



**HAL**  
open science

# Étude du vieillissement hygrothermique des composites renforcés de fibres naturelles : approche expérimentale et modélisation

Ludovic Freund

► **To cite this version:**

Ludovic Freund. Étude du vieillissement hygrothermique des composites renforcés de fibres naturelles : approche expérimentale et modélisation. Matériaux. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0086 . tel-01870255

**HAL Id: tel-01870255**

**<https://theses.hal.science/tel-01870255>**

Submitted on 7 Sep 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

École Doctorale Energie Mécanique Matériaux

# THÈSE

Présentée à



l'Université de Lorraine

Par

Ludovic FREUND

Pour l'obtention du grade de :

Docteur de l'Université de Lorraine

Discipline : Sciences des Matériaux

---

## **Etude du vieillissement hygrothermique des composites renforcés de fibres naturelles : Approche expérimentale et modélisation**

---

soutenue publiquement le 20 juin 2018 à l'ENIM devant le jury composé de :

Tiem SONNOU	Maitre de Conférences (Université de Lomé)	Rapporteur
Vincent PLACET	Ingénieur de Recherche (Université de Franche-Comté)	Rapporteur
Nathalie ALLAIN	Professeur des Universités (LEM3, Université de Lorraine)	Examinateur
Stéphane FONTAINE	Professeur des Universités (DRIVE – Art et Métiers)	Examinateur
Xiao-Lu GONG	Professeur des Universités (LASMIS – UT de Troyes)	Examinateur
Amandine CELINO	Maitre de Conférences (Université de Nantes)	Examinateur
Sandrine HOPPE	Chargé de Recherche (LRGP, ENSIC)	Invité
Henri PERRIN	Docteur (LIST)	Invité
Pierre CHEVRIER	Professeur des Universités (LEM3, ENIM)	Directeur de thèse
Vanessa BOUCHART	Maître de Conférences (LEM3, ENIM)	Co-directeur de thèse

Laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux  
École Nationale d'Ingénieurs de Metz  
1 route d'Ars Laquenexy, 57078 Metz Cedex 3, France



## ***RESUME***

Les composites sont devenus des matériaux courants dans l'industrie dès lors que la performance est recherchée. Les matrices polymères renforcées de fibres de verre ou de carbone sont utilisées dans l'aéronautique, l'automobile et le sport pour leurs propriétés spécifiques très élevées. Depuis peu, les fibres naturelles sont envisagées comme renforts pour les matériaux polymères pour concilier performance et écologie. Cependant, l'utilisation de pièces structurales utilisant des fibres végétales se heurte à un inconvénient majeur : leur vieillissement rapide causé par une forte sensibilité à l'humidité. Dans ce mémoire, nous avons cherché à estimer la durée de vie de ces composites à travers une caractérisation de l'endommagement en atmosphère humide du matériau, et une modélisation de son absorption d'humidité. Parmi les différentes fibres végétales disponibles, le lin a été choisi pour renforcer une matrice acrylique de la gamme « Elium ». Cette acrylique de nouvelle génération est un thermoplastique dont la polymérisation peut s'effectuer à froid par ajout d'un catalyseur au même titre que la plupart des thermodurcissables, et permet donc une bonne imprégnation des fibres, et évite tout endommagement thermique des fibres de lin. L'impact du vieillissement hygrothermique du composite sur ses propriétés mécaniques a été étudié en sollicitant le matériau à des cycles d'humidité. Ce protocole a permis de différencier deux effets du vieillissement : la plastification du composite causée par la présence de molécules entre les chaînes polymériques, et l'endommagement de la structure par fragilisation de l'interface fibre/matrice et l'oxydation de la cellulose. Le premier effet est réversible par séchage alors que le second est permanent, et est le plus dommageable pour la structure. Une loi de comportement hydromécanique a pu être déduite de ces essais, et sera utilisée en parallèle d'un modèle de diffusion par éléments finis afin de déterminer l'évolution à long terme des propriétés du composite soumis à un environnement réel. Le modèle prédit une baisse de plus de 50% du module élastique, et 60% de la contrainte à rupture après un temps d'utilisation de seulement un an. Néanmoins, le modèle utilisé se base sur de nombreuses hypothèses, notamment concernant la sensibilité de l'endommagement hydrique à la température. Une étude complémentaire est donc nécessaire afin de définir une réelle durée de vie de ces matériaux.

## ***ABSTRACT***

Today, when high performance is required, composite materials are a common solution. Glass fibers or carbon fibers reinforced polymers are mostly used in aeronautic, automotive and sport industries where specific properties are needed. Recently, natural fibers have been considered as a reinforcement for polymers in order to conciliate performance and ecology. However, the production of structural parts with natural fibers face a major drawback: their fast aging caused by a high water sensitivity. In this thesis, we tried to estimate their lifetime through the characterization of the composite water damaging and the modeling of the moisture absorption. Among all the natural fibers available, flax was chosen to reinforce an acrylic matrix from the range Elium®. This new generation acrylic is a thermoplastic whose polymerization can be carried out at room temperature by adding a catalyst, like thermoset polymer are commonly produced. It allows a good fiber impregnation and avoid any thermal damage of the flax fibers during the process. The effect of the hydrothermal aging of the composite on its mechanical properties has been studied by exposing the material to moisture cycles. This protocol allowed us to distinguish two several aging effects: the composite yielding induced by the presence of water molecules into the polymer network and the structure's damage by weakening the fiber/matrix interface and oxidizing the cellulose. The first effect is reversible by drying the composite, while the second one cause permanent decrease of mechanical properties. An hydromechanical model has been determined from these experiments and has been used with a finite element model of diffusion in order to determine the long-term evolution of the composite's mechanical properties submitted to a reel environment. The model predicts more than 50% decrease of the composite's stiffness, and more than 60% decrease of its strength after only one year of use. Therefore, without a proper treatment of the flax fiber for purpose of limiting its water damage, the flax/acrylic composite cannot be used as a structural part.

## ***REMERCIEMENTS***

Après plus de huit ans passés dans les locaux de l'ENIM (soit prêt d'un tiers de ma vie), afin d'obtenir mon diplôme d'ingénieur, mon master de recherche et enfin mon doctorat, les doigts de la main ne suffisent plus pour compter toutes les personnes dont j'ai croisé la route, qui ont partagé cette aventure avec moi, qui ont suivi mon parcours et m'ont encouragé, qui m'ont accordé leur confiance. Je garde d'excellents souvenirs de cette période de ma vie, et c'est pour ça que je souhaiterais remercier quelques personnes en particulier.

Tout d'abord je souhaite remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail et qui ont pris sur leur temps pour lire mon mémoire de thèse et assister à ma soutenance. Alors merci aux rapporteurs MM. Tiem SONNOU et Vincent PLACET, et aux examinateurs Mmes Nathalie ALLAIN et Amandine CELINO et MM. Xiao-Lu GONG et Stéphane FONTAINE.

Un grand merci également à tout le personnel de l'ENIM. Que ce soient les professeurs qui m'ont d'abord supporté en temps qu'étudiant et que je côtoie aujourd'hui comme des collègues, le personnel administratif et en particulier Maryline qui, en plus de s'occuper de mes problèmes de paperasse, a toujours eue un discours encourageant, et le personnel technique tel que Emerik, Sébastien, mais surtout Djamel et Fred qui ont toujours trouvé le temps de m'aider même lorsqu'ils étaient débordés.

J'adresse toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Pierre CHEVRIER, et ma co-directrice de thèse Vanessa BOUCHART qui m'ont fait confiance en me confiant cette thèse et je n'espère ne pas les avoir déçus. Ils m'ont laissé la liberté d'orienter mon sujet de thèse vers une thématique qui m'intéressait vraiment. Ils ont su m'orienter dans mes choix et m'ont laissé une certaine autonomie. J'ai appris beaucoup pendant cette thèse, et c'est en partie grâce à eux. Merci également à Henri PERRIN, mon co-encadrant de thèse. Bien que le nombre de nos interactions a été limité, elles ont toujours été enrichissantes et productives. Il a su apporter un regard plus industriel à la thèse.

Cette aventure n'aurait pas été ce qu'elle a été sans les autres thésards qui ont ramé avec moi afin d'arriver à bon port. Grâce à eux les moments difficiles l'ont été beaucoup moins, et c'est surtout grâce à leur bonne humeur. Alors merci à Typhaine et Victor qui ont partagé mon bureau et qui m'ont aiguillé lors de mes débuts en thèse, Lara et Foli qui ont pris leurs places après leur soutenance et que j'espère avoir aidé autant que je l'ai été. Je n'oublierais pas non plus Bruno qui a commencé sa thèse en même temps que moi et avec qui, j'ai eu de nombreux débats professionnels et extra-professionnels.

Mention particulière à mes parents, qui m'ont toujours laissé tracer ma voie. Du lycée à aujourd'hui, ils m'ont laissé faire mes propres choix d'orientation, et m'ont laissé emprunter une voie qui leur était complètement inconnue, en m'apportant tout le soutien qu'ils pouvaient. Enfin merci Marie : son soutien a été indéfectible durant ses trois dernières années. Elle a supporté mes humeurs et m'a encouragé lorsque la motivation me faisait défaut.

# ***TABLE DES MATIERES***

<b>RESUME</b>	<b>3</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>4</b>
<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>5</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART : COMPOSITES RENFORCES DE FIBRES NATURELLES...</b>	<b>15</b>
1.1 Les composites .....	15
1.1.1 Généralités.....	15
1.1.2 Marché des matériaux composites .....	16
1.2 Polymères .....	18
1.2.1 Généralités.....	18
1.2.2 Le vieillissement hydrique des matériaux polymère.....	21
1.3 Les fibres naturelles.....	22
1.3.1 Classification.....	22
1.3.2 Le lin .....	24
1.3.2.1 Le lin, une culture locale et historique.....	24
1.3.2.2 De la graine aux fibres de lin .....	25
1.3.3 Les fibres végétales : un matériau composite nano-structuré .....	28
1.3.3.1 La structure composite des fibres naturelles.....	28
1.3.3.2 La cellulose .....	30
1.3.4 Comportement mécanique.....	31
1.3.5 Sensibilité à l'environnement .....	34
1.4 Composite à fibres végétales .....	36
1.4.1 Comportement mécanique.....	36
1.4.2 L'interface fibre/matrice : le maillon faible des composites renforcés de fibres naturelles .....	38
1.5 Problématique.....	40
<b>CHAPITRE 2 : COMPARAISON DE PRE-PRODUITS A BASE DE FIBRES NATURELLES .....</b>	<b>43</b>

2.1	Introduction .....	43
2.2	Choix des matériaux à étudier .....	44
2.2.1	Renforts et Matrices étudiés .....	44
2.2.2	Procédé de mise en forme .....	46
2.2.2.1	Infusion .....	46
2.2.2.2	Thermocompression.....	48
2.2.2.3	Contrôle non-destructif des plaques .....	49
2.3	Caractérisation mécanique des composites renforcés de fibres de lin .....	51
2.3.1	Caractérisation en traction des composites .....	51
2.3.1.1	Protocole de mesure du comportement orthotrope du composite.....	51
2.3.1.2	Module de Young et Contrainte à Rupture des différents composites testés 53	
2.3.2	Caractérisation en cisaillement intra-laminaire du composite .....	56
2.3.2.1	Protocole de cisaillement cyclique : .....	56
2.3.2.2	Résultat .....	59
2.3.3	Caractérisation dynamique.....	62
2.3.3.1	Protocole d'essai d'impact par tour de chute.....	62
2.3.3.2	Résistance à l'impact et énergie absorbée par les composites.....	66
2.4	Conclusion Partielle.....	68

### **CHAPITRE 3 : ETUDE DU CYCLAGE HYGROTHERMIQUE DES COMPOSITES RENFORCES**

<b>DE FIBRES NATURELLES .....</b>	<b>71</b>	
3.1	Introduction .....	71
3.2	Etude de l'absorption et la désorption d'eau dans les composites soumis à un cycle hygrothermique.....	72
3.2.1	Protocole.....	72
3.2.2	Absorption des composites.....	74
3.2.3	Impact du cyclage sur les paramètres de diffusion .....	77
3.3	Impact du vieillissement sur le comportement mécanique.....	80
3.3.1	Evolution du comportement en traction du composite.....	80
3.3.2	Endommagement mécanique des interfaces fibres/matrices.....	85
3.4	Modification de la cristallinité du matériau.....	89
3.4.1	Protocole de mesure de la cristallinité par DRX.....	90
3.5	Modification de l'aspect du matériau .....	93

3.6	Modèle phénoménologique de comportement des composites renforcés de fibres naturelles.....	95
3.6.1	Endommagement des fibres végétales par cyclage hydrothermal .....	95
3.6.2	Loi phénoménologique hygromécanique des composites renforcés de fibres naturelles.....	99
3.7	Conclusion partielle.....	104
<b>CHAPITRE 4 : SIMULATION DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE .....</b>		<b>107</b>
4.1	Introduction .....	107
4.2	Modélisation de l'absorption d'humidité des composites .....	108
4.2.1	Modèle de diffusion .....	108
4.2.1.1	Loi de Fick.....	108
4.2.1.2	Modèle de type Langmuir.....	109
4.2.2	Modèle d'homogénéisation de l'absorption d'humidité .....	110
4.2.2.1	Détermination du taux d'humidité à saturation du composite.....	110
4.2.2.2	Homogénéisation des composites renforcés de fibres imperméables..	111
4.2.2.3	Homogénéisation des composites renforcés de fibres perméables.....	112
4.3	Simulation par Eléments Finis de l'Absorption d'humidité des composites .....	113
4.3.1	Méthode.....	113
4.3.1.1	Simulation multi-échelle.....	113
4.3.1.2	Structure Microscopique.....	116
4.3.1.3	Structure Mésoscopique.....	118
4.3.2	Validation du modèle numérique .....	120
4.3.2.1	Validation sur une structure homogène .....	121
4.3.2.2	Validation sur deux matériaux composites.....	123
4.3.2.3	Influence de la structure microscopique .....	125
4.3.2.4	Influence du comportement orthotrope du toron .....	126
4.3.3	Evolution de la diffusivité du composite en fonction des paramètres de la fibre et de la matrice.....	127
4.3.3.1	Cas des composites renforcés de fibres de verre .....	128
4.3.3.2	Cas des composites renforcés de fibres de naturelle.....	129
4.4	Evolution des paramètres de diffusion du Lin et de l'Acrylique en fonction de la Température et de l'Humidité Relative ambiante.....	130
4.4.1	Détermination des paramètres de diffusion du Lin et de l'Acrylique à 80°C et 80%HR par méthode inverse .....	130

4.4.2	Influence de la température sur le coefficient de diffusion.....	134
4.4.3	Influence de l'humidité ambiante sur l'humidité à saturation.....	135
4.5	Modélisation du vieillissement d'un composite renforcé de fibres naturelles en condition environnementale réelle.....	137
4.5.1	Modélisation de l'absorption.....	137
4.5.1.1	Choix d'un environnement type .....	137
4.5.1.2	Evolution de l'humidité en condition atmosphérique réelle .....	138
4.5.2	Modélisation des modifications de propriétés mécaniques.....	139
4.6	Conclusion Partielle.....	141
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE .....</b>		<b>145</b>
	Conclusion Générale.....	145
	Perspectives .....	147
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>		<b>149</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>		<b>157</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>		<b>161</b>
<b>ANNEXE 1 : FICHIER 'INP' D'ABAQUS.....</b>		<b>163</b>

## ***INTRODUCTION GENERALE***

Les deux cents dernières années sont celles qui ont connu les plus grandes révolutions technologiques. Le développement du réseau électrique au début du XIXème siècle et l'invention du moteur électrique en 1822 ont été les premiers pas d'une révolution industrielle qui a mené au progrès technologique actuel. En parallèle, en 1859 est inventé le premier moteur à combustion interne qui permettra quelques années plus tard de créer la première voiture. Ces deux inventions ont lancé une course à l'innovation et à l'énergie qui sont les fondements même des modes de consommation actuels, basés majoritairement sur l'énergie électrique dans le foyer, et l'énergie fossile dans les transports. Aujourd'hui la technologie n'a presque aucune limite, si ce n'est les ressources fossiles dont les réserves diminuent chaque jour, et l'environnement qui se dérègle à cause des fortes émissions de gaz à effet de serre produites par l'industrie. Les industriels et les chercheurs en sont conscients, c'est pourquoi leur défi pour le siècle à venir est de développer des solutions moins gourmandes en énergie, et de diminuer l'impact environnemental en améliorant par exemple la recyclabilité des produits.

Les matériaux composites ont été principalement développés pour les secteurs d'activités nécessitant des performances élevées comme l'aéronautique, l'aérospatiale, l'automobile ou le sport. En effet, leurs propriétés mécaniques élevées ainsi que leur faible densité permettent d'obtenir des propriétés spécifiques bien supérieures aux aciers. Aujourd'hui, leurs faibles densités intéressent de plus en plus le secteur du transport qui cherche au maximum à alléger les véhicules afin de réduire leur consommation et par conséquent les émissions de gaz à effet de serre. Les fibres de verre, de carbone et kevlar représentent la très grande majorité des renforts utilisés en association aux matrices thermodurcissables tel que l'époxy, le vinylester ou le polyester. Cependant, les problèmes environnementaux poussent de plus en plus les industriels vers les matrices thermoplastiques à hautes performances et les charges naturelles, et ce afin de privilégier les ressources renouvelables et recyclables.

L'intérêt pour les fibres végétales pour des applications techniques n'est pas récent. Les premiers outils et habitations ont été fabriqués à l'aide de ressources naturelles. Même après l'arrivée du fer et de l'acier, le bois est resté pendant longtemps le matériau de construction par

excellence pour les constructions navales et armées. Depuis quelques années, l'engouement pour les fibres naturelles ne fait qu'augmenter. Si on prend pour exemple l'industrie automobile, on retrouve aujourd'hui des fibres naturelles tels que le chanvre ou le sisal dans plusieurs pièces de carrosserie tel que les pare-chocs ou les rétroviseurs, ou dans l'habitacle avec les tableaux de bord. Cette initiative est encouragée par l'union européenne qui avec sa directive 2000/53/CE impose au constructeur que 85% de la masse d'un véhicule soit recyclable et 10% revalorisable.

L'utilisation des fibres naturelles n'est pas qu'un argument commercial, ni une contrainte imposée par le gouvernement. Ces fibres présentent un réel intérêt par rapport aux fibres synthétiques. Hormis leurs propriétés spécifiques élevées, on peut également citer leur faible coût de production, leur biodégradabilité, ou encore leurs propriétés d'isolant thermique et phonique. Cependant, il existe deux freins majeurs au développement de pièces plus structurelles renforcées de fibres naturelles. Le premier est son incompatibilité avec la plupart des matrices polymères, cause d'une mauvaise cohésion entre la fibre et la matrice. Des études se focalisent déjà sur de nouvelles matrices ou des agents de couplage permettant d'augmenter cette compatibilité et donc la résistance de ces structures composites. Le second frein est la sensibilité à l'humidité des fibres naturelles qui engendre une baisse rapide de ses propriétés mécaniques.

**L'impact du vieillissement sur les propriétés d'un composite renforcés de fibres naturelles à très long terme est encore inconnu. Est-ce que la baisse de résistance du composite est suffisamment faible afin d'envisager leurs utilisations pour des applications structurelles ? Dans le cas contraire, quelle est la durée de vie de ses matériaux ? Quelles sont les précautions à prendre lors du dimensionnement afin d'éviter une défaillance prématurée de la structure ?**

Pour apporter une première réponse à ces questions, cette thèse se propose d'étudier l'évolution du comportement mécanique d'un composite renforcé de fibres végétales lorsqu'il est soumis à des cycles de vieillissement, et de reproduire ce comportement par simulation afin de prédire l'évolution de ses propriétés à long terme. Le lin a été choisi comme fibre naturelle pour cette étude pour ses propriétés mécaniques parmi les plus élevées de sa catégorie, mais également car c'est une culture typiquement française implantée depuis des siècles dans le bassin de la Manche. Ce travail est divisé en quatre chapitres.

Le chapitre I donne une définition générale des composites en précisant le rôle et les propriétés de ses constituants qui sont les fibres et la matrice. L'accent est mis plus particulièrement sur les fibres végétales : un bilan de la littérature est fait afin de cerner les problèmes qu'ils engendrent. Ce chapitre permet de définir la problématique de ce travail et de rappeler les notions fondamentales à la compréhension de ce mémoire.

Il existe de nombreuses matrices susceptibles d'être utilisées en association avec la fibre de lin. Les thermoplastiques sont les plus intéressants puisqu'ils préservent l'aspect éco-responsable apporté par la fibre de lin. Le chapitre II fait le bilan des propriétés mécaniques de quatre composites renforcés de fibres de lin utilisant respectivement une matrice acrylique, vinylester, polypropylène et polyamide, les deux premiers étant mis en forme par infusion, et les deux derniers par thermocompression. L'objectif étant d'identifier le couple de matériau ayant le plus grand potentiel d'utilisation pour des applications structurelles, et par la même occasion de déterminer la réponse du composite à différentes sollicitations.

Le chapitre III est consacré à l'étude du vieillissement hydrothermal. Des essais de cyclage hydrique entre 10 et 80% d'humidité sont réalisés sur le composite Lin/Acrylique afin d'observer l'évolution de ses propriétés au cours du temps. Les cycles de vieillissement permettent de dissocier l'effet plastifiant de l'humidité qu'on retrouve en comparant les propriétés d'un composite sec et humide de l'endommagement irréversible du matériau avec le temps. Des essais de traction réalisés à différents stades de vieillissement permettent de suivre l'évolution du comportement mécanique du matériau, quand l'analyse des faciès de rupture et des essais de diffraction par rayon X permettent d'identifier les modes d'endommagement du composite. Ces essais permettent d'identifier une loi d'endommagement hydrique qui permettra de déterminer une durée de vie du composite.

Enfin le chapitre IV présente un modèle de diffusion de composite par éléments finis se basant sur une stratégie de modélisation multi-échelle. Ce modèle permet de déterminer l'absorption d'humidité du composite soumis à un environnement donné, et dans notre cas, de prédire l'évolution du taux d'humidité du composite soumis à un environnement type qui est Paris ou New Delhi. Ces courbes d'absorption permettront d'estimer l'évolution des propriétés mécaniques du composite selon le modèle hydromécanique déterminé dans le chapitre III. La viabilité des composites renforcés de fibres naturelles pour des applications structurelles sera finalement discutée aux vues des résultats obtenues.



## ***Chapitre 1 :***

# ***ÉTAT DE L'ART : COMPOSITES RENFORCÉS DE FIBRES NATURELLES***

### ***1.1 Les composites***

#### ***1.1.1 Généralités***

La recherche de la performance est le mot d'ordre de la société actuelle. Les industries cherchent à développer de nouveaux produits toujours plus performants, plus résistants, plus légers, plus fiables, afin de satisfaire les attentes des clients et résister au poids de la concurrence. C'est dans cette optique que les matériaux composites sont apparus. Constituer d'au moins deux phases non miscibles, ils permettent de créer le matériau adapté à un besoin. En jouant sur la complémentarité des propriétés, il est possible de créer un matériau plus performant que chacun de ses constituants pris individuellement. Nous arrivons ainsi, dans le cas d'un carbone/époxy, à obtenir une rigidité et résistance dépassant largement les valeurs que peuvent produire un matériau seul. Cette association est aujourd'hui couramment utilisée dans le but d'augmenter les propriétés mécaniques, mais il est également envisageable d'apporter de la conductivité à un matériau isolant par exemple.

Nous distinguerons dans la plupart des composites deux phases principales qui sont la matrice et le renfort. Le renfort a un rôle mécanique et se présentera généralement sous forme de billes ou de fibres. C'est lui qui donnera principalement la résistance à la structure, et sera donc choisi parmi les matériaux à hautes résistances mécaniques. Dans des applications plus spécifiques, le renfort donnera au matériau ses propriétés thermiques, ou encore électriques. La matrice quant à elle permet la transmission des efforts entre les différentes parties du renfort et répartit la charge dans la pièce. Ses propriétés sont souvent inférieures à celles du renfort et nous privilégierons sa facilité de mise en forme et sa compatibilité avec le renfort. C'est elle qui donnera à la pièce sa forme et son aspect. Elle pourra également avoir un rôle de protection du renfort vis-à-vis des agressions telles que les attaques chimiques, ou encore un rôle d'étanchéité.

L'interface entre le renfort et la matrice est souvent négligée malgré son rôle prépondérant dans le comportement de ce type de structure. En effet, elle transmet tous les efforts entre les constituants et ne doit pas être le maillon faible de la structure. Nous parlerons d'interface adhésive lorsque celle-ci est de faible qualité et s'apparente à un collage des deux phases. A l'inverse, le terme interphase, ou interface cohésive, est utilisé lors de la création d'un lien chimique entre les fibres et la matrice. Nous observons alors un gradient de propriété à la frontière du renfort conduisant à une résistance accrue du composite.

Dans ce mémoire de thèse, nous étudierons uniquement les composites à matrice organique (CMO), issue de la chimie du carbone. Nous nous limiterons plus précisément aux polymères thermoplastiques et thermodurcissables. Nous pouvons cependant noter l'existence des composites à matrice métallique (CMM) ou encore à matrice céramique (CMC) très utiles dans l'aérospatial pour des applications à très hautes températures.

Nous avons vu qu'il est possible d'adapter les propriétés mécaniques au besoin en changeant la nature de la matrice et du(des) renfort(s). Il est également possible d'utiliser l'anisotropie de ce type de matériau afin de l'adapter au mieux aux types de sollicitations. Ainsi, il est possible d'optimiser une pièce en orientant les renforts dans la direction des contraintes et de réduire en même temps sa masse et son coût. Chaque problème conduira donc à une solution différente afin d'y répondre au mieux.

### *1.1.2 Marché des matériaux composites*

Le marché des matériaux composites est en pleine expansion aussi bien en Europe, qu'aux États-Unis ou en Asie comme en atteste différents rapports [1], [2]. Alors que le volume d'acier produit n'a presque pas évolué depuis les années 60, celui des composites a été multipliée par 25. Aux États-Unis, la croissance du marché en 2016 était de 3.6% avec une valeur de 8 milliard de dollars, mais les économistes anticipent une croissance moyenne de 4.9% les prochaines années pour atteindre en 2022 un marché de 10.6 milliard de dollars (Figure 1-1). Cette tendance à la hausse se confirme en Europe mais avec une croissance plus faible. En effet, la mondialisation et la délocalisation de la production en Asie freinent le marché Européen.

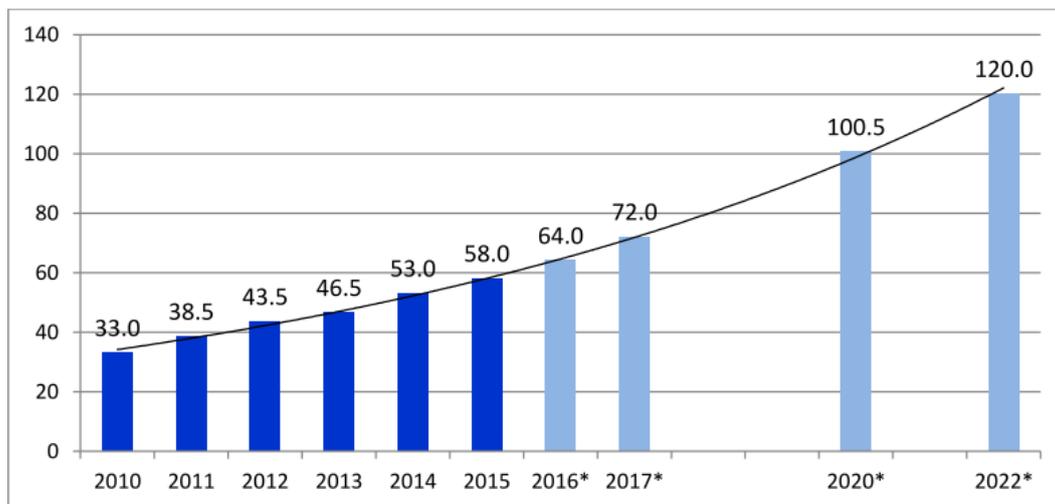


Figure 1-1 Demande mondiale de fibres de carbone en 1000 tonnes de 2012 à 2022 (\* estimation)[1]

Aujourd'hui, les fibres de verre restent le renfort le plus utilisé dans les matériaux composites puisqu'il représente près de 95% du volume des composites produits. Ses bonnes propriétés mécaniques, son prix abordable et la maîtrise des procédés de fabrication associés en font le candidat idéal dans de nombreux secteurs comme le transport, l'aéronautique, ou la construction. Les résines thermodurcissables comme le polyester, le vinylester ou l'époxy, restent les plus utilisées en association avec les fibres de verre notamment grâce aux procédés qui lui sont associés qui sont polyvalents et permettent d'obtenir des taux de fibre allant jusqu'à 70% et par conséquent des propriétés mécaniques remarquables. Cependant, ces dernières années, l'intérêt pour les composites utilisant des matrices thermoplastiques n'a fait que croître, poussé par l'industrie automobile. En effet, ces matériaux ont toutes les propriétés recherchées par les constructeurs automobile : ils sont faciles à mettre en forme, leurs procédés de mise en forme ont des cadences rapides qui permettent de faire des séries de plus de 100000 pièces, ils s'assemblent facilement avec d'autre matériau et enfin ils sont recyclables. C'est pourquoi le marché des thermoplastiques renforcés de mats de verre, ou de fibres longues est celui qui connaît la plus forte croissance, 6% en Europe.

Dans ce marché en expansion, où les composites renforcés de fibres de verre ou de carbone sont devenu la solution évidente, les fibres naturelles ont du mal à se faire une place. Heureusement, des réglementations visant à limiter les émissions de gaz à effet de serre ont encouragé le secteur automobile et le bâtiment à miser sur ce matériau d'avenir. En 2015, le marché mondial de ces composites s'élevait à 3.5 milliard de dollars [3] mais les prévisions annoncent une croissance rapide du marché pour les années à venir. Alors que le bâtiment mise

sur les composites à base de bois, l'industrie automobile se focalise sur les fibres de lin, de chanvre ou de kenaf.

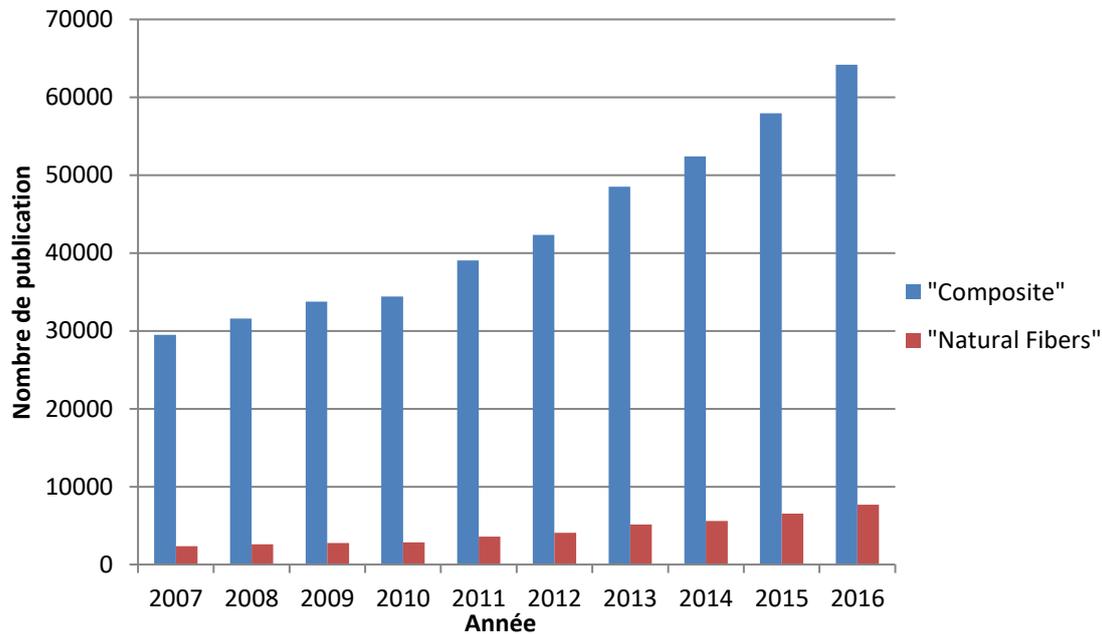


Figure 1-2 Nombre de publications sur Science Direct portant les mots-clés « composite » et « natural fibers & composite »

Ce changement est également possible grâce à la recherche qui, ces dernières années, a trouvé de nouveaux matériaux à base de fibres naturelles, et a travaillé à les améliorer et les fiabiliser. En 2007, les publications portant le mot clé « fibres naturelles » ne représentaient que 8% des publications sur les composites, contre 12% en 2016 (Figure 1-2) montrant bien l'engouement pour ces nouveaux matériaux.

## 1.2 Polymères

### 1.2.1 Généralités

Le terme polymère désigne une famille de matériaux. D'un point de vue chimique, les polymères sont des macromolécules, c'est-à-dire de longues chaînes de groupes chimiques appelés monomères reliés entre elles par des liaisons covalentes. Dans la famille des polymères on distingue généralement différentes sous-catégories dont celles qui nous intéressent sont :

- Les fibres végétales : Elles sont une des ressources les plus abondantes sur Terre. Ces matériaux, principalement composés de cellulose, permettent à certains arbres comme le

sequoia de dépasser les 80m de haut tout en supportant pendant 2000ans les aléas de la météo et notamment du vent.

- Les plastiques : Ces matériaux fabriqués par l'homme à partir du pétrole sont apparus dans les années 30 avec le PVC qui fût le premier matériau plastique à être produit à grande échelle. Aujourd'hui la gamme des plastiques est extrêmement variée et répond aux besoins de nombreux secteurs comme l'alimentaire, les habitations, le mobilier, l'automobile, etc. La facilité de mise en forme de ces matériaux en fait des matériaux peu coûteux et pouvant être produits à très grande échelle. Leurs propriétés, aussi bien mécanique, que chimique ou diélectrique peuvent facilement être adaptées à une application précise en faisant varier leur composition chimique. Parmi les plastiques les plus utilisés, on peut citer le Polypropylène (PP), le Polyéthylène (PE), le Polychlorure de Vinyle (PVC), le Polycarbonate (PC), le Polystyrène (PS), etc...

Les polymères sont donc des composés organiques ayant une structure en chaîne qui peut être définie par son motif élémentaire, aussi appelé monomère, et son degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de répétitions du motif. On parlera d'homopolymère dès lors que tous les monomères d'une chaîne sont identiques, et de copolymère quand deux monomères s'alternent dans une chaîne. Un matériau polymère est donc un ensemble de chaînes dont la cohésion est assurée par deux forces. Les liaisons intramoléculaires qui sont des liaisons fortes de type covalentes entre les différents atomes d'une même chaîne. Les liaisons inter-chaînes qui sont, elles, assurées par des liaisons faibles de type VAN DER WALLS. Elles sont possibles grâce aux fonctions alcool, amine, hydroxyle et carboxyle présentes dans les polymères. On pourra noter des énergies de liaisons 100 fois plus importantes dans les liaisons intramoléculaires que pour les liaisons intermoléculaires.

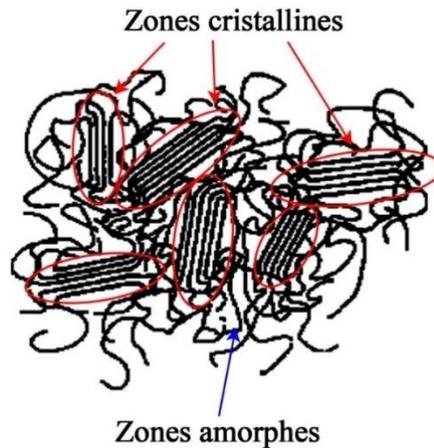


Figure 1-3 Structure des polymères semi-cristallin

Lors de la synthèse d'un polymère, les chaînes peuvent adopter une conformation régulière et ordonnée ou un arrangement aléatoire et plus chaotique. La première forme est appelée phase cristalline. Les chaînes sont alors orientées dans la même direction et avec un espacement régulier dans les trois directions de l'espace de telle sorte qu'une maille cristalline périodique peut être définie. A l'inverse, on appelle phase amorphe les zones ayant une répartition plus aléatoire, en forme de pelote, où les chaînes voisines sont enchevêtrées les unes dans les autres. Dans un polymère, les deux phases sont généralement présentes simultanément (Figure 1-3). En effet des ramifications et des vitesses de refroidissement trop importantes empêchent la cristallisation complète, on parle alors de matériau semi-cristallin et il est possible de définir le taux de cristallinité  $\chi$  comme le rapport de masse de la phase cristalline sur celle de l'échantillon. Le taux de cristallinité a une influence directe sur la stabilité thermique du matériau et sur ses propriétés mécaniques.

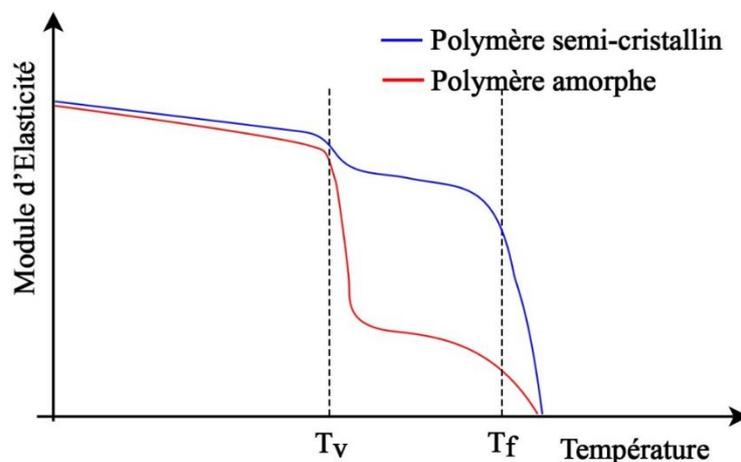


Figure 1-4 Mise en évidence de la température de transition vitreuse.

A cause de leur faible énergie de liaison inter-chaîne, les polymères sont particulièrement sensibles à la température. Selon leur structure moléculaire, on distinguera deux comportements fondamentalement différents, c'est pourquoi on classe les plastiques en deux catégories :

- Les thermodurcissables désignent les matériaux dont les macromolécules s'unissent sous l'action de la chaleur. La polymérisation est généralement assistée par différents agents (réticulant, catalyseur, durcisseur) qui produisent une réaction exothermique, elle a pour effet de lier les macromolécules entre elles par des liaisons fortes qu'on appelle ramification ou pontage. Ces polymères réticulés possèdent alors un réseau qui est difficile à défaire et qui empêche leur fusion.
- Les thermoplastiques ne possèdent pas de liaisons fortes inter-chaînes. Sous l'action de la température, les chaînes peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres entraînant un ramollissement important. On définit pour ces matériaux une température critique, nommée température de transition vitreuse  $T_g$  qui marque le passage d'un état solide vitreux, à un état caoutchoutique, ainsi qu'une température de fusion  $T_f$  où le matériau perd complètement ses propriétés mécaniques (Figure 1-4). Le passage d'un état à un autre se fait sans endommagement des chaînes macromoléculaires, et est donc parfaitement réversible ce qui rend ces polymères recyclables.

### ***1.2.2 Le vieillissement hydrique des matériaux polymère***

Les matériaux polymères sont particulièrement sensibles à l'environnement. L'influence de la température sur les propriétés mécaniques a déjà été discutée dans la section précédente. C'est sans aucun doute le paramètre le plus néfaste, mais ce n'est pas le seul. D'autres paramètres environnementaux comme les UV, les micro-organismes, des oxydants ( $O_2$ ,  $O_3$ , etc), ou tout simplement l'eau, peuvent modifier les propriétés des polymères. En effet, bien que de nombreux plastiques sont utilisés en environnement humide, ou en immersion dans l'eau, ceux-ci voient leurs propriétés se modifier dès lors qu'ils absorbent de l'eau.

Le premier effet de l'eau sur un polymère est sa plastification. Cet effet est particulièrement notable sur les polymères les plus hydrophiles, comme les polyamides. Les molécules d'eau absorbées par le polymère vont avoir pour effet de briser les liaisons faibles entre chaînes puisque les groupes polaires qui assurent cette interaction auront une affinité préférentielle avec les molécules d'eau. La conséquence directe de ce phénomène est une augmentation de la mobilité moléculaire qui se traduit à l'échelle du matériau par une

plastification, c'est-à-dire une diminution du Module d'Elasticité, et de la contrainte au seuil d'écoulement ainsi qu'une forte augmentation de l'allongement à rupture. Les autres effets de la plastification sont la diminution de la température de transition vitreuse qui s'explique par l'augmentation des mobilités inter-chaînes, et un gonflement [4][5]. Bien que néfaste, la plastification est complètement réversible par dessiccation du matériau.

Un autre phénomène, plus lent mais non réversible est l'hydrolyse [6][7]. Celle-ci peut être schématisée par la réaction suivante :



Elle entraîne une coupure des chaînes macromoléculaires, d'où une diminution de la masse moléculaire, et par conséquent une perte de propriété mécanique. Les principaux groupements chimiques hydrolysables sont les esters, les amides et les imides.

### **1.3 Les fibres naturelles**

#### **1.3.1 Classification**

Branchages, lianes, pierres, laines, et autres matériaux naturels furent utilisés par l'homme dès l'apparition des premiers outils bien avant l'âge de fer. Leurs propriétés étaient alors déjà appréciées. Aujourd'hui, les avancées technologiques permettent de mieux caractériser ces fibres et de leur trouver des applications adaptées. On distingue trois grandes familles de fibres naturelles qui sont classées selon leurs origines : les fibres végétales, animales et minérales (Figure 1-5).

Les fibres animales à base de protéine, telles que la sécrétion des vers à soie ou la toile d'araignée, furent les premières fibres naturelles à intéresser l'homme, notamment pour leur capacité d'absorption d'énergie, leur finesse et leur régularité. Cependant la production annuelle de chaque animal étant faible, le volume de fibres disponible est faible et donc leur prix élevé.

L'amiante, une fibre minérale naturelle fût longtemps utilisée dans le bâtiment pour la couverture de toiture pour ses propriétés mécaniques, mais surtout pour sa tenue aux hautes températures. Aujourd'hui, une réglementation interdit son utilisation à cause du caractère cancérigène du matériau. De nouveaux minéraux font cependant leur apparition dans l'industrie

comme le basalte provenant du refroidissement rapide du magma en fusion. Il possède des propriétés mécaniques remarquables et une tenue aux températures supérieures à 900°C. [8]

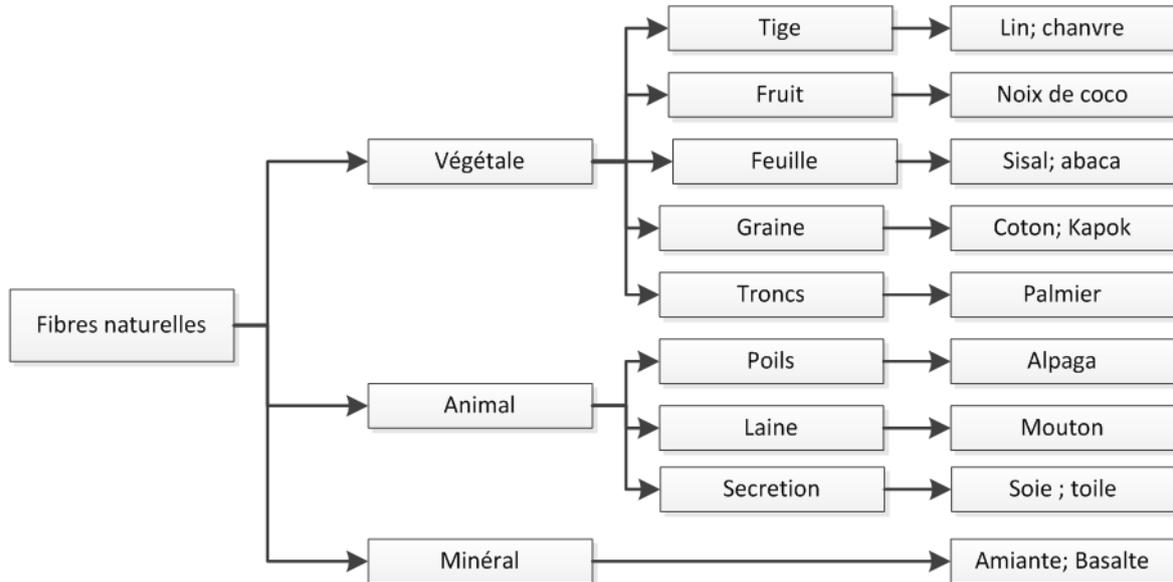


Figure 1-5 Classification des fibres naturelles (adaptée de [9], [10])

Les fibres végétales sont constituées principalement de matériaux cellulosiques (cellulose, hémicellulose, etc) et peuvent provenir de différentes parties des plantes (Figure 1-5). Grâce à leurs propriétés mécaniques élevées, leur faible densité, leur grande disponibilité, leur recyclabilité et surtout leur capacité à absorber du dioxyde de carbone lors de leur production, elles sont parfaitement adaptées à la production de masse.

De nombreuses fibres végétales présentent des propriétés mécaniques importantes (Tableau 1-1), proches des fibres de verre, mais avec une densité moindre, ce qui les rend d'autant plus intéressantes pour des applications visant l'allègement de structure. En France, le lin et le chanvre sont les plantes les plus étudiées pour des applications composites, parce qu'elles possèdent de très bonnes propriétés mécaniques, mais surtout parce qu'elles sont issues de cultures locales. Les pays asiatiques préféreront la ramie, le bambou ou le coton, et les pays d'Afrique le kenaf pour les mêmes raisons.

Tableau 1-1 Caractéristiques des renforts courants (adaptée de [10], [11])

	<b>Module élastique E(GPa)</b>	<b>Contrainte à rupture <math>\sigma</math> (MPa)</b>	<b>Déformation à rupture A(%)</b>	<b>Densité</b>	<b>Prix (€)</b>	<b>Production mondiale 2002 (tonnes)</b>
Verre E	72-73	3200-3400	4.6-4.8	2.54	1.5	
Carbone	230	3530	1.5	1.7-1.9	30	
Aramide	124	3620	2.9	1.44		
Lin	13-85	600-2000	1-4	1.54	0.56- 0.61	750
Ramie	24.5-128	400-1000	1.2-4	1.56		202
Chanvre	23.5-90	170-900	1-3.5	1.07	0.6-1.3	78
Jute	26.5	393-773	1.5-1.8	1.44	0.27	3200
Sisal	9-21	350-700	3-7	1.45	0.31	345

### 1.3.2 Le lin

#### 1.3.2.1 Le lin, une culture locale et historique

Parmi toutes les fibres naturelles, le lin est particulièrement intéressant pour ses propriétés mécaniques, mais également pour son histoire, ses procédés de production améliorés au fil des âges, et sa forte concentration en Europe, et plus particulièrement en France, Belgique et au Pays-Bas. Le lin, également appelé « *Linum usitatissimum* » est une plante de la famille des Linaceae. Malgré les nombreuses espèces existantes (plus de 200), deux sont principalement produites pour sa fibre et pour sa graine respectivement. La première plante alimentera principalement le secteur du textile tandis que la seconde permettra de produire des graines et des huiles alimentaires.

Le lin, avant d'être utilisé pour le renforcement des composites a été utilisé dans l'industrie du textile. Des paléontologues ont retrouvé en Géorgie des morceaux de lin travaillé et pigmenté datant de 36000 ans, ce qui en fait le premier textile qui semble avoir été fabriqué par l'homme. Plus récemment, en 3000 avant J-C, les égyptiens utilisaient le lin pour la confection de vêtement pour les prêtres, et pour embaumer les morts. Déjà à l'époque, ce tissu était réputé pour être noble, solide, et durable dans le temps. C'est en Égypte où l'on trouve les premières traces de culture du lin avant qu'il soit importé en Europe par les grands navigateurs en 1700 avant J-C.



Figure 1-6 Carte des surfaces de production du lin en France et des régions adjacentes

Une fois en Europe, la production du lin ne fait que croître. Les textiles à base de lin se généralisent, et les applications plus techniques comme la confection de voile pour bateau se multiplient. La production se concentre dans les Flandres, la Bretagne et la Picardie où le climat semble idéal pour produire une fibre de lin de qualité et ceux jusqu'au XVIIIème Siècle où la production atteint son apogée avec plus de 3000ha cultivés rien qu'en France. Malheureusement l'arrivée de nouvelles fibres, et notamment du coton dans l'industrie du textile concurrence fortement le lin. Aujourd'hui, seule la volonté des producteurs, des tisseurs, et l'intérêt des couturiers pour cette fibre permet de maintenir des niveaux de production élevés.

Aujourd'hui la production mondiale de lin destinée aux applications textiles s'élève à 200 000 tonnes de lin teillé dont 80% est produit uniquement en Europe (Figure 1-6), et 50% rien qu'en France ce qui montre l'importance de cette fibre dans le patrimoine de ces régions qui la produisent et la transforment depuis près d'un millénaire.

### 1.3.2.2 De la graine aux fibres de lin

Le lin est produit principalement en Europe où les sols et les conditions climatiques y sont optimaux. En effet le lin nécessite une terre limoneuse et profonde ainsi qu'un climat tempéré et humide. Les semis se déroulent au printemps, entre fin février et fin mars selon les

régions. L'objectif étant d'obtenir des tiges longues et homogènes, les semis sont réalisés très serrés avec une densité de 2000 plants au mètre carré et dans une terre finement préparée. Afin d'éviter la prolifération de maladie, et de limiter les apports en engrais minérales, les cultures de lin sont toujours intégrées dans une rotation de culture de 6 à 7 ans.

Le cycle de végétation du lin est d'environ 100 jours. Après cette période, la plante aura atteint sa taille maximale et montera en fleur (Figure 1-7). La floraison du lin est particulière. Les fleurs s'ouvrent à l'aube mais ne durent que quelques heures. Les pétales tombent généralement dès la fin de la matinée. Cependant chaque plant ayant plusieurs fleurs qui ne s'ouvrent pas simultanément, les champs de lin peuvent rester fleuri pendant une dizaine de jours.



*Figure 1-7 Photo de fleurs de lin*

Après floraison, dès que les tiges sont défoliées sur le tiers de leur hauteur (soit environ 5 semaines après) les tiges sont arrachées et déposées en andain. L'arrachement est privilégié par rapport au fauchage pour préserver la tige dans son intégralité et ainsi obtenir des fibres les plus longues possibles. Débute alors le rouissage. Cette opération qui va durer plusieurs semaines va laisser le temps aux micro-organismes présents dans le sol d'éliminer les pectines qui lie les fibres textiles au reste de la plante. L'alternance de pluie et de soleil est alors essentielle pour accélérer l'action des micro-organismes. Afin d'obtenir un rouissage homogène, les andains peuvent être retournés à mi-période.



Figure 1-8 Arrachage du lin

Une fois le rouissage terminé, le lin est mis en balle et débute alors les opérations de transformation. La première est le teillage qui permet de séparer les différents éléments de la paille de lin par une action mécanique. Par différentes opérations, les grains seront récupérés, et le bois (ou anas) présent dans la tige sera cassé pour laisser apparaître les fibres qui seront classées en deux catégories, les fibres longues et les fibres courtes. Chaque sous-produit récupéré durant le teillage sera utilisé et valorisé en allant de la fabrication d’isolant, de cordage, ou de farine animale, à la confection de tissus (Figure 1-9). Le sous-produit le plus important, les fibres, sont ensuite peignées afin de les paralléliser et d’obtenir un ruban doux qui sera finalement filé puis tissé ou tricoté.

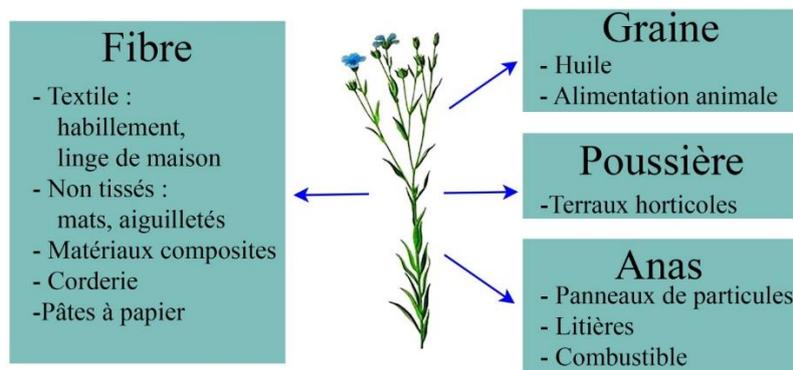


Figure 1-9 Sous-produits du lin

### 1.3.3 Les fibres végétales : un matériau composite nano-structuré

#### 1.3.3.1 La structure composite des fibres naturelles

Selon la plante utilisée, les fibres végétales à but technique peuvent être extraites de différentes parties de la plante comme la tige, la graine, la racine, etc. Quelle que soit leur provenance, elles présentent toutes une structure formée d'hydrates de carbone ou glucose telle que la cellulose ou l'hémicellulose. Chacun de ces éléments a un rôle dans le comportement thermomécanique du matériau, et les différences observables entre deux fibres s'expliquent généralement par des proportions et un arrangement structural différent. La cellulose, aussi bien cristalline qu'amorphe, confère de la résistance et de la raideur tandis que l'hémicellulose participe activement aux différents phénomènes de dégradation rendant le matériau naturellement biodégradable mais également très sensible aux conditions environnementales. Le rôle de chaque constituant sur les propriétés thermomécaniques de la fibre est résumé dans la Figure 1-10. Les proportions de ces constituants pour quelques fibres sont données dans le Tableau 1-2. Les plantes ayant une fraction de cellulose importante comme le lin, le chanvre ou la ramie possèdent généralement de meilleures propriétés mécaniques que leurs concurrents.

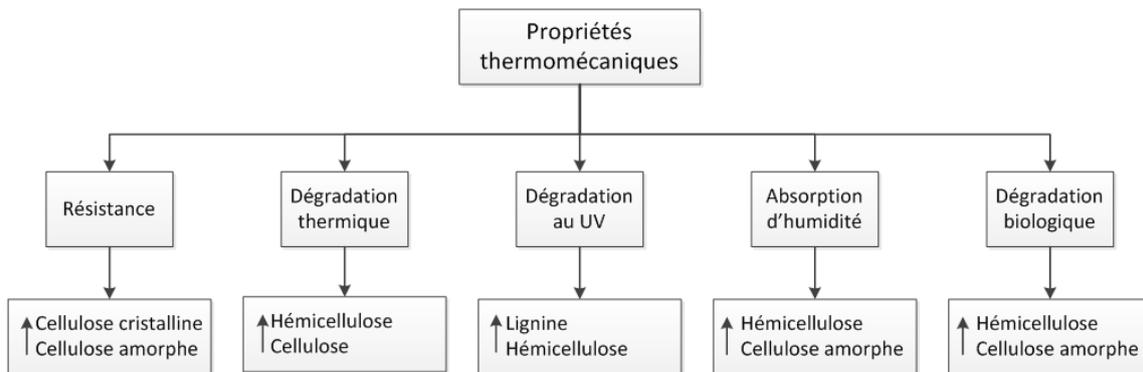


Figure 1-10 Propriétés des constituants des fibres végétales

Tableau 1-2 Concentration en constituants des fibres naturelles courantes[12]

	Cellulose (%m)	Hémicellulose (%m)	Lignine (%m)
Lin	71	19.2	2.2
Ramie	68.6	13.1	0.6
Chanvre	76.1	12.3	5.7
Sisal	65.8	12.0	9.9
Cotton	82.7	5.7	<2

De l'échelle macroscopique à nanoscopique, on constate que les fibres naturelles possèdent une structure composite ayant un arrangement régulier comparable aux composites hautes performances produit par l'industrie. Prenons pour exemple les fibres issues d'une tige comme le lin ou le chanvre. Les fibres dites techniques se concentrent à la périphérie de la tige, elles forment un anneau entourant le xylème ou bois (Figure 1-11) et confèrent une rigidité en flexion à la plante lui permettant de résister aux intempéries durant sa croissance. Les fibres naturelles sont communément utilisées sous forme de fibres techniques dans l'industrie, tant dans le secteur du composite que dans l'industrie textile, car elles sont faciles à extraire, longues et par conséquent faciles à tisser.

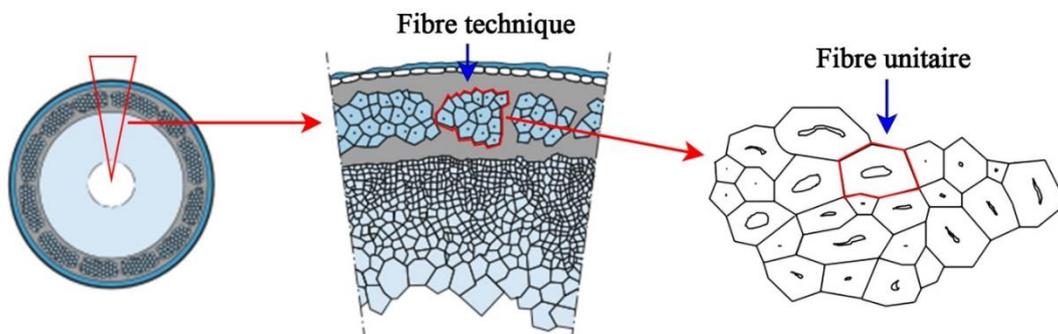


Figure 1-11 De la tige à la fibre unitaire, en passant par la fibre technique

Une fibre technique est un faisceau de fibres plus petites appelées fibres unitaires, agglomérées entre elles et dont les propriétés et la structure sont d'autant plus intéressantes. Notons d'abord les dimensions des fibres élémentaires : 20 à 50mm de long pour environ 20 $\mu$ m [10], [13], [14] de diamètre pour un facteur de forme L/d moyen de 1500. Les fibres unitaires sont composées essentiellement de cellulose sous forme de fibrilles jouant le rôle de renfort, et sont entourées d'une matrice de lignine et d'hémicellulose. Elles ont une structure composite cylindrique multicouche (Figure 1-12), chaque couche ayant une composition et une orientation

différente et par conséquent une fonction différente. La première paroi est dite primaire tandis que les suivantes sont dites secondaires. La paroi primaire a une concentration de cellulose faible (10%) ce qui lui donne une élasticité importante. On compte ensuite 3 sous-couches dans la paroi secondaires. La deuxième (S2), qui est la plus épaisse, conditionne les propriétés mécaniques de la fibre. Elle est formée d'une structure en hélice ayant une haute concentration de cellulose (70%). L'angle d'hélice  $\theta$ , c'est à dire l'angle entre les fibrilles et l'axe de la fibre est appelé angle micro-fibrillaire, il influence le comportement mécanique global. Sa valeur est généralement de  $10^\circ$ .

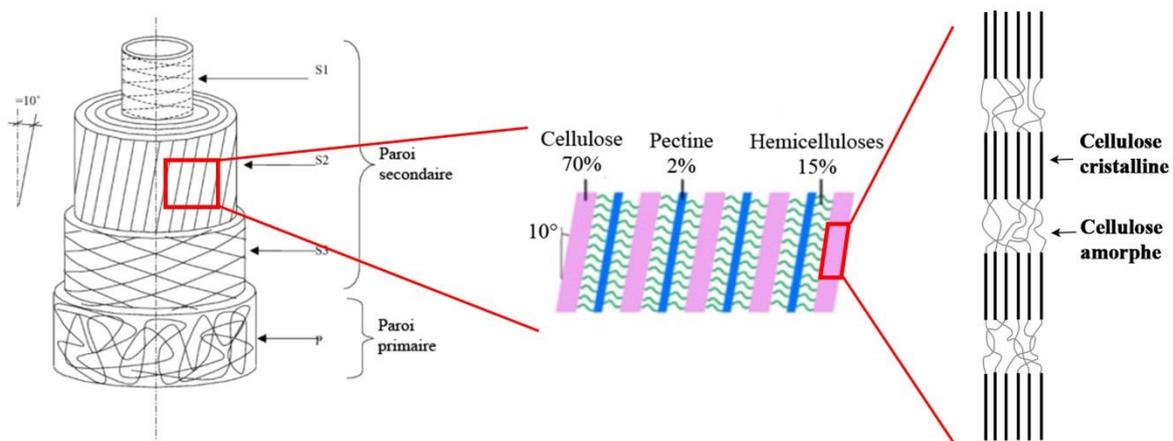


Figure 1-12 Structure multi-échelle d'une fibre unitaire [11], [13], [15]

### 1.3.3.2 La cellulose

La cellulose est le composant principal des fibres naturelles. On en trouve abondamment dans le bois, le coton et d'autres matériaux fibreux, ce qui en fait le matériau organique le plus abondant sur terre avec plus de 50% de la biomasse. De formule brut  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , la cellulose est un polymère linéaire à base de monomère de glucose lié entre eux par des liaisons  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) (Figure 1-13) d'où son autre appellation poly( $\beta$ -1,4-glucopyranosyl). Le degré de polymérisation de la cellulose varie fortement selon son origine, mais elle varie généralement entre 300 et 1000 mais peut atteindre 15 000 molécules de glucoses par macromolécule. Sa masse molaire varie par conséquent entre 540 000 et 1 800 000g/mol.

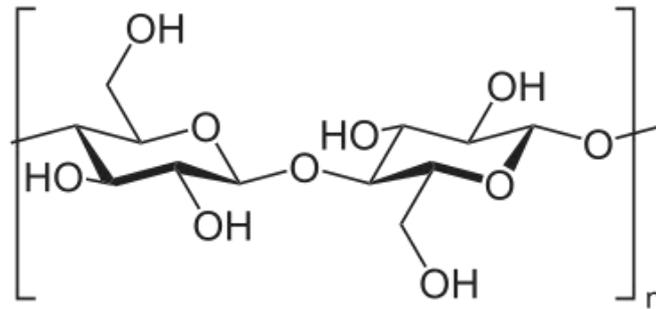


Figure 1-13 La cellobiose, le motif de la cellulose

Chaque monomère de glucose possède 3 groupes hydroxyles par motifs, 1 alcool primaire et 2 alcools secondaires, ce qui rend possible de fortes liaisons inter et intra chaînes, renforçant ses propriétés mécaniques (Figure 1-14). Malheureusement ces groupes hydroxyles ont également une forte affinité avec l'eau et d'autres solvants ce qui rend les fibres de cellulose particulièrement sensible à l'humidité.

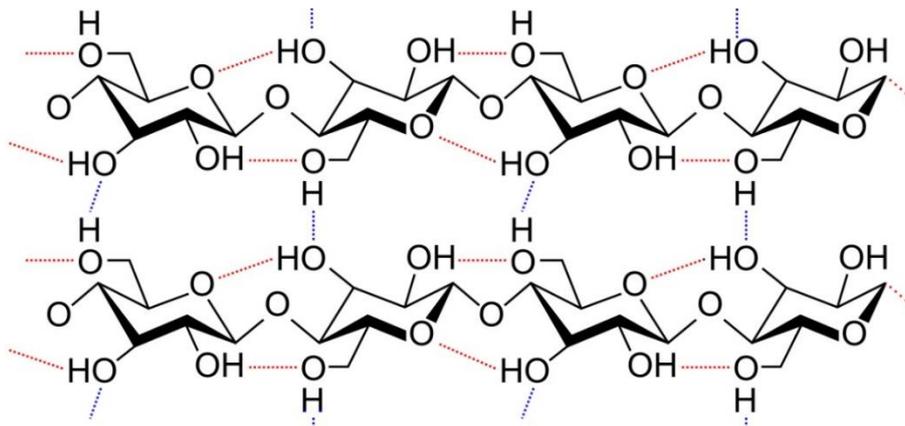


Figure 1-14 Liaisons intramoléculaires (rouge) et intermoléculaires (bleu) des chaînes de cellulose

### 1.3.4 Comportement mécanique

Le comportement mécanique d'une fibre végétale est complexe. L'aspect naturel du matériau cause de grandes dispersions des mesures effectuées et rend difficile le choix de valeurs pouvant servir au dimensionnement. Baley et Bourmaud [14] ont recensé les propriétés mécaniques de 50 lots de fibre de lin sur plus de 10 ans, et de différentes régions. On notera la grande variation de propriétés mécaniques, aussi bien en termes de résistance avec des valeurs allant de 800 à 2200MPa que de rigidité avec un module élastique variant de 40 à 70 GPa. Cette étude a également permis de mettre en avant l'influence du diamètre des fibres élémentaires sur les propriétés mécaniques. Plus les fibres sont de faible dimension, plus leurs propriétés (rigidité

et résistance) sont importantes. Li et al [16] ont montré que, à l'échelle d'une plante, des variations étaient déjà observables selon la hauteur de prélèvement sur la tige, avec les fibres les plus fines et les plus rigides proches de la fleur.

Il est cependant admis que les fibres végétales ont un comportement se décomposant en deux phases lors d'un essai de traction. La première, non-linéaire correspond à la réorientation libre de fibrille dans la direction de traction par une simple rotation. La seconde phase correspond à un comportement élastique linéaire permettant la détermination d'un module d'élasticité linéaire. Placet et al. [17] ont, eux, proposé un découpage du comportement en 3 étapes. Un premier comportement linéaire dû aux déformations élastiques des fibrilles de cellulose et de la matrice. Suit ensuite une baisse de la rigidité causée par l'écoulement visqueux des composants amorphe causant ainsi leur cristallisation. Enfin on observe un domaine non linéaire mais avec rigidification, s'expliquant par le mouvement des dislocations, une diminution de l'angle micro-fibrillaire et une rupture interfaciale entre la cellulose cristalline et la matrice. Baley [13], à travers un essai de cyclage en traction, a montré une augmentation du module d'Young après une dizaine de cycles montrant bien qu'un réarrangement structural s'opère.

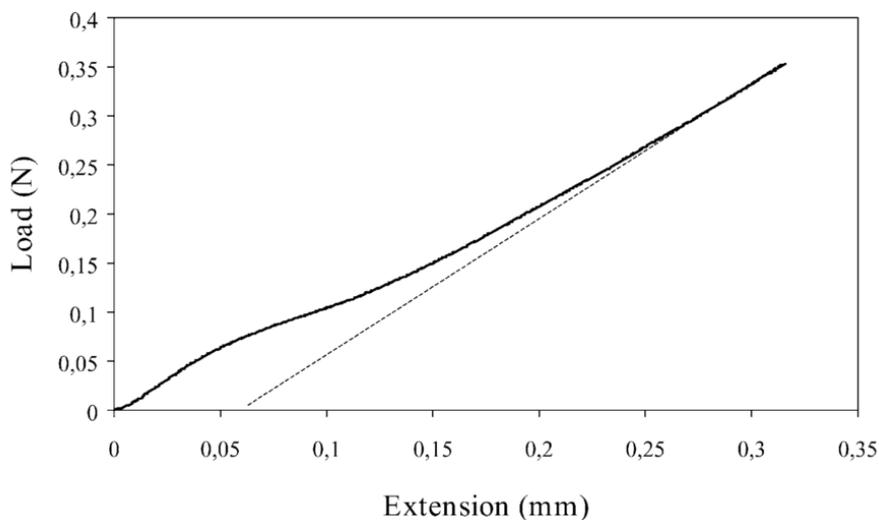


Figure 1-15 Courbe de traction d'une fibre de lin unitaire [18]

Peu de données sont disponibles sur la sensibilité à la vitesse de déformation des fibres végétales. Keryvin et al. [19], à travers un essai de fluage ont montré leur aspect viscoélastique qu'ils ont ensuite modélisé par un modèle de Maxwell généralisé à 10 paramètres. S'ajoute à cela des essais de traction sur des filasses de chanvre réalisé par Moothoo et al. [20] à différentes

vitesses de sollicitation qui montrent une sensibilité du comportement à la vitesse de déformation pour des vitesses inférieurs à  $3.10^{-3}s^{-1}$  (Figure 1-16).

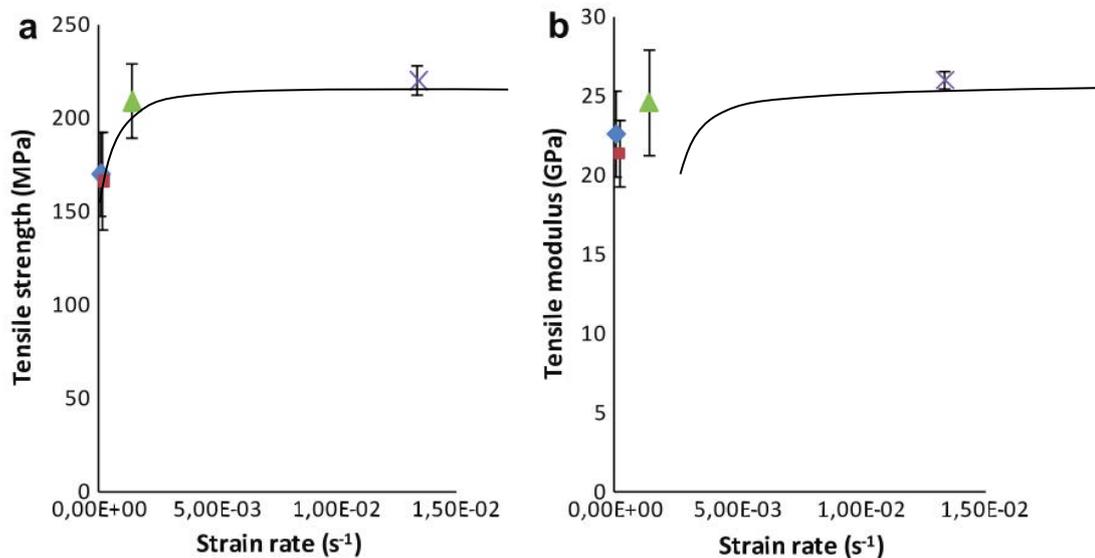


Figure 1-16 Influence de la vitesse de déformation sur a) la résistance en traction b) le module de Young [20]

Lors de la modélisation du comportement de la fibre, une simplification de la structure présentée paragraphe 1.3.2 consiste à considérer uniquement la paroi secondaire S2 avec pour paramètre les fractions volumiques des constituants, l'angle micro-fibrillaire. La présence d'autres couches est négligée en considérant leur faible épaisseur et faible concentration en cellulose. Baley [13] et Placet et al.[21] ont tous deux proposé des modèles de prévision du comportement s'appuyant sur cette simplification et les valeurs de module d'élasticité des différents constituants données dans la littérature (Tableau 1-3). Le premier considère en plus la notion de fibrilles discontinues, tandis que le second étudie l'influence de la rotation libre de ces fibrilles.

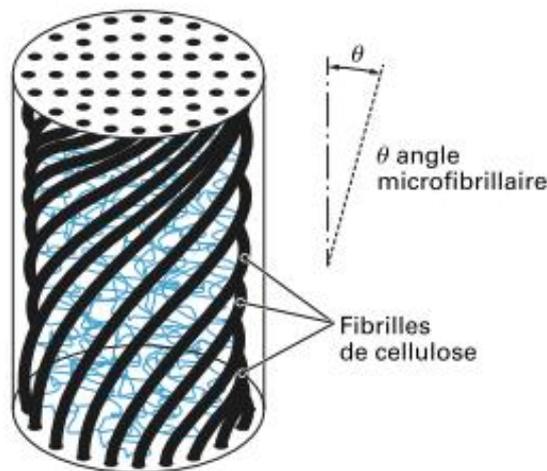


Figure 1-17 Structure simplifiée d'une fibre naturelle [10]

Tableau 1-3 Valeurs de module d'élasticité des constituants d'une fibre végétale [21]

Parameter		Nominal value	Standard-deviation	Range
Fibre diameter ( $\mu\text{m}$ )		25	10	10–50
Lumen diameter ( $\mu\text{m}$ )		4	1.5	1–10
S <sub>2</sub> -layer	MFA ( $^{\circ}$ )	8	3	1–15
	Cellulose mass fraction (%)	75	15	50–100
	Cellulose crystallinity fraction (%)	65	13	40–90
Crystalline cellulose	$E_L$ (GPa)	135	27	70–170
	$E_T$ (GPa)	27	5.4	20–34
	$\nu_{LT}$	0.15	0.05	0.1–0.2
	$G_{LT}$ (GPa)	4.5	0.9	3–6
Amorphous cellulose	E (GPa)	8.5	1.7	5–15
	$\nu$	0.2	0.05	0.1–0.3
	G (GPa)	4	0.8	1–7
Hemicellulose	$E_L$ (GPa)	7	1.4	5–9
	$E_T$ (GPa)	3.5	0.7	2–5
	$\nu_{LT}$	0.2	0.05	0.1–0.3
	$G_{LT}$ (GPa)	1.5	0.3	1–3
Lignin	E (GPa)	3	0.6	2–4
	$\nu$	0.3	0.06	0.2–0.4
	G (GPa)	0.7	0.14	0.4–1
Cell wall porosity (%)		3	0.12	1–5

### 1.3.5 Sensibilité à l'environnement

Les fibres végétales ont la propriété d'être biodégradables, c'est à dire qu'elles sont décomposées par des réactions chimiques naturelles causées par l'environnement. Cette propriété est très appréciable lorsque l'on souhaite produire un matériau recyclable, mais l'est moins dès lors que l'on cherche de la fiabilité et de la tenue dans le temps. Les groupes hydroxyles présents dans les chaînes moléculaires de cellulose, hémicellulose et lignine les rends particulièrement hydrophiles. De ce fait, elles se gorgent naturellement d'eau modifiant

leurs propriétés et accélérant leur décomposition. Il est donc nécessaire de comprendre et de contrôler la cinétique d'absorption. Les modèles de diffusion utilisés pour les polymères, tels que la loi de Fick[22] ou le modèle de Langmuir[23] sont également applicables aux fibres naturelles. Ces modèles seront discutés plus en détails dans le Chapitre III. Célineo et al.[24] ont montré que la loi de Fick représente très bien l'absorption en environnement humide, tandis que dans le cas de l'immersion le modèle de Langmuir représente plus justement l'amorçage de la diffusion. Quelques valeurs de coefficient de diffusion  $D$ , qui représente la vitesse d'absorption, et de taux d'humidité à saturation  $C^\infty$  sont données dans le Tableau 1-4. A noter, pour ce type de fibre, les phénomènes d'absorption et de désorption sont identiques.

Tableau 1-4 Paramètre de diffusion de fibres en environnement à 80%HR, 23°C

	Chanvre	Jute	Lin	Sisal
$C^\infty$	10.5	12.3	12.0	11.2
$D(\text{mm}^2/\text{s})$	$2.27 \cdot 10^{-4}$	$4.02 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$1.14 \cdot 10^{-4}$

L'humidité présente dans la fibre a un impact direct sur le comportement mécanique de celle-ci. En effet, l'eau joue un rôle de plastifiant en se liant avec les groupes hydroxyles. On note alors une augmentation de la ductilité se manifestant par une baisse du module de Young et une augmentation de la contrainte à rupture (Figure 1-18).

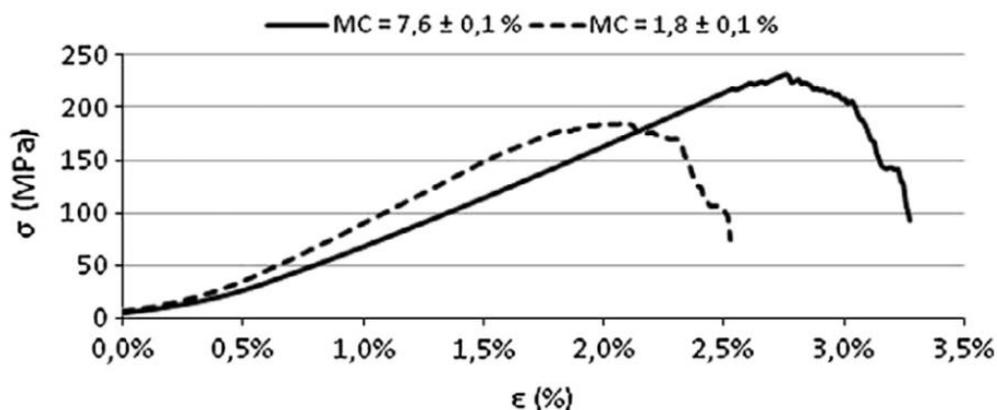


Figure 1-18 Influence de l'humidité sur le comportement en traction de fibres de lin [25]

Les fibres végétales sont également très sensibles à la température. A partir de 200°C, on observe une pyrolyse de l'hémicellulose suivi de la décomposition de la cellulose  $\alpha$  et de la lignine respectivement vers 350 et 400°C [9]. Gassan et Bledzki [26] ont également noté une baisse de ténacité allant jusqu'à 50% après une exposition prolongée à des températures supérieures à 170°C (Figure 1-19).

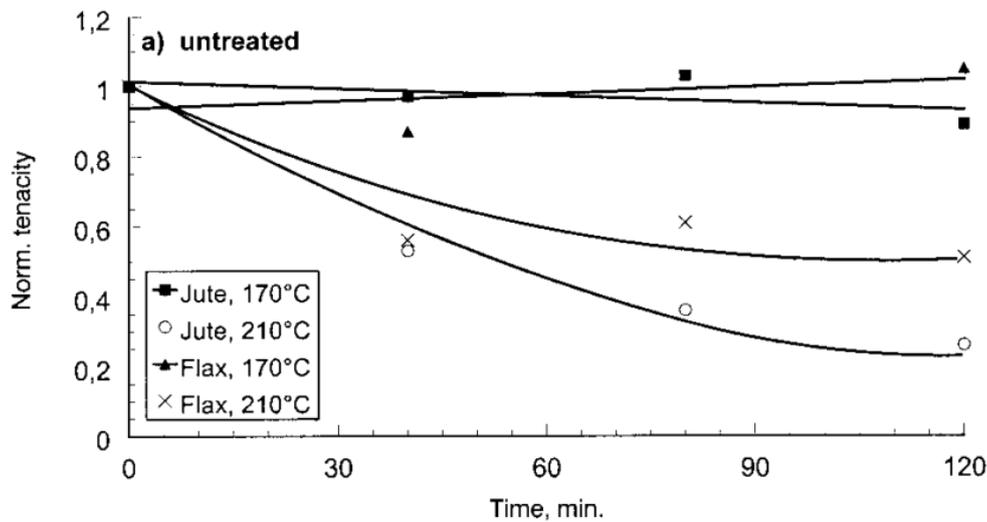


Figure 1-19 Influence de la température sur la ténacité du lin et jute

Cette sensibilité à l'humidité et à la température est problématique lors de la fabrication du composite. En effet, les résines thermoplastiques nécessitent de très hautes températures afin de devenir suffisamment visqueuses pour obtenir une imprégnation convenable. La liste de matrices utilisables est donc réduite. De plus, la présence d'humidité dans la fibre peut entraîner la formation de bulles et une mauvaise adhésion fibre/matrice, nécessitant donc un séchage approprié avant fabrication.

## 1.4 Composite à fibres végétales

### 1.4.1 Comportement mécanique

Le comportement mécanique des composites renforcés de fibres végétales varie fortement en fonction de la fibre et de la matrice utilisée, ainsi que de la structure du renfort (fibres courtes ou fibres longues) de la fraction volumique de fibres utilisée. Les modules élastiques  $E$  et la résistance à la traction  $\sigma_f$  de différents composites renforcés de fibres naturelles sont recensés dans le Tableau 1-5. On notera des modules allant de 3 à 40GPa et des résistances allant de 40 à 330MPa, ce qui place les plus performants au niveau des composites renforcés de fibres de verre.

*Tableau 1-5 Propriétés Mécaniques de composites renforcés de fibres végétales*

Auteur	Renfort	Matrice	Fv(%)	E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	Référence
Azwa 2013	Abaca	PLA	30	8	74	[9]
Azwa 2013	Abaca	PP	30	4.9	42	[9]
Beg 2008	Bois	PP	40	4.6	43	[27]
Aydemir 2015	Bois	PA	30	4.3	81	[28]
Alamri 2012	Cellulose	Epoxy	46	5.5	120	[29]
Azwa 2013	Cellulose	PLA	30	5.8	92	[9]
Azwa 2013	Cellulose	PP	30	3.7	71	[9]
Vasconcellos 2014	Chanvre	Epoxy	30	10	90	[30]
El-Sabbagh 2014	Chanvre	PP	30	5.6	43	[31]
Islam 2010	Chanvre	PLA	30	11	80	[32]
Beckermann 2008	Chanvre	PP	40	4	40	[33]
Yuanjian 2007	Chanvre	Epoxy	44	6.2	53	[34]
Arbelaiz 2005	Lin	PP	20	3	60	[35]
Arbelaiz 2005	Lin	PA	60	9	90	[35]
El-Sabbagh 2014	Lin	PP	30	5.6	43	[31]
Le Duigou 2009	Lin	PLA	30	9.5	89	[36]
Zhu 2013	Lin	PLA	35	4.5	48	[37]
Zhu 2013	Lin	Epoxy	35	40	280	[37]
Baley 2012	Lin	Epoxy	40	22	320	[38]
Duc 2014	Lin	Epoxy	40	7.9	85.1	[39]
Duc 2014	Lin	PP	40	5.8	64.5	[39]
Duc 2014	Lin	PLA	40	8.8	85.8	[39]
Scida 2013	Lin	Epoxy	44	27	330	[40]
El-Sabbagh 2014	Sisal	PP	30	4.9	39	[31]

La Figure 1-20 compare les propriétés des différents composites divisés par leur fraction volumique respective afin de s'affranchir de son influence. On pourra noter sur ce graphique l'influence de la matrice sur les propriétés mécaniques, avec plus particulièrement une différence entre les composites à base d'Epoxy, et de Polypropylène (PP). Bien que notable, cet écart de propriétés est à modérer en considérant les procédés de fabrication associés à ses polymères. En effet, les composites à base d'époxy sont fabriqués par infusion à partir de tissu alors que ceux à base de PP sont mis en forme par injection à base de fibres courtes.

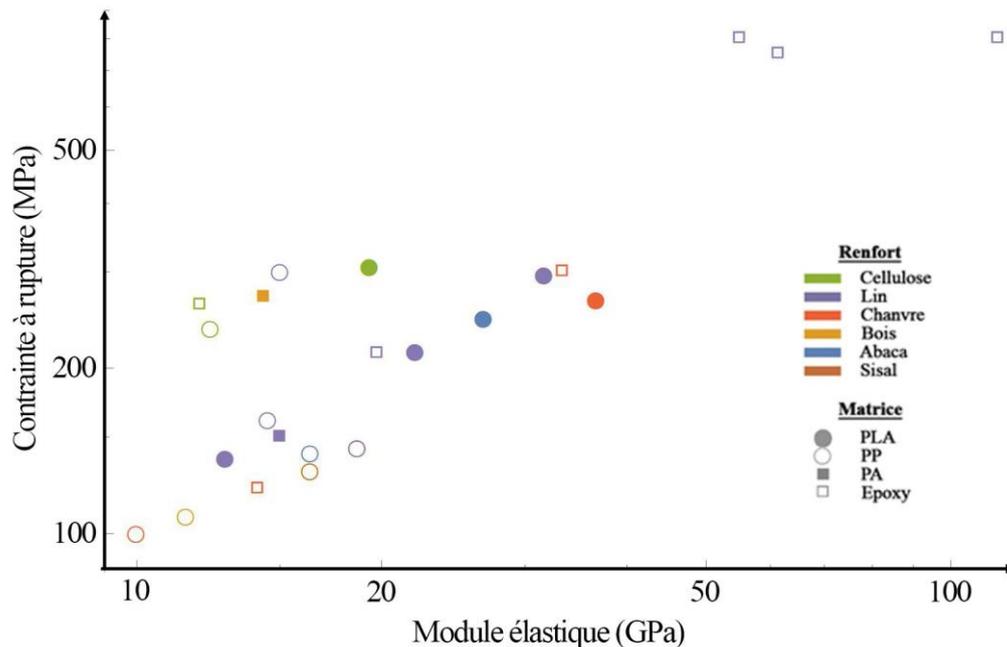


Figure 1-20 Comparaison des propriétés mécaniques réduites de différents composites renforcés de fibres végétales

La nature de la fibre naturelle ne semble pas avoir de réel impact sur les propriétés mécaniques du composite. Quelle que soit la fibre utilisée les propriétés mécaniques sont très disperses et en moyenne comparable. Les différences de propriétés semblent trouver leurs explications dans le type de matrice utilisé et dans les procédés de mise en forme du composite.

#### 1.4.2 L'interface fibre/matrice : le maillon faible des composites renforcés de fibres naturelles

Afin de concevoir un composite à hautes performances, le choix des matériaux le constituant est prépondérant puisque les propriétés globales sont directement liées aux caractéristiques individuelles, mais cela à condition que les transferts de charge s'effectuent sans perte entre les fibres et la matrice. L'interface étant le chaînon intermédiaire, elle se doit donc d'être suffisamment résistante pour exploiter tout le potentiel de la fibre. Selon la nature de la liaison entre la fibre et la matrice, l'interface peut être considérée comme discrète ou continue. Dans le premier cas, l'épaisseur négligeable de contact s'apparente à un collage et est généralement de mauvaise qualité. Dans le second cas, on observe un gradient de propriétés crée par une interaction chimique entre les constituants permettant un meilleur transfert de charge en évitant les concentrations de contraintes. Dans ce cas, le terme d'interphase est souvent utilisé pour désigner cette région de quelques micromètres entourant la fibre.

L'observation au microscope des faciès de rupture est un bon indicateur de la qualité de l'interface. Si les fibres sont déchaussées de manière nette, signe d'une interface défailante, on parlera de rupture adhésive. Au contraire, si l'on observe un endommagement équivalent entre les fibres et la matrice, on parlera de rupture cohésive. La résistance interfaciale peut également être caractérisée par des essais mécaniques. Les plus utilisés sont les essais de pull-out ou push-out qui consistent à extraire une fibre unitaire d'une microgoutte par un effort de traction ou une indentation.

Dans les matériaux composites à fibres végétales, les propriétés chimiques différentes entre la fibre et la matrice rendent difficiles la création d'interfaces. Les composants principaux des fibres naturelles, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, possèdent un grand nombre de groupes hydroxyles les rendant particulièrement hydrophiles à l'inverse des matrices auxquelles on les associe. Cette incompatibilité rend l'obtention d'une interface cohésive difficile et par conséquent les composites s'en trouvent fragilisés.

Ce problème s'amplifie avec le temps sous l'action du vieillissement hydrique. En effet, l'eau va avoir pour effet d'endommager les interfaces à l'aide de plusieurs mécanismes. Le premier, détaillé dans le paragraphe 1.2.2, est l'occupation des groupes polaires des polymères, réduisant les interactions faibles inter-chaînes et provoquant un gonflement des matériaux. Cependant, comme la fibre et la matrice n'ont pas la même sensibilité à ce phénomène, on observe généralement un gonflement différentiel qui engendre des contraintes internes au niveau de l'interface et peut l'endommager. L'eau absorbée va également se concentrer dans les microcavités du composite et va avoir tendance à propager ses défauts qui se concentrent souvent aux interfaces fibres/matrice. Enfin, le composant des fibres naturelles le plus sensible à l'humidité est l'hémicellulose qui enrobe les fibres naturelles. Une dégradation de l'hémicellulose se traduit donc par une perte de résistance de l'interface.

Plusieurs solutions au problème d'interface sont d'ores et déjà envisagées dans la littérature. Des études se focalisent sur le développement de nouvelles résines qui permettraient de renforcer l'affinité avec les fibres naturelles, tandis que d'autres cherchent à modifier les fibres naturelles pour réduire, voire supprimer les facteurs qui les rends sensibles à l'humidité. Enfin, des laboratoires travaillent sur des comptabilisant qui permettraient de faire la transition entre le caractère hydrophile de la fibre, et celui hydrophobe de la matrice.

La méthode la plus populaire et la plus étudiée est l'utilisation d'un composé intermédiaire. De nombreuses recherches ont prouvé l'efficacité du polypropylène maléique anhydride (MAPP) lors de la fabrication de composite à base de polypropylène (PP) [17][18][35]. Le greffage de la chaîne maléique anhydride sur le PP permet, lors de la fabrication, de créer un lien avec les groupes hydroxyles de la fibre. El-Sabbagh [31] a montré qu'une proportion d'un dixième de la masse de fibre permettait d'obtenir les meilleurs propriétés avec une augmentation de 10% de la rigidité et de 30% la résistance du composite. Cependant, ce comptabilisant n'est efficace que dans le cas de composite à matrice PP et limite donc l'étendue de son utilisation.

L'utilisation de traitements alcalins permet d'agir directement sur la fibre et est plus universelle. La soude NaOH, à des concentrations suffisamment élevées peut dégrader la lignine, l'hémicellulose et la pectine, notable par une perte en masse, une diminution du diamètre et une baisse de résistance des fibres traitées [33]. Cependant, le traitement a tout de même un effet bénéfique sur les propriétés du composite fabriqué avec des propriétés mécaniques légèrement améliorées, en plus d'une meilleure stabilité dimensionnelle et thermique et une meilleure tenue au vieillissement dû notamment à la suppression des composés sensibles à l'environnement et une meilleure fibrillation. L'ajout de sulfite de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> [33] ou d'acétique anhydride C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> [42] couplé à l'action de la soude permet d'occuper des sites hydroxyles par estérification et d'améliorer encore la tenue de l'interface et ainsi les propriétés globales du matériau.

Le traitement Duralin a été étudié par quelques laboratoires depuis les années 2000. Il consiste en un traitement à la vapeur à 160°C en autoclave de 30 minutes suivi d'un séchage en étuve à 150°C pendant 2h. Sous ces conditions, l'hémicellulose et la lignine sont dépolymérisées en groupes aldéhydes et phénoliques de masse moléculaire inférieure qui se combinent pour former une résine résistante à l'eau [43]. Sur la fibre les effets sont remarquables : on note une augmentation de 10 à 20% de sa résistance et une sensibilité à l'humidité réduite de moitié. Ce traitement remplace le rouissage dans la chaîne de traitement de la fibre, il permet une bonne extraction des fibres de la tige en s'affranchissant de l'aspect aléatoire induit par le rouissage sur champs.

## **1.5 Problématique**

Les composites renforcés de fibres naturelles ont un potentiel certain et intéressent de plus en plus les industriels. Leurs propriétés mécaniques élevées correspondent avec les

exigences des constructeurs en termes de performances, et leur recyclabilité respecte les réglementations de certains gouvernements, comme l'Union-Européenne en termes de développement durable. Seule la durabilité et par conséquent la fiabilité de ces matériaux pose question. L'effet du temps, et plus précisément l'impact de l'humidité sur ces matériaux est critique et empêche aujourd'hui leurs utilisations à leur plein potentiel. Toutes les utilisations structurales, ayant un risque pour la sécurité de l'utilisateur, ayant une durée de vie longue, ou étant en contact avec un environnement agressif sont à proscrire. C'est pourquoi aujourd'hui les fibres naturelles sont principalement utilisées pour des pièces d'habilages dans l'automobile, des articles de sport, ou dans le mobilier. Afin d'étendre leurs utilisations, il est aujourd'hui essentiel de pouvoir prédire une durée de vie de ses matériaux dans un environnement donné, ou au moins de quantifier la perte de propriété au cours du temps. Pour répondre à ce problème, cette étude a pour objectif de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques des composites renforcés de fibres naturelles au cours du temps quelles que soient les conditions environnementales qu'ils subissent.

Pour cela, un premier chapitre est consacré à la sélection d'un matériau représentatif des composites renforcés des fibres naturelles. Le secteur étant en plein développement, de nouveaux pré-produits à base de fibres végétales destinés à l'industrie du composite apparaissent chaque année. Différents composites, à base de différents pré-produits de lin du même fournisseur et de différentes matrices sont fabriqués et testés sous différents chargements, aussi bien statique que dynamique. Les propriétés des composites renforcés de fibres naturelles sont comparées à leur équivalent à base de fibres de verre.

Une fois un matériau sélectionné, il est soumis à un cycle d'humidification et de séchage à haute température durant 6 mois afin de déterminer l'impact du vieillissement à long terme sur ce composite. Les propriétés mécaniques en traction sont alors mesurées à différents stades de vieillissement. L'objectif des cycles est de pouvoir différencier les effets réversibles de l'humidité sur le composite, de l'endommagement qui, lui, est irréversible. Des essais de caractérisation physique sont réalisés en complément sur le composite vieilli afin d'identifier les sources d'endommagement. Une loi de comportement phénoménologique est alors déduite des expérimentations faisant un lien entre l'historique de l'humidité du matériau, et les propriétés mécaniques de celui-ci.

En parallèle, un modèle numérique d'absorption d'humidité est développé. L'objectif étant de pouvoir prédire la diffusivité et l'humidité à saturation du composite à partir des

propriétés de ses constituants. Pour cela, une approche multi-échelle a été utilisée afin de reproduire au mieux la géométrie d'un composite en dissociant le comportement du toron et celui du composite. Ce modèle, conçu pour déterminer la diffusivité du composite est également utilisé pour déterminer la diffusivité du lin par une approche inverse. Enfin, en se basant sur des données environnementales réelles, le modèle permet de déterminer l'humidité absorbée par la fibre à très long terme en condition réelle. Ces résultats seront utilisés, en association avec la loi de comportement hydromécanique, afin de déterminer l'évolution du comportement mécanique du composite à très long terme. Une durée de vie du composite, ou une règle de dimensionnement de ces matériaux seront déduits de ses résultats.

## ***Chapitre 2 :***

# ***COMPARAISON DE PRE-PRODUITS A BASE DE FIBRES NATURELLES***

### ***2.1 Introduction***

La fabrication de composites structuraux à base de fibres naturelles passe par une sélection des matières premières. La nature du renfort, sa structure, et la matrice qui lui est associée sont trois points à étudier. En termes de renfort, le lin est une des meilleures options actuellement. Il possède en effet de très bonnes propriétés mécaniques. Il est issu de productions locales et durables, et les filières de production et de tissage sont déjà largement implantées, permettant d'obtenir des matériaux de qualité avec une bonne reproductibilité. Le choix de matrice est varié. Tous les polymères généralement associés aux fibres de verres, de carbone et d'aramide sont susceptibles d'être utilisés avec les fibres naturelles, sous réserve d'avoir une viscosité et une température de mise en forme suffisamment basse. Cependant, le principal atout des fibres naturelles par rapport aux fibres de verre est leur faible impact écologique. Afin de conserver ce bénéfice, le choix de la matrice se limite aux thermoplastiques (recyclables par chauffage) et aux thermodurcissables biosourcés.

Aujourd'hui l'intérêt croissant des composites renforcés de fibres naturelles a fait apparaître sur le marché de nombreux produits de fibres naturelles destinés à l'industrie composite, et tout particulièrement à base de fibres de lin. Différentes gammes de mats et tissés sont disponibles mais également des pré-imprégnés. Ce chapitre a pour objectif de comparer différents produits en termes de facilité de mise en forme, de résistance mécanique, résistance à l'impact et vieillissement. Nous nous intéresserons uniquement aux produits à base de fibres longues, à savoir les tissés permettant la réalisation de composites stratifiés. Par rapport aux composites renforcés de fibres courtes, les composites stratifiés peuvent contenir une fraction volumique de fibres bien plus importante, ce qui se traduit de manière générale par de bien meilleures propriétés mécaniques comme le montre la Figure 1-20.

## 2.2 *Choix des matériaux à étudier*

### 2.2.1 *Renforts et Matrices étudiés*

L'entreprise *Dehondt Composite* propose une gamme variée de tissés et de pré-imprégnés de lin. Le tissu utilisé dans le pré-imprégné est le même que celui vendu sec, facilitant la comparaison de ces différents produits puisqu'on s'affranchit de la dispersion des propriétés du lin en fonction de son origine, et du procédé de tissage. La gamme de tissus pré-imprégnés est proposée avec les thermoplastiques suivants : Polypropylène (PP), Polyamide 11 (PA11) et Acide Polylactique (PLA). Pour des raisons de délai d'approvisionnement trop long sur le troisième produit, seuls les deux premiers seront étudiés. Les pré-imprégnés ont l'avantage d'être facile à mettre en forme par thermocompression à des cadences adaptées aux grandes séries et sont par conséquent facilement industrialisables.

Le tissu de lin sec sera utilisé pour renforcer une matrice Acrylique de la gamme *Elium®* fourni par le laboratoire Arkema. Cette résine thermoplastique a de bonnes propriétés mécaniques, et a pour avantage majeur de pouvoir être mise en forme à l'aide des procédés de *Liquid Composite Molding*. En effet l'acrylique peut être obtenu par polymérisation vinylique du monomère méthacrylate de méthyle (MMA) à des températures de l'ordre de 40°C, à l'aide d'un activateur à base de peroxyde [44]. Le monomère utilisé ayant une faible viscosité (100cps) il permet donc une bonne imprégnation des fibres sans apport de pression ni de température ce qui permet de préserver l'intégrité des fibres de lin.

Le lin sera également utilisé pour renforcer une résine vinylester. Ce thermodurcissable est largement utilisé dans l'industrie du composite en association avec des fibres de verre et offre un bon compromis entre les résines polyesters et époxy en termes de propriétés mécaniques, et de coût. Cette résine étant un thermodurcissable, elle n'est économiquement et écologiquement pas viable en association avec des fibres naturelles. Cependant, ce composite permettra d'obtenir un point de comparaison avec des données de littérature puisque ses propriétés sont aujourd'hui bien connues, et son procédé de mise en forme parfaitement maîtrisé.

Enfin, afin de comparer les résines utilisées en s'affranchissant de l'influence de leur compatibilité avec les fibres naturelles, trois composites renforcés de fibres de verre seront également étudiés. La fibre de verre est aujourd'hui le renfort le plus utilisé dans l'industrie du

composite. Il sera ainsi possible d'effectuer des comparaisons à iso-résines entre les fibres de verre et les fibres de lin, ainsi que des comparaisons à iso-renfort entre le polypropylène, le polyamide 11, l'acrylique et le vinylester. L'ensemble des couples fibres/résine testés sont résumés dans le Tableau 2-1.

*Tableau 2-1 Couples fibre/résine testés*

	LIN	VERRE
PP	X	X
PA11	X	
ACRYLIQUE	X	X
VINYLESTER	X	X

En plus de la nature des fibres et du renfort, de nombreux paramètres peuvent influencer les propriétés d'un composite, notamment la fraction volumique de fibre, l'épaisseur de pli, le motif de tissage ou encore la séquence d'empilement des plis. La fraction volumique de fibre est souvent considérée comme le paramètre le plus important. En effet, plus la concentration en fibre d'un composite est élevée, plus ses propriétés seront importantes. Les composites dit « structuraux » ont généralement une fraction volumique de l'ordre de 40 à 60% qui correspond à une limite imposée par le procédé de fabrication. Pour nos composites, une valeur cible de  $45\% \pm 5\%$  est fixée, celle-ci étant imposé par les tissus pré-imprégnés utilisés. Après fabrication, on peut mesurer sur tout nos composites un fraction volumique réelle de  $41\% \pm 1\%$ .

*Tableau 2-2 Synthèse des données des composites étudiés*

Matrice	Résine	Masse Surfaccique	Nombre de plis	Procédé
Lin	PP	900 g/m <sup>2</sup>	4	Thermocompression
Lin	PA11	900 g/m <sup>2</sup>	4	Thermocompression
Lin	Acrylique	700 g/m <sup>2</sup>	4	Infusion
Lin	Vinylester	700 g/m <sup>2</sup>	4	Infusion
Verre	PP	1450 g/m <sup>2</sup>	4	Thermocompression
Verre	Acrylique	600 g/m <sup>2</sup>	7	Infusion
Verre	Vinylester	600 g/m <sup>2</sup>	7	Infusion

Une épaisseur cible est fixée à  $4\text{mm} \pm 0.5\text{mm}$  ce qui se traduit par un empilement de 4 à 7 plis selon le renfort utilisé. Une synthèse des composites étudiés est faite dans le Tableau 2-2.

Deux séquences d'empilement sont étudiées, afin d'obtenir respectivement un composite ayant un comportement quasi-isotrope, et un composite permettant de mesurer les propriétés des plis utilisés. Pour cela, une succession de plis à 0 et 45° est utilisée dans le premier cas tout en respectant une symétrie du séquençage afin d'éviter tout phénomènes de couplage mécanique. On obtient dans ce cas un empilement [0,45,45,0] pour les composites à base de lin et [0,45,0,45,0,45,0] pour ceux à base de verre. Pour le second cas, tous les plis ont été orientés dans la même direction afin de s'affranchir de l'effet de l'orientation.

### 2.2.2 *Procédé de mise en forme*

Il existe plusieurs procédés de mise en forme des composites, chacun ayant ses spécificités, ses avantages et ses inconvénients. Le choix d'un procédé dépend principalement de la matrice et du renfort utilisé mais également de la géométrie de la pièce finale, de la taille de la série, et des performances recherchées. On distinguera cependant deux grandes familles : les procédés basés sur la chimie réactive (généralement les matrices thermodurcissables) où la résine possède une faible viscosité avant polymérisation, et les procédés dédiés aux thermoplastiques où un apport de chaleur est essentiel pour ramollir le matériau. Tous les procédés ont cependant des similitudes, puisqu'ils nécessitent tous 3 actions simultanées :

- L'imprégnation du renfort par la résine permettant une bonne adhérence entre les fibres et la matrice avec un faible taux de défaut
- La mise en forme à la géométrie finale
- Le durcissement du système, soit par polycondensation et réticulation pour les thermodurcissables, soit par simple refroidissement pour les thermoplastiques.

Nous utiliserons dans cette thèse uniquement deux procédés : l'infusion pour mettre en forme les pièces à base de résine acrylique et vinylester, et la thermocompression pour les plaques faites à partir de pré-imprégné.

#### 2.2.2.1 *Infusion*

Le procédé d'infusion est un procédé de mise en forme des composites basé sur la chimie réactive faisant donc partie de la famille des *Liquid Composite Molding*. Il consiste en l'injection d'une résine pré-catalysée dans un moule fermé contenant le renfort. Le moule est composé d'une partie rigide de la forme de la pièce à obtenir, et d'un film plastique souple. Le

renfort est préalablement placé dans le moule selon l'orientation souhaité avant d'être recouvert d'un film de pelage, qui permettra de séparer la pièce composite de l'excédent de résine, et d'un drain dont la fonction est d'assurer une répartition homogène de la résine dans le renfort (Figure 2-1). Le moule est ensuite scellé hermétiquement et mis en dépression à l'aide d'une pompe à vide avant d'injecter la résine. La faible viscosité de celle-ci, couplée au vide, assurent une bonne imprégnation des fibres, pour des taux de fibre allant jusque 60%. Une fois le renfort complètement imprégné, l'ensemble peut être placé en étuve si la résine nécessite une réaction à chaud. Le composite sera démoulé une fois la résine entièrement durcie. La pièce finale obtenue n'aura qu'une seule face d'aspect du côté du moule rigide. Cette technique est généralement utilisée pour de petites séries ou des pièces à forte valeur ajoutée. En effet, l'infusion possède des temps de cycle assez longs incompatibles avec les cadences souhaitées dans l'industrie. Cependant, le faible investissement de départ, et la qualité des pièces produites, la rend parfaitement adaptée au prototypage.

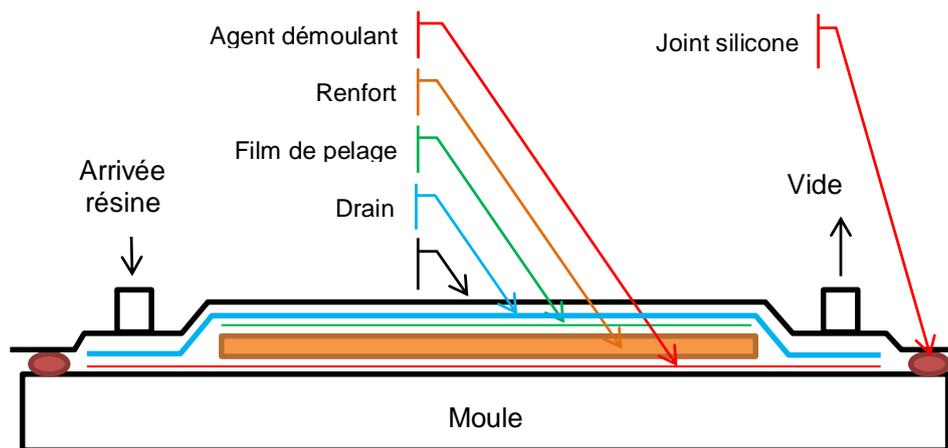


Figure 2-1 Procédé de mise en forme par infusion

La chimie réactive nécessite un mélange de différents réactifs permettant la polymérisation. Les plus importants étant le monomère, le catalyseur et éventuellement l'initiateur qui sont les éléments nécessaires pour que la réaction opère. Des accélérateurs, inhibiteurs sont également généralement utilisés afin de contrôler la vitesse de réaction et par conséquent sa qualité. Les mélanges utilisés pour la résine vinylester et acrylique sont détaillés dans les Tableau 2-3 et 2-4. Les dosages sont exprimés en masse Pour Cent de Résine (PCR)

Tableau 2-3 Mélange pour l'infusion de résine Vinylester ( $P=0.4\text{atm}$  ;  $T=70^{\circ}\text{C}$ )

Vinylester		Dosage
Catalyseur	Norpol peroxyde 11	2 PCR
Accélérateur	COB 1 TX	0.6 PCR
Inhibiteur	NLC-10	0.1 PCR

Tableau 2-4 Mélange pour l'infusion de résine Acrylique ( $P=0.2\text{atm}$  ;  $T=30^{\circ}\text{C}$ )

Acrylique		Dosage
Catalyseur	CH50X	2 PCR
Initiateur	DHEPT	0.4 PCR
Démoulant interne	ZELEC	2 PCR

### 2.2.2.2 Thermocompression

La thermocompression est un procédé de mise en forme des composites imprégnés de résine. Il consiste en une déformation à chaud du matériau par compression entre deux matrices (Figure 2-2). Après préchauffage du pré-imprégné, celui-ci est inséré dans un moule chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère. Une fois que le polymère atteint la température du moule, la pression est augmentée progressivement afin d'assurer une bonne imprégnation des fibres et un faible taux de porosité. La pression et la température sont ensuite maintenues avant d'entamer le refroidissement. La pression est conservée pendant la consolidation afin d'accompagner le retrait de la matrice.

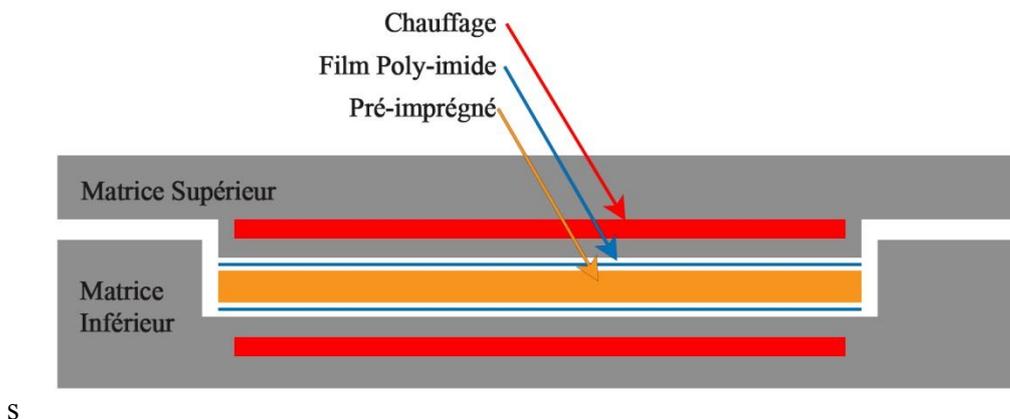


Figure 2-2 Procédé de thermocompression

Ce procédé permet l'obtention de pièces complexes ayant deux faces de finition pour un investissement de départ modéré avec une cadence soutenue et surtout un haut niveau

d'automatisation. Cependant les fibres naturelles étant sensibles à la température (voir Chapitre 1-3-5), des restrictions s'imposent. En effet, la température de dégradation de l'hémicellulose étant de 200°C, la mise en forme par thermocompression ne peut se produire à des températures supérieures à cette valeur. Cependant, pour être mises en forme les matrices utilisées doivent être chauffées à des températures supérieures à leurs températures de fusion. Le choix des polymères thermoplastiques ayant des propriétés mécaniques suffisamment élevées pour être utilisées dans les composites et une température de mise en forme suffisamment basse pour être utilisée en association avec les fibres naturelles est donc limité. Le polypropylène(PP) et le polyamide 11(PA11) ont des températures de fusion compatibles avec ce procédé (Tableau 2-5).

*Tableau 2-5 Température de fusion du PP – PA11 [45][46]*

Polymère	Température de fusion (°C)
PP	130 à 170
PA11	187

Un premier test de mise en forme à 190°C a conduit à des plaques mal consolidées, preuve que la température utilisée n'était pas suffisante. Les pré-imprégnés Lin/PP, Lin/PA11 et Verre/PA11 ont donc été mis en forme à une température de 210°C. Bien que cette température soit supérieure à la température de dégradation de l'hémicellulose, un temps d'exposition faible limitera l'endommagement du Lin [26]. Les plaques de pré-imprégnés de dimension 340x240mm sont préchauffées à 150°C en étuve pendant que le moule est porté à 210°C. Une fois les deux systèmes mis à température, les préformes sont placées dans le moule et comprimées avec une force de 1kN pendant 15 minutes puis refroidies tout en maintenant cette même pression.

### **2.2.2.3 Contrôle non-destructif des plaques**

Le contrôle des plaques a été réalisé par contrôle ultrasonore. Ce procédé non destructif permet de détecter des défauts à l'intérieur d'un matériau en se basant sur le principe de réflexion des ondes. Pour cela, un transducteur est placé à la surface du matériau et émet des ondes ultrasoniques. Dès lors que l'onde rencontre une interface délimitant deux milieux ayant des impédances acoustiques différentes, comme un défaut, une surface libre, ou une interface, une partie de celle-ci sera réfléchiée et captée par le transducteur. Le retard entre l'onde émise et l'onde réfléchiée permet de déterminer la profondeur du défaut.

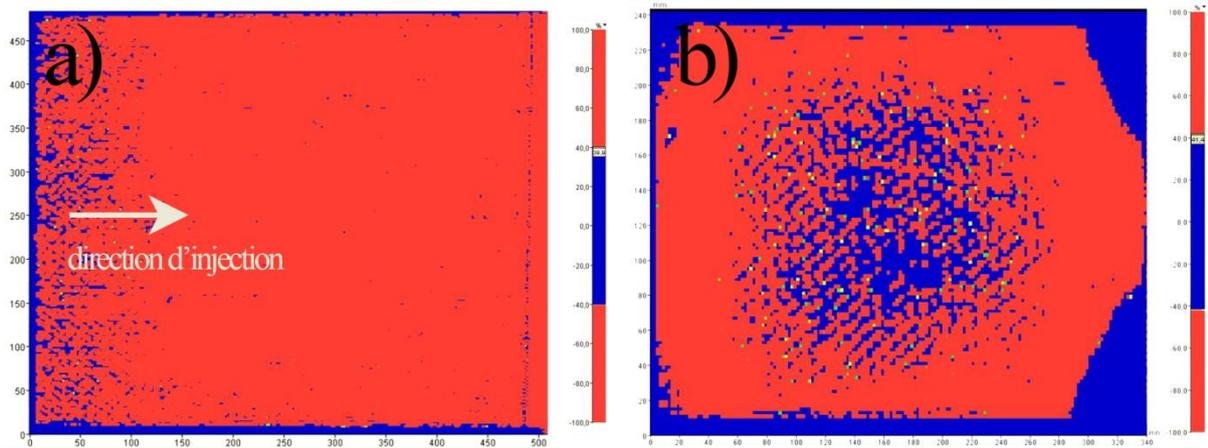


Figure 2-3 Cartographie C-SCAN d'une plaque de a) Lin/Acrylique b) Lin/PA11

La Figure 2-3 représente les cartographies C-SCAN d'une plaque de Lin/Acrylique et de Lin/PA11. Le C-SCAN est une méthode de représentation 2D de données obtenues par ultrason en vue du dessus par balayage de la pièce. Il permet d'obtenir des images où l'amplitude du signal réfléchi est mise en évidence par un contraste de couleur permettant ainsi d'identifier les zones endommagées. Sur les cartographies C-SCAN précédentes, la couleur rouge représente les zones saines tandis que le bleu représente les surfaces endommagées. La Figure 2-3a) montre le défaut caractéristique observé sur les plaques à base de résine acrylique. On peut noter sur le bord de la plaque où la résine a été injectée, une zone d'environ 5cm présentant des défauts. Cette zone est également visible par un examen visuel de la plaque par la présence de bulle dans cette zone. La Figure 2-3b) met en avant les défauts pouvant être rencontrés sur les plaques fabriquées par thermocompression. On note une zone de défaut au centre de la plaque et des défauts à chaque coin. Au centre, on peut remarquer une coloration des fibres de lin indiquant un sur-chauffage de celle-ci. A l'inverse, aux bords il est possible d'observer un manque de cohésion entre les plis signes d'une température de mise en forme trop basse. Cela peut s'expliquer par un léger refroidissement de l'extérieur du moule lors de son ouverture pour y insérer les tissus pré-imprégnés et par la faible étendue de température de mise en forme autorisée par l'association de fibres de lin et des matrices thermoplastiques. Seules les zones saines des plaques ont été utilisées pour la réalisation des essais suivants.

## 2.3 Caractérisation mécanique des composites renforcés de fibres de lin

### 2.3.1 Caractérisation en traction des composites

#### 2.3.1.1 Protocole de mesure du comportement orthotrope du composite

Les essais de traction sont réalisés en s'inspirant de la norme ASTM D3039[47]. Cinq éprouvettes de dimension 200x20mm sont découpées par usinage à commande numérique selon les directions 0,15,30,45 et 90° dans un composite [0]<sub>n</sub>. L'épaisseur des éprouvettes varie entre 3.5 et 5.5mm selon le matériau étudié. Celles-ci sont préalablement séchées en étuve à 80°C pendant une semaine afin d'obtenir un taux d'humidité négligeable dans le matériau. L'éprouvette est bridée lors de l'essai par des mors auto-serrants sur une longueur de 30mm. Des essais préliminaires ont été réalisés avec des talons sur l'éprouvette comme le recommande la norme ASTM afin de limiter les phénomènes de concentration de contraintes. Cependant, dans cette configuration, le point de rupture des échantillons se situait systématiquement au bord du talon. Des essais sans talon, et avec un serrage modéré des mors ont permis d'obtenir des points de rupture aléatoirement distribués dans la zone d'intérêt. Les essais ont donc été réalisés sans talon.

Une machine de traction/compression INSTRON® équipée d'une cellule de charge de 100kN est utilisée pour réaliser les essais. Un extensomètre vidéo sans contact est utilisé pour mesurer les déformations longitudinale et transversale. Celui-ci suit le déplacement de 4 points préalablement placés sur l'éprouvette (Figure 2-4). Les essais sont réalisés avec une vitesse de déplacement de traverse constante de 1mm/min soit une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  environ égale à  $1,5 \times 10^{-4} s^{-1}$ .

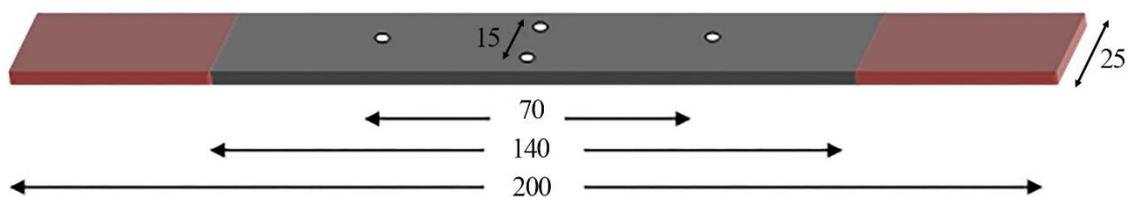


Figure 2-4 Dimensions des éprouvettes de traction

Les données obtenues sont ensuite post-traitées à l'aide du logiciel de calcul formel Mathematica®. Les coefficients d'élasticité pour chaque éprouvette sont déterminés à l'aide du

protocole suivant. Un premier module  $E_{ini}$  est déterminé par linéarisation des dix premiers pourcents de la courbe. Ce domaine est ensuite étendu jusqu'à ce que le module  $E_{eff}$  diverge de plus de 5% de la valeur initiale. Cette méthode permet de déterminer l'étendue du domaine élastique  $\varepsilon_{el}$ .

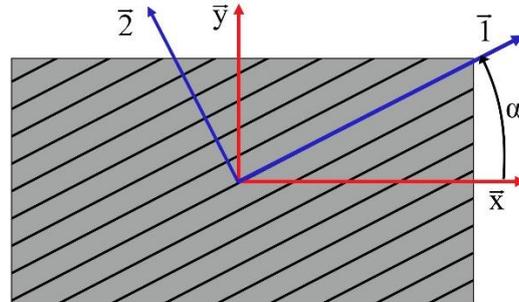


Figure 2-5 Changement de repère d'orthotropie

La structure d'un pli de composite permet de faire l'hypothèse de l'orthotropie de son comportement grâce à ses 3 plans de symétrie orthogonaux. Dans le repère du pli  $(\vec{1}, \vec{2})$  (Figure 2-5), et en se limitant aux composantes dans son plan, la matrice de compliance peut alors s'écrire :

$$-) \quad \varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (2.2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ 2. \varepsilon_{12} = \gamma_{12} \end{array} \right\} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \left\{ \begin{array}{l} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ 2. \sigma_{12} = \tau_{12} \end{array} \right\} \quad (2.3)$$

Dès lors que le composite est sollicité hors de ses axes d'orthotropie, son comportement devient anisotrope. Dans le repère  $\alpha = (\vec{x}, \vec{y})$  tournée d'un angle  $\alpha$  par rapport au repère du pli  $(\vec{1}, \vec{2})$ , le comportement du composite peut s'écrire : (voir Figure 2-5 pour les repères)

$$\varepsilon_i^\alpha = S_{ij}^\alpha \sigma_j^\alpha \quad (2.4)$$

Avec :

$$[S]_{(\bar{x},\bar{y})} = [T] [S]_{(\bar{1},\bar{2})} {}^t[T] \quad (2.5)$$

$$[T] = \begin{bmatrix} c^2 & s^2 & -2cs \\ s^2 & c^2 & 2cs \\ cs & cs & c^2 - s^2 \end{bmatrix} \quad c = \cos(\alpha) ; s = \sin(\alpha) \quad (2.6)$$

Dans le cas d'une sollicitation en traction pure selon un angle  $\alpha$ , on peut alors écrire :

$$\varepsilon_{xx} = k(\alpha) * \sigma_{xx} \quad (2.7)$$

avec

$$\begin{aligned} k(\alpha) = & \frac{4 \cos(\alpha)^2 \sin(\alpha)^2}{G_{12}} \\ & + \sin(\alpha)^2 \left( -\frac{\nu_{12} \cos(\alpha)^2}{E_1} + \frac{\sin(\alpha)^2}{E_2} \right) \\ & + \cos(\alpha)^2 \left( \frac{\cos(\alpha)^2}{E_1} - \frac{\nu_{12} \sin(\alpha)^2}{E_1} \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Ce modèle théorique permettra de valider dans un premier temps le comportement orthotrope du matériau, et dans un second temps de déterminer les coefficients  $E_1$  et  $G_{12}$  à l'aide d'une méthode inverse et des données  $k(0), k(15), k(30), k(45)$  et  $k(90)$  mesurées expérimentalement. On admettra pour ce modèle que  $E_1 = E_2$  puisque les tissus utilisés sont symétriques et équilibrés.

### 2.3.1.2 Module de Young et Contrainte à Rupture des différents composites testés

Le comportement en traction des composites étudiés peut être décomposé en deux domaines distincts (Figure 2-6)

- Un premier domaine linéaire qui correspond au comportement élastique, réversible du matériau

- Un second domaine, non linéaire qui correspond à l'endommagement du composite. Cette partie est presque inexistante pour les composites testés selon la direction principale des plis ( $0^\circ$ ), et est très importante pour les éprouvettes testées à  $45^\circ$ . Le comportement non-linéaire est essentiellement dû à l'endommagement de la matrice polymère par cisaillement.

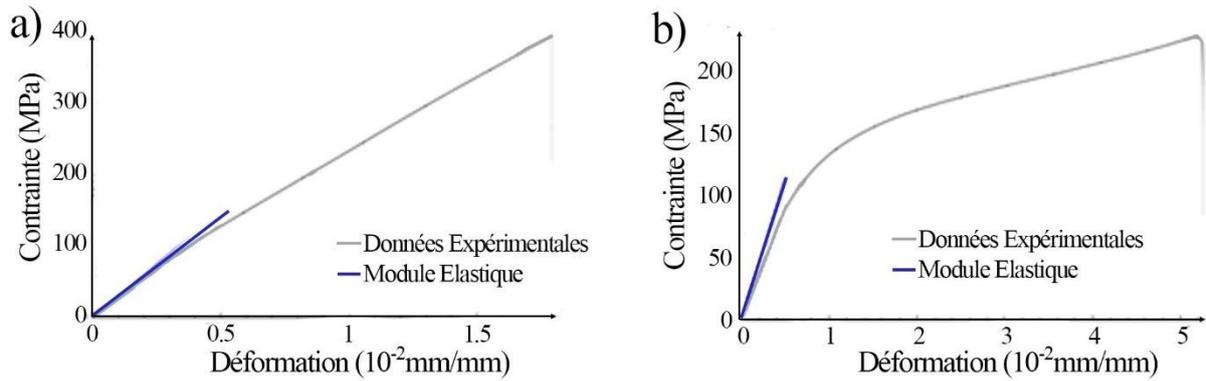


Figure 2-6 Essai de traction dans la direction a)  $0^\circ$  b)  $45^\circ$  pour le composite Verre/Vinylester

Le modèle de comportement présenté dans l'équation (2.8) est vérifié par les essais expérimentaux (Figure 2-7) et permet de déterminer les modules de Young des matériaux testés par méthode inverse. On notera un module allant jusqu'à 13.7 GPa pour les composites à base de lin, et jusqu'à 31.0 GPa pour ceux renforcés de fibres de verre. L'effet renforçant des fibres de lin est notable mais n'égale par celui des fibres de verre. Même si le lin est plus léger que le verre, à masse équivalente, et matrice équivalente, les composites à base de lin restent 20% moins rigides que leurs concurrents (Figure 2-8)

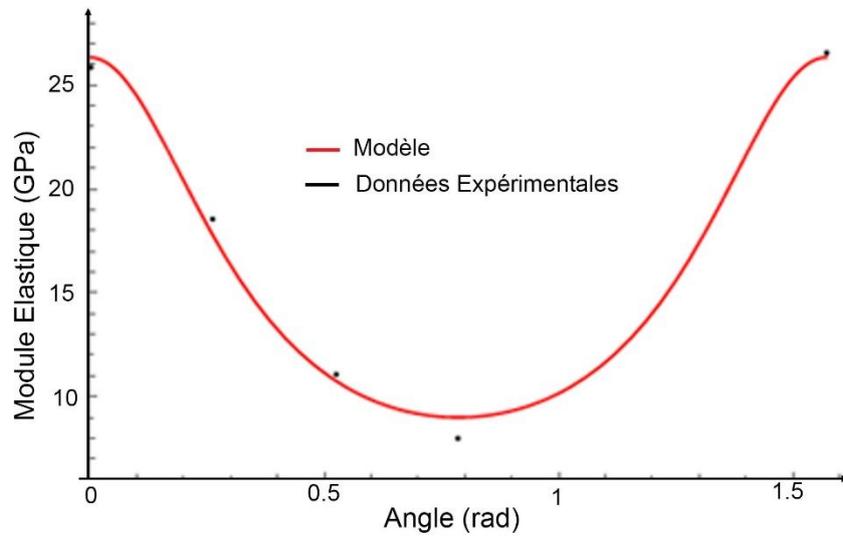


Figure 2-7 Evolution de la constante d'élasticité en fonction de l'orientation du pli dur composite Verre/Vinylester avec un empilement  $[0]_n$

Les résistances mécaniques des matériaux étudiés sont déterminées à l'aide des essais selon des directions  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . Les valeurs obtenues pour les composites renforcés de fibres de verre, de l'ordre de 400 MPa, sont comparables à celles relevées dans la littérature [48]. Si l'on compare les résistances à rupture des matrices pures ( $\sigma_{PP} \cong 30MPa$ ,  $\sigma_{PA} \cong 80MPa$ ,  $\sigma_{AC} \cong 55MPa$ ,  $\sigma_{VY} \cong 70MPa$ ) avec celles des composites renforcés, on peut noter le très faible effet renforçant des fibres de lin. Cet effet est même néfaste avec les matrices polyamide et vinylester puisque la résistance du composite est inférieure à celle de la matrice.

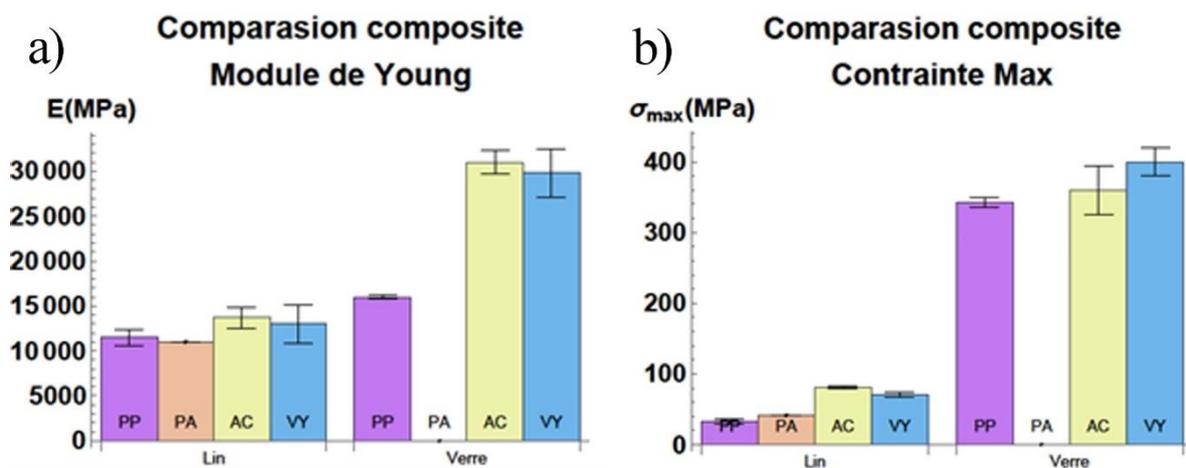


Figure 2-8 a) Module de Young et b) Contrainte à rupture des matériaux testés dans la direction du tissu

L'effet renforçant des fibres de lin est donc questionnable. De nombreux auteurs ont déjà étudié les composites renforcés de fibres de lin mais se sont généralement limités aux fibres courtes et aux fractions volumiques inférieures à 30%. Ceux-ci rapportent des valeurs de résistance allant de 40 à 90MPa pour des modules variant entre 1 et 11GPa [31], [35], [39]. On constate qu'augmenter la quantité de lin dans un composite permet d'augmenter sa rigidité mais pas sa résistance. Les problèmes de liaisons fibres/matrices peuvent expliquer ce phénomène. En effet, les interfaces fragiles entre les deux constituants cèdent rapidement et donc ne transmettent plus les efforts correctement aux fibres qui perdent alors leur intérêt.

### 2.3.2 Caractérisation en cisaillement intra-laminaire du composite

#### 2.3.2.1 Protocole de cisaillement cyclique :

Le comportement en cisaillement est évalué à l'aide d'un essai de cisaillement simple sur éprouvette pré-entaillé selon la norme D7078 [49]. Les éprouvettes sont découpées par usinage à commande numérique dans des plaques ayant pour empilement  $[0]_n$ . Les dimensions des éprouvettes sont présentées Figure 2-9 et sont conformes aux préconisations de la norme. L'épaisseur des éprouvettes varie entre 3.5 et 5.5mm en fonction du matériau étudié.

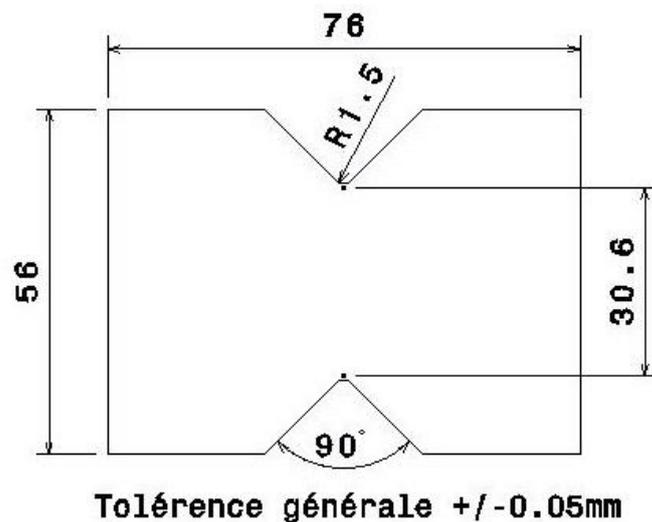


Figure 2-9 Dimension des éprouvettes de cisaillement

La Figure 2-10 représente une mise en situation du montage. L'éprouvette est positionnée dans le montage à l'aide d'une cale permettant une meilleure répétabilité de la mise en position.

Les éprouvettes sont bridées entre 4 mors striés. Le serrage est assuré par 6 vis M10 serrées au couple de 70Nm.

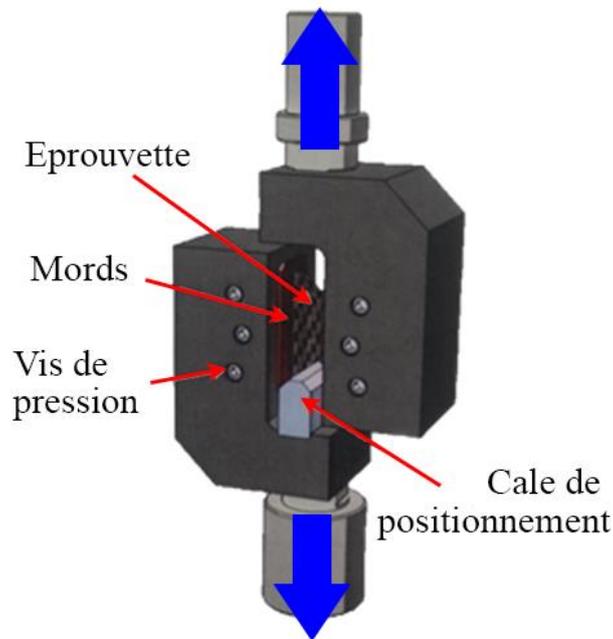


Figure 2-10 Montage de cisaillement

Le montage est positionné dans une machine de traction/compression INSTRON® équipée d'une cellule de charge de 100kN. La norme recommande l'utilisation d'une jauge de déformation pour mesurer la déformation de cisaillement  $\varepsilon_{12}$ . Cependant, celle-ci mesure une déformation très locale alors que la zone cisailée s'étend entre les deux entailles. Afin d'obtenir une meilleure approximation de la déformation moyenne, une méthode de corrélation d'images a donc été utilisée. Pour cela les éprouvettes sont préalablement peintes en blanc, puis un mouchetis est appliqué à l'aide d'une bombe de graphite (Figure 2-11). Les essais sont ensuite filmés par une caméra GOM® à une cadence de 50 images par seconde et une résolution de 768x500pixels.

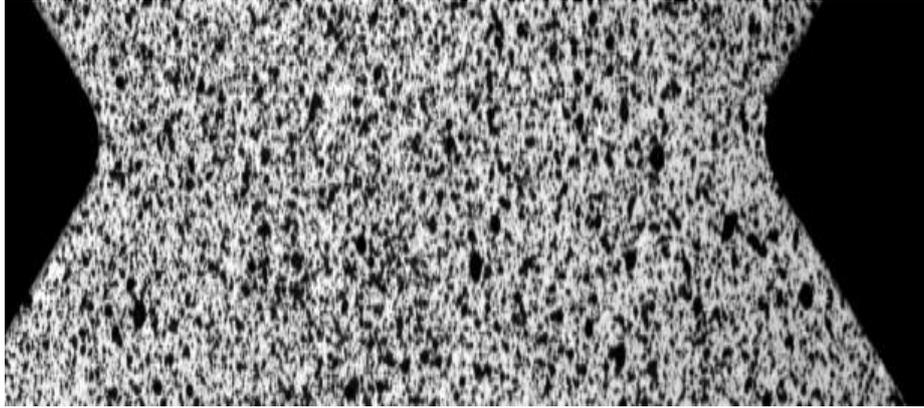


Figure 2-11 Image du mouchetis

Le logiciel ARAMIS® permet ensuite de traiter cette vidéo. Chaque image est découpée en facettes d'une dizaine de pixels de côté. Le déplacement et le changement de forme de ces facettes permettent de calculer les champs de déplacement et de déformation de l'éprouvette. Les déformations de cisaillement  $\varepsilon_{12}$  situées dans la zone utile de l'éprouvette sont enregistrées et moyennées pour chaque image de la vidéo afin d'obtenir l'évolution de la déformation en fonction du temps.

Les essais de cisaillement sont réalisés avec un chargement cyclique afin d'observer l'évolution du module de cisaillement au cours des cycles. Celui-ci est assimilé à l'endommagement du composite (Equation (2.9)). L'endommagement ayant également une influence sur la contrainte admissible du matériau, celle-ci est corrigée à l'aide de l'équation (2.10) afin d'obtenir le comportement  $\tilde{\sigma}$  du matériau hypothétique sans défaut.

$$d_{12} = 1 - \frac{G_{12}^i}{G_{12}^0} \quad (2.9)$$

$$\tilde{\sigma}_{12} = \frac{\sigma_{12}}{1 - d} \quad (2.10)$$

A partir de ces données, il est possible de déterminer les paramètres d'une loi d'érouissage du matériau (2.11) ainsi qu'une loi d'endommagement (2.12)

$$\tilde{\sigma}_{12}(\varepsilon_{pl}) = \sigma_0 + C_0 * \varepsilon_{pl}^n \quad (2.11)$$

$$d_{12}(\widetilde{\sigma}_{12}) = \alpha_{12} * \ln\left(\frac{\widetilde{\sigma}_{12}}{S}\right) \quad (2.12)$$

### 2.3.2.2 Résultat

Un essai non-cyclé permet dans un premier temps de déterminer le profil de la courbe de cisaillement et ainsi déduire les seuils de déformation des cycles de chargement. Les éprouvettes sont chargées à une vitesse de traverse de 1mm/min jusqu'à un niveau de déformation  $\varepsilon_i$ , puis déchargées à la même vitesse jusqu'à une charge nulle. Ce cycle est répété 8 fois. Les niveaux de déformation  $\varepsilon_i$  dépendent de chaque matériau. Un exemple de cycle utilisé pour le composite Verre/Acrylique est présenté dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 Seuil des cycles pour l'essai de cisaillement sur le composite Verre/Acrylique

Cycle	1	2	3	4	5	6	7	8
$\varepsilon (\mu\varepsilon)$	7.5	15	22.5	30	37.5	45	60	75

La mesure de la déformation par corrélation d'images permet d'observer la localisation des déformations entre les deux entailles de l'éprouvette. Sur l'image du champ de déformation (Figure 2-12) il est possible d'identifier le motif de tissage du pli, où les contraintes de cisaillement se concentrent. L'utilisation de pli avec un tissage plus fin permettrait donc d'accroître la concentration des contraintes et donc d'obtenir une section cisailée plus fine.

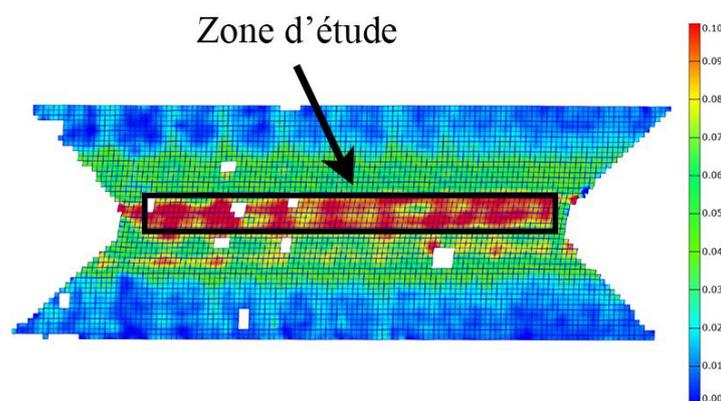


Figure 2-12 Champ de déformation  $\varepsilon_{12}$

La déformation n'étant pas homogène dans la zone cisailée, le choix de la zone d'étude a une influence sur la valeur de la déformation moyenne mesurée. Une étude préliminaire a montré une évolution identique de la déformation au cours du temps dès lors que la zone d'étude

est suffisamment restreinte et ce à un coefficient multiplicateur  $\hat{\alpha}$ . La section fortement cisailée (en rouge sur l'image précédente) est donc choisie comme zone d'étude. Celle-ci est sélectionnée sur l'image précédant l'amorçage de la rupture afin que le gradient de déformation entre la zone de cisaillement et le reste de l'éprouvette soit maximum. Les données mesurées avec l'essai de cisaillement seront ensuite corrigées afin que le module de cisaillement initial coïncide avec celui mesuré lors des essais de traction à  $45^\circ$ , permettant ainsi de corriger l'erreur sur la mesure de déformation.

La Figure 2-13 présente le cycle de chargement en cisaillement du composite Verre/Vinylester qui est représentatif des composites étudiés. Le module initial du composite  $G_0$  est déterminé par linéarisation de la partie initiale de la courbe. Les modules suivants  $G_i$  sont assimilés à la pente entre les maxima et minima du cycle de décharge. Les contraintes  $\sigma_{12}$  correspondent aux valeurs maximales de chaque cycle. Les déformations  $\varepsilon_{pl}$  correspondent aux déformations à la fin du cycle de décharge. Les valeurs d'endommagement  $d_{12}$  et les contraintes corrigées  $\tilde{\sigma}_{12}$  sont calculées à l'aide des équations (2.9) et (2.10).

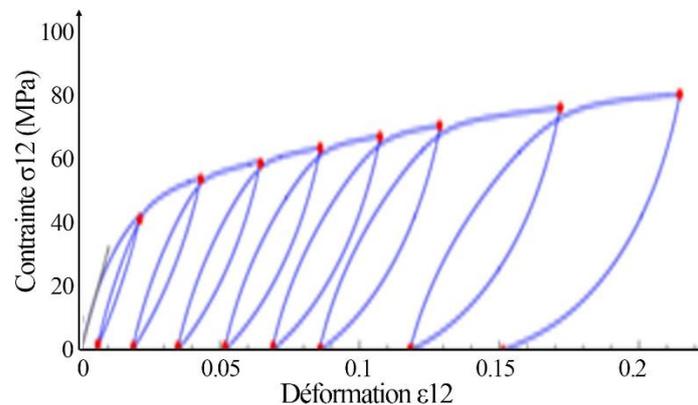


Figure 2-13 Cycle de cisaillement du composite Verre/Vinylester

Les données du composite verre/vinylester sont rapportées dans le Tableau 2-7 pour 8 cycles de chargement. Ces données permettent de tracer les courbes de plastification du matériau ainsi que les courbes d'endommagement présentées Figure 2-14. Les paramètres de la loi d'écoulement plastique  $\sigma_e$ ,  $C_0$  et  $n$  ainsi que de la loi d'endommagement  $S$  et  $\alpha_{12}$  sont déterminés par fittage des données expérimentales à l'aide des modèles (2.11) et (2.12).

Tableau 2-7 Evolution du module de cisaillement cycle après cycle. Calcul des paramètres d'endommagement du matériau en cisaillement

Cycle $i$	Expérimentale			Calculé	
	$G_{12}^i$ (MPa)	$\sigma_{12}$ (MPa)	$\varepsilon_{pl}$ ( $\mu\varepsilon$ )	$d_{12}$	$\tilde{\sigma}_{12}$ (MPa)
0	3244			0	
1	2663	42.14	6.0	0.179	51.0
2	2196	54.6	18.7	0.323	79.8
3	1980	59.7	34.9	0.389	97.2
4	1843	63.9	51.7	0.432	112.7
5	1731	67.8	68.8	0.466	126.9
6	1636	71.2	85.6	0.495	140.8
7	1423	76.9	118.0	0.561	174.8
8	1275	81.0	151.1	0.607	205.6

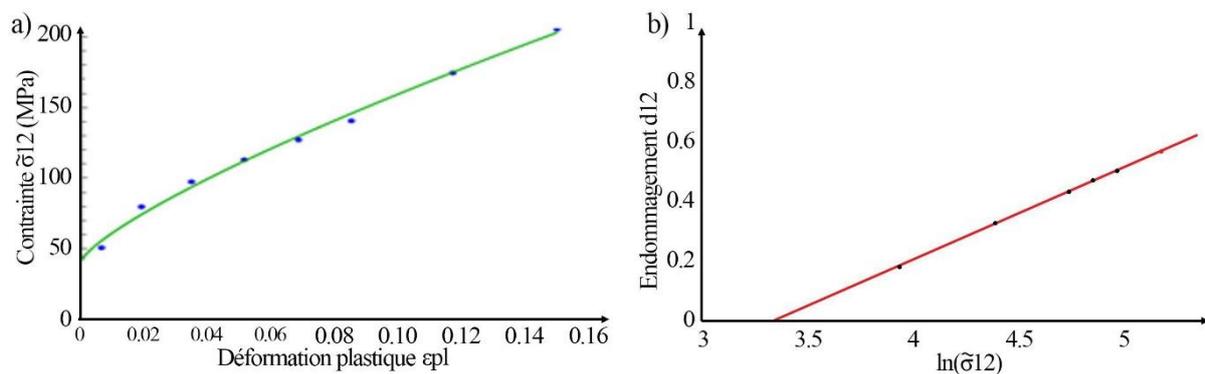


Figure 2-14 a) Courbe de plastification et b) d'endommagement du composite Verre/Vinylester

La loi de comportement présentée dans l'équation (2.8) permet également de déterminer le module de cisaillement  $G_0^{traction}$  avec une bonne fiabilité. Cette valeur diffère de 20 à 30% du module  $G_0^{cisaillement}$  déterminé à l'aide de l'essai sur éprouvette entaillée. Cette différence s'explique par l'incertitude sur la mesure de la déformation par corrélation d'image, trop dépendante de l'étendu de la zone d'étude. Le paramètre  $C_0$  étant directement impacté par les erreurs de mesure de déformation, celui-ci est corrigé avec l'aide de l'équation (2.13). Les paramètres extraits de ces essais de cisaillements sont synthétisés dans la Figure 2-15 et dans le Tableau 2-8.

$$G_o^{corrigé} = C_o \cdot \left( \frac{G_o^{traction}}{G_o^{cisaillement}} \right)^n \quad (2.13)$$

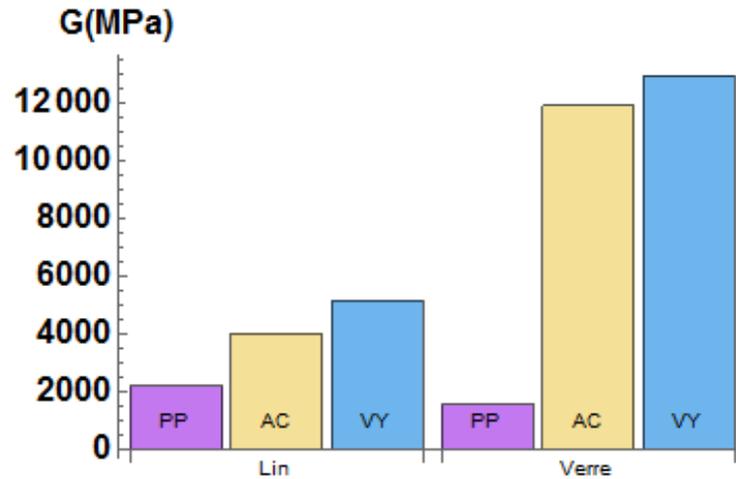


Figure 2-15 Comparaison des modules de cisaillement des matériaux testés

Tableau 2-8 Paramètre de la loi d'écoulement plastique et d'endommagement des matériaux testés

	$G_o^{traction}$ (MPa)	Paramètres d'écoulement plastique			Paramètres d'endommagement		
		$\sigma_e$ (MPa)	$G_o^{corrigé}$ (MPa)	$n$	$S$ (MPa)	$\alpha_{12}$	$d_{max}$
L-AC	4011	0.00	216.3	0.309	16.35	0.31	0.37
L-VY	5185	0.00	251.9	0.304	18.6	0.27	0.32
V-AC	11921	37.02	1008.9	0.658	20.74	0.66	0.56
V-VY	12974	42.34	2040.5	0.776	27.88	0.78	0.60

### 2.3.3 Caractérisation dynamique

#### 2.3.3.1 Protocole d'essai d'impact par tour de chute

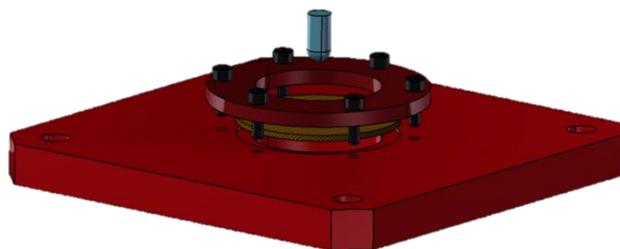
Les essais d'impact sont réalisés sur puit de chute de la gamme CEAST (Figure 2-16). Ce dispositif consiste à relâcher une masse d'une hauteur donnée. L'énergie de pesanteur est convertie en vitesse pour des impacts avec des énergies allant jusqu'à 750J. Un système d'accumulation d'énergie par ressort permet d'augmenter l'énergie d'impact à 1800J. Le puit de chute est équipé d'un système anti-rebond qui permet lors d'un impact non-traversant de récupérer l'impacteur après le premier contact avec l'échantillon. Un capteur de force d'une

capacité maximale de 90kN permet de récupérer l'effort d'impact. Un système formé de deux capteurs inductifs permet de mesurer la vitesse de l'impacteur juste avant le contact avec l'échantillon.



*Figure 2-16 Dispositif de puit de chute*

L'éprouvette testée est un disque de diamètre 110mm et d'épaisseur comprise entre 3 et 4mm. La forme du disque est choisie afin de limiter l'influence des conditions aux limites sur le mécanisme de rupture. L'éprouvette est positionnée dans un montage et serrée par une couronne de diamètre intérieur 85mm (Figure 2-17). Le serrage est assuré par 6 vis M8 sérés au couple de 10Nm pour une pression de serrage de 2MPa. L'impacteur de forme hémisphérique de diamètre 16mm permet d'avoir un rapport entre la surface libre et le diamètre de l'impacteur supérieur à 5, et ainsi de négliger l'influence des conditions aux limites. L'impacteur est fixé sur un charriot pouvant être lesté de 5 à 70kg afin de faire varier l'énergie d'impact.



*Figure 2-17 Montage d'impact*

Tous nos essais seront réalisés à masse ( $m = 5,659kg$ ) d'impacteur fixe, et à hauteur d'impact variable. La masse est la plus faible possible afin d'obtenir des vitesses d'impact les plus élevées possible. L'énergie et la vitesse d'impact sont déterminées par les équations (2.14) et (2.15)

$$E = m \cdot g \cdot h \quad (2.14)$$

$$v = \sqrt{2 \cdot g \cdot h} = \sqrt{\frac{2 \cdot E}{m}} \quad (2.15)$$

L'objectif de ces essais est d'observer différents niveaux d'endommagement tels que des ruptures de fibres, décohésion entre les fibres et la matrice, délaminage, etc ainsi que leur énergie associée. Pour cela, plusieurs énergies d'impact sont testées allant de la perforation complète à l'endommagement invisible à l'œil nu.

Les acquisitions sont réalisées avec une fréquence d'échantillonnage de 2MHz pour une durée de 50ms. Le capteur de vitesse, situé juste avant le point d'interaction, sert de Trigger pour démarrer l'acquisition. Les données sont ensuite traitées afin de déterminer la position et la vitesse de l'impacteur pendant l'essai, ainsi que l'énergie absorbée par le matériau. L'effort d'impact est proportionnel à la tension retournée par le capteur d'effort monté sur l'impacteur (2.16).

$$F_{impact} = k \cdot U_{capteur} \quad k = 1.16896 \cdot 10^{-3} N \cdot V^{-1} \quad (2.16)$$

A chaque instant, on détermine alors l'accélération de l'impacteur à l'aide du principe fondamental de la dynamique qui définit une relation entre l'accélération d'un mobile, les forces qu'il subit et sa masse (2.17). En négligeant les frottements dans le système de guidage de l'impacteur, on peut alors calculer l'accélération à l'aide de la formule (2.18)

$$\sum \vec{F}_{ext \rightarrow solide} = m_{solide} \cdot \vec{\Gamma}_{solide} \quad (2.17)$$

$$\Gamma_{\text{impacteur}} = g - F_{\text{impact}}/m_{\text{impacteur}} \quad (2.18)$$

La vitesse est ensuite obtenue par intégration de l'accélération, et la position par intégration de la vitesse. Comme les données obtenues sont discrètes, nous utiliserons une somme pour approximer l'intégrale (2.19)(2.20).

$$V_{\text{impacteur}} = \int \Gamma_{\text{impacteur}} dt \approx \sum_{i=0}^n \Gamma_i \cdot \Delta t + v_0 \quad (2.19)$$

$$Z_{\text{impacteur}} = \int V_{\text{impacteur}} dt \approx \sum_{i=0}^n V_i \cdot \Delta t \quad (2.20)$$

L'énergie absorbée par le matériau pendant l'impact est mesurée en intégrant l'effort d'impact par le déplacement de l'impacteur (2.21).

$$E_{\text{impact}} = \int F_{\text{impact}} \cdot dZ \approx \sum_{i=1}^n F_i \cdot (Z_i - Z_{i-1}) \quad (2.21)$$

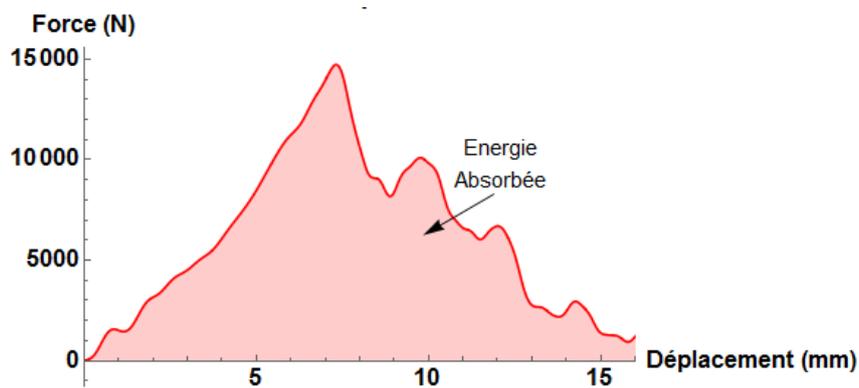


Figure 2-18 Courbe d'effort pendant un impact sur puit de chute

### 2.3.3.2 Résistance à l'impact et énergie absorbée par les composites

Alors que les composites renforcés de fibres de verre ont un endommagement invisible à l'œil après un impact à 30J, ceux renforcés de fibres de lin sont entièrement perforés aux mêmes énergies. Les éprouvettes en verre sont donc testées entre 30 et 150J, alors que celles en lin sont testées entre 5 et 30J.

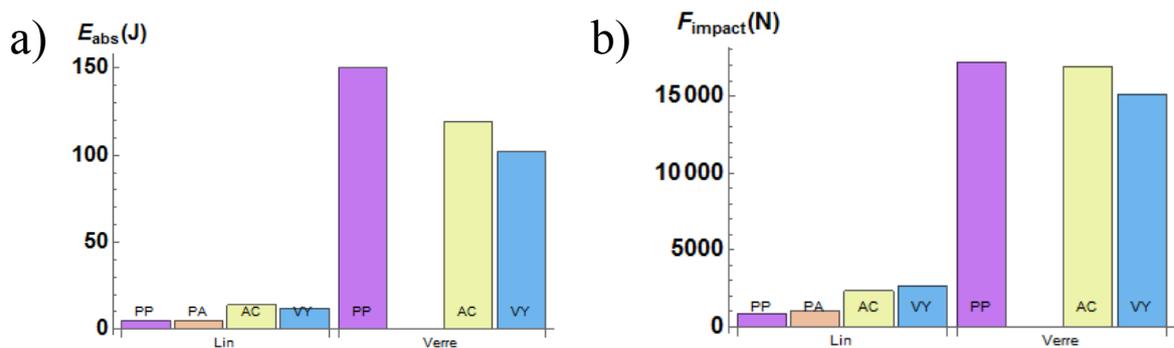


Figure 2-19 a) Energie absorbée et b) Force maximale d'impact des différents composites étudiés

L'analyse des faciès de rupture des deux types de matériaux montre des différences dans les mécanismes d'endommagement (Tableau 2-9 et Tableau 2-10). On constate que les composites renforcés de fibres de verre ont des fissures de délaminage visibles par transparence s'étendant au-delà de la zone d'impact. On constate aussi une augmentation de l'épaisseur du matériau après l'impact, preuve de la présence de défaut dans l'épaisseur du matériau. Bien que les matériaux aient été testés jusqu'à perforation complète, le trou créé par l'impacteur se referme après l'avoir retiré, signe d'une importante déformation élastique lors de l'impact.

Pour les composites à base de lin et pour les résines acryliques et vinylester, l'endommagement est très localisé autour de la zone d'impact. On observe de nombreuses déchirures du tissu et un délaminage dans la zone affectée. Le retour élastique est presque inexistant.

Pour les éprouvettes utilisant les résines Polypropylène et Polyamide 11, on constate une rupture complète à une énergie de 5J. La rupture se fait par « plugging », c'est à dire par projection d'un disque du matériau du diamètre de l'impacteur. La rupture se faisant donc par cisaillement du matériau.

La Figure 2-19 résume les propriétés mesurées pour les 7 matériaux testés. On constate une différence importante entre les propriétés des composites en Lin par rapport à ceux en verre, avec un rapport de 5 en termes d'énergie absorbée et d'effort d'impact. Les matrices thermoplastiques, à savoir le polypropylène et l'acrylique ont des propriétés plus intéressantes à l'impact que le vinylester.

Tableau 2-9 Endommagement des composites renforcés de Lin après impact

	5J	10J	15J	30J
L-AC				
L-VY				
L-PA				
L-PP				

Tableau 2-10 Endommagement des composites renforcés de Verre après impact

	30J	75J	100J	150J
V-AC				
V-VY				
V-PP				

#### 2.4 Conclusion Partielle

La caractérisation en traction, en cisaillement et à l'impact de 7 composites utilisant 2 renforts et 4 résines différentes a montré des différences notables de comportement selon les constituants du matériau. La fibre de lin peut dans un premier temps être comparée aux fibres de verre qu'elle est censée remplacer à long terme. A résine équivalente, les composites renforcés de la fibre naturelle possèdent un module élastique légèrement inférieur à son concurrent. Cependant si l'on compare les propriétés spécifiques des deux composites, c'est-à-dire le module par unité de masse, la différence entre les deux matériaux est moindre. La faible densité du lin joue donc en sa faveur et si l'on considère uniquement la rigidité du matériau, les composites renforcés de fibres naturelles ont effectivement le potentiel de remplacer les polymères renforcés de fibres de verre.

Cependant, en termes de résistance, aussi bien à la traction en statique, et à la perforation en dynamique, les composites renforcés de fibres naturelles ne sont pas à la hauteur des attentes. On peut mesurer une résistance à la rupture et une énergie absorbée 5 fois inférieure à celle des composites renforcés de fibres de verre. Les faciès de rupture montrent un mode de rupture par

déchaussement des fibres de la matrice et donc présage une faible résistance interfaciale entre les fibres et la matrice.

Selon la matrice utilisée, le comportement des composites varie également. Notre dispositif de mise en forme par thermocompression a entraîné une dégradation thermique des fibres de lin lors de la mise en forme du composite Lin/PP et Lin/PA. En effet, afin de d'obtenir une résine suffisamment visqueuse pour permettre l'imprégnation des fibres, des températures supérieures à 170°C ont dû être utilisées, température à laquelle les fibres naturelles commencent à se dégrader. Un équipement ayant une meilleure stabilité en température, aussi bien dans l'espace que dans le temps, ainsi qu'un cycle de compression optimisé pourrait corriger ce défaut de fabrication. Néanmoins, dans notre étude, les résistances en traction mesurées sur les composites Lin/PP et Lin/PA sont bien inférieures à celle du polymère pur, et une résistance à l'impact tellement faible qu'elle n'a pu être mesurée à l'aide de notre dispositif expérimental.

La résine acrylique Elium® reste la plus intéressante des matrices testées. Sa faible viscosité assure une bonne imprégnation des fibres, et sa polymérisation à température ambiante évite tout risque d'endommagement thermique de la fibre naturelle. Comparé au vinylester, l'Elium® semble avoir une meilleure compatibilité avec le lin comme le montre une résistance à rupture du composite supérieure, et ce malgré des propriétés mécaniques de la résine initialement plus faibles. Au global, le composite lin/acrylique est celui possédant le module élastique, le module à rupture, et la résistance à l'impact les plus élevés tout en étant recyclable grâce au comportement thermoplastique de la résine. Le couple de matériau Lin/Elium est aujourd'hui devenu assez populaire, et il est possible de trouver plusieurs auteurs référencant des valeurs de résistance supérieures à celle mesurée dans notre étude. À titre d'exemple, on peut citer les résistances à rupture mesurées par Monti et al. [50] de l'ordre de 150MPa pour un composite comparable à celui de notre étude, à savoir un Lin/Elium de fraction volumique d'environ 40% et ayant un tissage taffetas  $[0,90]_n$ . Il est donc encore possible d'améliorer les propriétés du matériau Lin/Elium en travaillant par exemple sur la structure du renfort, en utilisant par exemple un grammage de pli plus faible (une valeur de 200g/m<sup>2</sup> a été utilisée par Monti et al. comparée au 700g/m<sup>2</sup> de notre étude), mais également en optimisant les paramètres procédés. Dans l'étude du vieillissement hygrothermique qui suit, ce sont les variations de propriétés qui nous intéresseront et par conséquent les propriétés initiales du matériau ont une importance moindre.



## ***Chapitre 3 :***

# ***ÉTUDE DU CYCLAGE HYGROTHERMIQUE DES COMPOSITES RENFORCÉS DE FIBRES NATURELLES***

### ***3.1 Introduction***

Il est aujourd'hui indéniable que les fibres naturelles ont un potentiel certain pour renforcer les structures polymères. Leurs propriétés mécaniques sont suffisantes pour être utilisées dans des matériaux composites. Leur principal atout par rapport aux fibres de verre, leur principal concurrent, est leur aspect écologique. En effet, les fibres naturelles comme le lin ou le chanvre ont un bilan énergétique très avantageux. Leur culture est peu gourmande en matière minérale et par conséquent ne nécessite presque aucun apport d'engrais dès lors que celle-ci est intégrée dans une rotation de culture. De plus, très peu d'insectes ou parasites sont néfastes pour ces plantes ce qui limite l'utilisation d'insecticides ou d'autres produits phytosanitaires. Au global, très peu d'interventions humaines sont nécessaires pour obtenir une bonne culture de lin : s'ajoute à cela sa recyclabilité naturelle. En effet, comme toutes les fibres naturelles, le lin se décompose naturellement sous l'action de l'humidité couplée à celle des bactéries, ce qui facilite leurs traitements en fin de vie.

Cependant, cet atout majeur en fait également sa plus grande faiblesse. En effet, le vieillissement des fibres naturelles n'apparaît pas seulement en fin de vie du produit, mais également lors de son utilisation. De nombreux articles recensent aujourd'hui les effets du vieillissement hydrothermal sur les fibres naturelles [51][52][53][54][55][56][57][58][59]. On peut noter par exemple une baisse du module élastique, de la résistance à rupture, de la ténacité, de la résistance des interfaces avec la matrice. Ces pertes de propriétés sont suffisamment importantes pour causer une détérioration majeure des structures renforcées de fibres naturelles. Cependant aujourd'hui, il est impossible de définir une durée de vie théorique de ces matériaux, puisque la plupart des essais de caractérisation sont réalisés sur des composites à un stade de vieillissement donné, et uniquement à titre comparatif avec le composite sain. Très peu d'études proposent de suivre l'évolution d'une propriété tout au long du vieillissement. De plus, en

condition réelle d'utilisation, les composites renforcés de fibres naturelles subiront les changements de météo, et par conséquent subiront constamment des cycles d'humidification et de séchage. Ce cyclage peut avoir un effet différent d'un vieillissement en condition constante. A. Céline [60] a effectué lors de sa thèse une étude sur différentes fibres naturelles dans laquelle elle a effectué des cycles de vieillissement en atmosphère humide et en immersion sur des torons de fibres. Elle a mesuré une modification des propriétés mécaniques des fibres sèches après chaque cycle, ce qui met en évidence un endommagement irréversible des fibres auxquelles va se superposer l'effet de l'humidité dans le matériau.

Dans ce chapitre, nous proposons un protocole de vieillissement cyclique d'un composite Lin/Acrylique. Des essais de traction ont été réalisés à différents stades de vieillissement sur composite sec et humide afin de mesurer l'évolution du module élastique et de la contrainte à rupture. L'objectif est de pouvoir dissocier l'effet direct de l'humidité sur le composite, qui est réversible par séchage, de l'effet d'un endommagement hygrothermique irréversible. Des observations des faciès de rupture par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que des analyses par diffraction des rayons X (XRD) ont également été effectuées afin de déterminer les causes de cet endommagement. Enfin les essais expérimentaux seront utilisés afin de proposer un modèle phénoménologique de vieillissement et d'endommagement hydrothermal qui permettra par la suite d'estimer la durée de vie d'un composite renforcé de fibres naturelles.

### ***3.2 Etude de l'absorption et la désorption d'eau dans les composites soumis à un cycle hygrothermique***

#### ***3.2.1 Protocole***

Le chapitre II de ce mémoire a montré que le composite Lin/Elium était une bonne alternative au composite renforcé de fibres de verre. La résine Elium possède toutes les caractéristiques d'un thermoplastique en termes de recyclabilité, tout en ayant la facilité de mise en forme et les performances d'un thermodurcissable. C'est donc naturellement que ce matériau a été sélectionné pour la réalisation des essais de cyclage en humidité. Le vieillissement sera également testé sur un composite Verre/Elium qui permettra de comparer la réponse des composites renforcés de fibres naturelles et de fibres de verre. Ces essais supplémentaires permettront également de mesurer l'effet que peut avoir le vieillissement sur la résine acrylique pour le soustraire aux mesures faites sur le Lin/Elium. Idéalement, les mesures de vieillissement auraient également dû être faites sur la résine Elium pure. Malheureusement, la production de

plaques en Elium pure a généré l'apparition de bulles dans le matériau qui pouven altérer les résultats. Les mesures ont néanmoins été réalisées sur des échantillons de vinylester pure qui permettront d'identifier le comportement caractéristique d'un polymère soumis à l'humidité.

Les essais cycliques de vieillissement hygrothermique ont été réalisés en atmosphère humide contrôlée par une enceinte climatique Weiss WK0 suivant le tracé présenté Figure 3-1.

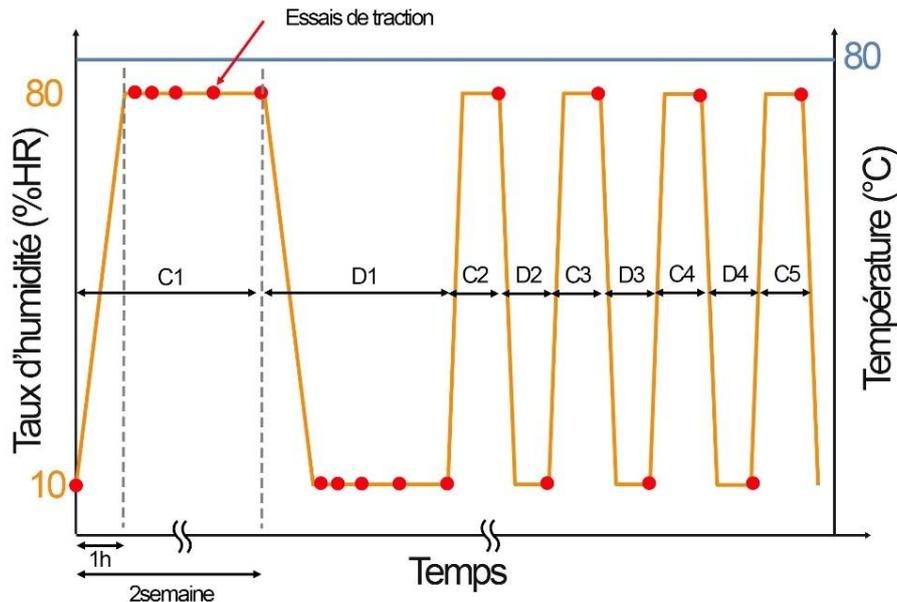


Figure 3-1 Cycle de vieillissement

La température et l'humidité ont été sélectionnées de tel sorte que le vieillissement soit accéléré au maximum et que l'amplitude entre la phase humide et la phase sèche soit la plus importante possible afin d'augmenter la précision de nos mesures. Le coefficient de diffusion qui représente la vitesse d'absorption est sensible à la température  $T$  en suivant une loi d'Arrhenius (3.1) où  $D$  représente la diffusivité du matériau,  $E_D$  l'énergie d'activation thermique, et  $R$  la constante des gaz parfaits.

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{R \cdot T}} \quad (3.1)$$

Autrement dit, plus la température est élevée, plus l'absorption et la désorption d'humidité sont rapides. Cependant les polymères, et notamment les thermoplastiques, sont des matériaux sensibles à la température. Ils sont caractérisés par une température de transition vitreuse qui définit le passage d'un état solide, à un état visqueux. Les fabricants de polymères

définissent généralement une température maximale d'utilisation en continu bien inférieur à la température de transition vitreuse pour laquelle le comportement mécanique du polymère peut être considéré comme constant. Cette température est fixée à 90°C pour la résine Elium, d'où des essais réalisés à 80°C. Les seuils d'humidité ont été choisis à partir des isothermes de sorption déterminés par Celino [60] qui montre une relation linéaire entre le taux d'humidité à saturation des fibres naturelles et l'humidité relative de l'air, et ce pour une humidité ambiante entre 10 et 80%HR. Ces valeurs étant compatibles avec les valeurs atteignables par notre enceinte climatique, elles ont donc été sélectionnées comme limites basse et haute de nos cycles.

Un essai préalable a montré que le composite Lin/Elium® nécessitait environ 1 semaine pour atteindre la saturation en humidité. Des cycles de deux semaines sont alors définis afin de maintenir le composite à un état humide suffisamment longtemps pour qu'un endommagement dû à l'humidité puisse apparaître. La prise d'humidité étant rapide dans un premier temps, puis se stabilisant, les mesures n'ont pas été réalisées à intervalle de temps régulier. Le Tableau 3-1 présente les intervalles entre les différents prélèvements d'échantillons. Ce protocole s'inspire de la norme EN3615 [61], mais a été modifié afin d'être plus adapté à la durée de vieillissement de nos composites et dans le but d'obtenir 8 mesures tous les 14 jours. Le calendrier a pu être adapté le cas échéant pour des impératifs d'organisation. Aucune mesure intermédiaire n'a été réalisée afin de perturber le moins possible l'environnement de l'enceinte climatique, et de limiter le temps passé par les échantillons hors de celle-ci.

*Tableau 3-1 Date des mesures à partir du début de chaque cycle*

Mesure 0	0	Mesure 5	5j 11h
Mesure 1	5h15min	Mesure 6	7j 21h
Mesure 2	21h	Mesure 7	10j 17h 15min
Mesure 3	1j 23h 15min	Mesure 8	14j
Mesure 4	3j 12h		

### **3.2.2 Absorption des composites**

L'absorption d'humidité est communément déterminée par une mesure de variation relative de masse lors d'un cycle d'absorption d'humidité. Pour cela, les éprouvettes sont préalablement amenées à un état supposé sec à l'aide d'un cycle de séchage en enceinte climatique à 50°C et 10%HR pendant 3 semaines. Une fois sèche, un suivi gravimétrique est effectué. Pour cela, les éprouvettes sont pesées à l'aide d'une balance Sartorius CP d'une

précision de 0.1mg afin d'obtenir la masse des échantillons sec  $M_0$ . Pendant les cycles de vieillissement, les éprouvettes sont régulièrement pesées suivant le planning présenté dans le Tableau 3-1, et la teneur en eau du composite  $C(t)$  est calculée à l'aide de l'équation (3.2) où  $M_0$  et  $M(t)$  représente respectivement la masse de l'échantillon avant vieillissement et à l'instant  $t$ . Cette méthode de détermination est basée sur l'hypothèse que la variation de masse est uniquement due à l'absorption et la désorption d'humidité et qu'aucun autre phénomène gazeux ou réaction chimique n'entre en jeux. Les essais sont réalisés sur des éprouvettes de dimension 60x60x4mm découpées au jet d'eau à partir de plaques de composite. Dans cette configuration où l'épaisseur est faible par rapport aux autres dimensions de l'éprouvette, la diffusion peut être considérée comme unidirectionnelle dans la direction normale au plan de la plaque.

$$C(t) = \frac{M(t) - M_0}{M_0} \quad (3.2)$$

La variation relative de masse pour les trois matériaux testés est représentée dans la Figure 3-2. On distingue nettement les différents cycles d'absorption (référéncés par la lettre C pour charge) et les cycles de séchage (référéncés par la lettre D pour Décharge). On distingue des similitudes de comportement entre les différents matériaux. Tous suivent un comportement Fickien caractérisé par une vitesse d'absorption élevée en début de cycle, et plateau asymptotique à la fin de celui-ci. Cependant, les paramètres d'absorption diffèrent d'un matériau à l'autre. On notera par exemple un taux d'humidité à saturation de plus de 3% pour le composite Lin/Elium, alors qu'il est de 0.3% pour le composite Verre/Elium et de 0.6% pour le vinylester. Des différences de vitesse de diffusion sont également notables sur les courbes avec un temps pour atteindre la saturation en humidité différent pour chaque matériau, avec des valeurs de l'ordre de 3 jours pour le composite Lin/Elium, de 5 jours pour le vinylester et de plus d'une semaine pour le Verre/Elium.

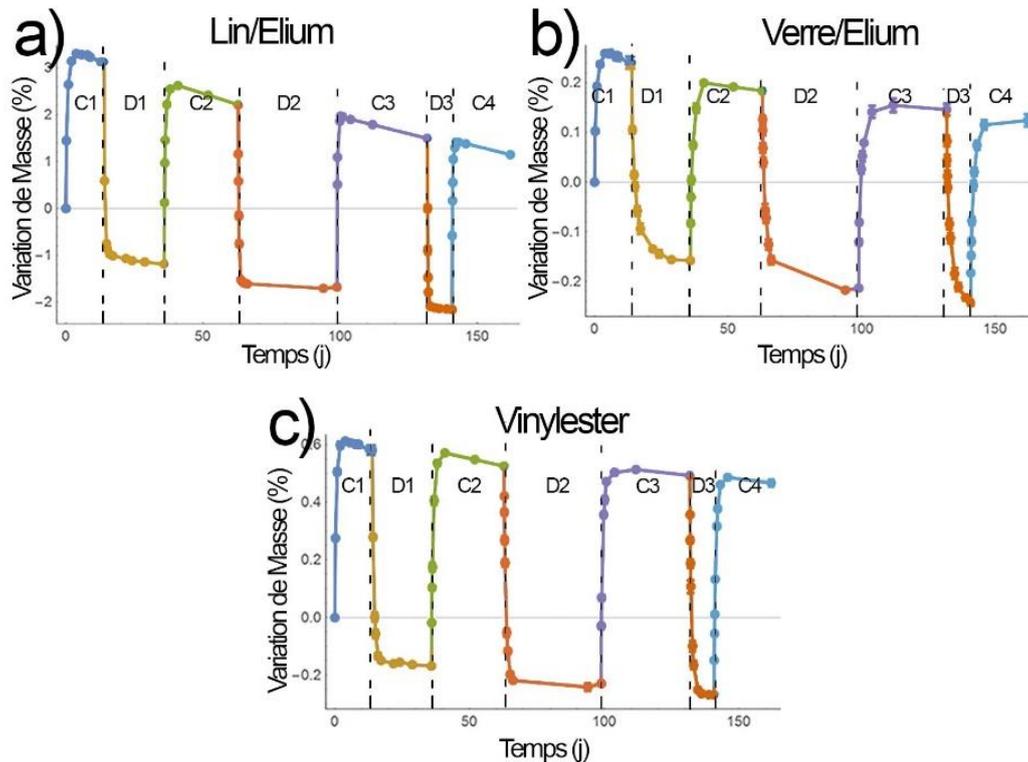


Figure 3-2 Courbe d'absorption des composites a) Lin/Elium® b) Verre/Elium et du c) vinylester pure soumis à un cycle de vieillissement

On peut également remarquer que passé le premier cycle de vieillissement, la variation de masse prend des valeurs négatives. Or, selon l'équation (3.2), celle-ci correspond à l'humidité présente dans le matériau, qui, par définition est strictement positive. Deux hypothèses sont alors possibles. Soit la masse initiale  $M_0$  ne correspond pas à la masse sèche du composite, et donc une valeur de variation négative représente un état plus sec que l'état initial. Soit les composants du composite se dégradent et causent une perte de masse. La première hypothèse est peu probable, puisque la valeur de variation de masse à la fin de chaque cycle de décharge n'est pas constante, mais diminue cycle après cycle. A l'inverse, plusieurs observations confortent la seconde hypothèse. On remarque tout d'abord que, des lors que le composite atteint la saturation en humidité, on n'observe pas la stabilisation de la variation de masse, mais une légère baisse de celle-ci. De plus, après fabrication des composites, et avant le premier cycle de vieillissement, les composites dégagent une odeur caractéristique du monomère utilisé. Passé le premier cycle de vieillissement, cette odeur disparaît. Selon une discussion avec la société Arkema, fournisseur de la matrice Elium, il existe un résidu de monomère non-polymérisé à la fin de la fabrication du composite. Ce résidu se vaporise à 80°C, d'où sa disparition lors des premiers cycles de vieillissement et le palier important entre le

premier et le second cycle qu'on retrouve aussi bien pour le Lin/Elium que pour le Verre/Elium. De la même manière, d'autres éléments peuvent être dégradés par le cyclage hydrique, notamment dans le lin qui subit une perte de masse importante tout au long du processus de vieillissement. Cette dégradation semble être activée par le taux d'humidité puisque la pente décroissante est plus importante à fort taux d'humidité (C1, C2, C3, C4) qu'à la fin d'un cycle de séchage (D1, D2, D3). Nous reviendrons plus tard sur l'origine de ses dégradations.

### 3.2.3 Impact du cyclage sur les paramètres de diffusion

Il est difficile de comparer les cycles d'absorption et de désorption sur la Figure 3-2 puisque les origines et les amplitudes sont différentes. La Figure 3-3 affiche les mêmes informations que la figure précédente pour le composite Lin/Elium, mais en ayant superposé tous les cycles d'absorption, et en ayant normalisé les amplitudes afin qu'elles varient entre 0 et 1. Ainsi, il est plus aisé de comparer les vitesses d'absorption et de désorption, celle-ci étant indépendantes de la valeur initiale et finale du cycle d'absorption.

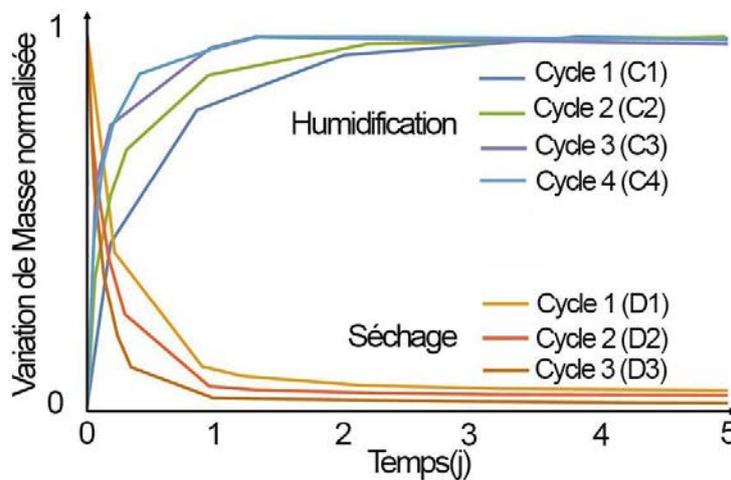


Figure 3-3 Comparaison des cycles normalisés d'absorption et de désorption du composite Lin/Elium

On peut remarquer que tous les cycles sont différents avec une tendance évidente. Plus le matériau subit de cycles de vieillissement, plus son absorption est rapide. Cette constatation est vraie pour les cycles d'humidification, mais également de séchage. Or, la variation de masse exprimée sur ce graphique est en fait la superposition de deux effets, qui sont la prise d'humidité et l'endommagement. On peut alors supposer que la vitesse d'absorption d'humidité est constante d'un cycle à l'autre, mais que l'endommagement varie lui au cours du temps. On peut alors également supposer au vu des résultats que l'endommagement est plus important lors des

premiers cycles de vieillissement pour tendre vers une valeur asymptotique. Le comportement observé lors des cycles D3 et C4 se rapprocherait de la courbe d'absorption d'humidité du composite Lin/Acrylique.

Les cycles de vieillissement suivant un comportement Fickien, la diffusivité  $D$  et l'humidité à saturation  $M^\infty$  ont été déterminées pour chacun des cycles d'humidification et de séchage. La loi de Fick[22] peut être résumée par l'équation différentielle (3.3) qui définit la vitesse d'absorption d'humidité en fonction du gradient de concentration en humidité. Plus de détails sur l'origine de cette équation seront donné dans le Chapitre IV.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}(C)}) \quad (3.3)$$

Dans le cas d'une plaque de grande dimension par rapport à son épaisseur, la diffusion peut être considérée comme purement orthogonale au plan de la plaque [62]. Dans ces conditions, l'équation de Fick peut être simplifiée par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.4)$$

Dès lors, que le matériau est soumis à un environnement humide, les surfaces exposées atteignent instantanément leur humidité à saturation et celle-ci ne varie plus au cours de la diffusion. Par conséquent, les conditions aux limites du problème peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} C(t) = C_0 & & 0 < z < h & & t \leq 0 \\ C(t) = C^\infty \cdot H(t) & & z = 0, z = h & & t > 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Où  $C_0$  représente la concentration initiale du matériau,  $C^\infty$  est la concentration aux conditions limites, et  $H(t)$  est la fonction de Heaviside. La solution du problème composée par les équations (1.4) et (1.5) et donnée par Jost[63] est :

$$\frac{C(t) - C_0}{C^\infty - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2j+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t}{h^2}}}{(2j+1)^2} \text{Sin} \frac{(2j+1)\pi \cdot z}{h} \quad (3.6))$$

Où  $h$  correspond à l'épaisseur de l'éprouvette et  $t$  est le temps d'exposition. L'intégration de cette équation pour  $0 \leq z \leq h$  conduit à l'équation d'absorption du composite suivante.

$$\frac{C(t) - C_0}{C^\infty - C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2j+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t}{h^2}}}{(2j+1)^2} \quad (3.7)$$

Cette équation est utilisée afin de déterminer les paramètres de diffusion  $D$  ainsi que l'humidité initiale  $C_0$  et l'humidité à saturation  $C^\infty$  et ce à l'aide d'un fitting des courbes d'absorption à l'aide d'une méthode des moindres carrés.  $M_0$  prend des valeurs négatives à cause d'un endommagement de la matrice et de la fibre. Lors des cycles de vieillissement, la capacité maximale d'absorption du composite à chaque cycle est déterminée par  $C^\infty - C_0$ . L'évolution des paramètres d'absorption pour tous les matériaux sont présentés dans la Figure 3-4. Les coefficients de diffusion sont présentés en valeur absolue afin de pouvoir comparer les cycles d'absorption des cycles de désorption.

On peut noter pour le Lin/Elium une augmentation de la diffusivité qui coïncide avec les observations faites sur la Figure 3-3. A l'inverse, le composite Verre/Elium et le Vinylester pure subissent une baisse de la diffusivité après le premier cycle d'humidification, puis celle-ci reste constante au long des cycles de vieillissement. Le premier cycle de vieillissement permet dans ce cas d'homogénéiser le matériau en évacuant en particulier les monomères résiduelles du composite.

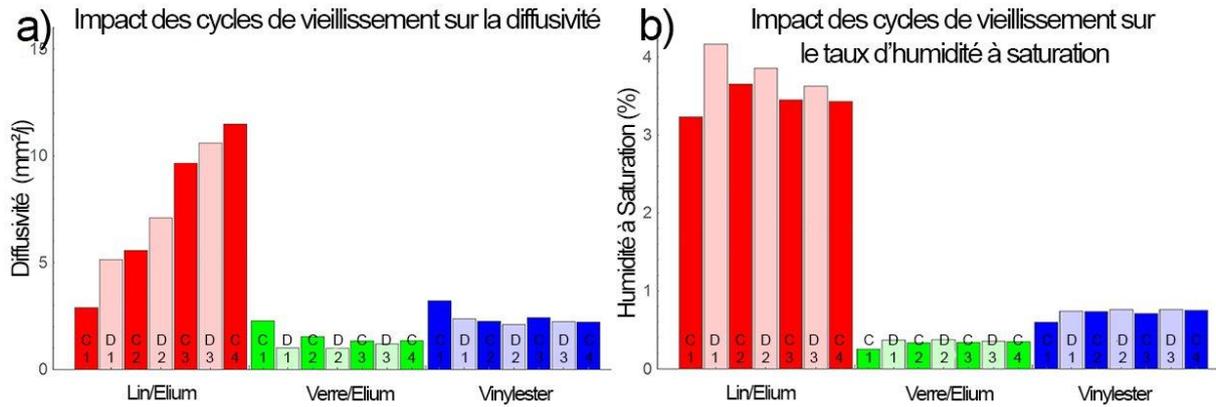


Figure 3-4 Evolution des paramètres de diffusion après cyclage

Figure 3-4(b) montre que le taux d'humidité à saturation, qui correspond à la différence de variation de masse entre le début et la fin d'un cycle, ne varie pas d'un cycle à l'autre. A la vue de la Figure 3-4(b), et notamment des données du concernant le Lin/Elium, on pourrait supposer que le taux d'humidité à saturation lors des cycles d'absorption est différent des cycles de désorption. Cependant, à cause du palier de saturation mal défini observé sur les courbes de sorption (Figure 3-2), le taux d'humidité à saturation lors des phases d'absorption est sous-estimé alors que celui lors des phases de désorption est surestimé. Amandine Céline[60] a mesuré un comportement identique sur des fibres de lin pure soumis à des cycles de vieillissement entre 80 et 30% d'humidité.

### 3.3 Impact du vieillissement sur le comportement mécanique

#### 3.3.1 Evolution du comportement en traction du composite

Le vieillissement hygrothermique cause une chute des propriétés mécaniques des composites renforcés de fibre naturelles. Toutes les propriétés sont impactées, de la traction au cisaillement, en passant par l'impact. Dans cette partie, nous allons uniquement traiter le comportement en traction pour différentes raisons. L'absorption d'humidité étant très rapide en début de cycle, le temps entre la caractérisation de deux éprouvettes doit être le plus court possible afin d'éviter les divergences entre deux échantillons. De plus, le protocole de traction nécessite une mise en place de l'échantillon et un temps d'essai relativement court, ce qui limite le temps d'exposition de l'éprouvette au milieu ambiant. Enfin, un essai de traction apporte plusieurs informations, notamment la rigidité du matériau, sa résistance ainsi que sa ductilité. Une étude de l'endommagement des éprouvettes permet en complément d'identifier les mécanismes de rupture du composite.

Les essais de traction sont réalisés à l'aide du protocole présenté dans le Chapitre II. Les essais sont donc réalisés sur des éprouvettes de dimension 200x25x4mm sans talon, et maintenu par des mors mécanique sur une longueur de 30mm de part et d'autre de l'éprouvette. Les essais sont effectués à 1mm/min sur minimum 3 éprouvettes par mesure, avec un suivi des déformations par extensométrie optique. La Figure 3-5 représente le comportement en traction du composite Lin/Elium et Verre/Elium avant et après 5 cycles de vieillissement.

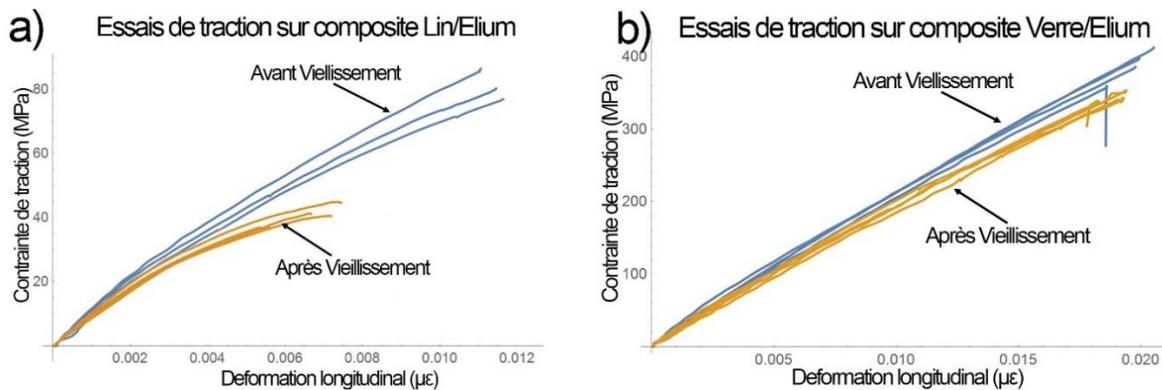


Figure 3-5 Comparaison du comportement en traction du composite a) Lin/Elium et b) Verre/Elium avant et après vieillissement hydrique.

On peut noter une différence majeure de comportement entre le Lin/Elium pré et post vieillissement. On notera une baisse significative de la résistance à la traction, une baisse de rigidité ainsi qu'une baisse de la ductilité. Le comportement du Lin/Elium après vieillissement semble tendre vers le comportement observé sur le composite Lin/PP ou Lin/PA11 dans le chapitre précédent. Pour rappel, on avait pu noter une défaillance de la résistance interfaciale de ces deux composites à l'aide des essais de traction mais également d'impact. On peut alors d'ores et déjà supposer que le vieillissement entraîne une dégradation de l'interface fibre/matrice. A l'inverse le comportement du composite Verre/Elium varie à peine lors du vieillissement. On notera seulement une légère baisse de résistance et de module élastique. Cette modification étant légère, et les fibres de verre étant réputées pour être insensibles à l'humidité, on peut attribuer ces modifications à l'impact de l'humidité sur la résine acrylique.

Ce comportement a déjà été relevé dans la littérature par de nombreux auteurs. On pourra par exemple noter les résultats de Alamri et Low [29] et Arbelaiz et al.[35] qui ont mesuré une baisse de rigidité et de résistance après humidification du composite aussi bien en traction qu'en flexion. Cette baisse est d'autant plus importante pour les composites ayant une fraction volumique de fibres naturelles élevée. On pourra également noter les données de Dhakal et al.

[55] qui montrent également une baisse du module élastique, mais une hausse de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture. Ces essais ont été réalisés sur un composite ayant juste atteint la saturation en humidité, et donc pour lequel l'endommagement causé par l'humidité est négligeable en comparaison de l'effet plastifiant de l'humidité sur le composite.

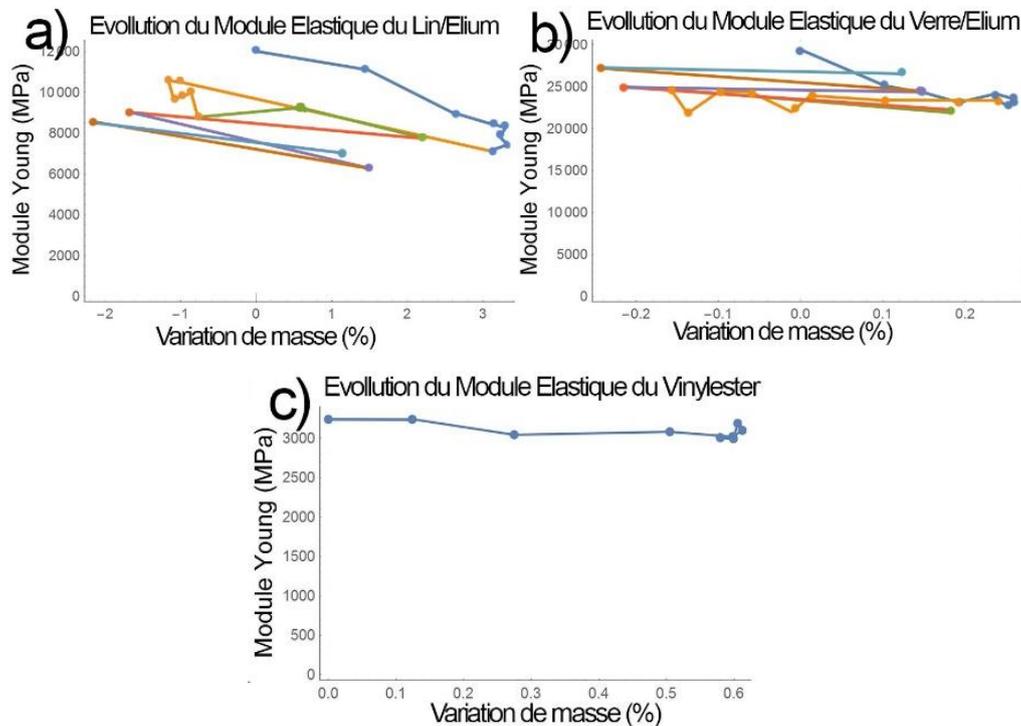


Figure 3-6 Evolution du module élastique des composites a) Lin/Elium b) Verre/Elium c) du Vinylester en fonction de l'humidité (se référer à la figure 3-2 pour la légende des couleurs)

Ce qui nous intéresse le plus dans cette étude n'est pas uniquement l'impact du vieillissement hydrothermal sur les composites renforcés de fibres naturelles, mais également et surtout la vitesse d'évolution de ses propriétés, ainsi que de dissocier l'effet plastifiant de l'eau sur le polymère, de l'endommagement mécanique. La Figure 3-6 montre l'évolution du module élastique des composites Lin/Elium et Verre Elium lors des cycles de vieillissement présentés précédemment, ainsi que l'évolution des propriétés du vinylester lors du cycle C1. Chaque couleur correspond à un cycle de vieillissement selon le code couleur utilisé dans la Figure 3-2.

On peut noter dans un premier temps une sensibilité différente à l'humidité de nos trois matériaux. Le composite Lin/Elium perd environ 50% de sa rigidité après 5 mois de cycles de vieillissement alors que la rigidité du composite Verre/Elium reste presque constante dans un intervalle de +/- 10%. Sur les trois courbes, on peut néanmoins remarquer l'impact direct de

l'humidité sur le module de Young. En effet, sur chaque cycle, aussi bien d'absorption que de séchage, on observe une corrélation linéaire entre les deux paramètres. Plus le matériau est humide, plus faible sera son module élastique. Ce phénomène est évident sur la courbe concernant le Lin/Elium, mais est également vrai pour les deux autres matériaux. Les courbes confirment donc l'effet plastifiant de l'eau sur les polymères. Cette perte de propriété mécanique est simplement due aux molécules d'eau qui en s'intercalant dans les chaînes de polymère les écarte, ce qui a pour effet de diminuer l'intensité des interactions faibles qui les lie et donc par la même occasion de faciliter les mouvements inter-chaînes. Ces modifications ne sont pas dramatiques, puisqu'elles sont réversibles comme on peut le voir sur les courbes précédentes et que par conséquent un simple séchage suffit pour retrouver les propriétés initiales du matériau.

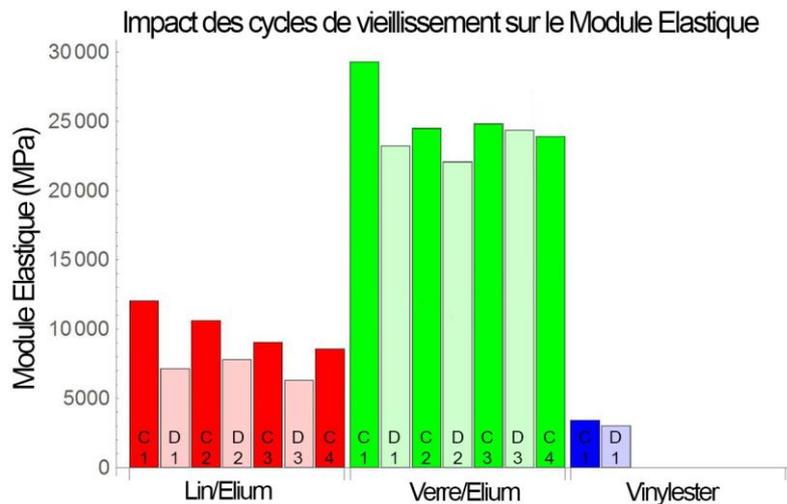


Figure 3-7 Evolution du module élastique des composites au début de chaque cycle

A l'inverse, on observe également une baisse irréversible du module élastique lors du vieillissement. Cette perte de propriété est mise en évidence dans la Figure 3-7 qui retrace l'évolution du module élastique au début de chaque cycle des différents matériaux testés. On peut remarquer pour le Lin/Elium que le module élastique des composites secs (C1, C2, C3, C4) diminue fortement cycle après cycle. Cette baisse se retrouve également sur les composites humides (D1, D2, D3) mais avec une pente plus faible. Pour le composite Verre/Elium, on observe une nette baisse du module entre le premier et le second cycle, mais celui-ci reste quasiment constant par la suite. On retrouve ici l'effet de l'évaporation des monomères résiduels lors du premier cycle à haute température.

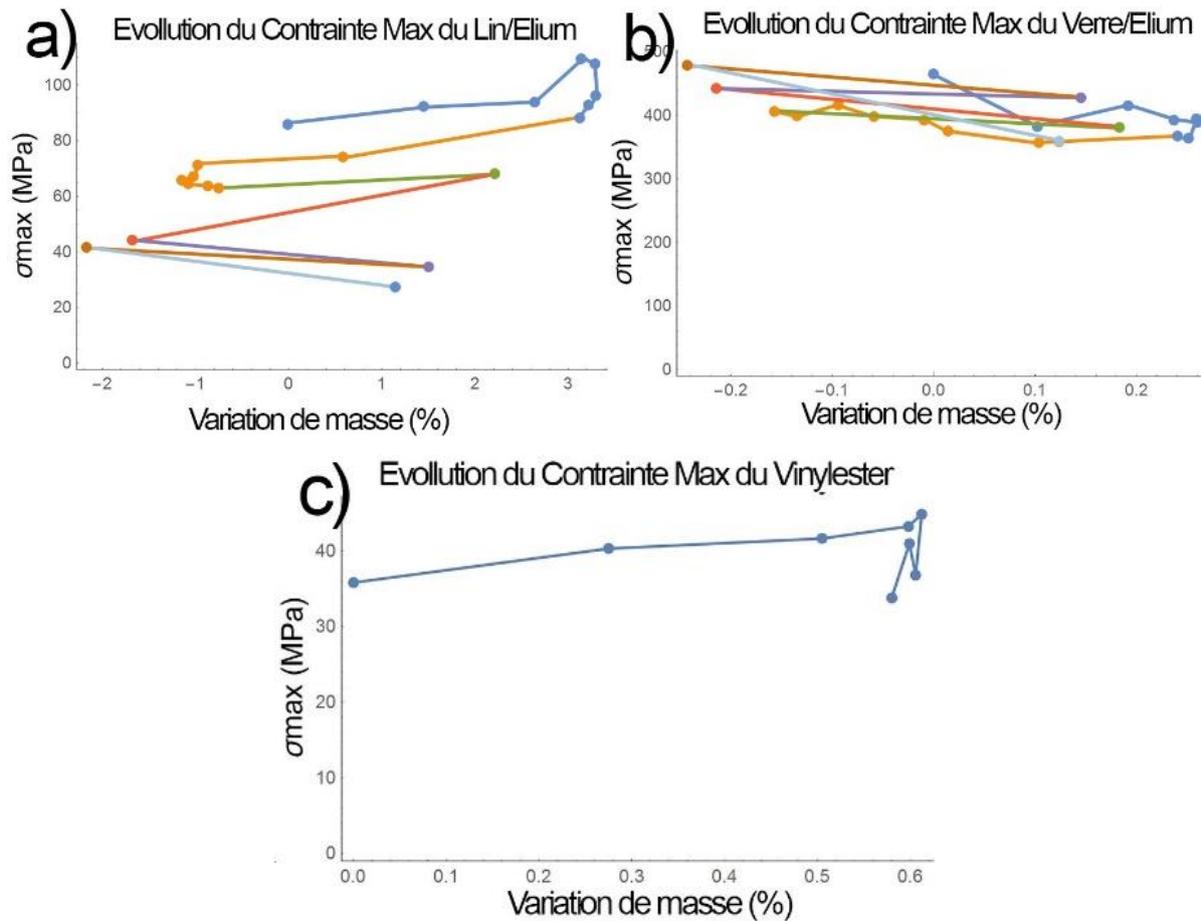


Figure 3-8 Evolution du module élastique des composites en fonction de l'humidité

Les mêmes observations peuvent être faites sur la contrainte à rupture comme le montre la Figure 3-8. L'effet plastifiant de l'humidité se traduit par une augmentation de la contrainte à rupture, notamment pour le composite Lin/Elium ainsi que pour le Vinylester. Etonnamment, la prise d'humidité semble avoir l'effet inverse sur le composite Verre/Elium. En effet, on observe plutôt une tendance à la baisse de la contrainte à rupture avec la prise d'humidité. En parallèle, on retrouve l'effet d'un endommagement irréversible du matériau avec une résistance à rupture qui décroît cycle après cycle. Pour le composite Lin/Elium, la perte de résistance mécanique est plus que significative avec des valeurs allant de 110MPa à 30MPa.

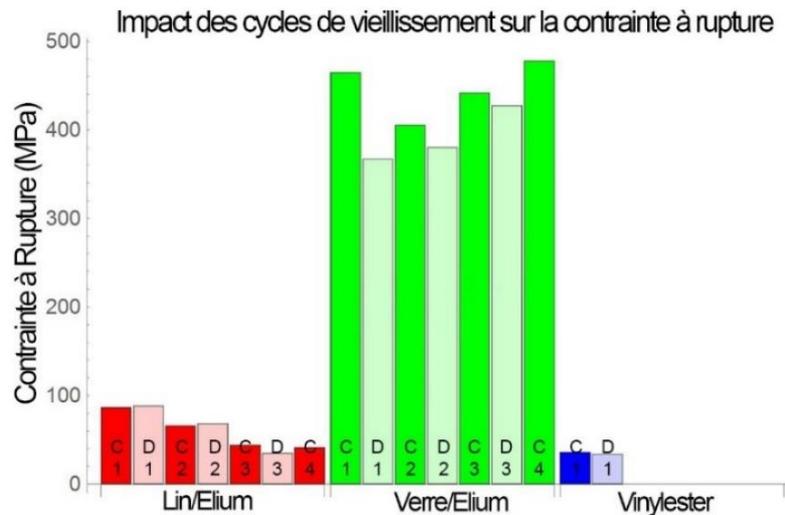


Figure 3-9 Evolution de la contrainte à rupture des composites au début de chaque cycle

### 3.3.2 Endommagement mécanique des interfaces fibres/matrices

Le suivi des propriétés en traction du composite a montré une perte de résistance mécanique et de module de Young qui est irréversible par séchage du composite, à l'inverse de l'effet plastifiant de l'humidité. Cet endommagement peut avoir plusieurs origines. Tout d'abord lors de l'absorption et la désorption d'humidité par le matériau, on observe un gonflement du composite comme le montre la Figure 3-10. Ce gonflement a été mesuré à l'aide d'un micromètre sur les éprouvettes de gravimétrie à un point donné des éprouvettes lors du premier cycle d'humidification et de séchage. On peut noter une variation d'épaisseur d'environ 1% pour le composite Lin/Elium alors que celle-ci n'est que de 0.2% pour le composite Verre/Elium. Le problème est que dans les composites, la sensibilité à l'humidité de la fibre et de la matrice sont différents, et par conséquent le gonflement induit par l'absorption d'eau est différent dans les deux matériaux. Cela engendre donc un gonflement différentiel créant des contraintes à l'interface entre les deux constituants du composite. Si ces contraintes dépassent la résistance interfaciale du matériau, la cohésion entre la fibre et la matrice est alors rompue ce qui, inévitablement, entraîne la fragilisation du composite.

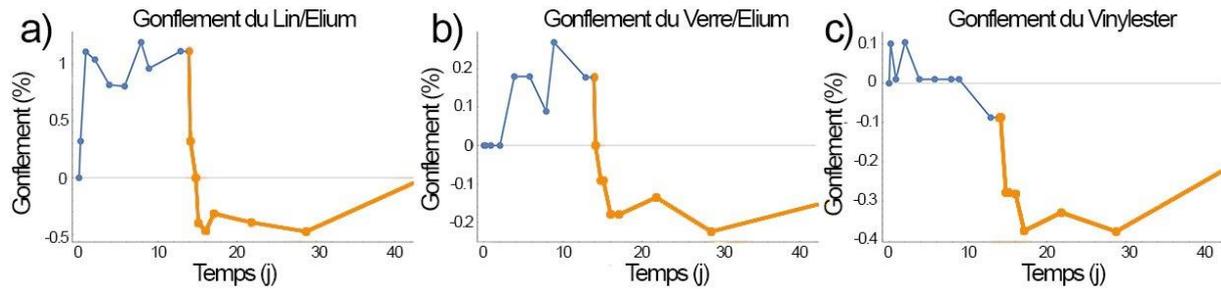


Figure 3-10 Gonflement/retrait induit par la prise/perte d'humidité lors d'un cycle d'humidification et de séchage mesuré dans l'épaisseur du matériau pour les composites a) Lin/Elium, b) Verre/Elium et c) le Vinylester

Pour vérifier cette hypothèse, des micrographies au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sont réalisées sur des coupes de composite Lin/Elium afin d'observer d'éventuels endommagements de l'interface. Pour cela, des éprouvettes de gravimétrie sont découpés dans leur épaisseur à l'aide d'un fil diamanté de 30 $\mu$ m et d'une scie à fil ESCIL W3500B. Les faces d'intérêt sont ensuite polies à l'aide d'un disque Si-C de granulométrie 4000 afin d'obtenir un poli miroir. Les micrographies sont présentées Figure 3-11. On observe sur les micrographies l'arrangement des fibres de lin dans le composite, avec les agglomérats caractéristiques des fibres naturelles. Les regroupements de fibres correspondent aux fibres techniques, de grandes longueurs, que l'on retrouve naturellement collées dans la plante. Elles sont composées de fibres plus petites appelés « fibre unitaire », de longueur entre 20 et 30mm et d'une vingtaine de microns de diamètre. Ces fibres se retrouvent également dans la micrographie. Sur les images, on peut voir des fissures au niveau des interfaces entre la fibre et la matrice. Malheureusement, ces défauts sont visibles sur les micrographies post et pré vieillissement, et ne sont donc pas induites par le gonflement différentiel du composite. Leurs directions étant principalement normale à la direction de polissage, elles sont probablement causées par le procédé abrasif et les contraintes qu'il engendre. Idéalement, une méthode d'observation dans la matière telle que la tomographie devrait être mise en œuvre afin d'observer d'éventuels changements engendrés par le vieillissement. Cependant, le contraste en tomographie entre les fibres naturelles et les matrices Elium est très faible à cause de leur densité et leur composition chimique proche.

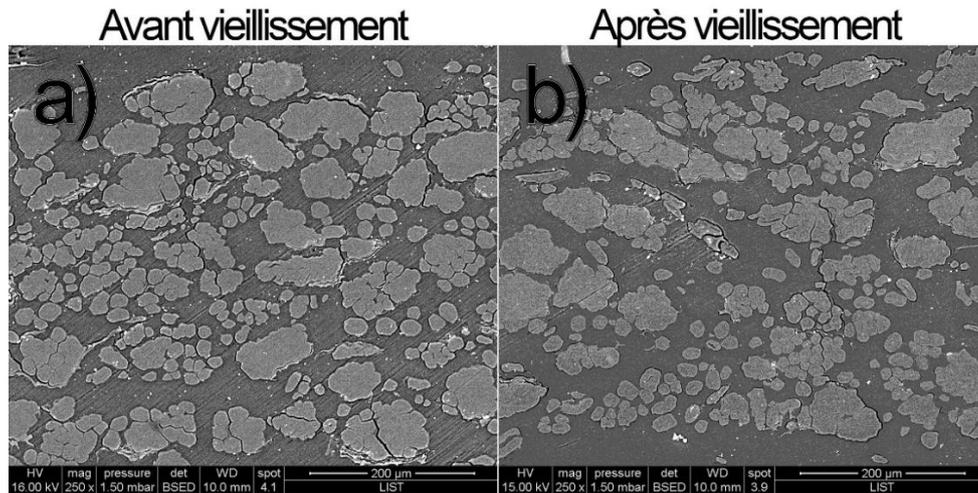


Figure 3-11 Observation au MEB d'une coupe transversale du composite Lin/Elium avant et après vieillissement

L'étude de l'endommagement mécanique créé par le vieillissement est alors réalisé par l'observation des faciès de rupture de composite pré et post vieillissement. Sur la Figure 3-12, obtenu par microscopie au MEB, on peut distinguer les différents mécanismes d'endommagement. Sur les images a) et b) on remarque que toutes les fibres unitaires composant une fibre technique rompent dans le même plan, signe qu'une cohésion existe entre les différentes fibres unitaires. Cependant, on remarque un décollement des fibres de la matrice, ainsi que des plans de rupture différents entre les fibres et la matrice, signes d'une interface fibre/matrice défaillante. A l'inverse, sur les images c) et notamment la d), on constate que les fibres unitaires composant une fibre technique cèdent dans des plans différents. Elles apparaissent alors comme travaillant chacune indépendamment des autres. Dans ce cas, le comportement du composite se rapproche plus d'un composite renforcé de fibres courtes alignées, que d'un composite technique renforcé de fibres continues. De plus, les fibres unitaires se situant à l'intérieur des fibres techniques n'ont que peu, voir aucun contact avec la matrice. La perte d'adhésion interfibrillaire rend donc certaines fibres inopérantes. Ces observations peuvent expliquer la perte significative de résistance mécanique.

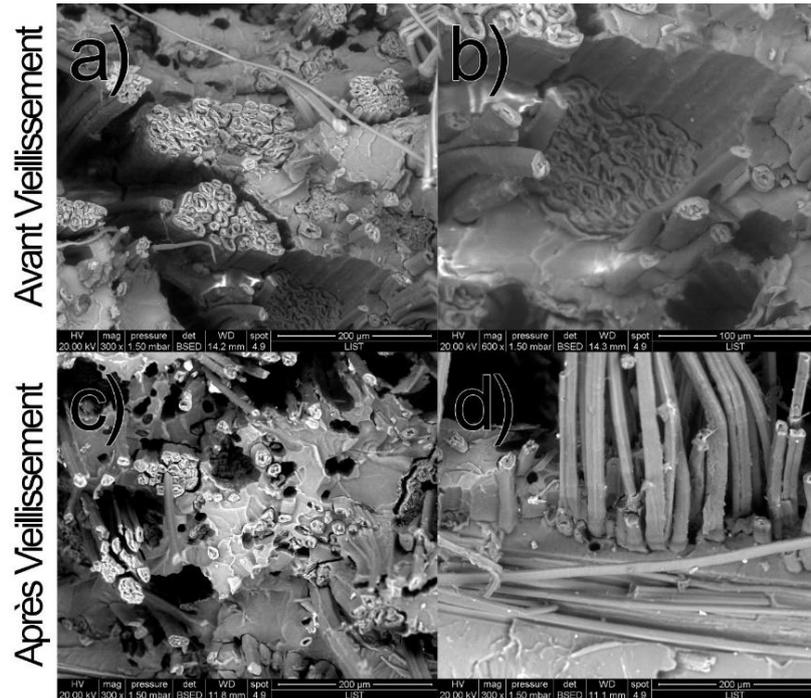


Figure 3-12 Facies de rupture du composite Lin/Elium avant et après vieillissement.

De plus, sur la Figure 3-13 également obtenue par MEB, on observe un changement d'aspect des surfaces des fibres après rupture. En effet, avant vieillissement, les fibres apparaissent rugueuses, signe qu'elles ont subi un chargement mécanique important. De plus sur l'image a) on observe nettement un endommagement d'une paroi de la fibre naturelle.

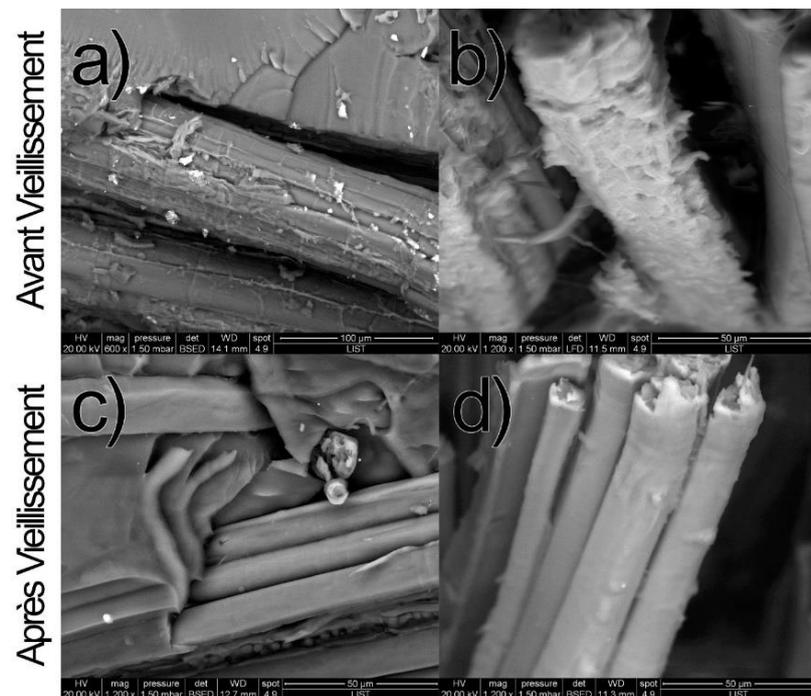


Figure 3-13 Surface des fibres de Lin après rupture avant et après vieillissement

Après vieillissement, les fibres apparaissent beaucoup plus lisses après rupture, comme déchaussées de la matrice. Des observations similaires ont été faites par le Duigou et al. [43] sur des fibres unitaires avant et après traitement à l'humidité. Selon cet auteur, il semblerait que le vieillissement cause une nette dégradation de la paroi primaire des fibres naturelles. Plusieurs études ont montré un impact néfaste de l'absorption d'humidité sur la lignine, l'hémicellulose, et la cellulose amorphe qui sont les principaux composants de cette paroi. Tserki et al. [64] ont par exemple montré que dans une fibre naturelle, la quantité de groupe ester, qui se lie facilement avec les molécules d'eau, est directement liée à sa concentration en hémicellulose et en lignine. Nakamura et al. [65] ont mis en évidence une corrélation entre la fraction cristalline de cellulose, et le taux d'humidité à saturation. Moins le matériau est cristallin, ou autrement dit, plus sa concentration en lignine, hémicellulose et cellulose amorphe est élevée, plus le taux d'humidité à saturation de la fibre sera élevé. La paroi primaire servant d'interface entre les différentes fibres unitaires, sa dégradation cause effectivement une détérioration des fibres techniques engendrant inévitablement une rupture prématurée du composite.

### **3.4 Modification de la cristallinité du matériau**

Le vieillissement a un impact évident sur les mécanismes d'endommagement du composite, notamment sur les interfaces fibres/matrices ainsi que sur les interfaces fibres/fibres. Mais il peut également avoir un impact sur la structure moléculaire des chaînes polymères composant les fibres naturelles, mais également la matrice. Dans le Chapitre 1.2.2, les différents phénomènes d'altération des chaînes polymériques ont été détaillés. Parmi les différents mécanismes on compte l'hydrolyse. Ce phénomène a pour effet de découper les chaînes de polymère en y insérant le groupe *OH* d'une part, et un atome d'hydrogène *H* d'autre part. Cela a pour effet une baisse du degré de polymérisation, et le cas échéant une baisse du degré de réticulation qui engendre inévitablement une baisse de rigidité et de résistance puisque les liaisons fortes sont remplacées par des liaisons faibles de moindre énergie. Cependant, cette réaction affecte principalement les groupes amides et imides et nécessite des conditions sévères tel qu'une température élevée ou la présence d'un catalyseur. Par conséquent, il est peu probable qu'un tel phénomène ait lieu lors de nos essais de vieillissement.

Les molécules d'eau peuvent également s'insérer dans les zones cristallines du polymère impactant les liaisons intramoléculaires. Cette réaction a pour effet de diminuer la fraction cristalline du polymère et par conséquent ses propriétés mécaniques. Ce phénomène est d'autant

plus probable que les fibres naturelles possèdent une grande quantité de cellulose cristalline possiblement impactée par ce phénomène. C'est pourquoi nous avons décidé de comparer la fraction cristalline du lin contenue dans nos composites avant et après vieillissement à l'aide d'un essai de diffraction des rayons X (DRX).

### 3.4.1 Protocole de mesure de la cristallinité par DRX

La fraction cristalline des fibres de lin est évaluée dans trois états : brut du fournisseur, après mise en forme du composite, et après vieillissement du composite. Pour cela, des essais sont réalisés par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD configuré en mode réflexion et utilisant une source au  $CuK_{\alpha}$  (longueur d'onde  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) générée à 40kV et 45mA. Le diffractogramme a été enregistré à température ambiante pour un angle  $2\theta$  allant de 10 à 50° avec un pas de 0.015° et un temps de comptage de 4s. Une fente programmable a été utilisée comme optique primaire permettant d'irradier une surface d'environ 10mmx10mm. En parallèle, un détecteur PIXcel (Panalytical) a été utilisé comme optique secondaire afin de mesurer l'intensité diffractée.

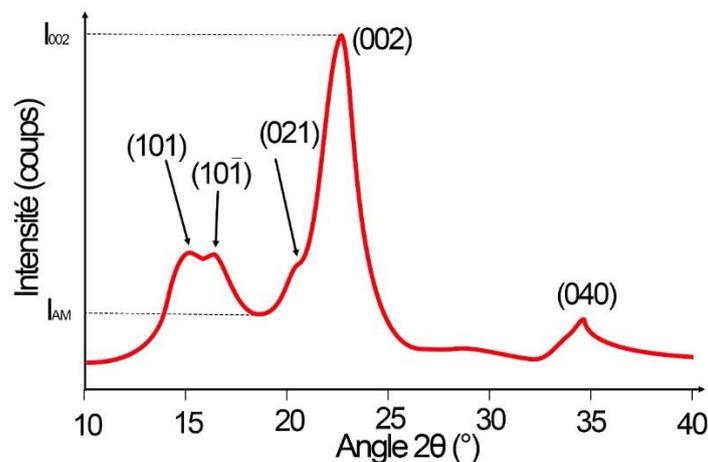


Figure 3-14 Mesure de la cristallinité de la cellulose selon Segal et al.

L'indice de cristallinité du matériau est défini comme étant le rapport entre la masse de la phase cristalline de la cellulose sur la masse totale de l'échantillon. L'indice de cristallinité est alors déterminé à l'aide de la méthode de Segal et al. [66]. Cette méthode, bien qu'empirique permet une étude rapide et quantitative de la cristallinité du matériau. Elle a cependant été critiquée par Park et al. [67] en comparaison à d'autres méthodes comme la déconvolution. En effet la méthode de Segal et al. se base uniquement sur l'intensité d'un pic du plan (002) alors qu'on retrouve sur le diffractogramme 4 autres pics correspondant aux autres plan cristallin de

la cellulose (Figure 3-14). Cependant, cette méthode sera suffisante dans notre étude puisque nous nous intéressons plus à l'évolution de la cristallinité au cours du vieillissement, qu'à sa valeur réelle. De plus, son utilisation est courante dans la littérature et permettra donc une comparaison avec d'autres valeurs de référence. La cristallinité de la cellulose est donc déterminée à l'aide de l'équation (1.8) où  $I_{002}$  correspond à l'intensité du pic (002) pour  $2\theta = 22,6^\circ$ , et  $I_{am}$  correspond à l'intensité pour  $2\theta = 18^\circ$ . En pratique, on utilisera les valeurs des maxima et minima locaux pour ces deux valeurs.

$$\%CR = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{am}} \quad (3.8)$$

Les mesures de diffraction des rayons X étant faites sur les composites Lin/Elium, la réponse obtenue correspondra à la superposition du spectre du lin et de la résine Elium. Afin d'identifier l'impact de chaque matériau, des mesures de diffraction sont également réalisées sur un toron de fibres de Lin ainsi que de la résine Elium pure. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 3-15. Le diffractogramme du lin concorde à la réponse classique de la cellulose semi-cristalline présentée dans la Figure 3-14, avec 3 pics caractéristiques et facilement identifiables à 15, 17 et 22,6° correspondant respectivement aux plans cristallins (101), (10 $\bar{1}$ ) et (002). La résine Elium possède 3 pics caractéristiques, dont 1 principale à  $2\theta=14^\circ$  et 2 secondaires à 30 et 45°. Un profil similaire est rapporté dans la thèse de Jean-Romain[68] sur des diffractogrammes mesurés sur un échantillon de PMMA. Selon l'auteur, ces pics sont dus à la périodicité intramoléculaire du groupe ester de la molécule de PMMA dans deux plans distincts. Ces pics étant éloignés de notre zone d'intérêt pour la mesure de la fraction cristalline de cellulose, à savoir l'intervalle 18-25°, elle ne devrait pas impacter de manière significative nos résultats.

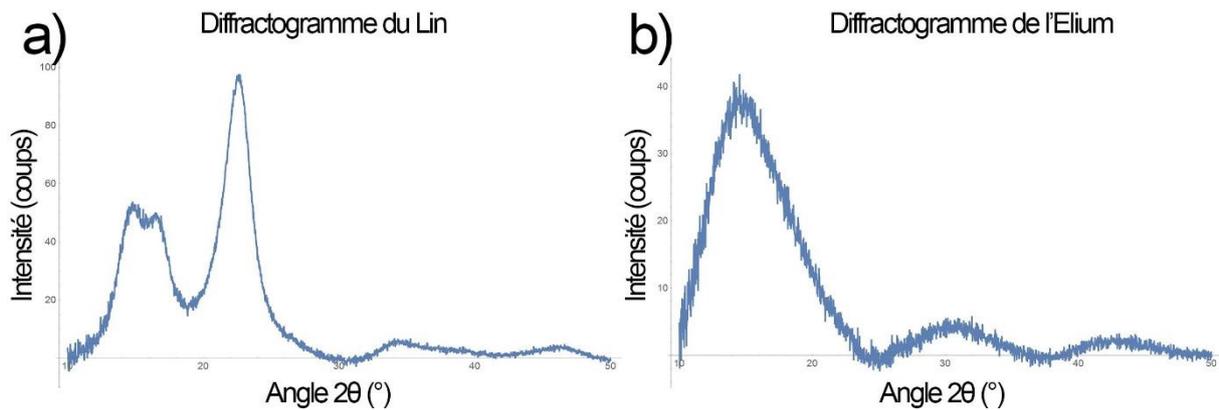


Figure 3-15 Diffractogramme mesurée par DRX sur a) des fibres de lin b) la résine Elium

Les diffractogrammes du Lin/Elium pré et post vieillissement sont superposés sur la Figure 3-16. On retrouve le profil caractéristique de la fibre de lin, et plus particulièrement de la cellulose cristalline sur les deux matériaux. On peut également noter la présence du pic principal caractéristique de la résine Elium vers  $14^\circ$ . Celui-ci se confond en partie avec les deux pics adjacents de plus fortes intensités. L'intensité et la position des pics correspondants à la réponse du plan (002) et de la phase amorphe pour le lin, et le composite Lin/Elium avant et après vieillissement sont résumées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 Evolution de la cristallinité du lin au cours du vieillissement.

Matériau	$I_{002}$	$2\theta_{002}$	$I_{am}$	$2\theta_{am}$	%CR
Lin	94.0	22.5	17.5	18.7	<b>81.4</b>
Lin/Elium PRE Vieillissement	105.2	22.7	23.9	19.2	<b>77.2</b>
Lin/Elium POST Vieillissement	85.6	22.3	52.7	17.6	<b>38.4</b>

Les fibres de Lin possèdent une cristallinité de 81.4%. Cette valeur est en concordance avec des données bibliographiques qui mesure sur la même fibre non-traité des valeurs de l'ordre de 87%[64][24]. La cristallinité du Lin mesurée sur le composite est très proche de celle du Lin brut du fournisseur avec une valeur de 77.2%. Si l'on admet des erreurs potentielles d'estimation causées par la présence de la résine acrylique, on peut estimer que la cristallinité du Lin n'est pas impactée par le procédé de mise en forme du matériau. Cependant, après vieillissement, celle-ci chute à 38.4%. L'écart entre la valeur pré et post vieillissement est

suffisamment important pour être imputé à la modification physique des fibres de lin et non aux erreurs potentielles de mesure ou de protocole.

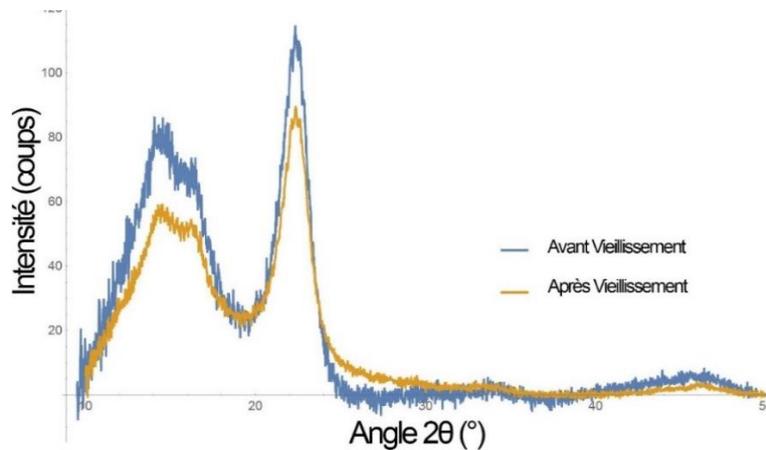


Figure 3-16 Comparaison du diffractogramme du composite Lin/Elium pré et post vieillissement

Le vieillissement des composites renforcés de fibres naturelles a donc un impact sur la cristallinité des fibres de Lin. Ces modifications sont permanentes puisqu'elles résultent d'une rupture des pontages intramoléculaires créant le réseau cristallin. Le vieillissement a donc un impact sur la microstructure de la cellulose, le composé qui confère majoritairement les propriétés mécaniques au Lin. Par conséquent les propriétés des fibres naturelles tel que la densité, le module de Young, l'allongement à rupture ou encore le comportement thermique, sont inévitablement modifiées de manière significative par le vieillissement hydrothermal. Islam et al.[32] avaient déjà noté une baisse significative du pic à 22.5° obtenue par XRD sur un composite Chanvre/PLA et ceux après un vieillissement accéléré de 40 jours à 50°C.

### 3.5 Modification de l'aspect du matériau

Les composites sont utilisés comme pièces structurelles mais leur structure à motif peut également être utilisée comme élément du design d'un produit. Les composites renforcés de carbone étant devenus synonyme de très haute performance, il est courant dans l'industrie automobile que certaines de ces pièces soit laissées brut. L'aspect du matériau peut alors avoir son importance dès lors qu'il sert d'un point de vue marketing. Le lin étant un matériau naturel, il est fort probable qu'il soit utilisé pour ses propriétés mécaniques, mais également pour embellir un produit comme l'habitacle d'une voiture, ou encore du matériel de sport à l'instar du bois.

La Figure 3-17 montre l'aspect des composites Verre/Acrylique et Lin/Acrylique avant et après vieillissement. On peut noter une modification de l'aspect des deux composites. Ce changement est notamment remarquable sur le composite Verre/Elium qui passe d'une couleur blanche au brun. Cette coloration est due à la matrice acrylique qui passe d'un aspect quasi transparent, à une couleur jaunâtre puis brunâtre. Les mêmes observations peuvent être faites sur le composite Lin/Elium mais la présence des fibres de lin qui sont déjà naturellement brunes amoindrisent le phénomène. Le changement d'aspect des plastiques avec le temps est courant. Celui-ci est cependant généralement causé par les rayonnements UV. Cependant, les essais de vieillissement ont été réalisés en enceinte climatique dans le noir complet, ce qui supprime la lumière et notamment les rayons UV, des causes potentiels de la décoloration. Celle-ci est causée soit par la chaleur, soit par l'humidité, soit par leurs actions conjuguées. La dégradation thermique assistée ou non par la présence d'oxygène est courante pour la poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) mais intervient généralement à des températures supérieures à 200°C [69][70]. Le changement de couleur étant continu au cours du vieillissement, il ne peut non plus être imputé à l'évaporation des monomères résiduels qui a uniquement lieu lors du premier cycle. Une étude approfondie est à envisager afin de déterminer la cause exacte de cette décoloration et ses conséquences sur les autres propriétés de la résine acrylique.

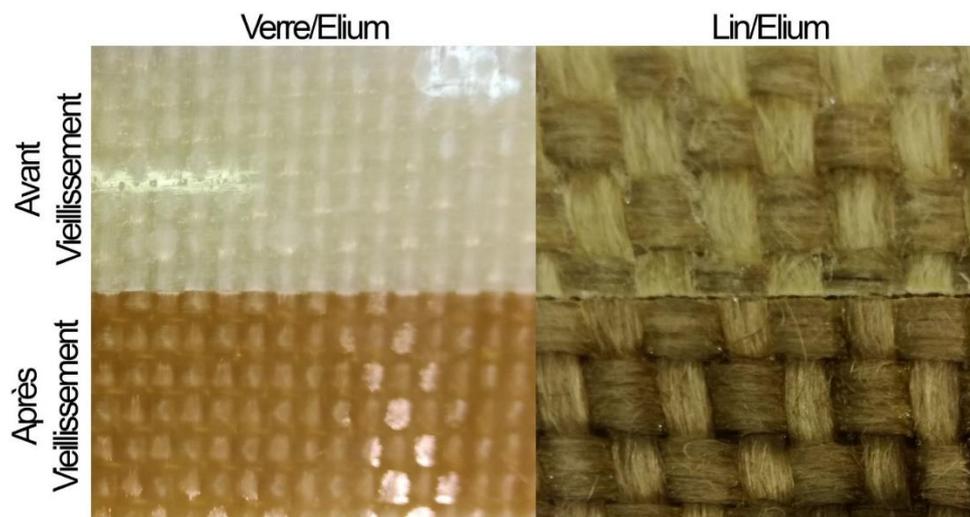


Figure 3-17 Evolution de l'aspect du composite avec le vieillissement

### ***3.6 Modèle phénoménologique de comportement des composites renforcés de fibres naturelles***

Les essais de vieillissement cyclique ont pour objectif premier de déterminer une loi de comportement hydromécanique du composite prenant en compte l'effet plastifiant de l'humidité sur les fibres naturelles, et l'endommagement observé lors des différents essais. Le modèle présenté ci-après est un modèle uniquement phénoménologique, ce qui signifie qu'il se base uniquement sur les observations macroscopiques faites lors des essais de vieillissement et ne se base pas sur des lois physiques ou chimiques. La création d'un modèle physique serait une tâche lourde au vu des phénomènes rencontrés (plastification du matériau, changement de cristallinité, modification des interfaces fibres/fibres et fibres/matrice, etc...) et le nombre de paramètres à déterminer serait trop important pour être utilisée de manière systématique. La loi de comportement phénoménologique détaille l'évolution de deux paramètres mécaniques principaux qui sont le module d'élasticité et la contrainte à rupture en fonction de la teneur en eau du matériau, mais également d'un paramètre d'endommagement qui sera introduit dans cette section.

#### ***3.6.1 Endommagement des fibres végétales par cyclage hydrothermal***

Nous avons vu précédemment que lors du vieillissement cyclique, la variation de masse prend des valeurs négatives. Or le composite étant sec au début du protocole, cette variation ne peut être imputée à une perte d'humidité. Celle-ci ne peut être due qu'à la dégradation d'un composé du composite. C'est pourquoi nous définissons l'endommagement  $d$  comme étant la différence entre la concentration en humidité  $C$  et la variation de masse mesurée  $\Delta M$ . La concentration réelle d'humidité dans le composite n'est pas mesurée lors des cycles de vieillissement, cependant nous pouvons affirmer qu'à la fin des cycles de séchage, l'humidité dans le matériau est négligeable et est par conséquent définie comme étant nulle. Nous nous servons donc des valeurs de variation de masse à la fin de chaque cycle de séchage pour suivre l'évolution de l'endommagement du composite.

$$d = C - \Delta M \quad (3.9)$$

Selon la loi de Fick, le matériau atteint une valeur asymptotique lors de l'absorption ou la désorption d'humidité. Cette valeur correspond à la saturation du matériau. Or, on constate

sur la Figure 3-18 que la variation de masse décroît après avoir atteint son maximum au lieu de rester constante et ce à cause de la masse perdue par endommagement. Cette pente est nettement plus importante lors des cycles d'absorption que lors des cycles de séchage. Il semblerait que plus le taux d'humidité est élevé, plus la vitesse d'endommagement est élevée.

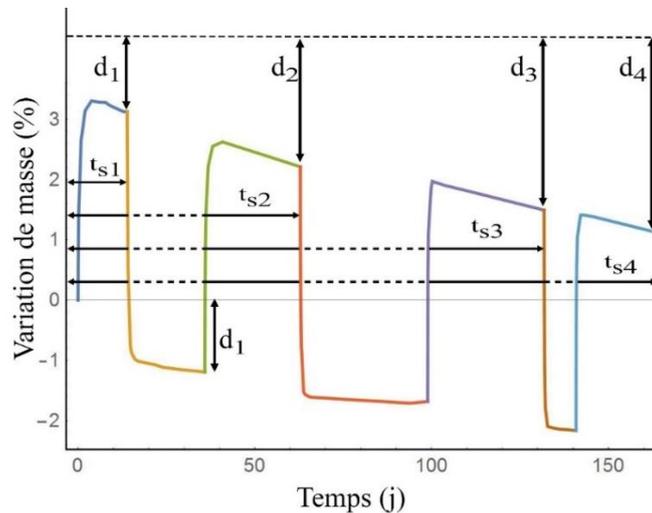


Figure 3-18 Absorption d'humidité lors des cycles de vieillissement en atmosphère humide

Au vu des observations précédentes, nous ferons l'hypothèse que l'endommagement est négligeable lors des cycles de séchage en comparaison avec celui observé lors des cycles d'humidification. Nous définissons alors la variable « temps à saturation »  $t_s$  définissant le temps passé par l'éprouvette à 80% d'humidité relative. Les valeurs d'endommagement pour les différents cycles ainsi que leurs temps à saturation associés sont résumées dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 Evolution de l'endommagement du composite.

Cycle	Temps $t$ (j)	Temps à saturation $t_s$ (j)	Endommagement $d$
0	0	0	0
1	13.9	13.9	1.19
2	62.8	40.9	1.68
3	131.8	73.8	2.16
4	162.0	95.0	2.81

L'évolution de l'endommagement en fonction du temps à saturation est tracée sur la Figure 3-19. On observe une évolution croissante avec une tendance asymptotique. Les données

expérimentales ont été approximées par une fonction exponentielle présentée dans l'équation suivante.

$$d(t_s) = d_{max} (1 - \exp(-\gamma \cdot C^\infty \cdot t_s)) \quad (3.10)$$

La fonction exponentielle a été choisie car elle reproduit convenablement l'évolution des points expérimentaux, tout en répondant à une problématique physique. En effet, l'endommagement apparaît à des positions précises du composite (interface, etc...) et la vitesse d'apparition des défauts est alors généralement proportionnelle au nombre de sites d'endommagements disponibles, ce qui correspond à la définition même de la fonction exponentielle. Après fitting, on obtient une valeur d'endommagement maximum  $d_{max} = 2.77\%$  et une vitesse d'endommagement  $\gamma = 6.90 \cdot 10^{-3} j^{-1}$  pour une concentration à saturation  $C^\infty = 3.95\%$ .

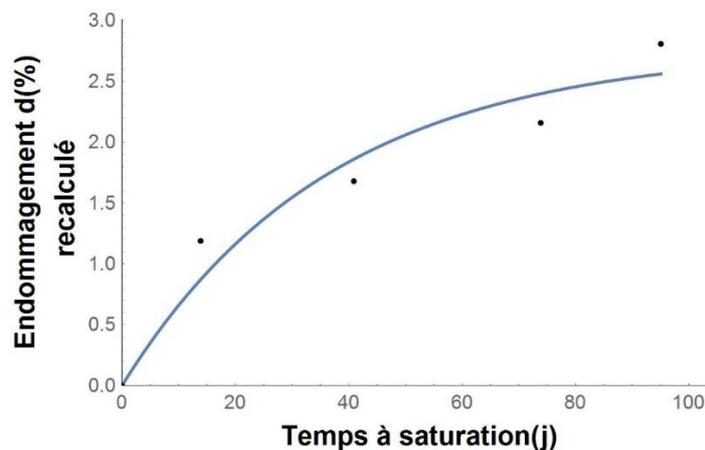


Figure 3-19 Evolution de l'endommagement du composite en fonction du temps passé à 80% d'humidité

En condition réelle d'utilisation, le composite ne connaît pas uniquement deux états (sec ou humide) comme l'a simulé notre protocole de vieillissement. L'humidité varie continuellement dans l'environnement extérieur, et par conséquent varie également dans le composite. Le paramètre d'endommagement est la mémoire de toute l'histoire du composite matériau, et par conséquent le paramètre  $d(t)$  doit dépendre de son état actuel mais également de son évolution depuis sa fabrication. En utilisant l'intégrale de la teneur en eau du composite (3.11), il est possible de représenter l'impact de l'humidité, mais également du temps sur l'endommagement du matériau. L'endommagement peut alors être calculé à l'aide de

l'équation (3.12) et ce quel que soit le cycle de vieillissement subi par le matériau. On fera l'hypothèse que la température n'a pas d'effet sur les mécanismes d'endommagement, mais influencera tout de même la vitesse de vieillissement à travers l'évolution du taux d'humidité dans le matériau  $C(t)$  qui dépend elle de la température.

$$t_s = \frac{1}{C^\infty} \int_0^t C(t) dt \quad (3.11)$$

$$d(t) = d_{max} (1 - \exp(-\gamma \cdot \int_0^t C(t) dt)) \quad (3.12)$$

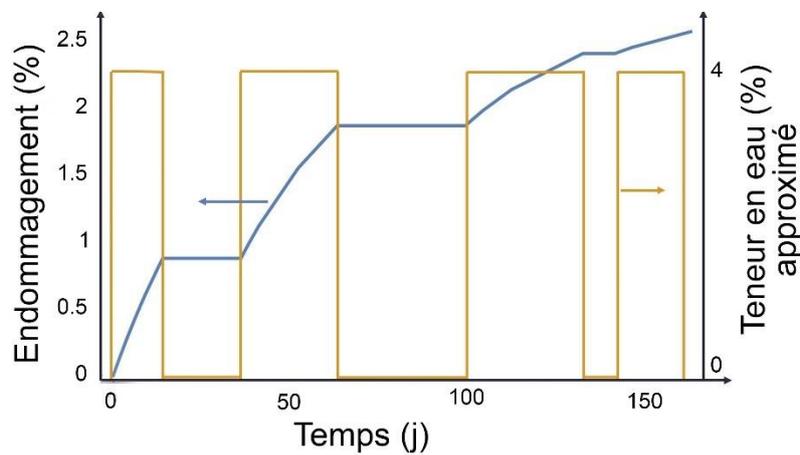


Figure 3-20 Evolution de l'endommagement du composite

L'évolution de l'endommagement lors des cycles de vieillissement peut alors être recalculée en utilisant l'équation (3.12). Comme le taux réel d'absorption lors des cycles de vieillissement n'est pas connu, une approximation de forme carré est utilisée comme présenté sur la Figure 3-20. Cette approximation est possible grâce au profil typique de l'absorption d'humidité caractérisé par une forte pente initiale, et un plateau en fin de cycle. Dès lors que la durée du plateau est suffisamment longue, la pente initiale peut être négligée. De plus, le paramètre influant l'endommagement étant l'intégrale de la concentration par rapport au temps, l'erreur commise lors du cycle d'absorption est annulée lors du cycle de désorption.

Le profil d'absorption d'humidité peut alors être recalculé (Figure 3-21). On retrouve toujours un profil caractéristique d'une absorption Fickienne avec cette fois la présence des paliers de saturation. L'humidité est désormais bien strictement positive (aux erreurs

d'approximation près) et oscille à chaque cycle entre 0 et  $C^\infty$ . Néanmoins, les vitesses d'absorption du premier et du second cycle paraissent beaucoup plus faible que lors des cycles 3 et 4. Rappelons que le composite subit l'évaporation des monomères résiduelles lors des cycles de vieillissement ce qui a pu induire des erreurs lors du fitting des paramètres d'endommagement, d'autant plus que cette estimation a été réalisée uniquement à partir de 5 points expérimentaux.

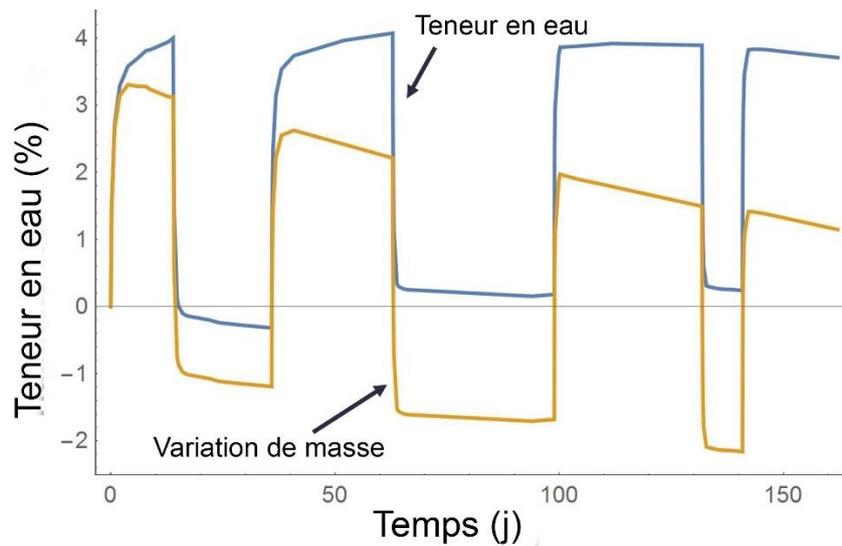


Figure 3-21 Comparaison entre la variation de masse et la prise d'humidité réelle

### 3.6.2 Loi phénoménologique hygromécanique des composites renforcés de fibres naturelles

Le suivi des propriétés mécaniques du composite pendant les cycles de vieillissement permet d'identifier des deux phénomènes modifiant les propriétés mécaniques du composite Lin/Elium, à savoir :

- L'endommagement, qui englobe l'affaiblissement des interfaces mais également la perte de cristallinité. Ces effets sont irréversibles
- L'effet plastifiant de l'humidité sur les fibres polymères qui est réversible par séchage

Les sections suivantes présentent une méthode permettant de dissocier les deux phénomènes et de déterminer la loi de comportement phénoménologique qui permettra par la suite de définir une durée de vie au composite.

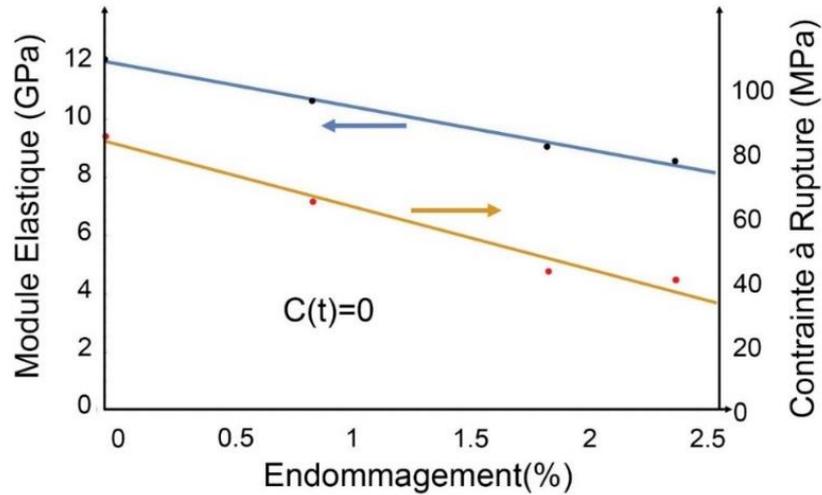


Figure 3-22 Evolution du module élastique et de la contrainte à rupture en fonction de l'endommagement à humidité nulle

Afin d'identifier l'impact de l'endommagement sur le composite, nous utiliserons les données mesurées sur les composites secs, à la fin des cycles de désorption. Dans cet état, l'impact de l'humidité est négligeable voir nul. La Figure 3-22 montre l'évolution du module élastique et de la contrainte à rupture fonction de l'endommagement déterminée dans la section précédente pour un composite sec.

Nous pouvons constater qu'il existe une relation linéaire entre les propriétés mécaniques du composite Lin/Elium et l'endommagement. Cette relation peut être modélisée par les équations (3.13) et (3.14) où  $E_0$  et  $\sigma_0$  représente respectivement le module élastique et la contrainte à rupture initiale du matériau, et  $\beta_e$  et  $\beta_s$  leur sensibilité à l'endommagement. Les valeurs de ces paramètres après fitting des données expérimentales sont résumées dans le Tableau 3-4

$$E(d) = E_0(1 - \beta_e \cdot d) \quad (HR = 0) \quad (3.13)$$

$$\sigma(d) = \sigma_0(1 - \beta_s \cdot d) \quad (HR = 0) \quad (3.14)$$

Tableau 3-4 Paramètres de la loi hydromécanique. Influence de l'endommagement

Module Elastique		Contrainte à Rupture	
$E_0$ (GPa)	$\beta_e$	$\sigma_0$ (MPa)	$\beta_s$
12.0	12.42	84.3	23.1

Une approche similaire est utilisée afin de déterminer l'influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques. Les lois d'endommagement (3.12) et (3.13) étant vraies quelle que soit la teneur en eau dans le composite, les valeurs de modules élastiques et de contraintes à rupture expérimentales sont corrigées et adimensionnées en les divisant par  $E_0(1 - \beta_e \cdot d)$  et  $\sigma_0(1 - \beta_s \cdot d)$  respectivement en prenant pour chaque instant les valeurs d'endommagement présentées dans la Figure 3-20. Les résultats expérimentaux corrigés sont affichés sur la Figure 3-23 en fonction de l'humidité contenue dans le composite pour toute la durée du protocole de vieillissement. On observe ici des tendances inverses entre les deux propriétés mécaniques du Lin/Acrylique avec, entre autres, une diminution du module élastique et une augmentation de la contrainte à rupture avec la teneur en humidité. Cette évolution traduit bien l'effet plastifiant de l'humidité.

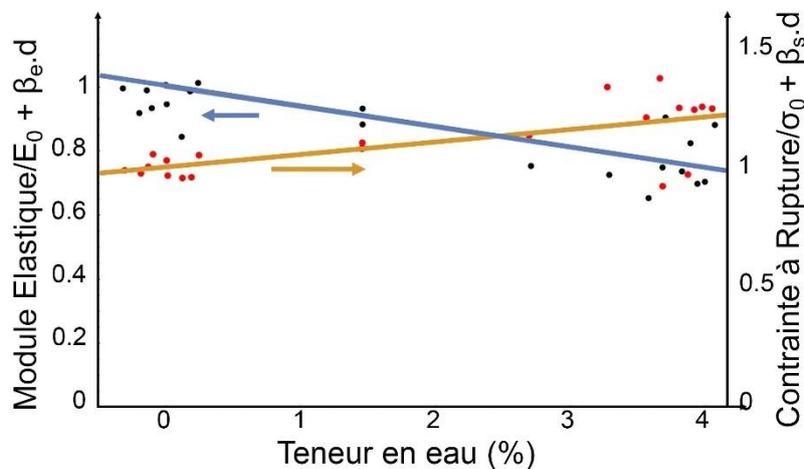


Figure 3-23 Evolution du module élastique et de la contrainte à rupture en fonction de l'humidité après correction de l'endommagement

Malgré le manque de données expérimentales entre 1 et 3% d'humidité, et la dispersion des mesures expérimentales, on peut identifier une évolution linéaire des propriétés mécaniques avec l'absorption d'humidité. L'influence de l'humidité sur le module élastique et la contrainte à rupture peut être modélisée respectivement avec les équations (3.15) et (3.16). Le fitting des

données expérimentales permet d'obtenir les sensibilités du matériau à l'humidité  $\alpha_e$  et  $\alpha_s$  qui sont résumées dans le Tableau 3-5.

$$E(C) = 1 - \alpha_e \cdot C \quad (d = 0) \quad (3.15)$$

$$\sigma(C) = 1 + \alpha_s \cdot C \quad (d = 0) \quad (3.16)$$

Tableau 3-5 Paramètres de la loi hygromécanique. Influence de l'humidité

Module Elastique	Contrainte à Rupture
$\alpha_e$	$\alpha_s$
6.32	5.05

La synthèse des équations (3.12) à (3.16) permet de déterminer les deux lois du modèle hygromécanique (3.17) et (3.18) qui, couplée à la loi d'endommagement (3.19) permet d'approximer le comportement du composite Lin/Acrylique soumis à un environnement humide et ceux quel que soit la température  $T$  et l'humidité relative de l'air  $HR$ . L'utilisation de ce modèle sur le cycle de vieillissement permet de déterminer les évolutions théoriques des modules théoriques présentées sur la Figure 3-24.

$$E(HR, T) = E_0 (1 - \alpha_e \cdot C(HR, T) - \beta_e \cdot d(HR, T)) \quad (3.17)$$

$$\sigma(HR, T) = \sigma_0 (1 + \alpha_s \cdot C(HR, T) - \beta_s \cdot d(HR, T)) \quad (3.18)$$

$$d(HR, T) = dmax(1 - \exp(-\gamma \cdot \int_0^t C(HR, T) dt)) \quad (3.19)$$

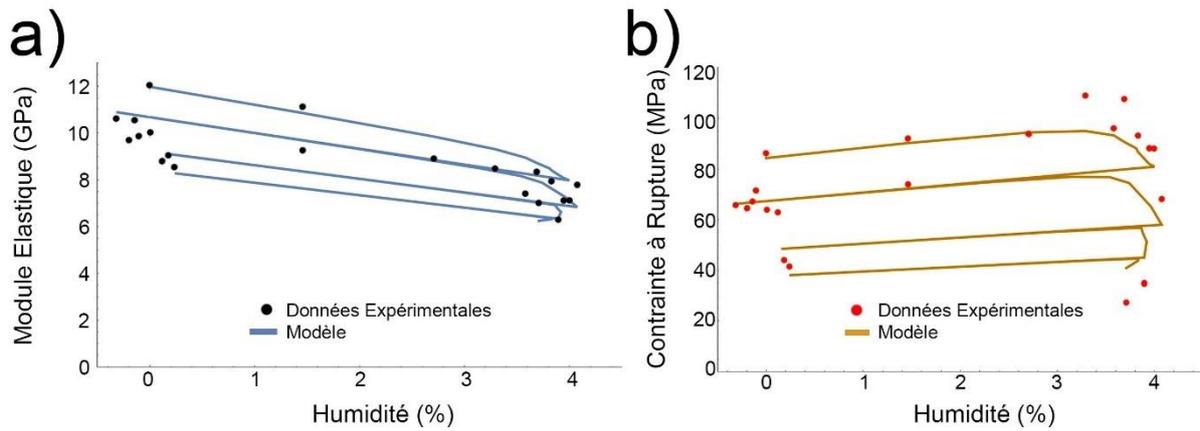


Figure 3-24 Comparaison du modèle hygromécanique avec les données expérimentales

On peut remarquer que le modèle phénoménologique, avec les paramètres déterminés à l'aide du protocole de cyclage du taux d'humidité ambiant, permet de reproduire avec une bonne fidélité les résultats expérimentaux. En plus de retrouver les états mesurés sur composites secs et saturés en humidité, il apporte également des informations complémentaires puisqu'on constate désormais l'évolution subit par les propriétés du composite entre ces deux extrema.

Un modèle similaire a été déterminé par Tian et al. [71], [72] mais à l'aide d'une approche micromécanique complètement différente. Son modèle peut être résumé en 3 équations clés qui décrivent la décomposition de la masse absorbée par le composite  $M(t)$  en deux termes (3.20), l'évolution du module élastique  $E(t)$  en fonction de deux paramètres d'endommagement  $\alpha_s$  et  $\alpha_l$  (3.21), ainsi que l'évolution avec le temps du paramètre d'endommagement  $\alpha_l$  (3.22).

$$M(t) = M_{max}^s \cdot \alpha_s(t) - M_{max}^l \cdot \alpha_l(t) \quad (3.20)$$

$$E(t) = \zeta_0 - \zeta_s \alpha_s(t) - \zeta_l \alpha_l(t) \quad (3.21)$$

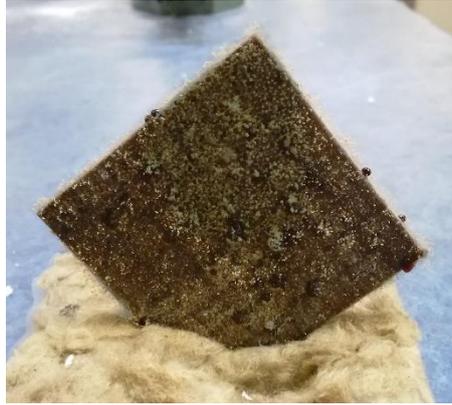
$$\alpha_l(t) = \psi_0 + \psi_1(1 - e^{-n_l t}) \quad (3.22)$$

On retrouve de fortes similitudes entre l'approche micromécanique et notre modèle phénoménologique. En regardant en détail les équations, on s'aperçoit même que les deux modèles produisent des résultats parfaitement identiques mais sont présentés dans un formalisme différent. Le modèle de Tian passe par la définition de deux paramètres  $\alpha_s$  et  $\alpha_l$  qui décrivent

selon lui l'endommagement à court et à long terme. En regardant de plus près sa définition, il reflète respectivement les modifications de propriétés causées par l'absorption d'humidité et par la réaction d'hydrolyse. Ces paramètres sont donc des versions adimensionnées et réduites des paramètres de notre modèle phénoménologique qui sont  $C$  et  $d$ . L'évolution du module élastique est alors définie de la même manière dans les deux approches avec une influence linéaire de l'humidité et de l'endommagement (3.21). Cet endommagement  $\alpha_i$ , à l'instar de  $d$ , évolue également selon une loi exponentielle (3.22). Cependant le modèle de Tian et al. ne considère pas la possibilité d'une vitesse de dégradation différente selon l'environnement du composite contrairement au modèle phénoménologique mais prend en compte l'éventualité d'un endommagement initial  $\psi_0$ .

### **3.7 Conclusion partielle**

Comme plusieurs études l'ont montré, le vieillissement hygrothermique a des effets néfastes sur les propriétés mécaniques des composites renforcés de fibres naturelles. Ce phénomène a été redémontré dans cette étude à l'aide d'un protocole de vieillissement du composite Lin/Acrylique soumis à des cycles d'humidité de l'air ambiant. Les cycles d'humidité permettent d'obtenir l'évolution des propriétés du composite sec et du composite humide afin de dissocier deux effets, qui sont l'effet plastifiant de l'humidité qui est réversible par séchage et l'endommagement qui lui est permanent et qui cause la rupture prématurée du matériau. Lors des cycles de vieillissement, des essais de traction ont été réalisés à intervalle de temps régulier afin d'observer particulièrement l'évolution du module élastique et de la contrainte à rupture du composite. Après 6 mois passés dans une atmosphère à 80°C et oscillant entre 10 et 80%HR, le module élastique du Lin/Acrylique a chuté de 40% quand sa résistance à rupture a diminué de près de 70% par rapport à sa valeur initiale. Ces composites ayant pour but d'être utilisés comme matériau structural, de telles variations de propriétés ne sont malheureusement pas envisageables puisqu'elles causeraient de toute évidence une défaillance prématurée du produit. De plus, dès lors que le composite humide est stocké en environnement non ventilé, on observe la formation de moisissures sur le matériau comme l'atteste la Figure 3-25. Cet état a été obtenu après stockage pendant deux mois en environnement clos à température ambiante d'une éprouvette ayant subi les cycles de vieillissement. La présence de moisissure accélère de toute évidence la dégradation du composite et survient lorsque les éprouvettes sont stockées pendant une longue période en environnement humide, non ventilé, et à température ambiante.



*Figure 3-25 Photo du composite Lin/Acrylique après 6 mois de vieillissement et 2 mois en atmosphère non-ventilé*

Le vieillissement a pu être décomposé en deux phénomènes bien connus, qui sont la plastification du matériau et son endommagement. Le premier phénomène est dû à la présence de molécules d'eau inter-chaîne qui facilite les mouvements atomiques qui se traduit par une baisse de la rigidité, une augmentation de la résistance, et une augmentation de la ductilité du matériau. L'endommagement est lui dû à la superposition de plusieurs phénomènes. Parmi ceux observés dans cette étude, on notera la baisse de la résistance interfaciale fibres/fibres et fibres/matrice observées à l'aide de micrographie des faciès de rupture. Cette baisse de résistance est causée par la dégradation des parois primaires des fibres unitaires de lin qui les entourent. Cette paroi composée principalement de lignine et d'hémicellulose est la plus sensible à l'humidité et est également une des plus critiques puisqu'elle assure la transmission des efforts lors de la sollicitation du matériau. De plus, une baisse de cristallinité de la cellulose composant les fibres de lin a pu être mesurée par diffraction des rayons X. Or, si les fibres naturelles sont si appréciées c'est grâce à leur teneur importante en cellulose cristalline qui leur apporte rigidité et résistance.

Bien que l'influence de chaque processus d'endommagement n'a pu être quantifiée, les essais par cycles d'humidité ont permis de déterminer un modèle phénoménologique. Ce modèle peut se résumer en 3 lois simples qui régissent la vitesse d'endommagement, les modifications du module élastique et de la contrainte à rupture, et de 8 paramètres tous déterminés à l'aide du protocole de vieillissement. Une loi de comportement similaire, qui a été déterminée à l'aide d'une approche énergétique a été également reportée dans la littérature, ce qui valide le sens physique des observations faites. Dans un cas pratique, ce modèle permettra de déterminer la durée de vie de notre composite Lin/Elium dans différents environnements. Ce

protocole et ce modèle sont bien entendus perfectibles puisqu'ils négligent complètement l'influence du chargement sur les mécanismes et la vitesse d'endommagement. Des essais de vieillissement sous-charge sont à envisager afin de préciser le modèle.

## ***Chapitre 4 :***

# ***SIMULATION DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE***

### ***4.1 Introduction***

Les composites renforcés de fibres naturelles sont particulièrement sensibles à l'humidité comme l'a montré l'étude de vieillissement par cycle d'humidité présentée dans le chapitre 3. Leurs rigidités et résistances baissent de façon drastique jusqu'à atteindre moins de 50% des propriétés mécaniques initiales. Connaître l'évolution des propriétés mécaniques de ces matériaux est donc primordial afin d'assurer la fiabilité des produits qu'ils composent et d'éviter toute rupture prématurée qui pourrait causer des dommages corporels. La détermination d'un modèle mécanique prenant en compte l'effet de l'humidité sur les paramètres mécaniques est une première étape vers la détermination de la durée de vie des composites renforcés de fibres naturelles. On a pu voir dans le Chapitre 3 que le vieillissement peut être décomposé en deux effets qui sont la plastification du matériau due à la présence d'humidité dans le composite, et un endommagement qui modifie de manière irréversible les propriétés du matériau. Ce second paramètre dépend de la teneur en humidité du composite à l'instant considéré, mais également de son historique depuis sa fabrication. Il est donc essentiel de pouvoir prédire l'évolution de la teneur en eau aussi bien dans la fibre que dans la matrice.

De nombreux modèles de diffusion permettent de prédire l'évolution de la teneur en eau d'un matériau à partir de deux paramètres intrinsèques au matériau. De plus, des modèles d'homogénéisation permettent de déterminer le comportement moyen d'une structure composite à partir des propriétés de la fibre et de la matrice. Ces modèles sont plus ou moins robustes selon la configuration et la nature du renfort utilisé. Par conséquent, il est théoriquement possible de déterminer l'évolution de la teneur en eau d'un composite en couplant simplement un modèle de diffusion et un modèle d'homogénéisation. Cependant, ces modèles sont particulièrement adaptés pour simuler le vieillissement d'un matériau soumis à un environnement constant, mais le sont moins dès lors que la température ou l'humidité relative varient au cours du temps. Néanmoins, différents modèles de diffusion et

d'homogénéisation seront présentés dans ce chapitre, détaillant leurs points forts et leurs limites respectives. Ils serviront de référence au modèle d'absorption par éléments finis développé ci-dessous.

Dans ce chapitre, nous proposons donc un modèle multi-échelle de diffusion par éléments finis afin de déterminer la quantité d'eau absorbée par le composite au cours du temps. Le modèle est pour cela composé de deux sous modèles représentant respectivement la structure d'un toron de fibres, et le tissage que l'on retrouve dans la majorité des composites structuraux. La structure multi-échelle des composites est ainsi respectée afin de reproduire au mieux le comportement absorbant de ces matériaux. Afin de valider le modèle, celui-ci est utilisé pour deux cas concrets que sont l'absorption d'un composite renforcé de fibres naturelles (très absorbantes), et un composite renforcé de fibres de verre (non-absorbantes). Les résultats obtenus sont comparés aux essais de vieillissement présentés dans le chapitre précédent, à la littérature, et au modèle d'homogénéisation afin de valider sa fiabilité.

Une fois le modèle par éléments finis validé, celui-ci est utilisé afin de déterminer la diffusivité ainsi que le taux d'humidité à saturation du Lin et de l'Acrylique à 80°C et 80%HR et ce à l'aide d'une méthode inverse. Ces valeurs seront utilisées en association avec des données de la littérature afin de définir les lois d'évolution de la diffusivité en fonction de la température, et du taux d'humidité à saturation en fonction de l'humidité relative ambiante. Ainsi il sera possible avec le modèle éléments finis de modéliser l'absorption d'un composite renforcé de fibres naturelles soumis à des environnements réels (et donc à paramètres changeant) qui sont Paris et New-Delhi. Ces données seront enfin utilisées en association avec le modèle phénoménologique présenté dans le Chapitre 3 afin de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques du composite Lin/Acrylique soumis à un environnement réel et par conséquent, pouvoir définir une durée de vie de ce matériau.

## ***4.2 Modélisation de l'absorption d'humidité des composites***

### ***4.2.1 Modèle de diffusion***

#### ***4.2.1.1 Loi de Fick***

L'absorption d'humidité est modélisable par deux paramètres, qui sont la diffusivité qui symbolise la vitesse d'absorption d'humidité, et le taux d'humidité à saturation qui représente la quantité maximum d'eau que peut absorber le matériau. Différents modèles permettent de

modéliser l'absorption d'humidité. Le plus connu est de toute évidence la loi de diffusion de Fick[22] qui, dès 1855, a posé les principes de diffusion d'une espèce chimique dans une autre et qui servira de base pour tous les modèles de diffusion actuels. Elle se base sur deux postulats qui peuvent se résumer par :

- Le flux de diffusion d'une espèce chimique  $\vec{J}$  est proportionnel à son gradient de concentration  $C$  dans l'élément diffusif (4.1). Ce facteur de proportionnalité  $D$  est appelé « diffusivité » et dépend du couple de matériaux diffusif et diffusant.

$$\vec{J} = -\bar{D} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(C) \quad (4.1)$$

- Le principe de conservation de matière qui d'un point de vue mathématique peut se résumer par l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -\text{div}(\vec{J}) \quad (4.2)$$

Ce modèle peut donc être résumé par une simple équation différentielle d'ordre deux (3.3) qui permet de décrire la diffusion de la majorité des matériaux homogènes d'où son utilisation courante dans de nombreux domaines parmi lesquels se trouve l'absorption d'humidité.

#### 4.2.1.2 *Modèle de type Langmuir*

Cependant, certains matériaux possèdent un comportement diffusif qui ne suit pas la loi de Fick. On dit de ces matériaux qu'ils possèdent une diffusion « anormale ». C'est pourquoi Carter et Kibler [23] ont imaginé dans les années 1980 un modèle de diffusion s'inspirant de la théorie d'absorption isotherme de Langmuir afin de modéliser au mieux l'absorption d'humidité des composites Verre/Epoxy. Pour cela, leur modèle distingue l'eau dite « libre », de l'eau « liée » au matériau. L'eau libre de concentration  $C_{free}$  diffuse dans le matériau avec un coefficient  $D$  et se lie à une vitesse  $\gamma \cdot C_{free}$ . En parallèle, l'eau liée de concentration  $C_{bound}$  se libère à une vitesse  $\beta \cdot C_{bound}$ . Ces postulats permettent d'exprimer la variation du nombre de molécules liées dans le matériau (4.3). En reprenant la seconde hypothèse de Fick, il est possible de déterminer la seconde équation de cette loi de diffusion (4.4) permettant de modéliser les phénomènes de diffusion anormale.

$$\frac{\partial C_{bound}}{\partial t} = \gamma \cdot C_{free} - \beta \cdot C_{bound} \quad (4.3)$$

$$\text{div}(D_{AB} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_{free}) = \frac{\partial C_{free}}{\partial t} + \frac{\partial C_{bound}}{\partial t} \quad (4.4)$$

#### 4.2.2 *Modèle d'homogénéisation de l'absorption d'humidité*

Les matériaux composites étant constitués d'au moins deux matériaux ayant un comportement diffusif différent, les propriétés du composite dépendront de toute évidence des différents paramètres de ces constituants. Les modèles d'homogénéisation permettent de déterminer les propriétés équivalentes d'un matériau hétérogène en fonction de ses différentes phases. Pour la diffusion d'humidité dans les composites, le modèle d'homogénéisation devra respecter deux conditions à l'interface fibre/matrice, qui sont la continuité du flux, et la discontinuité de la concentration. En effet, à l'inverse des problèmes de diffusion thermique, où la température est toujours continue à l'interface entre deux matériaux, les différences de taux d'humidité à saturation créent un saut de concentration lors du passage d'un matériau à un autre. Nous distinguerons les modèles applicables aux composites renforcés de fibres de verre, de ceux utilisables pour les fibres naturelles. En effet, les fibres de verre étant insensibles à l'humidité, leur taux d'humidité à saturation est négligeable par rapport aux matrices polymères utilisées dans les composites, et par conséquent, leur diffusivité peut être supposée nulle dans les modèles d'homogénéisation. Cette hypothèse simplifie le protocole d'homogénéisation et rend la majorité des méthodes utilisées pour la diffusion thermique applicables. Les composites renforcés de fibres perméables comme les fibres naturelles nécessitent des modèles particuliers.

##### 4.2.2.1 *Détermination du taux d'humidité à saturation du composite*

La détermination du taux d'humidité à saturation du composite par homogénéisation se fait par une simple loi des mélanges. En effet, par définition, la concentration en humidité du composite s'écrit comme le rapport entre la masse d'eau dans le composite sur la masse du composite sec.

$$C_{composite} = \frac{m_{eau}^{composite}}{m_{composite}} \quad (4.5)$$

Or, dans le cas où l'influence des microcavités dans le matériau est négligeable, on peut affirmer que la masse d'eau dans le composite est répartie totalement entre la fibre et la matrice.

$$m_{eau}^{composite} = m_{eau}^{fibre} + m_{eau}^{matrice} \quad (4.6)$$

En combinant les équations (4.5) et (4.6), et en insérant dans l'équation la masse de fibres et celle de la matrice, nous obtenons l'équation (4.7), qui peut être simplifiée en identifiant les expressions de la fraction massique de fibre, ainsi que les concentrations en humidité de la fibre et de la matrice. Au final, la concentration en humidité du composite peut être déterminée par la moyenne des concentrations de ses constituants pondérée par leur fraction massique respective (4.8)

$$C_{composite} = \frac{m_{fibre}}{m_{composite}} \times \frac{m_{eau}^{fibre}}{m_{fibre}} + \frac{m_{matrice}}{m_{composite}} \times \frac{m_{eau}^{matrice}}{m_{matrice}} \quad (4.7)$$

$$C_{composite} = f_m \cdot C_{fibre} + (1 - f_m) \cdot C_{matrice} \quad (4.8)$$

#### 4.2.2.2 Homogénéisation des composites renforcés de fibres imperméables

Un grand nombre de modèle d'homogénéisation sont utilisables afin de déterminer la diffusivité équivalente d'un composite renforcé de fibres naturelles. Dana et al. [73] ont recensé dans la littérature 6 modèles souvent développés pour faire de l'homogénéisation mécanique mais qui peuvent être adaptés à la diffusion des composites à fibres imperméables en adaptant les conditions de chargement du problème. Ces modèles sont résumés dans le Tableau 4-1. Dana et al. ont mesuré la diffusivité d'un composite Verre/Polyester pour différentes fractions volumiques de fibres et ont comparé les résultats expérimentaux à ces différents modèles. Il en ressort que le modèle de Springer-Tsai (1.11) représente au mieux l'évolution de la diffusivité d'un composite renforcé de fibres imperméables et ce pour des fractions volumiques de fibres

allant de 0.4 à 0.55. Ce modèle sera donc utilisé comme référence dans notre étude pour ce type de matériau.

Tableau 4-1 Modèles d'homogénéisation des composites renforcés de fibres de verre

Modèle	Rapport $D_{composite}/D_m$	
Halpin-Tsai [74]	$1 - f_v$	(4.9)
Shen-Springer [75]	$1 - 2 \sqrt{\frac{f_v}{\pi}}$	(4.10)
Springer-Tsai [76]	$\frac{1 - 2 \sqrt{\frac{f_v}{\pi}}}{1 - f_v}$	(4.11)
Shirrel-Halpin [77]	$\frac{1}{1 + f_v}$	(4.12)
Rayleigh [78]	$\frac{1 - f_v - 0.3058f_v^4}{(1 + f_v - 0.3058f_v^4)(1 - f_v)}$	(4.13)
Woo-Piggott [79]	$\frac{1}{1 - f_v} \left[ \frac{2}{\sqrt{1 - \frac{4f_v}{\pi}}} \text{ArcTan} \sqrt{\frac{1 + 2\sqrt{\frac{f_v}{\pi}}}{1 - 2\sqrt{\frac{f_v}{\pi}}}} - \frac{\pi}{2} + 1 - 2 \sqrt{\frac{f_v}{\pi}} \right]$	(4.14)

#### 4.2.2.3 Homogénéisation des composites renforcés de fibres perméables

Gueribiz et al. [80] ont développé un modèle d'homogénéisation du coefficient de diffusion applicable aux composites renforcés de fibres perméables. Ce modèle se base sur les lois de Fick et utilise une approche auto-cohérente avec la structure suivante : une fibre circulaire est entourée par un cylindre de matrice, noyé dans le matériau homogène équivalent de dimension infinie (Figure 4-1). A l'interface entre la matrice et le matériau homogène équivalent, la concentration en espèce diffusante est considérée continue. A l'inverse, les fibres et la matrice étant de natures différentes, leurs taux d'humidité à saturation  $C_f^\infty$  et  $C_m^\infty$  diffèrent, d'où une discontinuité de concentration à leur interface commune. Le flux au niveau de toutes les interfaces est continu afin de respecter la conservation des espèces chimiques.

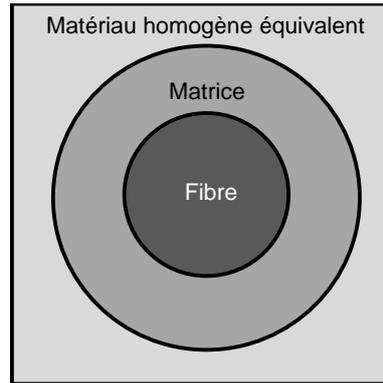


Figure 4-1 Modèle d'homogénéisation à trois phases.

Le coefficient de diffusion du matériau homogène  $D_{homo}$  peut alors être exprimé en fonction de la fraction volumique de fibre, et du paramètre  $\psi$  introduit par l'auteur, qui décrit la différence de propriété entre le renfort et la matrice (4.15).

$$\frac{D_{homo}}{D_m} = \frac{(1 - v_f) + \psi(1 + v_f)}{(1 + v_f) + \psi(1 - v_f)} \quad (4.15)$$

$$\psi = \frac{C_f^{max}}{C_m^{max}} \cdot \frac{D_f}{D_m}$$

### 4.3 Simulation par Eléments Finis de l'Absorption d'humidité des composites

#### 4.3.1 Méthode

##### 4.3.1.1 Simulation multi-échelle

Les matériaux composites ont de nombreuses applications dans l'industrie automobile, l'aéronautique et le sport ayant des fonctions variées. Cependant la majorité des pièces composites ont un point commun : ce sont généralement des plaques de faible épaisseur. En effet, le procédé de fabrication par empilement de plis tissés successifs rend aisée la production de pièce de la grande dimension mais de faible épaisseur. Cette structure peut être schématisée de la manière présentée dans la Figure 4-2. Un pli peut être simplifié par un tissage de toron suivant un profil sinusoïdal et de section ellipsoïdale. A une échelle plus petite, chaque toron est, lui, constitué de fibres circulaires alignées et distribuées aléatoirement. Cette structure particulière, et répétitive, où selon l'échelle considérée, chaque matériau peut être considéré comme étant homogène, peut être modélisé par une approche multi-échelle. Cependant,

plusieurs règles de transition d'échelles doivent être vérifiées afin d'appliquer cette approche. Selon Bornert et al. [81], les dimensions des différents constituants du composite doivent respecter l'équation (4.16) où  $d$  représente le diamètre moyen d'une fibre,  $l$  les dimensions du volume élémentaire représentatif (VER), et  $a, b$  le petit et grand diamètre de l'ellipse.

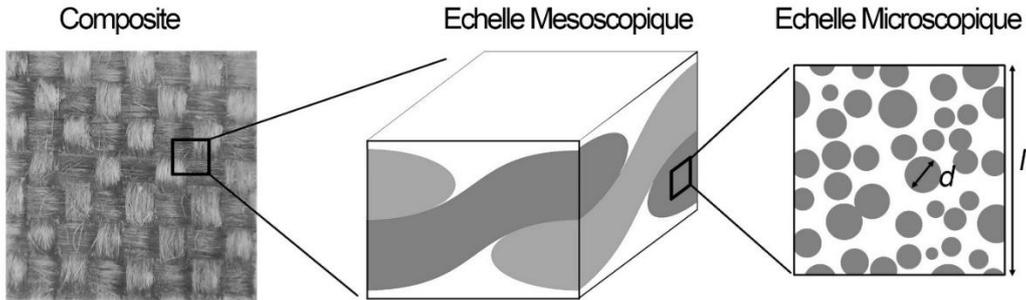


Figure 4-2 Transition d'échelle Macro-Meso-Microscopique

$$d \ll l \ll a, b \quad (4.16)$$

La Figure 4-3 présente la méthodologie utilisée pour déterminer la diffusivité d'un composite renforcé de fibres naturelles en utilisant une approche multi-échelle et par conséquent deux modèles éléments finis. Dans un premier temps, la diffusivité du toron est déterminée à l'aide d'un modèle à l'échelle microscopique. Le toron est schématisé par un alignement de fibres, entouré de matrice (ETAPE 1). Les deux matériaux sont considérés comme étant homogènes et ayant un comportement diffusif isotrope avec pour diffusivité  $D_f$  et  $D_m$ , et pour taux d'humidité à saturation  $C_f^\infty$  et  $C_m^\infty$  pour la fibre et la matrice respectivement. Les simulations sont réalisées pour la diffusion transverse et longitudinale du toron afin de déterminer le comportement isotrope transverse équivalent du toron. Sa diffusivité transverse  $D_s^t$  et longitudinal  $D_s^l$ , ainsi que son taux d'humidité à saturation  $C_s^\infty$  sont obtenues par fitting de la courbe d'absorption obtenue par le MEF à l'aide d'un modèle de diffusion (ETAPE 2). Ces valeurs sont ensuite utilisées dans le modèle mésoscopique, en association avec les paramètres de diffusion de la matrice (ETAPE 3). Le modèle mésoscopique représente une partie du tissage d'un pli de composite. Comme l'épaisseur d'un composite est généralement très faible par rapport à ses autres dimensions, la théorie des plaques peut être utilisée. Par conséquent, les effets de bord peuvent être négligés et la diffusion peut être considérée comme purement normale au plan de la plaque. La diffusivité équivalente du composite  $D_c$ , ainsi que

son taux d'humidité à saturation  $C_c^\infty$  peuvent enfin être déterminés à partir des résultats du modèle mésoscopique (ETAPE 4).

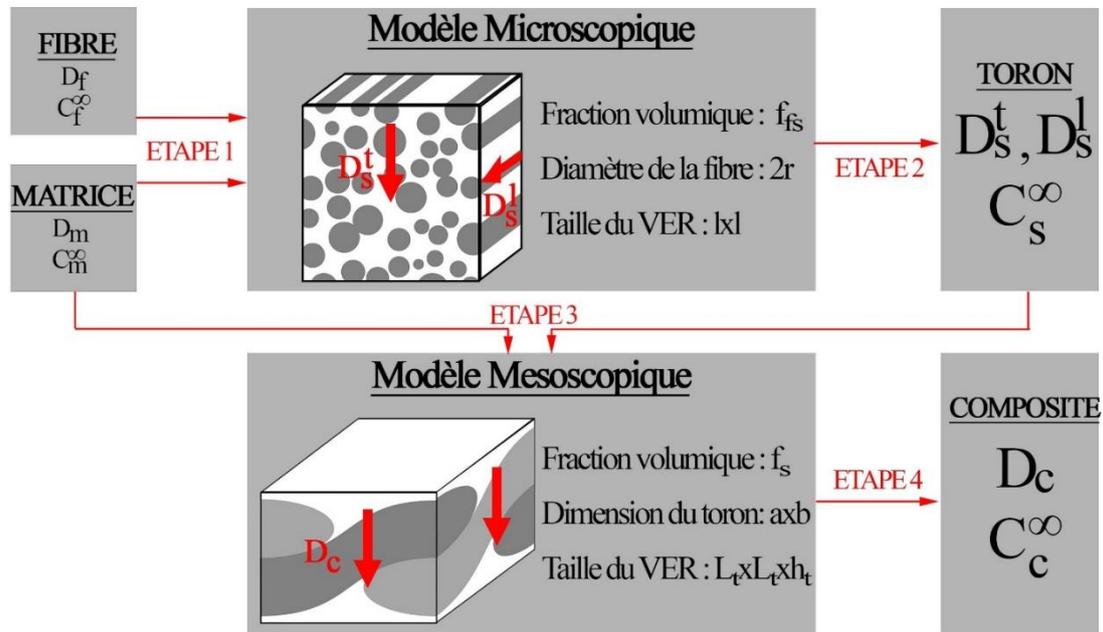


Figure 4-3 Le modèle multi-échelle : Des paramètres d'absorption de la fibre et de la matrice à ceux du composite

Pour les modèles éléments finis, une version modifiée de la loi de Fick a été utilisée afin de modéliser la diffusion d'humidité. La loi de Fick est la plus simple, mais est parfaitement capable de reproduire le comportement à l'absorption d'un matériau homogène tel que les fibres naturelles ou les matrices polymères[82], [83]. Celle-ci a simplement été modifiée afin d'exprimer le flux  $\vec{J}$ , en fonction de la concentration normalisée du matériau  $\phi = C/C^\infty$  (4.17). Ces modifications permettent d'obtenir un comportement Fickien au milieu d'un matériau homogène, mais permet également d'exprimer les discontinuités à l'interface entre deux matériaux ayant un taux d'humidité à saturation différent. Cette loi de comportement est implémentée de base dans le logiciel Abaqus® et est calculée avec le protocole de « mass diffusion » du logiciel. Nos essais se faisant sans contrainte mécanique, nous négligerons l'influence de la pression hydrostatique sur les paramètres de diffusion. L'influence du gradient de température est également négligé puisque les phénomènes de diffusion thermique sont rapides et les variations de température du milieu ambiant sont lentes, et par conséquent le champ de température peut être considéré homogène pendant tout le temps de vieillissement.

$$\vec{j} = -C^\infty \cdot \bar{D} \cdot \overrightarrow{grad}(\phi) \quad (4.17)$$

La méthode de calcul par éléments finis permet de déterminer pour différents instant la concentration en humidité au centre de chaque élément constituant la structure. La concentration moyenne de la structure est calculée à l'aide de l'équation (4.8) généralisée à l'ensemble de la structure. La courbe d'absorption ainsi obtenue est ensuite approximée par l'équation (3.27) à l'aide de la méthode des moindres carrés afin d'obtenir la diffusivité équivalente ainsi que le taux d'humidité à saturation du toron et du composite.

#### 4.3.1.2 *Structure Microscopique*

La structure microscopique du modèle éléments finis se base sur des observations microscopiques faites sur des coupes des composites Verre/Acrylique, et Lin/Acrylique. Les images de références sont présentées Figure 4-4. Ces images ont été réalisées par microscopie électronique à balayage dans une zone où le toron est normal au plan de coupe, après un polissage mécanique avec un disque Si-C de granulométrie 4000. Pour le composite Verre/Acrylique (Image a)), on observe une distribution presque homogène des fibres. Celles-ci ont un diamètre constant de  $10.2 \pm 0.5 \mu\text{m}$  mesuré par analyse d'image. Ces observations, ont conduit à modéliser la structure des composites renforcés de fibres imperméables par un arrangement régulier et périodique des fibres (Figure 4-5 a)). Cette disposition a été choisie afin de ne pas créer dans le modèle éléments finis un alignement de fibres de verre accolées qui créerait une barrière au mouvement des molécules d'eau. En effet, en pratique les fibres ont beau être extrêmement proches, il existe toujours un espace aussi infime soit-il entre deux fibres. La structure aurait pu être générée aléatoirement avec pour condition un espacement minimum entre deux fibres, mais la fraction volumique élevée dans le toron rend cette génération longue pour n'apporter que très peu de précision supplémentaire.

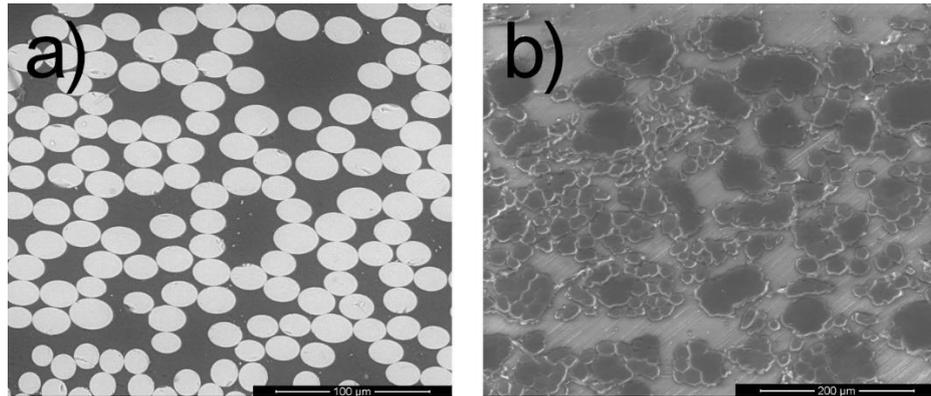


Figure 4-4 Micrographie au MEB d'un composite a) Verre/Acrylique et b) Lin/Acrylique

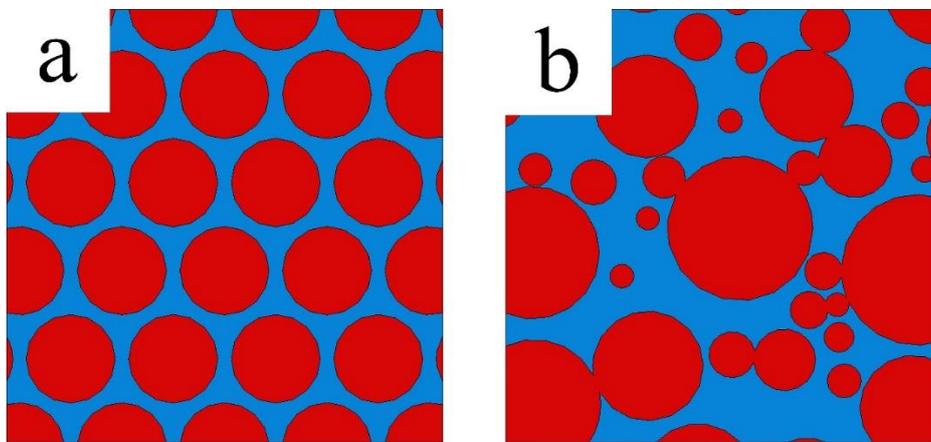


Figure 4-5 Structure microscopique du MEF pour un GFRP et un NFRP

Pour le composite Lin/Acrylique, la Figure 4-4 b) montre l'existence d'amas de fibres de lin. A cause de leur forme non-circulaire, et de leur agglomération, il est difficile de mesurer une valeur cohérente pour le diamètre des fibres de lin. C'est pourquoi les données de Baley et Bourmaud [14] ont été utilisées. Ils ont mesuré le diamètre des fibres de lin provenant de 50 lots différents, de différentes variétés de lin, provenant de différentes années de production et de plusieurs régions de récolte. Il en ressort un diamètre moyen de  $20 \pm 15 \mu\text{m}$ . Les fibres de lin utilisées dans les composites sont des fibres techniques, autrement dit, elles sont un assemblage de fibres plus petites, dites fibres unitaires qui forment une fibre longue et continue [84][85]. Cette structure, que l'on retrouve déjà dans la tige de lin, explique les agglomérats observés sur les microscopies. Le modèle éléments finis représentant un composite renforcé de fibres perméables sera donc composé d'un arrangement aléatoire de fibres circulaires, pouvant se chevaucher jusqu'à 10% de leur diamètre afin de représenter la possibilité d'agglomérat entre les fibres. Cette structure est générée aléatoirement par l'algorithme présenté Figure 4-6, implémenté dans le logiciel Mathematica®. L'influence du

caractère aléatoire de cette structure sera discutée plus tard dans ce chapitre. Un exemple de structure est présenté Figure 4-5.

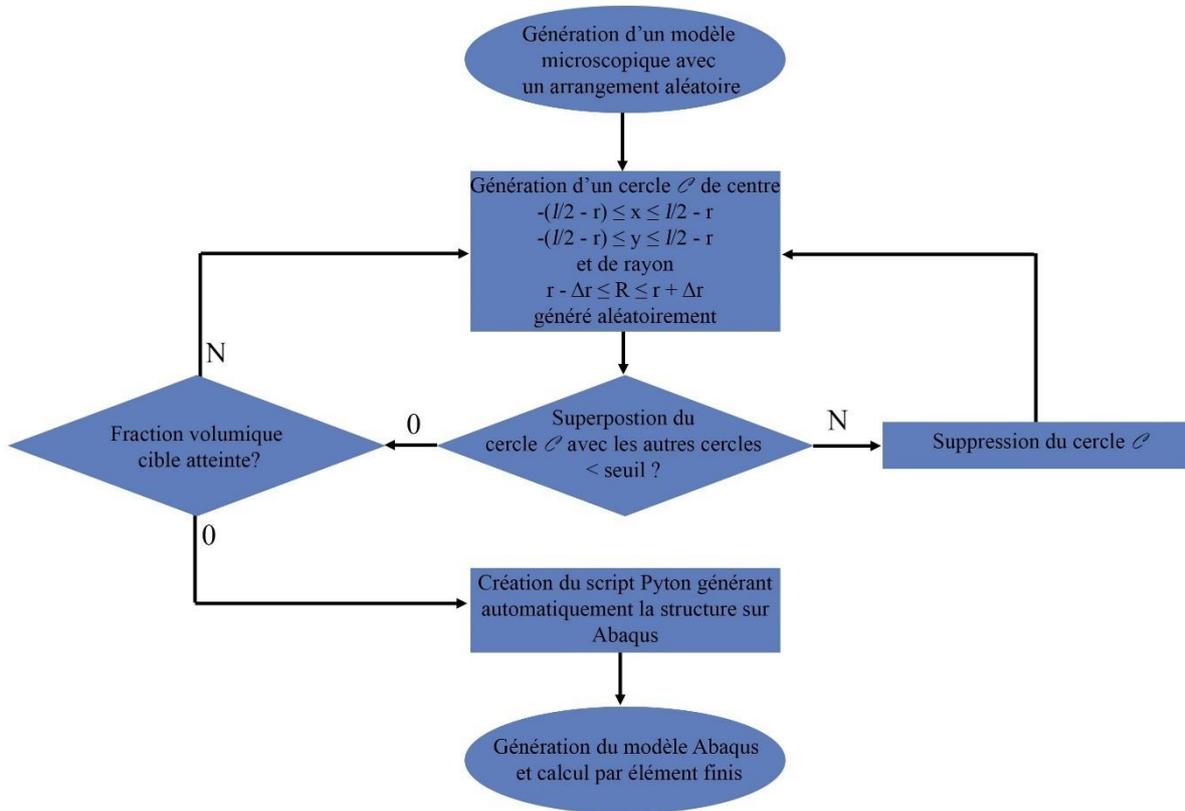


Figure 4-6 Logigramme de génération d'un structure aléatoire de fibre

#### 4.3.1.3 Structure Mésoscopique

A l'échelle mésoscopique, la structure d'un composite peut être décomposé en une superposition de plusieurs plis, et chaque pli étant constitué d'un tissage de fibres. Il existe plusieurs structures de tissage dont les principaux sont le taffetas, le sergé, et le satin. La différence entre les tissages réside dans le séquençage entre les fils de trame et de chaîne (Figure 4-7). Un sergé 1/4 aura ses fils de trame passant au-dessus d'un fil de chaîne, puis en-dessous de 4 fils de chaînes. Un taffetas est simplement la désignation particulière pour un sergé 1/1. On dira qu'un tissu est équilibré si la quantité de fils de trame est égale à celles de fils de chaîne. Pour notre étude, nous nous intéresserons à un taffetas équilibré, celui-ci étant le plus commun, et correspond au tissage utilisé lors des essais expérimentaux.

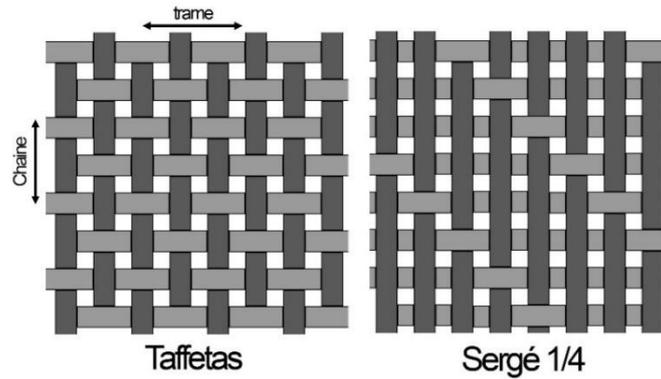


Figure 4-7 Séquences de tissage des composites

Une coupe du tissage peut être schématisée par la Figure 4-8. La trame et la chaîne possèdent toutes les deux une section ellipsoïdale de grand diamètre  $a$  et petit diamètre  $b$  et suit un profil sinusoïdale de période  $2L_{total}$  [86][87][88]. Les dimensions des tissus de fibres de lin et de verre utilisées expérimentalement sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse en mesurant 10 fois le motif. Les valeurs mesurées sont résumées dans le Tableau 4-2 et seront utilisées afin de modéliser la structure mésoscopique des composites renforcés de fibres de lin et de verre.

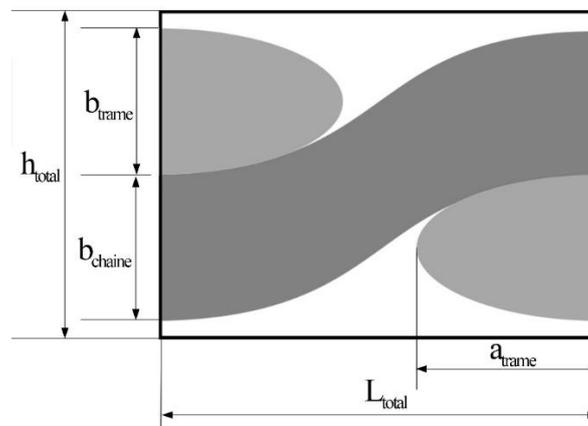


Figure 4-8 Dimension d'un tissage

Tableau 4-2 Dimension des tissus

	N plies	$b_{trame}$ (mm)	$b_{chaîne}$ (mm)	$a_{trame}$ (mm)	$a_{chaîne}$ (mm)	$L_{total}$ (mm)	$h_{total}$ (mm)
Verre/Acrylique	7	0.2375	0.2375	2	2	5	0.475
Lin/Acrylique	4	0.475	0.475	8	8	18	0.95

Comme précisé précédemment, les composites possèdent dans la grande majorité des cas, une épaisseur négligeable par rapport à ses dimensions dans le plan. Par conséquent la théorie

des plaques peut être utilisée, et l'hypothèse d'une diffusivité purement normale à la direction de la plaque peut être faite. En effet, la diffusivité dans le plan du composite induira une absorption d'humidité uniquement notable au bord de la plaque, mais son impact sera négligeable à l'échelle de la structure. La périodicité du motif du composite, permet également de simplifier le modèle éléments finis, en ne modélisant qu'un motif du tissage. Enfin, les symétries du motif du tissage permettent encore de réduire la taille du modèle, ce qui conduit à la structure présentée Figure 4-9. Un seul pli aurait pu être modélisé afin de réduire encore le temps de calcul, cependant, la diffusion étant transverse, et les interfaces toron/matrice pouvant avoir leur importance dans les phénomènes de diffusion, il a été décidé de conserver la représentation des différents plis.

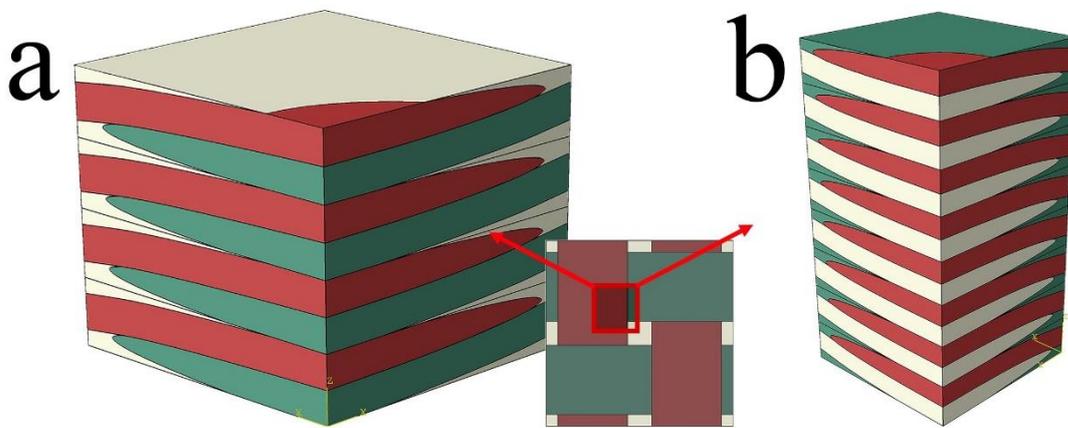


Figure 4-9 MEF de la structure mesoscopique du a) composite CRFN b) CRFV

#### 4.3.2 Validation du modèle numérique

La précision et la validité du modèle de diffusion multi-échelle par éléments finis est testé à travers différentes procédures. Dans un premier temps, la réponse du MEF à un matériau homogène est testé afin de vérifier que celui-ci est capable de restituer les paramètres qu'on lui a soumis. La sensibilité à la discrétisation spatiale et temporelle est évaluée en même temps puisque la réponse réelle du composite est connue pour cette configuration. Dans un second temps, le modèle est utilisé afin de déterminer l'absorption d'humidité d'un CRFV et d'un CRFN. Ces résultats seront comparés d'un point de vue qualitatif, entre eux et à des données de la littérature pour vérifier sa capacité à reproduire les comportements typiques de ses matériaux. Enfin l'influence de la structure microscopique, générée aléatoirement, et de la prise en compte de l'anisotropie du toron sera évaluée dans un souci d'optimisation du modèle.

#### 4.3.2.1 Validation sur une structure homogène

La sensibilité du MEF à la taille des éléments du maillage, ainsi qu'à la discrétisation temporelle a été testée sur un matériau homogène. Pour cela, des paramètres identiques ont été appliqués à la fibre et à la matrice, et la simulation a été conduite tel que décrit précédemment. Dans cette configuration, la réponse réelle du matériau est connue, et par conséquent, l'erreur induite par le MEF peut être déterminée. L'influence de la discrétisation temporelle a été évaluée en changeant le nombre d'incrémentes utilisés par le logiciel Abaqus®, et par conséquent le nombre de points disponibles pour ajuster les paramètres de la loi de diffusion à la courbe d'absorption. Une première simulation a été conduite afin de déterminer le temps nécessaire au matériau pour atteindre la saturation afin d'ajuster la durée simulée. Les simulations ont donc été réalisées entre un état sec et saturé avec un maximum de points dans la partie croissante de la courbe. Le Tableau 4-3 recense les erreurs d'estimation de la diffusivité et du taux d'humidité à saturation. On peut constater que  $C^\infty$  est insensible à la discrétisation temporelle avec une erreur constante de 0.02% quel que soit le nombre de points exportés par Abaqus. L'estimation de cette valeur peut être considérée comme correcte dès lors que la saturation est atteinte. A l'inverse, on note une forte sensibilité de la diffusivité. En effet, plus le nombre de données est important, plus l'erreur est faible. Pour la suite, les calculs seront toujours effectués avec au minimum 200 points dans le temps afin d'assurer une précision supérieure à 1.5%.

Tableau 4-3 Influence de la discrétisation temporelle

Nombre de points	Erreur sur $D$ (%)	Erreur du $C^\infty$ (%)
25	12.2	0.02
66	5	0.02
100	2.9	0.02
200	1.3	0.01
400	0.52	0.02

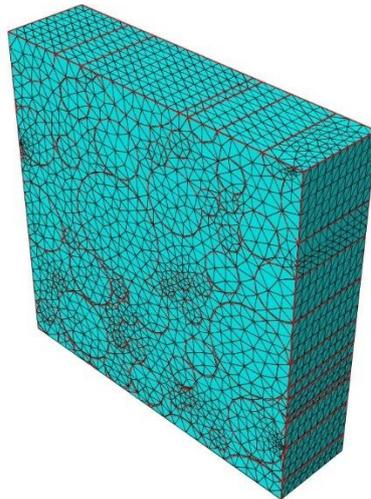
La sensibilité au maillage est testée sur le modèle microscopique. Un arrangement aléatoire de fibre a été utilisé avec une taille de VER de 200 $\mu$ m. Différentes tailles de maillage ont été testé en utilisant toujours des éléments tétraédriques à 4 nœuds DC3D4. Le maillage a été généré en utilisant les algorithmes proposés par Abaqus®. On peut noter dans le Tableau 4-4 une sensibilité toujours négligeable du taux d'humidité à saturation avec une erreur toujours

inférieure à 0.1%. Encore une fois, la discrétisation a surtout un impact sur l'estimation de la diffusivité du composite, avec une erreur allant de 0.3% pour un faible nombre d'élément, à 1.3% pour un grand nombre d'éléments. En mécanique, augmenter le nombre d'éléments d'un modèle éléments finis permet généralement d'augmenter la précision du calcul puisqu'il augmente le nombre d'équations du problème. Or, la diffusion étant un problème itératif, il semblerait qu'augmenter le nombre d'éléments, cause une accumulation des erreurs numériques, biaisant par la même occasion les résultats du modèle. Réduire le nombre d'éléments permet donc d'augmenter la précision, et de réduire le temps de calcul.

*Tableau 4-4 Influence de la discrétisation spatiale*

Nombre d'élément	Erreur sur $D$ (%)	Erreur du $C^\infty$ (%)
5381	0.3	0.1
22167	0.9	0.02
62159	1.3	0.01
121455	1.3	0.01

Les modèles utilisés ayant des formes complexes, le nombre d'éléments ne peut cependant être baissé de manière trop importante, aux risques de ne plus reproduire la structure voulue. Une taille approximative d'éléments est fixée à  $5\mu\text{m}$  avec un contrôle de la courbure avec un facteur de déviation maximum de 0.1. Ces paramètres permettent d'obtenir suffisamment de détails pour des fibres circulaires, tout en limitant le nombre d'éléments. Le maillage présenté Figure 4-10 est un exemple de structure générée par ce protocole, et possède 62159 éléments avec une erreur d'estimation de la diffusivité toujours inférieure à 1.5%.



*Figure 4-10 Exemple de maillage utilisé pour un structure microscopique*

#### 4.3.2.2 Validation sur deux matériaux composites

Une simulation avec des paramètres différents pour la fibre et la matrice permet d'observer la répartition spatiale de l'humidité dans le composite, et de comparer la courbe d'absorption des éléments constituant le composite, à savoir la fibre, et la matrice. Les Figure 4-11 et Figure 4-12 montrent cette répartition pour les modèles microscopique et mésoscopique respectivement. Les graphiques a) montrent un comportement Fickien pour chacun des constituants du composite mais avec des vitesses d'absorption légèrement différentes. L'humidité dans le composite, obtenue en moyennant les concentrations sur tout le volume, montre également une allure caractéristique d'une absorption Fickienne. Les images b) montrent la répartition spatiale de l'humidité à 5% du temps nécessaire pour atteindre la saturation. On constate une nette discontinuité de la concentration en humidité au niveau des interfaces entre deux constituants qui respectent bien les conditions définies par le modèle. On peut également remarquer en moyenne un gradient de concentration allant du bord du modèle, où sont appliquées les conditions aux limites, au milieu du modèle.

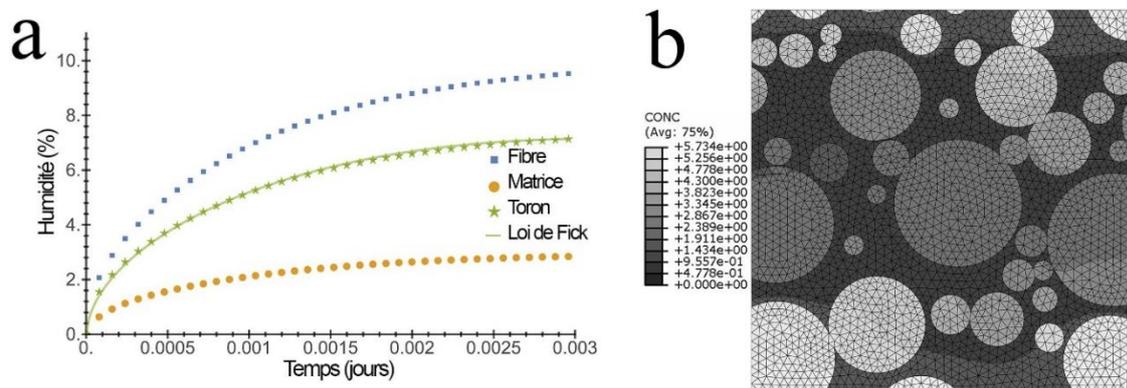


Figure 4-11 Résultat du MEF pour la structure microscopique

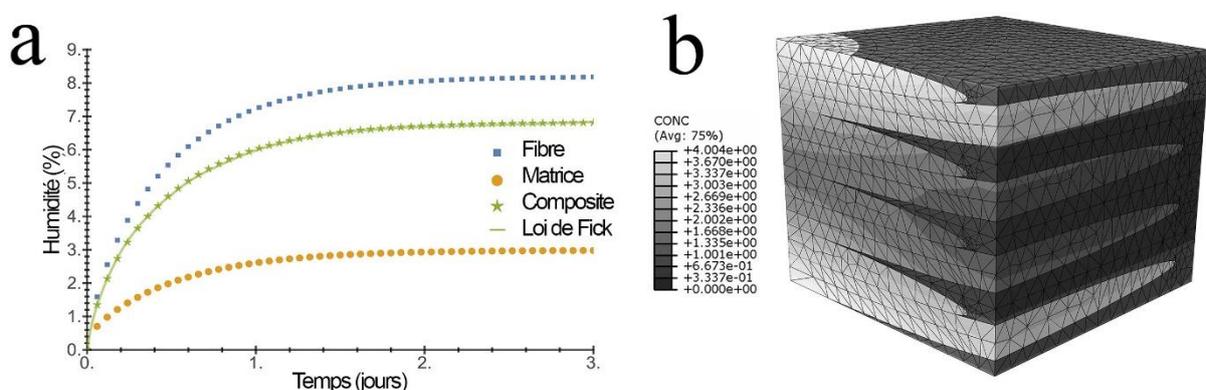


Figure 4-12 Résultat du MEF pour la structure mesoscopique

Bien que le vieillissement des composites soit une thématique de plus en plus étudiée par différents laboratoires, il nous a été impossible de trouver des données matériaux qui permettrait de valider, sans aucun doute, le MEF. Idéalement, les courbes d'absorption d'une fibre naturelle, d'une matrice polymère, et du composite associé seraient nécessaires afin de tester l'approche multi-échelle. De plus, les essais devraient être réalisés par un seul et même laboratoire, et dans les mêmes conditions environnementales, afin d'éviter toute dispersion des résultats due à un protocole différent. La validation du MEF, ne sera donc pas faite de manière quantitative, mais uniquement qualitative. Pour cela, deux sets de paramètres seront utilisés comme données d'entrée du modèle, et les résultats seront comparés. Le premier set représente le comportement d'un matériau composite renforcé de fibres perméables avec une diffusivité et un taux d'humidité à saturation plus grand pour la fibre que pour la matrice. Le second reproduit lui le comportement d'un composite renforcé de fibres imperméables, avec une diffusivité négligeable de la fibre. Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau 4-5.

*Tableau 4-5 Diffusivité du composite obtenue par MEF pour deux sets de paramètres*

	Matériau	Paramètres d'entrée				Paramètres de sortie				
		Fibre		Matrice		Toron			Composite	
		$D_f$	$C_f$	$D_m$	$C_m$	$D_{tl}$	$D_{tt}$	$C_t$	$D_c$	$C_c$
Paramètres1	CRFN	10	10	3	3	8.73	3.93	7.45	2.73	6.84
Paramètres2	CRFV	0.01	0.01	3	3	2.68	1.37	0.55	0.92	0.98

On peut noter une différence de comportement entre les deux matériaux simulés qui est cohérente. En effet, la simulation effectuée avec des fibres perméable montre une diffusivité du composite nettement supérieure, au même composite renforcé de fibres imperméables. Dans le cas du CRFN, la diffusivité du composite reste cependant inférieure à la diffusivité de la matrice, malgré la diffusivité de la fibre. Cela s'explique par le rapport  $C_f/C_m \gg 1$ . Les fibres mettent donc plus de temps à atteindre la saturation d'autant que les fibres sont entourées de la matrice qui limite le flux d'humidité entrant. Les taux d'humidité à saturation obtenue par le MEF sont cohérents avec les valeurs calculées à l'aide de l'équation (4.8).

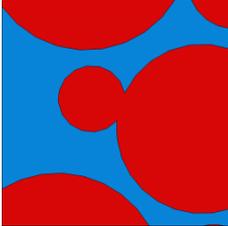
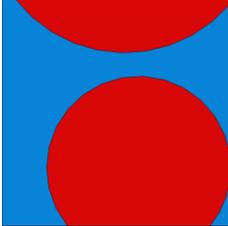
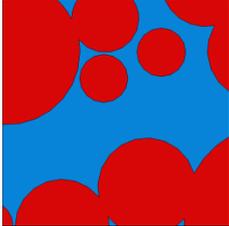
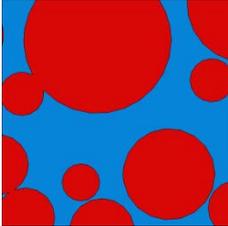
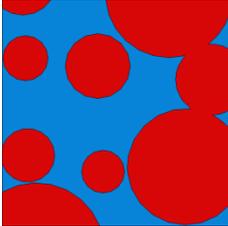
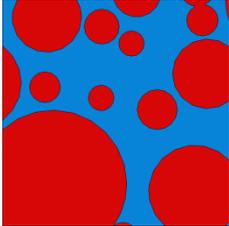
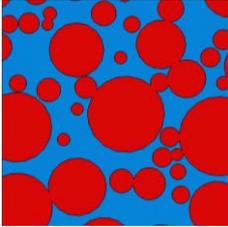
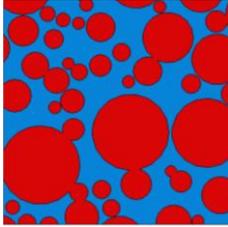
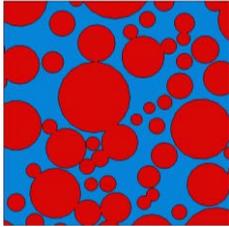
A ce stade, par manque de données expérimentales, il est toujours difficile de confirmer la fiabilité du modèle par éléments finis pour reproduire le comportement diffusif des composites renforcés de fibres naturelles. Cependant toutes les simulations effectuées produisent des résultats respectant nos attentes en termes de champs de concentration, de

répartition de l'humidité entre la fibre et la matrice, et de ratio  $D_c/D_m$ . Dans les sections suivantes, le modèle sera donc considéré comme valide afin d'estimer sa sensibilité à la discrétisation spatiale, temporelle, ainsi qu'à la taille du VER. La question de la fiabilité du modèle sera discutée plus tard dans la section 4.3.3.

#### 4.3.2.3 Influence de la structure microscopique

Comme la structure du modèle microscopique est générée aléatoirement, les résultats obtenus peuvent différer d'une simulation à l'autre, et ce malgré que les paramètres d'entrée soient identiques. Généralement, plus le volume élémentaire représentatif (VER) utilisé est grand par rapport à la taille de l'inclusion, plus les simulations seront répétables, et les résultats obtenus seront représentatifs du comportement moyen du composite. Cependant, plus le VER est grand, plus le calcul sera long. L'objectif de cette section est de déterminer une taille minimum de VER pour laquelle les résultats obtenus avec différentes structures générées aléatoirement ne diffèrent pas l'une de l'autre. La méthode utilisée s'inspire des travaux de Gitman et al.[89].

Tableau 4-6 Influence de la taille du VER du MEF

$l/r$	Structure 1	Structure 2	Structure 3	$\overline{D}_t$	$\Delta D_t$
5				3.69	0.45
7.5				2.91	0.42
10				2.73	0.05

Plusieurs structures ont donc été modélisées, avec la même fraction volumique, et le même rayon moyen des fibres  $r$ , mais avec une taille de VER  $l$  différente. Pour chaque ratio  $l/r$ , 3 structures différentes sont générées aléatoirement, et leurs diffusivités respectives sont déterminées. La schématisation des structures utilisées, la diffusivité moyenne pour chaque ratio  $\overline{D}_t$ , ainsi que l'erreur relative  $\Delta D_t$  associée sont résumées dans le Tableau 4-6 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** On peut noter que plus le ratio  $l/r$  est élevé, plus les résultats des différentes simulations convergent vers une même valeur, avec une erreur relative diminuant jusqu'à 2% pour un ratio supérieur à 10. La taille du VER semble également avoir une influence sur la diffusivité moyenne déterminée par le calcul par éléments finis. En effet, plus  $l/r$  est grand, plus la diffusivité est faible. Cela peut s'expliquer par la fraction élevée de fibres en contact avec les bords du domaine pour de faibles tailles de VER. Ces simulations confirment les recommandations générales concernant la taille du VER qui stipule qu'un VER d'au moins 10 fois la taille des inclusions permet d'obtenir une représentation fidèle du comportement de la structure globale. Pour la suite de nos simulations, structure 1, ayant un rapport  $l/r = 10$  sera utilisé pour la modélisation de l'absorption des composites renforcées de fibres naturelles.

#### 4.3.2.4 Influence du comportement orthotrope du toron

A l'échelle macroscopique, la diffusivité d'un composite est généralement considérée comme purement normale au plan de la plaque, et ce à cause de la faible épaisseur des composites en comparaison avec ses autres dimensions, C'est pourquoi, lors de la simulation mésoscopique, on peut s'interroger sur l'impact que peut avoir la diffusivité longitudinale du toron  $D_s^l$ , celle-ci créant majoritairement de la diffusion dans le plan de la plaque, et par conséquent, pourrait être négligée. Dans le Tableau 4-5, on peut noter une différence majeure entre la diffusivité transversale  $D_s^t$  et longitudinale  $D_s^l$  du toron, qui s'explique par l'alignement des fibres dans le toron, privilégiant ainsi la diffusion dans cette direction. Afin d'évaluer l'impact que peut avoir  $D_s^t$  sur la diffusion normale du composite, deux simulations ont été réalisées, en considérant dans un premier temps le toron comme ayant un comportement orthotrope, puis dans un second temps, comme ayant un comportement isotrope, en faisant l'hypothèse que  $D_s^l = D_s^t$ . La diffusivité homogénéisée du composite, déterminée par le MEF pour ces deux configurations, et pour les deux sets de paramètres étudiés dans la section 4.3.2.2, est reportes dans le Tableau 4-7.

*Tableau 4-7 Influence de l'anisotropie du toron sur le comportement du composite*

	Paramètre 1 (CRFN)		Paramètre 2 (CRFV)	
	Isotrope	Orthotrope	Isotrope	Orthotrope
$D_c$	2.73	2.85	0.92	0.92

Selon le matériau modélisé, la sensibilité à l'anisotropie du toron est différente. Pour les paramètres 2, représentant les composites renforcés de fibres de verre, les résultats obtenus pour le cas isotrope et orthotrope sont identiques alors que pour les paramètres 1, on peut observer une nette différence entre le comportement isotrope et orthotrope. Cela peut s'expliquer par une plus grande différence entre  $D_s^l$  et  $D_s^t$  pour les paramètres 1 que pour les paramètres 2. Pour les composites renforcés de fibres fortement perméables, il est donc essentiel de considérer leur diffusivité longitudinale. Pour les fibres naturelles, la structure des fibres techniques induit de toute évidence une anisotropie du comportement diffusif. Cependant, la mesure expérimentale de leur diffusivité transversale est déjà compliquée, mais la mesure de leur diffusivité longitudinale l'est encore plus de par leurs faibles dimensions. Aucune donnée de la littérature ne permet de définir un rapport entre ses deux diffusivités qui permettrait d'affiner le MEF. Par conséquent, à défaut de données, nous considérerons tout de même les fibres naturelles comme étant isotrope, mais les torons comme étant isotrope transverse en étant conscient de l'erreur potentielle commise pouvant aller jusqu'à 5%.

#### **4.3.3 Evolution de la diffusivité du composite en fonction des paramètres de la fibre et de la matrice**

Les modèles par éléments finis sont pratiques, dans le sens où on possède une totale liberté de modélisation, tant sur la géométrie du modèle que sur les lois de comportement utilisables. Cependant ils possèdent un inconvénient majeur, qui est le temps nécessaire pour obtenir un résultat. En effet, si l'on compte la durée de modélisation, le temps de calcul et le temps de post traitement afin de déterminer la diffusivité à partir des courbes d'absorption, plusieurs heures sont nécessaires avant d'obtenir un résultat. C'est pourquoi nous avons décidé de déterminer la diffusivité d'un composite pour plusieurs paramètres d'entrée afin de pouvoir déterminer instantanément la diffusivité du composite, et ce uniquement à l'aide d'un graphique. Une fois la géométrie du composite fixé, le modèle de diffusion peut être résumé par quatre paramètres d'entrée qui sont  $D_m$ ,  $D_f$ ,  $C_m^\infty$  et  $C_f^\infty$ . Or les propriétés de la diffusion permettent de réduire la taille de ce problème. En effet, en adimensionnant tous les paramètres

par les paramètres de la matrice, le problème d'homogénéisation peut se résumer en deux paramètres d'entrée  $D_f/D_m$  et  $C_f^\infty/C_m^\infty$  et un paramètre de sortie  $D_c/D_m$ . Ce problème peut donc être représenté graphiquement par une courbe 3D, ou des courbes de niveau. Cette démarche bien que longue au départ permet d'obtenir la diffusivité du composite de manière presque instantanée une approximation de la diffusivité par simple interpolation de données.

#### 4.3.3.1 Cas des composites renforcés de fibres de verre

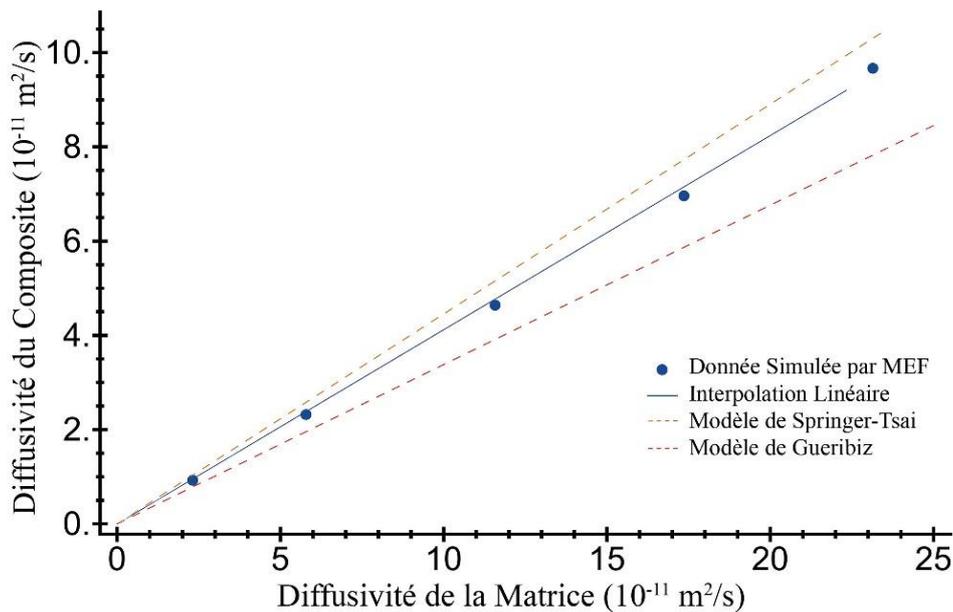


Figure 4-13 Comparaison du MEF avec les modèles d'homogénéisation pour un composite renforcé de fibre de verre

Pour les composites renforcés de fibres de verre, les paramètres  $D_f/D_m$  et  $C_f^\infty/C_m^\infty$  tendent vers 0 à cause du caractère hydrophobe des fibres de verre, qui rend leur absorption d'humidité négligeable. La diffusivité du composite est donc uniquement fonction de la diffusivité de la matrice. Les simulations ont montré une relation linéaire entre la diffusivité du composite et celle de la matrice comme le montre la Figure 4-13. Une évolution similaire est dictée par les lois de Springer-Tsai (1.11) et de Gueribiz et al. (1.15) avec une proportionnalité presque identique. On notera un rapport  $D_c/D_m$  égale à 0,378 pour le MEF, 0,41 pour Springer-Tsai, et 0,34 pour Gueribiz et ce pour une fraction volumique égale à 0,48. La proximité des résultats du MEF avec les deux modèles d'homogénéisation qui ont fait leurs preuves sur les composites renforcés de fibres de verre, confirme sa fiabilité. Cependant pour ces matériaux, les modèles d'homogénéisation sont plus rapides, et apportent une précision presque équivalente. Par conséquent, si le champ de

concentration dans le composite n'est pas une donnée nécessaire, l'utilisation des modèles éléments finis afin de déterminer la diffusivité d'un composite renforcé de fibres de verre n'est pas nécessaire.

#### 4.3.3.2 Cas des composites renforcés de fibres de naturelle

Pour les composites renforcés de fibres absorbantes, comme les fibres naturelles, l'évolution de  $D_c/D_m$  en fonction de  $C_f/C_m$  et pour différents rapports  $D_f/D_m$  est présentée Figure 4-14. Les résultats obtenus par MEF (Figure (a)) sont comparés à ceux obtenus à l'aide du modèle de Gueribiz (Figure (b)). On peut remarquer une différence entre les deux approches. On peut cependant noter des similitudes de comportement. Tout d'abord, plus le rapport  $D_f/D_m$  est élevé, plus le rapport entre la diffusivité du composite et celle de la matrice le sera également. De plus, pour  $C_f/C_m < 1$ , c'est-à-dire pour les fibres faiblement absorbantes, on peut noter une tendance similaire entre les deux modèles avec une augmentation de la diffusivité du composite avec les rapports  $C_f/C_m$  et  $D_f/D_m$ . Pour un rapport  $C_f/C_m > 1$ , on note une tendance asymptotique de la diffusivité du composite mais avec des évolutions différentes pour les deux modèles. Le MEF prévoit une diffusivité qui décroît jusqu'à une valeur d'environ 0,2, alors que le modèle de Gueribiz prévoit une diffusivité toujours croissante jusqu'à atteindre  $(1 + f_v)/(1 - f_v)$ , soit 2,3 pour une fraction volumique de 0,40.

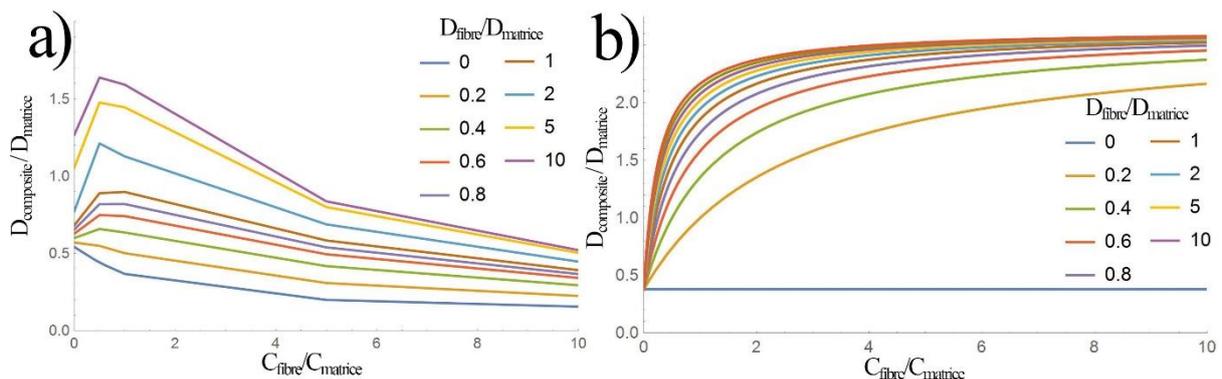


Figure 4-14 Evolution de la diffusivité du composite en fonction des paramètres de ses constituants selon a) le MEF et b) le modèle de Gueribiz

#### ***4.4 Evolution des paramètres de diffusion du Lin et de l'Acrylique en fonction de la Température et de l'Humidité Relative ambiante***

En condition réelle d'utilisation, la température et l'humidité de l'environnement d'utilisation varie au cours du temps, et en fonction du lieu d'utilisation du produit. Afin de pouvoir modéliser l'absorption d'humidité d'un composite en condition réelle d'utilisation, il nous faut dans un premier temps déterminer la sensibilité de la diffusivité et du taux d'humidité à saturation à la température et à l'humidité relative de l'air. Des mesures d'absorption faites à différentes températures et sous différents taux d'humidité sont donc nécessaires afin de déterminer ces lois de manière précise. Cependant, par faute de temps et d'échantillons pour réaliser ces essais, nous nous servons d'un maximum de données de la littérature afin de déterminer ces sensibilités, auxquelles nous ajouterons les mesures présentées dans le Chapitre III et effectuées à 80°C et 80%HR afin d'étendre l'étendue de mesure.

##### ***4.4.1 Détermination des paramètres de diffusion du Lin et de l'Acrylique à 80°C et 80%HR par méthode inverse***

Les mesures d'absorption d'humidité à 80°C et 80%HR ont été réalisées sur les composites Lin/Acrylique et Verre/Acrylique. Cependant, afin d'alimenter le modèle par éléments finis, les diffusivités et les taux d'humidité à saturation du Lin et de l'Acrylique sont nécessaires. Ceux-ci peuvent être calculés à partir des mesures expérimentales faites sur les composites en utilisant la méthode inverse présentée **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Les données expérimentales utilisées, et les données calculées sont résumées dans le Tableau 4-8.

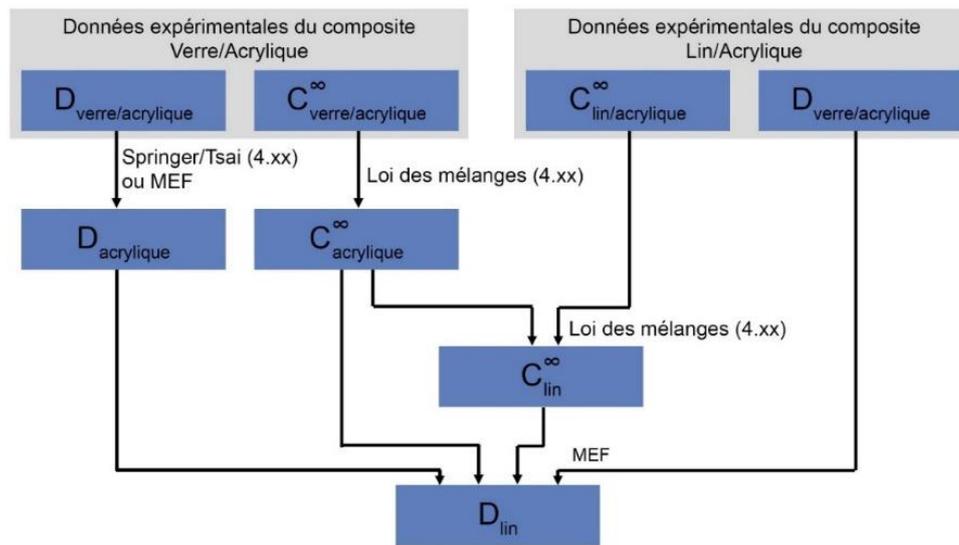


Figure 4-15 Logigramme décrivant la méthode inverse permettant de déterminer la diffusivité du lin

Dans un premier temps, le taux d'humidité à saturation de l'acrylique  $C_{acrylique}^{\infty}$  peut être calculé à partir des données mesurées sur le composite Verre/Acrylique en utilisant l'équation (4.8), et en assumant  $C_{verre}^{\infty} = 0$ . Le taux d'humidité à saturation du lin peut alors être déduit à partir de la mesure faite sur le composite Lin/Acrylique en utilisant la même équation, et en admettant que le comportement de l'acrylique est identique dans les deux composites. Le comportement hydrophile du lin est confirmé avec un taux d'humidité atteignant une valeur presque 6 fois supérieure à celui de la résine.

La diffusivité de l'acrylique peut ensuite être calculée en utilisant soit le modèle de Springer-Tsai (4.11), soit la courbe déterminée à l'aide du modèle par éléments finis. Nous utiliserons dans cette étude les résultats obtenus par éléments finis. Une valeur de diffusivité pour l'acrylique à 80°C et 80%HR de  $6,98 \times 10^{-11} m^2/s$  peut ainsi être déterminée. Selon Braden [90], l'absorption d'humidité de l'acrylique dépend fortement du procédé de mise en forme (coulé ou extrudé), mais également des paramètres de mise en forme, et plus particulièrement de la température de durcissement. C'est pourquoi la comparaison de cette valeur avec la littérature n'est pas aisée, puisque aucune donnée n'est disponible à ce sujet sur la résine Elium puisque celle-ci n'est pas encore commercialisée à grande échelle. A titre indicatif, une valeur de  $5.4 \times 10^{-13} m^2/s$  a été mesurée par Braden [90] à 23°C quand Parker et al. [91] ont mesuré des diffusivités allant de 1.313 à  $2.23 \times 10^{-11} m^2/s$  à 37°C en immersion et sur des résines dentaires. En parallèle, Lee et al. [92] annoncent une valeur de

$0.65 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  sur plaque d'acrylique coulée, et ce à  $65^\circ\text{C}$ . L'ordre de grandeur de la diffusivité déterminé par méthode inverse reste cependant cohérent avec la littérature, et est bien supérieur aux données de la littérature, ce qui est cohérent puisque nos essais ont été réalisés à une température plus élevée.

*Tableau 4-8 Paramètre de diffusion du Lin et de l'Acrylique à  $80^\circ\text{C}$  et  $80\%HR$*

	$D (10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	$C^\infty (\%)$
Lin/Acrylique	3.35	3.22
Verre/Acrylique	2.64	0.25
Acrylique	6.98	0.96
Lin	4.51	5.57

Après avoir déterminé la diffusivité de l'acrylique ainsi que le taux d'humidité à saturation du lin et de l'acrylique, il est possible de déterminer la diffusivité du lin à partir de celle du composite Lin/Acrylique en utilisant les courbes de niveaux présentées Figure 4-14. Une interpolation linéaire est utilisée afin d'estimer l'évolution de la courbe entre les données simulées par éléments finis. Cette méthode permet de déterminer une diffusivité du lin de  $4.51 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $80^\circ\text{C}$  et  $80\%HR$ . Cette valeur est inférieure à la diffusivité de la matrice, ce qui peut paraître étonnant puisque le lin est connu pour être plus absorbant que les matrices polymères, mais le comportement hydrophile d'un matériau signifie qu'il a la capacité d'absorber une grande quantité d'humidité, mais pas forcément qu'il peut l'absorber rapidement. En théorie, le modèle de Gueribiz aurait également pu être utilisé afin de déterminer la diffusivité du Lin par modèle inverse. Son utilisation donne une valeur de  $1.07 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Cette valeur est particulièrement faible par rapport à la diffusivité de la matrice ce qui laisse penser que le modèle de Gueribiz est moins précis pour décrire le comportement des composites renforcés de fibres fortement perméables que le modèle par éléments finis malgré son efficacité avec un renfort moins absorbant.

La mesure de la diffusivité des fibres naturelles est généralement un procédé plutôt complexe. Outre les variations de propriétés qui existent d'une fibre à l'autre, les résultats peuvent différer selon la taille de l'échantillon de référence. Pour rappel, les fibres naturelles utilisées dans les composites sont composées d'un assemblage de fibres unitaires d'environ 20 à 30mm de long, collées entre elles par de l'hémicellulose et de la pectine[84]. Selon si l'étude est effectuée sur la fibre unitaire, la fibre technique, ou un fagot de fibres techniques les résultats

peuvent différer. Selon la dimension de l'échantillon considéré plusieurs problèmes se posent. La mesure d'absorption d'humidité est généralement réalisée par gravimétrie, ce qui signifie qu'il faut être capable technologiquement de mesurer une variation de masse de l'ordre du pourcent. Pour des fibres unitaires pesant moins d'un milligramme, cela requiert de l'équipement très spécifique. De plus la faible dimension des fibres rend l'absorption d'humidité très rapide, par conséquent, la mesure de masse doit être presque instantanée. C'est pour ces raisons que la mesure d'absorption d'humidité est généralement réalisée sur des fagots de fibres. La masse plus élevée de l'échantillon permet d'utiliser des balances ayant une précision de 0.1mg, et les phénomènes d'absorption sont plus lents permettant de réaliser plusieurs mesures avant la saturation en eau des fibres. Cependant, la détermination de la diffusivité à l'aide de la loi de Fick nécessite une hypothèse sur la géométrie de l'échantillon. Un fagot de fibres est généralement considéré comme étant parfaitement cylindrique mais cette simplification ne prend pas en compte la complexité de la surface du fagot en contact avec l'environnement extérieur. Tous ces problèmes causent une grande variation des diffusivités qu'on l'on peut trouver dans la littérature pour la fibre de lin. Le Tableau 4-9 recense quelques valeurs de diffusivité trouvables dans la littérature. La différence entre les valeurs de la littérature est très élevée avec un rapport entre la plus faible valeur et la plus haute valeur de l'ordre de  $10^3$  et ce malgré des protocoles souvent similaires et des températures d'essais proches. Cela prouve bien la difficulté des mesures de diffusivité de ces fibres par méthode direct.

*Tableau 4-9 Diffusivité des fibres naturelles selon la littérature*

Auteur	Matériau	$D \cdot 10^{-11} (m^2/s)$	Température	Humidité	
Célino	Lin	20.0	23°C	82%	[60]
Célino et al.	Lin	0.119	23°C	Désorption	[24]
Stambouli et al.	Lin	40.4	23°C	66%	[93]
Gouanvé et al.	Lin	0.065	25°C	Désorption	[94]
Mannan et Talkuder	Jute	0.0338	28°C	51%	[95]
Méthode Inverse	Lin/Acrylique	4.51	80°C	80%	

La valeur de diffusivité déterminée par méthode inverse à l'aide du modèle par éléments finis se trouve dans l'intervalle borné par les valeurs de la littérature. Cependant, sachant que les essais de vieillissement de cette étude ont été réalisés à des températures supérieures à celles

de la littérature, la diffusivité devrait être également plus élevée. Les données de Célineo et Stambouli et al. mesurées en atmosphère humide ne concordent donc pas avec nos valeurs contrairement à celles mesurées par Gouanvé et al. et Célineo et al. lors de la phase de désorption et en atmosphère humide. La mesure d'humidité se faisant par gravimétrie, de nombreux phénomènes peuvent perturber la détermination de la diffusivité lors de la phase d'absorption. On a montré dans le Chapitre III que la variation de masse mesurée est due à l'absorption d'humidité, mais également aux modifications structurelles des fibres naturelles telles que l'endommagement de la paroi primaire. Ces effets sont moindres lors de la phase de désorption d'où une mesure de diffusivité plus précise. De plus, l'utilisation de fagots de fibres afin de déterminer l'absorption d'humidité des fibres naturelles peut engendrer une erreur de mesure due à la condensation d'humidité sur les fibres. Cette erreur peut être particulièrement élevée au vu de la surface importante des fibres en contact avec l'environnement extérieur, et la faible masse de l'échantillon utilisé. Encore une fois, la condensation disparaît rapidement lors des phases de séchage, ce qui explique que lors de la désorption, les mesures de diffusivité soient plus répétables, et plus précises.

#### *4.4.2 Influence de la température sur le coefficient de diffusion*

La diffusion dans les solides est possible grâce au mouvement brownien des atomes. Grâce à l'agitation thermique, un atome ou une molécule peut passer d'un site du réseau cristallin en franchissant une barrière de potentiel, ou autrement dit, en ayant assez d'énergie pour se déplacer. C'est pourquoi les coefficients de diffusion dans les solides sont dit « activés », et sont décrits par une loi d'Arrhenius (4.18), où  $D_0$  est le facteur de fréquence,  $E_D$  correspond à l'énergie d'activation en J/mol,  $R$  la constante des gaz parfaits, et  $T$  la température du solide en Kelvin. Cette règle s'applique aussi aux matériaux polymères [4][96][97]. Le coefficient de diffusion est généralement admis comme étant indépendant des autres conditions environnementales telles que l'humidité relative de l'air. Des études prouvent cette hypothèse [96], alors que d'autres montrent une évolution du coefficient de diffusion dès lors qu'on modifie le taux d'humidité de l'air ambiant lors des cycles de vieillissement. Célineo et al. [60] ont noté pour les fibres de lin une accélération des phénomènes de diffusion avec la fraction de vapeur d'eau dans le milieu, alors que Bessadok et al. [98] ont mesuré sur des fibres naturelles alpha, une augmentation puis une diminution  $D$  en fonction de  $HR$ . Comme nous manquons de données concernant ces évolutions potentielles, et que, faute de temps, nous n'avons pas été

capables de réaliser nous-même cette étude, nous utiliserons l'avis générale qui considère la diffusivité comme indépendante de l'humidité ambiante.

$$D = D_0 \times e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (4.18)$$

Afin de déterminer les paramètres de la loi d'Arrhenius pour le lin et l'acrylique, nous utilisons les données expérimentales de cette étude faites à 80°C, ainsi que les données de la littérature de Célineo et al. et Gouanvé répertoriées dans le Tableau 4-9 pour le lin, et les données de Braden [90] pour l'acrylique, toutes déterminées à température ambiante. L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour les deux matériaux est présentée Figure 4-16. Les valeurs de  $D_0$  et  $E_D$  pour les deux constituants du composite sont résumées dans le Tableau 4-10. Pour la diffusion d'eau dans les polymères, les énergies d'activation sont généralement de l'ordre de 30 à 60kJ/mol [99] mais il est courant que celles-ci dépassent les 100kJ/mol. Les valeurs déterminées sont donc cohérentes.

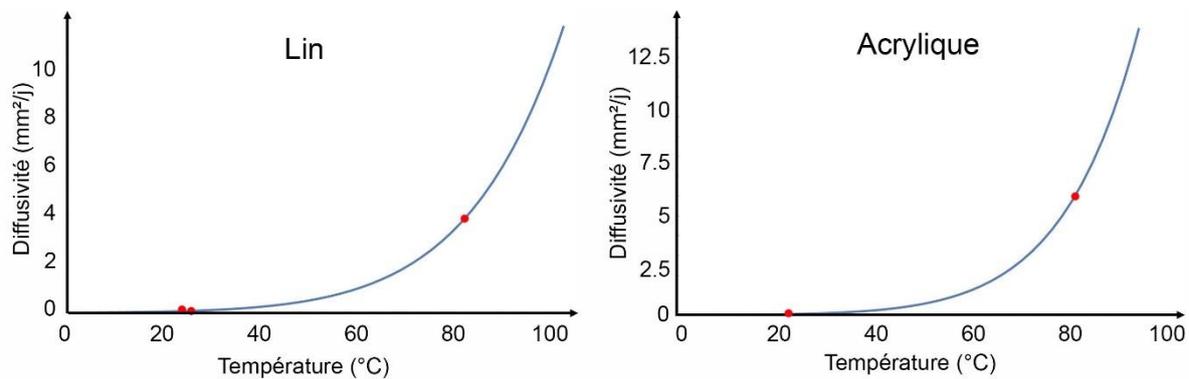


Figure 4-16 Evolution de la diffusivité du lin et de l'acrylique avec la température

Tableau 4-10 Paramètre de la loi d'Arrhenius du Lin et de l'acrylique

	$D_0$ ( $m^2/s$ )	$E_D$ (kJ/mol)
Lin	$4,19 \times 10^9$	61.0
Acrylique	$3,91 \times 10^{11}$	73.1

#### 4.4.3 Influence de l'humidité ambiante sur l'humidité à saturation

Le taux d'humidité à saturation dépend fortement de taux d'humidité de l'air ambiant. Plus l'environnement dans lequel évolue le composite est humide, plus le composite pourra absorber d'humidité. Cette évolution est souvent considérée indépendante de la température

comme le montrent différents essais de la littérature comme ceux réalisés par Mercier [100] lors de sa thèse. La loi phénoménologique (4.19) est souvent admise afin de décrire l'évolution de  $C^\infty$  en fonction de  $HR$  [96][99][101]. Elle permet de reproduire les évolutions observées expérimentalement sur plusieurs polymères, ou composites renforcés de fibres de verre et ce avec un exposant  $b$  toujours proche de 1,35.

$$C^\infty = a \times HR^b \quad (4.19)$$

Pour les fibres de lin, Célineo et al. [36][37] ont réalisé des essais de vieillissement à température ambiante et sous différentes humidités relatives de l'air ambiant. Ces données sont présentées Figure 4-17, et ajustées avec le modèle (4.19). L'exposant  $b$  ainsi déterminé est égale à 2.87, ce qui est bien plus élevé que les valeurs généralement mesurées sur les polymères. L'auteur, en se basant sur les travaux de Bessadok et al. [103] propose alors de modéliser cette évolution par deux fonctions affines allant respectivement de 10 à 65%HR, et de 65 à 100%HR. D'un point de vue physique, la première partie de la courbe correspondrait à un mode de diffusion libre selon la loi d'Henry où les molécules d'eau s'infiltreraient aisément dans le réseau polymère en empruntant des canaux créés par la rupture de certaines chaînes secondaires. La deuxième partie de la courbe décrirait un phénomène d'agglomération des molécules d'eau possible uniquement après qu'un seuil de concentration soit atteint. Une étude par spectroscopie infrarouge conforte ces hypothèses.

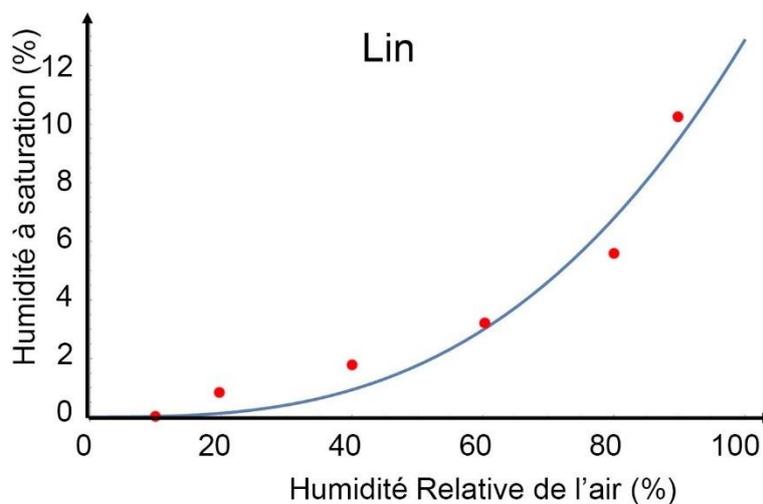


Figure 4-17 Isotherme de sorption du lin

*Tableau 4-11 Paramètres de la loi  $C^\infty = f(HR)$  pour le lin et l'acrylique*

	<i>a</i>	<i>b</i>
Lin	12.85	2.87
Acrylique	2.22	2.87

Pour la modélisation de l'absorption d'humidité en condition environnementale réelle, nous utiliserons toutefois la loi puissance (4.19). Celle-ci permet une approximation rapide du taux d'humidité à saturation et s'implémente facilement lors de la modélisation avec Abaqus. Pour le lin, les données de Céline[60] sont utilisées afin de déterminer la valeur de l'exposant *b*, et le taux d'humidité à saturation du lin présenté dans le Tableau 4-11 sont ensuite utilisés afin de déterminer la valeur du coefficient *a*. Pour l'acrylique, faute de données de la littérature, nous utiliserons un rapport constant entre  $C_f^\infty$  et  $C_m^\infty$  égale à 5,80 conformément aux valeurs déterminées précédemment par méthode inverse.

#### **4.5 Modélisation du vieillissement d'un composite renforcé de fibres naturelles en condition environnementale réelle**

Les effets du vieillissement des composites renforcés de fibres naturelles en condition de laboratoire sont aujourd'hui bien connus. Ces essais sont dans la grande majorité des cas réalisées à température et hygrométrie constantes, et pendant un cycle d'humidification ou de séchage. Cependant, en conditions réelles d'utilisation, la température et l'humidité ambiante varient continuellement, et par conséquent la teneur en eau du composite oscille également. Cette section a pour but de modéliser le vieillissement à très long terme des composites soumis à un environnement typique d'une ville. Tout d'abord l'évolution de l'humidité dans le composite sera déterminée à l'aide du MEF, et celle-ci sera utilisée afin de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques du matériau.

##### **4.5.1 Modélisation de l'absorption**

###### **4.5.1.1 Choix d'un environnement type**

Deux environnements types différents ont été choisis afin d'observer l'évolution de la teneur en eau du composite. Le premier environnement est Paris. Il correspond à un climat semi-océanique et continental caractérisé par un été assez chaud et un hiver doux. Les pluies sont fréquentes en toute saison maintenant une hygrométrie assez élevée toute l'année.

L'environnement de Paris est caractéristique de la plupart des régions européennes et possède de faibles amplitudes en température et humidité sur une année. Le second environnement est celui de New-Delhi. La capitale de l'Inde possède en effet un climat subtropical très différent de Paris. Il est caractérisé par un été chaud et humide et un hiver froid et sec. Dans ces régions, la majorité des précipitations est concentrée en quelques mois, et correspond à la période des moussons. En moyenne, la température moyenne de New-Delhi est de  $24.7^{\circ}\text{C}$ , alors que celle de Paris est de  $12.3^{\circ}\text{C}$ . Ces fortes températures devraient accélérer les phénomènes de vieillissement. De plus, la forte amplitude d'humidité entre la saison sèche et la saison humide devrait causer de fortes variations de taux d'humidité dans le composite. L'année 2014 a été choisie comme année de référence pour les deux villes. Ce cycle de température et d'humidité a été répété afin de modéliser l'environnement de plusieurs années. La Figure 4-18 montre l'évolution de la température et de l'humidité de ces deux villes sur une année.

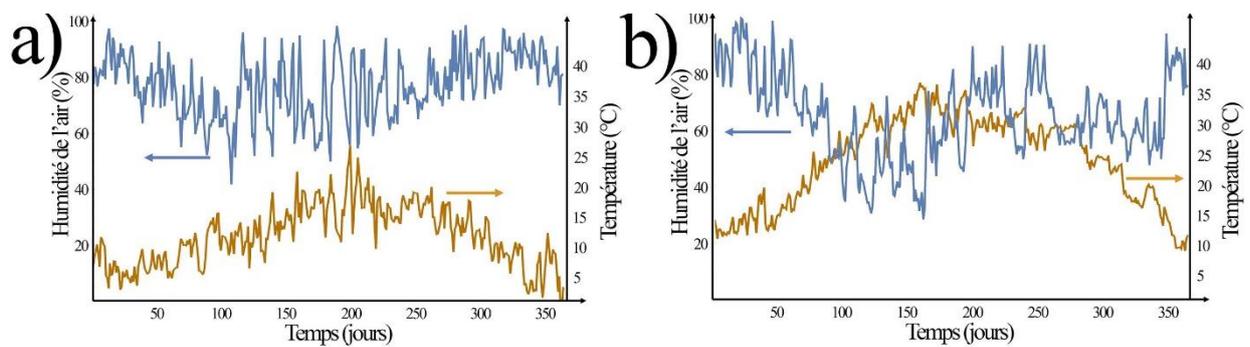


Figure 4-18 Evolution de la température et de l'humidité en 2014 à a) Paris et b) New-Delhi

#### 4.5.1.2 Evolution de l'humidité en condition atmosphérique réelle

Le vieillissement du composite Lin/Acrylique en 5 ans a été modélisé pour deux environnements type que sont Paris et New-Delhi. L'évolution du taux moyen d'humidité dans le matériau sur cette période est représentée Figure 4-19. Comme prévu, selon l'environnement choisi, l'évolution de l'humidité dans le composite est nettement différente. Pour Paris, la teneur en eau du composite nécessite plus d'une année avant d'atteindre la saturation puis celle-ci suit les fluctuations de l'humidité relative de l'air ambiant. A New-Delhi, le temps pour atteindre la saturation n'est que d'environ 6 mois à cause de la température moyenne plus élevée. Cependant, malgré le fait que l'Inde soit réputée être une région très humide, la saison sèche limite la teneur en eau du composite, et on observe en moyenne un humidité plus importante à Paris qu'à New-Delhi avec des oscillations en régime établi entre 2,8 et 3,6% d'humidité pour Paris et 0,5 et 3% d'humidité pour New-Delhi.

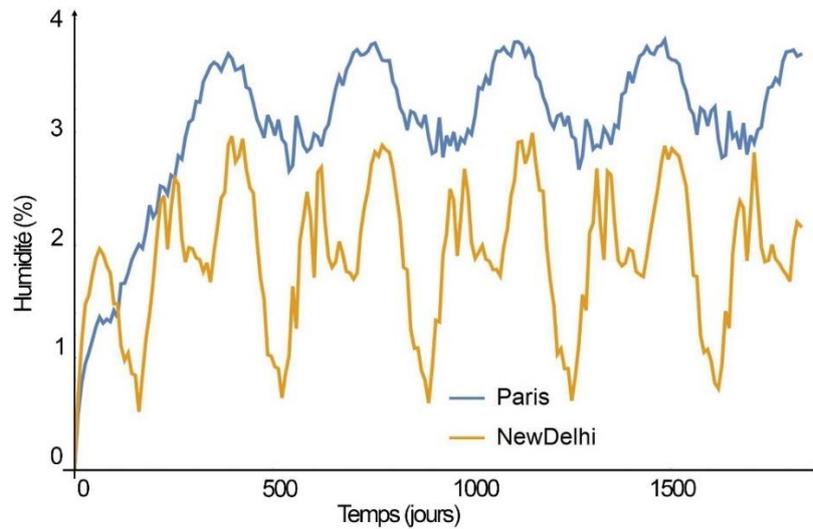


Figure 4-19 Evolution de l'humidité absorbée par le composite en 5ans à Paris et New-Delhi selon le MEF

#### 4.5.2 Modélisation des modifications de propriétés mécaniques

Le modèle phénoménologique déterminé dans la section 3.6 est utilisé afin de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques du composite lin/acrylique soumis à un environnement réel. L'évolution du module élastique et de la contrainte à rupture du composite subissant un vieillissement de 5 ans à Paris est présenté Figure 4-20. Les courbes oranges montrent l'impact de l'endommagement sur les propriétés mécaniques de la structure, et donc le comportement obtenu à chaque instant après séchage du composite. Les courbes vertes représentent l'évolution des paramètres causée par la plastification du matériau due à la présence d'humidité. Dans l'hypothèse où on serait capable de stabiliser les fibres végétales, et quelle celles-ci ne se dégradent pas avec l'humidité, les propriétés du composite varieraient tout de même suivant le profil de cette courbe. Les courbes bleues représentent l'addition des phénomènes d'endommagement et de plastification du matériau et donc représentent l'évolution globale des propriétés de la structure.

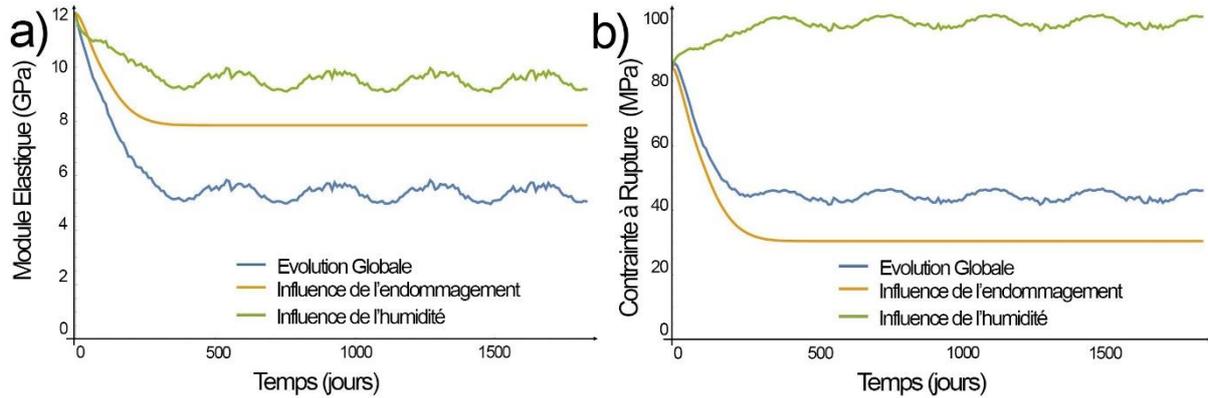


Figure 4-20 Evolution du module élastique et de la contrainte à rupture du composite Lin/Acrylique après un vieillissement de 5 ans à Paris

On peut noter un impact majoritaire de l'endommagement sur les propriétés mécaniques de la structure. Près de 60% de la baisse de module de Young est due à l'endommagement des fibres naturelles. L'endommagement engendre également une baisse de plus de 60% de la contrainte à rupture du composite. Heureusement l'humidité possède un effet positif sur la contrainte à rupture, et amoindrit la perte de résistance qui se limite à environ 45% des propriétés initiales. Dans les composites renforcés de fibres naturelles, il est donc essentiel de réduire, voire supprimer, les sources d'endommagement hydrique de ses matériaux. La cause principale de perte des propriétés mécaniques est la dégradation des interfaces fibres/matrice, engendrée par une détérioration de la couche primaire des fibres naturelles. Cette couche, principalement composée de lignine et d'hémicellulose est la plus sensible à l'humidité, et son rôle dans la transmission des efforts est prépondérant. Plusieurs traitements de fibres avant mise en forme des composites sont déjà envisagés dont la plupart ont pour effet de supprimer cette paroi par traitement alcalin, ou de modifier leur structure moléculaire par traitement à la vapeur chaude. (voir Section 1.4.2)

La Figure 4-21 compare l'évolution du module élastique et de la contrainte à rupture du composite Lin/Acrylique à Paris et à new Delhi. Malgré les environnements différents, et les courbes d'absorption différentes, on peut noter qu'au final, le comportement du composite est similaire quelques soient les conditions atmosphériques subit. Dans les deux cas, le matériau atteint ses propriétés mécaniques minimum en un peu plus d'un an de vieillissement. Cette courbe permet d'être plus réaliste quant à l'avenir des composites renforcés de fibres naturelles pour des applications structurelles. Au stade actuel, sans aucun traitement de la fibre, le module élastique du composite dépasse à peine 5GPa, et 40MPa de résistance à rupture et ce seulement

après un an de vieillissement. La vitesse de vieillissement est telle, que les valeurs de minimum des courbes 4-21 sont à prendre en compte lors du dimensionnement de structure. Or des polymères purs possèdent des propriétés équivalentes à moindre coût. De plus, les composites ont pour vocation de remplacer les structures métalliques afin d'alléger les structures. Or les aciers actuels possèdent des rapports propriété/masse  $E/\rho$  et  $Rp_{0,2}/\rho$  bien supérieurs à ceux mesurés ici et sont donc plus à même d'alléger une structure.

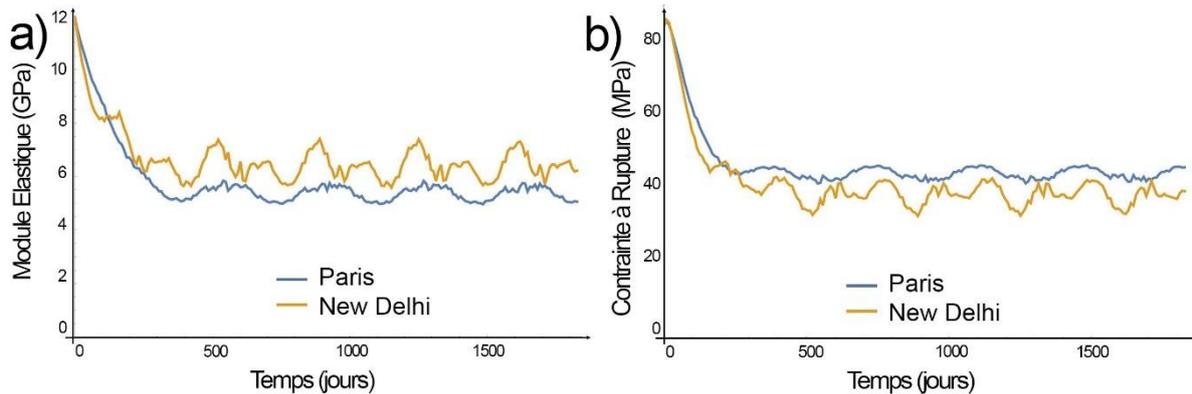


Figure 4-21 Comparaison des propriétés mécaniques du composite Lin/Acrylique après un vieillissement de 5 ans à Paris et NewDelhi

#### 4.6 Conclusion Partielle

La modélisation de l'absorption d'humidité d'un composite renforcé de fibres végétales a été possible grâce à une modélisation par éléments finis et une approche multi-échelle. L'intérêt principal de cette stratégie de modélisation est de pouvoir prédire le comportement de structures complexes sans approximation de forme ou de comportement, au dépit d'un temps de modélisation et de calcul long. De plus, il permet également de suivre l'évolution de champ de concentration dans le composite au cours du vieillissement, et notamment de pouvoir distinguer la part d'humidité absorbée par la fibre et la matrice. Ce modèle a permis de pouvoir prédire le comportement d'un composite Verre/Acrylique, et Lin/Acrylique.

Pour les composites renforcés de fibres imperméables comme les fibres de verre, plusieurs modèles d'homogénéisation permettent déjà d'estimer une diffusivité moyenne de la structure à partir de la diffusivité de la matrice. Ces modèles ont prouvé leur efficacité pour des fractions volumiques de fibres comprises entre 30 et 60%. Le modèle par éléments finis a permis de reproduire les tendances prédites par les modèles d'homogénéisation avec une bonne fidélité. Cette modélisation nous a permis de vérifier que le modèle par éléments finis est bien

capable de prédire l'absorption d'humidité des composites. Cependant d'un point de vue pratique, pour les composites renforcés de fibres de verre, les modèles d'homogénéisation sont aussi efficaces et plus rapides. Dans cette situation, la modélisation par éléments finis n'est à envisager que pour des composites ayant une structure particulière qui sort du cadre des hypothèses des modèles d'homogénéisation. L'utilisation de la modélisation par éléments finis est plus adaptée aux composites renforcés de fibres naturelles. Bien que des modèles d'homogénéisation existent pour estimer la diffusivité de ces composites, ils semblent plus adaptés lorsque le rapport entre le taux d'humidité à saturation de la fibre et de la matrice est faible, ce qui n'est pas le cas des fibres naturelles.

Le modèle de diffusion par éléments finis a permis de modéliser l'absorption d'humidité d'un composite Lin/Acrylique soumis à un environnement réel tel que Paris et New-Delhi. Les courbes d'absorption obtenues sont utilisées afin de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques du composite selon le modèle déterminé dans le Chapitre III. En condition réel d'utilisation, ce composite atteint ses propriétés mécaniques minimales en à peine plus d'un an, et ce quel que soit l'environnement considéré. Ces propriétés mécaniques sont bien inférieures à celles attendues d'un matériau composite dont l'objectif principale est d'apporter résistance afin d'alléger des structures. En l'état, le composite étudié n'est pas industrialisable à cause de l'endommagement trop important.

Il faut cependant noter que l'étude présentée dans ce Chapitre ne fait que donner un aperçu de l'évolution possible des propriétés d'un composite renforcé de fibres naturelles, et ce en faisant plusieurs hypothèses et simplifications. En effet, le modèle de diffusion ne prend pas en compte l'effet des contraintes mécaniques sur les phénomènes de diffusion du composite, alors qu'en condition réelle d'utilisation, les composites sont continuellement sollicités. On peut supposer que lorsque le matériau est soumis à des contraintes de traction, l'écartement des chaînes de polymères facilite la diffusion aqueuse et amplifie donc les phénomènes observés.

Un grand nombre de paramètres de la littérature ont été utilisés afin d'alimenter le modèle par éléments finis. Les différences de matériaux utilisées ainsi que les différences de protocole d'un laboratoire à l'autre peuvent engendrer une dispersion des résultats, qui est dommageable dans notre cas, puisque les lois  $D = f(T, HR)$  et  $C^\infty = f(T, HR)$  ont été déterminées en regroupant les données de plusieurs sources.

Enfin, le modèle de comportement mécanique utilisé est supposé être indépendant de la température. Or cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée et aucune donnée de la littérature ne la conforte ni la contredit. Les essais de vieillissement ayant été réalisés à 80°C, il est probable que la température ait accéléré les phénomènes d'endommagement. Une mesure de cyclage à température ambiante permettrait de confirmer ou réfuter cette hypothèse.



# ***CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE***

## ***Conclusion Générale***

La réduction des émissions de gaz à effet de serre, et la préservation des ressources fossiles de la planète font partie des enjeux majeurs pour le siècle à venir. En effet la pollution cause depuis des années un réchauffement climatique qui dérègle le climat et a pour conséquence l'augmentation des catastrophes naturelles tels que des sécheresses, des inondations, ou des ouragans. Le développement de matériaux performants ayant un impact sur l'environnement réduit, c'est-à-dire des matériaux recyclables, ayant un bilan carbone neutre ou positif, ou biosourcé, est donc primordial. Les matériaux polymères biosourcés, les thermoplastiques hautes performances et les composites renforcés de fibres naturelles sont des exemples de matériaux plus respectueux de l'environnement, et leur part de marché augmente chaque année montrant bien l'orientation des industriels qui tendent vers une démarche toujours plus écologique. Le développement de composites renforcés de fibres naturelles est un bon exemple de démarche visant à allier performance et recyclabilité. Les fibres naturelles, comme le lin, apportent résistance, sont biodégradables, et contribuent à réduire l'emprunte carbone du matériau. Toutefois, la sensibilité des fibres à l'humidité qui engendre de fortes variations de propriétés mécaniques est un frein majeur à leur utilisation pour des applications structurelles puisqu'il est pour le moment impossible de prédire le comportement à long terme de ses matériaux.

L'objectif de cette thèse était de déterminer un modèle d'endommagement des composites renforcés de fibres naturelles qui permettra par la suite de déterminer une durée de vie de ses matériaux et de confirmer leur viabilité en tant que pièce structurale. La démarche utilisée consistait à réaliser des essais de vieillissement sur un matériau réel en condition extrême afin d'accélérer le processus de vieillissement, et ce dans le but de déterminer une loi d'endommagement. En parallèle, un modèle par éléments finis a été utilisé afin de modéliser cinq ans de vieillissement du matériau en condition réelle d'utilisation.

Une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer le couple fibre/matrice idéal pour réaliser les essais de vieillissement. Le lin a été utilisé pour renforcer une matrice Acrylique, vinylester, polypropylène et polyamide. Les composites à base de polypropylène et polyamide ont été mis en forme par thermocompression à des températures avoisinant les 200°C causant un endommagement thermique des fibres naturelles identifiables par leur coloration. Les brûlures ont un impact critique sur la résistance à rupture du matériau puisque celle-ci atteint des valeurs inférieures à celles de la matrice pure et ce à cause d'une rupture prématurée des interfaces fibre/matrice. Les composites à base d'acrylique et de vinylester ont été mis en forme par infusion et présentent de bien meilleures propriétés mécaniques. L'acrylique est sans aucun doute la matrice ayant la meilleure compatibilité avec les fibres de lin puisqu'elle surpasse les matrices testées sur tous les points, aussi bien en résistance, en résilience, ou en recyclabilité.

Les essais de vieillissement ont été réalisés en atmosphère humide à l'aide de cycle entre 10 et 80% d'humidité. Les cycles ont montré un effet plastifiant de l'humidité caractérisé par une baisse du module élastique mais une hausse de la contrainte à rupture avec l'humidité. Cet effet est causé par l'écartement des chaînes de polymères dû à la présence des molécules d'eau dans le réseau cristallin. A long terme, l'humidité cause un endommagement irréversible du matériau qui engendre une baisse du module élastique et de la contrainte à rupture. Des mesures de diffraction par rayon X post et pré vieillissement ont mis en évidence une baisse de la cristallinité de la cellulose après l'exposition à l'humidité. De plus, l'observation des facies de rupture par microscopie électronique a montré une chute de la résistance interfaciale du composite caractérisée par un déchaussement des fibres. Cette baisse de résistance peut s'expliquer par l'endommagement de la paroi primaire des fibres végétales particulièrement sensible à l'humidité et qui fait le lien mécanique entre la fibre et la matrice. Ces essais ont permis de définir une loi de comportement permettant de calculer le module élastique et la contrainte à rupture du composite en fonction du taux d'humidité du matériau  $C^\infty$  et un paramètre d'endommagement  $d = f(\int_0^t C^\infty dt)$ .

Enfin un modèle de diffusion multi-échelle a été utilisé afin de modéliser l'absorption d'humidité d'un composite renforcé de fibres naturelles ou de fibres de verre. Les résultats du modèle ont été comparés aux mesures expérimentales d'absorption afin de confirmer sa capacité à reproduire le comportement diffusif d'un composite. La sensibilité à la discrétisation spatiale et temporelle a été étudiée, de même que l'influence de la taille du VER et du comportement orthotrope et ceux dans le but d'optimiser le modèle et de réduire le temps de calcul. Le modèle

a été utilisé afin de modéliser l'absorption d'humidité du composite lin/acrylique soumis à l'environnement de Paris et New-Delhi. Des paramètres de la littérature ont été utilisés afin de définir l'impact de la température et de l'humidité relative ambiante sur les paramètres de diffusion. Les simulations prédisent une durée pour atteindre la saturation en humidité d'environ un an à Paris alors que seulement six mois sont nécessaires à New-Delhi à cause des températures plus élevées. Quel que soit l'environnement, après un an d'utilisation, le modèle mécanique prédit une baisse du module élastique de 60% pour atteindre 5GPa et une baisse de la contrainte à rupture de 65% pour atteindre 40MPa. Ces propriétés à long terme sont bien trop faibles pour que le matériau soit utilisé à des fins structurales. En effet, à masse équivalente, le composite lin/acrylique étudié atteint à peine les propriétés d'un acier standard E295, et est trois fois moins performant qu'un acier faiblement allié tel qu'un 36NiCrMo16 qui possède un module élastique de 210GPa, et une résistance élastique de 1000MPa et ceux pour une masse volumique de 7800kg/m<sup>3</sup>.

### ***Perspectives***

Les résultats présentés précédemment sont cependant à nuancer. Les essais de vieillissement ont été réalisés sur un composite n'ayant subi aucun traitement afin d'améliorer la résistance interfaciale ou la tenue à l'humidité. De plus, les modèles utilisés se basent pour la plupart sur des hypothèses ou des paramètres tirés de la littérature qui n'ont pu être vérifiés sur notre matériau.

Dans un premier temps, il serait judicieux de valider le modèle et les paramètres utilisés par des essais permettant de préciser la cinétique d'absorption et d'endommagement et notamment de mesurer l'impact de la température sur cette cinétique. Les protocoles suivants peuvent être envisagés.

- Reproduire le protocole de vieillissement à l'aide de cycle d'humidité à deux températures différentes tel que 20 et 50°C afin d'identifier les lois d'évolution de l'endommagement  $d$  à ces températures et de déterminer sa dépendance à la température.
- Réaliser des mesures d'absorption d'humidité du composite à différentes températures et humidité relative ambiantes sur le composite, la matrice pure et la fibre de lin afin de préciser les lois  $D = f(T, HR)$  et  $C^\infty = f(T, HR)$  et, par la même occasion, valider le modèle par éléments finis pour les composites à fibres perméables.

De nombreuses études portent sur l'influence du traitement de la fibre sur les propriétés mécaniques du composite, et sur sa résistance au vieillissement. Il serait judicieux d'appliquer le protocole de vieillissement hydrothermal présenté dans le Chapitre III sur un composite Lin/Acrylique mais en ayant préalablement traité les fibres. Cela permettrait d'observer le rôle du traitement sur les propriétés immédiates du composite mais également à long terme. Les traitements qui paraissent les plus prometteurs et sont donc à envisager sont le traitement alcalin qui utilise de la soude ou d'autres composés chimiques, et le traitement Duralin qui utilise l'effet de la vapeur combiné à de fortes pressions pour modifier la structure des chaînes carbonées.

Enfin, nos essais ont montré que les mesures de gravimétrie n'étaient pas toujours adaptées afin de déterminer la teneur en eau d'un composite renforcé de fibre naturelle, puisqu'on mesure rapidement des variations négatives de masse après re-séchage. Une mesure d'humidité plus directe est à envisager. Céline et al. [104][105] proposent déjà une mesure du taux d'humidité par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour les fibres de lin. Mais cette mesure très locale n'est pas adaptée aux mesures de pièces de plus grandes dimensions telles qu'une plaque de lin. D'autres méthodes indirectes peuvent être envisagées comme l'utilisation de capteur capacitif. Ce capteur, déjà utilisé pour mesurer l'humidité relative ambiante, se sert d'une propriété d'un polymère dont la capacité varie linéairement avec sa teneur en humidité. Sa faible épaisseur (<1mm) permet une intégration dans une structure composite, et son temps de réponse de l'ordre d'une dizaine de secondes permettrait une lecture directe du taux d'humidité sans sortir l'échantillon de son environnement.

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE***

- [1] E. Witten and T. Kraus, "Composites Market Report 2016," 2016.
- [2] S. Mazumdar, D. Karthikeyan, D. Pichler, M. Benevento, and R. Frassine, "State of the Composites Industry," 2016.
- [3] Grand View Research, "Natural fiber composites market analysis and segment forecasts to 2024," 2016.
- [4] B. Fayolle and J. Verdu, "Vieillissement physique des matériaux polymères," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, no. AM3150. pp. 0–19, 2005.
- [5] E. Mckague, J. Reynolds, and J. Halkias, "Swelling and glass transition relations for epoxy materials in humid environment," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, pp. 1643–1654, 1978.
- [6] S. Roussos and M. Raimbault, "Hydrolyse de la cellulose par les moisissures," *Hydrolyse la Cellul. par les moisissures, II. Prod. Cell.*, vol. 133 B, pp. 465–474, 1982.
- [7] H. Kheradmand, J. François, and V. Plazanet, "Hydrolysis of polyacrylamide and acrylic acid-acrylamide copolymers at neutral pH and high temperature," *Polymer (Guildf)*., vol. 29, no. 5, pp. 860–870, 1988.
- [8] "Glossaire des matériaux composites renforcés de fibres d'origine renouvelable," in *CARMA*, 2006, pp. 1–24.
- [9] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, "A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres," *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 424–442, 2013.
- [10] C. Baley, "Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites," *Techniques de l'Ingenieur*, vol. 33, no. 0. 2013.
- [11] M. Ho, H. Wang, J.-H. Lee, C. Ho, K. Lau, J. Leng, and D. Hui, "Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 8, pp. 3549–3562, Dec. 2012.
- [12] D. Perremans, I. Verpoest, C. Dupont-Gillain, and A. W. Van Vuure, "Investigation of the tensile behavior of treated flax fibre bio-composites at ambient humidity," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 159, pp. 119–126, 2018.
- [13] C. Baley, "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, no. 7, pp. 939–948, Jul. 2002.
- [14] C. Baley and A. Bourmaud, "Average tensile properties of French elementary flax fibers," *Mater. Lett.*, vol. 122, pp. 159–161, 2014.
- [15] M. Hughes, "Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 599–609, Oct.

- 2011.
- [16] X. Li, S. Wang, G. Du, Z. Wu, and Y. Meng, "Variation in physical and mechanical properties of hemp stalk fibers along height of stem," *Ind. Crops Prod.*, vol. 42, pp. 344–348, 2013.
- [17] V. Placet, O. Cissé, and M. Lamine Boubakar, "Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, pp. 12–15, Dec. 2012.
- [18] A. Bourmaud, C. Morvan, A. Bouali, V. Placet, P. Perré, and C. Baley, "Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers," *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 343–351, Jan. 2013.
- [19] V. Keryvin, M. Lan, A. Bourmaud, T. Parenteau, L. Charleux, and C. Baley, "Analysis of flax fibres viscoelastic behaviour at micro and nano scales," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 68, pp. 219–225, Oct. 2014.
- [20] J. Moothoo, S. Allaoui, P. Ouagne, and D. Soulat, "A study of the tensile behaviour of flax tows and their potential for composite processing," *Mater. Des.*, vol. 55, pp. 764–772, Mar. 2014.
- [21] V. Placet, F. Trivaudey, O. Cisse, V. Gucheret-Retel, and M. L. Boubakar, "Diameter dependence of the apparent tensile modulus of hemp fibres: A morphological, structural or ultrastructural effect?," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 2, pp. 275–287, Feb. 2011.
- [22] A. Fick, "Ueber Diffusion," *Ann. Phys.*, vol. 170, pp. 59–86, 1855.
- [23] H. G. Carter and K. G. Kibler, "Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion in Composite Resins," pp. 118–131, 1978.
- [24] A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, and P. Casari, "Characterization and modeling of the moisture diffusion behavior of natural fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 1, pp. 297–306, 2013.
- [25] B. Masseteau, F. Michaud, M. Irle, A. Roy, and G. Alise, "An evaluation of the effects of moisture content on the modulus of elasticity of a unidirectional flax fiber composite," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 60, pp. 32–37, May 2014.
- [26] J. Gassan and A. K. Bledzki, "Thermal Degradation of Flax and Jute Fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, no. February 2000, pp. 1417–1422, 2001.
- [27] M. D. H. Beg and K. L. Pickering, "Mechanical performance of Kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 11, pp. 1748–1755, Nov. 2008.
- [28] D. Aydemir, A. Kiziltas, E. Erbas Kiziltas, D. J. Gardner, and G. Gunduz, "Heat treated wood–nylon 6 composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 68, pp. 414–423, Jan. 2015.
- [29] H. Alamri and I. M. Low, "Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites," *Polym. Test.*, vol. 31, no. 5, pp. 620–628, Aug. 2012.
- [30] D. S. de Vasconcellos, F. Sarasini, F. Touchard, L. Chocinski-Arnault, M. Pucci, C. Santulli,

- J. Tirillò, S. Iannace, and L. Sorrentino, "Influence of low velocity impact on fatigue behaviour of woven hemp fibre reinforced epoxy composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 66, pp. 46–57, Nov. 2014.
- [31] A. El-Sabbagh, "Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre / polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour," *Compos. Part B Eng.*, vol. 57, pp. 126–135, 2014.
- [32] M. S. Islam, K. L. Pickering, and N. J. Foreman, "Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 1, pp. 59–65, Jan. 2010.
- [33] G. W. Beckermann and K. L. Pickering, "Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 6, pp. 979–988, Jun. 2008.
- [34] T. Yuanjian and D. H. Isaac, "Impact and fatigue behaviour of hemp fibre composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 15–16, pp. 3300–3307, Dec. 2007.
- [35] a. Arbelaiz, B. Fernández, J. a. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, "Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 10, pp. 1582–1592, Aug. 2005.
- [36] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, "Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 7, pp. 1151–1162, 2009.
- [37] J. Zhu, J. Njuguna, H. Abhyankar, H. Zhu, D. Perreux, F. Thiebaud, D. Chapelle, A. Pizzi, A. Sauget, A. de Larminat, and A. Nicollin, "Effect of fibre configurations on mechanical properties of flax/tannin composites," *Ind. Crops Prod.*, vol. 50, pp. 68–76, Oct. 2013.
- [38] C. Baley, A. Le Duigou, A. Bourmaud, and P. Davies, "Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 8, pp. 1226–1233, Aug. 2012.
- [39] F. Duc, P. E. Bourban, C. J. G. Plummer, and J.-A. E. Månson, "Damping of thermoset and thermoplastic flax fibre composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 64, pp. 115–123, Sep. 2014.
- [40] D. Scida, M. Assarar, C. Poilâne, and R. Ayad, "Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax-fibre reinforced epoxy composite," *Compos. Part B Eng.*, vol. 48, pp. 51–58, May 2013.
- [41] K. L. Pickering, G. W. Beckermann, S. N. Alam, and N. J. Foreman, "Optimising industrial hemp fibre for composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 2, pp. 461–468, Feb. 2007.
- [42] C. Baley, F. Busnel, Y. Grohens, and O. Sire, "Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 10, pp. 1626–1637, Oct. 2006.
- [43] A. le Duigou, A. Bourmaud, E. Balnois, P. Davies, and C. Baley, "Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle,"

- Ind. Crops Prod.*, vol. 39, pp. 31–39, Sep. 2012.
- [44] K. van Rijswijk and H. E. N. Bersee, “Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 666–681, Mar. 2007.
- [45] C. Duval, “Polypropylènes ( PP ),” *Tech. l’Ingenieur*, vol. 33, no. 0, 2013.
- [46] B. GUÉRIN, “Polyamides ( PA ),” in *Techniques de l’Ingenieur*, 1994.
- [47] “D3039 - Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials,” *ASTM Stantards*.
- [48] V. M. Karbhari and S. Zhang, “E-Glass / Vinylester Composites in Aqueous Environments – I : Experimental Results,” *Appl. Compos. Mater.*, vol. 10, pp. 19–48, 2003.
- [49] “D7078 - Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by V-Notched Rail,” *ASTM Stantards*, 2006.
- [50] A. Monti, A. El Mahi, Z. Jendli, and L. Guillaumat, “Mechanical behaviour and damage mechanisms analysis of a flax-fibre reinforced composite by acoustic emission,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 90, pp. 100–110, 2016.
- [51] M. Berges, R. Léger, V. Placet, V. Person, S. Corn, X. Gabrion, J. Rousseau, E. Ramasso, P. Ienny, and S. Fontaine, “Influence of moisture uptake on the static , cyclic and dynamic behaviour of unidirectional flax fibre-reinforced epoxy laminates,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 88, pp. 165–177, 2016.
- [52] D. Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjelli, Y.-M. Corre, Y. Grohens, and I. Pillin, “Hydrothermal ageing of alfa fiber reinforced polyvinylchloride composites,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 293–300, Oct. 2013.
- [53] G. Apolinario, P. Ienny, S. Corn, R. Léger, A. Bergeret, and J. M. Haudin, “Effects of water ageing on the mechanical properties of flax and glass fibre composites: Degradation and reversibility,” *Nat. Fibres Adv. Sci. Technol. Towar. Ind. Appl.*, vol. 12, pp. 183–196, 2016.
- [54] T. H. Mokhothu and M. J. John, “Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 131, pp. 337–354, 2015.
- [55] H. N. Dhakal, Z. Y. Zhang, and M. O. W. Richardson, “Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, pp. 1674–1683, 2007.
- [56] A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, and P. Casari, “The hygroscopic behavior of plant fibers: a review.,” *Front. Chem.*, vol. 1, no. January, p. 43, 2013.
- [57] V. Person, V. Placet, E. Ramasso, J. Rousseau, X. Gabrion, S. Corn, S. Fontaine, and P. Ienny, “Effect of moisture uptake on flax fiber-reinforced composite laminates : Influence on dynamic and quasi-static properties,” in *ECCM 17 - 17th European Conference on Composite Materials*, 2016, no. June, pp. 26–30.
- [58] A. Le Duigou, P. Davies, and C. Baley, “Interfacial bonding of Flax fibre/Poly(l-lactide) bio-composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 2, pp. 231–239, Feb. 2010.
- [59] M. Ghasemzadeh-Barvarz, C. Duchesne, and D. Rodrigue, “Mechanical, water absorption, and aging properties of polypropylene/flax/glass fiber hybrid composites,”

- J. Compos. Mater.*, vol. 49, no. 30, pp. 3781–3798, 2015.
- [60] A. Céline, “Contribution à l’étude du comportement hygro-mécanique de fibres végétales,” Ecole Centrale de Nantes, 2013.
- [61] “EN3615 - Plastiques renforcés de fibres - procédure pour la détermination des conditions d’exposition à l’atmosphère humide,” ISO, 1992.
- [62] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. 1975.
- [63] W. Jost, “Fundamental Aspects of Diffusion Processes,” *Angew. Chemie Int. Edn*, vol. 3, no. 1, pp. 713–722, 1964.
- [64] V. Tserki, N. E. Zafeiropoulos, F. Simon, and C. Panayiotou, “A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, no. 8, pp. 1110–1118, 2005.
- [65] K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, “Studies on Bound Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry,” *Text. Res. J.*, vol. 51, no. 9, pp. 607–613, 1981.
- [66] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, “An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer,” *Text. Res. J.*, vol. 29, no. 10, pp. 786–794, 1959.
- [67] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, and D. K. Johnson, “Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, no. 1, p. 10, 2010.
- [68] J.-M. Jean-Romain, “Détermination de la variation volumique au cours de la déformation plastique des polymères amorphes sollicités en traction uniaxiale,” 2005.
- [69] G. G. Cameron and F. Davie, “The Oxidative Thermal Degradation of Poly ( Methyl Acrylate ),” *Chem*, vol. 26, pp. 200–207, 1972.
- [70] J. Song, C.-H. Fischer, and W. Schnabel, “Thermal oxidative degradation of poly (methyl methacrylate),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 36, pp. 261–266, 1992.
- [71] F. Tian, Y. Pan, and Z. Zhong, “A long-term mechanical degradation model of unidirectional natural fiber reinforced composites under hydrothermal ageing,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 142, pp. 156–162, 2017.
- [72] Y. Pan and Z. Zhong, “Modeling of the mechanical degradation induced by moisture absorption in short natural fiber reinforced composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 103, pp. 22–27, 2014.
- [73] H. R. Dana, a. Perronnet, S. Freour, P. Casari, and F. Jacquemin, “Identification of moisture diffusion parameters in organic matrix composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 47, no. 9, pp. 1081–1092, 2013.
- [74] J. C. Halpin, “The Halpin-Tsai Equations: A Review,” vol. 16, no. 5, 1976.
- [75] G. S. Springer and C.-H. Shen, “Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials,” pp. 2–20, 1975.
- [76] G. S. Springer and S. W. Tsai, “Thermal Conductivities of unidirectional Materials,” *J. Compos. Mater.*, vol. 1, pp. 166–173, 1967.
- [77] C. D. Shirell and J. Halpin, “Moisture Absorption and Desorption in Epoxy Composite

- Laminates," *ASTM Standards*, pp. 514–528, 1977.
- [78] Lord Rayleigh, "XIX. On the instability of cylindrical fluid surfaces," *Philos. Mag. Ser. 5*, vol. 34, no. 207, pp. 177–180, 1892.
- [79] M. Woo and M. Piggott, "Water Absorption of Resins and Composites: IV. Water Transport in Fiber Reinforced Plastics," *J. Compos. Technol. Res.*, vol. 10, no. 1, pp. 20–24, 1988.
- [80] D. Gueribiz, M. Rahmani, F. Jacquemin, S. Freour, R. Guillen, and K. Loucif, "Homogenization of Moisture Diffusing Behavior of Composite Materials with Impermeable or Permeable Fibers -- Application to Porous Composite Materials," *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 12, pp. 1391–1408, 2009.
- [81] M. Bornert, T. Bretheau, and P. Gilormini, *Homogénéisation en mécanique des matériaux 1 : matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques*. 2001.
- [82] M. JOHN and S. THOMAS, "Biofibres and biocomposites," *Carbohydr. Polym.*, vol. 71, no. 3, pp. 343–364, Feb. 2008.
- [83] Q. Cheng and S. Shaler, "Moisture movement in wood polypropylene composites," pp. 463–468, 2010.
- [84] J. W. S. Hearle, "The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1207–1223, 1963.
- [85] C. Morvan, C. Andème-Onzighi, R. Girault, D. S. Himmelsbach, A. Driouich, and D. E. Akin, "Building flax fibres: More than one brick in the walls," *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 41, no. 11–12, pp. 935–944, 2003.
- [86] S. L. Angioni, M. Meo, and A. Foreman, "A comparison of homogenization methods for 2-D woven composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, no. 2, pp. 181–189, 2011.
- [87] N. K. Naik and P. S. Shembekar, "Elastic Behavior of Woven Fabric Composites: I- Lamina Analysis," *J. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 15, pp. 2196–2225, 1992.
- [88] S. Z. SHENG and S. VAN HOA, "Three Dimensional Micro-Mechanical Modeling of Woven Fabric Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 35, no. 19, pp. 1701–1729, 2001.
- [89] I. M. Gitman, H. Askes, and L. J. Sluys, "Representative volume: Existence and size determination," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 74, no. 16, pp. 2518–2534, 2007.
- [90] M. Braden, "The absorption of water by acrylic and other materials," *J. Prosthet. Dent.*, vol. 14, no. 2, pp. 307–316, 1964.
- [91] S. Parker, D. Martin, and M. Braden, "Soft acrylic resin materials containing a polymerisable plasticiser II: Water absorption characteristics," *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 55–60, 1999.
- [92] S. B. Lee, T. Rockett, and R. Hoffman, "Interactions of water with unsaturated polyester, vinyl ester and acrylic resins," *Polymer (Guildf.)*, vol. 33, no. 17, pp. 3691–3697, 1992.
- [93] A. Stamboulis, C. A. Baillie, and T. Peijs, "Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 8, pp. 1105–1115, Aug. 2001.
- [94] F. Gouanvé, S. Marais, A. Bessadok, D. Langevin, and M. Métayer, "Kinetics of water

- sorption in flax and PET fibers," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 2, pp. 586–598, 2007.
- [95] K. M. Mannan and M. A. I. Talukder, "Characterization of raw, delignified and bleached jute fibres by study of absorption of moisture and some mechanical properties," *Polymer (Guildf.)*, vol. 38, no. 10, pp. 2493–2500, 1997.
- [96] J. Mercier, A. Bunsell, P. Castaing, and J. Renard, "Characterisation and modelling of aging of composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 2, pp. 428–438, 2008.
- [97] D. a. Bond, "Moisture Diffusion in a Fiber-reinforced Composite: Part I - Non-Fickian Transport and the Effect of Fiber Spatial Distribution," *J. Compos. Mater.*, vol. 39, no. 23, pp. 2113–2141, 2005.
- [98] A. Bessadok, S. Marais, F. Gouanvé, L. Colasse, I. Zimmerlin, S. Roudesli, and M. Métayer, "Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibres on water-sorption properties," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 685–697, 2007.
- [99] J. Verdu, "Action de l'eau sur les plastiques," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, no. AM 3165. pp. 0–8, 2013.
- [100] J. Mercier, "Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites," 2007.
- [101] J. P. Komorowski, "Hygrothermal effects in continuous fibre reinforced composites. Part I: Thermal and moisture diffusion in composite materials," no. 20974, 1983.
- [102] A. Céline, S. Fréour, F. Jacquemin, and P. Casari, "Study of the Diffusion Behavior on Natural Fibers," no. June, pp. 24–28, 2012.
- [103] A. Bessadok, D. Langevin, F. Gouanvé, C. Chappey, S. Roudesli, and S. Marais, "Study of water sorption on modified Agave fibres," *Carbohydr. Polym.*, vol. 76, no. 1, pp. 74–85, 2009.
- [104] A. Céline, O. Gonçalves, F. Jacquemin, and S. Fréour, "Utilisation de la spectrométrie infrarouge pour le développement d'une approche de quantification rapide du taux d'humidité dans des fibres végétales Development of FTIR approach for rapid quantification of moisture absorption in natural fibres," no. March 2016, pp. 1–10, 2013.
- [105] A. Céline, O. Gonçalves, F. Jacquemin, and S. Fréour, "Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy," *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, pp. 163–170, 2014.



## ***LISTE DES FIGURES***

Figure 1-1 Demande mondiale de fibres de carbone en 1000 tonnes de 2012 à 2022 (* estimation)[1].....	17
Figure 1-2 Nombre de publications sur Science Direct portant les mots-clés « composite » et « natural fibers & composite ».....	18
Figure 1-3 Structure des polymères semi-cristallin.....	20
Figure 1-4 Mise en évidence de la température de transition vitreuse.....	20
Figure 1-5 Classification des fibres naturelles (adaptée de [9], [10]) .....	23
Figure 1-6 Carte des surfaces de production du lin en France et des régions adjacentes .....	25
Figure 1-7 Photo de fleurs de lin.....	26
Figure 1-8 Arrachage du lin .....	27
Figure 1-9 Sous-produits du lin.....	27
Figure 1-10 Propriétés des constituants des fibres végétales .....	28
Figure 1-11 De la tige à la fibre unitaire, en passant par la fibre technique.....	29
Figure 1-12 Structure multi-échelle d'une fibre unitaire [11], [13], [15] .....	30
Figure 1-13 La cellobiose, le motif de la cellulose .....	31
Figure 1-14 Liaisons intramoléculaires (rouge) et intermoléculaires (bleu) des chaînes de cellulose .....	31
Figure 1-15 Courbe de traction d'une fibre de lin unitaire [18] .....	32
Figure 1-16 Influence de la vitesse de déformation sur a) la résistance en traction b) le module de Young [20] .....	33
Figure 1-17 Structure simplifiée d'une fibre naturelle [10].....	34
Figure 1-18 Influence de l'humidité sur le comportement en traction de fibres de lin [25].....	35
Figure 1-19 Influence de la température sur la ténacité du lin et jute .....	36
Figure 1-20 Comparaison des propriétés mécaniques réduites de différents composites renforcés de fibres végétales .....	38
Figure 2-1 Procédé de mise en forme par infusion .....	47
Figure 2-2 Procédé de thermocompression .....	48

Figure 2-3 Cartographie C-SCAN d'une plaque de a) Lin/Acrylique b) Lin/PA11 .....	50
Figure 2-4 Dimensions des éprouvettes de traction .....	51
Figure 2-5 Changement de repère d'orthotropie .....	52
Figure 2-6 Essai de traction dans la direction a) 0° b) 45° pour le composite Verre/Vinylester .....	54
Figure 2-7 Evolution de la constante d'élasticité en fonction de l'orientation du pli dur composite Verre/Vinylester avec un empilement $[0]_n$ .....	55
Figure 2-8 a) Module de Young et b) Contrainte à rupture des matériaux testés dans la direction du tissu .....	55
Figure 2-9 Dimension des éprouvettes de cisaillement.....	56
Figure 2-10 Montage de cisaillement.....	57
Figure 2-11 Image du mouchetis.....	58
Figure 2-12 Champ de déformation $\epsilon_{12}$ .....	59
Figure 2-13 Cycle de cisaillement du composite Verre/Vinylester .....	60
Figure 2-14 a) Courbe de plastification et b) d'endommagement du composite Verre/Vinylester.....	61
Figure 2-15 Comparaison des modules de cisaillement des matériaux testés.....	62
Figure 2-16 Dispositif de puit de chute .....	63
Figure 2-17 Montage d'impact.....	63
Figure 2-18 Courbe d'effort pendant un impact sur puit de chute .....	65
Figure 2-19 a) Energie absorbée et b) Force maximal d'impact des différents composites étudiés .....	66
Figure 3-1 Cycle de vieillissement.....	73
Figure 3-2 Courbe d'absorption des composites a) Lin/Elium® b) Verre/Elium et du c) vinylester pure soumis à un cycle de vieillissement .....	76
Figure 3-3 Comparaison des cycles normalisés d'absorption et de désorption du composite Lin/Elium .....	77
Figure 3-4 Evolution des paramètres de diffusion après cyclage.....	80
Figure 3-5 Comparaison du comportement en traction du composite a) Lin/Elium et b) Verre/Elium avant et après vieillissement hydrique. ....	81
Figure 3-6 Evolution du module élastique des composites a) Lin/Elium b) Verre/Elium c) du Vinylester en fonction de l'humidité (se référer à la figure 3-2 pour la légende des couleurs).....	82
Figure 3-7 Evolution du module élastique des composites au début de chaque cycle.....	83

Figure 3-8 Evolution du module élastique des composites en fonction de l'humidité .....	84
Figure 3-9 Evolution de la contrainte à rupture des composites au début de chaque cycle .....	85
Figure 3-10 Gonflement/retrait induit par la prise/perte d'humidité lors d'un cycle d'humidification et de séchage mesuré dans l'épaisseur du matériau pour les composites a) Lin/Elium, b) Verre/Elium et c) le Vinylester .....	86
Figure 3-11 Observation au MEB d'une coupe transversale du composite Lin/Elium avant et après vieillissement .....	87
Figure 3-12 Facies de rupture du composite Lin/Elium avant et après vieillissement .....	88
Figure 3-13 Surface des fibres de Lin après rupture avant et après vieillissement .....	88
Figure 3-14 Mesure de la cristallinité de la cellulose selon Segal et al. ....	90
Figure 3-15 Diffractogramme mesurée par DRX sur a) des fibres de lin b) la résine Elium ..	92
Figure 3-16 Comparaison du diffractogramme du composite Lin/Elium pré et post vieillesissement .....	93
Figure 3-17 Evolution de l'aspect du composite avec le vieillissement .....	94
Figure 3-18 Absorption d'humidité lors des cycles de vieillissement en atmosphère humide	96
Figure 3-19 Evolution de l'endommagement du composite en fonction du temps passé à 80% d'humidité .....	97
Figure 3-20 Evolution de l'endommagement du composite .....	98
Figure 3-21 Comparaison entre la variation de masse et la prise d'humidité réelle .....	99
Figure 3-22 Evolution du module élastique et de la contrainte à rupture en fonction de l'endommagement à humidité nulle .....	100
Figure 3-23 Evolution du module élastique et de la contrainte à rupture en fonction de l'humidité après correction de l'endommagement .....	101
Figure 3-24 Comparaison du modèle hygromécanique avec les données expérimentales ....	103
Figure 3-25 Photo du composite Lin/Acrylique après 6 mois de vieillissement et 2 mois en atmosphère non-ventilé .....	105
Figure 4-1 Modèle d'homogénéisation à trois phases .....	113
Figure 4-2 Transition d'échelle Macro-Meso-Microscopique .....	114
Figure 4-3 Le modèle multi-échelle : Des paramètres d'absorption de la fibre et de la matrice à ceux du composite .....	115
Figure 4-4 Micrographie au MEB d'un composite a) Verre/Acrylique et b) Lin/Acrylique .	117
Figure 4-5 Structure microscopique du MEF pour un GFRP et un NFRP .....	117
Figure 4-6 Logigramme de génération d'une structure aléatoire de fibre .....	118
Figure 4-7 Séquences de tissage des composites .....	119

Figure 4-8 Dimension d'un tissage .....	119
Figure 4-9 MEF de la structure mesoscopique du a) composite CRFN b) CRFV .....	120
Figure 4-10 Exemple de maillage utilisé pour un structure microscopique.....	122
Figure 4-11 Résultat du MEF pour la structure microscopique .....	123
Figure 4-12 Résultat du MEF pour la structure mesoscopique .....	123
Figure 4-13 Comparaison du MEF avec les modèles d'homogénéisation pour un composite renforcé de fibre de verre .....	128
Figure 4-14 Evolution de la diffusivité du composite en fonction des paramètres de ses constituants selon a) le MEF et b) le modèle de Gueribiz .....	129
Figure 4-15 Logigramme décrivant la méthode inverse permettant de déterminer la diffusivité du lin .....	131
Figure 4-16 Evolution de la diffusivité du lin et l'acrylique avec la température.....	135
Figure 4-17 Isotherme de sorption du lin .....	136
Figure 4-18 Evolution de la température et de l'humidité en 2014 à a) Paris et b) New-Delhi .....	138
Figure 4-19 Evolution de l'humidité absorbée par le composite en 5ans à Paris et New-Delhi selon le MEF .....	139
Figure 4-20 Evolution du module élastique et de la contrainte à rupture du composite Lin/Acrylique après un vieillissement de 5ans à Paris .....	140
Figure 4-21 Comparaison des propriétés mécaniques du composite Lin/Acrylique après un vieillissement de 5ans à Paris et NewDelhi .....	141

## ***LISTE DES TABLEAUX***

Tableau 1-1 Caractéristiques des renforts courants (adaptée de [10], [11]).....	24
Tableau 1-2 Concentration en constituants des fibres naturelles courantes[12] .....	29
Tableau 1-3 Valeurs de module d'élasticité des constituants d'une fibre végétale[21] .....	34
Tableau 1-4 Paramètre de diffusion de fibres en environnement à 80%HR, 23°C.....	35
Tableau 1-5 Propriétés Mécaniques de composites renforcés de fibres végétales.....	37
Tableau 2-1 Couples fibre/résine testés .....	45
Tableau 2-2 Synthèse des données des composites étudiés .....	45
Tableau 2-3 Mélange pour l'infusion de résine Vinylester (P=0.4atm ;T=70°C).....	48
Tableau 2-4 Mélange pour l'infusion de résine Acrylique (P=0.2atm ;T=30°C) .....	48
Tableau 2-5 Température de fusion du PP – PA11 [45][46].....	49
Tableau 2-6 Seuil des cycles pour l'essai de cisaillement sur le composite Verre/Acrylique .	59
Tableau 2-7 Evolution du module de cisaillement cycle après cycle. Calcul des paramètres d'endommagement du matériau en cisaillement.....	61
Tableau 2-8 Paramètre de la loi d'écoulement plastique et d'endommagement des matériaux testés.....	62
Tableau 2-9 Endommagement des composites renforcés de Lin après impact.....	67
Tableau 2-10 Endommagement des composites renforcés de Verre après impact .....	68
Tableau 3-1 Date des mesures à partir du début de chaque cycle.....	74
Tableau 3-2 Evolution de la cristallinité du lin au cours du vieillissement. ....	92
Tableau 3-3 Evolution de l'endommagement du composite.....	96
Tableau 3-4 Paramètres de la loi hydromécanique. Influence de l'endommagement .....	101
Tableau 3-5 Paramètres de la loi hygromécanique. Influence de l'humidité.....	102
Tableau 4-1 Modèles d'homogénéisation des composites renforcés de fibres de verre .....	112
Tableau 4-2 Dimension des tissus .....	119
Tableau 4-3 Influence de la discrétisation temporelle.....	121
Tableau 4-4 Influence de la discrétisation spatiale .....	122
Tableau 4-5 Diffusivité du composite obtenue par MEF pour deux sets de paramètres .....	124

Tableau 4-6 Influence de la taille du VER du MEF .....	125
Tableau 4-7 Influence de l'anisotropie du toron sur le comportement du composite .....	127
Tableau 4-8 Paramètre de diffusion du Lin et de l'Acrylique à 80°C et 80%HR .....	132
Tableau 4-9 Diffusivité des fibres naturelles selon la littérature .....	133
Tableau 4-10 Paramètre de la loi d'Arrhenius du Lin et de l'acrylique .....	135
Tableau 4-11 Paramètres de la loi $C_{\infty} = f(HR)$ pour le lin et l'acrylique .....	137

# ANNEXE 1 : FICHER 'INP' D'ABAQUS

```

1  *Heading
2  *Preprint, echo=NO, model=NO, history=NO, contact=NO
3  **GENERATION DE LA MAILLAGE
4  *Part, name=Composite
5  *Node
6  *Element, type=DC3D4
7  **CREATION DES SETS "matrice", "warp", "fill"
8  *Nset, nset=warp
9  *Elset, elset=warp
10 *Nset, nset=fill
11 *Elset, elset=fill
12 *Nset, nset=matrice, generate
13 *Elset, elset=matrice, generate
14 **CREATION DE DEUX REPERE D'ORIENTATION POUR LA TRAME ET LA CHAINE
15 *Orientation, name=Ori-1
16 1., 0., 0., 0., 0., 1.
17 3, 0.
18 *Orientation, name=Ori-2
19 0., 0., 1., 1., 0., 0.
20 3, 0.
21 **CREATION DES SECTIONS POUR LES 3 PHASES
22 *Solid Section, elset=matrice, material=Matrice
23 *Solid Section, elset=warp, orientation=Ori-2, material=Fibre
24 *Solid Section, elset=Fill, orientation=Ori-1, material=Fibre
25 *End Part
26 **CREATION DE L'ASSEMBLAGE
27 *Assembly, name=Assembly
28 ** 1 SEUL INSTANCE -> COMPOSITE
29 *Instance, name=Composite, part=Composite
30 *End Instance
31 ** CREATION DES SETS POUR LES CONDITIONS INITIALES, ET CONDITIONS AUX LIMITES
32 *Nset, nset=BC, instance=Composite
33 *Elset, elset=BC, instance=Composite
34 *Nset, nset=Temperature, instance=Composite, generate
35 *Elset, elset=Temperature, instance=Composite, generate
36 *End Assembly
37 ** DEFINITION DE L'AMPLITUDE DE LA TEMPERATURE ET DE L'HUMIDITE
38 *Amplitude, name=Humidite
39 *Amplitude, name=Temperature
40 ** DEFINITION DES PARAMETRES MATERIAUX
41 *Material, name=Fibre
42 *Diffusivity
43 0.00001801561714791152, 0, 233
44 0.00003854460659091845, 0, 238
45 0.00007860629563198188, 0, 243
46 0.00015629800015343323, 0, 248
47 0.00030336801160149774, 0, 253
48 0.0005754296951583419, 0, 258
49 0.0010677721267414134, 0, 263
50 0.0019402658623531308, 0, 268
51 0.0034558102783787416, 0, 273
52 0.006003394334039119, 0, 278
53 0.010050650334924164, 0, 283
54 0.016561022447211, 0, 288
55 0.0268768575353025, 0, 293
56 0.042988443902900034, 0, 298
57 0.06780678887710226, 0, 303
58 0.1053431363214905, 0, 308
59 0.162162359627881, 0, 313
60 0.24613096559224806, 0, 318
61 0.3644036153459834, 0, 323
62 0.5316567392442652, 0, 328
63 0.767776021184651, 0, 333
64 1.0979254670398453, 0, 338
65 1.5552892677836598, 0, 343
66 2.1832757252139423, 0, 348
67 3.0381881134045075, 0, 353
68 4.192480170532797, 0, 358
69 5.738679049669233, 0, 363
70 7.794080801778321, 0, 368
71 10.50633155629385, 0, 373
72 *Solubility
73 8.53051
74 *Material, name=Matrice
75 *Diffusivity
76 0.000016039276429176516, 0, 233
77 0.00003543608111338206, 0, 238
78 0.00007577736265718261, 0, 243
79 0.0001515313578995365, 0, 248
80 0.0003166543996514083, 0, 253
81 0.0006209475004818792, 0, 258
82 0.0011868715831308864, 0, 263
83 0.0022143919245224547, 0, 268
84 0.004038164188411698, 0, 273
85 0.007206551662998422, 0, 278
86 0.012600348928482476, 0, 283
87 0.021607877841979675, 0, 288
88 0.03637872532508705, 0, 293
89 0.060185385812208114, 0, 298
90 0.09793065529459, 0, 303
91 0.1568489946651692, 0, 308
92 0.24746242052844494, 0, 313
93 0.38486595326463274, 0, 318
94 0.5904343862615777, 0, 323
95 0.8940612297089088, 0, 328
96 1.3370621739209452, 0, 333
97 1.9758993048282343, 0, 338
98 2.8869085241083114, 0, 343
99 4.172241052910374, 0, 348
100 5.967260342407976, 0, 353
101 8.449667924398083, 0, 358
102 11.85066539758724, 0, 363
103 16.468494489563252, 0, 368
104 22.6847325386866, 0, 373
105 *Solubility
106 2.21504
107 **CREATION D'UN STEP DE 5ANS, A PAS DE 1JOUR
108 *Step, name=Step-1, nlgeom=NO, inc=1820
109 *Mass Diffusion, end=PERIOD
110 1., 1820., , ,
111 **CONDITION AU LIMITE VARIANT AVEC L'HUMIDITE
112 ** Name: BC-1 Type: Mass concentration
113 *Boundary, amplitude=Humidite
114 BC, 11, 11, 1.
115 **CHAMPS DE TEMPERATURE VARIANT
116 *Temperature, amplitude=Temperature
117 Temperature, 1.
118 ** EXPORTATION DE LA CONCENTRATION DES SETS "fill", "warp", et "matrice" TOUT LES 9JOURS
119 *EL PRINT, FREQUENCY=9, elset=Composite.Fill, POSITION=CENTROIDAL, SUMMARY=NO, TOTALS=NO
120 CONC
121 *EL PRINT, FREQUENCY=9, elset=Composite.warp, POSITION=CENTROIDAL, SUMMARY=NO, TOTALS=NO
122 CONC
123 *EL PRINT, FREQUENCY=9, elset=Composite.matrice, POSITION=CENTROIDAL, SUMMARY=NO, TOTALS=NO
124 CONC
125 **EXPORTATION DU VOLUME DES ELEMENT "fill", "warp", et "matrice" AFIN DE CALCULER LA FRACTION VOLUMIQUE REEL
126 *EL PRINT, FREQUENCY=99999, elset=Composite-1.Fill, POSITION=CENTROIDAL, SUMMARY=NO, TOTALS=NO
127 EVOL
128 *EL PRINT, FREQUENCY=99999, elset=Composite-1.warp, POSITION=CENTROIDAL, SUMMARY=NO, TOTALS=NO
129 EVOL
130 *EL PRINT, FREQUENCY=99999, elset=Composite-1.matrice, POSITION=CENTROIDAL, SUMMARY=NO, TOTALS=NO
131 EVOL
132 *End Step

```