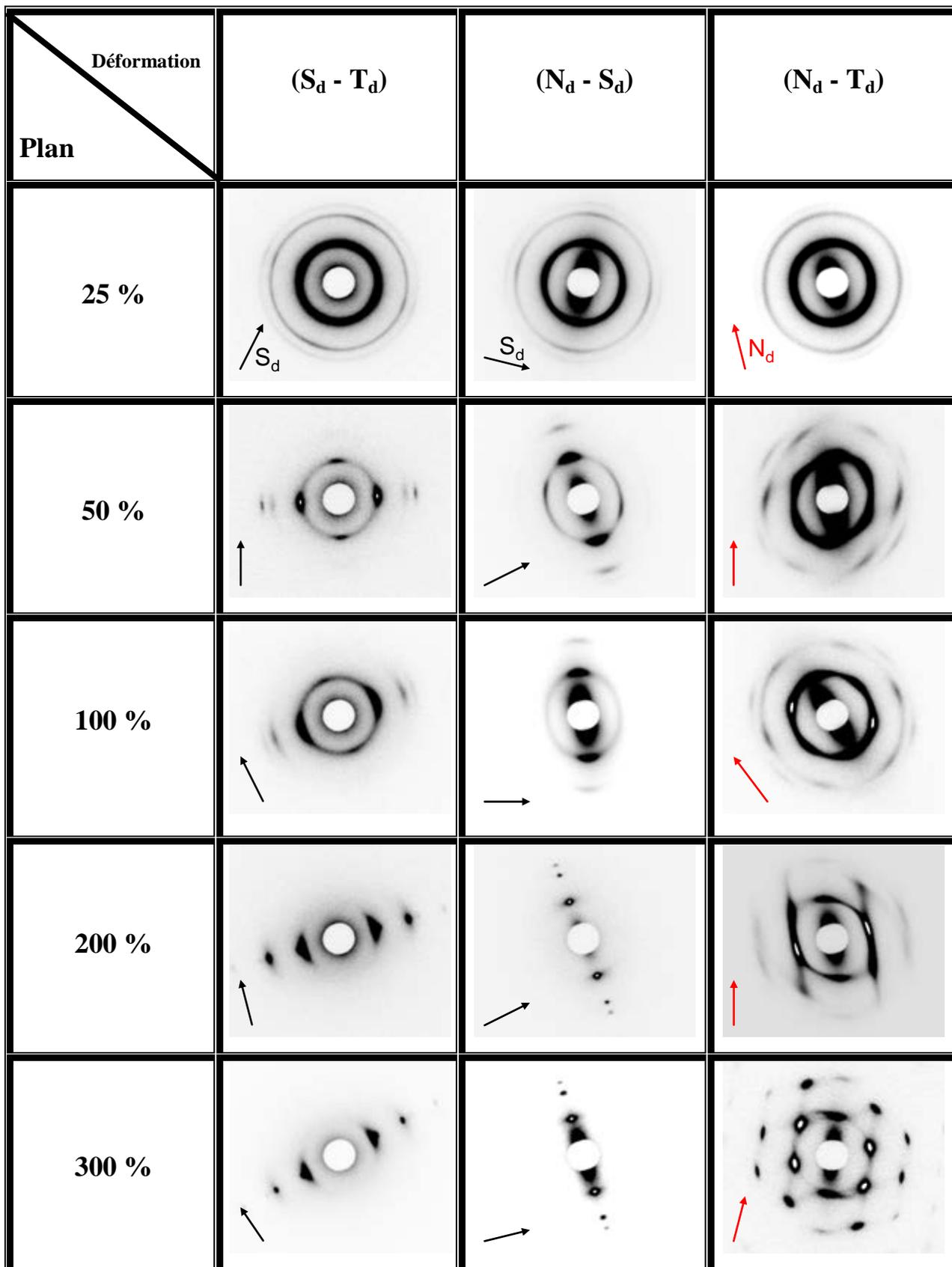


Figure IV.13 : Clichés SAXS, vu des trois directions, des échantillons SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 1 rad/s à amplitude de déformation variable. Partie-1.

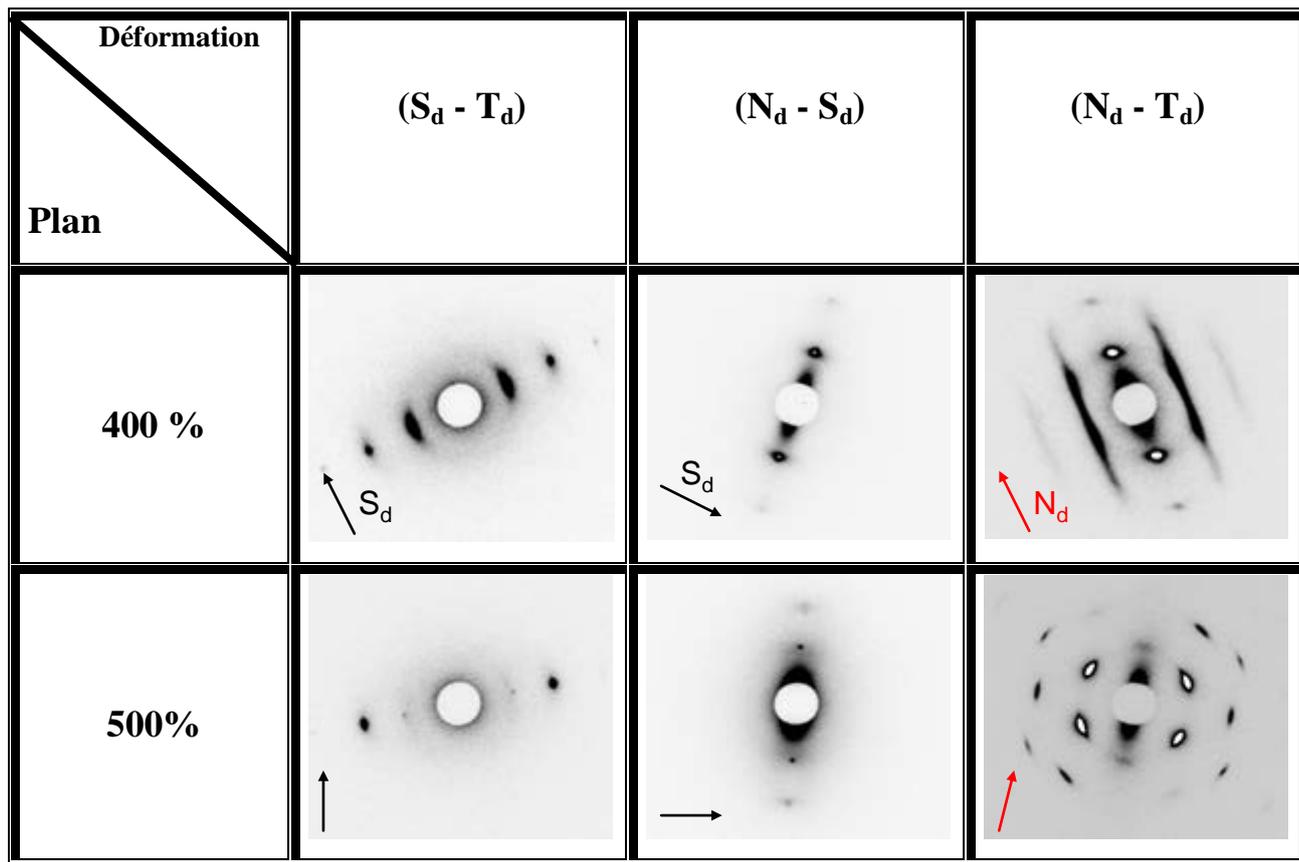
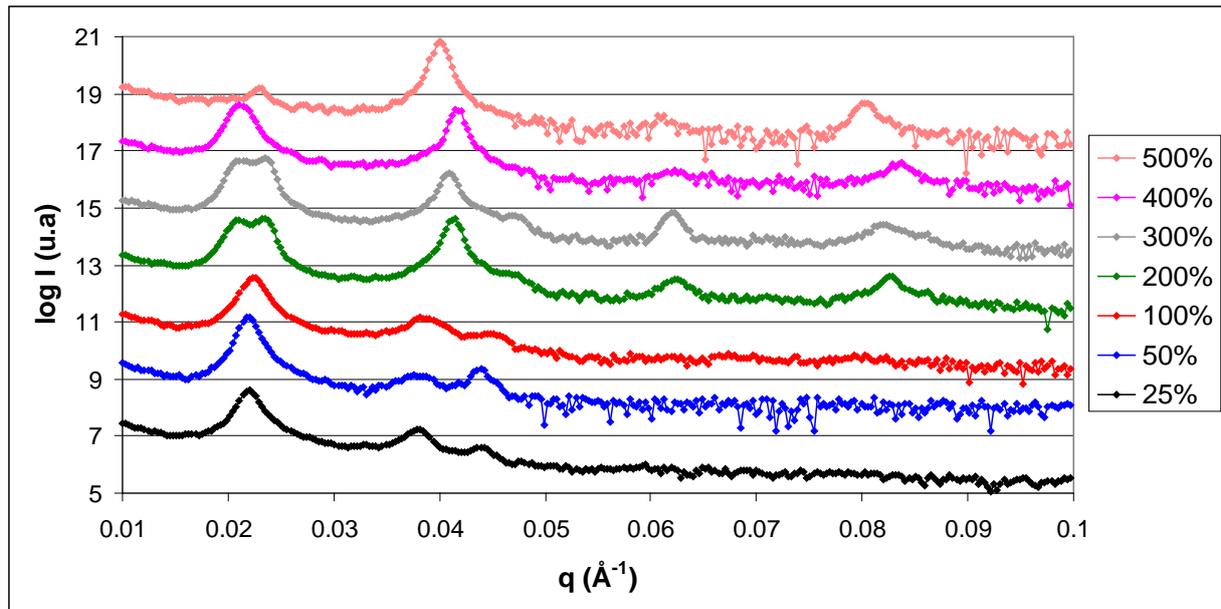


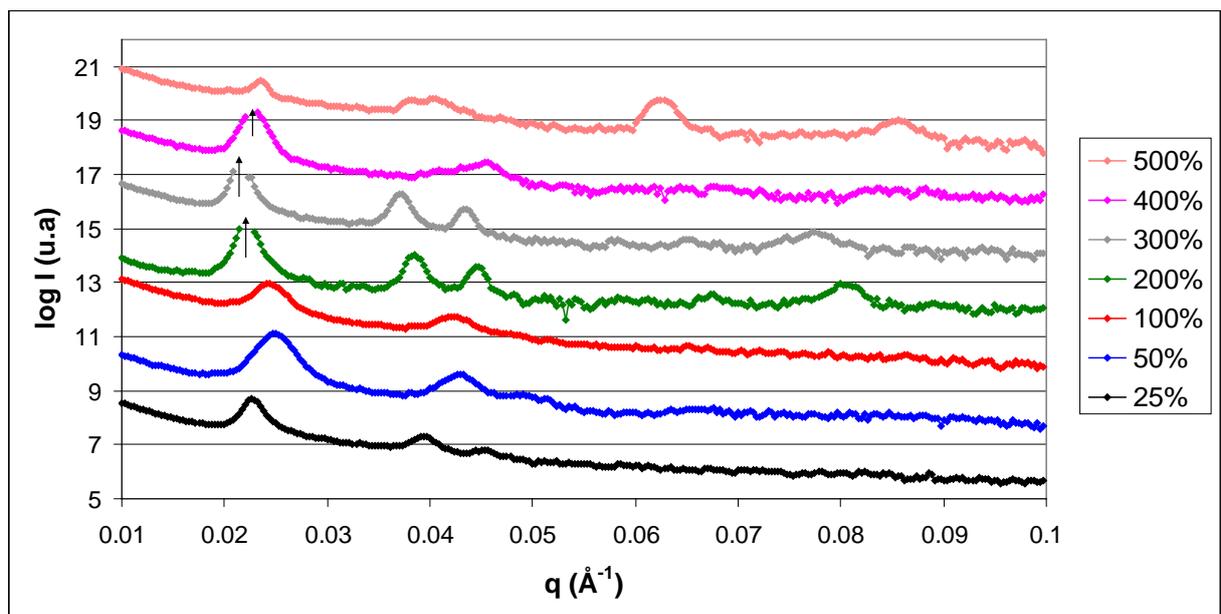
Figure IV.13 : Clichés SAXS, vu des trois directions, des échantillons SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 1 rad/s à amplitude de déformation variable.

Partie-2.

A 140 °C, les clichés SAXS diffèrent beaucoup plus en fonction de l'amplitude de déformation appliquée que pour une température de 145 °C. Une orientation macroscopique des cylindres suivant S_d , caractérisée sur les clichés selon $(S_d ; T_d)$ et $(N_d ; S_d)$, par la disparition du cercle pour $q = q^*$, n'est obtenue qu'à partir de 200 %.



a) (S_d ; T_d)



b) (N_d ; S_d)

Figure IV.14 : Evolution du logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion de SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 1 rad/s à différentes amplitudes de déformation. Les courbes sont décalées sur l'axe des intensités pour faciliter la lecture. Les flèches indiquent la saturation du détecteur.

Pour 25 % de déformation, l'intensité présente à q^* ; $\sqrt{3}q^*$ et $2q^*$ est répartie le long du cercle azimutal. L'amplitude de déformation est donc trop faible pour modifier la structure initiale du matériau.

Pour 50 % et 100 % d'amplitude de déformation. Une orientation préférentielle des cylindres dans la direction du cisaillement est montrée par la présence des spots à l'équateur dans (S_d ; T_d) et à $Chi = 90^\circ$ et $Chi = 270^\circ$ dans (N_d ; S_d). On observe des maximums relatifs d'intensité décalés de 90° en Chi par rapport aux spots principaux. On en déduit qu'une partie plus faible des cylindres est orientée selon T_d . Par ailleurs, on ne distingue pas d'orientation privilégiée des plans de l'hexagone d'après les clichés selon (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d). De plus les clichés de la projection sur (N_d ; T_d) montrent à q^* un aspect proche d'un avec seulement des légers maxima d'intensité formant un hexagone. Cela ne suggère qu'une légère orientation du plan (100) parallèlement au plan de cisaillement.

Pour 200 % et 300 % de déformation, le profil $I(q)$ pour les projections selon (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d) est identique. Celui correspondant à 300 % est présenté Figure IV.15. Les cylindres sont macroscopiquement orientés selon S_d . On remarque aussi une tendance à l'orientation du plan (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement. Cependant il y a encore présence de grains sans cette orientation. De plus, on observe un phénomène de dédoublement du pic à q^* dans le plan (S_d ; T_d), attestant de la présence de deux distances de répétition différentes. Le pic à plus haut q est caractéristique de l'hexagone. Quant à celui à plus faible q , que nous appelons q_3^* , il caractérise la maille rectangulaire. De plus, des pics de deuxième et troisième ordre sont visibles à $2q_3^*$ et $3q_3^*$, attestant de la régularité des plans. Concernant le mécanisme de création de cette structure, nous proposons un glissement du plan (100). Cela engendre l'apparition d'une nouvelle distance de répétition selon T_d , mais sans la modifier selon N_d . Ce mécanisme de glissement du plan (100) est schématisé sur la Figure IV.16.

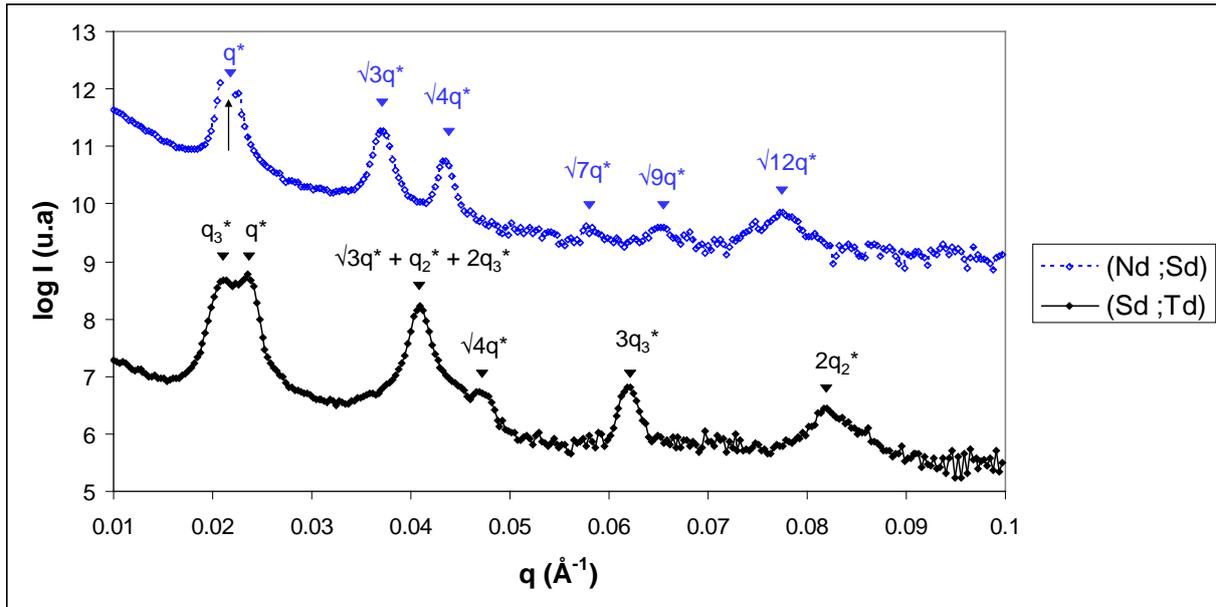


Figure IV.15 : Evolution du logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion du SIS-17% ayant subi un traitement LAOS 140 °C ; 300 % ; 1 rad/s, vu sous différents plans.

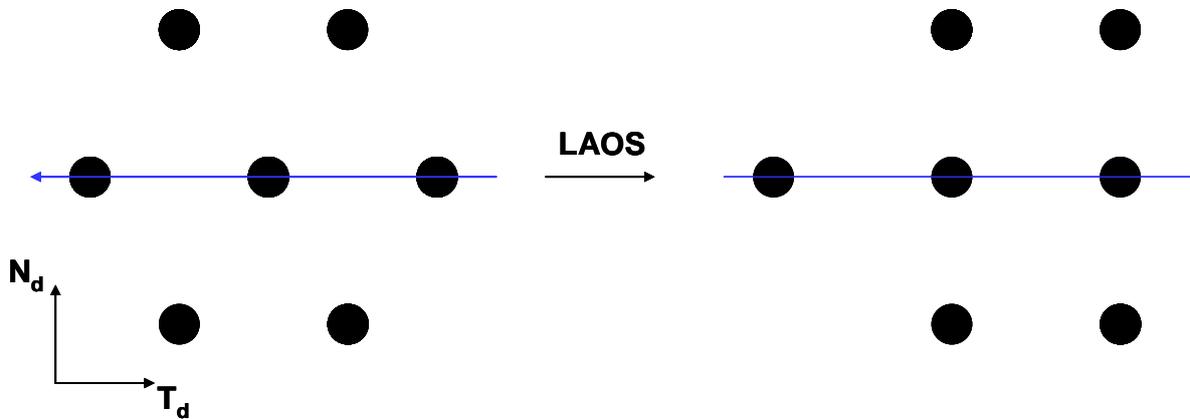


Figure IV.16 : Schématisation du mécanisme de glissement du plan (100). A gauche les cylindres en réseau hexagonal et à droite (après traitement LAOS) les hexagones en réseau rectangulaire.

Au contraire, les clichés pris dans le plan (N_d ; T_d) présentent une différence entre ces deux amplitudes de déformation.

A 200 % (Figure IV.13) un hexagone est présent à q^* avec un des sommets à 90° attestant de l'orientation privilégiée des plans (100) de l'hexagone parallèlement à (S_d ; T_d). Cependant les spots ne sont pas très bien définis. Ils sont légèrement étirés. Ce phénomène a déjà été observé lorsque des macles sont présentes dans les matériaux cristallins¹⁵³. On en

déduit que les plans (100) des grains ont tendance à s'orienter parallèlement au plan (S_d ; T_d), mais que cette orientation n'est pas parfaite, ce qui entraîne la déformation des spots.

A 300 % (Figure IV.13), un hexagone irrégulier, mais plus marqué, est présent à q^* avec quatre spots beaucoup plus intenses. Cela pourrait être dû à la coexistence d'une structure hexagonale et d'une structure rectangulaire. Ce phénomène est également présent pour 200 % d'amplitude de déformation mais dans une moindre mesure comme le montre le cliché selon (N_d ; T_d).

Sur la Figure IV.17, même si le cliché TEM ne montre pas véritablement une maille rectangulaire, il laisse paraître que la maille hexagonale peut être déformée par glissement selon le plan (100).

Ces matériaux sont donc composés de cylindres alignés dans la direction du cisaillement et présentant en partie un alignement hexagonal avec les plans (100) orientés parallèlement au plan de cisaillement. L'autre partie des cylindres se trouve agencés en maille rectangulaire.

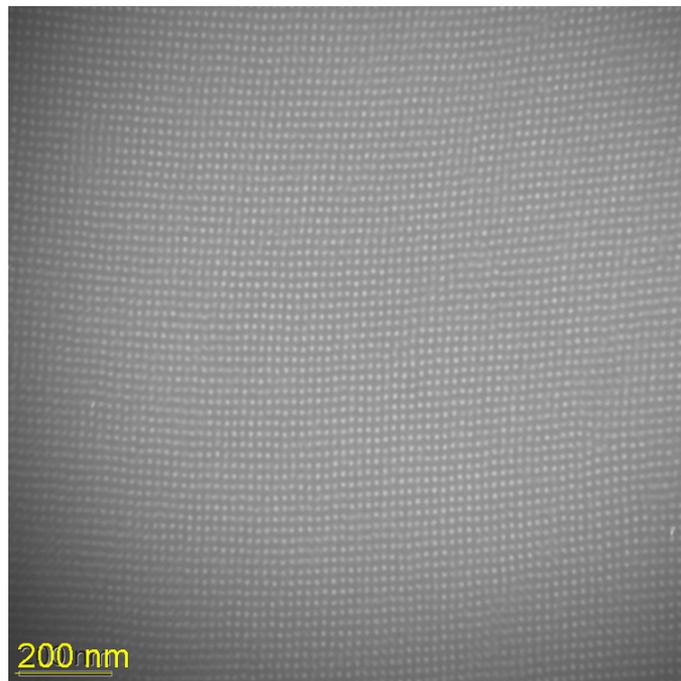


Figure IV.17 : Cliché TEM du SIS-17% ayant subi un LAOS ; 300 % ; 1 rad/s ; 140 °C
vu selon (N_d ; T_d).

A 400 % d'amplitude de déformation, pour les projections selon les plans (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d) sur la Figure IV-14, on observe la présence des pics à q_3^* , $2q_3^*$ et $3q_3^*$ et de pics à q^* et $\sqrt{3}q^*$ montrant la coexistence d'une phase hexagonale avec le plan (100) parallèle à (S_d ; T_d) et d'une phase rectangulaire. Nous n'observons plus de structures sans orientation préférentielle des plans. Le cliché dans le plan (N_d ; T_d) présente des maximums très intenses à $Chi = 90^\circ$ et $Chi = 270^\circ$ tandis que les autres spots à q^* sont peu intenses et larges. Là encore, ceci peut être caractéristique du glissement selon le plan (100) qui conduit à la création de la maille rectangulaire.

A 500 % d'amplitude de déformation, le profil d'intensité dans le plan (S_d ; T_d), sur la Figure IV-13, nous montre la présence des pics caractéristiques du plan (100) parallèle au plan de cisaillement. On remarque également la présence des pics caractéristiques de la phase rectangulaire mais leur intensité est très faible. Le profil d'intensité dans le plan (N_d ; S_d) présente des maxima relativement faibles. On peut cependant remarquer une certaine ressemblance avec celui correspondant à une orientation des cylindres et des plans de l'hexagone, mais dont les valeurs des pics secondaires et tertiaires seraient légèrement décalées vers les petites valeurs de q . Le cliché dans le plan (N_d ; T_d) (Figure IV.13), présente les spots caractéristiques de la phase cylindrique hexagonale dont le plan (100) est orienté parallèlement au plan de cisaillement, mais dont les spots à $Chi = 90^\circ$ et $Chi = 270^\circ$ sont peu marqués. On peut cependant noter que pour ces clichés, il est possible que des effets de surface de l'échantillon viennent perturber la détection dans la direction N_d si le faisceau n'est pas centré sur l'épaisseur de l'échantillon. Cet échantillon possédant l'épaisseur la plus faible de ceux présentés ici (Tableau IV.1), ce phénomène est envisageable.

Il n'en reste pas moins que dans ces conditions de *LAOS*, l'alignement est très marqué. On peut alors parler d'une orientation macroscopique avec la présence d'un « macro-grain ».

En conclusion, la structure du SIS-17% se modifie lorsque l'on augmente l'amplitude de déformation appliquée durant un *LAOS*. Une certaine continuité est obtenue dans cette évolution et ce pour les deux températures étudiées. A faible déformation le matériau ne se structure pas. Lorsque l'on augmente la déformation, les cylindres vont s'orienter majoritairement suivant S_d et minoritairement suivant T_d , sans orientation préférentielle des plans de la structure *HEX*. Ce phénomène est le résultat de la rotation indépendante des grains. Si on augmente la déformation, une partie des grains va voir son plan (100) de l'hexagone s'orienter parallèlement au plan de cisaillement. Ensuite une maille rectangulaire

orientée peut être obtenue, résultant d'un glissement des plans de l'hexagone. A notre connaissance, ce phénomène n'est pas reporté dans la littérature.

Le mécanisme de structuration est la résultante d'une réorientation des grains qui entraîne un alignement des cylindres suivant la direction de cisaillement et le couplage d'une rotation des grains et d'un glissement des plans de l'hexagone pour aboutir à des plans (100) parallèle au plan de cisaillement.

IV.4 Influence de la fréquence sur la morphologie finale du SIS-17% :

Nous allons dans cette partie nous intéresser à l'influence de la fréquence appliquée lors de *LAOS* à une amplitude de déformation de 100 % et une température de 140 °C, sur la morphologie finale du SIS-17%. La Figure IV.18 montre les clichés SAXS obtenus selon les trois plans de projection pour toutes les expériences utilisées dans cette partie. La figure IV.19 montre $I(q)$ à différentes fréquences.

Pour 4 rad/s, on retrouve un comportement similaire à celui décrit pour des *LAOS* de 200 % et 300 % d'amplitude de déformation à 1 rad/s et 140 °C montrés sur la Figure IV.15. On retrouve donc un mélange des trois structures : cylindrique hexagonale sans orientation des plans, cylindrique hexagonale avec plans (100) parallèles à (S_d ; T_d), et cylindriques à maille rectangulaire. Toutes ces structures présentent une orientation des cylindres suivant S_d . Le cliché dans le plan (N_d ; T_d) (Figure IV.18) montre des spots relativement larges indiquant que les plans (100) ne sont pas parfaitement orientés.

A 5 rad/s, les projections selon (S_d ; T_d) et (N_d ; S_d) montrent une double structure : hexagonale sans orientation des plans et hexagonale avec les plans (100) parallèles à (S_d ; T_d).

A 10 rad/s et 15 rad/s, les cylindres sont orientés mais sans orientation privilégiée des plans de l'hexagone.

A 40 rad/s on perd même l'orientation des cylindres suivant S_d .

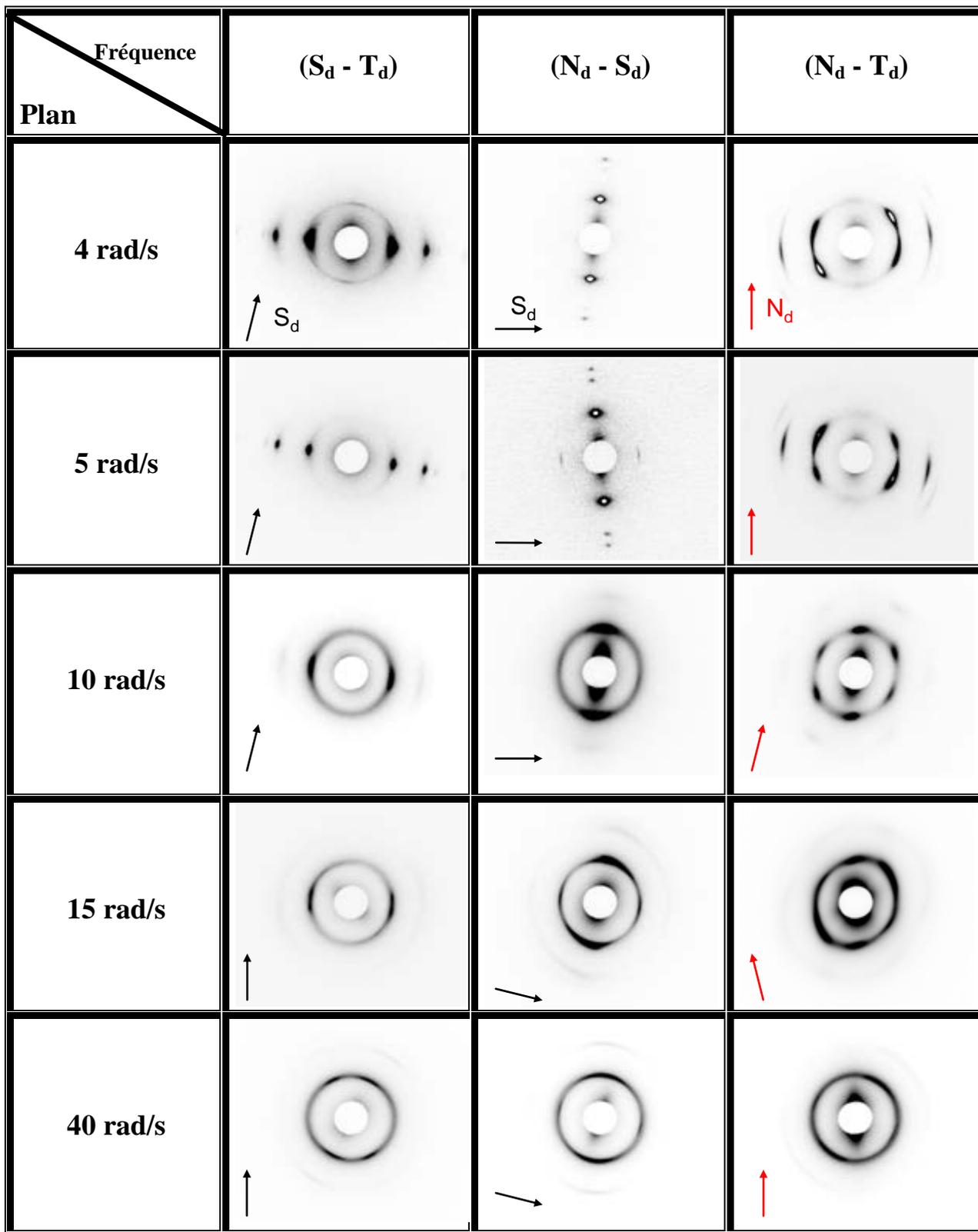
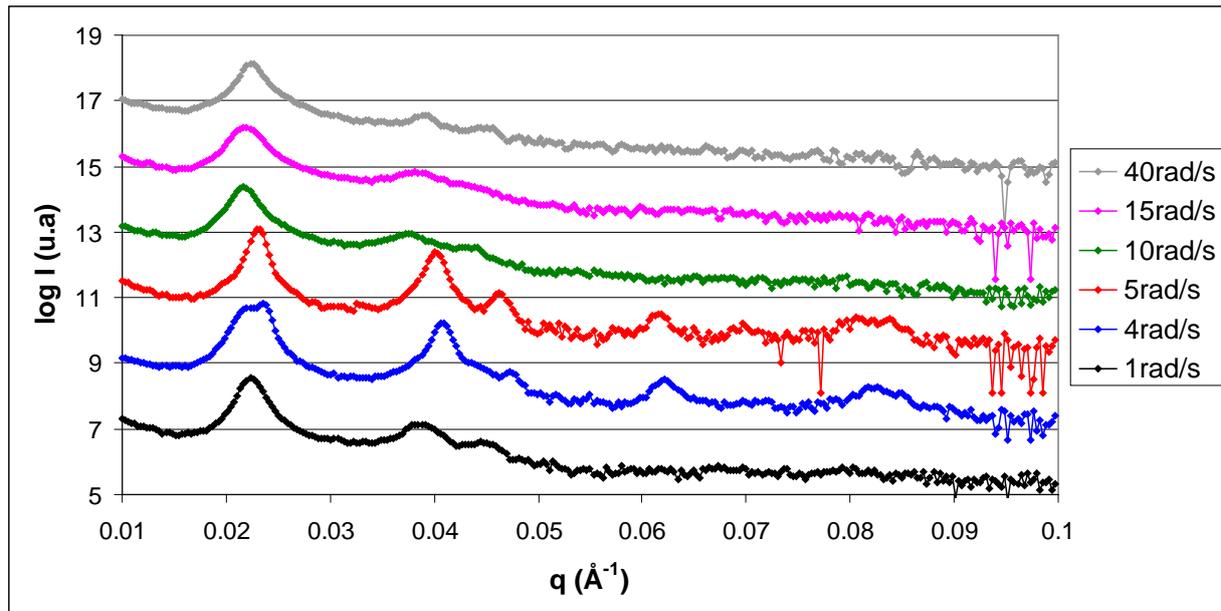
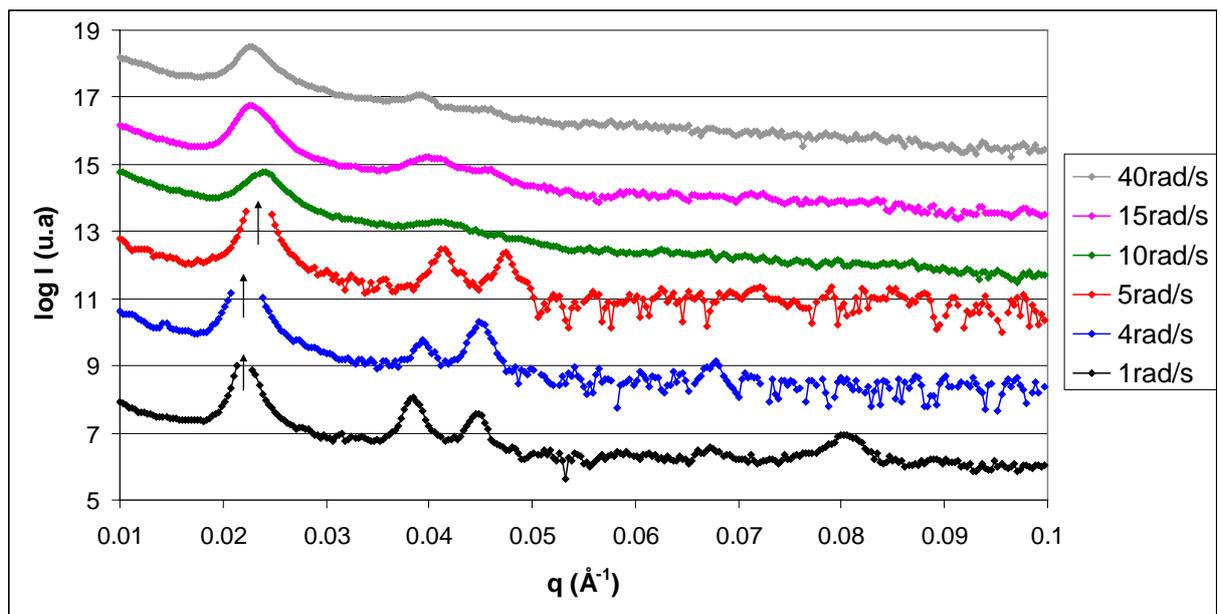


Figure IV.18 : Clichés SAXS vu des trois directions, des échantillons SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 100 % à fréquence variable.



a) (S_d ; T_d)



b) (N_d ; S_d)

Figure IV.19 : Logarithme de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion de SIS-17% ayant subi un traitement LAOS ; 140 °C ; 100 %, à différentes fréquences. Les courbes sont décalées sur l'axe des intensités pour améliorer la lisibilité. Les flèches indiquent la saturation du détecteur.

Dans cette analyse, nous avons pu obtenir l'orientation des cylindres (4 et 5 rad/s). Cependant, nous ne sommes pas parvenus à obtenir des conditions propices à une orientation macroscopique des plans de l'hexagone. Cette étude confirme les mécanismes observés lors de l'étude de l'influence de la déformation. La modification de la fréquence entraîne de gros changements de structure. Une fréquence basse entraîne une orientation des cylindres sans orientation des plans de l'hexagone. En l'augmentant, les plans peuvent être orientés et on retrouve la phase rectangulaire. A partir de 10 rad/s la structure finale ne présente plus d'orientation des plans.

Par ailleurs, nous avons essayé de comparer les résultats sur la base du maximum de la vitesse de déformation instantanée subie par les échantillons lors du *LAOS* (Equation IV.1). Cependant, pour une même température, les échantillons obtenus à 5 rad/s avec 100 % de déformation et 1 rad/s avec 500 % de déformation sont différents. La structure finale pour un maximum de vitesse de déformation instantanée identique est toujours plus marquée pour la déformation la plus élevée. Ce résultat est confirmé par d'autres conditions qui ne seront pas présentées ici.

Conclusions :

Dans ce chapitre, des échantillons *post-mortem*, de taille relativement importante, ont été étudiés dans les trois directions. Cela permet d'accéder à la structure complète du matériau. Les résultats décrits pour cette étude sont référencés dans le tableau IV.2. La variation de chaque paramètre est associée à une couleur permettant ainsi de voir l'évolution des structures suivant le paramètre choisi.

Pour des conditions de *LAOS* 100 % ; 1 rad/s, l'étude de l'influence de la température nous a permis de confirmer une plage d'étude optimale allant de 140 °C à 145 °C. Une conservation de l'alignement des cylindres selon T_d a également été mise en évidence en plus d'un alignement plus classique selon S_d . Ce résultat n'était pas attendu et semble attester d'une relative stabilité de cet alignement.

Conditions thermomécaniques appliquées durant le traitement LAOS	Cylindres orientés suivant S_d	Cylindres orientés suivant T_d	Sans orientation préférentielle des plans de l'hexagone	Orientation du plan (100) de l'hexagone parallèle à (S_d ; T_d)	Présence d'un réseau rectangulaire selon (N_d ; T_d)
135 °C ; 100 % ; 1 rad/s	++	+	+++	0	0
140 °C ; 100 % ; 1 rad/s	++	++	+++	0	0
142 °C ; 100 % ; 1 rad/s	+++	+	++	+	0
145 °C ; 100 % ; 1 rad/s	+++	0	+	++	0
147 °C ; 100 % ; 1 rad/s	+	0	+++	0	0
145 °C ; 100 % ; 1 rad/s	+++	0	+	++	0
145 °C ; 200 % ; 1 rad/s	+++	0	0	+	+
145 °C ; 300 % ; 1 rad/s	+++	0	0	+++	0
140 °C ; 25 % ; 1 rad/s	0	0	0	0	0
140 °C ; 50 % ; 1 rad/s	++	+	+	0	0
140 °C ; 100 % ; 1 rad/s	++	++	+++	0	0
140 °C ; 200 % ; 1 rad/s	+++	0	+	+	+
140 °C ; 300 % ; 1 rad/s	+++	0	+	+	++
140 °C ; 400 % ; 1 rad/s	+++	0	0	+	+++
140 °C ; 500 % ; 1 rad/s	+++	0	0	+++	0
140 °C ; 100 % ; 1 rad/s	++	++	+++	0	0
140 °C ; 100 % ; 4 rad/s	++	+	+	+	+
140 °C ; 100 % ; 5 rad/s	++	0	++	+	0
140 °C ; 100 % ; 10 rad/s	+	0	+++	0	0
140 °C ; 100 % ; 15 rad/s	+	0	+++	0	0
140 °C ; 100 % ; 40 rad/s	0	0	0	0	0

Tableau IV.2 : récapitulatif des expériences menées lors de ce chapitre.

Les colonnes titrées en rouge se réfèrent à l'orientation des cylindres et celles titrées en bleu à l'organisation de ces cylindres.

Echelle : « 0 » l'absence d'organisation ; « +++ » organisation maximale.

L'étude à différentes déformations et fréquences appliquées lors du LAOS a permis de mettre en évidence une certaine continuité dans l'évolution de la structure. L'apparition d'un réseau rectangulaire est détectée et pourrait être le fait d'un mécanisme de glissement de certains plans par application d'un cisaillement relativement fort. Des déformations plus importantes entraînant un alignement macroscopique, tant au niveau des cylindres que des

plans (100) de l'hexagone parallèlement au plan de cisaillement, il est possible d'imaginer que le mécanisme de glissement de plan entre en jeu dans les mécanismes globaux d'orientation des plans de l'hexagone.

Enfin, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir un matériau macroscopiquement et uniformément orienté pour un échantillon de taille relativement importante et que cette orientation est conservée après le refroidissement.