HAL
open science

Influence du vieillissement hydrique suer le comportement mécanique de l'interface fil/matrice dans les composites chanvre/époxy

Amélie Perrier

To cite this version:

Amélie Perrier. Influence du vieillissement hydrique suer le comportement mécanique de l'interface fil/matrice dans les composites chanvre/époxy. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechique - Poitiers, 2016. Français. NNT : 2016ESMA0019 . tel-01447566

HAL Id: tel-01447566

https://theses.hal.science/tel-01447566

Submitted on 27 Jan 2017

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.

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MÉCANIQUE ET D'AÉROTECHNIQUE

(Diplôme National – Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique
Secteur de Recherche : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Présentée par :

Amélie PERRIER

****

INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYDRIQUE SUR LE COMPORTEMENT MÉCANIQUE DE L'INTERFACE FIL/MATRICE DANS DES COMPOSITES CHANVRE/ÉPOXY

****

Directrice de thèse : Fabienne TOUCHARD
Co-encadrante : Laurence CHOCINSKI

****

Soutenue le 6 décembre 2016
devant la Commission d'Examen

****

JURY

Abderrahim EL MAHI	Professeur, Université du Maine	Rapporteur
Christophe POILÂNE	Maître de Conférences, HDR, Université de Caen Normandie	Rapporteur
Nadia BAHLOULI	Professeur, Université de Strasbourg	Examinatrice
Joël BRÉARD	Professeur, Université du Havre Normandie	Examinateur
Laurence CHOCINSKI	Maître de Conférences, ENSMA	Examinatrice
Éric LE BOURHIS	Professeur, Université de Poitiers	Examinateur
Vincent PLACET	Ingénieur de recherche, HDR, Université de Franche-Comté	Examinateur
Fabienne TOUCHARD	Chargée de recherche, HDR, ENSMA	Examinatrice

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Département Physique et Mécanique des Matériaux de l'Institut P', à l'École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique (ENSMA). Je remercie tout d'abord l'ex-région Poitou-Charentes pour le financement de cette étude.

Je souhaite ensuite remercier Joël Bréard, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi que Christophe Poilâne et Abderrahim El Mahi, d'avoir accepté la responsabilité d'être les rapporteurs de ce long manuscrit. Merci également à Nadia Bahlouli, Eric Le Bourhis et Vincent Placet, pour leur participation à l'examen de ce travail.

J'adresse mes plus profonds remerciements à Fabienne Touchard, ma directrice de thèse, et Laurence Chocinski, co-encadrante, pour la confiance qu'elles m'ont accordée, leur conseils avisés et leurs remarques pertinentes qui m'ont guidés durant ces trois ans (et les quelques mois qui les ont précédés, puis ceux à venir !).

Ce travail de thèse n'aurait sans doute pas abouti sans l'aide et la collaboration de nombreuses mains dans la réalisation et la préparation des observations et des essais mécaniques. David, merci pour ton implication dans ces travaux : pour les images tomographiques, la préparation du mouchetis, les tests de traction, et les observations au MEB... Merci à Anne-Laure, Eric Le Bourhis (cette fois pour les essais de nanoindentation !), Florent, Guillaume, Maxime, Médéric, Mikaël, et bien sûr le personnel de l'atelier, Jacques, Nicolas, Laurent et Théo. Merci aux stagiaires qui ont participé à ce travail en diverses proportions : Maria, Darlan, Alvaro et Yoann.

J'ai eu la chance pendant ces trois ans de découvrir et pratiquer le métier d'enseignant. Je remercie vivement pour cela Catherine, Jonathan, Marianne et Yannick.

Je remercie ensuite les sourires du secrétariat, ceux d'Eliane, de Brigitte, de Karine ainsi que ceux de Francine, toujours présents pour nous accueillir et nous aider. Merci aussi à Gérald et Alison pour le soutien informatique.

Merci à tous les (nombreux !) doctorants du labo, et à l'ATEM pour l'ambiance sympathique maintenue chaque année. Merci aux membres du bureau Multimat' (ou le Donjon), aux anciens, Stéphane, Yassine, Ousseynou, Battista et Momo, comme aux nouveaux à qui je souhaite bonne chance et beaucoup de km en vélo. Émeline, si tu veux faire un bout de route tu seras toujours la bienvenue ! À Julien (S), que je vois rédiger (?) sur Word en tapant ces lignes, bon courage !

Merci enfin à toute ma famille, en particulier à mes parents qui ont fait tant de route pour être présents à la toute fin, et à Mathieu ; j'espère être un aussi bon soutien pendant cette période de rédaction que tu l'as été pour moi !

Table des matières

Introduction 11

Partie I État de l'art 15

Chapitre I.1 Les composites à renforts d'origine végétale 17

I.1.1 Structure des fibres végétales 17

I.1.2 Avantages des fibres végétales 17

I.1.3 Inconvénients des fibres végétales 18

I.1.4 Les fibres de chanvre 19

I.1.5 Les renforts tissés 20

I.1.6 Propriétés et applications des composites à fibres végétales 21

I.1.6.1 Caractéristiques mécaniques 21

I.1.6.2 Applications industrielles 24

Chapitre I.2 Méthodes de caractérisation des interfaces 25

I.2.1 Mesures de la résistance au cisaillement à l'interface fibre/matrice 25

I.2.2 Mesures *in situ* par nanoindentation 27

I.2.3 Test d'adhérence par choc laser 28

I.2.4 Champs de déformations par corrélation d'images numériques 30

Chapitre I.3 Le vieillissement hydrique des composites 32

I.3.1 L'absorption d'eau 32

I.3.1.1 Diffusion d'eau dans les polymères thermodurs 32

I.3.1.2 Diffusion dans les fibres 35

I.3.1.3 Diffusion dans les composites 36

I.3.1.4 Modèles de diffusion 38

I.3.1.4.1 Loi de Fick 38

I.3.1.4.2 Modèles non Fickiens 41

I.3.2 Conséquences du vieillissement hydrique sur les propriétés mécaniques 43

I.3.2.1 Des résines 43

I.3.2.2 Des fibres 46

I.3.2.3 Des composites 47

I.3.2.4 De l'interface fibre/matrice 50

Bilan sur l'état de l'art 53

Partie II Techniques et matériaux de l'étude 55

Chapitre II.1 Techniques de caractérisation 57

II.1.1 Moyens d'observations 57

II.1.1.1 Microscope optique 57

II.1.1.2 MEB 57

II.1.1.3 Micro-tomographie RX 58

II.1.2 Analyses thermiques et thermomécaniques 60

II.1.2.1 DSC 60

II.1.2.2 DMA 61

II.1.3 Photoélasticimétrie 61

Chapitre II.2 Matériaux utilisés 63

II.2.1 Résines 63

II.2.1.1 Epolam 2020 63

II.2.1.2 Greenpoxy 56 63

II.2.1.3 Optimisation des cycles de cuisson 64

II.2.1.4 Mesure de la densité 66

II.2.2 Renforts 67

II.2.2.1 Oléron 67

II.2.2.2 Brison 67

II.2.2.3 Verre 68

II.2.3 Fabrication des composites 68

II.2.3.1 Composites tissés 68

II.2.3.2 Composites monofilamentaires 70

II.2.3.3 Vérification de l'imprégnation du renfort 70

II.2.4 Conditionnement des éprouvettes 71

II.2.4.1 Vieillissement hydrique 71

II.2.4.2 Sels dessicants 72

II.2.4.3 Suivi gravimétrique 72

Chapitre II.3 Essais mécaniques 74

II.3.1 Équipements 74

II.3.1.1 Traction 74

II.3.1.2 Nanoindentation 75

II.3.1.3 Test par choc laser 76

II.3.2 Instrumentations 77

II.3.2.1 Mesures de la déformation macroscopique 77

II.3.2.1.1 Extensomètre à couteaux 77

II.3.2.1.2 Suivi de marqueurs 78

II.3.2.2 Émission acoustique 79
II.3.2.2.1 Principe de la méthode 79
II.3.2.2.2 Protocole d'utilisation 80
II.3.2.2.3 Identification du type d'endommagement 81
II.3.2.3 Corrélation d'images numériques 82
II.3.2.3.1 Principe et mise en œuvre 82
II.3.2.3.2 Logiciels de dépouillement et reproductibilité 83
II.3.2.3.3 Résolution et sensibilité 85
Bilan de la Partie II 87

Partie III Influence du vieillissement hydrique à l'échelle du composite ... 89
Chapitre III.1 Suivi de l'absorption d'eau 91
III.1.1 Dans les résines 91
III.1.1.1 Suivi gravimétrique 91
III.1.1.2 Influence du vieillissement hydrique sur les analyses thermomécaniques ... 92
III.1.1.2.1 Identification des phénomènes de relaxation 92
III.1.1.2.2 Évolutions des transitions caractéristiques 92
III.1.1.2.3 Évolution du module de conservation (E') 96
III.1.1.3 Influence du vieillissement hydrique sur les analyses calorimétriques 98
III.1.2 Dans les tissus 100
III.1.3 Dans les composites 101
III.1.3.1 Paramètres influençant l'absorption 101
III.1.3.1.1 Reproductibilité 101
III.1.3.1.2 L'épaisseur 101
III.1.3.1.3 Le taux volumique de fibres 101
III.1.3.1.4 La résine 102
III.1.3.1.5 La nature et l'orientation du tissu 103
III.1.3.2 Comparaison des cinétiques de diffusion 104
III.1.3.2.1 Modélisation de l'absorption par la loi de Fick 106
III.1.3.2.2 Modélisation de l'absorption avec le modèle de Langmuir 107
III.1.3.3 Comparaison des variations de dimensions 109
Chapitre III.2 Endommagements liés à la désorption 110
III.2.1 Blanchiment des éprouvettes 110
III.2.2 Observations par tomographie X 111
Chapitre III.3 Influence sur le comportement en traction 113
III.3.1 Des résines 113

III.3.2 Comparaison des différents composites 115
III.3.2.1 Propriétés mécaniques 115
III.3.2.2 Suivi des endommagements 122
III.3.2.3 Faciès de rupture 126
III.3.3 Analyse couplée tomographie/émission acoustique 128
Bilan de la Partie III 138

Partie IV Influence du vieillissement hydrique à l'échelle de l'interface .. 141
Chapitre IV.1 Vieillissement hydrique des éprouvettes monofilamentaires 143
IV.1.1 Suivi de l'absorption 143
IV.1.2 Endommagements liés à la désorption 144
IV.1.2.1 Fissuration en surface 144
IV.1.2.2 Fissuration le long du fil 147
IV.1.3 Modification de l'état de contrainte 151
IV.1.3.1 Observations préliminaires 151
IV.1.3.1.1 Reproductibilité 151
IV.1.3.1.2 Observation des isoclines et isochromes 152
IV.1.3.1.3 Contraintes résiduelles de cuisson 153
IV.1.3.1.4 Influence de l'épaisseur 153
IV.1.3.2 Rôle de l'eau 154
Chapitre IV.2 Analyse de l'interface par nanoindentation 157
IV.2.1 Composite monofilamentaire chanvre/Epolam 157
IV.2.1.1 Échantillon non vieilli 157
IV.2.1.2 Échantillon vieilli 159
IV.2.2 Composite monofilamentaire chanvre/Greenpoxy 56, non vieilli et vieilli 161
IV.2.3 Comparaison des matériaux 163
Chapitre IV.3 Test d'adhérence interfaciale par choc laser 166
IV.3.1 Analyse des endommagements induits par choc laser 166
IV.3.2 Mesure des seuils d'endommagement 169
Chapitre IV.4 Mesure des champs de déformations par corrélation d'images 172
IV.4.1 Comportement macroscopique 172
IV.4.2 Mesures de champs sur les faces des éprouvettes 174
IV.4.2.1 Fil à 45° 175
IV.4.2.1.1 Matrice Greenpoxy 175
IV.4.2.1.2 Matrice Epolam 179
IV.4.2.2 Fil à 90° 184
IV.4.2.2.1 Matrice Epolam 184

IV.4.2.2.2 Matrice Greenpoxy 187
IV.4.2.3 Influence du type de résine 191
IV.4.2.3.1 Avec le fil à 45° 191
IV.4.2.3.2 Avec le fil à 90° 193
IV.4.3 Mesures de champs sur les tranches des éprouvettes 195
IV.4.3.1 Fil à 45° 196
IV.4.3.1.1 Matrice Greenpoxy 196
IV.4.3.1.2 Matrice Epolam 199
IV.4.3.1.3 Influence du type de résine 202
IV.4.3.2 Fil à 90° 203
IV.4.3.2.1 Matrice Greenpoxy 203
IV.4.3.2.2 Matrice Epolam 206
IV.4.3.2.3 Influence du type de résine 208
Bilan de la Partie IV 212

Partie V Vers la loi de comportement locale de l'interface 215
Chapitre V.1 Approche numérique 217
V.1.1 Définition du modèle 217
V.1.1.1 Géométrie et chargement 217
V.1.1.2 Lois de comportement 217
V.1.1.3 Convergence du maillage 218
V.1.1.4 Modélisation de la couche de mouchetis sur la tranche 220
V.1.2 Comparaison qualitative avec les mesures expérimentales 222
V.1.3 Paramètres nécessaires à identifier 224
Chapitre V.2 Contribution de l'étude expérimentale 226
V.2.1 Complémentarité des différentes techniques 226
V.2.2 Apport de la corrélation d'images numériques 227
V.2.2.1 Éprouvettes monofilamentaires chanvre/époxy 45° 228
V.2.2.2 Éprouvettes monofilamentaires chanvre/époxy 90° 231
Bilan de la Partie V 235

Conclusions et perspectives 237
Bibliographie 240
Annexes 249

Introduction

L'utilisation du chanvre a une longue histoire en Europe, et cette plante a longtemps été employée dans les domaines textile, naval et papetier. Notamment, les fibres de chanvre ont été largement utilisées pour la fabrication des cordages et voiles des navires, et le sont, dans une moindre mesure, encore aujourd'hui. Dans ce domaine, elles sont appréciées pour leur grande résistance mécanique. Cette propriété provient directement de la fonction de la fibre de chanvre : de par sa structure et sa composition, la fibre libérienne (extraite de la partie extérieure de la tige) a un rôle structurel et participe au maintien vertical de la plante. Cette caractéristique en fait un matériau intéressant pour une utilisation en tant que renfort dans des composites. En effet, depuis plusieurs années déjà, la recherche dans le domaine des composites s'est tournée vers les matériaux bio-sourcés, poussée par le contexte environnemental et économique. Le développement des polymères renforcés de fibres végétales apparaît alors intéressant du fait des bonnes propriétés mécaniques spécifiques des fibres végétales, comparables à celles des fibres de verre.

Néanmoins, un verrou majeur freine encore le développement de ces matériaux. En effet, la qualité de l'interface fibre/matrice, plus faible que dans les composites classiques (polymères renforcés de fibres de verre ou de carbone), limite les propriétés mécaniques des éco-composites. De plus, la sensibilité des éco-composites au vieillissement hydrique, due au caractère hydrophile des fibres végétales, restreint également leur utilisation. Dans les composites classiques, seule la matrice absorbe de l'eau, mais dans un composite renforcé de fibres végétales, l'absorption concerne à la fois la matrice et les fibres. Cette spécificité des composites à fibres végétales va jouer sur leur durabilité et sur leurs mécanismes d'endommagement. Une analyse et une compréhension approfondie de leur comportement lors d'un vieillissement hydrique apparaît donc nécessaire.

Ce travail de thèse s'intéresse à l'évolution des propriétés mécaniques d'éco-composites dues au vieillissement hydrique. Les matériaux étudiés sont des composites à renforts tissés de chanvre et à résine époxy. L'influence du vieillissement hydrique a été étudié tout d'abord à l'échelle macroscopique, sur des composites tissés, puis à une échelle plus fine, avec une étude des mécanismes de déformation à l'interface fil/matrice sur des éprouvettes monofilamentaires, afin de mieux comprendre les phénomènes en jeu. L'objectif à terme est de pouvoir définir les lois de comportements locales, nécessaires au développement de modèles numériques qui prendraient en compte les phénomènes physiques d'endommagement dans l'évolution des propriétés mécaniques macroscopiques des composites.

Les travaux sur les composites tissés chanvre/époxy ont été initiés à l'Institut P' avec la thèse de Claire Bonnafous [1], qui concernait leur comportement mécanique en traction sans vieillissement hydrique et l'analyse multi-échelle de leurs mécanismes d'endommagement. Par la

suite, Davi S. de Vasconcellos [2] s'est intéressé au comportement en fatigue avant et après impact de ces mêmes matériaux. Dans la continuité de ces travaux, cette étude permet d'analyser l'influence du vieillissement hydrique sur le comportement de ces composites. De plus, dans ce travail, une comparaison est effectuée entre des composites à résine 100 % pétrochimique (Epolam) ou à résine partiellement bio-sourcée (Greenpoxy).

Ce manuscrit se compose de cinq parties.

La première partie dresse un état de l'art à propos des fibres végétales et des composites à renfort végétal. Différentes techniques de caractérisation de l'interface fibre/matrice ou fil/matrice sont présentées. Le vieillissement hydrique et les modifications qu'il engendre sur les propriétés mécaniques des matériaux composites et de leurs constituants sont également discutés.

La deuxième partie détaille les différentes techniques de caractérisation utilisées pour cette étude : les observations microscopiques, les analyses thermomécaniques et calorimétriques (DMA et DSC), ainsi que la photoélasticimétrie. Puis, les matériaux utilisés sont présentés, ainsi que le procédé de fabrication des composites. Une partie des éprouvettes ayant été conditionnée dans de l'eau, à l'ambiante ou dans des sels dessicants, les conditions de stockages sont décrites. Enfin, les équipements et instrumentations nécessaires à l'étude (essais mécaniques, mesures de déformations macroscopiques, émission acoustique, corrélation d'images numériques) sont présentés.

La partie III est consacrée aux résultats obtenus sur les éprouvettes de composites tissés fabriqués à partir des deux résines époxy (Epolam et Greenpoxy). Les suivis gravimétriques des éprouvettes de résines seules en immersion sont d'abord étudiés et l'influence du vieillissement hydrique est analysée à travers les essais de DMA et DSC. Les cinétiques de diffusion de l'eau dans les composites sont ensuite présentées et sont analysées avec les lois de Fick et Langmuir. L'évolution des propriétés en traction des composites tissés chanvre/époxy est ensuite analysée et des essais couplant émission acoustique et tomographie sont effectués dans le but de relier l'activité acoustique avec le développement des endommagements.

La quatrième partie présente les résultats obtenus à partir d'éprouvettes monofilamentaires, constituées d'un seul fil de chanvre imprégné dans chacune des deux résines. Les conséquences du vieillissement hydrique sur les propriétés en traction de ces éprouvettes monofilamentaires sont d'abord présentées. Une analyse à l'échelle du fil par la méthode de nanoindentation est ensuite décrite. Cette méthode permet de déterminer les propriétés *in situ* des composants des matériaux. Afin de tester l'adhérence entre le fil de chanvre et les matrices époxy, des essais utilisant une autre technique expérimentale, basée sur le choc laser, sont présentés. Enfin, des mesures de champs de déformations à la surface des micro-éprouvettes monofilamentaires sont réalisées à l'aide de la technique de corrélation d'images.

Dans la dernière partie, une simulation numérique par éléments finis représentant un essai de traction sur une éprouvette monofilamentaire est décrite. Les champs de déformations obtenus sont validés par des comparaisons avec les mesures expérimentales réalisées par corrélation d'images. Les différents types de tests mécaniques réalisés sur les micro-éprouvettes monofilamentaires chanvre/époxy permettent de mesurer des grandeurs différentes et, en particulier, l'apport des mesures par corrélation d'images sur le comportement local est présenté. Ces données, utiles au développement du modèle numérique, sont analysées en détail.

Partie I État de l’art

Un état de l’art à propos des fibres naturelles et de leurs composites est présenté dans cette partie. Les méthodes utiles à la caractérisation de l’interface fibre/matrice ou fil/matrice sont décrites, puis le vieillissement hydrique et les modifications qu’il engendre sur les propriétés des matériaux composites sont abordés.

Chapitre I.1 Les composites à renforts d'origine végétale

I.1.1 Structure des fibres végétales

Les fibres naturelles ont diverses origines – végétale, animale ou minérale – mais les plus couramment utilisées dans les composites sont les fibres végétales. On distingue plusieurs catégories de ces fibres, parmi lesquelles les fibres libériennes provenant de la partie extérieure de la tige (comme le lin, le chanvre ou le jute), les fibres de feuilles (sisal, abaca) ou de graines et enveloppe de fruit (coton, fibre de coco). Toutes ces fibres ont la particularité d'être des matériaux composites en elles-mêmes, où plusieurs couches sont différentiables : une couche primaire à l'extérieur de la fibre et trois couches secondaires S1, S2 et S3 (Figure I.1). La couche S2 est la plus épaisse et pilote les propriétés mécaniques de la fibre. Les couches secondaires sont constituées de microfibrilles de cellulose orientées de manière hélicoïdale, entourées d'une matrice d'hémicellulose, de lignine et de pectine [3]. Au centre des couches, le lumen est une cavité centrale qui n'existe pas dans les fibres synthétiques telles que les fibres de verre, qui sont homogènes.

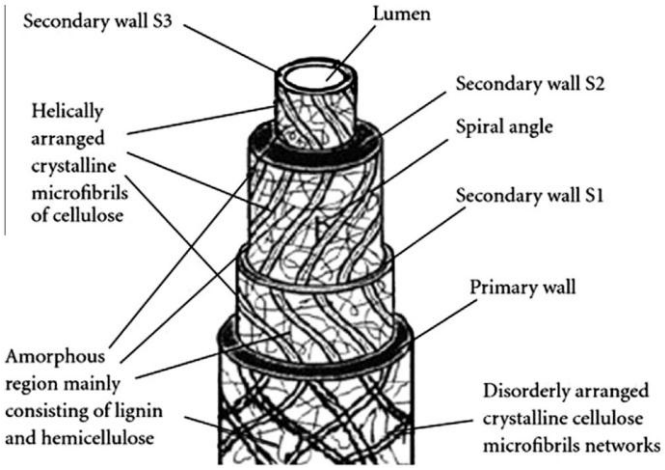


Figure I.1 : Constitution schématique et composition des fibres naturelles, [4].

I.1.2 Avantages des fibres végétales

Les fibres végétales possèdent comme avantages d'être une ressource renouvelable, biodégradable, moins chère à produire que les fibres de verre et elles ont de bonnes propriétés thermiques et acoustiques [5,6]. Leur utilisation a également moins d'impact sur la santé [4]. Enfin, un des principaux avantages pour leur utilisation comme renfort dans des composites est leur faible densité qui leur permet de présenter des propriétés spécifiques élevées.

Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres naturelles ne sont pas toutes équivalentes et dépendent de l'origine des fibres. Le Tableau I.1 montre que de manière générale, les propriétés des fibres libériennes sont supérieures à celles provenant de feuilles (module entre 25 et 100 GPa pour les premières et entre 6 et 42 GPa pour les secondes), elles-mêmes supérieures à celles provenant de graines, qui présentent des modules entre 3 et 13 GPa [7]. Ces différences ne sont pas compensées si on compare les valeurs en termes de modules spécifiques, mais cela permet de constater que les fibres végétales, et en particulier les fibres libériennes, peuvent rivaliser avec les fibres de verre. En revanche, il est plus difficile d'atteindre des contraintes maximales comparables à celle des fibres de verre. Parmi les valeurs présentées ici, seule la pulpe de bois approche la contrainte maximale spécifique des fibres de verre, mais celle-ci ne constitue pas une fibre technique (faisceau de fibres élémentaires).

Tableau I.1 : Comparaison des propriétés mécaniques de plusieurs types de fibres naturelles et de verre [7].

Fibre	Density (gcm^{-3})	Tensile modulus (GPa)	Specific tensile modulus (GPa/gcm^{-3})	Tensile strength (MPa)	Specific tensile strength (MPa/gcm^{-3})	Failure strain (%)
Bast						
Flax	1.45–1.55	28–100	19–65	343–1035	237–668	2.7–3.2
Hemp	1.45–1.55	32–60	22–39	310–900	214–581	1.3–2.1
Jute	1.35–1.45	25–55	19–38	393–773	291–533	1.4–3.1
Leaf						
Sisal	1.40–1.45	9–28	6–19	347–700	248–483	2.0–2.9
Pineapple	1.44–1.56	6–42	4–27	170–727	118–466	0.8–1.6
Banana	1.30–1.35	8–32	6–24	503–790	387–585	3.0–10.0
Seed						
Cotton	1.50–1.60	5–13	3–8	287–597	191–373	6.0–8.0
Coir	1.10–1.20	4–6	3–5	131–175	119–146	15.0–30.0
Oil palm	0.70–1.55	3–4	2–4	248	160–354	25.0
Other						
Bamboo	0.60–1.10	11–30	18–27	140–230	210–233	1.3
Wood pulp[a]	1.30–1.50	40	26–31	1000	667–769	4.4
E-glass	2.55	78.5	31	1956	767	2.5

[a] Particulate form of softwood pulp (produced using Kraft separation method)

I.1.3 Inconvénients des fibres végétales

Malgré leurs avantages, les fibres végétales présentent cependant quelques inconvénients par rapport aux fibres synthétiques. Tout d'abord, leur utilisation va limiter la température de mise en forme des composites [5]. Une température trop importante risquerait d'endommager les fibres végétales et limite donc le type de matrice que l'on peut utiliser. En effet, Gassan et Bledzki [8] placent cette limite à 170 °C pour des fibres de lin et de jute. En dessous de cette température, les propriétés des fibres ne sont que légèrement modifiées mais au-delà, la ténacité des fibres est réduite (jusqu'à -70 % après un traitement de 2h à 210 °C). D'autres études mentionnées trouvent une limite entre 180 °C et 200 °C pour des fibres de lin [8,9] ou de 150 °C

pour du ramie [8]. La température de dégradation du chanvre est également proche de ces valeurs, comprise dans un intervalle entre 170 °C et 220 °C [3].

Les fibres végétales sont hydrophiles et l'eau qu'elles peuvent absorber en grande quantité provoque le gonflement des parois cellulaires [6]. La présence d'humidité peut également favoriser le développement de moisissures, comme cela a été observé par exemple sur des fibres de lin après trois jours d'exposition dans un environnement humide [5].

Dispersion des propriétés

L'origine naturelle des plantes dont proviennent les fibres utilisées dans les composites est un facteur augmentant la variabilité de leurs propriétés. Selon Dittenber et GangaRao [5], la variété de la plante cultivée, la densité de la plantation, la qualité de la terre, le climat, l'exposition au soleil, la fertilisation ou la période de récolte sont autant de variables, difficilement contrôlables voire incontrôlables, qui influent sur les propriétés de la fibre et donc du composite final. Par exemple, une étude précédente a montré l'influence de l'apport en eau durant la croissance des plantes sur les propriétés mécaniques des fibres de chanvre [10]. La composition chimique des fibres, modifiée par les conditions de culture, jouerait un rôle dans leur tenue mécanique [10,11]

Cependant, Lefeuvre *et al.* [12] ont montré que les propriétés en traction de fibres de lin récoltées sur trois années de suite dans la même zone géographique présentent des valeurs similaires. Les différences entre les propriétés qui sont mesurées viennent plutôt du rouissage et de la composition chimique des fibres, mais la plus grande source d'incertitude dans les valeurs mesurées vient de la détermination de la section des fibres. Il est à noter également que les paramètres d'essais ne sont pas toujours précisément renseignés par les auteurs dans la littérature, tels que la vitesse de traction, la température et l'humidité ambiante, ou bien même s'il s'agit de fibres unitaires ou de faisceaux de fibres [6]. Ces données ont une influence sur les résultats et la comparaison devient plus délicate d'une publication à l'autre.

I.1.4 Les fibres de chanvre

Parmi les fibres végétales les plus courantes en Europe, le lin et le chanvre apparaissent comme les plus intéressantes pour être utilisées comme renfort dans les composites. La culture de ces plantes est répandue en Europe, la France étant le plus gros producteur mondial de chanvre (environ 50000 tonnes produites par an entre 2010 et 2014 [13]). Leurs propriétés mécaniques sont intéressantes, comme en témoigne les résultats rassemblés dans le Tableau I.1.

Le chanvre, comme tout végétal, est constitué en majorité de cellulose, et sa structure suit celle présentée dans la Figure I.1. Pour connaître la composition des fibres de chanvre, les différents composants peuvent être isolés à l'aide d'extractions chimiques. De nombreuses mesures sont disponibles dans la littérature et quelques-unes d'entre elles sont regroupées dans

le Tableau I.2. On trouve par exemple des proportions de cellulose dans les fibres de chanvre entre 63 % et 91 % (pourcentage massique). Le second composant le plus présent est l'hémicellulose, ou la lignine dans certains cas. Les quantités de ces deux substances diffèrent d'une étude à l'autre, allant de 5,5 % à 18,4 % pour l'hémicellulose et 1,4 % à 11,6 % pour la lignine. Enfin, la pectine est présente entre 0,9 % et 7 % dans les fibres de chanvre. Les fortes dispersions constatées dans les proportions de chacun des composants s'expliquent par les conditions de culture et le rouissage (en champ ou à l'eau) subi par les plantes après récolte, qui jouent un rôle important dans la composition chimique de la fibre végétale [14]. Les types de variétés cultivées ont également un impact, ainsi que les méthodes de quantification des composants qui peuvent différer d'un auteur à l'autre, notamment pour la détermination du taux de lignine [14].

Tableau I.2 : Composition chimique en pourcentage massique des principaux constituants des fibres de chanvre.

Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Pectine	Références
64-68,1	10,7-18,4	4-10,6	6-6,17	[1]
70,2-74,4	17,9-22,4	3,7-5,7	0,9	[15]
80	6,08	11,6		[14]
62,7	15,7	4	7	[16]
67-78	5,5-16,1	3,7-8	0,9-4,3	[17]
88-91	6,5-9,8	1,4-2,1		[18]

I.1.5 Les renforts tissés

Les fibres naturelles utilisées dans les éco-composites sont sous différentes formes mais, compte tenu de leurs propriétés en traction, pour des applications structurales ou semi-structurales il est plus intéressant de les utiliser dans leur direction longitudinale que sous forme de fibres courtes aléatoirement réparties. Les deux principales options sont donc des renforts unidirectionnels (UD) ou des tissés. Dans ces derniers, les fibres de longueur limitée sont assemblées en fils avec plus ou moins de torsion. Les unidirectionnels ont des propriétés élevées dans la direction des fibres. Un composite UD chanvre/PET présente par exemple un module de Young dans la direction des fibres de 17,6 GPa et une contrainte à rupture de 205 MPa [19]. Lorsque ce même matériau est testé dans sa direction transverse, on mesure alors un module de 3,5 GPa et une contrainte à rupture de seulement 19 MPa. Pour un lin UD/époxy, le module de Young passe de 26 GPa à 4 GPa dans les directions longitudinale et transverse, respectivement, et de 190 MPa à 10 MPa pour la contrainte maximale [20]. En effet, lorsque les fibres ne sont plus sollicitées dans leur direction longitudinale, elles peuvent se séparer facilement les unes des autres et les propriétés du matériau diminuent. L'avantage d'un renfort tissé est que les fils sont orientés dans deux directions, en général orthogonales. Pour un composite lin/époxy, Liu *et al.* [21] mesurent par exemple un module de Young de 5,95 ± 0,09 GPa lorsque la direction de traction suit les fils de chaîne et de 8,01 ± 0,21 GPa lorsque la traction est effectuée dans la

direction des fils de trame. La contrainte à rupture passe quant à elle de 64,28 ± 1,86 MPa à 108,65 ± 3,74 MPa. Les propriétés mesurées dépendent évidement de l'architecture du tissu (dans l'exemple cité le tissé d'armure toile comporte 32 fils de chaîne et 37 fils de trame par pouce) et de la densité linéique des fils [21]. On remarque par ces données que les propriétés des composites à renforts tissés sont moins élevées que pour les UD, mais que la différence de leurs propriétés en traction suivant les directions longitudinale et transverse (par rapport à la direction chaîne) est plus faible. De plus, le renfort tissé a l'avantage d'être plus flexible et plus facile à mettre en forme que des plis UD [1].

L'angle de torsion du fil utilisé dans un renfort influe sur les caractéristiques du composite final, car il modifie la densité linéique et la résistance mécanique du fil. Un angle de torsion faible induit une résistance en traction faible car les frottements entre les fibres sont limités [22]. A l'inverse, un angle de torsion très élevé peut également avoir un effet négatif puisque les fibres ne sont alors plus sollicitées dans leur direction longitudinale. L'angle de torsion des fils joue aussi un rôle sur la mouillabilité du matériau, puisqu'augmenter l'angle de torsion diminue les capacités d'imprégnation.

Dans un fil torsadé, l'angle des fibres externes est plus grand que celui des fibres au centre du fil. L'angle de torsion moyen θ_{mean} peut être calculé à partir de l'angle de torsion en surface θ_r (équation (I.1)). Par exemple, Madsen *et al.* [18] mesurent un angle de torsion en surface de fils de chanvre d'environ 15°, ce qui correspond à un angle de torsion moyen de 11°.

$$\theta_{mean} = \theta_r + \frac{\theta_r}{\tan^2\theta_r} - \frac{1}{\tan\theta_r} \qquad \text{(I.1) [18]}$$

I.1.6 Propriétés et applications des composites à fibres végétales

I.1.6.1 Caractéristiques mécaniques

Une comparaison des propriétés mécaniques de composites à renforts tissés de verre ou à fibres végétales est présentée dans la Figure I.2. Cette figure montre que pour des fractions massiques de fibres jusqu'à 45 % environ, les composites chanvre/époxy et lin/époxy atteignent des modules spécifiques proches de celui d'un verre/époxy. Pour ce qui est de la contrainte maximale spécifique, on peut voir que celles des éco-composites s'approchent de la valeur du verre/époxy. Pour des taux de fibres supérieurs, l'écart entre les composites à renfort naturel et de verre se creuse, les valeurs les plus grandes concernant les composites à fibres synthétiques. Cela montre la capacité des fibres végétales à remplacer les fibres de verre dans certains types de composites avec des propriétés mécaniques spécifiques en traction équivalentes.

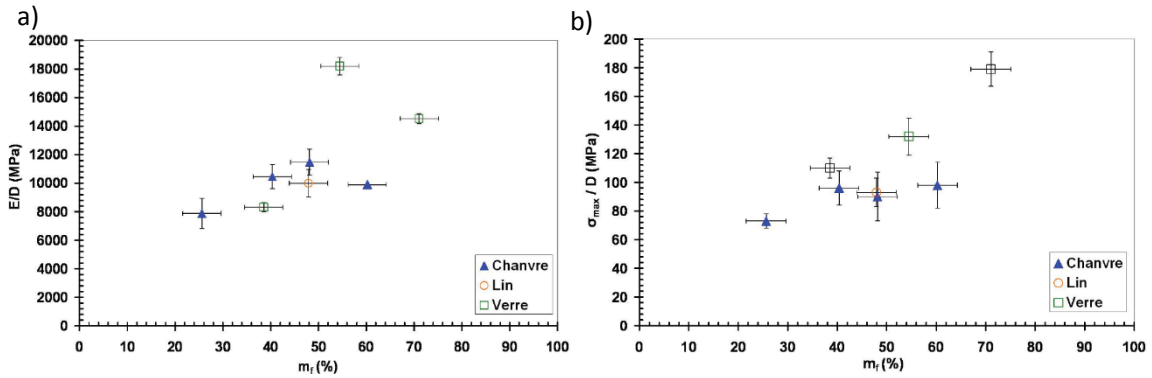


Figure I.2 : Modules de Young et contraintes maximales spécifiques de composites tissés verre/époxy, lin/époxy et chanvre/époxy $[0/90]_n$ pour différents taux massiques de fibres, [1].

À l'échelle des composites, la variabilité qui est présente au niveau des fibres seules n'est pas forcément reproduite. En effet, Blanchard *et al.* [23] notent que malgré les propriétés variables des fibres de lin de même origine, la dispersion du module de Young de composites tissés lin/époxy n'est pas supérieure à celle des composites à renfort de verre (coefficients de variation de 5,1 % contre entre 1 % et 10 %, respectivement). Cela est également visible dans la Figure I.3 [24], qui présente des valeurs de modules et contraintes maximales de composites à renfort végétal ou de verre pour différents types de renforts. La dispersion des propriétés pour les composites à renforts naturels n'est pas forcément plus grande que celle de composites renforcés de fibres de verre, alors que différentes sortes de fibres végétales sont prises en compte. On remarque également dans cette figure que dans le cas des composites à matrices thermodures, ceux à renfort végétal possèdent des modules comparables à ceux renforcés de fibres de verre, mais que leurs contraintes maximales restent inférieures.

Les composites à fibres végétales contiennent généralement des défauts qui influent sur leurs propriétés et leurs performances [2]. Madsen *et al.* [25] notent que la plus grande partie des défauts dans les matériaux composites à fibres végétales est causée par un certain nombre de facteurs : (i) l'existence de cavités dans les fibres végétales, (ii) la chimie de surface complexe des fibres végétales qui complique la compatibilité des fibres avec la matrice, (iii) la forme et les dimensions des fibres végétales hétérogènes qui restreignent l'imprégnation de la matrice, et (iv) des bulles d'air emprisonnées dans la matrice (Figure I.4).

Comme pour les fibres végétales, l'absorption d'eau dans les éco-composites constitue une source de dégradation. Dans les éco-composites, les deux constituants (renfort et matrice) absorbent de l'eau de manières différentes, contrairement aux composites à fibres de verre dans lesquels seule la matrice est concernée. Le vieillissement hydrique des éco-composites sera plus détaillé dans le chapitre I.3. De plus, l'humidité peut favoriser l'apparition de moisissures et de bactéries, par exemple sous forme de taches noires ou blanches à la surface d'éprouvettes de composite jute/résine phénolique [5]. Les rayonnements solaires sont aussi à l'origine de

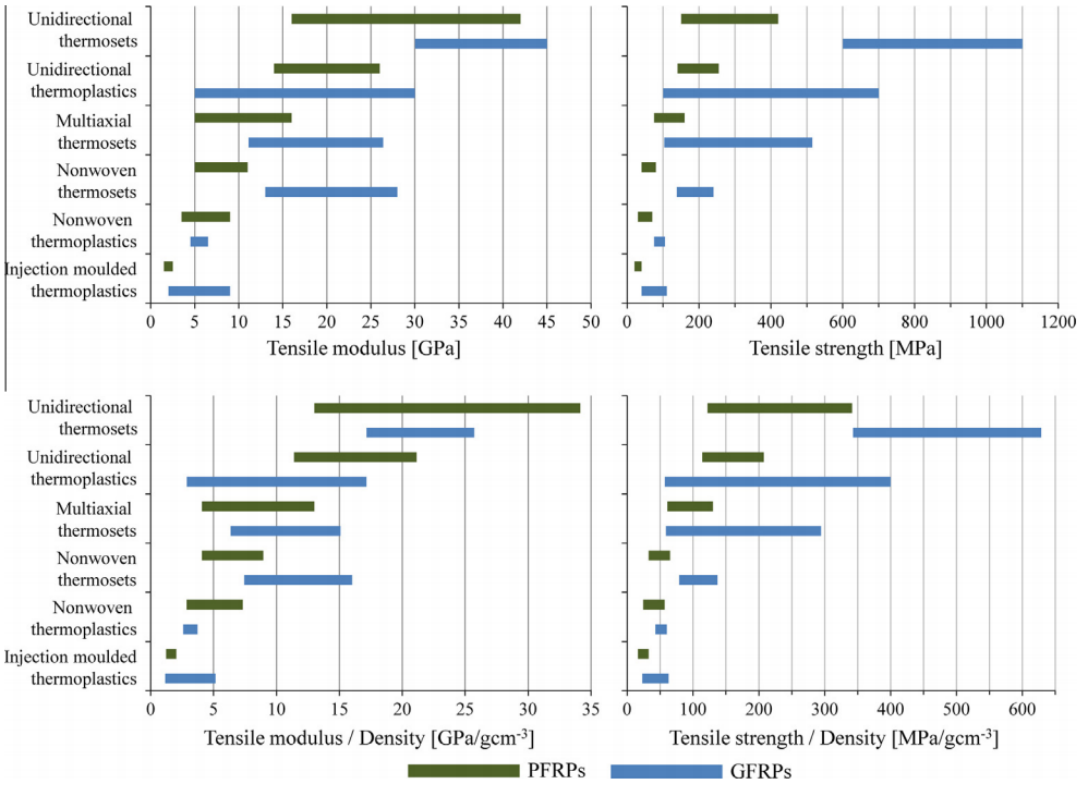


Figure I.3 : Comparaison des valeurs absolues et spécifiques des modules élastiques et de la contrainte maximale de composites à renfort végétal (PFRPs) et à renfort de verre (GFRPs), [24].

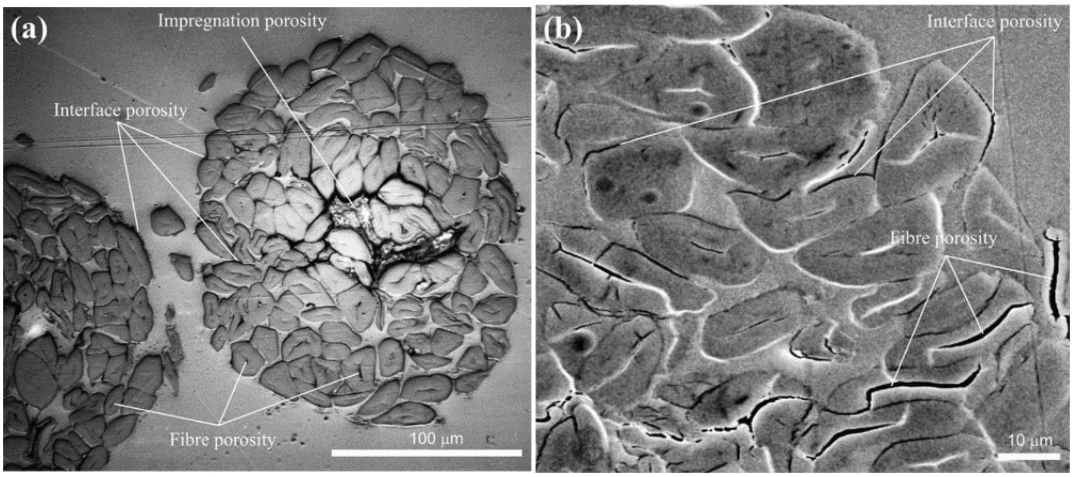


Figure I.4 : Exemples de différents types de défauts rencontrés dans un composite à fibres végétales chanvre/PET, [25].

dégradations, les UV provoquant par exemple des décolorations, des fissurations matricielles, des déformations et une diminution de moitié de la contrainte maximale en traction [5,26].

Des traitements peuvent être appliqués aux fibres ou aux composites afin de limiter les dégradations dues au milieu environnant [5,6] ou améliorer l'adhérence entre les fibres et la matrice pour maintenir des propriétés mécaniques élevées [22,27–29]. La méthode la plus courante pour réduire l'absorption d'eau des fibres est le traitement alcalin [5]. Les fibres sont baignées dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium (NaOH), puis l'effet de la soude est

neutralisé par un rinçage à l'acide puis à l'eau distillée [5]. En agissant sur les groupements hydroxyles des fibres et la quantité d'hémicellulose, qui peut être dissoute lors du traitement, la capacité d'absorption des fibres est réduite et leurs propriétés mécaniques, module de Young et contrainte maximale augmentent [30]. Le traitement améliore aussi l'adhérence avec la matrice et les performances mécaniques du composite augmentent. Un autre traitement prometteur est le procédé Duralin lors duquel les fibres sont soumises à de la vapeur. Ce procédé diminue entre autre la quantité d'humidité absorbée par les fibres, améliore leur résistance aux moisissures et leurs propriétés mécaniques [5]. On peut trouver également dans la littérature d'autres traitements chimiques, par l'ajout de compatibilisant ou d'agent de couplage, ou des traitements physiques, cependant moins couramment utilisés, tels que le traitement plasma ou corona.

Même s'ils peuvent améliorer les caractéristiques des composites manufacturés, ces traitements réduisent les avantages liés à l'utilisation d'un renfort écologique et au coût moindre [7].

I.1.6.2 Applications industrielles

Aujourd'hui, les composites renforcés de fibres végétales sont principalement analysés dans l'industrie automobile pour la fabrication de pièces comme les panneaux et montants de portières, les tableaux de bord, les sièges (dossier et garniture) [31] ou pour des supports de rétroviseur. Il s'agit de pièces thermo-compressées ou injectées renforcées en général de fibres courtes [3]. Leur faible densité par rapport aux composites à renfort de fibres de verre participe à la réduction de la masse du véhicule et par conséquent de sa consommation de carburant. Les fibres naturelles peuvent ainsi contribuer à une réduction de coût de 20 % et à une diminution de la masse de 30 % [31]. Leurs propriétés d'isolation acoustique et d'amortissement de vibration sont aussi appréciées dans ces applications. Dans le domaine de l'énergie, des prototypes de pale éolienne semblent également prometteurs, comme celle développée à l'Université de Nottingham qui a reçu le prix de l'innovation JEC 2013 dans la catégorie matériaux bio-sourcés [32]. À partir d'un renfort de lin dans une matrice polyester, les tests de fatigue confirment que la durée de vie de la pale satisfait le critère correspondant à une utilisation durant 20 ans [33]. Il existe de nombreuses autres applications industrialisées, en particulier dans le domaine du sport et des loisirs. On peut par exemple citer l'utilisation de fibres végétales dans des raquettes, cannes à pêche, cadres de vélo et casques haut de gamme, des planches de surf (sandwich lin/liège et résine Greenpoxy 56 [34]) ou dans un renfort hybride lin/carbone dans des skis de Salomon [35].

Cependant, l'utilisation industrielle de ces éco-composites reste encore aujourd'hui limitée, en particulier à cause d'une méconnaissance du comportement à long terme de ces matériaux.

Chapitre I.2 Méthodes de caractérisation des interfaces

I.2.1 Mesures de la résistance au cisaillement à l'interface fibre/matrice

L'interface est une problématique importante dans les composites, et en particulier dans les composites à renfort végétal où la compatibilité des fibres avec la matrice n'est pas aussi bonne qu'avec des fibres synthétiques. La qualité de l'adhésion entre le renfort et la matrice détermine les propriétés mécaniques du matériau, une bonne adhésion garantissant un bon transfert de contrainte entre les constituants. Différents types de tests existent pour caractériser l'interface, tels que le déchaussement de fibre (le « pull-out) et son dérivé le test de la microgoutte, la fragmentation ou l'indentation de fibre (aussi appelée « push-out ») (Figure I.5).

Le test de déchaussement est une méthode qui consiste à exercer une force de traction sur une fibre en partie enrobée de matrice (sous forme de bloc, de cylindre ou d'une goutte) dont le déplacement est bloqué (Figure I.5a). La résistance interfaciale au cisaillement (IFSS) est calculée à partir de la force nécessaire pour décoller la fibre de la matrice et de l'aire de la surface de contact (périmètre et longueur de fibre imprégnée) [36]. Si le décollement de la fibre n'est pas complet, du frottement peut être observé. Il est donc possible de déterminer les énergies de rupture correspondantes pour la décohésion et les frottements. Cependant, cette technique est limitée par l'analyse délicate des données récoltées et par l'élaboration des éprouvettes qui reste une étape difficile à mettre en œuvre [36].

Dans l'essai de fragmentation, l'éprouvette testée est constituée d'une fibre imprégnée dans la matrice. Lorsque l'éprouvette est soumise à un chargement, la fibre se rompt au point où sa contrainte maximale a été atteinte. Le nombre de ruptures augmente avec la déformation appliquée, la taille des fragments diminuant ainsi jusqu'à ce qu'ils soient trop petits pour concentrer suffisamment de contrainte menant à la rupture (Figure I.5b). La longueur critique des fragments de fibres ainsi obtenue permet de calculer la résistance interfaciale au cisaillement. Une condition à respecter pour le bon fonctionnement de la méthode est que la matrice doit présenter une déformation à rupture plus grande que celle de la fibre [37]. Certaines combinaisons fibre-matrice fonctionnent avec plus ou moins de difficulté, en particulier dans le cas de matrices thermodures. Il arrive que des fissurations matricielles apparaissent sans décohésion du renfort, comme cela a pu être observé pour un verre/époxy [36].

Le test de push-out est un essai qui permet de tester les fibres *in situ*, c'est-à-dire dans leur état tel qu'il est dans le composite. À la surface d'un échantillon de composite poli, une unique fibre perpendiculaire à la surface est soumise à une force par un indenteur jusqu'à ce qu'elle se décolle de la matrice et glisse le long de son axe (Figure I.5c). Les composites UD sont donc les mieux adaptés pour ce type de test. La résistance interfaciale au cisaillement est déduite de la contrainte de décohésion mesurée [36]. Dans ce test, la présence de fibres adjacentes intervient

dans le calcul de la résistance interfaciale au cisaillement puisque la position de la fibre la plus proche est un paramètre pris en compte [37].

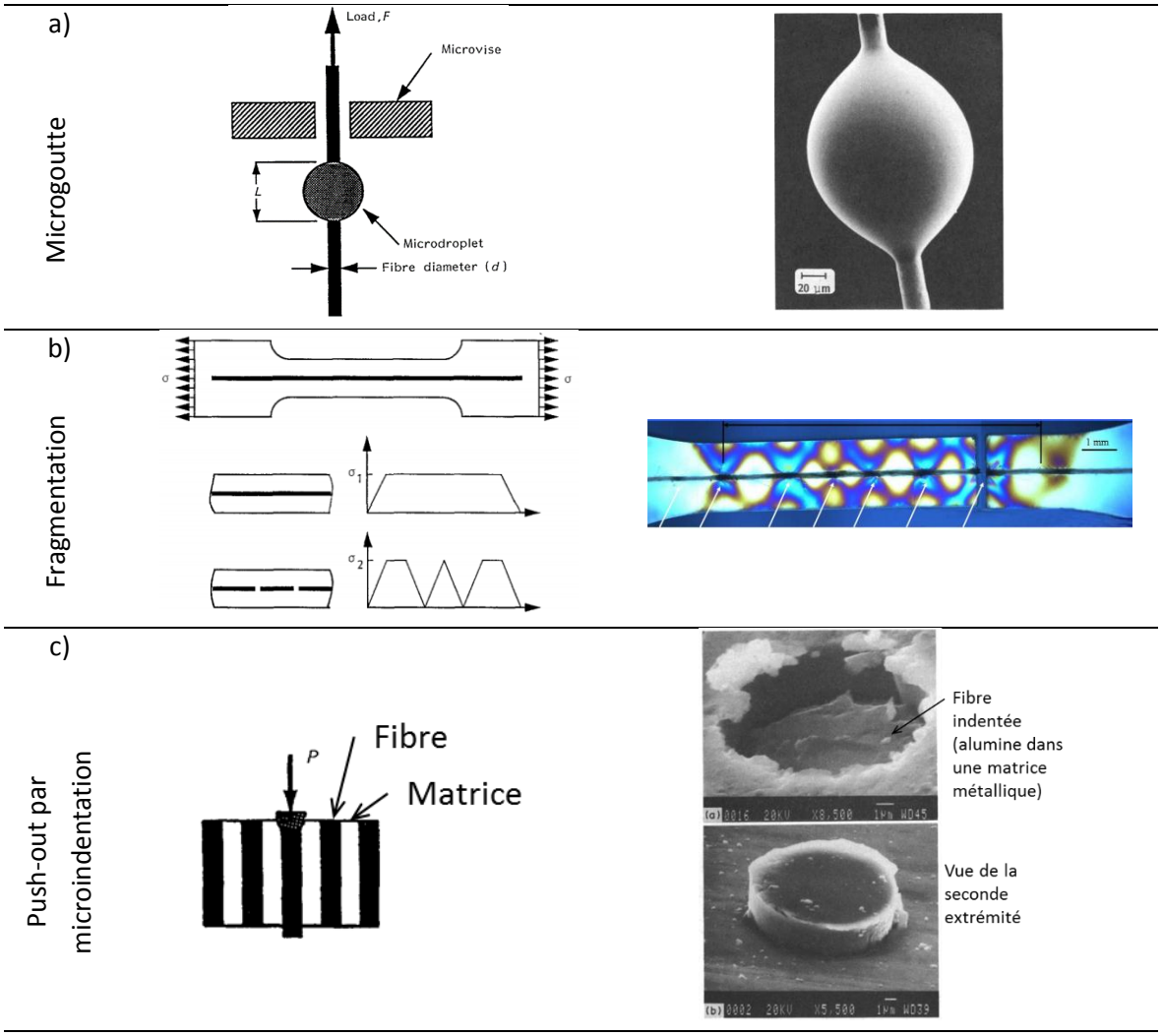


Figure I.5 : Différentes méthodes utilisées pour la caractérisation de l'interface fibre/matrice, [1,37–39].

De nombreux papiers sont disponibles sur ces techniques mais traitent majoritairement de fibres synthétiques, par exemple à propos de fibres de verre dans une matrice époxy [38,40,41], ou de fibres de carbone dans des résines polysulfure de phénylène (PPS) ou époxy [42–44]. En ce qui concerne les composites renforcés de fibres végétales, l'influence de la qualité de l'interface est soulignée dans plusieurs publications [28,45,46]. Quelques études sur des mesures de propriétés interfaciales ont été publiées, mais beaucoup moins que dans le cas des composites à fibres synthétiques. Le plus souvent, la méthode utilisée est celle du pull-out, ou de sa variante par microgoutte. Par exemple, Doan *et al.* [47] et Sydenstricker *et al.* [48] présentent des tests de pull-out sur une fibre de sisal dans une matrice polyester et une fibre de jute dans une résine époxy, respectivement. Le test de la microgoutte est utilisé par Park *et al.* [49] sur des fibres de chanvre et de jute dans une matrice polypropylène, par Eichhorn *et al.* [50] sur des fibres de

chanvre dans une résine époxy ou par Le Duigou *et al.* [29] sur du lin/PLLA. Torres et Cubillas [51] réalisent des essais de fragmentation sur des composites sisal/PE, Beckermann et Pickering [52] sur des composites chanvre/PP et Joffe *et al.* sur du lin/PP [53]. Peu d'études s'intéressent à des mesures faites sur des fils plutôt que sur des fibres ; on en trouve par exemple sur un fil de chanvre dans une résine à base de soja [54]. À l'Institut P', les premiers tests de caractérisation de l'interface entre un fil de chanvre et une matrice époxy par essai de fragmentation ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Bonnafous [55].

Cependant, ces différents essais restent difficiles à analyser en raison de la distribution spatiale complexe des contraintes sous ce type de sollicitations. De plus, ils permettent d'obtenir une valeur globale de résistance interfaciale au cisaillement mais sans fournir de données plus locales sur le comportement de l'interface.

I.2.2 Mesures *in situ* par nanoindentation

Un certain nombre d'études se penchent sur la caractérisation de l'interface fibre/matrice par la méthode de nanoindentation (ou indentation instrumentée) [56–58]. Cette technique permet de mesurer, comme on l'a vu précédemment, la résistance interfaciale au cisaillement mais également des caractéristiques mécaniques (module réduit, dureté) à faibles échelles, c'est-à-dire pour chaque composant du matériau étudié, et dans un environnement *in situ*. Avec des mesures suffisamment précises, la taille de l'interphase (zone de transition de plusieurs nanomètres à quelques microns, aux propriétés intermédiaires par rapport à celles de la résine et des fibres) entre une fibre et la matrice et ses propriétés peuvent aussi être estimées (Figure I.6). Cependant, les mesures de la taille des interphases sont limitées par la taille de l'indenteur et par la force minimale que peut appliquer l'instrument de mesure. Pour des mesures plus fines qu'avec des appareils de nanoindentation classiques, l'indentation par microscope à force atomique (AFM) peut être utilisée [59]. Les propriétés d'indentation entre les fibres et la matrice sont par exemple mesurées par Hodzic *et al.* [60] par nanoindentation classique pour un composite verre/polyester, et la taille de l'interphase d'environ 2,1 µm est déterminée par nanoscratch. L'interphase présente de plus une dureté supérieure à celle de la résine. La technique du nanoscratch consiste à translater le matériau en contact avec le nanoindenteur le long d'une droite passant par une interface fibre/matrice. La dureté et la force de friction peuvent ainsi être mesurées à tout instant. Les matériaux et traitements des fibres influencent la taille et les propriétés de l'interphase, puisque dans le cas d'un composite verre/PP, la dureté de l'interphase peut être plus faible que celle de la résine avec une largeur de 100 à 300 nm [56].

Les études sur des éco-composites par nanoindentation classique ou par AFM se concentrent sur les propriétés du composite [61,62] ou des différents constituants (en particulier de la fibre [63–66]) ou Deux papiers traitent des propriétés de l'interphase [58,67]. Lee *et al.* [58] étudient un composite de fibres de cellulose dans une matrice PP/MAPP (maleic anhydride-grafted PP). La taille des indents (profondeur maximale atteinte) et l'espacement entre ceux-ci sont diminués peu à peu jusqu'à une profondeur de 30 nm avec un pas de 260 nm, de manière à obtenir plusieurs points (quatre dans ce cas) ayant des propriétés intermédiaires entre celles

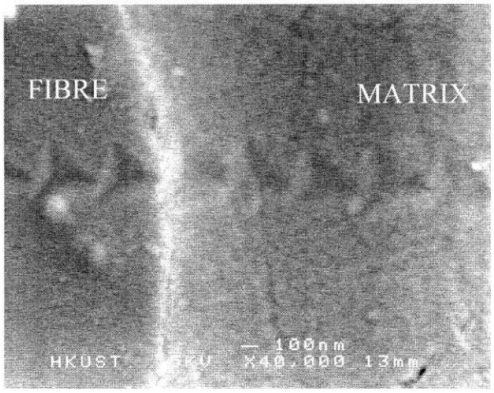


Figure I.6 : Micrographie MEB d'une série d'indents passant par l'interface fibre de verre/matrice vinylester, [57].

d'une fibre et de la matrice. À partir de ces essais, la largeur de l'interphase est estimée inférieure à 1 µm. Une modélisation par éléments finis montre que les propriétés mesurées par nanoindentation dans l'interphase ne sont pas exactement les propriétés de celle-ci à proprement parler mais que l'influence des matériaux voisins est présente à l'échelle de mesure. Ainsi, il est difficile de mesurer les propriétés exactes de l'interphase sans prendre en compte l'effet des propriétés des matériaux voisins. Il apparaît donc nécessaire de réaliser des indents les plus petits possibles. Les mesures effectuées par Nair *et al.* [67] sont réalisées par AFM à contact résonant, sur le même matériau que celui de l'étude précédente (cellulose/PP). La force appliquée d'environ 50 à 80 nN assure que la déformation imposée au matériau est faible et élastique ; l'effet de la fibre proche ou d'un indent voisin est donc limité, ou tout du moins minimisé. Différentes concentrations d'agent de couplage MAPP sont testées, et les champs de module obtenus par AFM permettent de distinguer des régions de différentes largeurs présentant un module intermédiaire entre celui de la fibre et celui de la matrice. Une interphase de 25 à 104 nm est mesurée en fonction de la quantité de MAPP contenue dans la matrice, 25 nm étant la largeur de l'interphase sans agent de couplage.

Ces différentes études ont été réalisées sur des fibres unitaires. Or, dans un composite tissé, le renfort est un ensemble de fils constitués de différentes fibres et faisceaux de fibres souvent torsadés. Une analyse par nanoindentation à l'échelle du fil permettra donc d'apporter des informations complémentaires plus proches du comportement du composite.

I.2.3 Test d'adhérence par choc laser

L'utilisation de l'onde de choc générée par une source laser est une technique développée à l'origine par Vossen [68] puis Yuan et Gupta [69]. Le test d'adhérence par choc laser (LASAT) a été développé pour de nombreuses applications, en particulier pour les assemblages ou revêtements métalliques, pour lesquels la technique est désormais bien comprise [70]. Récemment, ce test a également été utilisé avec succès et optimisé pour tester la résistance de composites stratifiés [71]. Dans l'étude d'Ecault *et al.* [71], l'utilisation d'un faisceau laser de différentes intensités a permis de comprendre les endommagements qui apparaissent dans un polymère renforcé de fibres de carbone soumis à un tel chargement. Ainsi, les deux principaux

types d'endommagements sont des fissures transverses dans la matrice, à travers les plis, et du délaminage entre les plis (Figure I.7). Le délaminage est créé par les niveaux de contraintes élevés générés par la propagation de l'onde de choc dans le matériau, et les fissures transverses sont dues à un phénomène de flexion de l'échantillon testé. Des analyses optiques et par microscopie confocale interférométrique de la face arrière du matériau ont mis en évidence une corrélation entre l'étendue du délaminage interne et la hauteur de déformation en face arrière, ce qui permet de définir un seuil d'endommagement du composite testé autour de 2 GW/cm². Dans une autre étude, la même technique a été utilisée pour évaluer la qualité de l'adhésion entre les couches d'un assemblage de stratifiés [72]. Ferrante *et al.* [73] utilisent le LASAT sur des composites hybrides basalte-carbone/époxy afin d'évaluer la performance de différentes séquences d'empilement. Dans cette étude, la détection des endommagements est réalisée par micro-tomographie X, ce qui permet aux auteurs de mettre en évidence la position typique des délaminages lors de ces tests, concentrés dans un volume de forme conique centré autour de l'axe du pulse laser, comme le montre le symbole 1 dans la Figure I.8. Des tests de flexion 3 points effectués ensuite sur les éprouvettes mesurent la résistance des différents matériaux après les chocs laser, montrant que l'ajout de fibres de basalte a un effet bénéfique sur le composite.

À notre connaissance, aucune étude ne rapporte l'utilisation de cette technique à plus petite échelle dans les composites. De manière à tester la faisabilité d'une telle expérience à l'échelle du fil, la technique du LASAT sera appliquée à des échantillons de composites monofilamentaires chanvre/époxy, afin de caractériser l'adhérence entre le chanvre et la matrice.

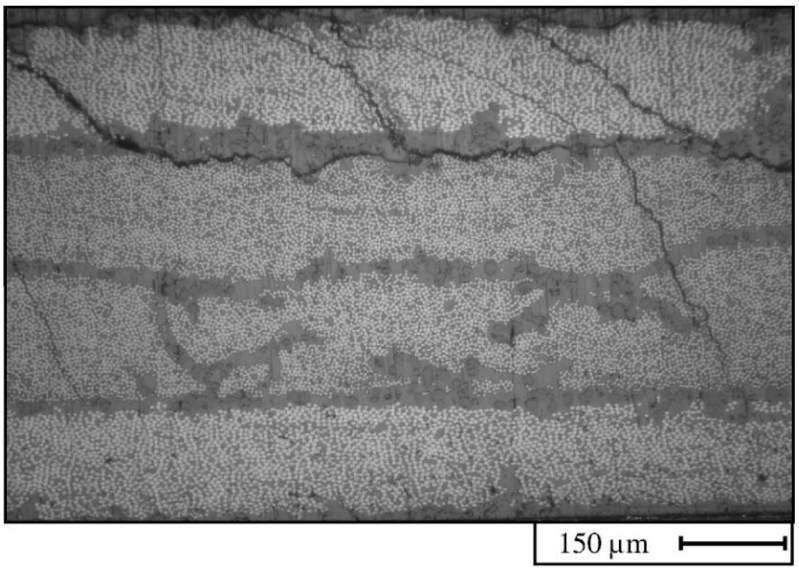


Figure I.7 : Observation par microscopie optique d'endommagement créé par la propagation d'ondes après un choc laser dans un composite stratifié carbone/époxy (I = 5.30 GW/cm², Δt = 30 ns, D_{spot} = 4 mm), [71].

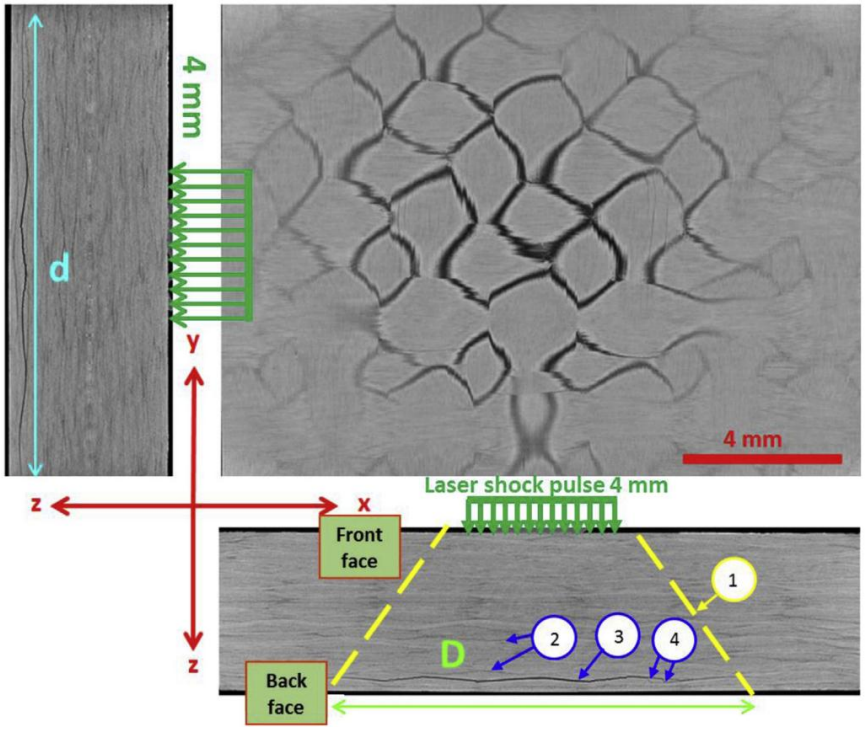


Figure I.8 : Endommagements observés par micro-tomographie X dans un composite tissé carbone/époxy après un choc laser (I = 2,2 GW/cm²), [73].

I.2.4 Champs de déformations par corrélation d'images numériques

La technique de corrélation d'images numériques (DIC) est une méthode de mesure sans contact permettant d'accéder aux champs complets de déformations. Elle a été largement utilisée pour diverses applications, comme la détermination du comportement contrainte-déformation à l'échelle macroscopique [74], la mesure de déformations résiduelles [75] ou l'observation de la propagation de fissures [76]. Elle a aussi été utilisée avec succès à l'échelle du pli pour mesurer les champs de déformations locaux dans des composites à matrice époxy renforcés de fibres synthétiques [77–79] ou de fibres naturelles [80]. Dans ces études, la distribution des déformations à la surface des composites a pu être comparée avec la microstructure, montrant notamment l'influence de l'architecture du renfort tissé (Figure I.9).

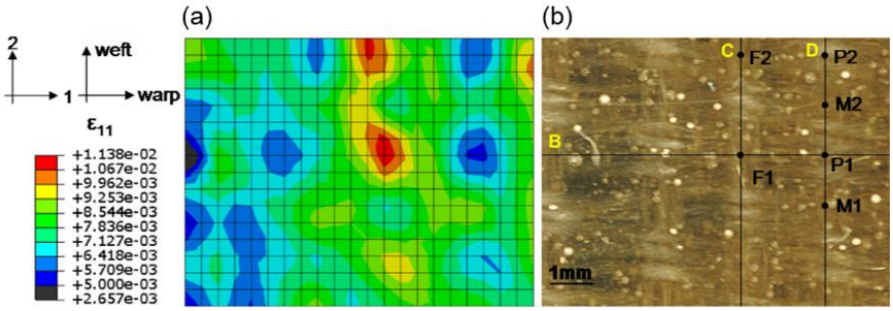


Figure I.9 : a) Champs de déformations longitudinales à la surface d'un composite chanvre/époxy $[0/90]_7$, à 50 MPa de contrainte appliquée ; b) microstructure correspondante, [80].

Pour des mesures plus locales, cette technique peut être également utilisée mais les études disponibles dans la littérature sont plus rares. Pour atteindre une échelle plus fine, il est possible d'appliquer la technique de corrélation d'images sous un microscope.

La faisabilité de la mesure par DIC à partir d'images issues d'un microscope optique a été démontrée par Sun *et al.* [81]. Les auteurs mesurent une déformation moyenne (sur une surface minimale de 0,2 × 0,25 mm² environ) proche de celle mesurée par une jauge de déformation. Berfield *et al.* [82] mesurent des champs de déplacement à la surface d'une éprouvette de polymère testée en traction uniaxiale ou à l'intérieur de celle-ci à l'aide d'un mouchetis incorporé dans l'épaisseur. Dans leurs images, la dimension d'un pixel va de 134 nm à 10 µm en fonction du mouchetis utilisé. Les déplacements mesurés autour de microparticules de silice (diamètre de 140 µm à 160 µm) sont également validés. On peut trouver des cas de mesures de déformations hétérogènes réalisées sous microscope optique, par exemple par Kasvayee *et al.* [83], sur une fonte ductile. Les images prises à travers le microscope ont pour dimension 1,13 × 0,83 mm² (la taille d'un pixel étant 0,54 µm). Grâce à la microstructure du matériau visible malgré le mouchetis, les déformations peuvent être mises en relation avec la position des nodules de graphite.

À partir d'images prises au microscope électronique à balayage, Mehdikhani *et al.* [84] et Canal *et al.* [85] ont par exemple mesuré les déformations à l'échelle des fibres dans des composites verre/époxy. Les résultats de ces deux études montrent de bonnes correspondances entre les champs de déformations mesurés par DIC et la simulation numérique par éléments finis. Cependant, à cause du lissage des déformations provoqué par cette technique, des concentrations de déformations très locales peuvent ne pas être détectées, et la transition à l'interface fibre/matrice n'est pas fidèlement reproduite [84]. À notre connaissance, aucune étude n'a été publiée sur la corrélation d'images appliquée à l'échelle microscopique pour analyser les mécanismes de déformations à l'interface fil végétal/matrice.

Chapitre I.3 Le vieillissement hydrique des composites

I.3.1 L'absorption d'eau

I.3.1.1 Diffusion d'eau dans les polymères thermodurs

Les polymères sont sujets à des modifications diverses lorsqu'ils sont soumis à un environnement humide (de l'humidité ambiante à l'immersion dans l'eau). La diffusion d'eau dans les polymères thermodurs peut se décrire suivant deux mécanismes :

- L'eau est une molécule polaire qui est capable de former des liaisons hydrogènes avec d'autres groupes polaires comme les groupes hydroxyles et amines qu'on trouve dans les résines époxy [86]. Par ce mécanisme, les molécules d'eau sont dites « liées » et dissoutes dans le matériau. Des expériences basées sur différentes techniques (par exemple par résonnance magnétique nucléaire (RMN), ou l'analyse de l'enthalpie de dissolution) mettent en évidence ces liaisons [87].
- Les molécules d'eau liées coexistent avec des molécules d'eau libres, comme cela a pu être mis en évidence [87]. Ces dernières sont des molécules qui s'insèrent dans les microvides de la résine, et se répandent par capillarité ; elles ne participent pas aux interactions eau/polymère.

Par ces mécanismes, l'absorption d'eau dépend des caractéristiques de la résine (nature et densité du réseau, composition, volume libre) et des conditions hygrothermiques (humidité et température) [86].

Les conséquences liées à l'absorption d'eau sont multiples, la première et la plus évidente étant la prise de masse d'eau. Celle-ci peut atteindre par exemple, pour une résine époxy en immersion dans de l'eau déminéralisée à température ambiante, 2,03 % de la masse de l'échantillon en 40 jours [88]. Dans des conditions similaires, Alamri et Low [89] mesurent une quantité d'eau absorbée de 2,21 % en 130 jours environ, mais les géométries différentes des éprouvettes, notamment leurs épaisseurs, peuvent expliquer cette différence.

Parmi les autres conséquences de l'absorption d'eau dans les polymères, on trouve des gonflements différentiels, de la plastification et de l'hydrolyse [90], qui sont détaillés ci-après.

Gonflements différentiels

L'absorption d'eau se fait d'abord par la couche externe des échantillons, qui sature donc en premier, puis l'eau diffuse à travers l'épaisseur jusqu'à ce que la teneur en eau soit homogène dans tout le matériau. Cela est par exemple modélisé par Heman [91], ou observé par Pitarresi *et al.* [92] par photoélasticimétrie. Pendant la phase transitoire, la teneur en eau suit un gradient à

travers l'épaisseur et le gonflement différentiel entre les couches externe et interne modifie l'état de contrainte. L'absorption induit des contraintes de compression dans les couches externes et de traction dans la partie interne du matériau [87,92]. Ces contraintes peuvent être assez intenses pour provoquer des endommagements microscopiques, qui peuvent modifier les caractéristiques d'absorption d'eau de la matrice [87]. Lorsque l'eau atteint les couches internes du polymère, Pitarresi *et al.* [92] observent une relaxation des contraintes due à l'homogénéisation du gonflement dans le volume de matière qui renvoie le matériau dans un état quasiment sans contrainte similaire à l'état initial.

Plastification

La plastification par l'eau agit sur les liaisons secondaires, des molécules d'eau venant s'insérer au niveau des groupements polaires entre les chaînes de macromolécules [93] (Figure I.10). Les liaisons étant brisées, la mobilité moléculaire augmente et les propriétés mécaniques du matériau sont modifiées. On observe généralement une diminution du module de Young et de la contrainte à rupture, et une augmentation de la déformation à rupture. Il s'agit d'une modification physique du polymère.

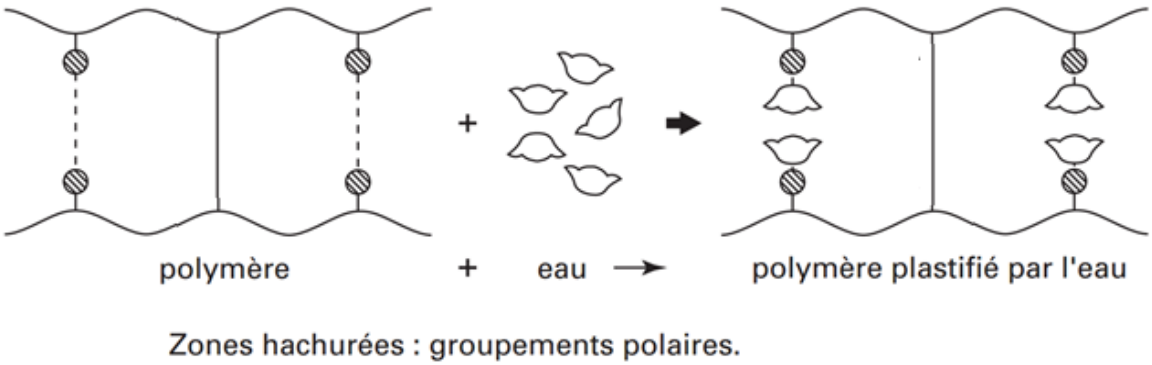


Figure I.10 : Effet de la plastification dans un réseau de macromolécules, d'après [93].

De nombreuses études concernant des mesures par analyse mécanique dynamique (DMA) ou analyse calorimétrique différentielle (DSC) s'accordent sur le fait que la plastification due à un vieillissement hydrique induit une diminution de la température de transition vitreuse T_g d'une résine époxy [94–98], liée à l'augmentation de la mobilité moléculaire. Ces diminutions peuvent aller jusqu'à plusieurs dizaines de degrés, comme par exemple 22 °C après une immersion de 18 mois dans de l'eau déminéralisée à 20 °C pour un système époxy-amine [97], ou de 8 °C seulement après un vieillissement de 175 jours en immersion dans de l'eau à 50 °C pour une autre résine époxy-amine [94]. De'Nève et Shanahan [95] mesurent pour une époxy vieillie à 100 % HR, une diminution de T_g de 8 °C environ pour 1 % d'eau absorbée. Zafar *et al.* [88], pour une résine époxy vieillie 300 jours en immersion, mesurent une diminution de la T_g de 22,4 °C (de 79,1 °C à 56,7 °C), proche de celle mesurée par Perrin *et al.* [97].

Les analyses DMA mettent à jour également, au niveau du module de perte E'', un décalage du pic de relaxation secondaire β vers les basses températures et une augmentation de son intensité [97,99] (Figure I.11). Présente à basse température, cette relaxation est observée dans tous les réseaux époxy-amine, et implique principalement des mouvements de groupes hydroxylpropylether $–CH_2–CHOH–CH_2–O–$ [100].

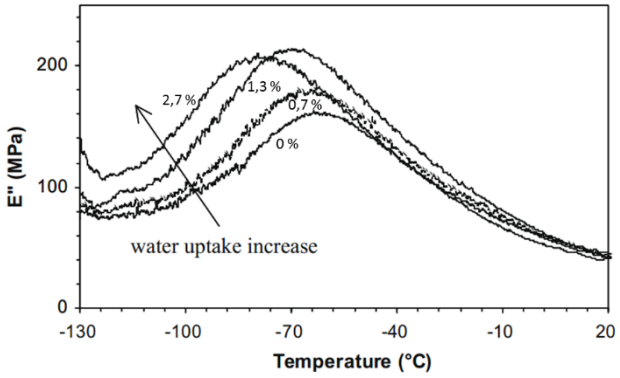


Figure I.11 : Évolution du module de perte E'' au niveau de la relaxation β en fonction de la température à différents taux d'absorption d'eau d'un réseau époxy-amine, [97].

L'effet plastifiant de l'eau, qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse, est en théorie réversible mais ce n'est pas toujours le cas en pratique [101]. Les valeurs de T_g initiales ne sont pas recouvrées si d'autres phénomènes entrent en jeu tels que l'hydrolyse ou des ruptures par gonflements différentiels [93,102]. Par ailleurs, après un vieillissement hydrique suivi d'un retour à l'état sec, Perrin *et al.* [97] constatent une légère diminution de la température de transition vitreuse de réseaux époxy-amine (de environ 1 °C et 3 °C pour deux cuissons différentes d'un même matériau), attribuée à de l'eau encore présente dans les éprouvettes mais non détectée par gravimétrie. Pour des échantillons avec des taux de réticulation des chaînes époxydes plus faibles (0,88 et 0,90 contre 0,98 et 0,99 pour les précédents), l'évolution de la température de transition vitreuse est clairement irréversible, puisqu'on a une augmentation de celle-ci après immersion puis séchage de l'ordre de 8 °C et 7 °C. En effet, dans ce cas, une réticulation supplémentaire a lieu durant l'immersion, mise en évidence par l'analyse des courbes de complaisance obtenues par DMA [97].

Hydrolyse

L'hydrolyse est une modification chimique irréversible du matériau. Les molécules d'eau absorbées réagissent avec les macromolécules de polymère, provoquant des scissions de chaînes. Cette réaction peut être représentée par l'équation (I.2) :

$$\sim X - Y \sim + \mathrm{H_2 0} \rightarrow \sim X - \mathrm{OH} + \mathrm{H} Y \sim \qquad \text{(I.2) [93]}$$

Le groupement hydrolysable $\sim X - Y \sim$ peut être de différents types : ester, amide, imide et dans une moindre mesure d'autres groupements comme les silicones ou polyéthers [93].

Certaines matrices comportent des groupements hydrolysables dans leurs chaines de polymères ; c'est le cas des époxydes réticulés par les anhydrides d'acides (groupes esters). D'après Heman [91], les époxydes réticulées par des amines ne sont, à l'inverse, pas réactives à l'effet hydrolysant de l'eau. Cependant, en étudiant l'effet du mélange stœchiométrique sur l'absorption d'eau dans un système époxy-amines, Tcharkhtchi *et al.* [98] observent une absorption de type Fickien lorsque les groupes époxydes ont tous réagi mais un comportement non Fickien lorsque les groupes époxydes sont en surnombre. En effet, dans ce cas, une deuxième étape de diffusion apparaît sur la courbe de prise de masse (Figure I.12). Cette prise en eau supplémentaire est comparée avec la prise de masse théorique correspondant à l'hydrolyse des groupes époxydes, ce qui permet aux auteurs de déduire que le deuxième phénomène d'absorption est créé par l'hydrolyse des groupes époxydes. D'autres auteurs attribuent également la deuxième phase d'absorption d'eau à l'hydrolyse de la résine époxy [103,94]**.** En augmentant la quantité de groupes époxydes non réticulés (donc la proportion d'hydrolyse), il apparaît également que la température de transition vitreuse diminue [98].

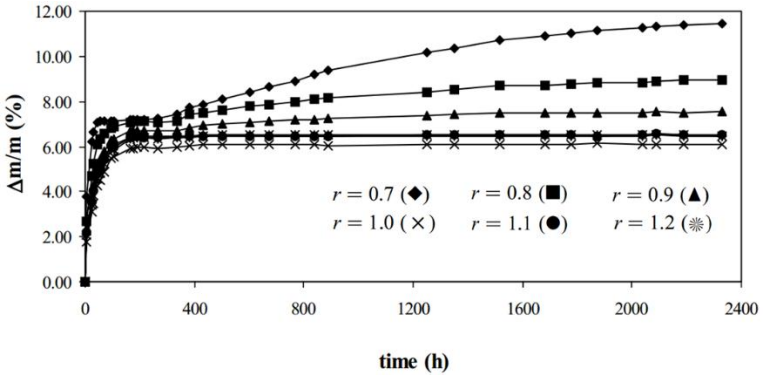


Figure I.12 : Courbes d'absorption à 50 °C de systèmes à différents ratios amine/époxyde, [98].

I.3.1.2 Diffusion dans les fibres

L'étude de la diffusion d'eau dans le verre de silice est réservée à des températures élevées. En effet, Davis et Tomozawa [104] notent qu'en dessous de 850 °C, la saturation d'échantillons est inatteignable pour des durées de vieillissement raisonnables. A température ambiante, et comparée à l'absorption d'eau de la résine, la prise en eau des fibres de verre est donc largement négligeable. A l'inverse, comme mentionné dans la sous-section I.1.3, les fibres végétales sont hydrophiles et ont donc la capacité d'absorber de grandes quantités d'eau. Cette absorption est loin d'être négligeable puisque par exemple Symington *et al.* [105] mesurent pour

des fibres de chanvre immergées dans de l'eau pendant une semaine, un gain de masse de 133 %. Pour des fibres de lin ou de jute, il atteint 120 % et 145 %, respectivement [105]. La composition chimique des fibres jouent un rôle important puisque le composant responsable en majorité de l'absorption d'eau est l'hémicellulose. Viennent ensuite la cellulose accessible[1], la cellulose non cristalline, la lignine et enfin la cellulose cristalline [15].

Comme pour les résines, l'eau absorbée cause le gonflement des fibres végétales. Des modifications physiques et chimiques peuvent également avoir lieu, comme la plastification et l'hydrolyse. En effet, l'eau agit comme un plastifiant sur les matériaux cellulosiques [107]. De plus, certains composants des fibres sont solubles dans l'eau ; c'est le cas de l'hémicellulose et de la pectine. La cellulose et la lignine sont quant à elles insolubles ou très peu solubles dans l'eau [108].

I.3.1.3 Diffusion dans les composites

Dans les composites, on retrouve les phénomènes de diffusion observés dans les résines et les fibres, auxquels viennent s'ajouter des mécanismes spécifiques aux composites liés au comportement des interfaces fibre/matrice (diffusion d'eau par capillarité à l'interface fibre/matrice, gonflements différentiels, fissuration, etc.).

On observe des écarts conséquents entre les taux d'absorption de composites à renfort de verre et de composites à renfort de fibres naturelles, comme le montre la Figure I.13 pour des composites de polyester insaturé (UPE) renforcé de mats de chanvre ou de verre. Dhakal *et al.* [109] mesurent une absorption d'eau d'un verre/UPE (d'environ 0,45 %) plus faible que celle de la matrice seule (0,88 %), ce qui montre l'influence des fibres minérales qui n'absorbent pas d'eau. En revanche, les composites chanvre/UPE avec un taux volumique de fibres (v_f) de 26 % absorbent jusqu'à 11 % d'eau pour la même durée de vieillissement hydrique. On voit également que la proportion de renfort a une forte influence sur la quantité d'eau absorbée, puisqu'une éprouvette chanvre/UPE avec un v_f de 15 % absorbe « seulement » 5,6 % d'eau.

L'absorption d'eau pour des composites à renfort de fibres longues de chanvre (UD ou tissés) peut aller de 4 % à 11 % environ [30,109,110], mais ces données sont difficilement comparables : les matrices sont différentes, les fibres sont parfois traitées pour améliorer leur adhésion avec la matrice et les conditions de vieillissement sont différentes selon les cas (vieillissement à 100 % d'humidité relative ou en immersion totale, à des températures différentes). Le taux d'absorption le plus faible (environ 4 %) est mesuré pour un composite UD chanvre/PLA avec une fraction volumique de fibres de 26 % [30], et le plus élevé (11,5 %) pour un composite UD chanvre/acétate de cellulose avec une fraction volumique de fibres de 40 % [110]. Avec d'autres fibres végétales, on peut par exemple atteindre une absorption maximale d'environ

[1] La cellulose accessible fait référence à l'accès de l'eau et des microorganismes à la cellulose. La surface de la cellulose cristalline est accessible, le reste de celle-ci étant non-accessible. La majeure partie de la cellulose non-cristalline est accessible mais une partie de celle-ci est couverte avec de l'hémicellulose et de la lignine, ce qui la rend non-accessible [106].

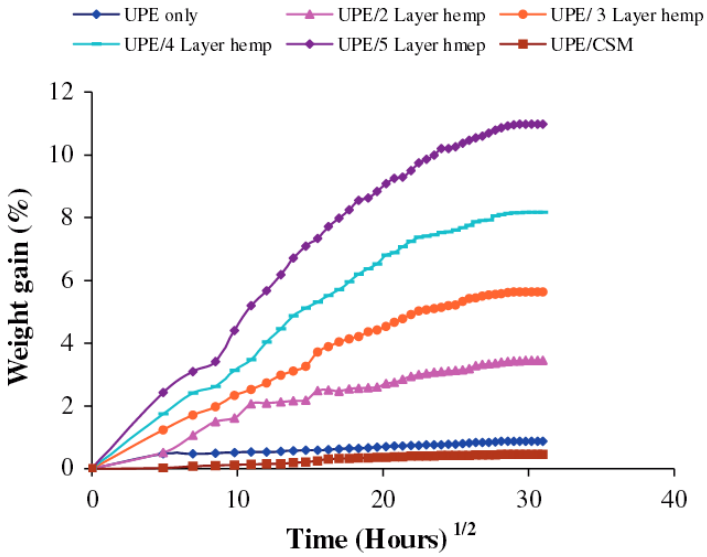


Figure I.13 : Courbes de sorption à 23 °C de différents composites à mat de chanvre ou de verre (UPE/CSM), [109].

22 % relevée pour un composite stratifié jute/PP avec un taux massique de fibres de 40 %, vieilli en immersion [111].

Dans les éco-composites, le gonflement différentiel des composants (le gonflement des fibres végétales étant supérieur à celui de la matrice) constitue une différence majeure par rapport aux composites à fibres synthétiques. Des endommagements peuvent alors apparaître à l'arrêt du vieillissement hydrique dans les composites à fibres naturelles. La Figure I.14 décrit le mécanisme responsable de ces dégradations. L'expansion de la fibre (ou du faisceau de fibres) lors de l'absorption d'eau crée une zone de contraintes dans la résine. Une partie des contraintes est ensuite relâchée par de la relaxation moléculaire. Lors du séchage, la fibre se rétracte mais la matrice ne recouvre pas sa forme initiale. En effet, elle reste déformée à cause du processus de relaxation moléculaire [112]. De plus, les substances solubles des fibres végétales peuvent être lixiviées, ce qui peut participer à la diminution de la section des fibres [113]. La contraction de la fibre, supérieure à celle de la matrice, crée alors un espace entre les deux constituants (Figure I.14).

L'endommagement par fissuration à l'interface fibre/matrice a été observé dans quelques études [65,114,115]. Apolinario Testoni [114] compare deux composites, verre/polyester et lin/polyester, vieillis pendant 3600h à 70 °C en immersion. Aucune fissure n'est détectée dans le verre/PE alors qu'elles apparaissent dans le lin/PE, à l'intérieur des faisceaux de fibres mais aussi autour de fibres unitaires.

Après l'apparition de ces endommagements, la transmission des efforts entre le renfort et la matrice n'est plus assurée, et les propriétés des composites risquent d'être dégradées.

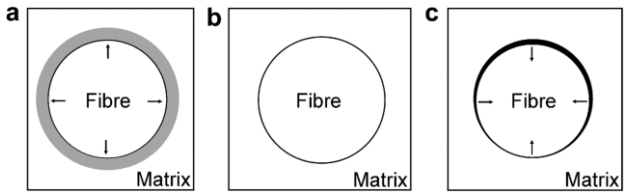


Figure I.14 : Formation de l'endommagement dû à l'eau : a) gonflement de la fibre végétale, la zone grise représentant des contraintes formées dans la matrice, b) relaxation des contraintes, c) contraction de la fibre au séchage, [112].

En plus de la décohésion fibre/matrice, certains auteurs ont décrit des fissurations matricielles dans la zone de contraintes causée par le gonflement des fibres végétales (Figure I.15a) [109,113]. Cela participerait à l'augmentation de la quantité d'eau absorbée par le matériau, permettant aux molécules de diffuser par capillarité dans ces microfissures. Cependant, l'observation de ces fissures n'a jusqu'à présent jamais été rapportée dans la littérature [116].

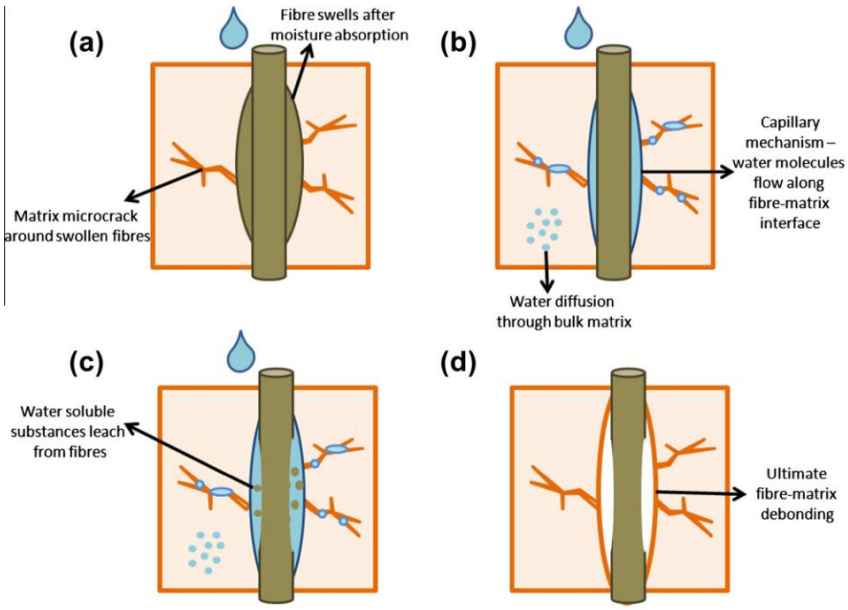


Figure I.15 : Effet de l'eau sur l'interface fibre végétale/matrice, [113].

I.3.1.4 Modèles de diffusion

I.3.1.4.1 Loi de Fick

L'absorption d'eau dans un matériau est le plus couramment décrite par la deuxième loi de diffusion de Fick (équation (I.3)) [117]. Cette loi est la plus simple et s'applique à un grand nombre de cas. On considère que le coefficient de diffusion ne dépend que de la température et non de la concentration en eau ; ce qui permet d'écrire, pour un problème à une dimension, l'équation (I.3) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \text{ (à une dimension)} \qquad \text{(I.3)}$$

où c est la concentration en eau et D le coefficient de diffusion (en mm²/s).

Par la méthode de séparation des variables, on obtient une solution de l'équation (I.3) de la forme (équation (I.4)) [118] :

$$c = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 D t) \tag{I.4}$$

λ provient de la résolution par séparation des variables : les deux expressions séparées fonction de t et x sont prises égales à la même constante $-\lambda^2 D$.

On considère que la concentration initiale dans le matériau d'épaisseur h est nulle et qu'elle est égale à c_0 à sa surface. On a donc les conditions suivantes [118] :

$$c = 0 \text{ pour } 0 \leq x \leq h \text{ à } t = 0$$

$$c = c_0 \text{ pour } x = 0 \text{ et } x = h \text{ à } t > 0$$

Lorsqu'on se place dans l'hypothèse d'un matériau isotrope, la diffusivité est indépendante de la direction de diffusion. Bien que les composites à fibres longues soient des matériaux anisotropes, cette hypothèse a largement été utilisée dans le cas de composites à renforts synthétiques et naturels [109,110,119–122] ; on utilisera la même hypothèse dans un premier temps. La résolution de ce problème donne alors l'équation (I.5) [123], M_∞ étant la teneur en eau à saturation (exprimée en pourcent en masse) de l'échantillon et M_t la teneur en eau au temps t.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)^2} \exp\left[-\frac{(2j+1)^2 \pi^2 D t}{h^2}\right] \tag{I.5}$$

Aux temps courts, la partie linéaire de la courbe de sorption (Figure I.16) peut être approximée par l'équation (I.6) [123].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \tag{I.6}$$

Cette équation donne l'expression du coefficient de diffusion D, égal à :

$$D = \frac{\pi}{(4M_{t\infty})^2}\left(\frac{M_t h}{\sqrt{t}}\right)^2 = \pi\left(\frac{k}{4M_\infty}\right)^2 \tag{I.7}$$

avec k la pente de la partie linéaire de la courbe $M_t = f(\sqrt{t}/h)$.

Pour les valeurs de M_t/M_∞ supérieures ($M_t/M_\infty > 0{,}6$), une approximation de l'équation (I.5) est proposée par Shen et Springer [123] (équation (I.8)).

$$\frac{M_t}{M_{t\infty}} = 1 - \exp\left[-7{,}3\left(\frac{Dt}{h^2}\right)^{0{,}75}\right] \tag{I.8}$$

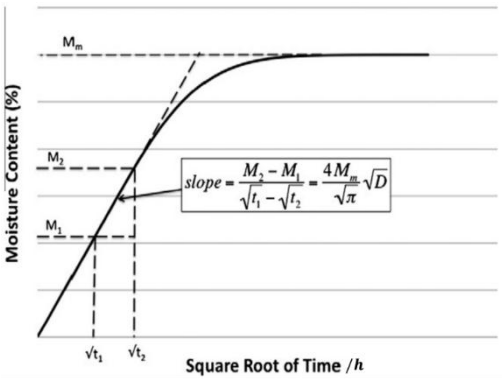


Figure I.16 : Courbe théorique d'absorption Fickienne, [123].

Il est constaté dans plusieurs publications qu'une résine époxy suit une absorption d'eau de type Fickien [88,95], parfois de forme sigmoïde en début d'absorption [95]. Dans l'étude de Zafar *et al.* [88], des échantillons de résine époxy en immersion présentent un coefficient de diffusion de $0{,}84.10^{-7}$ mm²/s. Pour Alamri et Low [89], le coefficient de diffusion d'une résine époxy également en immersion est de $9{,}17.10^{-7}$ mm²/s. À 40 °C et 100 % d'humidité relative et toujours pour une résine époxy, le coefficient de diffusion atteint $(2{,}6 \pm 0{,}2).10^{-7}$ mm²/s [95]. Les différentes études disponibles dans la littérature permettent de mettre en évidence l'influence de la température, du type de résine époxy, du taux de réticulation ou du taux d'humidité relative sur le coefficient de diffusion, mais la comparaison des valeurs entre elles paraît délicate au vu des niveaux de dispersion qu'on peut rencontrer.

Cependant, Newman [112] rapporte que plusieurs auteurs n'observent pas de plateau à saturation, mais que l'augmentation de la prise de masse d'eau se poursuit. Ce phénomène pourrait être dû à de la relaxation moléculaire dans la résine, au remplissage des fissures créées par l'absorption ou à la pénétration dans des domaines à fort taux de réticulation [112], ou bien à l'hydrolyse comme décrit par Tcharkhtchi *et al.* [98] (Figure I.12). Pour les composites, le même type d'évolution peut être observé, comme en témoigne la Figure I.17. Le composite UD lin/époxy de Saidane *et al.* [124] suit une absorption Fickienne (Figure I.17a), alors que le verre/époxy de Perreux *et al.* [125] dévie de ce comportement (Figure I.17b). Un autre modèle est alors nécessaire pour la description de ce type d'absorption.

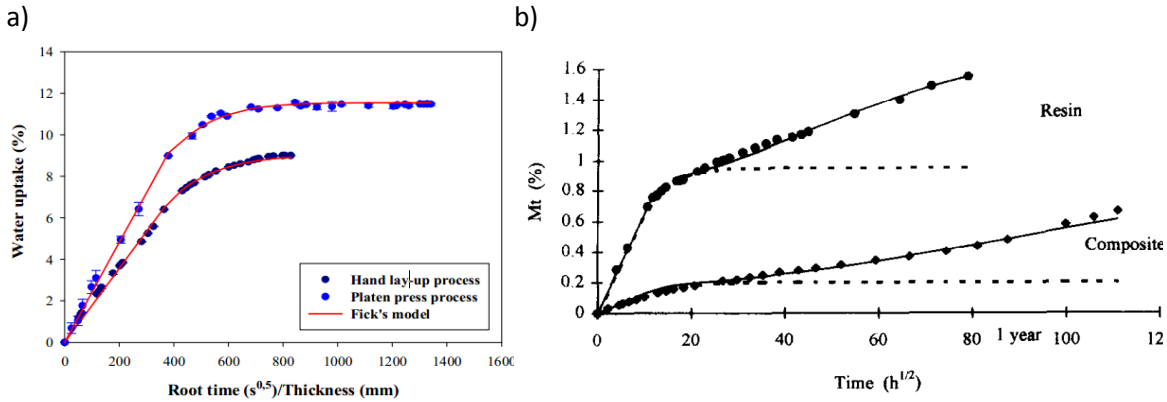


Figure I.17 : Courbe de sorption d'éprouvettes composites a) lin/époxy, [124] et b) verre/époxy, [125].

I.3.1.4.2 Modèles non Fickiens

De nombreux modèles ont été développés afin de représenter la diffusion de l'eau dans les polymères ou composites qui ne correspond pas à une diffusion Fickienne.

Par exemple, Bao *et al.* [126] mesurent l'absorption d'une résine bismaléimide en deux phases distinctes (Figure I.18). La première partie de la courbe, linéaire en fonction de la racine carrée du temps, suit la loi de Fick. Elle correspond donc à une diffusion contrôlée par le gradient de concentration. La deuxième partie de la courbe de sorption est attribuée à un phénomène contrôlé par la relaxation structurale de la résine. En effet, la résine utilisée possède une température de transition vitreuse élevée (environ 260 °C), et à 70 °C, la relaxation est alors plus lente que la diffusion. En d'autres termes, une augmentation de la concentration en eau atteindra un équilibre dans le matériau en une échelle de temps plus courte que l'échelle de temps de la relaxation structurale. L'absorption durant la deuxième phase augmente, comme la première, linéairement en fonction de √t. La teneur en eau peut alors s'écrire en utilisant un paramètre k lié à la deuxième phase (équation (I.9) [126]).

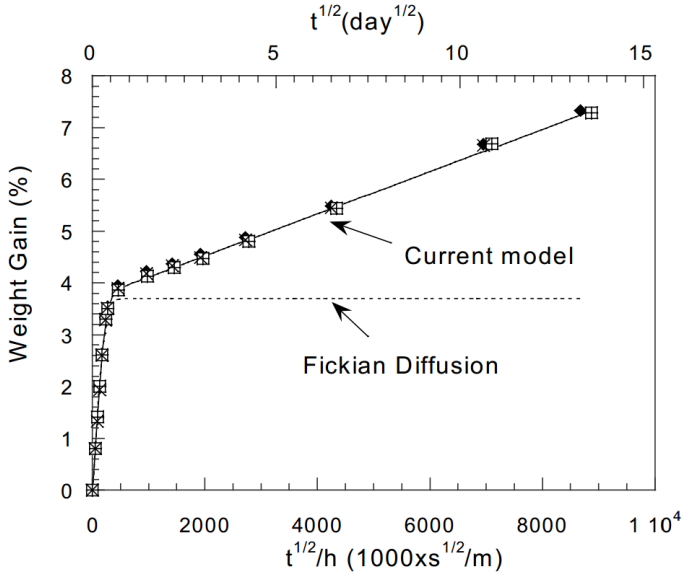


Figure I.18 : Courbe de sorption en deux phases d'une résine bismaléimide en immersion à 70 °C, [126].

$$M_t = M_\infty\left(1 + k\sqrt{t}\right)\left(1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{\exp\left[(2j+1)^2\pi^2\left(\frac{D\cdot t}{h^2}\right)\right]}{(2j+1)^2}\right) \quad \text{(I.9)}$$

De la même manière que pour une absorption suivant une loi de Fick simple, l'équation (I.9) peut être approximée par la relation (I.10) [126].

$$M_t = M_\infty(1 + k\sqrt{t})\left(1 - \exp\left[-7{,}3\left(\frac{Dt}{h^2}\right)^{0{,}75}\right]\right) \quad \text{(I.10)}$$

Cependant, une saturation en eau dans le matériau devrait vraisemblablement être atteinte mais n'est pas observée expérimentalement en raison de la vitesse de relaxation lente. Elle n'est de fait pas prévue dans le modèle proposé par Bao *et al.* [126]. Néanmoins, cette approche permet de différencier deux phénomènes bien distincts lors de l'absorption d'eau.

D'autres modèles, dans lesquels un plateau de saturation de l'absorption est inclus, font également intervenir la relaxation moléculaire dans le processus d'absorption [127,128]. Ces modèles utilisent des paramètres de diffusion dépendant de la concentration ou du temps de manière à reproduire les effets de la relaxation moléculaire du réseau polymère sous l'effet de la diffusion des molécules d'eau, ou encore pour prendre en compte un retard dû à la viscoélasticité du matériau soumis à un vieillissement hydrique [127,128]. Ces modèles sont basés sur l'hypothèse que le coefficient de diffusion et la concentration à la surface du matériau ne sont pas constants, contrairement à ceux du modèle de Fick. D'après El Yagoubi [127], ils constituent une première théorie grâce à laquelle la diffusion d'eau dans les polymères est expliquée.

Un deuxième groupe d'approches se base sur l'hypothèse que l'eau est présente sous deux formes dans la résine : l'eau liée et l'eau libre. Le modèle non Fickien de ce type le plus couramment utilisé est le modèle présenté par Carter et Kibler [129], appelé diffusion de type « Langmuir ». Dans ce dernier, l'eau liée est constituée des molécules d'eau qui se fixent aux sites hydrophiles du matériau par des liaisons hydrogènes. L'eau libre est l'eau présente dans les volumes libres. La définition de ces termes n'est pas toujours la même pour tous les auteurs [127], et des variations sont courantes. Ainsi, l'eau libre peut ne concerner que l'eau qui remplit les microcavités formées durant l'absorption [127]. L'hétérogénéité du polymère est aussi utilisée pour expliquer une diffusion non Fickienne. Dans ce cas, les molécules d'eau réagissent différemment dans les régions plus ou moins réticulées [127,128].

La diffusion de type Langmuir associe à chaque molécule de chaque type une probabilité β qu'une molécule liée devienne libre, et une probabilité γ qu'une molécule libre se lie. La cinétique d'absorption est alors décrite par l'équation (I.11) [129] :

$$M_t = M_\infty \left\{ \frac{\beta}{\gamma+\beta} e^{-\gamma t} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp[-(2n+1)^2 \kappa t] \right] + \frac{\beta}{\gamma+\beta} \left(e^{-\beta t} - e^{-\gamma t} \right) + 1 - e^{-\beta t} \right\} \tag{I.11}$$

avec $\kappa = \frac{\pi^2 D}{h^2}$.

Aux temps courts ($\kappa t \leq 0{,}7$, ou $\frac{Dt}{h^2} \leq 0{,}05$), l'expression peut être approchée par l'équation (I.12) [129]:

$$M_t = \frac{4}{\pi^{\frac{3}{2}}} \left[\frac{\beta}{\gamma+\beta} M_\infty \right] \sqrt{\kappa t} \tag{I.12}$$

On peut noter que si $\beta = 1$ et $\gamma = 0$, l'équation (I.12) devient équivalente à l'équation (I.6) du modèle Fickien à une phase.

Aux temps longs ($\frac{Dt}{h^2} > 0{,}05$), une approximation satisfaisante de la solution est décrite par l'équation (I.13) [130]. Celle-ci est valable si la condition $\beta, \gamma \ll \kappa$ est respectée.

$$M_t = M_\infty \left[1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} e^{-\beta t} - \frac{\beta}{\gamma + \beta} . \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{Dt}{h^2}\pi^2}\right] \quad \text{(I.13)}$$

Comme la diffusion Fickienne, ce modèle reproduit une absorption linéaire en fonction de la racine carrée du temps aux temps courts. Un palier de saturation est ensuite atteint, mais plus lentement et pour des durées plus longues que celles prévues par le modèle de Fick. La Figure I.19 montre un exemple de diffusion décrite par le modèle à deux phases de Langmuir à partir des équations d'approximation présentées ici (équations (I.11), (I.12)et (I.13)).

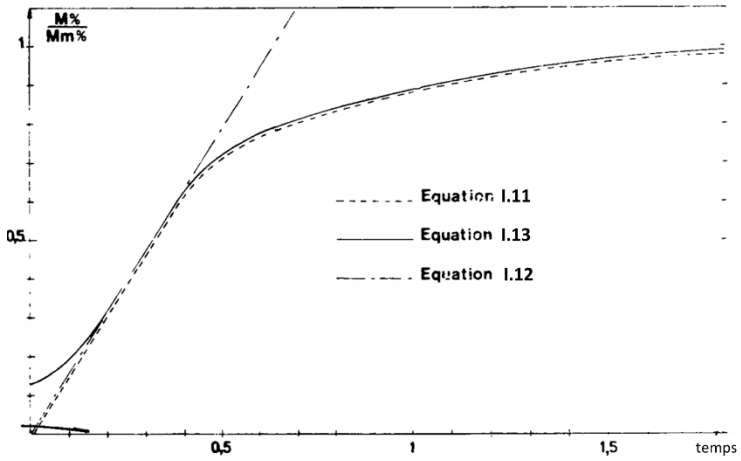


Figure I.19 : Modélisation d'une courbe de sorption à deux phases à partir du modèle de Langmuir, [130].

I.3.2 Conséquences du vieillissement hydrique sur les propriétés mécaniques

I.3.2.1 Des résines

La diffusion d'eau et les mécanismes physiques et chimiques qui l'accompagnent modifient l'état des résines époxy, ce qui conduit à des changements dans leurs propriétés mécaniques. L'effet de la plastification de l'époxy par l'eau est illustré par la Figure I.20. Lorsque le matériau est sec, son comportement est fragile. Après immersion dans l'eau, le module de Young et la contrainte à rupture diminuent, et la déformation à rupture augmente. De plus, ces effets sont accentués avec la durée de vieillissement.

Dans la littérature, une diminution du module de Young et de la contrainte à rupture est généralement constatée sur les résines époxy après un vieillissement hydrique [88,95,132–135].

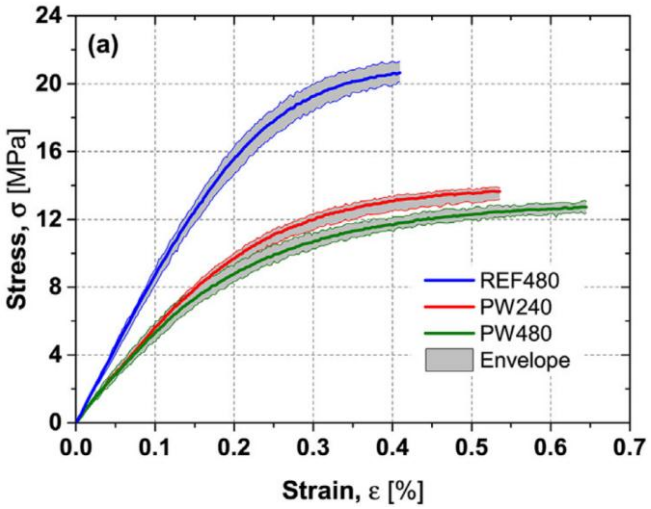


Figure I.20 : Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes de résine époxy à l'état initial (REF480) et avec immersion dans de l'eau pendant 240 et 480 jours (respectivement PW240 et PW480), [131].

Par exemple, Lin et Chen [134] réalisent des essais de traction sur une résine époxy et mesurent, après saturation en eau dans une atmosphère humide (85 °C et 85 % HR), une diminution de 29 % du module de Young et de la contrainte maximale. En immersion dans de l'eau à 20 °C, les éprouvettes de résine époxy de Silva *et al.* [131] (Figure I.20) présentent une diminution du module de Young par rapport à l'état non vieilli de 6,66 GPa à 4,10 GPa et 3,53 GPa (respectivement pendant 240 ou 480 jours). La contrainte maximale passe de 21 MPa à 14 MPa puis 13 MPa. La déformation à rupture augmente après le vieillissement hydrique, de 0,43 % à 0,55 % et 0,75 %. Zafar *et al.* [88] mesurent pour une résine époxy immergée dans de l'eau déminéralisée ou salée pendant 40 ou 300 jours, une diminution du module de Young, de la contrainte et de l'élongation à rupture (Figure I.21). Pour les deux durées d'immersion, le module de Young diminue de 5 % et de 7,5 % dans l'eau déminéralisée. La contrainte maximale diminue de 15 à 20 % en fonction de la durée d'immersion et de la solution. À l'inverse des résultats de Silva *et al.* [131], la déformation à rupture diminue après vieillissement hydrique de 28 %. Morgan *et al.* [132] observent pour une autre résine époxy que ces tendances sont répétées jusqu'à une température d'essais de 150 °C (au-delà, les propriétés des matériaux secs et mouillés se rejoignent en raison de la désorption des éprouvettes pendant l'essai). Cette différence d'évolution de la déformation à rupture pourrait venir des compositions différentes des résines étudiées ; en effet, Apicella *et al.* [136] montrent que l'absorption d'eau et les propriétés mécaniques après vieillissement dépendent de la composition de la résine. Ils mesurent par exemple après une immersion de 50 jours dans de l'eau à température ambiante une déformation à rupture 0,60 fois plus faible pour une résine à base de Bisphénol A et 1,34 fois grande pour une résine à base de Bisphénol B par rapport à l'état initial.

Tous les auteurs attribuent les modifications des propriétés mécaniques à la plastification de la résine par l'eau absorbée, en mentionnant parfois d'autres phénomènes tels que l'hydrolyse ou la post-réticulation. L'évolution des propriétés diffère selon les auteurs, en particulier en ce qui

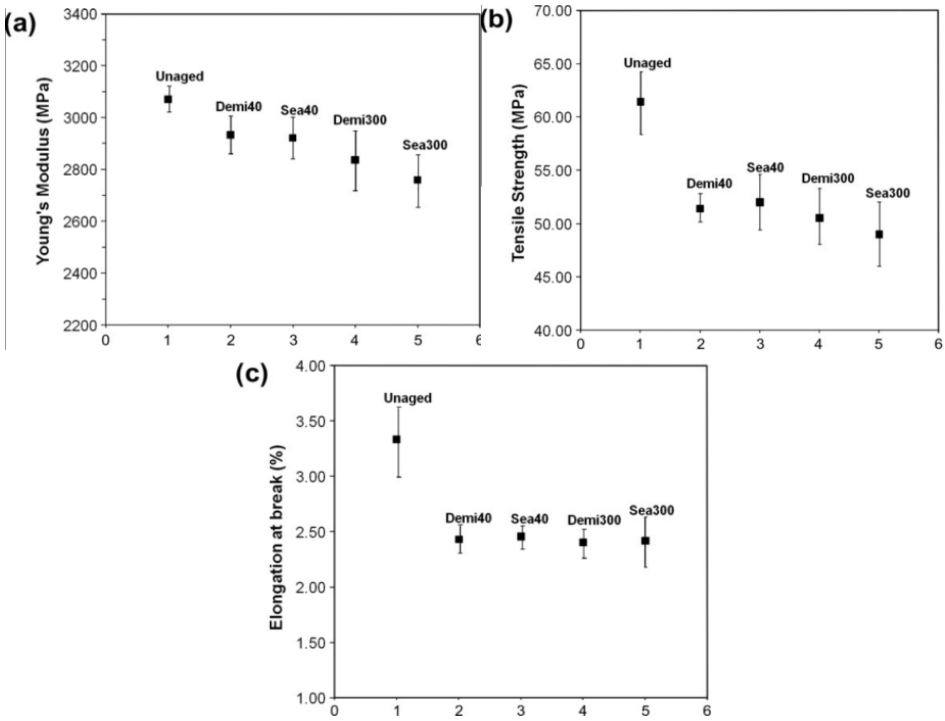


Figure I.21 : (a) Module de Young,(b) résistance à la rupture, (c) élongation à rupture d'éprouvettes d'époxy dans différentes conditions de vieillissement (40 ou 300 jours dans de l'eau déminéralisée ou salée), [88].

concerne la déformation à rupture, mais de nombreux facteurs liés au type de résine et de vieillissements (composition chimique des résines, durée et température du vieillissement, conditions en immersion ou en atmosphère humide…) peuvent expliquer ces différences. De plus, comme illustré par la Figure I.22, on peut noter que la teneur en eau d'un matériau ne permet pas forcément de prédire la variation des propriétés mécaniques : avec 1,9 % et 3,2 % d'eau absorbée, le module élastique mesuré sur une résine époxy peut être supérieur à celui de la résine sèche, expliqué par une réactivation de la réticulation due à la température de vieillissement (100 °C).

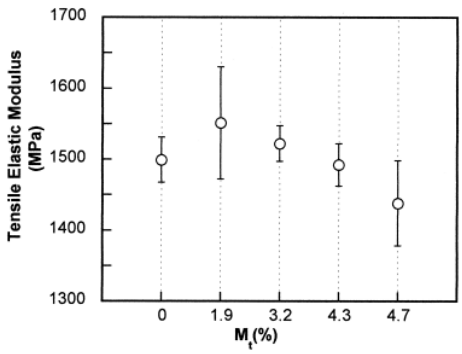


Figure I.22 : Module élastique en fonction de la teneur en eau d'une résine époxy vieillie à 100 °C, [135].

I.3.2.2 Des fibres

Peu d'études traitent des caractéristiques mécaniques de fibres végétales seules après vieillissement hydrique. Par exemple, des essais de traction sur des fibres de chanvre avec humidité relative contrôlée [137] permettent de mesurer une augmentation moyenne du module de Young de 0,114 GPa/%HR environ, entre 10 % et 80 % d'humidité relative. Cette augmentation est plus importante pour les taux d'humidité relative élevés. Les auteurs expliquent ce phénomène au niveau moléculaire : la plastification par l'eau de la matrice de la paroi cellulaire (hémicellulose et lignine) pourrait permettre la réorientation des microfibrilles de cellulose le long de l'axe de la fibre sous l'effet d'un chargement, ce qui pourrait donc augmenter la résistance mécanique de la fibre. Ce résultat est partiellement en accord avec ceux de Symington *et al.* [105] qui observent également, pour des fibres de kénaf et de jute, une augmentation du module de Young mais suivie d'une diminution [137]. Une diminution du module de fibres de coco de 22,5 GPa à 11,8 GPa est également reportée par Godbole et Lakkad [138] après une immersion de 144h dans de l'eau distillée ; la contrainte maximale passe quant à elle de 283 MPa à 150 MPa. La contrainte maximale et la déformation à rupture de différentes fibres végétales sont mesurées par Symington *et al.* [105] ; certaines fibres (kénaf, jute, abaca, chanvre) ne voient peu ou pas leur contrainte maximale être modifiée par le conditionnement en humidité relative élevée ou l'immersion, alors que pour d'autres (lin, sisal), la diminution est marquée. À l'inverse, Karmaker *et al.* [111] mentionnent généralement une augmentation de la contrainte maximale pour des fibres de jute, coton et lin. En ce qui concerne la déformation à rupture ε_{rupt}, les mesures montrent que les comportements diffèrent selon les fibres (Figure I.23). En effet, ε_{rupt} ne varie que légèrement pour les fibres de kénaf, jute et lin en atmosphère humide mais présente une valeur plus faible pour les fibres immergées ; en revanche, pour l'abaca la déformation à rupture des fibres immergées est dans ce cas plus grande que celle des fibres conditionnées en atmosphère humide. Ainsi, ces différents tests montrent bien que les fibres végétales sont sensibles au vieillissement hydrique puisque leurs propriétés mécaniques augmentent ou diminuent (selon les cas et le type de fibres).

Les mesures de module par la méthode de nanoindentation sont également utilisées pour étudier l'effet d'un vieillissement hydrique sur les fibres végétales. Le Duigou *et al.* [65] étudient l'effet d'un vieillissement hydrique sur les propriétés de fibres de lin *in situ*. Les propriétés mesurées dépendent de la durée de vieillissement hydrique (Figure I.24) ; après deux semaines d'immersion dans de l'eau déminéralisée, le module d'indentation mesuré après désorption totale de l'échantillon a diminué de 40 %. La dureté décroit linéairement avec la durée de vieillissement, atteignant une perte de 40 % au bout de 8 semaines. Ces modifications pourraient venir de l'endommagement des constituants de la fibre (microfibrilles et matrice) par la dissolution de polysaccharides qui assurent un transfert de charge entre les microfibrilles de la couche S2 [65].

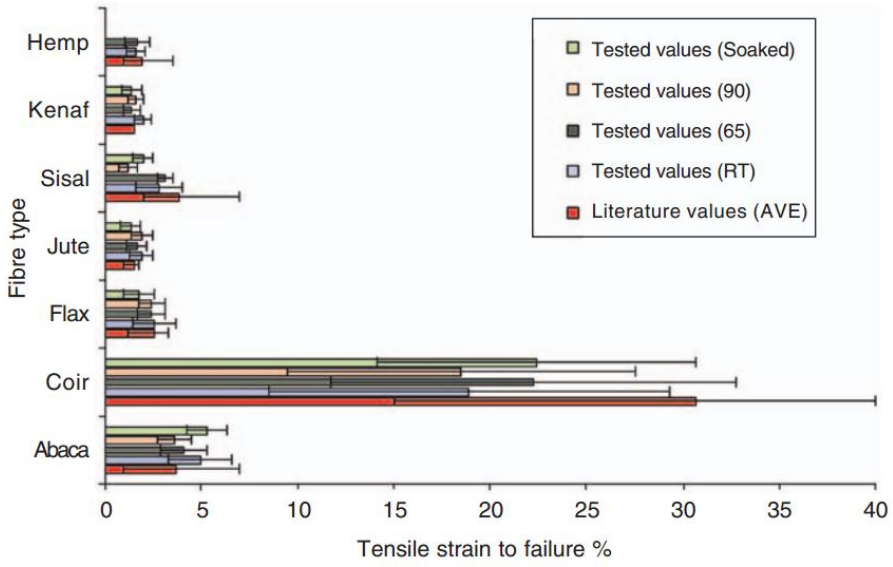


Figure I.23 : Déformations à rupture mesurées sur des fibres végétales pour différents taux d'humidité relative, [105].

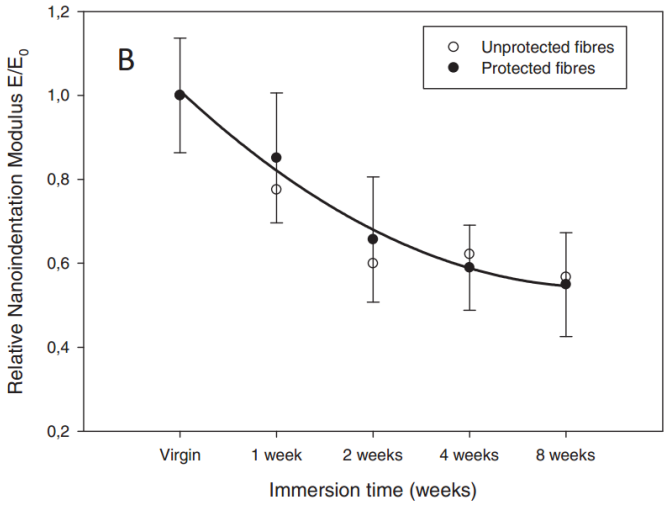


Figure I.24 : Évolution relative du module d'indentation en fonction de la durée d'absorption, [65].

I.3.2.3 Des composites

On retrouve en partie dans l'évolution des propriétés des composites renforcés de fibres végétales après un vieillissement hydrique les modifications constatées pour la matrice et pour les fibres. Les performances mécaniques sont généralement réduites, à l'exception de l'énergie supportée lors d'essais d'impact [6]. On observe en général une diminution du module de Young et de la contrainte à rupture pour des composites variés comme du lin/époxy [119,120,124], du chanvre/acétate de cellulose [110], du chanvre/PE insaturé [109], du sisal/époxy [139] ou autres [140–142], ainsi qu'une augmentation de l'élongation à rupture, bien qu'on puisse parfois mesurer sa diminution [141,142].

Un exemple de l'évolution du comportement mécanique d'un polymère renforcé par des fibres végétales est présenté dans la Figure I.25. Berges *et al.* [143] mesurent, grâce à des essais de traction réalisés sur des composites UD lin/époxy, une diminution du module de Young (de 30,4 GPa à 19,6 GPa) et une augmentation de la déformation à rupture (de 1,59 % à 2,32 %) après un vieillissement de deux semaines à 70 °C et 85 % HR. La contrainte maximale, d'environ 320 MPa, n'est pas significativement modifiée après le traitement hygrothermique. Quelques autres études reportent également cette observation, par exemple sur un composite UD lin/époxy vieilli 52 jours dans de l'eau à température ambiante [124]. En revanche, elle diminue bien pour le composite lin/époxy d'Assarar *et al.* par rapport à sa valeur initiale (Figure I.26). D'autres auteurs ont parfois mesuré une augmentation de la contrainte maximale d'éco-composites (comme reporté par [143] sur du lin/époxy, ou sur du chanvre/polyester [109]), et ont attribué ce phénomène au gonflement des fibres qui viendrait remplir les interstices entre ces dernières et la matrice et améliorerait ainsi les propriétés mécaniques. Le cas de l'augmentation du module de Young est aussi rencontré [109], et est également attribué au gonflement des fibres.

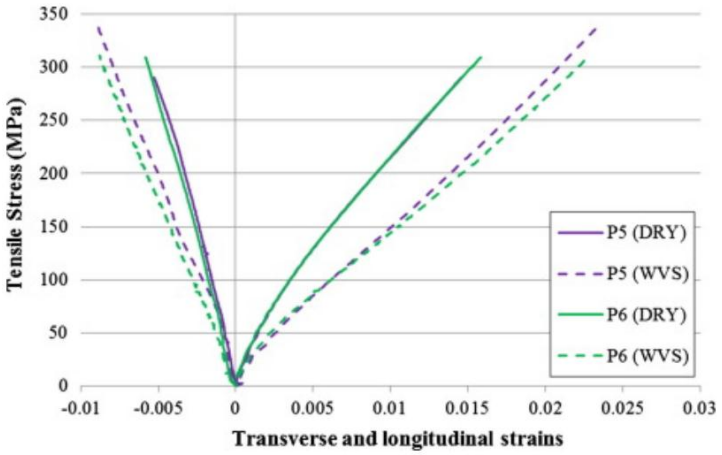


Figure I.25 : Courbe contrainte-déformation d'éprouvettes UD lin/époxy avant (DRY) et après (WVS) vieillissement de 2 semaines à 70 °C et 85 % HR, [143].

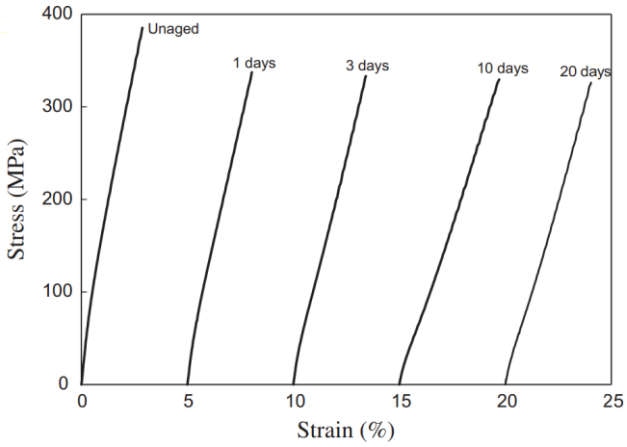


Figure I.26 : Évolution du comportement en traction pour différentes durées d'immersion d'un composite lin/époxy, [119].

Comme pour les résines, les modifications des propriétés des composites sont influencées par la température de vieillissement, le conditionnement en immersion ou en atmosphère humide, etc. Par exemple, Hristozov *et al.* [144] mesurent après 125 jours d'immersion un maintien de la contrainte maximale à 88 %, 71 % et 68 % de sa valeur initiale pour un vieillissement hydrique respectivement à 20 °C, 50 °C et 60 °C. L'évolution des propriétés est également modifiée par le taux volumique de fibre, comme l'illustre la Figure I.27 : la baisse de la contrainte maximale mesurée pour un composite sisal/PP après un vieillissement de trois jours augmente avec le taux volumique de fibres.

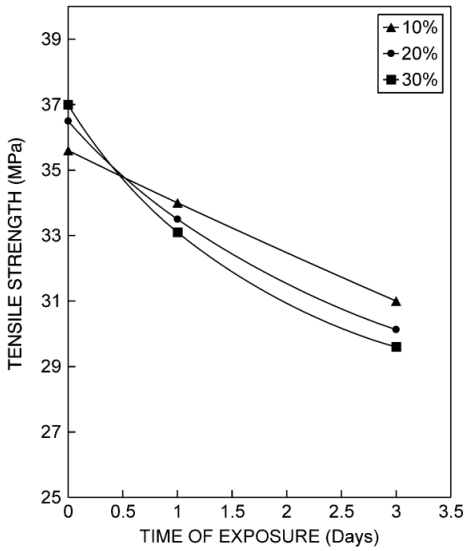


Figure I.27 : Contrainte maximale en fonction de la durée d'immersion à 28 °C d'un composite sisal/PP pour différents taux massiques de fibres, [26].

Il est aussi intéressant de comparer les propriétés des éco-composites à celles de composites à renforts synthétiques. Des travaux comparent des composites à fibres naturelles et à fibres de verre ayant subi des vieillissements hydriques dans les mêmes conditions. Assarar *et al.* [119] observent que le vieillissement hydrique d'un UD lin/époxy saturé en eau induit une diminution de 25 % de la contrainte à rupture, une diminution de près de 40 % du module de Young et une augmentation de la déformation à rupture de 63 %. Pour le composite verre/époxy, la contrainte maximale baisse de 15 % et le module de Young et la déformation à rupture ne sont que légèrement modifiés (pertes de 9 % et 10 %). Ces différences sont clairement visibles dans la Figure I.28, où l'on remarque également que la diminution du module de Young et l'augmentation de la déformation à rupture en fonction de la durée de vieillissement hydrique sont beaucoup plus intenses pour le composite renforcé de fibres végétales que pour le composite verre/époxy. Hristozov *et al.* [144] comparent quant à eux les évolutions des propriétés d'un UD lin/vinylester et verre/vinylester. La Figure I.29 reprend les résultats obtenus pour ces deux composites vieillis dans l'eau pendant 125 jours à 20 °C. Même si les propriétés des matériaux à l'état sec sont différentes, les auteurs mesurent une perte de contrainte maximale pour le composite à renfort de lin qui n'est pas plus importante que pour le composite à renfort de verre. Cela montre que même si les performances des composites synthétiques sont souvent plus élevées et résistent

mieux aux dégradations dues au vieillissement hydrique, il est possible que des composites à fibres végétales subissent des variations d'amplitudes similaires.

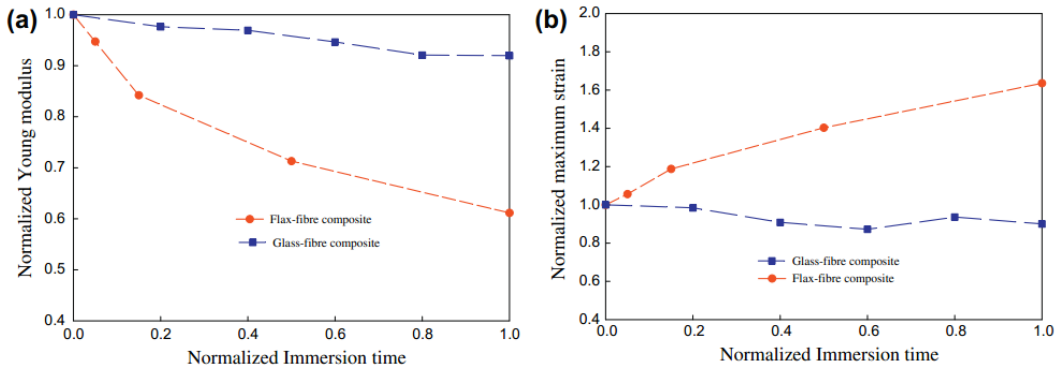


Figure I.28 : Évolution des propriétés mécaniques de composites lin/époxy et verre/époxy en fonction de la durée d'immersion, [119].

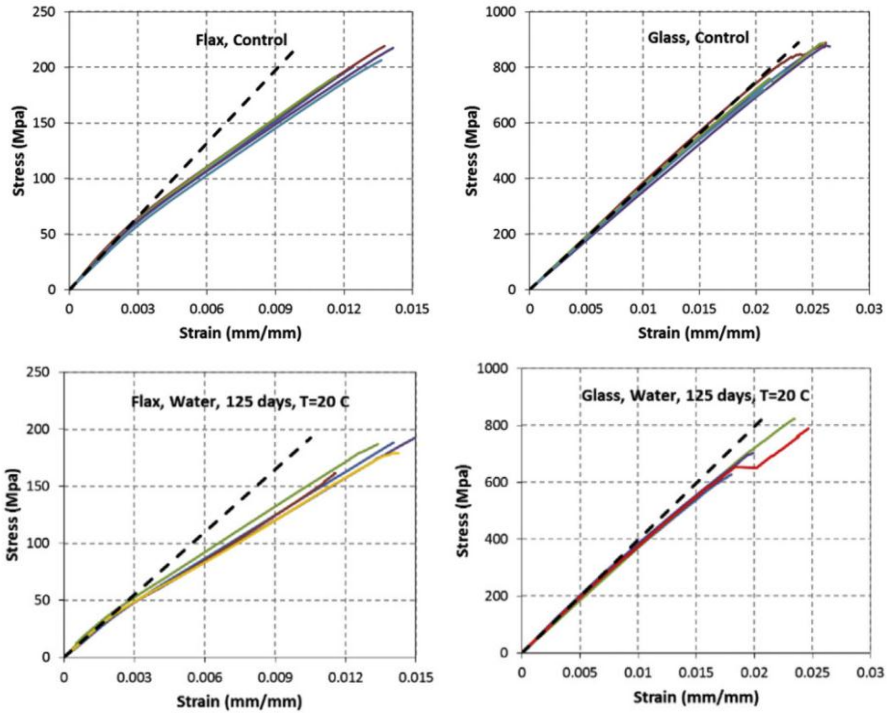


Figure I.29 : Courbes contrainte-déformation de composite UD lin/vinylester et verre/vinylester à l'état initial et après vieillissement hydrique de 125 jours à 20 °C, [144].

I.3.2.4 De l'interface fibre/matrice

Plus localement, les propriétés mesurées à l'interface fibre/matrice sont également modifiées par le vieillissement hydrique. La diffusion de l'eau agit directement sur cette zone, puisqu'il a été montré que l'épaisseur de l'interphase entre des fibres de verre et une matrice polyester ou phénolique augmente avec la durée de vieillissement hydrique [145]. Néanmoins

cela dépend fortement des matrices utilisées, puisque la taille de l'interphase n'est au contraire pas modifiée pour une des deux résines phénoliques utilisées dans l'étude de Hodzic *et al.* [145]. Les auteurs expliquent l'augmentation de la taille de l'interphase par l'action de l'eau qui provoque une hydrolyse de la région interfaciale, permettant une diffusion plus importante de l'ensimage dans la résine (Figure I.30).

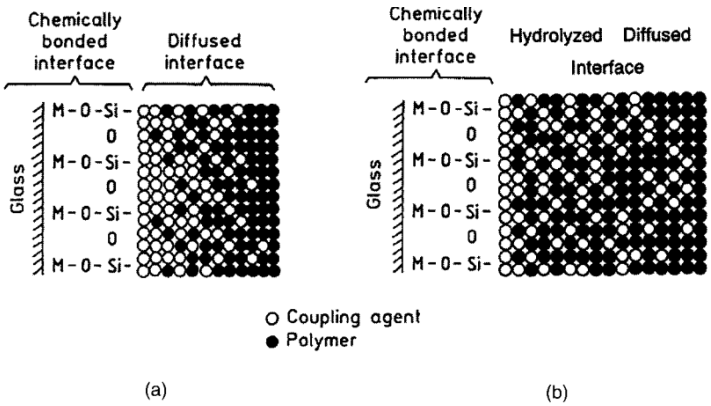


Figure I.30 : Représentation schématique de la diffusion de l'ensimage d'une fibre de verre dans une matrice polymère a) dans un composite à l'état ambiant, b) après vieillissement hydrique, [145].

Concernant les composites à fibres naturelles, peu d'études s'intéressent au comportement de l'interface après vieillissement hydrique. On peut citer en particulier deux études dans lesquelles la valeur de l'IFSS (résistance interfaciale au cisaillement) avant et après vieillissement a été déterminée [146,147]. Dans ces études, les mesures d'adhérence des fibres naturelles avec des polymères montrent que la résistance interfaciale au cisaillement est affaiblie avec le vieillissement hydrique. Park *et al.* [147] mesurent avec des tests de déchaussement de microgouttes une baisse de l'IFSS de 5,4 MPa à 2,1 MPa pour des éprouvettes jute/PP après un vieillissement d'une heure à 100 °C. La diminution de l'adhésion à l'interface est attribuée principalement à la diminution de la contrainte maximale supportée par les fibres naturelles elles-mêmes. Chen *et al.* [146] observent grâce à des tests de pull-out que des échantillons de bambou/vinylester présentent une diminution de 38 % de l'IFSS puis une stabilisation avec la durée d'immersion dans de l'eau à température ambiante (Figure I.31). Des mesures de contraintes maximales de fibres de bambou après immersion permettent aux auteurs d'attribuer la diminution de l'IFSS à la dégradation de l'interface plutôt qu'à celle des fibres. Il est également intéressant de noter que dans leur étude, le taux d'humidité choisi pendant la fabrication des échantillons a un impact plus important que le vieillissement hydrique après fabrication, puisqu'avec des taux d'humidité élevés (80 % et 90 %) la valeur d'IFSS devient quasiment nulle.

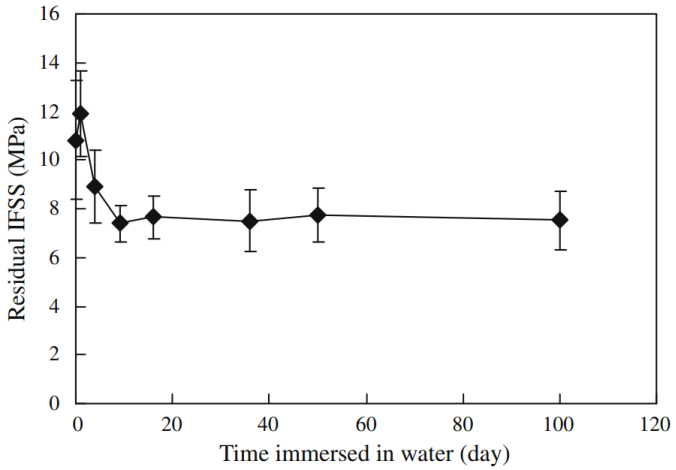


Figure I.31 : Résistance interfaciale au cisaillement en fonction de la durée d'immersion d'un composite bambou/vinylester, [146].

Bilan sur l’état de l’art

Le développement des polymères renforcés de fibres végétales fait face à un verrou majeur en ce qui concerne leur durabilité. En effet, l’un des principaux désavantages de ces composites réside dans leur sensibilité à l’humidité. Dans ces matériaux, non seulement la matrice absorbe de l’eau, comme c’est le cas dans les polymères renforcés de fibres de verre, mais aussi les fibres végétales, qui sont très hydrophiles.

La bonne compréhension de la modification des propriétés mécaniques des éco-composites par l’eau apparaît nécessaire dans le développement de ces matériaux. L’étude de l’interface renfort/matrice paraît donc incontournable dans les processus en jeu lors d’un vieillissement hydrique. L’étude bibliographique montre qu’il existe à l’heure actuelle de nombreuses méthodes pour caractériser cette interface, mais peu de travaux concernant l’évolution de l’interface après un vieillissement hydrique ont été publiés.

Dans ce travail de thèse, on se propose donc de caractériser l’absorption d’eau et le comportement mécanique de composites à tissu de chanvre et matrice époxy en traction avant et après vieillissement hydrique, à l’échelle du composite et de l’interface fil/matrice.

Partie II Techniques et matériaux de l'étude

Cette partie décrit les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude et les matériaux étudiés. Les différents équipements d'essais mécaniques sont ensuite présentés.

Chapitre II.1 Techniques de caractérisation

II.1.1 Moyens d'observations

II.1.1.1 Microscope optique

Les observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'une binoculaire LEICA Microsystems (objectifs de grossissement jusqu'à x6). Pour des observations plus précises ainsi que pour les mesures par corrélation d'images numériques à l'échelle du fil, le microscope optique Zeiss Axio Imager.Z2 Vario (Figure II.1a) a été utilisé. Cet appareil permet de faire des observations en lumière réfléchie ou transmise (Figure II.1b) avec une précision jusqu'à 0,2 µm à l'aide des différents objectifs optiques de grossissement, et est équipé d'une caméra AxioCam ICc 5 de 5 Mpixels pour la prise d'images.

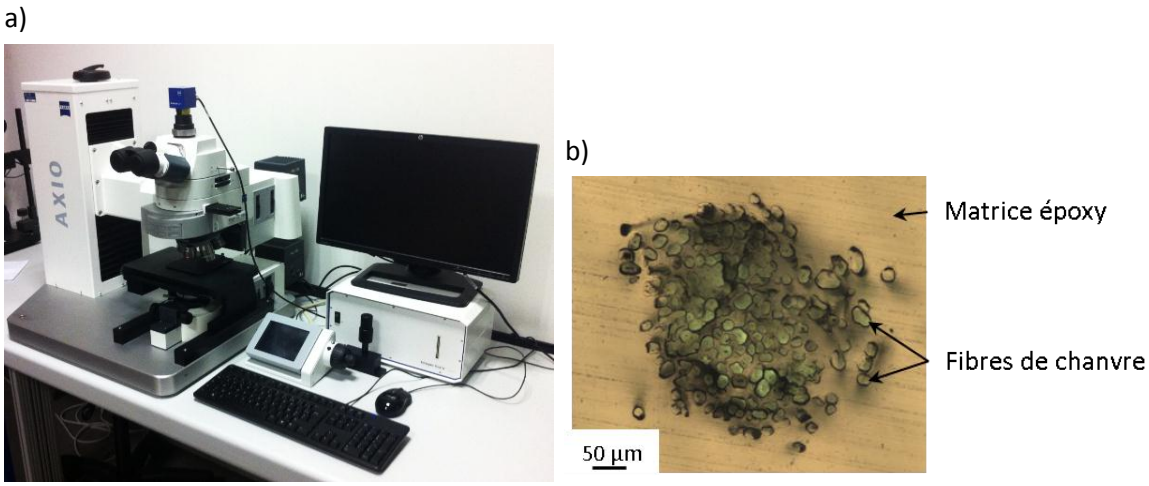


Figure II.1 : a) Microscope ZEISS Axio Imager.Z2 Vario, b) exemple de micrographie en lumière transmise : section d'un fil de chanvre imprégné dans de la résine.

Les échantillons utilisés pour les mesures d'indentation et pour l'observation des endommagements apparaissant après le vieillissement hydrique ont été préalablement polis jusqu'à une granulométrie de 1 µm. Les éprouvettes utilisées pour la corrélation d'images ont été polies jusqu'à une granulométrie de 5 µm.

II.1.1.2 MEB

Un microscope électronique à balayage JEOL JBM-7000 MEB FEG a été utilisé pour l'observation des faciès de rupture des éprouvettes de composites (Figure II.2). Les échantillons observés ont été préalablement métallisés pour rendre les matériaux étudiés conducteurs. Une fine couche d'or-palladium a donc été déposée à l'aide d'un métalliseur CRESSINGTON 108 Auto.

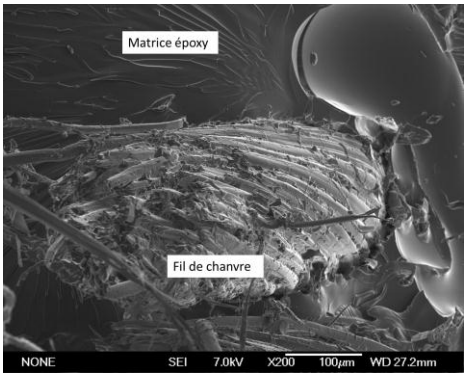


Figure II.2 : Exemple d'une micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage : rupture autour d'un fil dans un composite tissé chanvre/époxy.

II.1.1.3 Micro-tomographie RX

La tomographie à rayons X est une technique d'imagerie qui est de plus en plus utilisée pour l'étude des matériaux. Elle offre l'avantage de pouvoir faire des analyses de volumes en trois dimensions.

Le principe de cette technique est la reconstruction de volumes tridimensionnels à partir d'une séquence d'images de projection prises tandis que le matériau est en rotation autour d'un axe. Le résultat de la reconstruction est une série d'images représentant des tranches succesives de l'objet le long d'un même axe (longitudinal ou transversal) (Figure II.3).

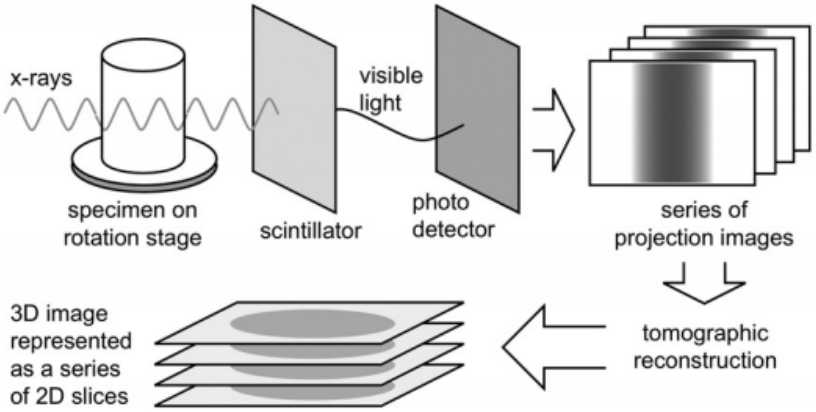


Figure II.3 : Processus d'acquisition et de reconstruction d'images RX pour l'obtention d'une carte tridimensionnelle [148].

Le principe de base de l'imagerie par tomographie est lié à la physique d'absorption des rayons X (Figure II.4). L'absorption de la lumière qui passe à travers un matériau est une fonction logarithmique de la capacité d'absorption du matériau et de la distance sur laquelle elle doit voyager (Equations (II.1) et (II.2)). La capacité d'absorption du matériau dépend du nombre et du type d'atomes rencontrés le long du trajet du faisceau. L'absorption diminue à mesure que

l'énergie des photons de rayons X augmente. Donc en général, pour une énergie des photons de rayons X donnée, les éléments de faible nombre atomique absorbent moins de rayonnement que les éléments de nombre atomique plus élevé [148].

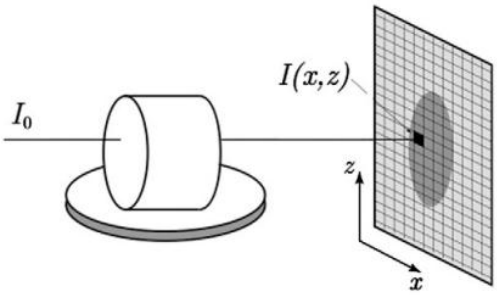


Figure II.4 : Principe de base de la tomographie [148].

L'intensité I des rayons X est définie par l'équation (II.1) [148].

$$I(x,z) = I_0(x,z) \cdot e^{-\tau} \tag{II.1}$$

(x,z) étant les coordonnées d'un point du matériau, I_0 l'intensité incidente et τ l'absorption de rayons X totale le long du trajet du faisceau.

I et I_0 sont issus des mesures expérimentales et τ est calculé par l'équation (II.2) [148].

$$\tau = ln\left(\frac{I_0 - I_d}{I - I_d}\right) \tag{II.2}$$

où I_d est l'intensité en champ sombre au point considéré (x, y).

Dans une image 3D de tomographie, un voxel, ou pixel volumétrique, représente l'absorption de rayons X par un volume élémentaire de matière centré en ce point. De cette manière, une reconstruction des images tomographiques fournit une carte tridimensionnelle de l'absorption des rayons X dans le matériau. Comme les différentes phases du matériau ont des densités différentes et donc des capacités d'absorption différentes, celles-ci peuvent être facilement identifiées à partir de cette carte.

Cette technique présente de nombreux avantages ; le plus important est peut-être le fait qu'il s'agit d'une méthode d'observation et de caractérisation non destructive de l'intérieur des matériaux avec une résolution spatiale relativement élevée. Un autre de ses avantages est le fait que des mesures quantitatives peuvent être réalisées grâce à la large gamme de logiciels d'analyse commerciaux ou libres développés pour cette technique.

Cependant, la tomographie présente certaines limitations qui doivent être prises en compte. La première est la capacité limitée de pénétration des rayons X par rapport à la densité

de l'échantillon ; néanmoins la densité des matériaux de cette étude a permis leur observation en utilisant cette technique. La méthode de tomographie rencontre également des difficultés lorsque les matériaux constitutifs ont de grandes différences d'absorption des rayons X, ce qui résulte en un faible contraste dans les phases moins absorbantes. Les matériaux composites étudiés dans ce projet sont constitués de matériaux de différentes densités (Figure II.5a) mais cela n'a pas posé de problème et, si nécessaire, le contraste a été amélioré à l'aide du logiciel de traitement d'images utilisé (Avizo Fire).

L'acquisition des images a été effectuée par David Mellier sur le microtomographe UltraTom (RX Solutions) installé au laboratoire (Figure II.5b). Ce tomographe permet l'acquisition des images avec une résolution jusqu' à 0,25 µm [149].

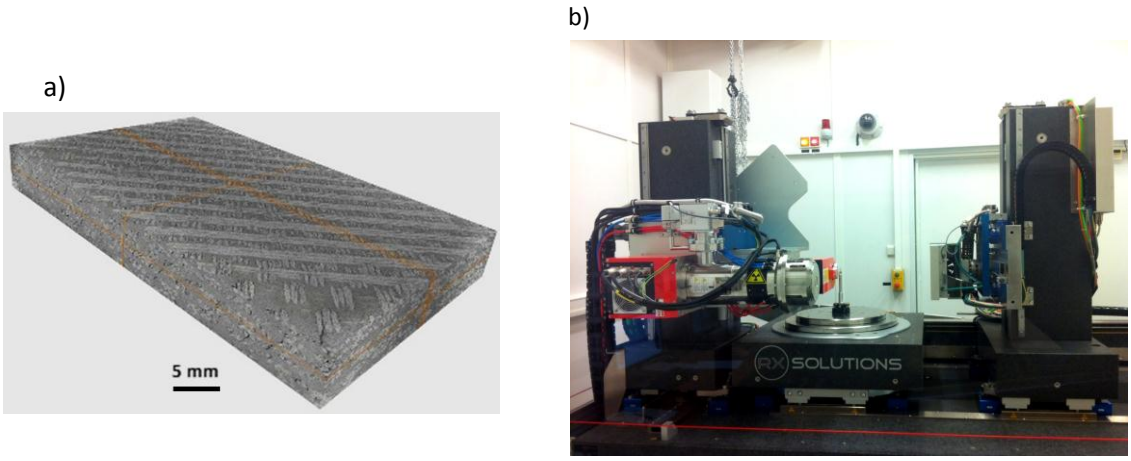


Figure II.5 : a) exemple d'un volume de composite chanvre/époxy reconstitué, b) Tomographe UltraTom.

II.1.2 Analyses thermiques et thermomécaniques

II.1.2.1 DSC

La DSC (differential scanning calorimetry, ou calorimétrie différentielle à balayage) est une technique d'analyse qui permet de mesurer les échanges thermiques entre un échantillon et l'environnement extérieur tout en balayant une gamme de températures. Les flux de chaleur massiques mesurés en fonction de la température permettent, par l'observation de phénomènes endothermiques et exothermiques, d'obtenir des informations sur les caractéristiques des matériaux telles que la température de transition vitreuse, le taux de réticulation de résines thermodures ou encore la température de fusion et le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin. Les thermogrammes obtenus dans cette étude (à l'aide de l'appareil de DSC Q20, TA Instruments) ont été utilisés pour déterminer les températures de transition vitreuses des résines étudiées. La transition vitreuse d'un polymère représente le passage de l'état vitreux à l'état

caoutchoutique, et, pour un thermodur, la température de transition vitreuse (T_g) est liée au taux de réticulation. En effet, un taux de réticulation important induit de nombreux pontages entre les chaînes donc une mobilité moléculaire plus faible, ce qui nécessite davantage d'énergie pour atteindre la transition vitreuse, d'où une température de transition vitreuse élevée. Dans notre étude, les mesures de ces températures de transition vitreuse ont donc permis, d'une part, d'optimiser les cycles de cuisson et, d'autre part, d'évaluer l'effet du vieillissement hydrique sur cette transition.

Les essais de DSC ont consisté en un chauffage de 20 °C à 120 °C, un isotherme de 2 minutes, un refroidissement de 120 °C à 20 °C puis un deuxième chauffage identique au premier, avec une vitesse de 10 °C/min. La masse des échantillons de résines testés était comprise entre 10 mg et 13 mg.

II.1.2.2 DMA

Le principe de l'analyse dynamique mécanique (DMA) consiste à mesurer la réponse d'un matériau viscoélastique à une sollicitation cyclique (généralement sinusoïdale) en fonction de la température (à fréquence fixe) ou de la fréquence (à température fixe). Le comportement d'un matériau viscoélastique, dans le cadre de la viscoélasticité linéaire, est généralement décrit par un module complexe E^* tel que $E^* = E' + iE''$. E' est le module de conservation associé à la réponse en phase avec la sollicitation (composante élastique) et E'' est le module de perte, associé à la réponse déphasée qui correspond au comportement visqueux du matériau [150]. Le facteur de perte est défini par la relation $\tan\delta = E''/E'$. Les essais de DMA permettent d'identifier les phénomènes de relaxation mécaniques, notamment, pour les polymères thermodurs, la transition vitreuse et les relaxations secondaires.

Les tests de DMA ont été réalisés avec un instrument de DMA Q800 (TA Instruments), en mode flexion encastrement simple à une fréquence fixe de 1 Hz, avec une déformation de 0,02 %. Les températures balayées vont de -140 °C à 140 °C avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min. Les échantillons présentent une longueur entre les mors de 17,5 mm, une épaisseur de 3 mm et une largeur de 10 mm. La température de transition vitreuse T_g a été déterminée à partir de la position du pic du facteur d'amortissement.

II.1.3 Photoélasticimétrie

La photoélasticimétrie est une technique d'analyse qui repose sur les propriétés de biréfringence de certains matériaux, pour lesquels les propriétés optiques (indice de réfraction) sont liées à l'état de contraintes (on parle alors de biréfringence accidentelle). L'état de contrainte dans le matériau étudié peut ainsi directement être observé. Cette technique donne la possibilité d'observer deux types de lignes : les isochromes, lignes d'égales différences entre les contraintes

principales, et les isoclines, qui indiquent la position des points dont l'une des directions principales des contraintes est parallèle à la direction du polariseur [151].

L'observation des isoclines et isochromes peut se faire à travers un polariscope, qui peut être soit rectiligne (laissant apparaître les deux types de lignes), soit circulaire (seules les isochromes sont visibles). Les observations présentées dans cette étude ont principalement été réalisées à l'aide d'un polariscope rectiligne (Figure II.6). L'échantillon est placé entre deux filtres polarisants : le polariseur près de la source lumineuse et l'analyseur près de l'observateur (Figure II.6).

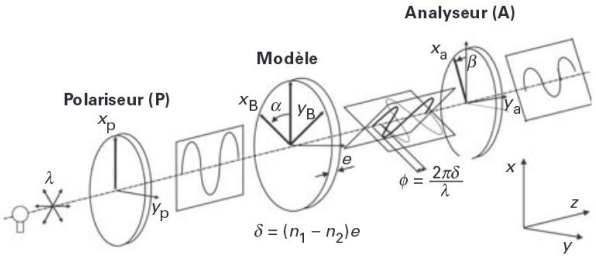


Figure II.6 : Schéma de principe d'un polariscope à lumière rectiligne [151].

L'intensité transmise à travers un polariscope rectiligne à champ sombre est donnée par l'équation (II.3) ([151]).

$$I = I_0 \sin^2 2\alpha \ \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \tag{II.3}$$

avec I_0 l'intensité incidente, α l'orientation de l'une des contraintes principales et ϕ le déphasage, tel que : $\phi = \frac{2\pi Ce}{\lambda}(\sigma_1 - \sigma_2)$, avec C la constante photoélastique du matériau, e l'épaisseur de l'échantillon et λ la longueur d'onde de la source lumineuse.

Lorsque $\sin 2\alpha = 0$ (d'où $\alpha = k\pi/2$), l'intensité I est nulle et les lignes noires apparaissant sont les isoclines. Ces lignes sont indépendantes du chargement appliqué et varient avec la rotation du polariscope. L'intensité I est nulle également lorsque $\sin\left(\frac{\phi}{2}\right) = 0$ (d'où $\phi = 2n\pi$, avec n un nombre entier désignant l'ordre de frange) ; ce sont les franges isochromes. La relation 0 ([151]) donne la différence entre les contraintes principales.

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{n\lambda}{Ce} \tag{II.4}$$

avec n l'ordre de frange, λ la longueur d'onde de la source lumineuse, C la constante photoélastique du matériau et e l'épaisseur de l'échantillon.

En lumière blanche, les franges isochromes se situent au passage des couleurs violet au bleu puis du rouge au vert [151].

Chapitre II.2 Matériaux utilisés

II.2.1 Résines

II.2.1.1 Epolam 2020

La résine Epolam 2020 du fabriquant AXSON est une résine destinée à la réalisation de structures composites par imprégnation au contact, injection sous vide, injection basse pression et enroulement filamentaire. Les propriétés physiques et mécaniques données par le fabricant sont reprises dans le Tableau II.1.

La résine Epolam 2020 est un système époxy-amines aliphatiques, à base de bisphénol A (DGEBA), et le durcisseur est constitué d'isophorone diamine (en proportion 25-50 %) et de polyoxyalkyleneamine (25-50 %). Le ratio résine-durcisseur est de 100:34 en masse.

Tableau II.1 : Propriétés de la résine Epolam 2020 (données fabricant)

Propriété	**Norme**	
Densité à 25 °C	ISO 1675 : 1985	1,11
Module de flexion	ISO 178 : 2001	3100 MPa
Contrainte en flexion maximale	ISO 178 :2001	120 MPa
Résistance en traction	ISO 527 : 1993	80 MPa
Température de transition vitreuse (T_g)	ISO 11359 : 2002	82 °C

Valeurs moyennes obtenues sur éprouvettes normalisées / Durcissement 24 heures à température ambiante + 16 heures à 60 °C et à des taux d'accélérateur compris entre 0 % et 7 % par rapport à la résine.

II.2.1.2 Greenpoxy 56

Dans le but qu'augmenter la proportion de matière d'origine bio-sourcée, une résine époxy à haute teneur en carbone d'origine végétale (56 %) a été utilisée : la résine Greenpoxy 56, de Sicomin (Figure II.7). Cette résine est destinée à des applications de stratification au contact, injection, enroulement filamentaire, coulée ou presse. Les données fabricant de cette résine sont données dans le Tableau II.2.

La matrice Greenpoxy 56 est du même type que l'Epolam 2020 (époxy-amines aliphatiques). Elle est constituée d'une résine DGEBA associée à un durcisseur dont les ingrédients connus sont l'isophorone diamine (entre 10 % et 25 %) et le diéthylenetriamine (2,5 % à 10 %). Le mélange stœchiométrique contient 42 g de durcisseur pour 100 g de résine.

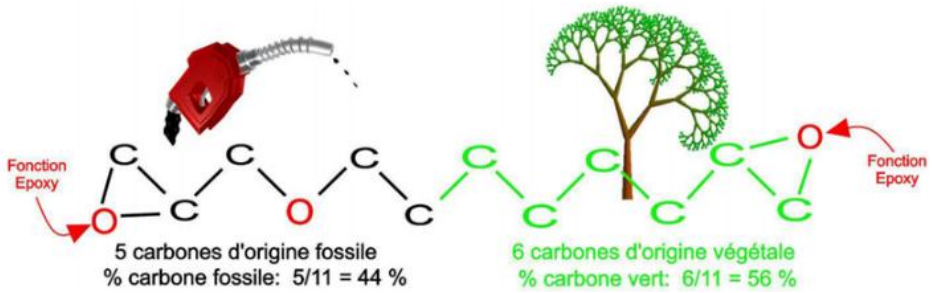


Figure II.7 : Représentation schématique d'une molécule de résine Greenpoxy 56, [152].

Tableau II.2 : Propriétés de la résine Greenpoxy 56 (données fabricant).

Propriété	**Norme**	
Densité à 20 °C	ISO 2811-1	1,127
Module de flexion	NF T51-001	2700 MPa
Contrainte en flexion maximale	NF T51-001	95 MPa
Module de traction	NF T51-034	2800 MPa
Résistance en traction	NF T51-034	67 MPa
Allongement à la rupture	NF T51-034	5,2 %
Température de transition vitreuse (T_g)	ISO 11357-2 : 1999	84 °C

Essais réalisés sur des éprouvettes de résine pure coulée, sans dégazage préalable, entre des plaques en acier. Durcissement 24h à 23 °C + 24h à 40 °C + 16h à 60 °C.

II.2.1.3 Optimisation des cycles de cuisson

Les cycles de cuisson des deux résines ont été optimisés afin d'atteindre un taux de réticulation maximal du matériau. Le protocole optimal de cuisson (voir tableau II.3) pour la résine Epolam a été testé par Claire Bonnafous dans sa thèse [1] puis utilisé également par Davi Vasconcellos [2]. Avec cette cuisson optimisée, la T_g mesurée par DSC sur l'Epolam 2020 utilisée ici est de 89 ± 2 °C [2]. Concernant la Greenpoxy 56, un premier protocole de cuisson de 8 heures à 60 °C a été appliqué. Avec cette cuisson, l'allure du thermogramme du flux de chaleur en fonction de la température obtenu par DSC (Figure II.8a) présente une température de transition vitreuse basse, ainsi qu'un pic endothermique à environ 70 °C. Ce pic endothermique est caractéristique d'un phénomène connu. À basses températures (inférieures à T_g) le matériau est dans un état vitreux, hors équilibre et il tend donc à atteindre un état plus stable, à un niveau de plus faible énergie, par de la réorganisation moléculaire grâce à la mobilité des molécules : il s'agit du vieillissement physique [153].

En augmentant la température de cuisson à 80 °C et/ou en allongeant la durée de cuisson jusqu'à 23 heures, la température de transition vitreuse augmente (de ~65 °C à ~85 °C) et le vieillissement physique s'estompe mais ne disparaît pas. Un cycle de cuisson par paliers a alors été mis au point. Deux cycles ont été testés, l'un d'une durée totale de 48h (24h à température

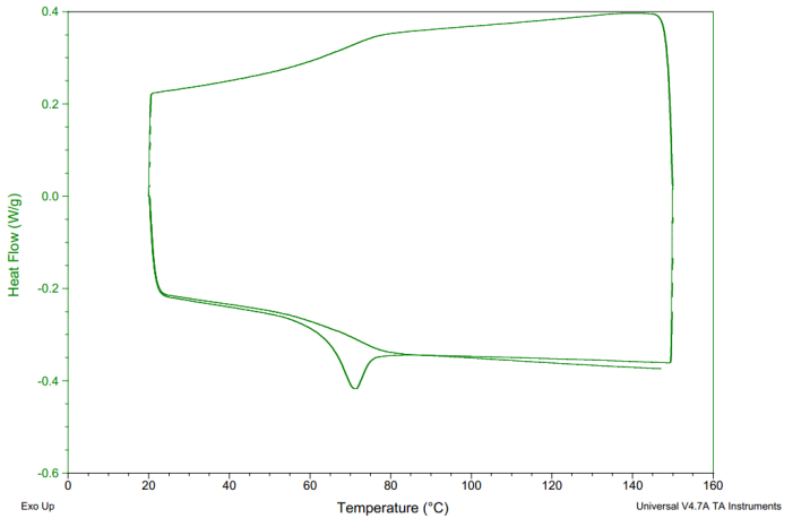


Figure II.8 : Thermogramme DSC (vitesse de chauffage 10 °C/min) d'un échantillon de Greenpoxy 56 cuit 8h à 60 °C.

ambiante, 12h à 40 °C, 8h à 60 °C et 4h à 80 °C) et un second d'une durée de 72h (24h à température ambiante, 24h à 40 °C, 16h à 60 °C et 8h à 80 °C). Avec ces deux cycles, le phénomène de vieillissement physique ne disparaît pas complètement (Figure II.9a). Dans le but d'éliminer cet effet, un dernier palier supplémentaire a donc été ajouté, à une température de 95 °C pendant 30 minutes (Figure II.9b).

a) b)

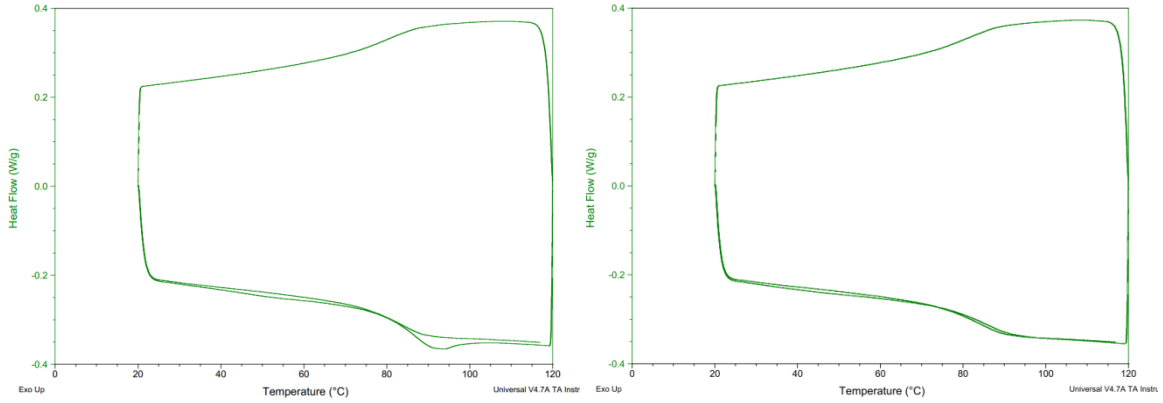


Figure II.9 : Thermogramme DSC (vitesse de chauffage 10 °C/min) d'un échantillon de Greenpoxy cuit a) suivant le cycle de 48h, b) suivant un cycle de 72h suivi de 30 min à 95 °C.

Pour la Greenpoxy 56, des tests ont montré que le cycle à 48h ou 72h n'a pas d'influence sur la valeur de T_g mesurée, le choix s'est porté par convenance sur le cycle de 72h (puis 72h30 avec le dernier palier à 95 °C). Avec ce cycle de cuisson optimisé, la T_g mesurée par DSC pour la Greenpoxy 56 est de 83 ± 2 °C.

Les cycles de cuisson retenus pour chacune des résines sont finalement présentés dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Cycles de cuisson optimisés des deux résines utilisées.

Epolam 2020	Greenpoxy 56
24h à température ambiante	24h à température ambiante
3h à 40 °C	24h à 40 °C
2h à 60 °C	16h à 60 °C
2h à 80 °C	8h à 80 °C
4h à 100 °C	30 min à 95 °C

II.2.1.4 Mesure de la densité

Les densités ont été mesurées par la méthode d'Archimède : la force de poussée exercée sur un solide immergé dans un liquide est égale au poids du liquide déplacé par le solide. Le solide est pesé hors et dans le fluide (de l'eau dans ce cas), et la densité est calculée à l'aide de l'équation (II.5) [1].

$$\rho = \rho_{air} + \frac{m_{air} \times \rho_{eau}}{A \times (m_{air} - m_{eau})} \qquad \text{(II.5)}$$

où ρ est la masse volumique de l'échantillon, ρ_{air} est la masse volumique de l'air, ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau, m_{air} est la masse de l'échantillon dans l'air, m_{eau} est la masse de l'échantillon dans l'eau et A est un terme correctif prenant en compte la poussée d'Archimède exercée sur le montage.

Les pesées sont réalisées avec une balance de précision SARTORIUS RC210D (Figure II.10). La densité mesurée de la résine Greenpoxy 56 est égale à 1,18 g/cm^3 et celle de l'Epolam 2020 vaut 1,16 g/cm^3 [2].

Figure II.10 : Dispositif expérimental pour la mesure de densité, [1].

II.2.2 Renforts

II.2.2.1 Oléron

Deux tissus de chanvre ont été utilisés. Le premier, appelé Oléron 3 est un taffetas 3/3 fabriqué par l'entreprise Lin et L'Autre (France), dans lequel un toron de trois fils de trame alterne avec un toron de chaîne, de trois fils également. Le tissu est non traité et étuvé 24h à 40 °C avant la fabrication des plaques de composites. Le grammage de ce tissu est de 267 ± 1 g/m² [1] (Figure II.11a). Les fils de ce tissu (Figure II.11b) ont été utilisés dans la réalisation d'éprouvettes monofilamentaires. Ils sont constitués de fibres de diamètre moyen de 13 ± 5 µm. La densité linéaire du fil Oléron est de 83 tex et son diamètre moyen d'environ 300 µm [55].

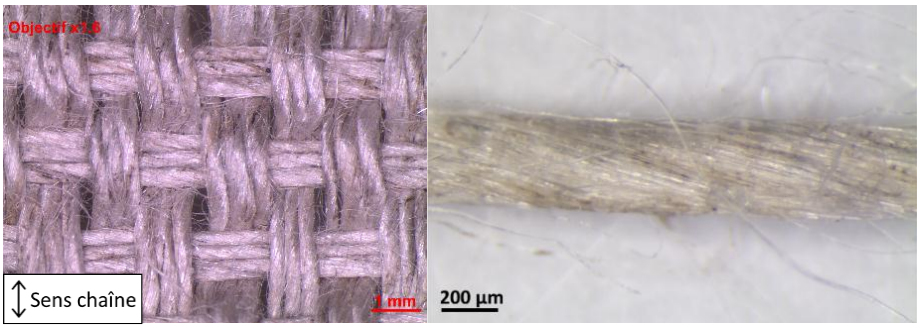


Figure II.11 : a) Tissu Oléron, b) fil de chanvre Oléron.

L'angle de torsion des fils a été mesuré à la surface des fils sur des images prises à la binoculaire ou au microscope optique en transmission. À la surface du fil Oléron, il vaut 13,4 ± 3,8°, en accord avec la mesure de 11° réalisée par Claire Bonnafous dans sa thèse [1]. L'angle moyen θ_{moyen} est calculé à l'aide de l'équation (I.1) ; il est de 9° pour le fil Oléron.

II.2.2.2 Brison

Le second type de tissu de chanvre, le Brison, est un tissu d'armure toile, de chanvre d'origine européenne. Le tissu est non traité, non blanchi et son grammage est de 290 ± 6 g/m² (Figure II.12). Un autre tissu de même structure et du même fournisseur (Naturellement Chanvre) a été utilisé, le Kantal. Avec un grammage de 291 ± 3 g/m², il est identique au tissu Brison. Nous ne ferons donc pas de différence dans ce travail. L'angle de torsion d'un fil mesure 18,3 ± 5,3°, et l'angle moyen θ_{moyen} est de 12°. La section de ces fils est elliptique et mesure en moyenne 0,139 ± 0,02 mm² (pour comparaison avec le fil Oléron, cette section est équivalente à celle d'un fil de diamètre de 420 µm environ).

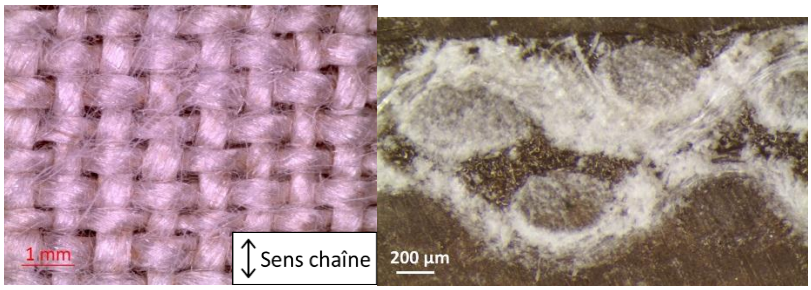


Figure II.12 : a)Tissu de chanvre Brison, b) section de fils Brison sur la tranche d'une éprouvette de composite.

II.2.2.3 Verre

Pour comparer les matériaux étudiés avec un composite classique à renforts synthétiques, des éprouvettes verre/époxy ont également été élaborées. Le renfort de verre utilisé est une toile de grammage 313 g/m² (Figure III.13).

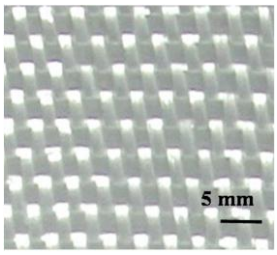


Figure II.13 : Tissu de verre utilisé.

II.2.3 Fabrication des composites

II.2.3.1 Composites tissés

La fabrication des plaques est effectuée par Bastien Robert (Institut P', D2), par une méthode d'infusion. Le principe est que la résine, injectée d'un côté, imprègne le renfort par une aspiration par le vide. Dans le cas des composites chanvre/époxy, un étuvage du tissu de 24h à 40 °C est tout d'abord effectué, afin de bien le sécher. Les 7 plis de tissus (chanvre ou verre) sont placés sur une plaque de PVC lisse sur laquelle une cire TR 104 a été préalablement étalée. La cire permet de faciliter la récupération de la plaque après le durcissement. On place ensuite par-dessus un tissu spécial d'arrachage, puis un filet drainant qui facilite l'infusion du tissu par la résine et une bâche de protection pour faire le vide (Figure II.14a). Deux gaines spiralées sont placées de part et d'autre des couches de renfort, l'une reliée par un tuyau au pot de résine, l'autre à la pompe à vide. Un passage du mélange stœchiométrique résine/durcisseur dans un caisson à vide permet d'ôter les bulles d'air créées lors du mélange des constituants. Une fois l'étanchéité de la bâche (fermée à l'aide de joints butyl) vérifiée, la pompe à vide est mise en route pour aspirer la résine dans le montage. Celle-ci remplit la première gaine spiralée et diffuse de manière

homogène dans le renfort (Figure II.14b). Le filet drainant, par un maillage large, permet aux bulles restantes dans la résine d'être évacuées plus rapidement et de réduire ainsi la porosité du matériau fabriqué. Une fois que la résine a imprégné le renfort, les tuyaux reliant la réserve de résine et la pompe à vide sont fermés pour maintenir une pression basse durant la phase de durcissement, qui dure 24h. Après le durcissement à température ambiante, la plaque est retirée du montage et le tissu d'arrachage est enlevé.

Une cuisson est ensuite réalisée selon les procédures décrites précédemment (II.2.1), en fonction du type de résine utilisé. Une fois les plaques de composites terminées, les éprouvettes sont découpées aux dimensions souhaitées : 150 mm × 20 mm, avec une épaisseur de 1,68 ± 0,03 mm pour les éprouvettes à renfort de verre et 4,07 ± 0,3 mm pour les chanvre/époxy. Les éprouvettes sont découpées avec une orientation à 0° ou à 45° par rapport aux fils de chaîne. Les deux orientations seront nommées $[(0/90)]_7$ et $[(\pm45)]_7$ dans la suite du manuscrit (ou 0/90 et ±45 pour simplifier), 0/90 et ±45 faisant référence à l'orientation des fils de chaîne et de trame de chaque pli.

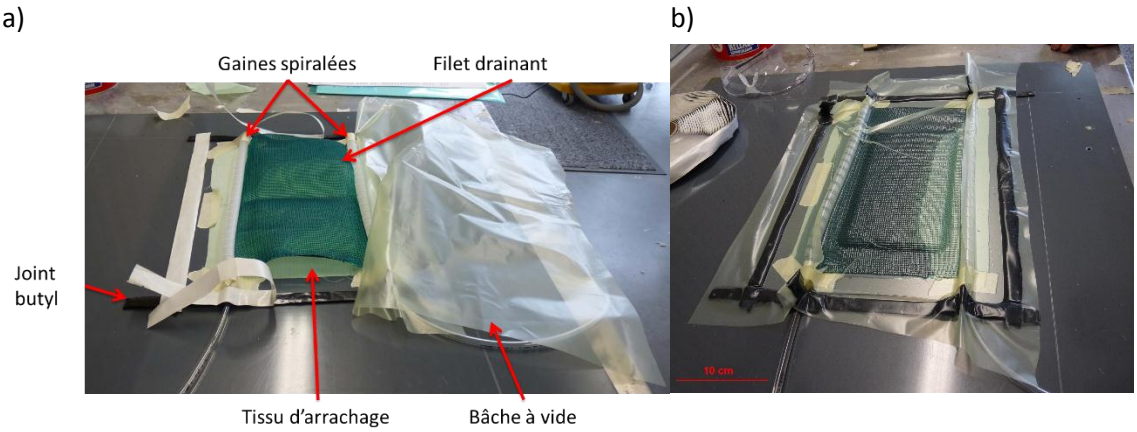


Figure II.14 : Fabrication d'une plaque de composite par infusion.

La fraction volumique de fibres dans les éprouvettes de composites est déterminée à partir de la mesure de la densité du composite et de l'équation (II.6) :

$$v_f = 1 - \frac{1}{\rho_{resin}}\left(\rho_{composite} - \frac{n * G}{h}\right) \qquad \text{(II.6)}$$

avec ρ la masse volumique, G le grammage du renfort, n le nombre de plis et h l'épaisseur du composite.

Les taux volumiques de fibres dans les composites étudiés sont de 54 ± 1 % pour les éprouvettes verre/Epolam et 31 ± 1 % pour les composites Oléron/Epolam. Les éprouvettes renforcées de Brison ont des taux de fibres de 33 ± 4 %.

II.2.3.2 Composites monofilamentaires

L'étude de l'interface entre le chanvre et les résines époxy à l'échelle du fil a été menée sur des micro-éprouvettes monofilamentaires, c'est-à-dire des éprouvettes de résine contenant un seul fil de chanvre. Cette disposition permet de s'affranchir des effets des fils adjacents comme cela serait le cas dans un composite tissé.

Ces éprouvettes ont été réalisées dans un moule spécifique (Figure II.15a). Pour cela, des fils de chanvre provenant du tissu Oléron sont tendus au travers du moule à l'aide d'encoches et sont imprégnés par une coulée de résine. Les plaques ainsi fabriquées sont ensuite cuites selon les mêmes procédures que pour les plaques de composites tissés. Les micro-éprouvettes réalisées dans ces plaques mesurent 53 mm de long, avec une largeur au niveau de la zone utile de 3 mm pour une épaisseur de 2 mm environ. Elles ont été découpées suivant deux orientations différentes, de manière à ce que le fil au milieu de la zone utile soit orienté à 90° ou 45° par rapport à l'axe de traction (Figure II.15b).

D'autres échantillons monofilamentaires de 1 cm × 1 cm, avec un fil de chanvre positionné au centre ont été utilisés dans le cadre des essais d'adhésion par choc laser. Les épaisseurs de ces échantillons sont de 2 mm dans le cas de la résine Greenpoxy, et de 2 ou 4 mm avec la résine Epolam.

Des plaques de résine seule ont été également réalisées dans le même moule, dans lesquelles des éprouvettes haltères de géométrie identique mais sans fil ont pu être découpées ainsi que des éprouvettes rectangulaires 35 × 10 mm² pour des essais de DMA. Les propriétés mécaniques des résines ont ainsi pu être mesurées.

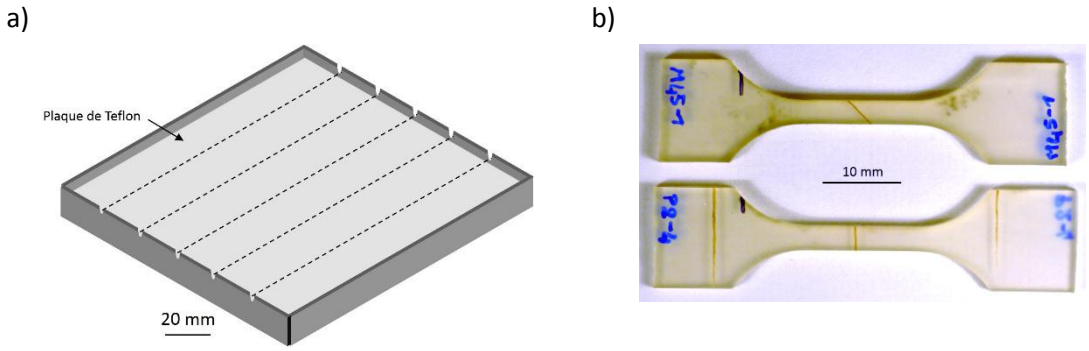


Figure II.15 : a) Schéma du moule conçu pour les éprouvettes monofilamentaires, b) micro-éprouvettes monofilamentaires de type haltère 45° et 90° utilisées pour les essais de micro-traction.

II.2.3.3 Vérification de l'imprégnation du renfort

Afin de bien vérifier l'imprégnation des fils par la matrice, deux plaques de test ont été réalisées.

Dans un premier temps, une plaque de composite de trois plis (tissu Oléron et résine Epolam) a été fabriquée, avec un colorant vert spécial époxy ajouté au durcisseur, dans le but de

faire ressortir la couleur de la résine entre les fils. À la cuisson de la plaque, la couleur verte s'est estompée. Les observations microscopiques sur des échantillons de cette plaque n'ont pas été concluantes (pas de différence de couleur entre les fibres et la matrice à fort grossissement, en lumière réfléchie).

Une plaque monofilamentaire a alors été fabriquée, avec du colorant alimentaire rouge (E122-E224, de la marque Sainte Lucie) mélangé à la matrice Epolam 2020. Une fine tranche de ce matériau, de 34 µm d'épaisseur, a été découpée et polie jusqu'au micron. L'observation au microscope optique, en lumière transmise, donne les images de la Figure II.16. Le fil présente une bonne imprégnation, la résine colorée est en effet bien visible entre les fibres unitaires constituant le fil de chanvre (Figure II.16a). Cependant, dans certaines zones à très forte densité de fibres, on retrouve quelques défauts qui ont déjà été rapportés dans la littérature [25], à savoir des défauts d'imprégnation (cavité), des porosités dans les fibres (lumen) et à l'interface fibre/matrice (Figure II.16b).

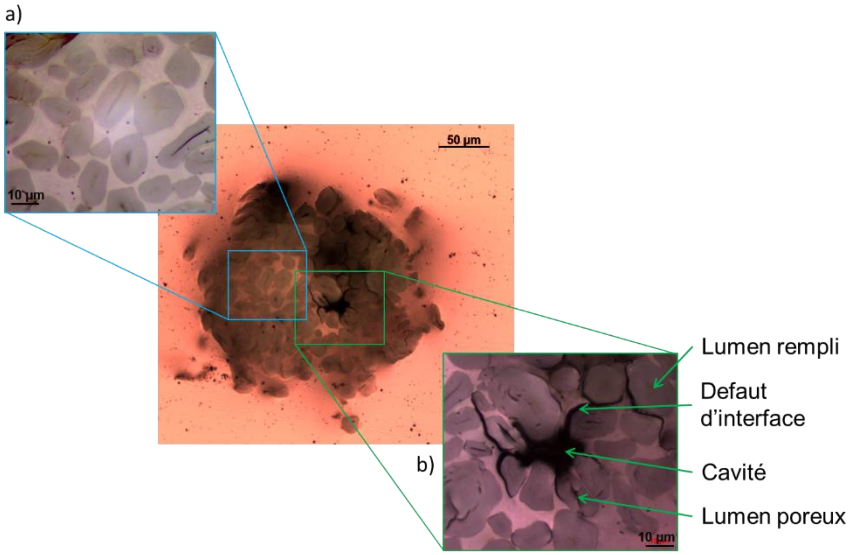


Figure II.16 : Observation de l'imprégnation du fil de chanvre dans une éprouvette monofilamentaire à matrice Epolam colorée en rouge.

II.2.4 Conditionnement des éprouvettes

II.2.4.1 Vieillissement hydrique

Afin de mesurer l'effet de l'absorption d'eau sur les composites tissés étudiés, des éprouvettes de chaque type ont été immergées dans de l'eau pendant plusieurs mois (jusqu'à 13 mois). Les éprouvettes ont été suspendues dans des bouteilles plastiques, toutes stockées au même endroit et à température ambiante. L'eau contenue dans les bouteilles a été changée régulièrement.

Figure II.17 : Éprouvettes de composites suspendues dans de l'eau pour le vieillissement hydrique.

Pour les mesures à l'échelle du fil, des micro-éprouvettes monofilamentaires ont été immergées dans de l'eau déminéralisée pendant 81 jours, et celles de résines seules (sans fil de chanvre) pendant 141 jours. Les échantillons utilisés pour les essais d'indentation ont subi un vieillissement hydrique de 70j dans de l'eau du robinet. Ces essais ne mesurant des propriétés mécaniques qu'à la surface du matériau, la saturation en eau de l'ensemble de l'échantillon n'était pas nécessaire. En revanche, le vieillissement hydrique des éprouvettes de DMA a duré jusqu'à atteindre le plateau de saturation d'absorption d'eau du suivi gravimétrique au bout de 286 jours. L'utilisation d'eau du robinet chargée en minéraux ayant pu occasionner des dépôts à la surface des échantillons polis destinés aux essais d'indentation, l'eau déminéralisée a été préférée pour le vieillissement hydrique des micro-éprouvettes haltères et des éprouvettes de DMA. Enfin, les échantillons destinés aux chocs laser ont quant à eux passé 28 jours dans de l'eau du robinet.

II.2.4.2 Sels dessicants

À l'opposé, certaines éprouvettes ont été stockées dans une atmosphère sèche. Les composites ont été confinés dans des boites en plastique en présence de sels dessicants (gels de silice). Périodiquement, les sels ont été changés lorsque leur couleur indiquait une saturation en eau pour que l'absorption d'humidité reste toujours efficace.

Enfin, certaines éprouvettes ont simplement été stockées à température et humidité ambiantes.

II.2.4.3 Suivi gravimétrique

Les éprouvettes de composites stockées dans l'eau, dans les sels et à l'air ambiant (éprouvettes témoins) ont été pesées régulièrement afin de mesurer l'absorption (ou désorption le cas échéant) d'eau par rapport à leur masse de départ. Ce suivi gravimétrique a été réalisé avec une balance de précision SARTORIUS RC210D, mesurant la masse à 10^{-5} grammes près. Les échantillons ont tous été pesés suivant la même procédure : pour les éprouvettes immergées, l'excès d'eau à la surface de l'éprouvette est essuyé avec du papier absorbant immédiatement après la sortie de l'eau, puis l'échantillon est placé dans la balance. La masse de ces éprouvettes

n'étant pas stable, puisque l'eau s'évapore petit à petit, elle est relevée après une minute pour tous les échantillons.

La prise de masse d'eau relative M_t, en %, des éprouvettes est donnée par la relation (II.7),

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \qquad \text{(II.7)}$$

où m_t est la masse de l'échantillon au temps t et m_0 sa masse initiale.

Chapitre II.3 Essais mécaniques

II.3.1 Équipements

II.3.1.1 Traction

Les propriétés mécaniques en traction des éprouvettes composites (avec ou sans vieillissement hydrique) ont été mesurées sur une machine de traction INSTRON 1195 équipée de mors auto-serrants et d'une cellule de force de ±50 kN, et sur une machine INSTRON 4505 équipée de mors hydrauliques (serrage à 150 bars) et d'une cellule de force de ±100 kN. Dans les deux cas, la vitesse de la traverse est réglée à 0,5 mm/min, et les extrémités des éprouvettes sont prises dans les mors sur une longueur de 50 mm (de sorte que la zone utile mesure 50 mm). Des plaquettes d'aluminium et du papier de verre ont été utilisés au niveau des talons pour éviter tout glissement pendant la traction.

Deux types d'essais ont été réalisés : des tests de traction monotone pour mesurer les propriétés mécaniques en traction des composites et des essais de chargements répétés progressifs. Ce type de test consiste à imposer quelques cycles de charge et décharge à l'éprouvette, en augmentant la charge maximale appliquée à chaque nouveau cycle jusqu'à rupture du matériau. En couplant ces essais à des techniques d'analyses comme l'émission acoustique et la microtomographie, la propagation des endommagements au cours de ces essais a pu être étudiée.

Pour les micro-éprouvettes, une micromachine de traction (Figure II.18a) a été utilisée pour les essais sous microscope, dont le montage est présenté dans la Figure II.19. Une cellule de force de 660 N a été utilisée et des mors spécifiques ont été conçus pour pouvoir observer l'éprouvette sur la tranche (Figure II.18b). Les essais ont été réalisés à une vitesse de traction de 0,2 mm/min.

a) b)

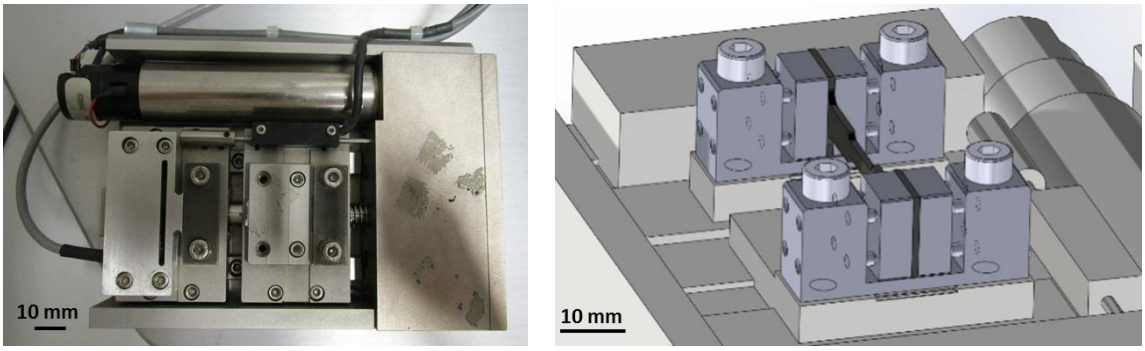


Figure II.18 : a) Micromachine de traction, b) schéma des mors pour la préhension sur la tranche d'une micro-éprouvette (Maxime Cruz).

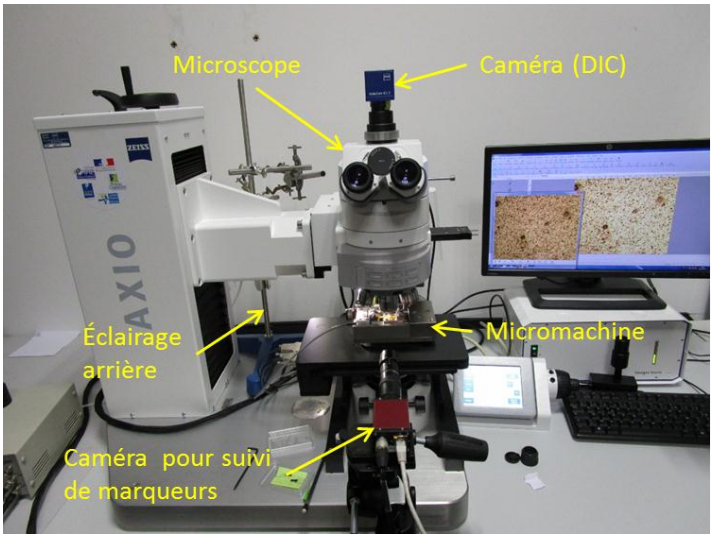


Figure II.19 : Montage expérimental des essais de traction sur micromachine et sous microscope avec mesures par corrélation d'images et suivi de marqueurs.

Pour les éprouvettes haltères de résines seules, la cellule de force de la micromachine n'était pas assez puissante pour atteindre la rupture. Une machine de traction électromécanique INSTRON ElectroPuls E1000 a été utilisée, équipée d'une cellule de force de ± 2 kN et de mors auto-serrants. La même vitesse de traction qu'avec la micromachine a été appliquée : 0,2 mm/min.

II.3.1.2 Nanoindentation

Les essais d'indentation ont été réalisés par Éric Le Bourhis (Institut P') sur un micro-indenteur CSM (Figure II.20), en mode contrôle de force avec un indenteur de type Berkovich. La procédure de calibration établie par Oliver et Pharr [154] a été utilisée pour corriger la complaisance de la machine et la forme imparfaite de la pointe de l'indenteur. Les échantillons ont été indentés le long de lignes passant par la section du fil de chanvre, avec une charge maximale F_m de 1 mN (30 s de charge, maintien pendant 30 s puis 30 s de décharge). Les points sont espacés de 6 µm pour éviter le chevauchement des zones de déformation plastique de deux indents consécutifs. Les courbes de charge-décharge ont été analysées suivant la méthode proposée aussi par Oliver et Pharr [154].

La dureté H, qui correspond à la pression moyenne sur l'aire de contact A_c (A_c = 24,5 h_c^2 pour un indenteur parfait, h_c étant la profondeur de contact, voir Figure II.21), a été calculée par l'équation (II.8).

Figure II.20 : Nanoindenteur (CSM Instruments) utilisé.

$$H = \frac{F_m}{A_c} \qquad \text{(II.8)} \quad [155]$$

Le module du système (échantillon et pointe) E_i^* est extrait de la raideur de contact S (II.9), la pente de la courbe de décharge à la pénétration maximale de la pointe (Figure II.21).

$$S = \frac{\partial F}{\partial h} = 2\beta E_i^* \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} \qquad \text{(II.9)} \quad [155]$$

où β est un facteur de correction dépendant de la géométrie de la pointe (1,034 pour une pointe Berkovich). Le module du système échantillon-pointe s'écrit :

$$\frac{1}{E_i^*} = \frac{1-\nu_D^2}{E_D} + \frac{1-\nu_S^2}{E_S} \qquad \text{(II.10)} \quad [155]$$

où E et ν sont le module de Young et le coefficient de Poisson, avec les indices D et S désignant respectivement le diamant de la pointe et l'échantillon (E_D = 1141 GPa, ν_D = 0,07). Le module E_i^* prend en compte le fait que le déplacement mesuré inclut des contributions du matériau et de la pointe. On utilise donc plutôt le module réduit E_r, qui correspond à :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_S^2}{E_S} \qquad \text{(II.11)} \quad [155]$$

Le module réduit est lié au comportement élastique du matériau, tandis que la dureté est représentative du comportement plastique.

II.3.1.3 Test par choc laser

Le principe de la génération d'onde de choc à l'aide d'une source laser est décrite par la Figure II.22a. Le faisceau laser est concentré sur la surface de l'échantillon, sur lequel une couche mince de peinture aluminium force l'interaction laser-matière à se produire à la surface de

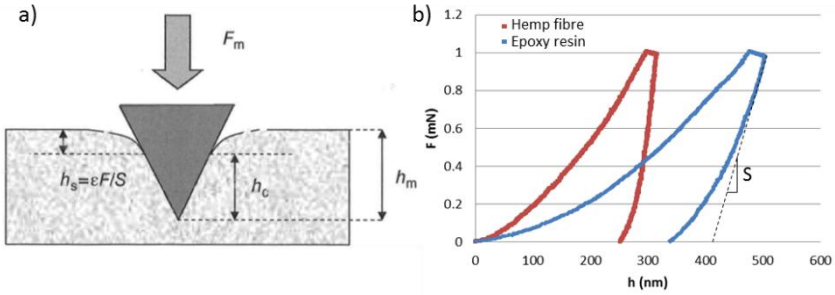


Figure II.21 : a) Profil d'une indentation [155], b) Exemples de courbes charge-décharge expérimentales.

l'échantillon. Cette couche est nécessaire étant donné que la résine époxy est transparente d'environ 70 % à la source laser de longueur d'onde 1053 nm. L'aluminium déposé est sublimé en plasma dont l'expansion rapide crée en réaction une onde de choc dans le matériau. Pour intensifier l'effet provoqué par la détente du plasma, une petite quantité d'eau est utilisée comme confinement : cela permet d'augmenter le niveau de pression et la durée du chargement généré. La propagation de l'onde peut être décrite par un diagramme déplacement-temps (Figure II.22b) : elle se propage à travers l'épaisseur de l'échantillon en fonction des propriétés et de la géométrie de celui-ci. Quand l'onde incidente atteint la face arrière de l'échantillon, elle est réfléchie en une onde de détente qui se propage dans l'autre sens. Cette onde de détente rencontre ensuite une seconde onde venant de la face avant de l'échantillon, générée à la fin du choc laser lorsque le matériau revient à sa position initiale. Ce croisement d'ondes de détente est à l'origine de contraintes internes de traction importantes qui peuvent endommager le matériau. Cette technique de choc laser permet donc de générer des efforts de traction intenses et localisés dans le matériau, sans endommager le reste de l'échantillon.

La source laser Nd-YAG de l'institut P' possède les caractéristiques suivantes : une longueur d'onde de 1053 nm, une durée moyenne du pulse de 25 ns et un niveau d'énergie maximum de 20 J. Le niveau d'énergie peut être adapté en utilisant des densités optiques sur le chemin du faisceau. La distribution spatiale du profil de pression du laser est représentée dans la Figure II.23. Cette représentation est basée sur la visualisation en relief de l'image en niveau de gris du faisceau, enregistrée sur capteur CMOS grâce à un miroir semi-transparent.

II.3.2 Instrumentations

II.3.2.1 Mesures de la déformation macroscopique

II.3.2.1.1 Extensomètre à couteaux

Les mesures de déformation macroscopique sur les éprouvettes de composites tissés ont été réalisées à l'aide d'un extensomètre à couteaux INSTRON avec une longueur initiale de jauge de 12,5 mm. Aucune rupture d'éprouvette n'a eu lieu sous les couteaux lorsque l'extensomètre a été utilisé ; celui-ci n'a donc pas eu d'influence sur les mesures.

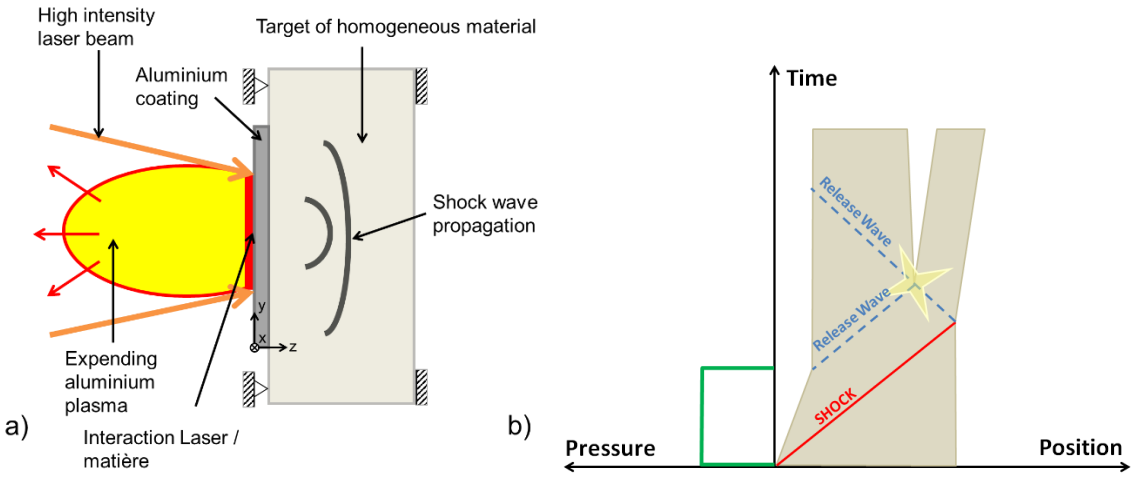


Figure II.22 : a) Schéma de l'interaction laser/matière lors d'un test par choc laser, b) Diagramme temps-position représentant la propagation en 1D des ondes incidentes et réfléchies dans un matériau homogène, [156].

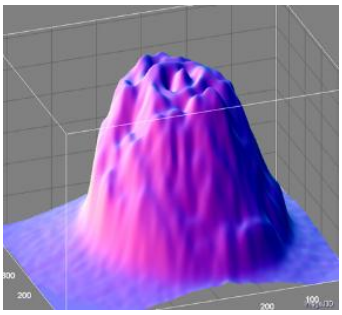


Figure II.23 : Visualisation spatiale de la distribution de la pression du faisceau laser de la source utilisée (diamètre 4 mm).

II.3.2.1.2 Suivi de marqueurs

En ce qui concerne les micro-éprouvettes, pour lesquelles l'utilisation d'un extensomètre à couteaux n'est pas adaptée, la déformation macroscopique a été mesurée par suivi de marqueurs. Le déplacement de deux ou quatre marques dessinées au feutre indélébile sur la surface de l'éprouvette (Figure II.24) est suivi par une caméra et un programme développé au laboratoire par M. Albareda, F. Mauget et G. Benoît. Les marques situées perpendiculairement à l'axe de traction permettent de mesurer la déformation transverse de l'éprouvette et ainsi de calculer le coefficient de Poisson du matériau.

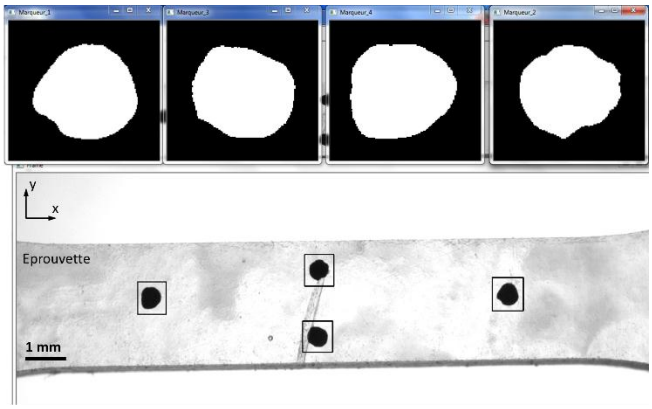


Figure II.24 : Exemple de marqueurs suivis à la surface d'une micro-éprouvette de résine Epolam lors d'un essai de traction (axe de traction suivant x).

II.3.2.2 Émission acoustique

II.3.2.2.1 Principe de la méthode

L'émission acoustique (EA) est une technique connue pour l'analyse des endommagements et de la rupture dans les matériaux composites. C'est une méthode très sensible qui peut être utilisée pour mesurer l'évolution des endommagements en temps réel [2]. Des capteurs piézo-électriques placés à la surface de l'échantillon captent les vibrations de surface et les amplifient pour délivrer le signal d'émission acoustique (Figure II.25). Lorsqu'un matériau est soumis à des sollicitations mécaniques, il subit différents types d'endommagement, et chaque mécanisme d'endommagement est source d'une onde acoustique. La Figure II.25 présente l'acquisition d'un nuage d'événements acoustiques lors d'une sollicitation en traction d'un composite [1]. Le nuage acquis peut contenir l'ensemble des coups appelés « hit », qui correspond aux phénomènes acoustiques détectés par l'un ou les deux capteurs. Les informations peuvent également être traitées en terme d'événements appelés « event », il s'agit alors d'événements acoustiques qui ont été détectés par les deux capteurs.

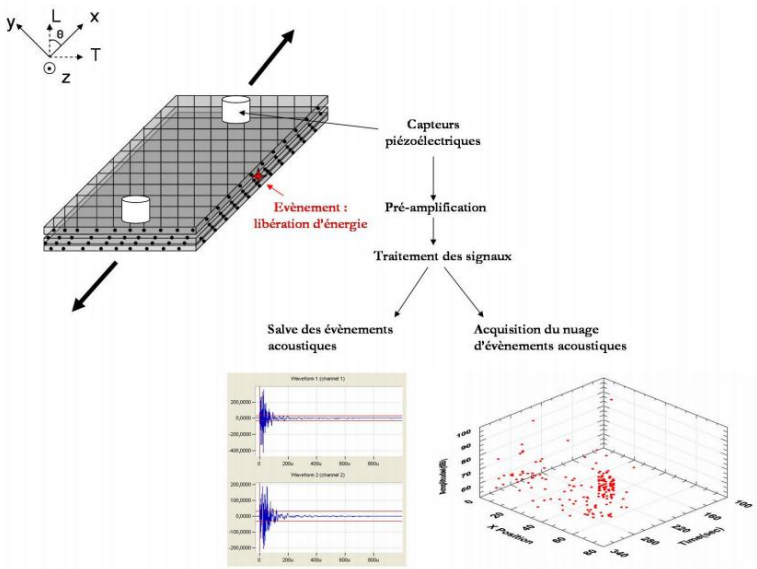


Figure II.25 : Chaîne d'acquisition d'émission acoustique, [1].

L'onde captée au bout de la chaîne d'émission acoustique se présente sous la forme d'une salve et se caractérise par de nombreux paramètres (Figure II.26) :

- L'amplitude maximale exprimée en décibels,
- l'énergie du signal,
- le temps de montée, qui est la durée entre le premier dépassement de la limite et le moment où l'amplitude maximale est atteinte,
- la durée de la salve, qui est la durée entre le premier et le dernier dépassement du seuil d'émission acoustique,
- le nombre de coups,
- les différentes fréquences (moyenne, de réverbération, initiale, centroïde et maximale).

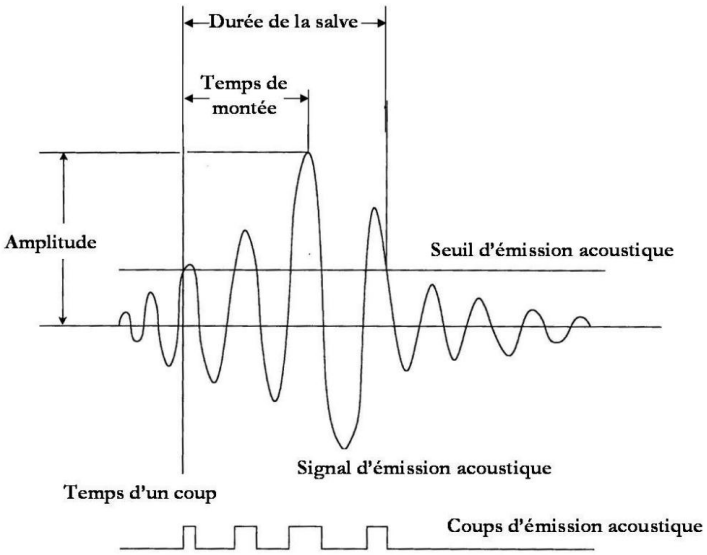


Figure II.26 : Représentation schématique d'une salve d'émission acoustique, [1].

II.3.2.2.2 Protocole d'utilisation

La chaîne d'émission acoustique utilisée est constituée d'un système d'acquisition PCI-2 de Physical Acoustics SA et de deux capteurs piézo-électriques larges bandes (Micro80) avec une fréquence de résonance de 300 kHz, et une surface active en céramique de 10mm de diamètre. L'acquisition a été effectuée sur une bande de fréquence variant de 1 kHZ à 3 MHz. Les préamplificateurs ont été réglés avec un gain de 40 dB et le seuil a été fixé à 41 dB.

Les capteurs ont été recouverts d'une graisse silicone et positionnés au moyen de pinces directement sur les éprouvettes de composites testées en traction (Figure II.27). Pour chaque éprouvette, le système d'acquisition a été calibré avant chaque essai à l'aide de cassés de mines avec un stylo spécifique permettant d'ajuster le contact entre les capteurs et l'éprouvette (méthode Hsu-Nielsen). Connaissant la distance entre les centres des deux capteurs, la vitesse de l'onde a été déduite et entrée dans le logiciel d'acquisition afin de permettre la localisation des

événements acoustiques. Le traitement des données a ainsi été effectué uniquement à partir des événements acoustiques situés entre les capteurs.

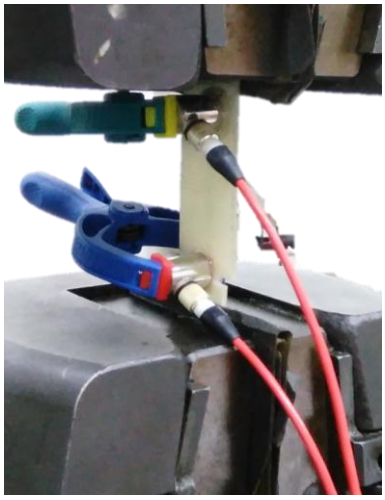


Figure II.27 : Montage expérimental d'émission acoustique lors d'un essai de traction

II.3.2.2.3 Identification du type d'endommagement

L'identification des mécanismes d'endommagement des matériaux composites par la technique d'émission acoustique nécessite d'associer l'évolution d'un ou de plusieurs paramètres d'émission acoustique à un mécanisme d'endommagement. Dans ce travail de thèse, on utilise l'amplitude comme paramètre de signal d'onde pour classifier les événements acoustiques par type d'endommagement. Le choix de ce paramètre a été réalisé dans une étude précédemment menée par Claire Bonnafous [1], à l'Institut P', sur le même matériau sans vieillissement hydrique. Dans cette étude, une méthode d'identification, qui s'appuie sur des analyses multi-échelles couplées à des observations au microscope électronique à balayage, a été développée pour identifier les mécanismes d'endommagement propres à chaque échelle de la microstructure des composites chanvre/époxy. Les signatures acoustiques propres à chaque matériau – la résine pure, le fil seul, et le composite $[(0/90)]_7$ – ont été caractérisées au moyen d'essais de traction instrumentés par émission acoustique, puis les différents mécanismes d'endommagement, (fissuration matricielle, décohésion fil/matrice et endommagement des renforts) ont été directement associés aux modes correspondants dans la signature acoustique des composites. Les gammes d'amplitude qui en résultent, associées à chacun des trois types d'endommagement, sont utilisées dans la présente étude pour le suivi d'émission acoustique et données dans le Tableau II.4. Il faut cependant avoir à l'esprit que des zones de recouvrement existent entre les différentes gammes d'amplitude, et les événements contenus dans ces zones ne peuvent pas être associés à un type de mécanisme en particulier.

Tableau II.4 : Zones de recouvrement et gammes d'amplitude utilisées pour le suivi temporel des événements acoustiques, [2].

Mécanismes d'endommagement associés	Gammes identifiées (dB)	Zones de recouvrement (dB)	**Gammes utilisées pour le suivi (dB)**
Fissuration matricielle	35-57		**35-53**
		54-57	
Décohésion fibre/matrice	54-65		**58-63**
		64-65	
Endommagement et rupture des renforts	64-73		**66-100**

II.3.2.3 Corrélation d'images numériques

II.3.2.3.1 Principe et mise en œuvre

Les champs de déformation à la surface des micro-éprouvettes ont été mesurés par la technique de corrélation d'images numériques (Digital Image Correlation, DIC). Cette méthode sans contact est basée sur l'utilisation d'images enregistrées avant l'essai puis dans un état déformé. La première image est désignée comme l'état initial, de référence, et les suivantes comme des états déformés. La première image est divisée en fenêtres de corrélation, chacune d'entre elles étant un point de mesure, caractérisées par la distribution des niveaux de gris des pixels qu'elles contiennent. Le mouchetis constitué de grains aléatoires rend unique chaque fenêtre dans toute l'image étudiée. Le principe consiste donc à rechercher, pour chaque fenêtre de l'image de l'état initial, la fenêtre la plus ressemblante dans l'image de l'état déformé (en termes de distribution des niveaux de gris). Cette recherche se fait en utilisant une fonction de corrélation et en déterminant la taille de la fenêtre correspondant à une valeur maximale de corrélation. Les champs de déplacements sont ainsi mesurés et par dérivation, on obtient les champs de déformations (Figure II.28).

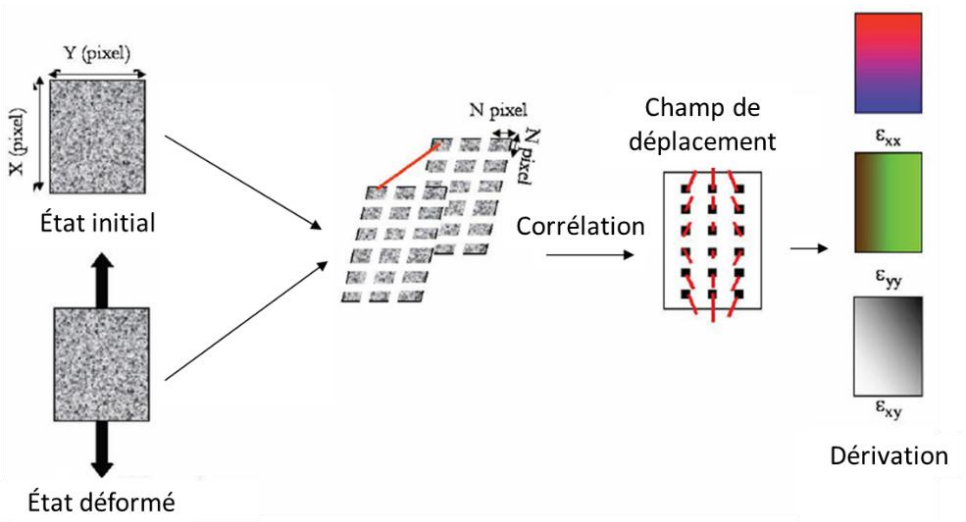


Figure II.28 : Schéma de principe de la corrélation d'images numériques, [1].

L'éprouvette doit donc présenter un mouchetis aléatoire sur sa surface, naturel grâce au contraste entre les fibres et la matrice par exemple, ou artificiel avec l'ajout de peinture. Dans cette étude, le mouchetis a été préparé à partir d'un mélange de peinture et de particules de 200 nm de diamètre puis déposé à la surface des éprouvettes monofilamentaires, avec une épaisseur de 33 µm environ (Figure II.29).

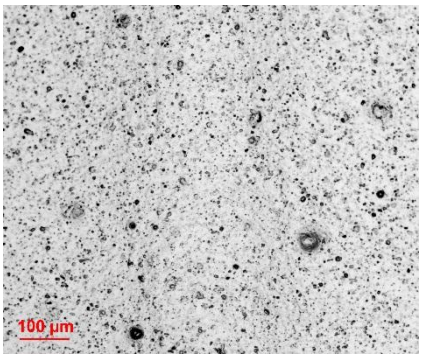


Figure II.29 : Mouchetis utilisé pour les mesures par corrélation d'images.

II.3.2.3.2 Logiciels de dépouillement et reproductibilité

Deux logiciels de corrélation d'images ont été utilisés et comparés. Le premier, GRANU, a été développé au laboratoire P' DPMM. Le second est un logiciel libre, OpenDIC, développé au laboratoire LOPFA (École de Technologie Supérieure de Montréal) par N. Vanderesse *et al.* [157].

Les champs de déformations longitudinales obtenus avec les deux logiciels sont présentés dans la Figure II.30, pour deux niveaux de contraintes appliquées et les mêmes échelles de couleur. La position du fil sous-jacent est indiquée par la micrographie de l'éprouvette prise en lumière transmise où l'ombre du fil apparaît. Les mesures avec les deux logiciels ont été réalisées avec des résolutions spatiales proches, 21,4 µm pour OpenDIC et 27,6 µm pour GRANU. Les résultats montrent que les champs de déformations sont similaires avec les deux logiciels, avec l'apparition de déformations plus importantes sur deux bandes parallèles au fil correspondant aux interfaces fil/matrice (Figure II.30).

Pour une comparaison quantitative des mesures, les valeurs de déformations sont relevées le long de la ligne A (définie dans la Figure II.30) pour les deux niveaux de contraintes appliquées. La Figure II.31 montre que les deux mesures sont similaires, avec des niveaux de bruits équivalents. Par exemple, les déformations maximales mesurées le long de cette ligne sont de 4,63 % avec GRANU et 4,51 % avec OpenDIC. De plus, les deux valeurs de déformations moyennes le long de la ligne A à $\sigma = 8$ MPa sont de 0,26 % avec GRANU et de 0,24 % avec OpenDIC. Par convenance, étant donné l'équivalence des résultats avec les deux logiciels, OpenDIC sera utilisé pour le dépouillement des essais sur micro-éprouvettes monofilamentaires.

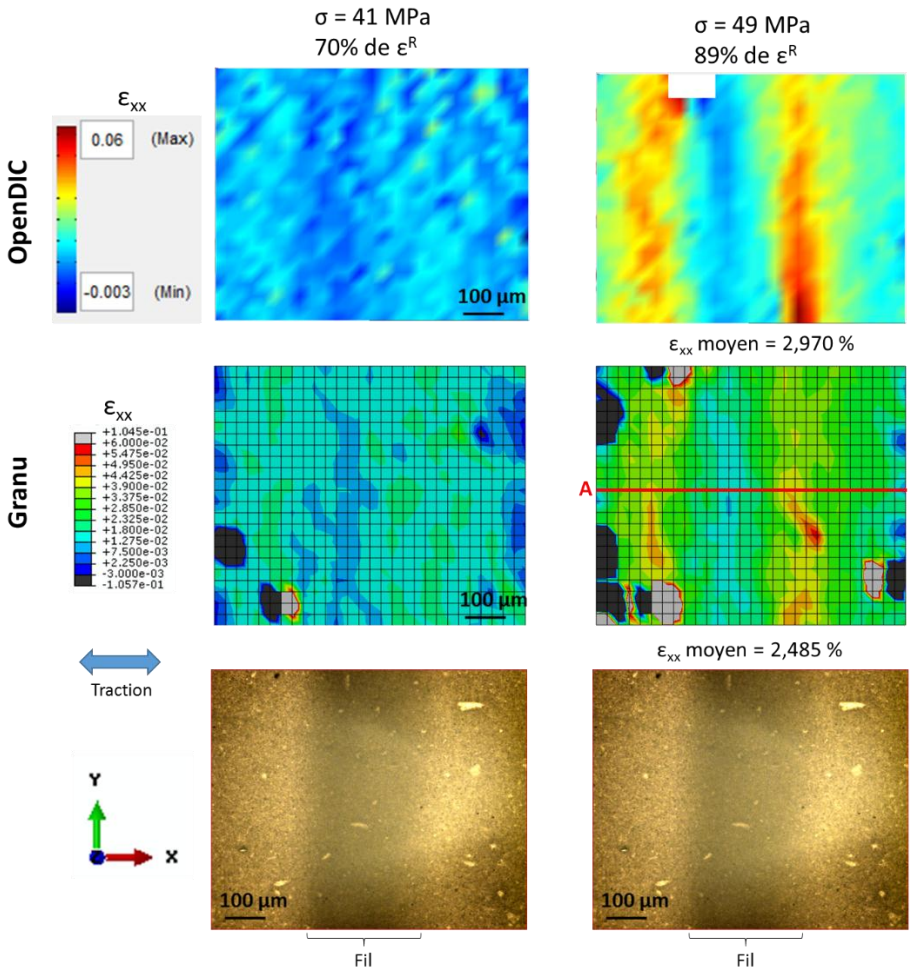


Figure II.30 : Comparaison de champs de déformations longitudinales mesurés avec OpenDIC et GRANU sur une micro-éprouvette monofilamentaire chanvre/Epolam avec le fil à 90°.

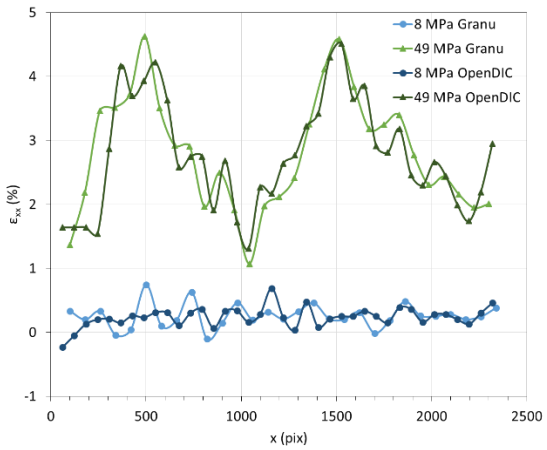


Figure II.31 : Déformations longitudinales relevées le long de la ligne A (*cf.* Figure II.30) sur les champs mesurés avec OpenDIC et GRANU.

La reproductibilité des champs de déformations a été confirmée, par exemple avec des essais de traction sur deux micro-éprouvettes chanvre/Greenpoxy, avec un fil à 45° (Figure II.32).

L'allure des champs de déformations de cisaillement mesurés sont les mêmes, aux variations du fil près (242 µm de diamètre pour le fil de la première éprouvette contre 304 µm de diamètre pour le fil de la deuxième, ce qui explique la différence dans l'étendue de la zone de déformation au niveau du fil, bien visible pour les niveaux de contraintes élevés).

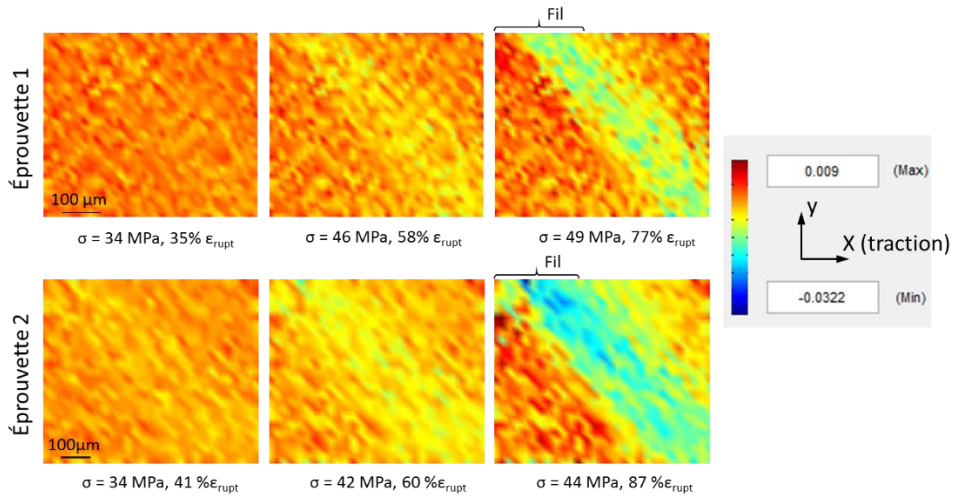


Figure II.32 : Comparaison des champs de déformations en cisaillement de deux éprouvettes monofilamentaires chanvre/Greenpoxy avec le fil à 45°.

II.3.2.3.3 Résolution et sensibilité

Les prises de vues enregistrées par microscopie optique forment un champ de 2452 × 2056 pix². Avec l'objectif utilisé (×10), 1 pixel équivaut à 0,345 µm, la zone observée mesure donc environ 846 × 709 µm². Pour étudier des déformations locales à cette échelle, une résolution spatiale élevée est nécessaire. Il s'agit donc de trouver un compromis à l'aide des paramètres de mesure entre une précision satisfaisante et la quantité de bruit dans les mesures. Pour une méthode de corrélation donnée, la taille de la fenêtre, la distance entre deux fenêtres et le seuil de corrélation sont les principaux réglages à effectuer. La Figure II.33 illustre l'influence de la taille de la fenêtre de corrélation. Avec une fenêtre de 81 pixels de côté (28 µm), les déformations relevées le long de la ligne A forment une courbe moins bruitée qu'avec une fenêtre de 61 pixels de côté (21 µm), mais le champ de déformations correspondant est moins précis. Par la suite, les mesures par corrélation d'images seront réalisées avec une fenêtre de corrélation de 21 µm de côté. Afin que chaque point de mesure soit indépendant, la distance entre deux fenêtres de corrélation sera également de 21 µm.

Sensibilité

Pour évaluer la dispersion sur les valeurs de déformations mesurées par DIC, un déplacement d'ensemble de la platine du microscope est appliqué à une éprouvette mouchetée. Les valeurs de déformations mesurées à partir des images prises avant et après le déplacement

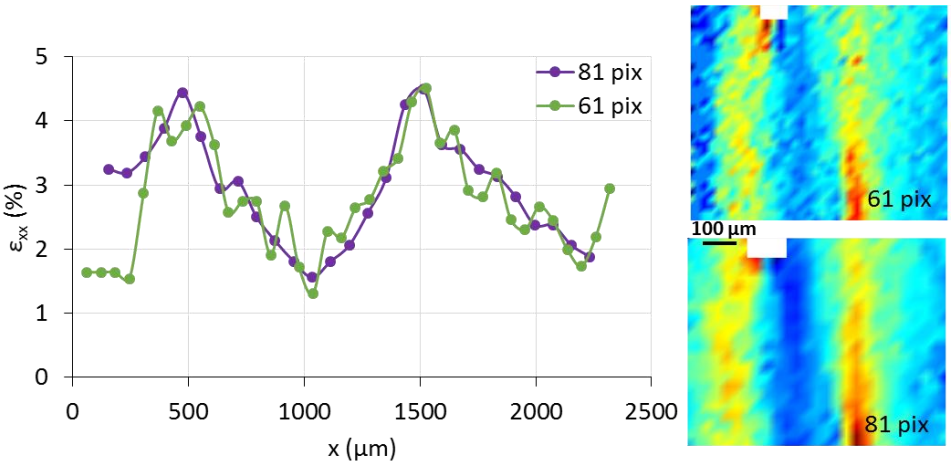


Figure II.33 : Déformations longitudinales relevées le long de la ligne A (*cf.* Figure II.30) et champs de déformations longitudinales mesurés avec OpenDIC pour deux tailles de fenêtre de corrélation.

(alors que la déformation est nulle) nous donne la sensibilité de la méthode. La Figure II.34 montre que l'on obtient des déformations longitudinales comprises entre 0,002 et -0,0025, soit une sensibilité sur les déformations mesurées de ± 2,5.10^{-3}, déduite du niveau de bruit obtenu.

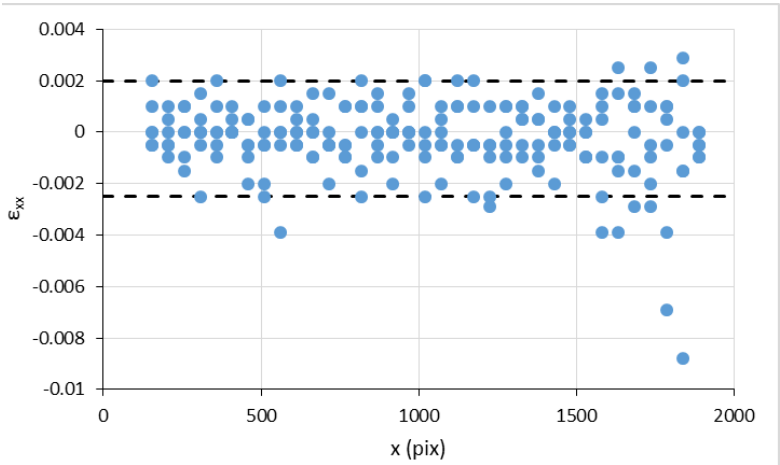


Figure II.34 : Détermination de la dispersion des mesures par corrélation de deux images après un déplacement d'ensemble.

Bilan de la Partie II

Les matériaux étudiés dans ce travail sont des composites tissés, constitués de sept plis de chanvre ou de verre, et d'une résine époxy soit 100 % synthétique (Epolam 2020), soit partiellement bio-sourcée (Greenpoxy 56). Ces composites ont été élaborés au laboratoire par infusion et leurs cycles de cuisson ont été optimisés pour obtenir un taux de réticulation maximal. Les éprouvettes ont ensuite été conditionnées de trois manières différentes : à température et humidité ambiantes (à environ 20 °C et 50 %HR), dans des sels dessicants (à environ 20 °C et 0 %HR) ou plongées dans l'eau (à environ 20 °C).

Différentes techniques ont été utilisées pour les caractériser : microscopies optique et électronique, tomographie à rayons X, DSC, DMA et photoélasticimétrie. De plus, des essais de traction ont été réalisés à l'aide de machines d'essais mécaniques INSTRON, couplés à des mesures de déformations par extensomètre à couteaux, et un suivi des endommagements par émission acoustique.

Pour une étude à plus petite échelle, des éprouvettes monofilamentaires chanvre/époxy ont également été réalisées, avec un fil orienté à 45° ou 90° par rapport à l'axe de traction. Pour cela, un moule spécifique a été conçu au laboratoire. Les propriétés à l'échelle du fil ont également été testées par indentation et par la technique de choc laser. Des essais sur micromachine de traction sous microscope optique ont également été mis au point dans le but de mesurer les champs de déformations sur la face ou sur la tranche des éprouvettes par corrélation d'images numériques. Les paramètres d'analyse de la corrélation d'images ont été optimisés afin d'obtenir une résolution spatiale et une précision suffisantes.

Partie III Influence du vieillissement hydrique à l'échelle du composite

Cette partie concerne les résultats obtenus sur les éprouvettes de composites avec les deux résines Epolam 2020 et Greenpoxy 56, ainsi que les différents types de tissus utilisés comme renforts. Le vieillissement hydrique des différents composants et les cinétiques de diffusion de l'eau dans les composites étudiés sont d'abord présentés. Puis les endommagements qui apparaissent dans les composites à la désorption sont détaillés. L'évolution des propriétés en traction des éprouvettes est ensuite décrite et deux essais couplant émission acoustique et tomographie sont analysés dans le but de relier l'activité acoustique avec le développement des endommagements.

Chapitre III.1 Suivi de l'absorption d'eau

III.1.1 Dans les résines

III.1.1.1 Suivi gravimétrique

Les pesées successives à différents temps d'immersion dans l'eau permettent de mesurer la prise de masse des éprouvettes et donc l'absorption d'eau relative M_t. L'absorption des deux résines époxy étudiées, l'une étant 100 % pétrochimique et l'autre partiellement bio-sourcée, est illustrée par la Figure III.1, où M_t est tracé en fonction de la racine carrée du temps divisée par l'épaisseur. Les données présentées dans chaque graphique concernent des éprouvettes de géométries similaires (à l'épaisseur près), afin de permettre de les comparer. On remarque que la résine Greenpoxy 56 absorbe l'eau en plus grande quantité et à une vitesse plus importante que la résine Epolam. La Figure III.1a montre que la prise en eau de la résine stockée à température et humidité ambiantes est négligeable par rapport à celle des éprouvettes immergées, et ce pour les deux résines. L'absorption des échantillons de la Figure III.1b atteint une saturation après 286 jours, avec une prise en eau relative de 3,2 % pour la résine Epolam et 5,4 % pour la Greenpoxy. Les coefficients de diffusion de la loi de Fick calculés à partir de la Figure III.1b avec l'équation I.7 p.39 sont présentés dans le Tableau III.1. L'eau pénètre davantage dans la résine partiellement bio-sourcée que dans la résine Epolam, l'échantillon de Greenpoxy possède donc soit une teneur en groupes hydroxyles plus élevée susceptible de former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau, soit un volume libre plus important, soit une combinaison des deux phénomènes.

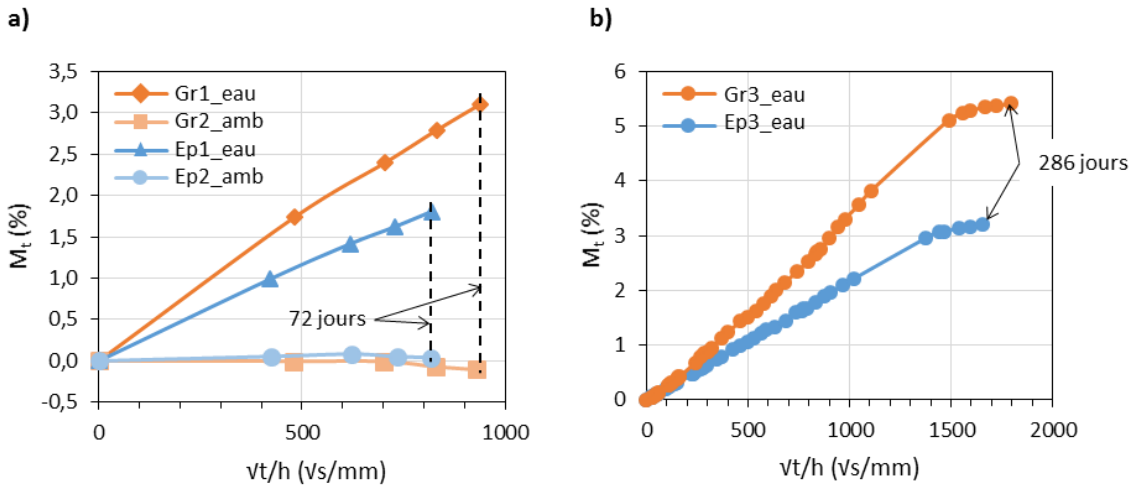


Figure III.1 : Suivi gravimétrique d'échantillons de résines Epolam 2020 (bleu) et Greenpoxy 56 (orange) en immersion dans de l'eau déminéralisée à température ambiante ou stockées à l'ambiante.

Tableau III.1 : Paramètres d'absorption d'eau des résines.

	$M_{t\infty}$ (%)	D (mm²/s)
Epolam 2020	3,2	$0{,}089.10^{-6}$
Greenpoxy 56	5,4	$0{,}072.10^{-6}$

III.1.1.2 Influence du vieillissement hydrique sur les analyses thermomécaniques

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet d'identifier les relaxations mécaniques dans les résines époxy et de suivre leur évolution au cours du vieillissement hydrique.

III.1.1.2.1 Identification des phénomènes de relaxation

Un exemple de mesure par DMA sur une éprouvette de Greenpoxy sans vieillissement hydrique est présenté dans la Figure III.2. Les tracés des modules de conservation E', de perte E'' et du facteur d'amortissement tan δ sont reportés dans ce graphique. On voit que le module de perte de l'éprouvette présente un pic à environ -60 °C à 1 Hz, identifié comme étant la relaxation secondaire β (et T_β la position en température de ce pic). Cette relaxation β est observée pour tous les réseaux époxy-amines, et implique principalement des mouvements de groupes hydroxylpropylether $–CH_2–CHOH–CH_2–O–$ [100]. Le pic observé à plus haute température, sur les courbes du module de perte E'' et de tan δ, correspond à la relaxation principale α, c'est-à-dire à la transition vitreuse. La température de transition vitreuse T_g est déterminée à partir de la position du pic du facteur d'amortissement. On remarque un épaulement à gauche du pic de tan δ vers 70 °C, qui correspondrait à la transition vitreuse secondaire ω située avant la relaxation principale, mais dans notre cas trop proche pour être clairement différentiée. Keenan *et al.* [99] associent cette relaxation à des chaînes de polymères qui n'ont pas réagi et/ou des hétérogénéités dans le matériau dues à des niveaux de réticulation différents d'une région à l'autre. On s'intéressera dans cette étude à l'effet de l'eau sur les transitions β et α.

III.1.1.2.2 Évolutions des transitions caractéristiques

Pour l'Epolam

Les courbes du module de perte et du facteur d'amortissement des éprouvettes d'Epolam vieillies et non vieillie sont présentées dans la Figure III.3. Différentes durées de vieillissement hydrique ont été testées : 0j (conditionnement à l'air ambiant), 20 jours, 72 jours et 286 jours. La dernière des durées a été déterminée à partir des courbes de sorption des éprouvettes de résines dans le but d'atteindre la saturation en eau dans les échantillons. On voit sur la Figure III.3a que le module de perte de l'éprouvette de résine Epolam non vieillie présente un pic, dû à la relaxation β, à -67,5 °C à 1 Hz. Cette figure montre également que l'absorption d'eau a plusieurs effets sur le

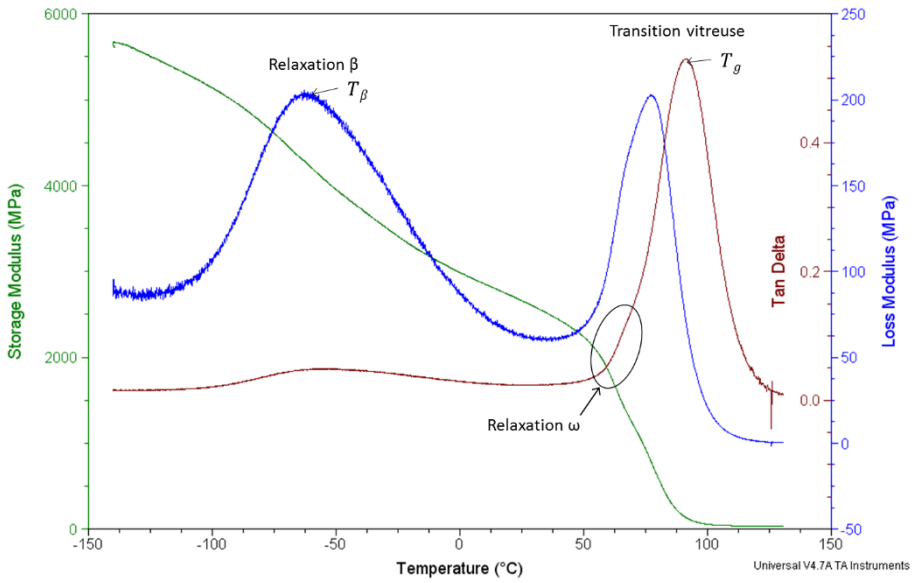


Figure III.2 : Essai de DMA à 1 Hz sur une éprouvette de résine Greenpoxy non vieillie.

module de perte. En effet, la température de la relaxation β, T_β, diminue avec l'augmentation de la durée d'immersion ; elle va de -67,5 °C pour l'éprouvette à l'ambiante (non vieillie) à -77,0 °C après le vieillissement hydrique de 286 jours, alors que la largeur et l'amplitude du pic du module de perte associé augmentent. La température de transition vitreuse (T_g) diminue de 98,8 °C à 79,9 °C (Figure III.3b). Ces résultats sont en accord avec la littérature [95,97,99] qui associe ces variations à l'effet plastifiant de l'eau.

On remarque également dans la Figure III.3b que la base du pic de tan δ, avec la présence de la relaxation ω, s'élargit après le vieillissement. Pour plusieurs auteurs [158–160], un épaulement voire un dédoublement du pic de tan δ peut être observé après un vieillissement hydrique. Ceci est causé par l'eau encore présente dans le matériau à la température de la transition principale. Un premier pic de tan δ correspondrait donc à une transition vitreuse « humide » et un deuxième à la transition vitreuse « sèche » de la résine au cœur de l'éprouvette qui n'a pas encore absorbée d'eau, ou au contraire de la couche externe de l'éprouvette qui sèche pendant l'essai de DMA. Étant donné que les éprouvettes immergées 286 jours ont atteint leur saturation en eau, la deuxième hypothèse est la plus probable dans notre cas. Pour la résine Epolam, ce dédoublement de T_g suit la transition ω ; on a donc trois composants : l'épaulement à environ 60 °C lié à la relaxation ω, une T_g « humide » vers 80 °C/90 °C et un deuxième épaulement vers 94 °C correspondant à la T_g « sèche ».

Pour la Greenpoxy

Les courbes du module de perte ainsi que du facteur d'amortissement tan δ (à 1 Hz) des éprouvettes de Greenpoxy vieillies et non vieillie sont présentées dans la Figure III.4. Pour l'échantillon non vieilli, on trouve une température T_β de -62,9 °C au niveau du premier pic du

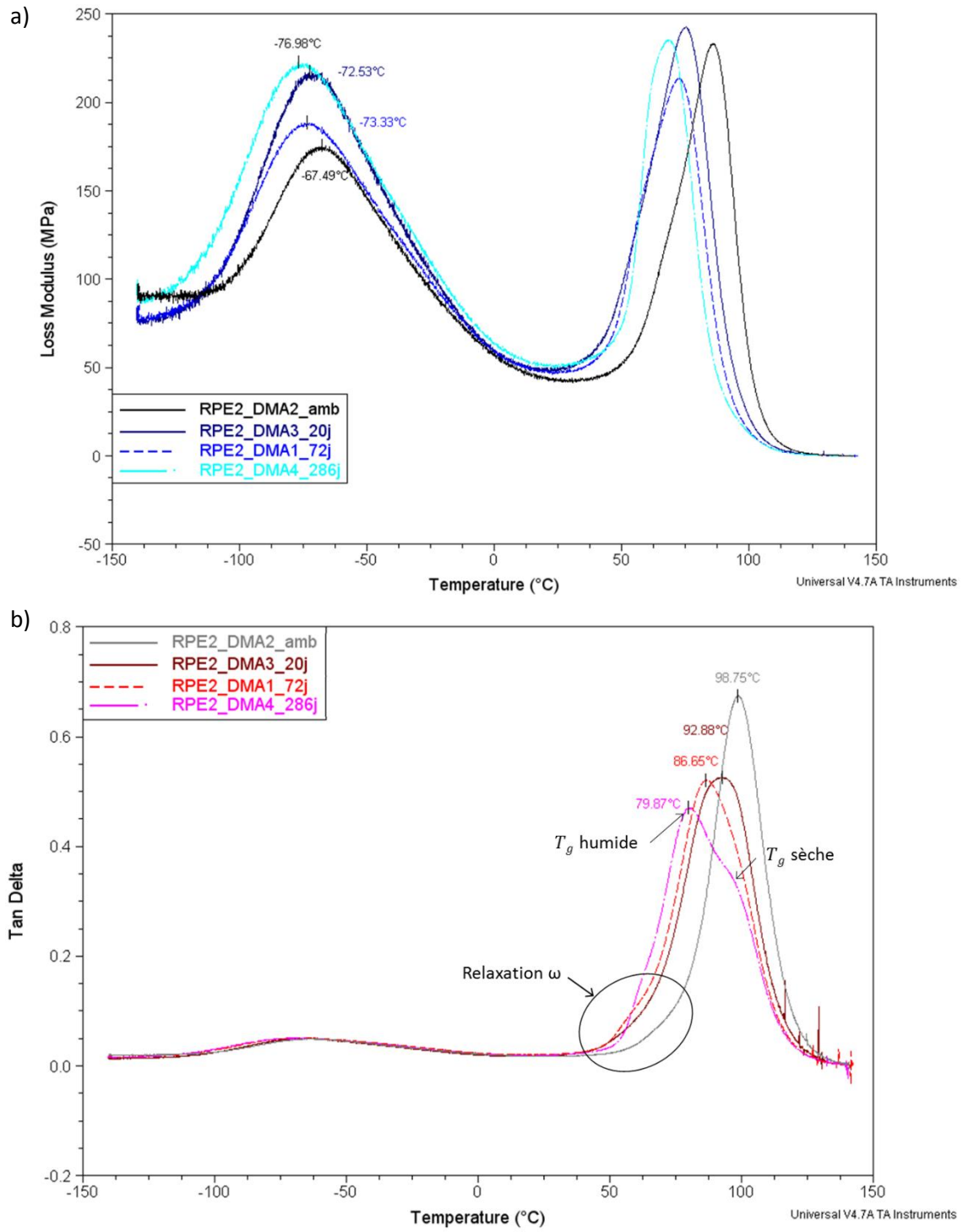


Figure III.3 : Mesures par DMA à 1 Hz pour différentes durées de vieillissement hydrique des éprouvettes de résine Epolam a) module de perte et b) facteur d'amortissement.

module de perte à basse température et la température de transition vitreuse est mesurée à 91,7 °C. On a donc des valeurs plus faibles que pour l'Epolam (d'environ 5 °C pour T_β et 7 °C pour T_g). En ce qui concerne l'influence du vieillissement hydrique, on retrouve les mêmes évolutions que pour la résine 100 % pétrochimique, c'est-à-dire une diminution des températures de T_g et T_β ainsi qu'un élargissement et une augmentation de l'amplitude du pic de relaxation β. Pour la résine Greenpoxy, la température de transition β décroit de -62,9 °C à -73,6 °C et la T_g de 91,7 °C

à 70,9 °C pour un vieillissement hydrique de 286 jours.On distingue également sur la Figure III.4b, comme pour la résine Epolam, un dédoublement du pic de tan δ correspondant à deux T_g, bien marqué par exemple pour la courbe à 286 jours de vieillissement, ainsi que la présence de la transition ω à gauche du pic.

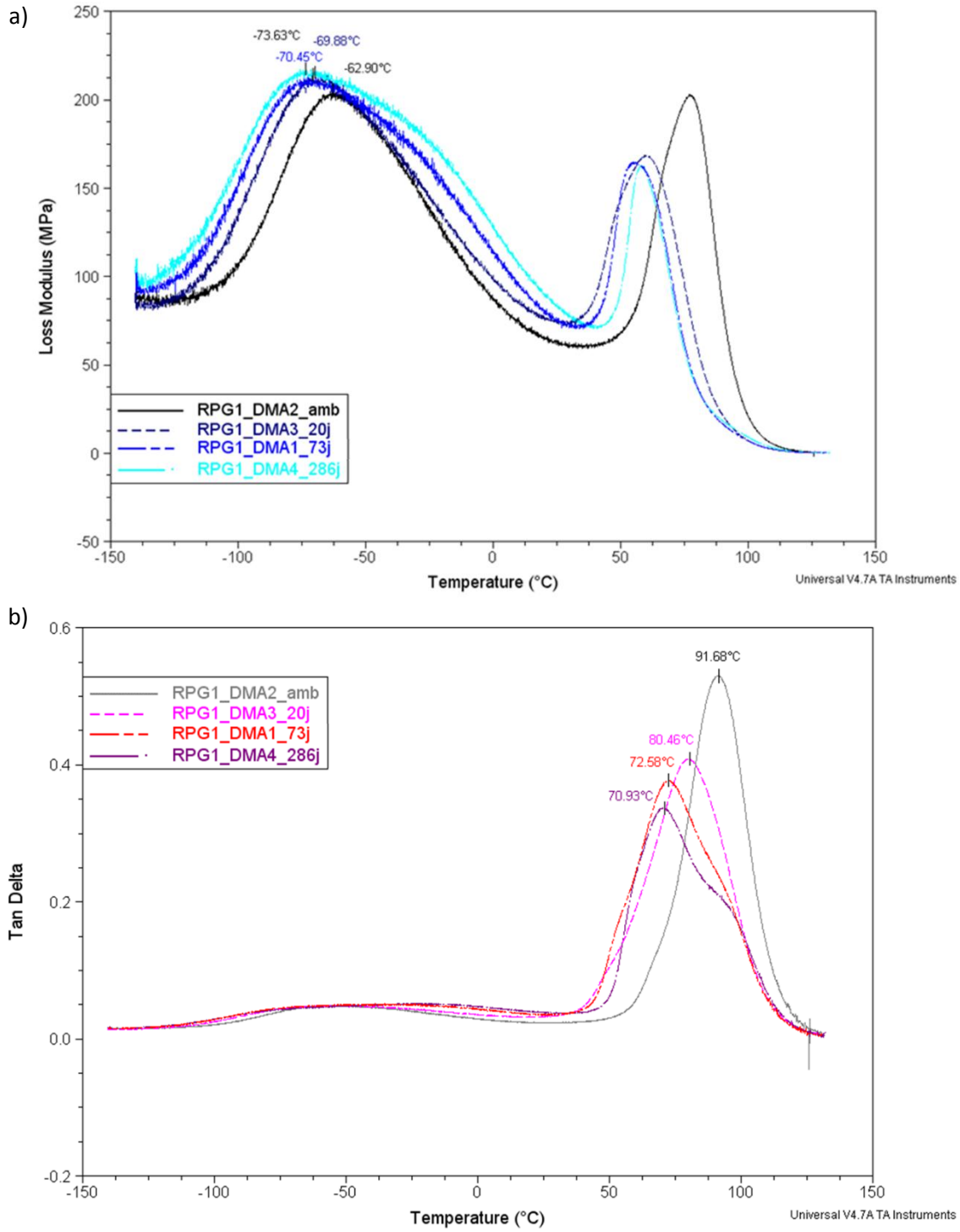


Figure III.4 : Mesures par DMA à 1 Hz pour différentes durées de vieillissement hydrique des éprouvettes de résine Greenpoxy a) module de perte et b) facteur d'amortissement.

Comparaison des deux résines

L'évolution de la température de transition vitreuse est tracée dans la Figure III.5 en fonction de la durée du vieillissement hydrique ou de la teneur en eau des deux résines. La valeur de T_g relevée correspond au maximum du pic de tan δ, c'est-à-dire à la T_g « humide ». Pour les deux résines, la T_g décroit avec le temps d'immersion puis tend à se stabiliser. La stabilisation de la température de transition vitreuse avec le temps d'immersion a été mesurée dans la littérature sur des résines époxy [161], ce qui confirme la tendance observée ici. La diminution de T_g est plus rapide pour la Greenpoxy (Figure III.5a) : elle est par exemple de -19 °C pour une immersion de 73 jours alors qu'elle est de -12 °C pour l'Epolam ; mais cette différence est liée à la teneur en eau. En effet, la Figure III.5b montre des évolutions de la T_g en fonction de la prise de masse d'eau qui sont similaires pour les deux résines. La Greenpoxy absorbant davantage, la diminution de la température de transition vitreuse est plus importante que pour l'Epolam pour une même durée d'immersion dans l'eau et l'effet plastifiant de l'eau est donc plus marqué pour la résine partiellement bio-sourcée.

III.1.1.2.3 Évolution du module de conservation (E')

La modification par l'eau de la relaxation β a pour conséquence une modification de la valeur du module de conservation. En effet, l'augmentation du pic de cette relaxation provoque une chute plus importante du module de conservation aux températures basses. Il en résulte un module plus faible à température ambiante, comme l'illustre la Figure III.6. Les essais de DMA confirment cette tendance, comme on peut le voir sur la Figure III.7 (pour l'exemple, seuls les essais réalisés avec la résine Greenpoxy sont montrés ici). Le module de conservation à 25 °C de l'éprouvette est de 2661 MPa à l'état ambiant, de 2280 MPa après un vieillissement hydrique de 20 jours et sa valeur diminue encore pour les durées d'immersion plus longues. L'effet plastifiant de l'eau se traduit donc en plus de la diminution de T_g par une diminution du module E' à température ambiante.

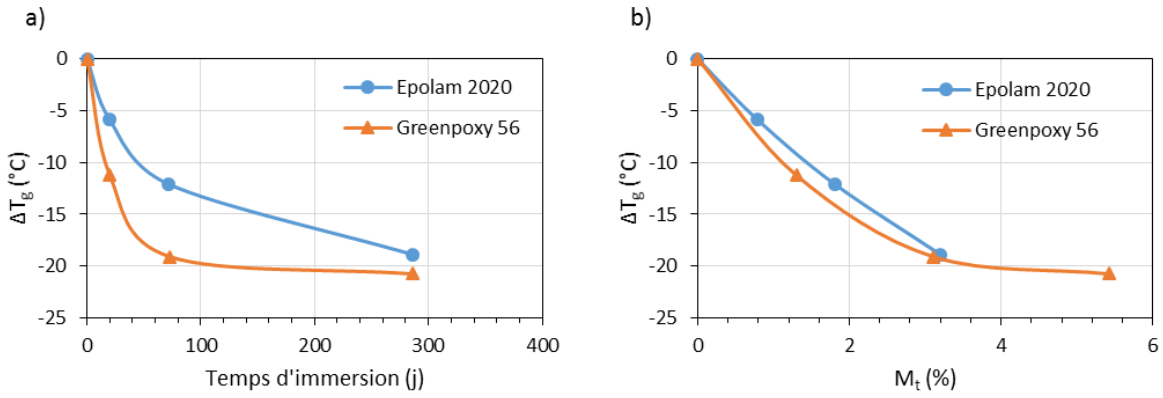


Figure III.5 : Évolution relative de la température de transition vitreuse pour les deux résines mesurée par DMA à 1 Hz en fonction a) de la durée d'immersion dans l'eau et b) de la teneur en eau.

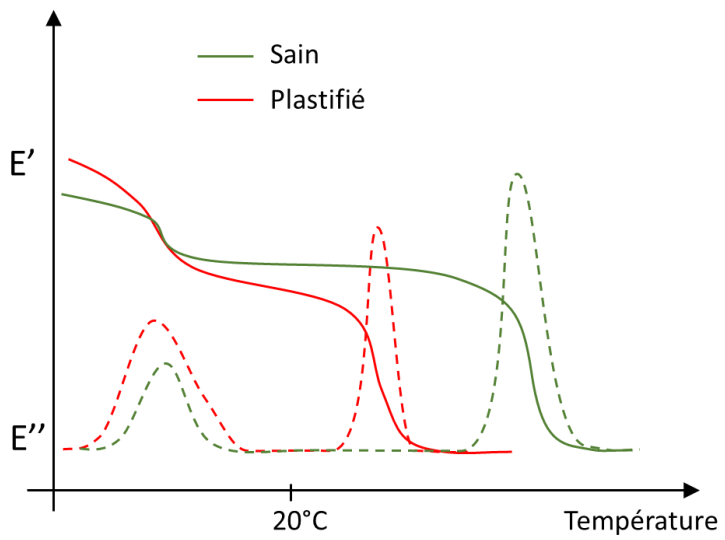


Figure III.6 : Spectre DMA théorique d'un polymère sain et plastifié, d'après [162].

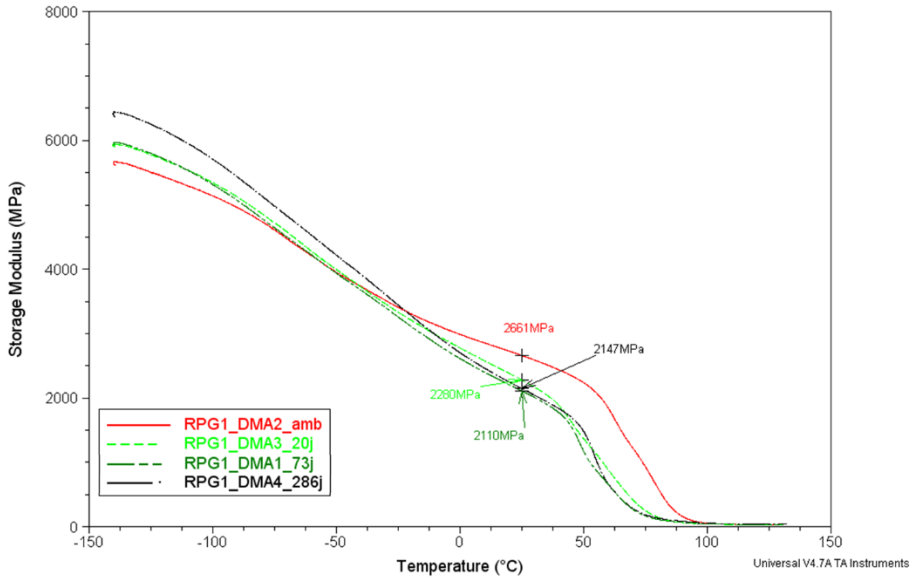


Figure III.7 : Module de conservation E' en fonction de la température mesuré par DMA pour différentes durées de vieillissement hydrique d'éprouvettes de Greenpoxy.

La Figure III.8 présente l'évolution du module de conservation E' à 25 °C en fonction de la durée d'immersion dans l'eau (Figure III.8a) ou du taux d'absorption d'eau (Figure III.8b) d'éprouvettes de résine Greenpoxy. Après 73 jours d'immersion dans l'eau, la baisse du module E' mesurée par DMA est de 21 %. Les résultats obtenus semblent montrer que E' se stabilise à partir de cette durée (Figure III.8a), alors que le temps mesuré par gravimétrie pour atteindre la saturation en eau (5,42 %) est de 286 jours (*cf.* §III.1.1.1 p.91).

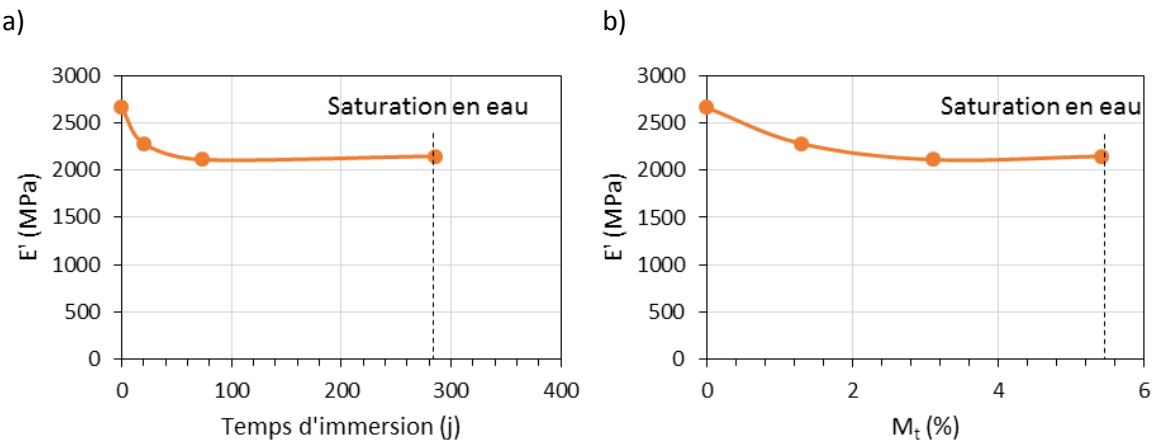


Figure III.8 : Module de conservation à 25 °C de la résine Greenpoxy mesuré par DMA à 1 Hz en fonction a) de la durée d'immersion et b) du taux d'absorption d'eau.

III.1.1.3 Influence du vieillissement hydrique sur les analyses calorimétriques

L'évolution de la transition vitreuse T_g après un vieillissement hydrique a aussi été mesurée par DSC, sur des échantillons de Greenpoxy 56 (Figure III.9) et d'Epolam 2020 (Figure III.10). Il est difficile de mesurer précisément la T_g lors du premier chauffage, puisqu'on observe un pic endothermique, correspondant à la désorption d'eau, au voisinage de la transition vitreuse. On peut toutefois s'intéresser à l'évolution de la température de transition vitreuse mesurée au deuxième chauffage, T_{g2}. Lors de la montée en température jusqu'à 120 °C, l'eau est évaporée. L'effet plastifiant de l'eau, qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse, est en théorie réversible, mais les valeurs de T_g initiales ne sont pas recouvrées si d'autres phénomènes entrent en jeu tels que l'hydrolyse ou des ruptures par gonflements différentiels [93,102]. Les essais de DSC permettent donc de mettre en évidence la présence ou non de ces phénomènes.

Dans notre cas, on voit que la température de transition vitreuse T_{g2} de la Greenpoxy vieillie ne revient pas à la même valeur qu'avant son immersion dans l'eau, mais les diminutions de T_{g2} sont assez proches pour les deux premières durées d'immersion étudiées (Tableau III.2). On passe d'une température de transition vitreuse T_g de 76 °C à 64 °C (après 98 jours d'immersion) ou 63 °C (après environ 14 mois d'immersion). Pour des vieillissements hydriques plus longs, la T_{g2} continue de diminuer petit à petit. Elle atteint ainsi 60 °C après 654 jours d'immersion (environ 21 mois).

Pour les échantillons de résine Epolam, on observe une évolution similaire (Figure III.10). La température T_{g2} diminue après immersion : la transition vitreuse au deuxième chauffage diminue de 13 °C après 98 jours d'immersion (la diminution est de 12 °C pour la résine

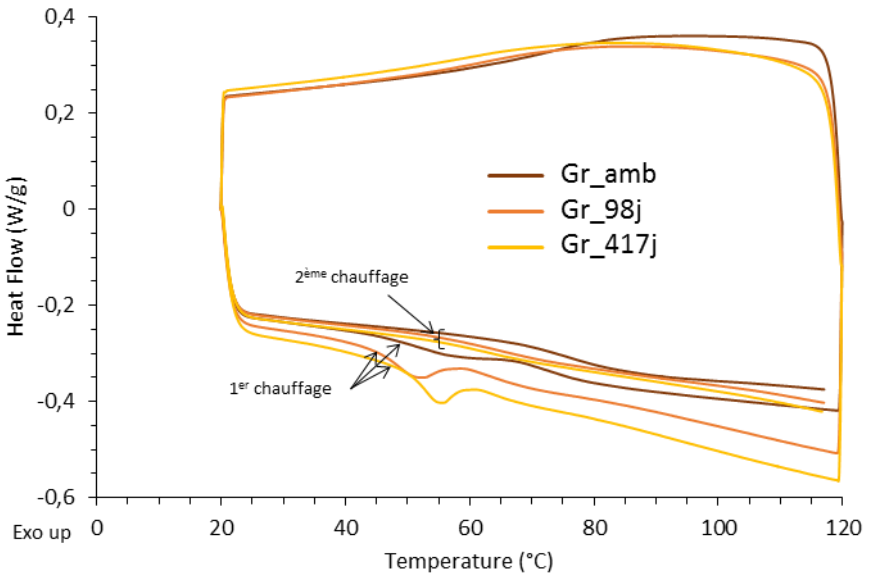


Figure III.9 : Thermogrammes de DSC d'échantillons de Greenpoxy avant et après immersion dans l'eau pendant 98 et 417 jours.

partiellement bio-sourcée). Après 222 jours de vieillissement, la baisse de la T_{g2} n'est plus significative.

Les deux résines étudiées montrent donc des diminutions de T_{g2} similaires (-12 °C pour la Greenpoxy et -13 °C pour l'Epolam) après une immersion de 98 jours. En supposant que la totalité de l'eau absorbée par l'échantillon ait été éliminée lors du premier chauffage par DSC, ce résultat met donc en évidence la non réversibilité de l'effet de l'eau pour les deux résines et montre qu'en plus de la plastification, d'autres phénomènes tels que l'hydrolyse interviennent.

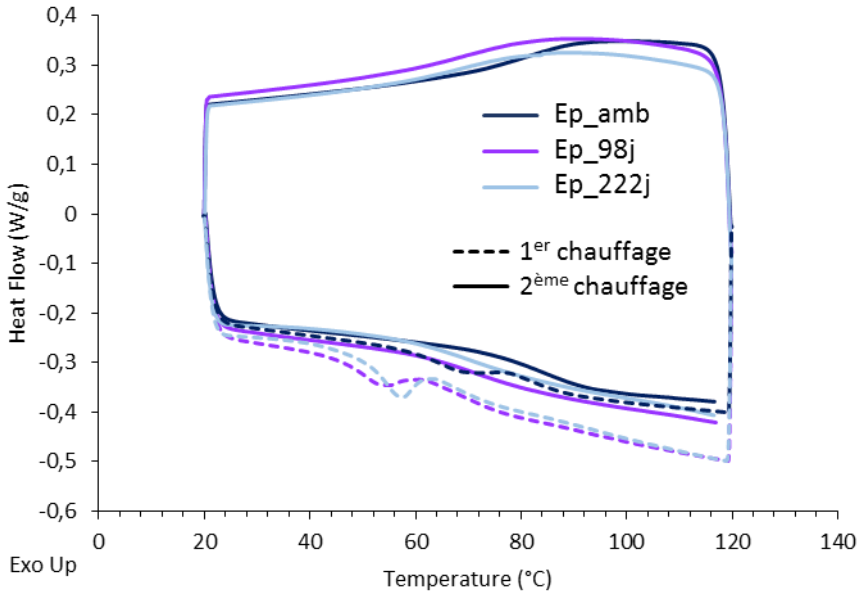


Figure III.10 : Thermogrammes de DSC d'échantillons d'Epolam avant et après immersion dans l'eau pendant 98 et 222 jours.

Tableau III.2 : Températures de transition vitreuse au deuxième chauffage (T_{g2}) des résines Greenpoxy et Epolam, pour différentes durées d'immersion dans l'eau.

Durée d'immersion (j)	0	98		222		417		551		654	
	T_{g2} (°C)	T_{g2} (°C)	M_t (%)	T_{g2} (°C)	M_t (%)	T_{g2} (°C)	M_t (%)	T_{g2} (°C)	M_t (%)	T_{g2} (°C)	M_t (%)
Greenpoxy 56	76,1	64,4	4,94			63,1	6,37	61,2	6,54	60,0	6,56
Epolam 2020	84,2	70,7	1,94	70,4	3,24						

III.1.2 Dans les tissus

L'absorption d'eau dans les tissus utilisés comme renforts dans les matériaux étudiés a également été mesurée. La Figure III.11 présente les suivis gravimétriques d'un échantillon de tissu de chanvre Brison et d'un échantillon de tissu de verre. L'absorption d'eau pour les deux types de renfort est rapide ; la première pesée a été effectuée après 1 h d'immersion et la teneur en eau du tissu Brison atteint déjà un plateau, autour de 75 %. L'absorption des fibres de verre étant négligeable, la prise en eau du tissu de verre mesurée ici vient probablement d'eau insérée entre les torons et entre les fils par capillarité.

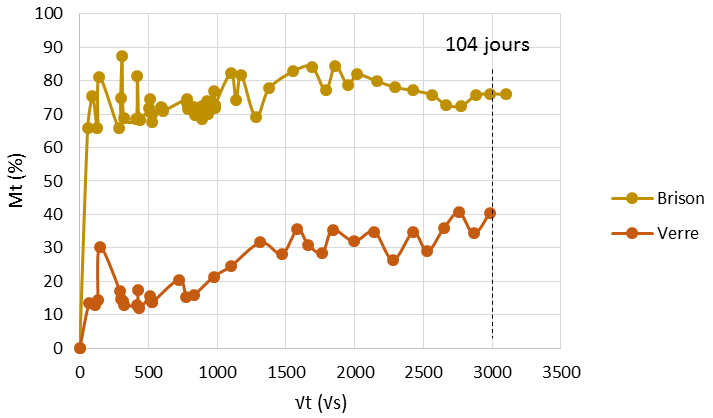


Figure III.11 : Absorption d'eau d'un tissu de verre et d'un tissu de chanvre (Brison).

III.1.3 Dans les composites

III.1.3.1 Paramètres influençant l'absorption

III.1.3.1.1 Reproductibilité

Avant toute chose, la reproductibilité des mesures est démontrée dans la Figure III.12, où le suivi gravimétrique de deux éprouvettes découpées dans une même plaque de composite est tracé. La superposition des deux courbes montre une bonne reproductibilité des mesures.

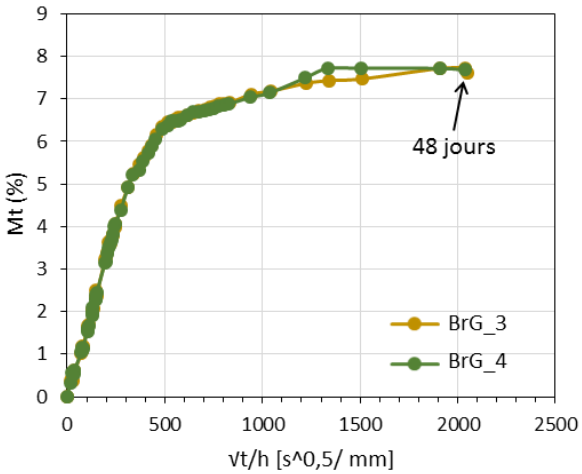


Figure III.12 : Absorption d'eau de deux éprouvettes du même matériau composite chanvre (Brison)/Greenpoxy 0/90.

III.1.3.1.2 L'épaisseur

La prise en eau étant fonction de l'épaisseur (équation(I.5) p.39), une différence entre les cinétiques d'absorption de deux matériaux d'épaisseurs différentes peut être observée expérimentalement. Pour s'affranchir de cet effet et permettre d'avoir plus de clarté dans la comparaison entre éprouvettes, la variable du temps est divisée par l'épaisseur de l'échantillon. Comme on peut le voir sur la Figure III.13, l'absorption paraît différente entre un échantillon de résine Epolam 2020 de 3,72 mm d'épaisseur et un échantillon d'Epolam 2022 (résine équivalente) de même géométrie excepté l'épaisseur (de 1,42 mm), mais lorsque le temps est rapporté à l'épaisseur, les deux courbes se superposent.

III.1.3.1.3 Le taux volumique de fibres

Pour les éco-composites, on a vu dans la littérature que la quantité de fibres influe sur la quantité d'eau que le matériau est capable d'absorber. Pour comparer des éprouvettes avec des taux volumiques de fibres différents (v_f), la teneur en eau M_t a été divisée par le v_f. On voit alors (Figure III.14) que les courbes de suivi gravimétrique de deux éprouvettes du même matériau

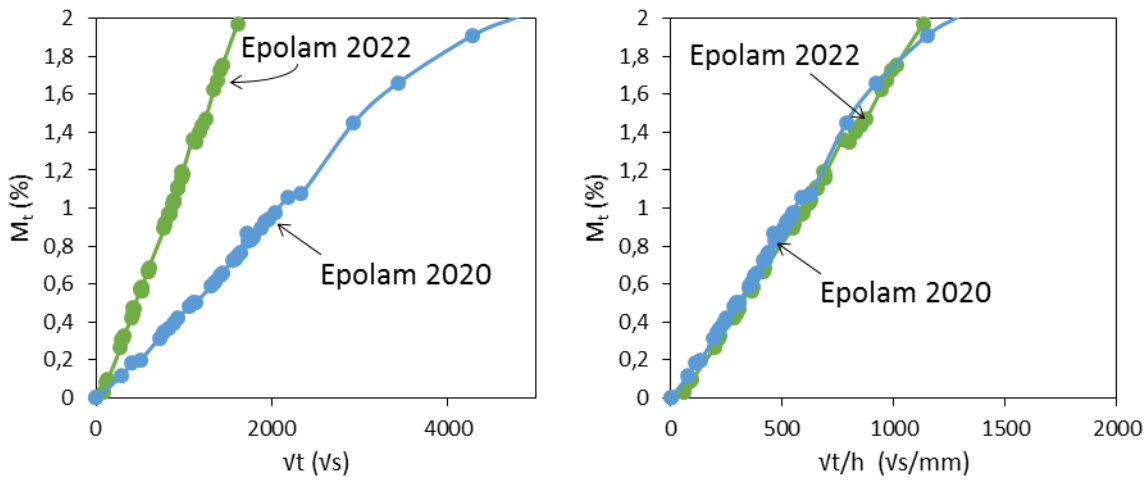


Figure III.13 : Influence de l'épaisseur sur l'absorption d'eau de résines époxy Epolam seules.

(Brison/Greenpoxy) mais de plaques différentes sont ainsi presque superposées (Figure III.14b). Les taux volumique de fibres des composites de cet exemple sont de 30 % pour l'éprouvette BrG4_1 et de 40 % pour l'éprouvette BrG13_2. Les taux volumiques moyens de chaque composite sont regroupés dans l'Annexe A.

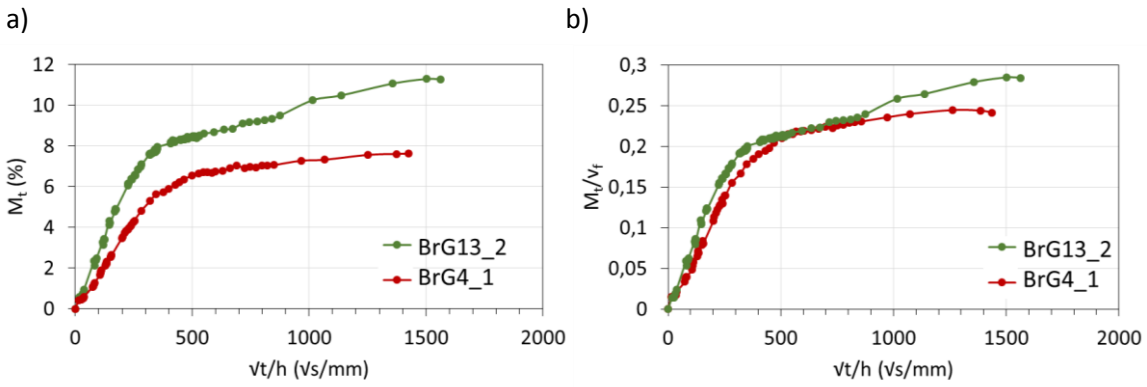


Figure III.14 : Influence du taux volumique de fibres sur l'absorption d'eau de composites chanvre/époxy 0/90 (Brison/Greenpoxy).

III.1.3.1.4 La résine

La quantité d'eau absorbée par les deux résines étant différente (Figure III.15a), cette différence se retrouve dans l'absorption d'eau des composites. Dans les courbes de suivis gravimétriques de la Figure III.15b, la racine carrée du temps est divisée par l'épaisseur, et l'absorption d'eau par le taux volumique de fibres. On voit donc ainsi, en éliminant l'influence de l'épaisseur et du taux de fibres sur l'absorption, qu'un composite chanvre/Greenpoxy absorbe davantage d'eau qu'un composite chanvre/Epolam (Figure III.15b).

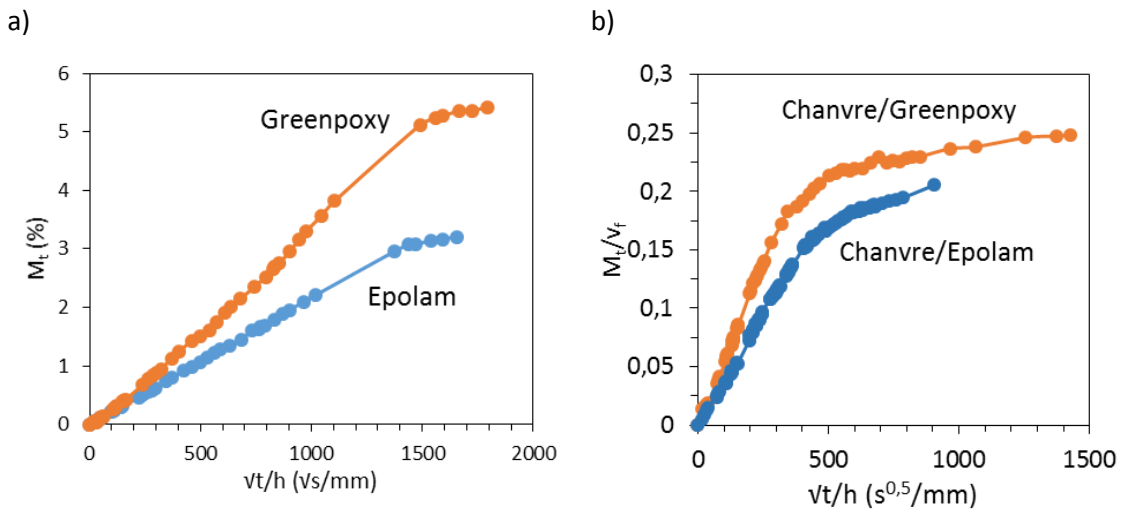


Figure III.15 : Influence de la résine utilisée sur l'absorption d'eau d'éprouvettes a) de résine seule b) de composites chanvre (Brison)/époxy 0/90.

III.1.3.1.5 La nature et l'orientation du tissu

Bien que le type de résine joue un rôle sur la cinétique d'absorption d'eau dans le composite, la nature du renfort l'influence davantage. La Figure III.16 montre le suivi gravimétrique d'un composite de résine Epolam renforcé de chanvre (Oléron) et d'un composite verre/Epolam. On constate un grand écart entre les valeurs, puisqu'on atteint à saturation une valeur de M_t/v_f de 0,23 pour le composite à fibres végétales, environ 11 fois plus élevée que pour le composite à renfort de verre (0,02).

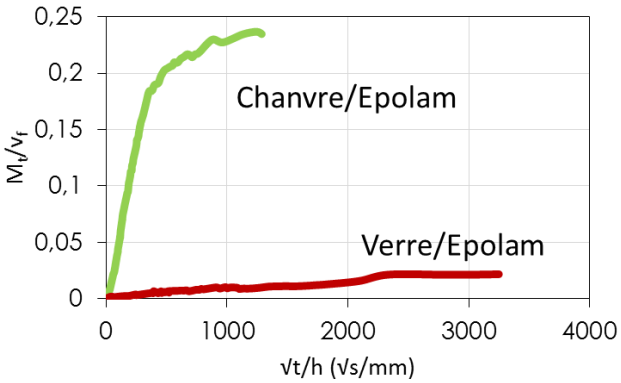


Figure III.16 : Influence de la nature du renfort sur l'absorption d'eau des composites 0/90 chanvre (Oléron)/Epolam et verre/Epolam.

Certaines éprouvettes de composites ont été découpées avec une orientation du tissu à 45°. Pour évaluer l'influence de l'orientation du renfort sur l'absorption d'eau, la Figure III.17 compare les cinétiques de diffusion d'eau dans des éprouvettes de chanvre (Oléron)/Epolam. Chaque courbe représente une moyenne de l'absorption de trois éprouvettes, un groupe étant

composé d'éprouvettes $[(0/90)]_7$ et l'autre d'éprouvettes $[(\pm45)]_7$. L'aire de chaque section de fils de chanvre en contact avec l'eau sur les tranches des éprouvettes est plus importante dans les éprouvettes ±45 que dans les éprouvettes 0/90. Comme les fils de chanvre sont hautement hydrophiles, cela pourrait peut-être résulter en une absorption plus importante. Cependant, comme on peut le voir sur la Figure III.17, aucune tendance distincte n'est visible entre les deux orientations des éprouvettes ; les écart-types des mesures couvrent les valeurs moyennes.

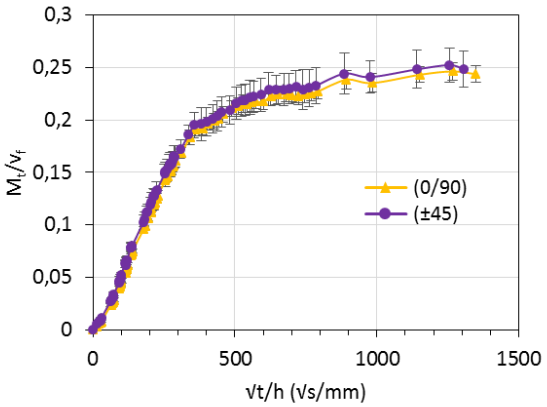


Figure III.17 : Influence de l'orientation du tissu sur l'absorption d'eau dans des composites chanvre (Oléron)/Epolam.

III.1.3.2 Comparaison des cinétiques de diffusion

On peut désormais comparer les différents matériaux dans de bonnes conditions, avec des courbes de sorption adaptées pour la comparaison. La Figure III.18 regroupe pour exemple les suivis gravimétriques d'éprouvettes de chaque composite étudié, à savoir chanvre (Brison)/Epolam $[(0/90)]_7$, chanvre (Brison)/Greenpoxy $[(0/90)]_7$, chanvre (Oléron)/Epolam $[(0/90)]_7$, chanvre (Oléron)/Epolam $[(\pm45)]_7$, avec, pour comparaison, un composite « classique », une éprouvette de verre/Epolam $[(0/90)]_7$.

On retrouve la différence d'absorption des résines entre les composites renforcés de Brison avec des résines différentes : le composite à matrice Greenpoxy absorbe davantage d'eau à saturation (M_t/v_f de 0,258) que celui avec la matrice Epolam (M_t/v_f de 0,207). En ce qui concerne le type de renfort, la comparaison entre deux composites 0/90 : OleE90_6 (Oléron/Epolam) et BrE6_2 (Brison/Epolam) montre que le composite Oléron/Epolam absorbe plus d'eau que le Brison/Epolam. Cette différence s'explique sans doute par l'utilisation de renforts faits avec des fils et une architecture différents. Le tissage du tissu Oléron est moins serré que celui du Brison (Figures II.11 et II.12, pp.67 et 68), ce qui pourrait faciliter l'absorption d'une quantité d'eau plus importante. Le nombre de jours nécessaires pour atteindre un plateau de saturation varie également selon les composites. Le composite de verre/Epolam est le plus rapide à atteindre une saturation, en 184 jours. Les deux éprouvettes BrG4_3 et OlE90_6 saturent en revanche aux environs de 600 jours. Les éprouvettes de BrE6_2 et OlE45_3 mettent des temps relativement proches au regard du temps total d'immersion (262 et 342 jours, respectivement).

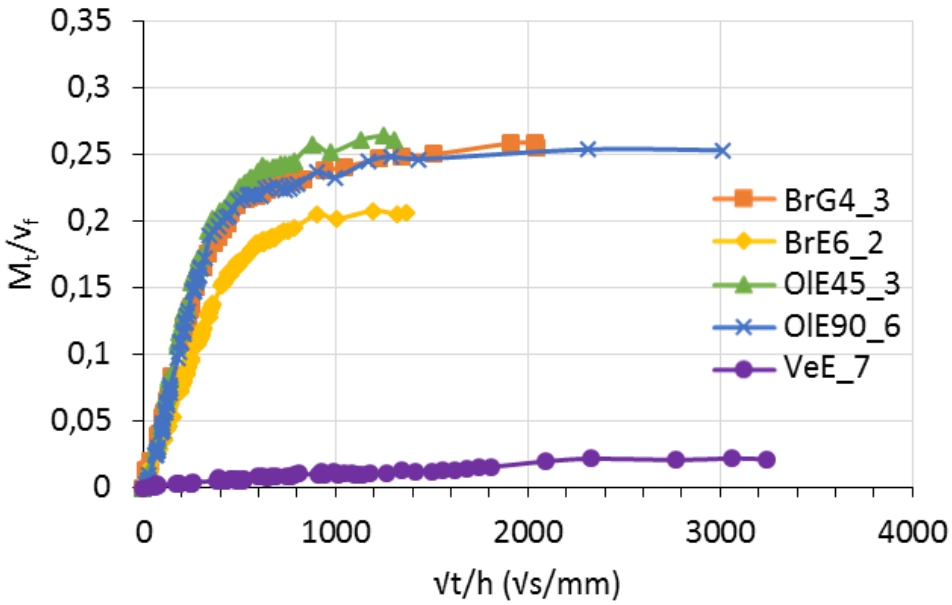


Figure III.18 : Absorption d'eau de composites chanvre/Epolam 0/90 (BrE6_2 et OleE90_6), chanvre/Epolam ±45 (OlE45_3), chanvre/Greenpoxy 0/90 (BrG4_3) et verre/Epolam 0/90 (VeE_7).

L'absorption d'eau d'un composite peut être en théorie calculée par une relation basée sur la loi des mélanges (équation III.1, [163]), où M_∞ est le taux d'absorption d'eau à saturation et m_f la fraction massique de fibres. Les indices c, m et f réfèrent au composite, à la matrice et aux fibres, respectivement.

$$M_{\infty c} = m_f M_{\infty f} + (1 - m_f) M_{\infty m} \qquad \text{(III.1)}$$

La fraction massique de fibres dans l'éprouvette BrE6_2 est égale à 39 %. Le taux d'absorption du tissu Brison est mesuré à environ 75 % et celui de la résine à 3,2 % (Figure III.19). D'après l'équation III.1, le taux d'absorption du composite devrait donc être égal à 31 %, or les mesures expérimentales montrent qu'elle est pour l'éprouvette concernée de 6,8 %. L'absorption réelle du composite est largement surestimée par la loi des mélanges, qui n'est donc pas applicable dans ce cas. Madsen *et al.* [163] utilisent cette loi des mélanges pour identifier l'absorption d'eau des fibres et de la matrice à partir de l'absorption d'un composite chanvre/PET. Le taux d'absorption des fibres calculé est alors de 18,5 % à 100 %HR. Cette valeur est en accord avec l'absorption de fibres de chanvre seules à 85 % d'humidité relative (12,2 % à saturation, [18]). À l'opposé, Symington *et al.* [105] mesurent une absorption de 133 % pour des fibres de chanvres immergées pendant une semaine. La différence d'absorption entre des fibres dans une atmosphère humide et des fibres en immersion semblerait être une condition pour l'applicabilité de la loi des mélanges. Pour les fibres immergées, l'eau peut être retenue plus facilement entre les fibres par capillarité, ce qui augmenterait significativement la teneur en eau mesurée. Dans un composite, l'espace entre les fibres est occupé par la matrice (en supposant un cas idéal), et

contient donc une quantité d'eau plus faible en comparaison. De plus, des phénomènes physiques internes peuvent peut-être influencer l'absorption, comme des contraintes résiduelles de cuisson.

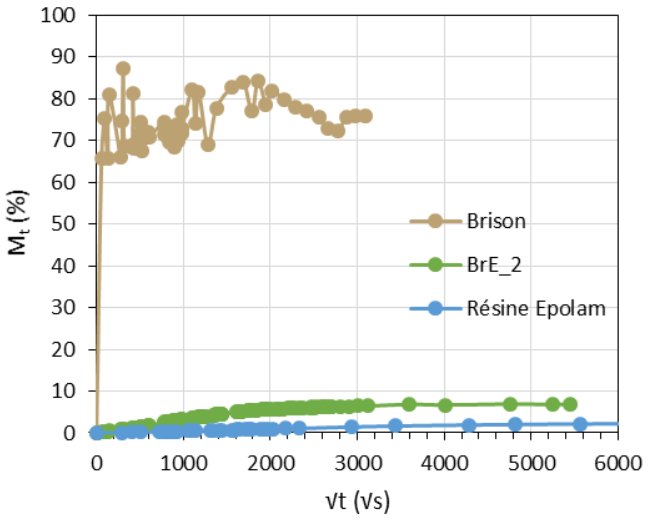


Figure III.19 : Absorption d'eau d'une éprouvette de composite Brison/Epolam et de ses constituants.

III.1.3.2.1 Modélisation de l'absorption par la loi de Fick

L'absorption d'eau des composites testés présente globalement un comportement proche de la loi de Fick (Figure III.18) : une première partie linéaire de la prise de masse par rapport à la racine carrée du temps est suivie par un plateau de saturation. Par exemple, on vérifie sur la Figure III.20 que la courbe expérimentale de l'absorption d'eau est proche d'un comportement Fickien pour les éprouvettes BrE6_2 et VeE_7.

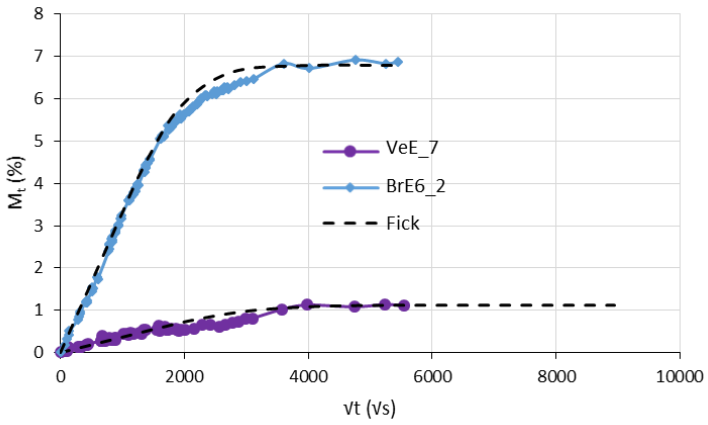


Figure III.20 : Modèle de Fick appliqué aux courbes de sorption des éprouvettes de composites 0/90 VeE_7 (verre/Epolam) et BrE6_2 (Brison/Epolam).

Les paramètres moyens d'absorption obtenus par la loi de Fick de toutes les éprouvettes de résines, de tissus, et de composites dont la prise de masse a été suivie sont présentés dans le Tableau III.3. On confirme que les coefficients de diffusion des éprouvettes Oléron/Epolam 0/90 et ±45 sont les mêmes au regard de l'intervalle d'incertitude. L'orientation du renfort dans le matériau ne semble donc pas avoir d'influence sur ce paramètre macroscopique. En revanche, le type de tissu utilisé modifie le coefficient de diffusion. En effet, le tissu de chanvre Brison est plus serré que l'Oléron et le coefficient de diffusion D des éprouvettes Brison/Epolam est donc plus faible que celui des éprouvettes Oléron/Epolam ($0{,}75.10^{-6}$ contre $1{,}50.10^{-6}$ mm²/s). Les éprouvettes de composite Brison/Greenpoxy ont quant à elles un coefficient de diffusion situé entre les deux ($1{,}12.10^{-6}$ mm²/s) car la résine Greenpoxy absorbe davantage que l'Epolam. Enfin, les éprouvettes à renfort de verre présentent logiquement le coefficient de diffusion et le taux d'absorption à saturation les plus faibles avec respectivement $0{,}060.10^{-6}$ mm²/s et 1,07 %.

Tableau III.3 : Paramètres de diffusion moyens de la loi de Fick des résines, tissus et composites étudiés.

Matériau	M_∞ **(%)**	M_∞/v_f	**k** (10^{-3} %.s$^{-0.5}$)	**h** (mm)	**D** (10^{-6} mm²/s)
Epolam	3,2		0,85	2,57	0,09
Greenpoxy	5,4		1,56	2,64	0,07
Tissu Brison	74 ± 5	0,74 ± 0,05	1,14	0,3	4,15
Tissu de verre	24 ± 10	0,24 ± 0,10	0,16	0,05	0,02
Oléron/Epolam 0/90	7,75 ± 0,34	0,245 ± 0,009	4,90 ± 0,15	4,35 ± 0,04	1,50 ± 0,27
Oléron/Epolam ±45	7,58 ± 0,04	0,247 ± 0,013	4,73 ± 0,11	4,30 ± 0,07	1,41 ± 0,15
Brison/Epolam	6,73 ± 0,16	0,203 ± 0,004	3,23 ± 0,30	4,09 ± 0,15	0,75 ± 0,16
Brison/Greenpoxy	7,60 ± 0,16	0,250 ± 0,006	4,60 ± 0,25	3,94 ± 0,07	1,12 ± 0,09
Verre/Epolam	1,07 ± 0,05	0,020 ± 0,001	0,35 ± 0,04	1,71 ± 0,03	0,06 ± 0,01

III.1.3.2.2 Modélisation de l'absorption avec le modèle de Langmuir

Pour certains des matériaux étudiés, la courbe d'absorption d'eau s'éloigne clairement du modèle Fickien (Figure III.21a et III.22a). En effet, la partie linéaire de la courbe de sorption est suivie par une phase d'absorption plus lente qui dévie de la loi de Fick. Cette phase se termine néanmoins par un plateau de saturation comme on peut le voir dans la Figure III.21a, où la durée de vieillissement plus importante de l'éprouvette OleE90_6 permet de confirmer la présence de ce plateau. Il est donc probable que les autres éprouvettes suivent un comportement proche.

Le modèle de Langmuir a été utilisé pour modéliser ce type d'absorption déviée de la loi de Fick. Les allures des courbes ainsi reproduites par les équations (I.12) et (I.13) pp.42-43 sont présentées dans les Figures III.21b et III.22b. Ces figures montrent que les points expérimentaux des éprouvettes chanvre/époxy sont nettement mieux suivis par ce modèle que par le modèle de Fick, y compris pour l'éprouvette BrE6_2 (Brison/Epolam) (Figure III.22b). Les paramètres de diffusion des éprouvettes-exemples et les paramètres β et γ (identifiés à l'aide d'un solveur non linéaire utilisant la méthode des moindres carrés dans Matlab) sont regroupés dans le Tableau

III.4. La valeur de κ est également reportée afin de pouvoir vérifier la condition à respecter au niveau des paramètres β et γ (qui doivent lui être inférieurs). Les valeurs des coefficients de diffusion des trois éprouvettes au comportement fortement non-Fickien (OlE45_3, BrG4_3 et OleE90_6) sont proches (de 1,2 à 1,4.10^{-6} mm²/s), ce qui est en accord avec les courbes de sorption (Figure III.18) où ces éprouvettes présentent des comportements voisins.

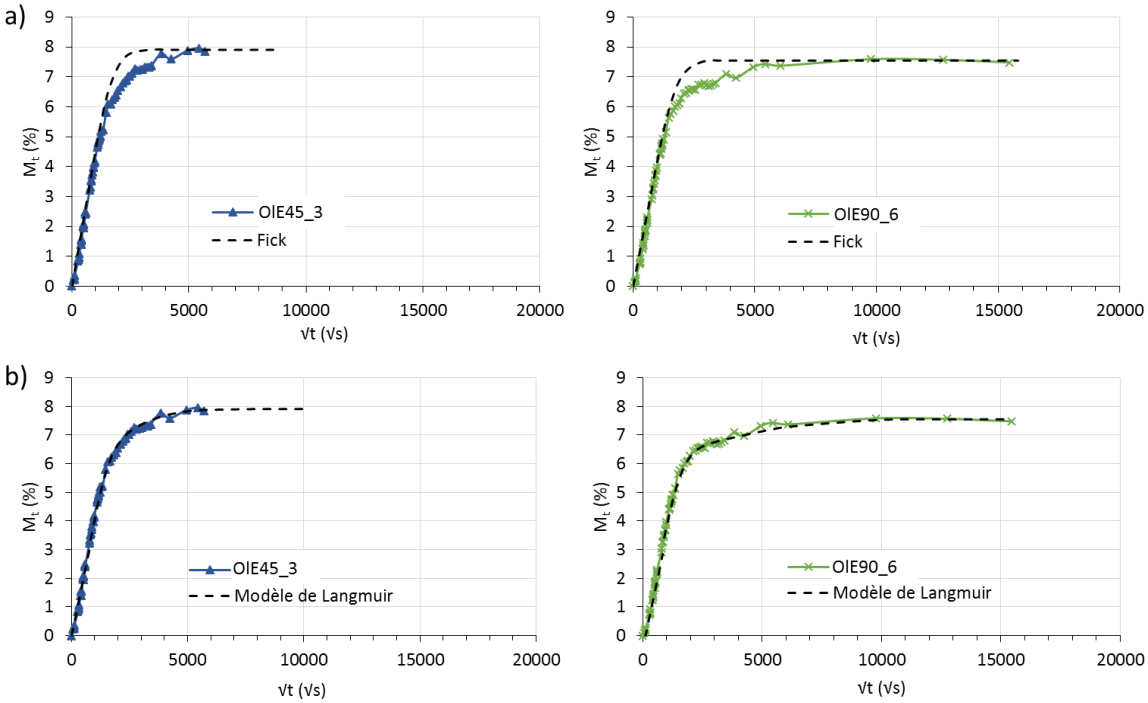


Figure III.21 : Courbes de sorption des éprouvettes de composites OlE45_3 (Oléron/Epolam ±45) et OleE90_6 (Oléron/Epolam 0/90) identifiées à l'aide du a) Modèle de Fick, b) Modèle de Langmuir.

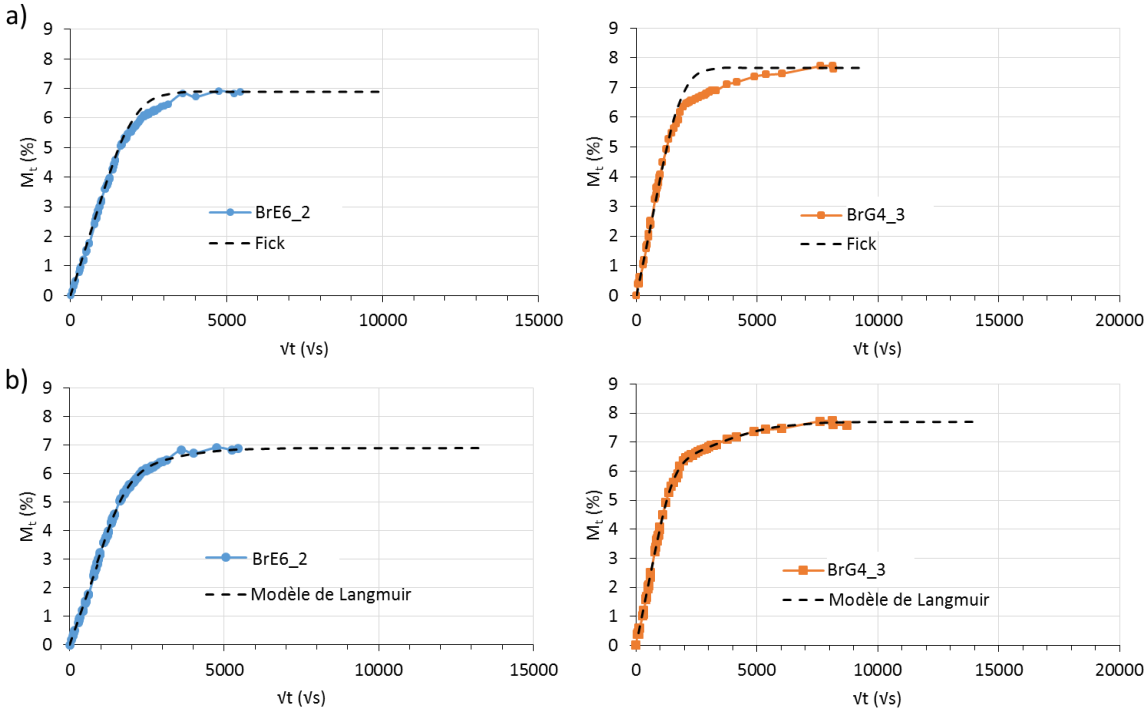


Figure III.22 : : Courbes de sorption des éprouvettes de composites BrE6_2 (Brison/Epolam 0/90) BrG4_3 (Brison/Greenpoxy 0/90) identifiées à l'aide du a) Modèle de Fick, b) Modèle de Langmuir.

Tableau III.4 : Paramètres de diffusion des éprouvettes exemples obtenus par le modèle de Langmuir.

Éprouvette	M_∞ **(%)**	**D (10^{-6} mm²/s)**	**β (s^{-1})**	**γ (s^{-1})**	**κ (s^{-1})**
OlE90_6	7,55	1,284	$4{,}00.10^{-8}$	$0{,}70.10^{-8}$	$7{,}06.10^{-7}$
OlE45_3	7,91	1,433	$12{,}0.10^{-8}$	$3{,}00.10^{-8}$	$7{,}48.10^{-7}$
BrG4_3	7,69	1,346	$6{,}41.10^{-8}$	$1{,}60.10^{-8}$	$8{,}34.10^{-7}$
BrE6_2	6,90	0,899	$10{,}3.10^{-8}$	$1{,}83.10^{-8}$	$5{,}60.10^{-7}$

III.1.3.3 Comparaison des variations de dimensions

L'absorption d'eau des matériaux provoque un gonflement des éprouvettes. Les mesures par pied à coulisse des volumes moyens des éprouvettes après environ 130 jours d'immersion dans l'eau à température ambiante sont présentées dans la Figure III.23. Le volume des éprouvettes Oléron/Epolam a augmenté de 4,0 %, quelle que soit l'orientation des fils de chanvre. Le tissu utilisé a, comme pour la quantité d'eau absorbée, une influence sur le gonflement puisque le volume moyen des éprouvettes de Brison/Epolam augmente de 6,7 %. Les éprouvettes de Brison/Epolam absorbent en revanche moins d'eau, alors que les fractions volumiques de fibres sont proches (31 ± 1 % pour l'Oléron/Epolam et 33 ± 0,3 % pour le Brison/Epolam). Le fait que le tissage soit plus tortueux dans le tissu Brison explique peut-être cette particularité et, éventuellement, des variations dans la composition chimique des fibres entre les deux renforts pourraient aussi modifier les propriétés d'absorption. Par ailleurs, le Brison/Greenpoxy présente un gonflement plus important de 7,9 % que le Brison/Epolam. Cela est cohérent avec la différence d'absorption mesurée entre ces deux matériaux (*cf.* Figure III.18). En comparaison, le volume des éprouvettes à renfort de verre reste stable, avec des valeurs de 5000 ± 205 mm³ et 5001 ± 553 mm³ avant et après le vieillissement hydrique, respectivement. Cela montre clairement une des problématiques propre aux composites renforcés de fibres végétales que ne rencontrent pas les composites à renforts de verre : le gonflement différentiel du renfort.

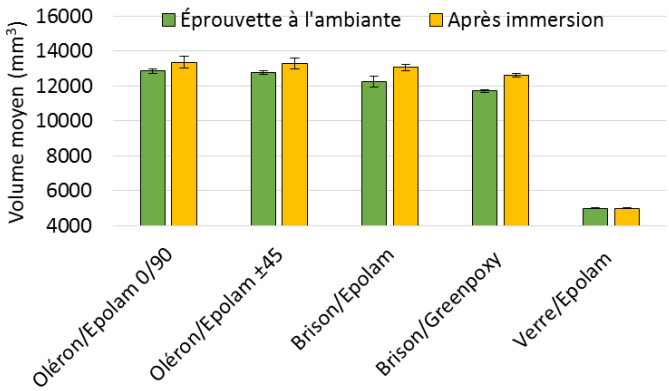


Figure III.23 : Variation de volume des éprouvettes de composites après une immersion d'environ 130 jours dans l'eau.

Chapitre III.2 Endommagements liés à la désorption

III.2.1 Blanchiment des éprouvettes

Lorsque les éprouvettes de composites à fibres de chanvre sont sorties de l'eau, un blanchiment progressif des éprouvettes a été observé sur les tranches. La Figure III.24 présente l'évolution de l'aspect d'une éprouvette Oléron/Epolam 2020 (orientation du tissu à ±45°) après différents temps passés hors de l'eau. L'éprouvette a préalablement subi un vieillissement hydrique de 266 jours d'immersion. On observe que le blanchiment commence d'abord par les tranches où les fils sont débouchants puis se propage vers l'intérieur de l'éprouvette.

Apolinario Testoni [114] rapporte également un changement de couleur d'un composite lin/polyester, plus précisément un jaunissement, après un vieillissement hydrique de 3600h (150 jours) à 30 °C. Il est mentionné dans la littérature que ce changement pourrait venir de la lixiviation de la lignine (la dégradation de la lignine est responsable du jaunissement du papier exposé à des UV) [164], mais il se trouve que la lignine est insoluble dans l'eau [108,165]. Pour les éprouvettes de cette étude, une explication mécanique est peut-être plus probable. La couleur étant similaire à celle observée dans la zone utile après traction sur les éprouvettes non vieillies (Figure III.25), il pourrait s'agir d'endommagements.

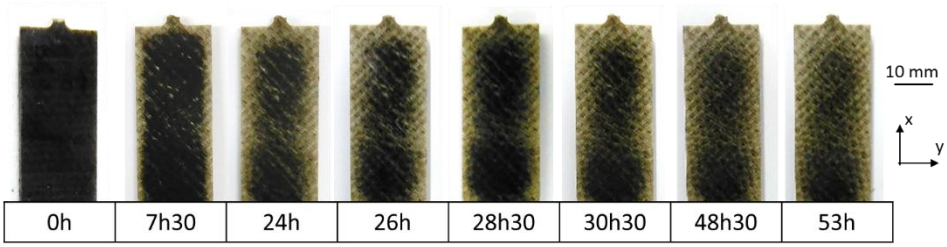


Figure III.24 : Désorption d'un talon d'une éprouvette chanvre (Oléron)/Epolam ±45 ; observation du changement de couleur au cours du temps.

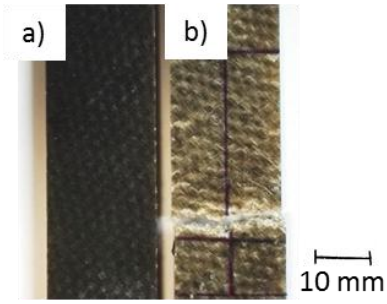


Figure III.25 : Zone utile d'éprouvettes chanvre (Oléron)/Epolam ±45 non vieillies a) vierge et b) après une rupture en traction.

III.2.2 Observations par tomographie X

Tout d'abord, pour savoir si le phénomène observé lors de la désorption de l'éprouvette à l'air ambiant est déjà présent pendant le vieillissement hydrique du matériau, une éprouvette de chanvre (Oléron)/Epolam ±45 en immersion a été analysée par tomographie X. Pour cela, un dispositif spécifique a été mis en place de manière à pouvoir effectuer une tomographie sur une éprouvette plongée dans l'eau. Ce dispositif permet de réduire la quantité d'eau traversée par les rayons et ainsi d'avoir suffisamment de visibilité (Figure III.26a). Il n'y a pas d'endommagements visibles dans les images obtenues (Figure III.26b), ce qui tend à montrer que l'endomagement est créé exclusivement lors de la désorption.

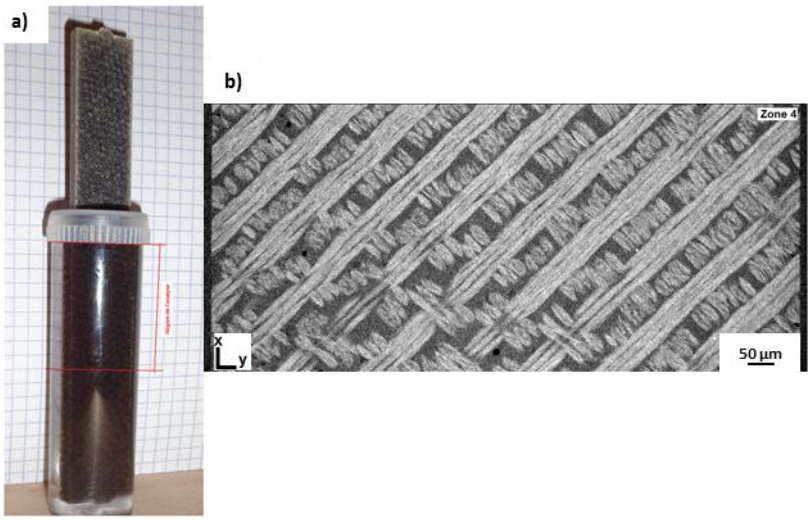


Figure III.26 : a) Dispositif utilisé pour l'analyse tomographique d'une éprouvette de composite chanvre (Oléron)/Epolam ±45 en immersion, b) tomographie X de l'éprouvette dans l'épaisseur.

Effectivement, après la sortie de l'eau, on observe sur les tomographies de l'échantillon quelques fissures qui longent les fils de chanvre, sur les bords de l'éprouvette. Les zones rouges à t = 1h (la durée nécessaire pour l'acquisition du volume par le tomographe) sur la Figure III.27 indique l'emplacement de quelques-unes de ces fissures. Ce résultat montre donc que le phénomène de blanchiment observé après la sortie de l'eau est dû à des fissures qui n'apparaissent pas pendant l'immersion mais seulement lors de la désorption. On a vu dans un talon de composite que l'endommagement créé au séchage se propage et est assez avancé après 24h (Figure III.24). Par tomographie, l'évolution de ces fissures après 24h à l'air libre n'est pas aisément visible (voir zones rouges à 24h sur la Figure III.27). Le positionnement identique de l'éprouvette dans le tomographe entre deux scans est délicat et les plans observés ne sont pas exactement les mêmes. La résolution des observations rend également difficile la détection des plus petites fissures (sur les images de la Figure III.27, 1 pixel mesure environ 18 µm), alors que le phénomène est bien visible à l'œil nu. Une investigation à plus petite échelle est donc nécessaire pour mieux comprendre le phénomène de micro-fissuration lors de la désorption, ce qui fera l'objet du chapitre IV.1.

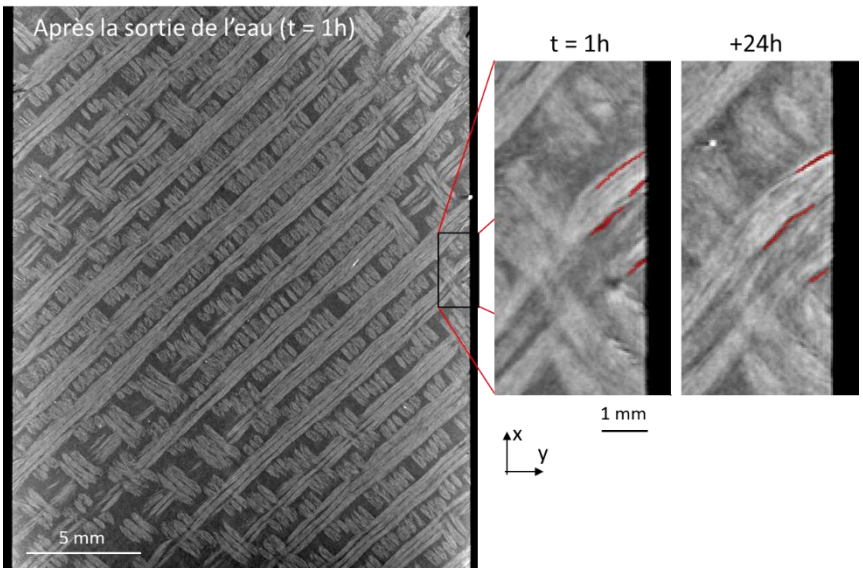


Figure III.27 : Tomographies X d'une éprouvette de composite chanvre (Oléron)/Epolam ±45, 1h et 24h après la sortie de l'eau (266 jours d'immersion).

Chapitre III.3 Influence sur le comportement en traction

III.3.1 Des résines

La méthode de suivi de marqueurs utilisée sur les éprouvettes de résines Epolam 2020 et Greenpoxy 56 nous a permis d'obtenir la déformation macroscopique de chaque éprouvette au cours des essais de traction. Les courbes contrainte-déformation sont présentées dans la Figure III.28 pour des éprouvettes stockées à l'ambiante ou vieillies dans l'eau (81 jours). On remarque tout d'abord que le vieillissement hydrique provoque, pour les deux résines, une diminution de la contrainte à rupture, qui passe par exemple de 59,0 MPa à 38,6 MPa pour la résine Epolam, et une augmentation de la déformation maximale (de 3,72 % à 9,57 % pour la Greenpoxy), et ce pour les deux résines. Elles présentent chacune un comportement fragile à l'ambiante, typique des polymères thermodurs, mais après le vieillissement hydrique, le comportement devient ductile.

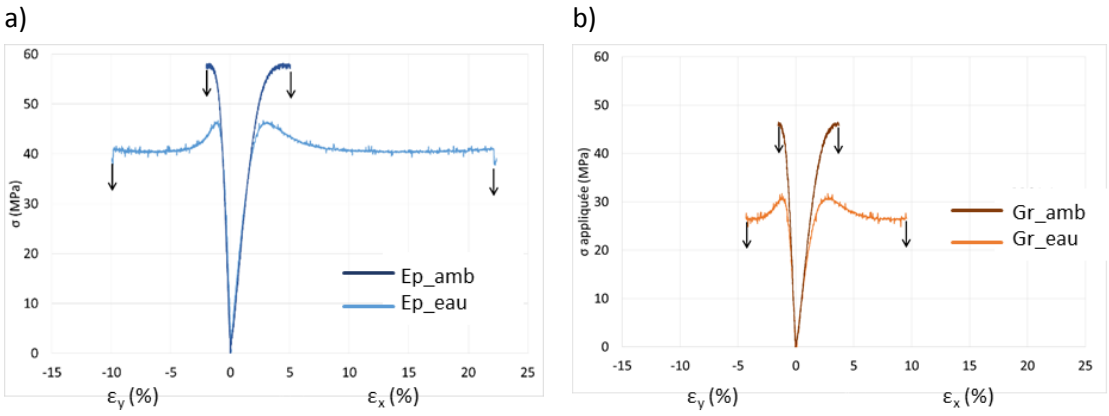


Figure III.28 : Courbes contrainte-déformation mesurées par suivi de marqueurs des éprouvettes de résines avant et après vieillissement hydrique (81j) a) Epolam et b) Greenpoxy

Les diagrammes en barres de la Figure III.29 permettent de constater que les propriétés mécaniques de la résine Epolam 2020, avant et après vieillissement hydrique, sont supérieures à celles de la Greenpoxy 56, en particulier en ce qui concerne la contrainte maximale et la contrainte à rupture. Les valeurs associées à ces graphiques sont regroupées dans le Tableau III.5.

Suite au vieillissement hydrique de 81 jours, on voit que le module de Young moyen passe de 3112 ± 273 MPa à 2673 ± 162 MPa pour les éprouvettes d'Epolam 2020, soit une baisse d'environ 14 %. Dans le cas de la résine partiellement bio-sourcée, cette baisse est d'environ 20 % (de 2509 ± 105 MPa à 2016 ± 39 MPa). En ce qui concerne les contraintes maximales et contraintes à rupture, la même tendance est observée. Leurs diminutions pour la résine

Greenpoxy sont plus importantes que pour l'Epolam (respectivement -37 % et -45 % pour la Greenpoxy contre -30 % et -35 % pour la résine Epolam).

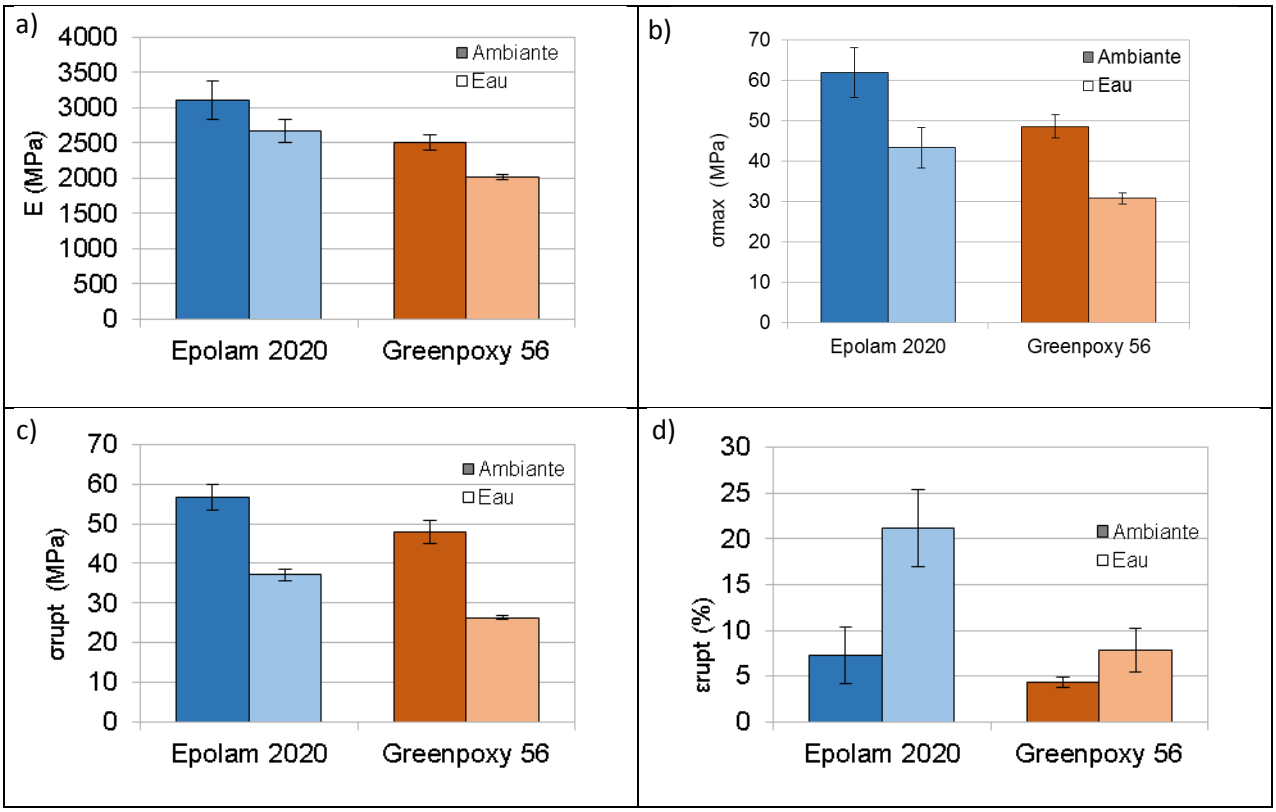


Figure III.29 : Influence du vieillissement hydrique (81 jours) sur les caractéristiques mécaniques des résines époxy utilisées ; a) Module de Young, b) Contrainte maximale, c) Contrainte à rupture, d) Déformation à rupture

Tableau III.5 : Évolution des caractéristiques mécaniques de traction pour les éprouvettes de résine après vieillissement hydrique (81 jours).

		E (MPa)	σ_{max} (MPa)	σ_{rupt} (MPa)	ε_{rupt} (%)	ν_{xy}
Résine Epolam	Sans eau	3112 ± 273	62 ± 6	57 ± 3	7,2 ± 3,1	0,38 ± 0
	Après eau	2673 ± 162	43 ± 5	37 ± 1	21,2 ± 4,2	0,40 ± 0,01
	évolution (%)	-14,1	-30	-35	+193	+5,3
Résine Greenpoxy	Sans eau	2509 ± 105	49 ± 3	48 ± 3	4,3 ± 0,5	0,38 ± 0,04
	Après eau	2016 ± 39	31 ± 1	26 ± 1	7,9 ± 2,4	0,45 ± 0,04
	évolution (%)	-19,7	-37	-45	+81	+18

Contrairement à son effet sur la résistance mécanique, le vieillissement hydrique provoque une augmentation de la déformation à rupture sur les deux résines étudiées. Elle augmente de 81 % pour la Greenpoxy et de 193 % pour l'Epolam (elle passe de 7,2 % avant vieillissement à 21,2 % après).

Ces résultats montrent que la résine Greenpoxy 56 est plus sensible au vieillissement hydrique que la résine 100 % synthétique au niveau du module élastique et de la contrainte à rupture, mais moins au niveau de l'augmentation de la déformation à rupture.

Une comparaison a été effectuée avec les mesures par DMA du module de conservation E' (à 25 °C) de la résine Greenpoxy à différentes durées de vieillissement hydrique (Figure III.8, p.98). La baisse du module E' mesurée par DMA est de 21 % après 73 jours d'immersion dans l'eau, proche de la diminution du module de Young mesuré en traction après un vieillissement de 81 jours (20 %).

III.3.2 Comparaison des différents composites

III.3.2.1 Propriétés mécaniques

Les tests de traction sur les éprouvettes de composites tissés avec extensomètre à couteaux ont permis de déterminer les propriétés mécaniques des composites 0/90 étudiés. Les courbes contrainte-déformation des matériaux non vieillis sont regroupées dans la Figure III.30. On peut voir dans cette figure que les composites à renfort végétal testés ici présentent des valeurs de contraintes maximales entre 50 MPa et 91 MPa. Les déformations à rupture sont très différentes d'une éprouvette à l'autre et s'étendent de 2,7 % à 7,2 % (en déformation machine). Ces écarts sont dus aux différents renforts et matrices utilisés. Le composite Brison/Greenpoxy possède un module de Young et une contrainte maximale plus faibles que ceux des éprouvettes de Brison/Epolam, ce qui rejoint les résultats obtenus par les essais sur les résines seules. L'éprouvette à renfort Oléron présente une déformation à rupture bien plus faible que celle du Brison/Epolam, ce qui montre l'effet du type de tissu utilisé. Enfin, la courbe σ-ε du composite verre/Epolam montre que ce matériau supporte des contraintes bien plus élevées (ici 346 MPa) et présente un module de Young plus important, grâce aux propriétés mécaniques plus élevées des fibres de verre.

Afin d'évaluer l'influence du vieillissement hydrique sur les propriétés en traction des matériaux, les figures qui suivent présentent les courbes contrainte-déformation obtenues pour chaque type de composite sans ou avec vieillissement hydrique, après saturation en eau.

Pour le composite chanvre (Brison)/Greenpoxy 0/90 (Figure III.31), on observe une forte augmentation de la déformation à rupture après le vieillissement hydrique (de 3,67 % à 7,85 %, respectivement). Le module de Young diminue (de 6296 MPa à 3431 MPa, soit une diminution de presque 50 %) et la contrainte maximale varie peu. On retrouve globalement les tendances observées dans la résine Greenpoxy après le vieillissement hydrique.

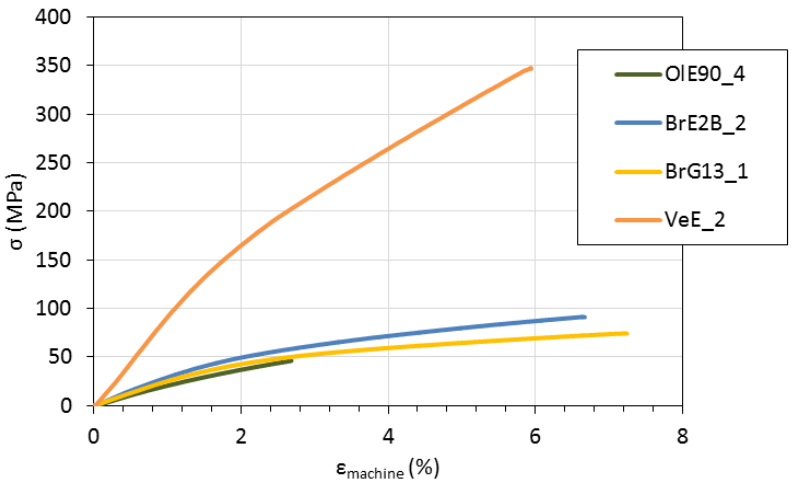


Figure III.30 : Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes non vieillies de composites 0/90 chanvre/Epolam (OlE90_4), chanvre (Brison)/Epolam (BrE2B_2), chanvre (Brison)/Greenpoxy (BrG13_1) et verre/Epolam (VeE_2).

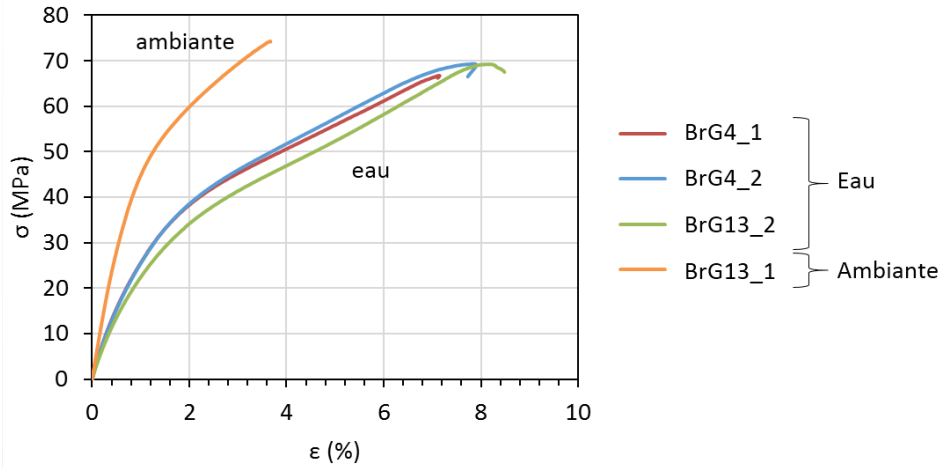


Figure III.31 : Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes chanvre (Brison)/Greenpoxy 0/90 sans et avec vieillissement hydrique (~350j).

Le comportement mécanique du Brison/Epolam après le vieillissement hydrique est similaire à celui du Brison/Greenpoxy (Figure III.32). La contrainte passe de 94 MPa à 72 MPa et le module de 7794 MPa à 3558 MPa. La déformation à rupture augmente largement, puisque la valeur moyenne passe de 3,6 % à 7,1 %. Comme précédemment, le comportement de ce matériau après vieillissement suit une évolution conforme à celle de la résine seule.

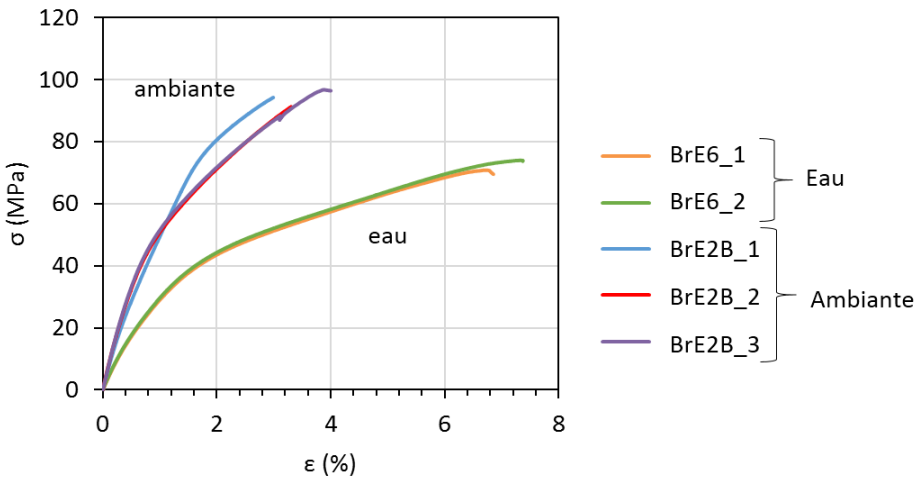


Figure III.32 : Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes chanvre (Brison)/Epolam 0/90 sans et avec vieillissement hydrique (344j).

La Figure III.33 regroupe les résultats obtenus pour les composites chanvre (Oléron)/Epolam 0/90 et ±45. Pour ces matériaux, les essais de traction ont été réalisés après trois types de conditionnement : à l'air ambiant, dans des sels dessicants, ou en immersion dans l'eau. Les mêmes tendances que pour les composites précédents (chanvre (Brison)/Greenpoxy et chanvre (Brison)/Epolam) sont observées après vieillissement hydrique : une diminution du module de Young et de la contrainte à rupture et une augmentation de la déformation à rupture. Ces effets sont beaucoup plus marqués pour les composites ±45 que pour les 0/90. En effet, dans cette configuration, la matrice est hautement sollicitée et le comportement du composite est beaucoup plus sensible aux modifications des propriétés de la résine. Ceci explique également que les éprouvettes ±45 à l'ambiante et dans les sels dessicants présentent les mêmes comportements alors qu'on observe au contraire une très nette diminution de la déformation à rupture lorsque le renfort est orienté à 0/90° par rapport à l'éprouvette à l'ambiante. L'effet du séchage apparaît donc plus important sur les fibres que sur la résine.

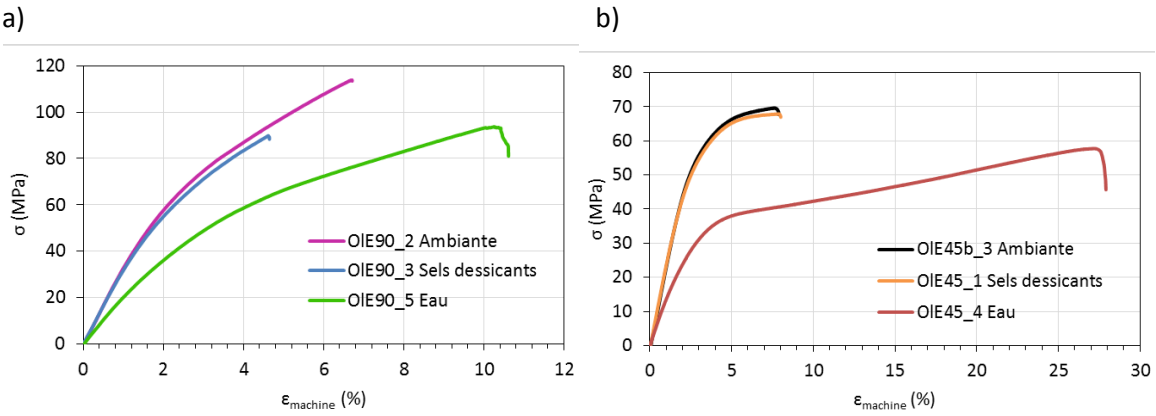


Figure III.33 : Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes chanvre (Oléron)/Epolam sans et avec vieillissement hydrique ou stockage dans les sels dessicants a) $[(0/90)]_7$ (370 j) et b) $[(\pm45)]_7$ (366j).

En revanche, pour le verre/Epolam $[(0/90)]_7$ les différences entre les éprouvettes vieillies et non vieillies sont très faibles, comme le montre la Figure III.34. La loi de comportement demeure la même : le module de Young change peu (26 ± 4 GPa en moyenne pour les éprouvettes non vieillies et 23 ± 2 GPa pour les éprouvettes vieillies), la contrainte à rupture ne diminue que de 8 % (de environ 352 MPa à 323 MPa) et la déformation à rupture n'est pas modifiée. Les fibres de verre ne sont donc pas dégradées par le vieillissement hydrique, et les modifications engendrées sur la matrice n'ont pas une influence significative étant donné que la direction de traction est parallèle aux fils de chaîne.

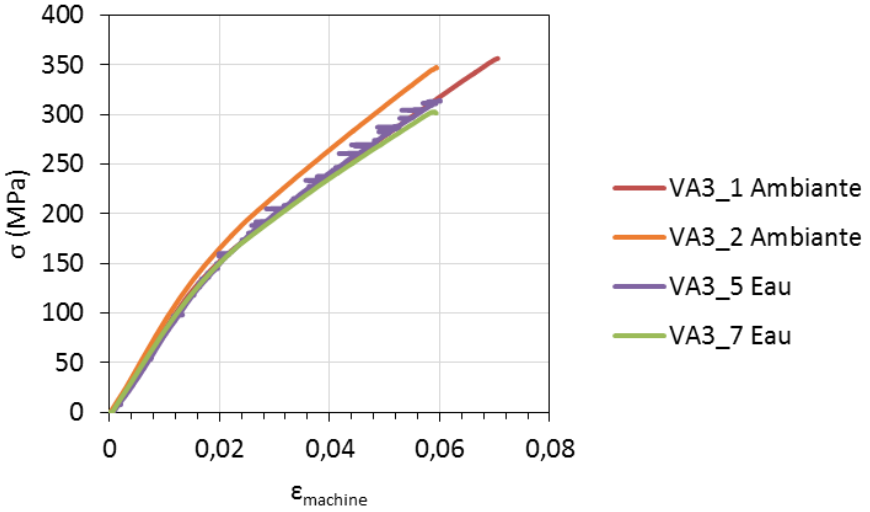


Figure III.34 : Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes verre/Epolam 0/90 sans et avec vieillissement hydrique (357j).

Afin de comparer les propriétés mécaniques des matériaux entre eux, la Figure III.35 représente les modules de Young de chaque type de composite avant et après vieillissement hydrique ou dans des sels dessicants. Les propriétés mécaniques associées à ces essais sont regroupées dans le Tableau III.6, p.122. On retrouve le fait que les modules de Young des composites à renfort de verre sont supérieurs à ceux des éco-composites. Les fibres de verre ont un module plus élevé, et, de plus, les fractions volumiques de fibres sont ici différentes : 54 ± 9 % pour les éprouvettes à fibres de verre et 31 ± 5 % en moyenne pour les autres. À l'ambiante, la comparaison entre les composites chanvre (Brison)/Greenpoxy et chanvre (Brison)/Epolam permet de confirmer que le module de l'Epolam est supérieur à celui de la Greenpoxy : cela se retrouve également au niveau des propriétés des composites. Avec la même résine mais deux renforts différents, le composite Oléron/Epolam présente un module de Young plus grand que le Brison/Epolam, ce qui montre l'influence du renfort sur les propriétés mécaniques : le fil du tissu Oléron est en effet moins torsadé (*cf.* section II.2.2 p.67). Enfin, les éprouvettes dont les renforts sont orientés à 45° ont les plus petits modules, ce qui s'explique par le fait que les fils ne sont pas sollicités dans leur direction longitudinale. Avec le renfort Oléron 0/90, le module de Young de l'éprouvette séchée dans les sels dessicants est plus faible que pour les éprouvettes à l'air ambiant (7805 MPa et 10272 MPa, respectivement). Pour le renfort à ±45, le module n'est pas modifié par

le séchage puisqu'on obtient 6012 MPa à l'ambiant et 6343 MPa pour l'éprouvette séchée. Placet *et al.* [137] ont montré que le module apparent de fibres de chanvre isolées augmente avec l'humidité ambiante. Ceci pourrait expliquer le module de Young moindre du composite $[(0/90)]_7$ sec. En revanche, pour le composite $[(\pm45)]_7$, l'orientation des fils rend cet effet négligeable.

On voit dans la Figure III.35 que les modules diminuent pour tous les composites après vieillissement hydrique. Ceux des composites Brison/Greenpoxy et Brison/Epolam sont les mêmes après le vieillissement (respectivement 3431 MPa et 3558 MPa), ce qui montre que le second a subi une diminution du module plus importante. Après l'immersion, l'Oléron/Epolam 0/90 conserve un module plus élevé que les autres éco-composites avec 5434 MPa et l'Oléron/Epolam ±45 le plus faible avec 3104 MPa.

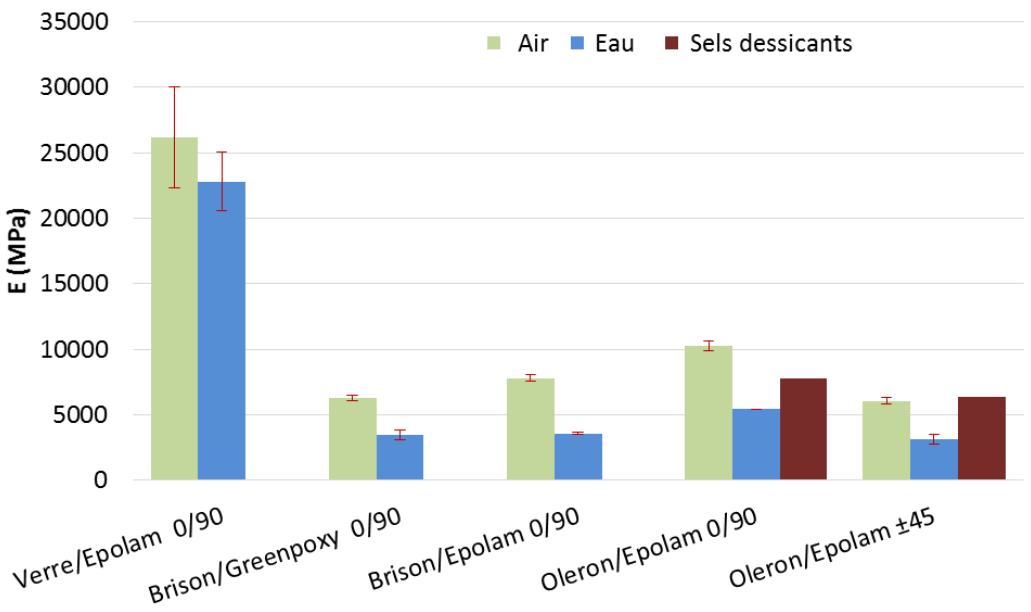


Figure III.35 : Modules de Young des différents composites chanvre/époxy ou verre/époxy testés avant et après vieillissement hydrique ou stockage dans les sels dessicants.

En ce qui concerne la contrainte maximale, la Figure III.36 montre qu'à l'ambiante comme après vieillissement hydrique, elle reste beaucoup plus grande pour le composite à fibres de verre que pour les éco-composites. La comparaison entre le Brison/Greenpoxy et le Brison/Epolam montre que la résine Epolam permet d'obtenir une contrainte maximale plus importante qu'avec la résine partiellement bio-sourcée (97 MPa contre 74 MPa, respectivement), comme pour le module de Young. Après le vieillissement hydrique, l'écart diminue et les deux matériaux présentent alors des contraintes maximales proches : 68 ± 2 MPa pour le Brison/Greenpoxy et 72 ± 2 MPa pour le Brison/Epolam. Pour cette propriété également, le composite à renfort Oléron 0/90 a la contrainte la plus élevée avec 109 MPa et les éprouvettes $[(\pm45)]_7$ la plus faible avec 66 MPa. Après l'immersion, ce classement est conservé ; on descend à 93 MPa pour le $[(0/90)]_7$ et à 57 MPa pour le renfort à ±45°.

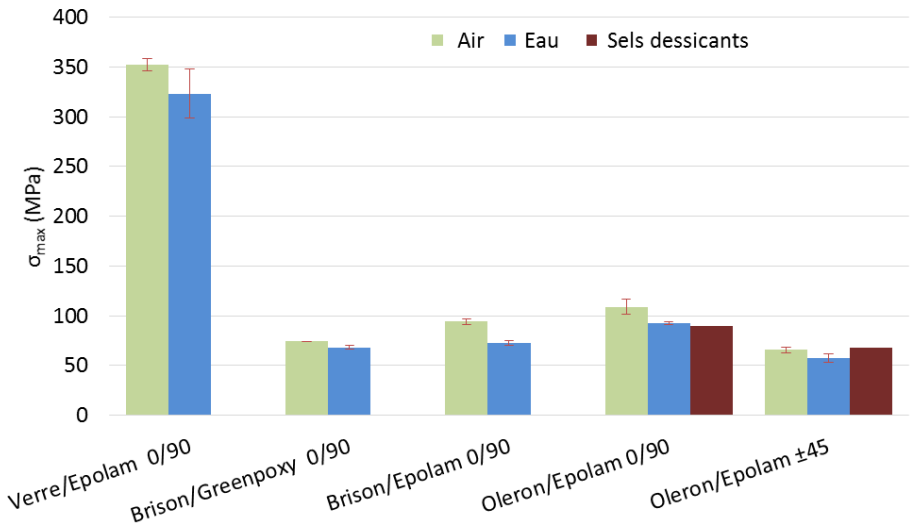


Figure III.36 : Contrainte maximale des différents composites chanvre/époxy ou verre/époxy testés avant et après vieillissement hydrique ou stockage dans les sels dessicants.

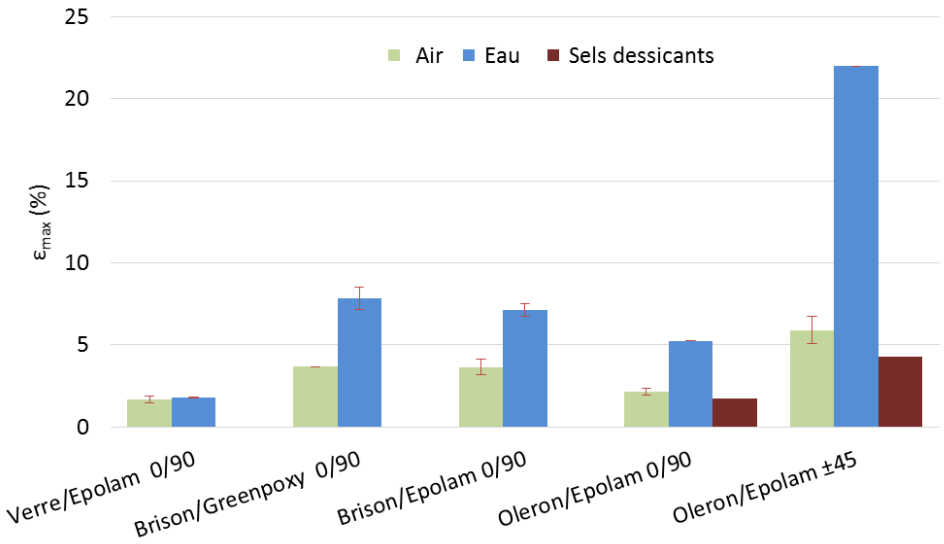


Figure III.37 : Déformation à rupture des différents composites chanvre/époxy ou verre/époxy testés avant et après vieillissement hydrique ou stockage dans les sels dessicants.

Enfin, la Figure III.37 présente les valeurs de déformation à rupture. Ici, le composite à renfort synthétique se déforme le moins, ce qui est cohérent avec le comportement fragile des fibres de verre. Les déformations à rupture des Brison/Greenpoxy et Brison/Epolam à l'ambiante sont identiques (3,67 % et 3,66 %, respectivement) mais sont, en moyenne, légèrement différentes à l'état humide avec 7,9 % et 7,1 %. L'écart entre les déformations à rupture des deux

éprouvettes est tout de même bien moindre que pour les résines seules ; la présence du renfort a pu réduire cette différence. L'Oléron/Epolam présente quant à lui des valeurs plus faibles que le Brison/Epolam, aussi bien avant qu'après le vieillissement hydrique puisqu'on mesure respectivement 2,2 % et 5,2 % de déformation, ce qui s'explique sans doute par une tortuosité plus grande des fils dans le tissu Brison que dans le tissu Oléron (*cf.* Figures II.11 et II.12). Lorsque le renfort est orienté à 45°, la déformation à rupture est la plus grande, avec 5,9 % pour les éprouvettes à l'air ambiant et 22,0 % pour le matériau vieilli. En ce qui concerne le séchage dans les sels dessicants, il apparaît que les composites voient leur déformation à rupture diminuer par rapport à celles des matériaux conservés à l'air ambiant, ce qui va dans le sens où la prise en eau du matériau augmente la déformation à rupture.

La Figure III.38 montre l'évolution relative due au vieillissement hydrique des propriétés mécaniques des éprouvettes testées. De manière générale, on remarque, comme on l'a vu précédemment, une diminution du module de Young et de la contrainte maximale et une augmentation de la déformation à rupture. Les pertes au niveau du module de Young sont plus élevées pour les éco-composites : on mesure une diminution de 13 % pour le verre/Epolam et de 39 % à 54 % pour les composites à renfort de chanvre. Le module le plus affecté est celui du Brison/Epolam avec 54 % de réduction, alors que le Brison/Greenpoxy voit le sien diminuer de 46 %. La Greenpoxy permet donc ici de réduire l'effet du vieillissement hydrique sur le module de Young. Avec cette résine, la baisse de la contrainte à rupture est également plus petite qu'avec l'Epolam (8 % contre 13 %), mais l'augmentation de la déformation à rupture est légèrement plus grande (114 % contre 95 %).

Si le verre/Epolam voit sa déformation maximale n'augmenter que de 6 % après le vieillissement hydrique, celle des éco-composites $[(0/90)]_7$ augmente d'environ 100 %, valeur qui atteint 314 % pour le $[(\pm45)]_7$ (Oléron/Epolam).

Ces résultats montrent bien que l'effet de l'immersion dans l'eau est plus marqué pour les composites à renforts naturels. Les endommagements observés à la désorption dans les éco-composites (*cf.* chapitre III.2, p.110), jouent sans doute un rôle important dans l'évolution des propriétés mécaniques des éprouvettes. De plus, la modification des propriétés des éprouvettes après immersion dépend de la résine utilisée, du type de renfort et de son orientation.

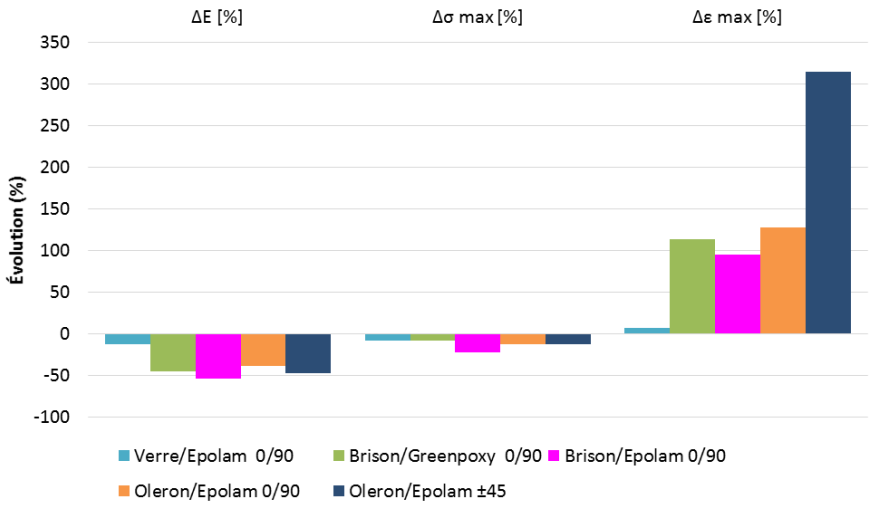


Figure III.38 : Évolution des propriétés des différents composites testés avant et après vieillissement hydrique jusqu'à saturation (~350 jours).

Tableau III.6 : Évolution des caractéristiques mécaniques de traction pour les éprouvettes de composites après vieillissement hydrique jusqu'à saturation.

		E (MPa)	σ_{max} (MPa)	ε (%)
Verre/Epolam 0/90	Sans eau	26200 ± 3800	352 ± 6	1,7 ± 0,2
	Après eau	22800 ± 2240	323 ± 24	1,8 ± 0,03
	Évolution (%)	-13	-8,1	+6,6
Brison/Greenpoxy 0/90	Sans eau	6295 ± 225	74 ± 1	3,7 ± 0,1
	Après eau	3431 ± 375	68 ± 1	7,9 ± 0,7
	Évolution (%)	-46	-7,9	+114
Brison/Epolam 0/90	Sans eau	7793 ± 231	94 ± 3	3,7 ± 0,5
	Après eau	3558 ± 20	72 ± 2	7,1 ± 0,4
	Évolution (%)	-54	-23	+95
Oléron/Epolam 0/90	Sans eau	10272 ± 400	109 ± 8	2,2 ± 0,2
	Après eau	5434 ± 400	93 ± 1	5,2 ± 0,1
	Évolution (%)	-39	-13	+128
Oléron/Epolam ±45	Sans eau	6037 ± 254	66 ± 3	5,9 ± 0,9
	Après eau	3104 ± 625	57 ± 4	22,0 ± 0,1
	Évolution (%)	-48	-13	+314

III.3.2.2 Suivi des endommagements

Les essais de traction sur éprouvettes de composites ont été suivis par émission acoustique afin d'évaluer l'influence du vieillissement hydrique sur les endommagements.

Indépendamment de la charge appliquée sur les éprouvettes, le vieillissement hydrique peut influencer la vitesse de propagation des ondes acoustiques ainsi que l'atténuation de l'intensité des ondes entre les deux capteurs. La vitesse de propagation des ondes acoustiques a

été mesurée avant l'essai de traction en déterminant le temps de parcours d'un capteur à l'autre dans chaque éprouvette avant et après vieillissement hydrique. Le Tableau III.7 montre que la vitesse de propagation diminue de 3000 m/s à 2300 m/s et 2500 m/s dans les composites chanvre (Oléron)/Epolam 0/90 et ±45, respectivement. Dans le composite verre/Epolam, la vitesse de l'onde acoustique reste quasiment stable malgré le vieillissement hydrique, à la dispersion près. Cette différence peut d'expliquer par le fait que les fibres de verre ne sont pas affectées par l'absorption d'eau et qu'il n'y a pas de fissures créées à la désorption d'eau dans les composites à renfort de verre contrairement à ceux à renfort de chanvre.

L'atténuation de l'amplitude des ondes acoustiques a été évaluée avant les essais de traction en mesurant dans chaque éprouvette avant et après vieillissement hydrique la différence entre l'amplitude d'un signal acoustique émis par un capteur et l'amplitude de ce signal reçu par le second capteur. Les résultats montrent que l'atténuation n'est pas modifiée pour les éprouvettes 0/90, que ce soit à renfort de chanvre ou de verre. Avec le renfort ±45, l'atténuation des éprouvettes chanvre/Epolam est légèrement plus faible après le vieillissement hydrique que pour les éprouvettes à l'ambiante (diminution de 15 %).

Pour le suivi par émission acoustique lors des essais de traction, seules les variations de la vitesse de propagation dans les éprouvettes à renfort de chanvre ont donc été prises en compte.

Tableau III.7 : Influence du vieillissement hydrique sur la vitesse de propagation de l'onde acoustique et l'atténuation de l'amplitude.

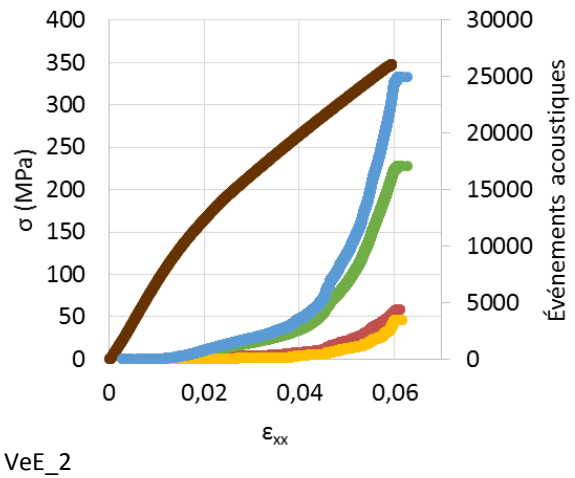
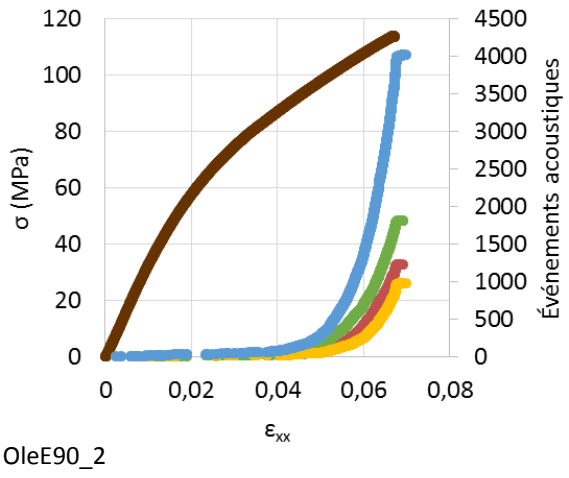
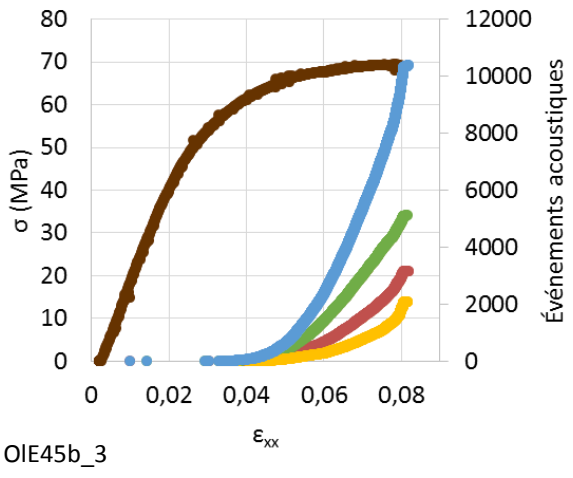
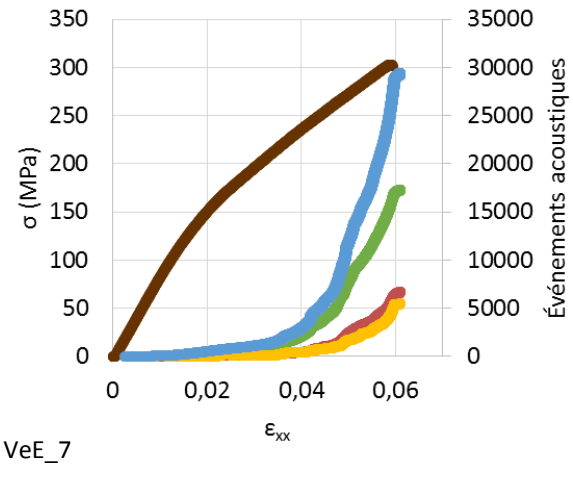
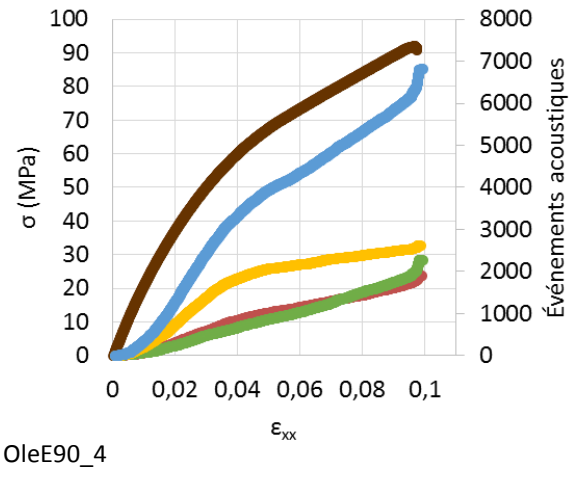
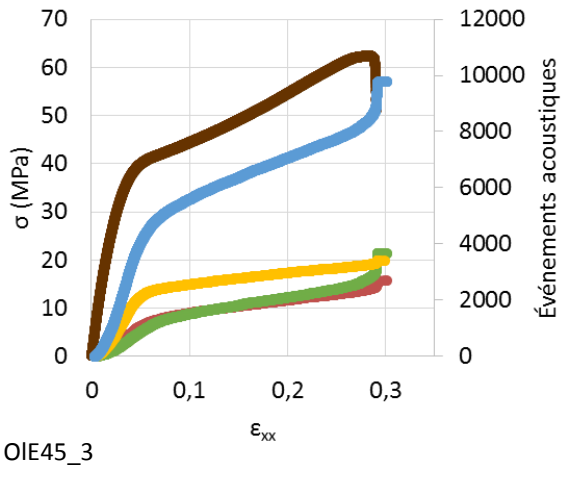
	Vieillissement hydrique	Vitesse de propagation (m/s)	Atténuation (dB)
Oléron/Epolam 0/90	sans	3000	14,5 ± 0,71
	avec	2300	14,3 ± 3,2
Oléron/Epolam ±45	sans	3000	23 ± 0,5
	avec	2500	19,5 ± 0,6
Verre/Epolam 0/90	sans	4000 ± 250	6,75 ± 0,96
	avec	3760 ± 340	11,3 ± 4,9

Le Tableau III.8 présente les courbes contrainte-déformation et le nombre cumulé d'événements acoustiques enregistrés pour les composites testés en traction avec le dispositif d'émission acoustique. Les événements correspondant à chaque gamme d'amplitudes associée à un endommagement spécifique sont tracés séparément. Pour le verre/Epolam, il y a peu de différence entre les graphiques obtenus avant et après vieillissement hydrique. La distribution des événements acoustiques est semblable, avec une quantité prépondérante de fissurations matricielles et des valeurs inférieures mais très proches pour la décohésion fibre/matrice et les ruptures de fibres. L'augmentation des événements acoustiques est plutôt faible au début de l'essai mais accélère à l'approche de la rupture, correspondant à une multiplication logique des endommagements. Les fissurations matricielles sont les premières à augmenter pour les deux éprouvettes (vieillie et non vieillie), ce qui est cohérent avec le fait que la matrice possède une résistance plus faible que les fibres de verre.

Pour les éco-composites, les résultats obtenus sur les éprouvettes non vieillies ont une forme assez similaire à celle du composite à renfort synthétique : les événements acoustiques sont peu présents au début de l'essai mais augmentent fortement à partir d'une certaine déformation. Cette déformation est d'environ 4 % pour les deux éprouvettes. Par contre, les quantités d'événements acoustiques associées à chaque endommagement sont mieux équilibrées. Les fissurations matricielles ne sont plus nettement prépondérantes, même si elles restent les plus nombreuses, suivies par les décohésions fibre/matrice, beaucoup plus présentes que dans le verre/Epolam, et enfin par les ruptures de fibres. Ces proportions témoignent de la faiblesse de l'interface fibre/matrice dans ces matériaux par rapport au verre/époxy.

Après le vieillissement hydrique, l'évolution des événements acoustiques dans les éprouvettes chanvre/époxy est complètement modifiée. En effet, des événements ont lieu dès le début de l'essai et leur nombre augmente rapidement dans un premier temps, avant de ralentir au voisinage de la limite élastique. Une dernière augmentation est ensuite visible à l'approche de la rupture. Cette modification très nette de l'évolution des événements acoustiques peut s'expliquer par la présence des endommagements qui se sont créés dans les éprouvettes dès leur sortie de l'eau, comme montré dans le chapitre III.2 p.110. En effet, ces endommagements étant déjà créés, leurs propagations peuvent générer des événements acoustiques dès le début de

Tableau III.8 : Nombre cumulé d'événements acoustiques et contrainte mesurés en fonction de la déformation machine

État	verre/Epolam 0/90	Oléron/Epolam 0/90	Oléron/Epolam ±45
Non vieilli			
Après immersion dans l'eau			

Contrainte — Nombre cumulé d'événements acoustiques — Fissuration matricielle — Décohésion fibre/matrice — Rupture de fibre

l'essai alors que pour les éprouvettes non vieillies, il faut atteindre des valeurs suffisamment élevées de contrainte avant de pouvoir créer des endommagements et donc enregistrer des événements acoustiques. Pour les deux orientations de renfort étudiées, ce sont les ruptures de fibres qui deviennent prépondérantes par rapport aux deux autres types d'endommagements (interfacial et matriciel). Ce phénomène s'explique probablement par la grande sensibilité à l'eau des fils d'origine végétale, fortement hydrophiles.

Toutefois, la séparation des événements acoustiques en différents groupes est une étape délicate, et différente d'une équipe de recherche à l'autre. Plusieurs méthodes existent, de différentes complexités, et qui prennent en compte plus ou moins de paramètres expérimentaux. Cela mène à des résultats très différents, comme par exemple pour Assarar *et al.* [119] qui constatent que le nombre d'événements acoustiques associés à la décohésion fibre/matrice et aux ruptures de fibres diminue jusqu'à disparaître en fonction de la durée du vieillissement hydrique pour du lin/époxy. En effet, une meilleure définition des gammes d'amplitudes des matériaux vieillis permettrait de rendre ces résultats plus fiables. Pour cela, des essais complémentaires sont nécessaires afin de faire la séparation des événements acoustiques liés aux constituants des composites après le vieillissement hydrique. De plus, le vieillissement hydrique a pu modifier les bornes de chaque classe d'émission acoustique, ce qui n'a pas été pris en compte ici. Les résultats obtenus permettent donc seulement de décrire des tendances dans la répartition des endommagements après vieillissement hydrique.

III.3.2.3 Faciès de rupture

Des observations microstructurales ont été réalisées sur des faciès de rupture de composites 0/90 chanvre (Oléron)/époxy et verre/époxy. Les Figures III.39 et III.40 présentent des images MEB prises après les essais de traction afin de comparer les matériaux avec et sans vieillissement hydrique. Les détails mentionnés ci-après sont désignés par des flèches. Pour le composite chanvre/époxy, on peut voir qu'au niveau des fils, l'adhérence entre le chanvre et la résine est de meilleure qualité pour l'éprouvette non vieillie (Figure III.39a), alors que dans le composite soumis au vieillissement hydrique, on distingue des décohésions entre le fil et la matrice (Figure III.39b). À l'échelle des fibres, les micrographies montrent que pour le composite non vieilli de nombreuses fibres ont rompu au même niveau que la résine (Figure III.39c) alors qu'après le vieillissement, les fibres présentent le plus souvent une partie déchaussée (Figure III.39d), ce qui montre une détérioration de l'adhérence interfaciale.

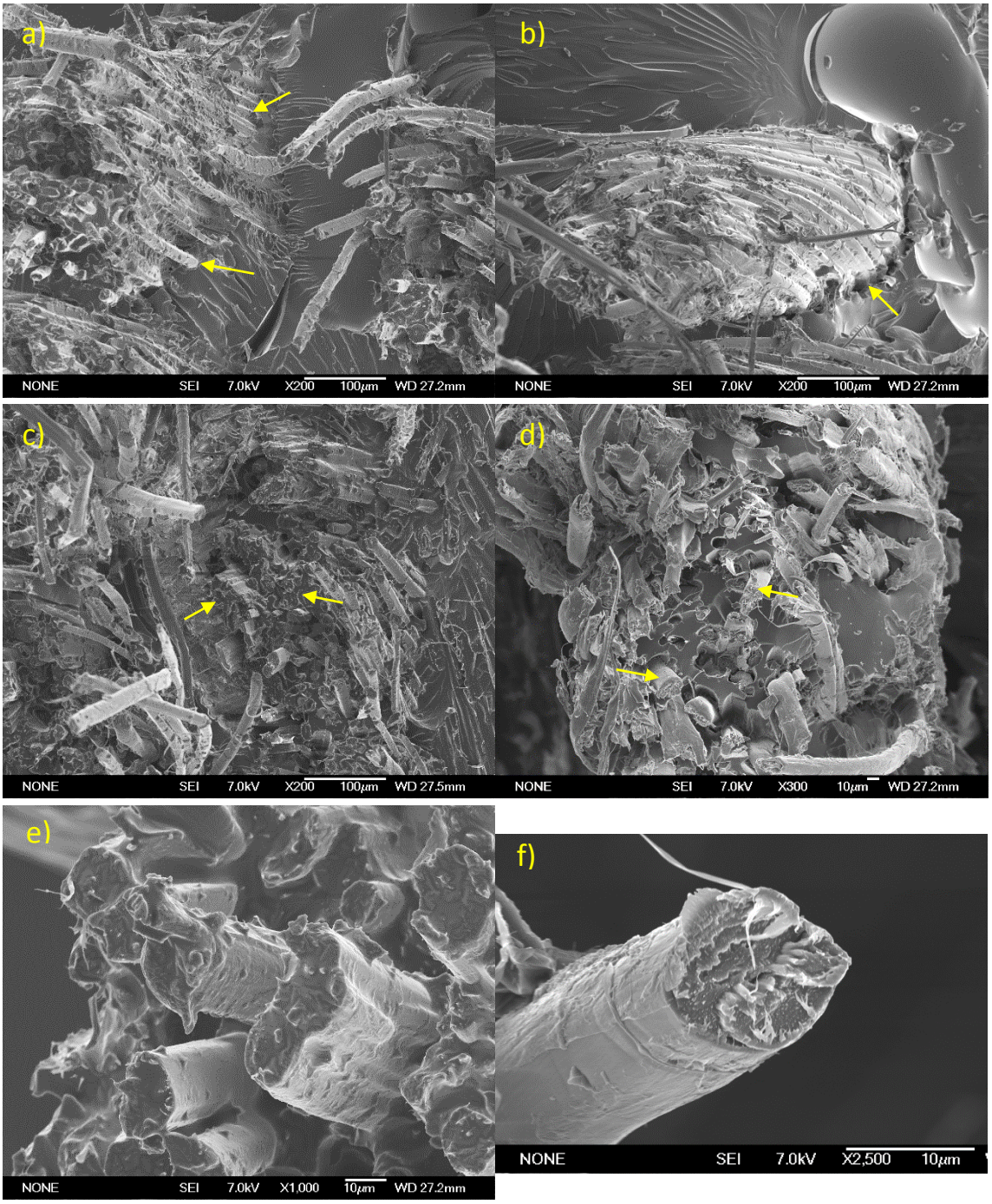


Figure III.39 : Faciès de rupture en traction d'éprouvettes chanvre (Oléron)/Epolam $[(0/90)]_7$ a,c,e) non vieillie, b,d,f) vieillie par immersion pendant 1 an.

Dans le composite à renfort de verre non vieilli, on observe assez peu de décohésions entre les fibres restées dans la matrice et cette dernière (Figure III.40a). En revanche, dans certaines zones de l'éprouvette vieillie la déformation de la résine est importante – signe de la plastification de la résine – et quelques décohésions apparaissent (Figure III.40b).

Ces observations confirment la plus grande dégradation des composites à renfort de chanvre après vieillissement hydrique, avec, en particulier, l'affaiblissement de l'interface chanvre/époxy.

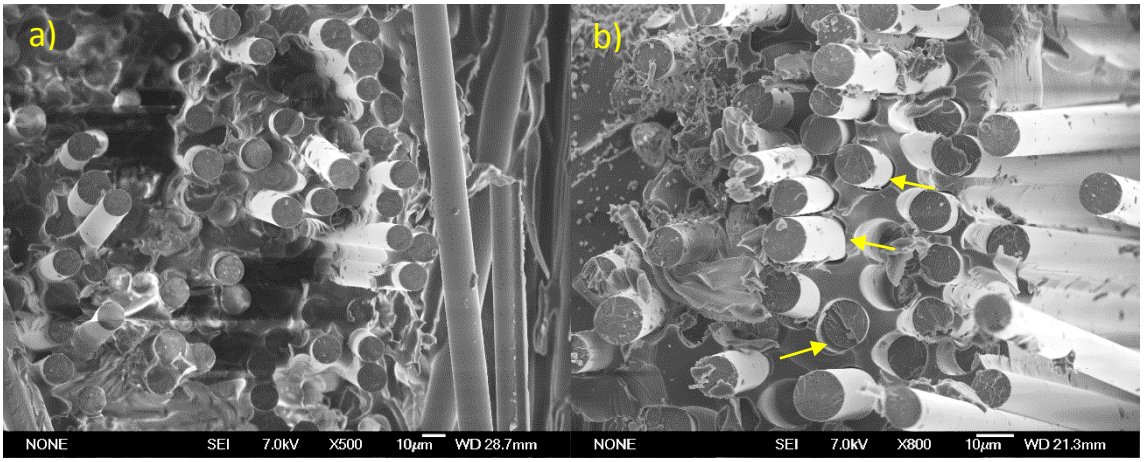


Figure III.40 : Faciès de rupture en traction d'éprouvettes verre/Epolam 0/90 a) non vieillie, b) vieillie par immersion pendant 1 an.

III.3.3 Analyse couplée tomographie/émission acoustique

Afin de mieux comprendre le processus d'endommagement en traction dans les éprouvettes d'éco-composite avant et après le vieillissement hydrique, des essais originaux permettant une analyse couplée entre tomographie et émission acoustique ont été développés. Les matériaux testés sont les composites chanvre (Oléron)/Epolam ±45. Deux éprouvettes ont été testées, la première à l'état ambiant et la seconde après une immersion dans l'eau pendant 266 jours. Ces essais ont consisté à appliquer des chargements répétés progressifs (CRP) sur les éprouvettes : ces dernières sont soumises à des cycles de charge-décharge successifs, pour lesquels la force maximale atteinte augmente progressivement. De plus, pendant chaque chargement mécanique, l'activité acoustique a été enregistrée. Puis, après chaque déchargement, l'éprouvette est démontée de la machine de traction et une analyse par tomographie est réalisée.

Les Figures III.41 et III.42 représentent les courbes contrainte-déformation des deux éprouvettes non vieillie et vieillie, respectivement. La déformation n'a pas pu être mesurée par extensomètre car l'installation de capteurs pour enregistrer l'activité acoustique pendant chaque montée en charge empêche la mise en place d'un extensomètre à couteaux ; les courbes sont donc tracées en fonction de la déformation machine. Les courbes de contrainte-déformation machine et le nombre cumulé d'événements acoustiques sont reportés dans les deux figures. Les déformations et les contraintes atteintes à la fin de chaque cycle sont indiquées dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : Déformation machine et contrainte maximales atteintes pour chaque cycle de traction pour les éprouvettes non vieillie et vieillie lors des essais CRP sur les éprouvettes chanvre (Oléron)/Epolam ±45.

Éprouvette non vieillie			**Éprouvette vieillie**		
Numéro de cycle	**ε_{max} (%)**	**σ_{max} (MPa)**	**Numéro de cycle**	**ε_{max} (%)**	**σ_{max} (MPa)**
1	1,50	44,8	1	1,51	20,9
2	3,14	60,7	2	3,25	34,5
3	4,86	65,0	3	5,00	39,6
4	6,93	65,6	4	7,00	44,3
5	8,34	64,4	5	9,50	46,0
			6	13,2	47,8
			7	17,8	51,3
			8	22,9	52,8
			9	28,4	52,3

La première éprouvette a subi 5 cycles de charge avant de rompre, et la seconde 9 cycles. On confirme ici la diminution du module initial apparent après le vieillissement hydrique (de 3909 MPa à 1904 MPa) et de la contrainte à rupture (de 64 MPa à 52 MPa), ainsi qu'une augmentation de la déformation maximale (de 8,34 % à 28,4 % en déformation machine). Ces résultats sont cohérents avec les essais de traction monotone, bien que les valeurs de modules et de déformations maximales soient différentes puisqu'elles sont obtenues à partir du déplacement de la traverse. On ne retrouve pas la modification de l'évolution du nombre d'événements acoustiques cumulés dans l'éprouvette après vieillissement hydrique aussi nettement que dans l'éprouvette testée en traction monotone (augmentation très rapide du nombre d'événements, voir Tableau III.8 p.123). La durée d'immersion plus courte (266 jours pour l'éprouvette testée par CRP contre 370 jours pour la celle testée en traction monotone) explique peut-être cette différence, les durées de désorption à l'air libre avant les essais étant similaires. La quantité d'événements acoustiques augmente à partir du 3ème cycle pour l'éprouvette non vieillie. Pour celle ayant été immergée, l'activité acoustique se développe plus tôt, dès le 2ème cycle, et augmente linéairement jusqu'au 5ème. C'est ensuite durant le 6ème cycle de traction que le nombre d'événements s'accroît fortement.

Le rapport entre le module sécant apparent E_s (défini dans la Figure III.41) de chaque cycle de charge-décharge et le module de Young initial de chaque éprouvette est reporté dans la Figure III.43 pour les deux éprouvettes. On remarque que la perte de rigidité de l'éprouvette chanvre (Oléron)/Epolam ±45 vieillie est plus marquée au début des essais. Cela peut être attribué à l'effet plastifiant de l'eau et/ou à la présence des endommagements créés lors de la désorption. Puis, lorsque les déformations maximales (relatives à chaque cycle charge-décharge) appliquées aux éprouvettes approchent des déformations à rupture des éprouvettes, la perte de rigidité des deux matériaux est similaire. Cela est en accord avec les mesures d'émission acoustique qui enregistrent des nombres d'événements cumulés proches pour ces deux éprouvettes.

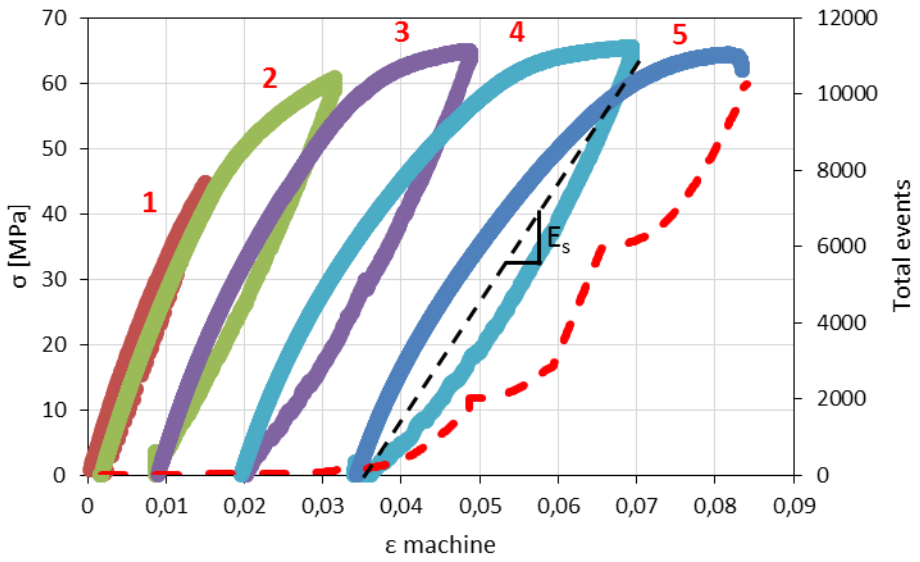


Figure III.41 : Courbes d'essai CRP d'une éprouvette chanvre (Oléron)/Epolam $[(\pm45)]_7$ non vieillie et nombre cumulé d'événements acoustiques (pointillés).

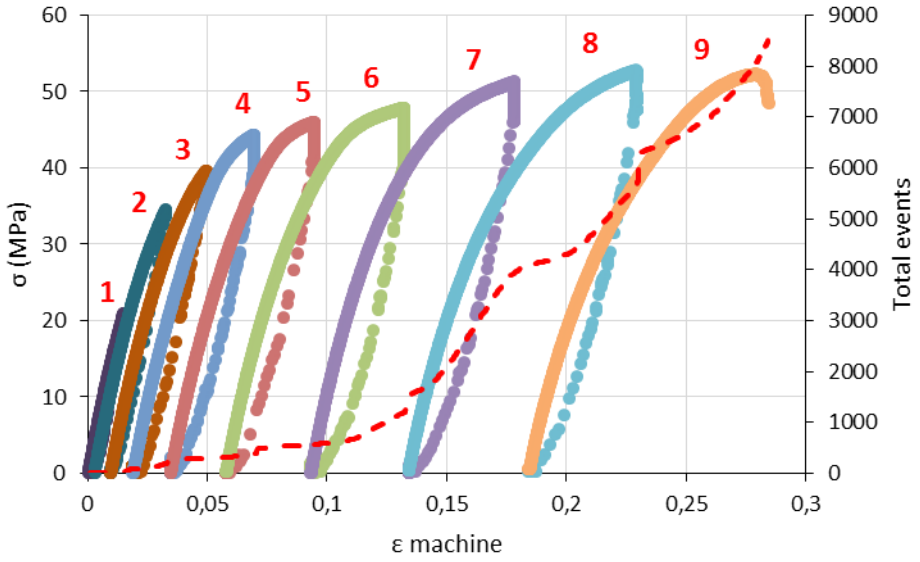


Figure III.42 : Courbes d'essai CRP d'une éprouvette chanvre (Oléron)/Epolam $[(\pm45)]_7$ vieillie par immersion (266 jours) et nombre cumulé d'événements acoustiques (pointillés).

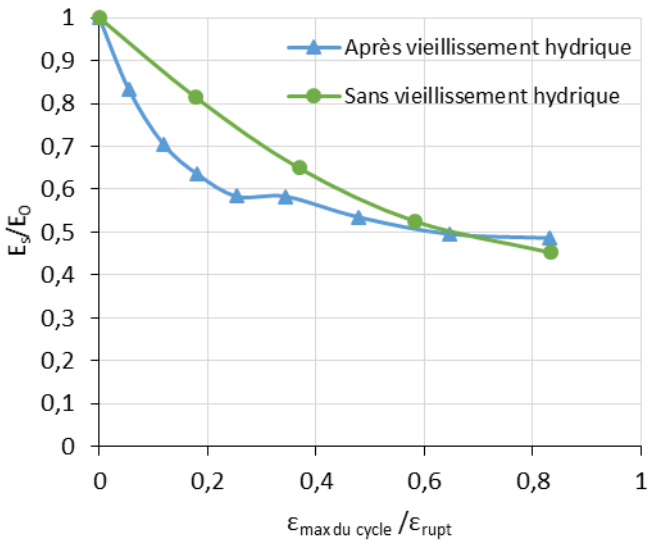


Figure III.43 : Rapport module sécant/module initial apparent des éprouvettes Oléron/Epolam ±45 pour chaque cycle de traction des essais CRP.

La Figure III.44 montre des images obtenues à l'aide de la tomographie X de l'éprouvette non vieillie après les différents cycles. On reconnaît dans ces images les torons orientés à 45° et constitués de trois fils. Les zones représentées correspondent à des positions similaires dans l'épaisseur de l'éprouvette, mais des différences dans le positionnement de l'échantillon dans le tomographe d'un scan à l'autre génèrent de légères variations entre les images. La résolution de ces images est de 18 µm, 1 voxel vaut donc 18^3 µm^3. À l'état initial (avant la traction), on ne détecte pas de fissures dans l'éprouvette (Figure III.44a). On détecte une fissure après le 3ème cycle de traction dans l'image présentée (Figure III.44b). Cette fissure se développe un peu lors du 4ème cycle (Figure III.44c) : elle s'allonge et s'ouvre. Finalement, elle mènera à la rupture finale du composite lors du cycle 5 (Figure III.44d). Ces observations sont bien en accord avec les enregistrements des événements d'émission acoustique, qui augmentent à partir du 3ème cycle (Figure III.41).

Pour l'éprouvette vieillie, les images prises par tomographie présentées dans la Figure III.45 montrent que dans ce plan et avec cette résolution spatiale les fissures détectables apparaîssent à la fin du 5ème cycle de traction. Quelques unes sont mises en évidence par des cercles rouges dans la Figure III.45b. Elles sont peu nombreuses et peu visibles au départ (Figure III.45c), mais se développent progressivement au cours des cycles suivants (Figure III.45d et e). Leur nombre est beaucoup plus grand que dans l'éprouvette non vieillie. Puis, la rupture finale se produit dans une zone moins résistante de l'éprouvette (Figure III.45f).

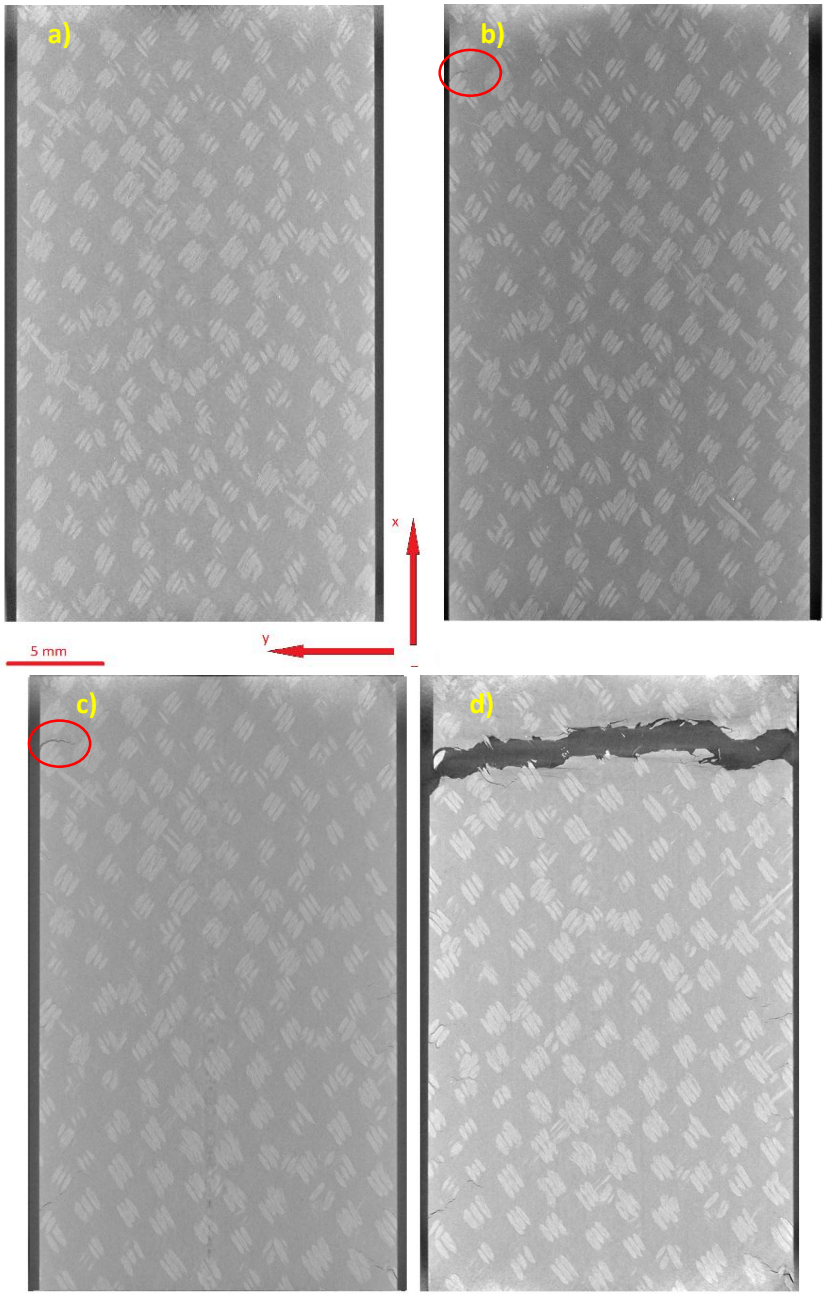


Figure III.44 : Observations par tomographie de l'éprouvette chanvre (Oléron)/Epolam ±45 non vieillie a) à l'état initial et après le cycle de traction b) 3, c) 4 et d) 5.

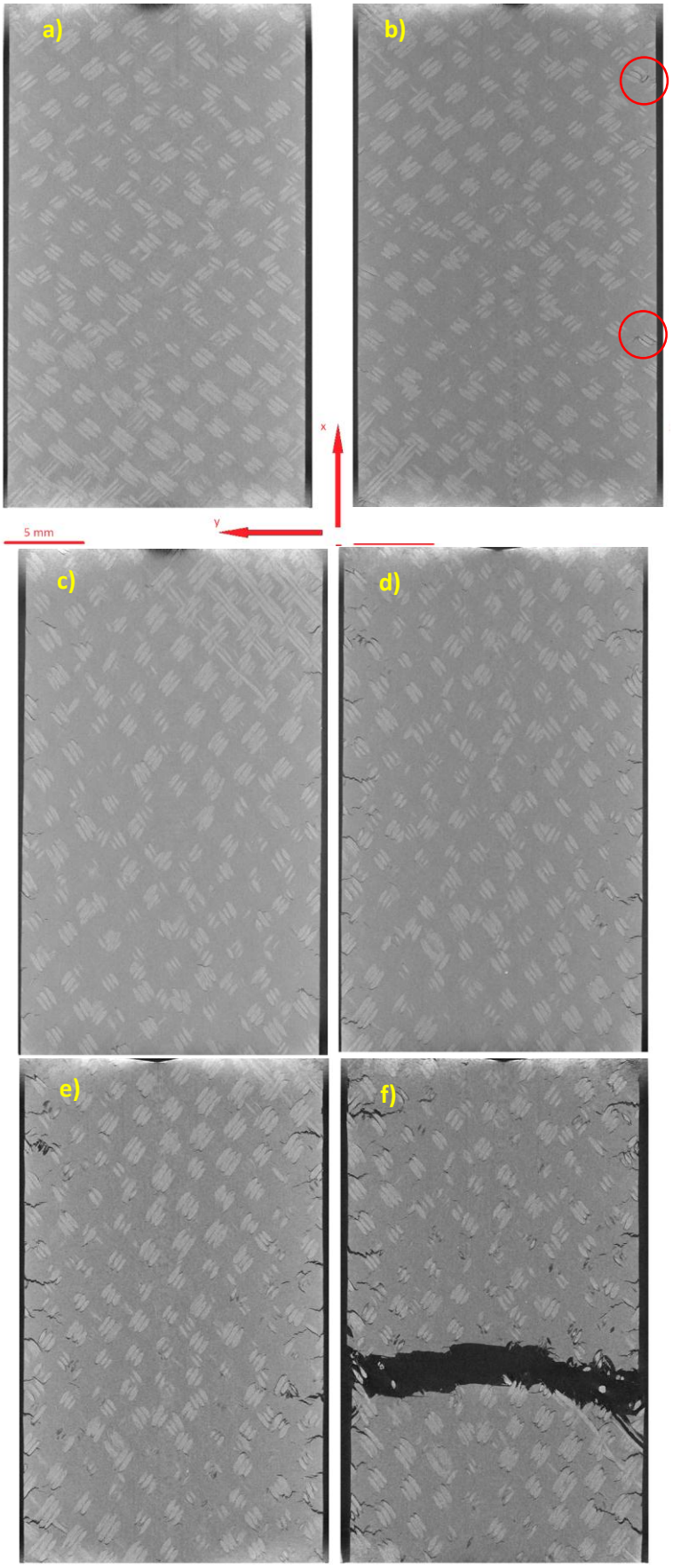


Figure III.45 : Observations par tomographie d'une éprouvette chanvre (Oléron)/Epolam ±45 vieillie 266 jours après le cycle de traction a) 4, b) 5, c) 6, d) 7, e) 8 et f) 9.

L'intérêt des images prises par le tomographe est que celles-ci peuvent être assemblées pour reconstruire le volume scanné. L'analyse de ce volume permet de fournir des informations quantitatives sur le développement des endommagements après chaque cycle de traction dans les deux éprouvettes présentées. La Figure III.46 présente une vue en trois dimensions de l'éprouvette non vieillie, ainsi que les fissures détectées (en rouge) à la fin des cycles 3 et 4. Les fissures sont très localisées, et sont présentes en majorité le long des tranches de l'éprouvette. On peut voir qu'au 4ème cycle, les fissures déjà présentes se sont agrandies et que de nouvelles sont apparues, notamment au centre de l'éprouvette.

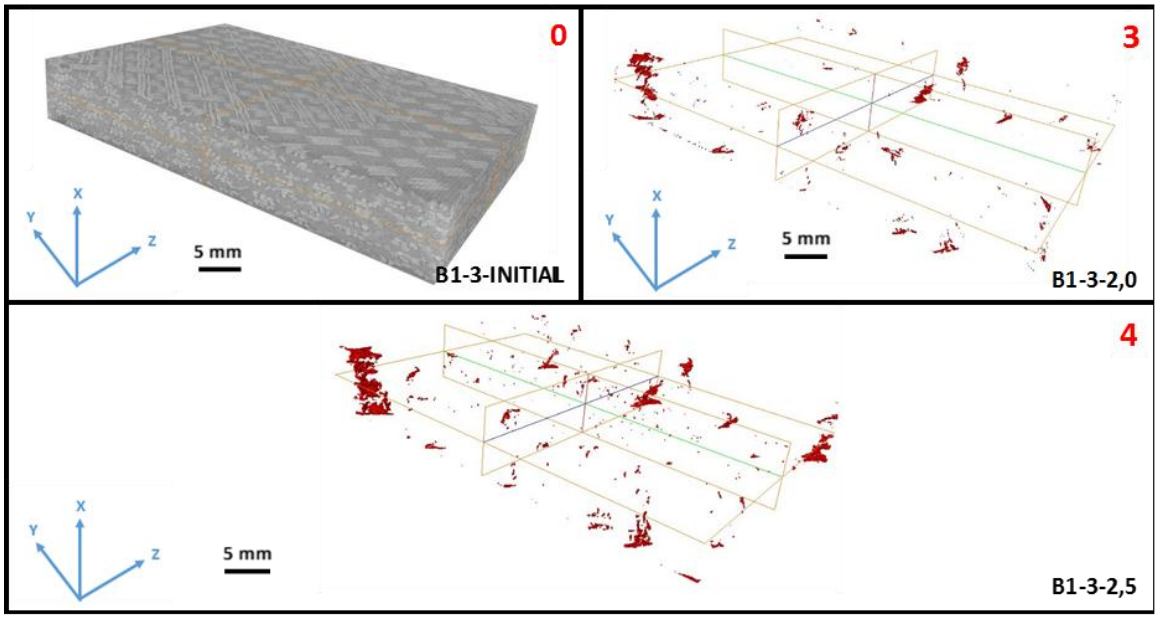


Figure III.46 : Apparition et propagation des fissures à l'intérieur de l'éprouvette chanvre (Oléron)/Epolam ±45 non vieillie lors de l'essai CRP (état initial, cycles 3 et 4).

La Figure III.47 présente les vues 3D de l'éprouvette vieillie. La progression des fissures, en plus grand nombre, est bien visible dans le volume 3D. Au cycle 4, les fissures restent localisées sur les tranches de l'éprouvette. Après le 5ème cycle, les fissures sur les tranches se sont propagées et de nouvelles sont apparues à l'intérieur du matériau. Elles se développent ensuite au cours des cycles suivants, et sont présentes dans tout le volume de l'échantillon.

La quantification de ces fissures a été réalisée à partir des images tomographiques et à l'aide du logiciel Avizo. Dans chaque image 3D, le volume « fissuré » a été séparé du volume « matériau sain ». Les résultats obtenus ne doivent pas être considérés comme des valeurs absolues. En effet, certaines fissures ne présentent pas un niveau de gris suffisamment sombre pour être repérées et identifiées par le logiciel, et sont donc assimilées à de la matière saine. À l'inverse, des zones saines plus foncées peuvent être considérées dans l'analyse comme des fissures. De plus, le volume de matière analysée peut varier en fonction du rognage des images

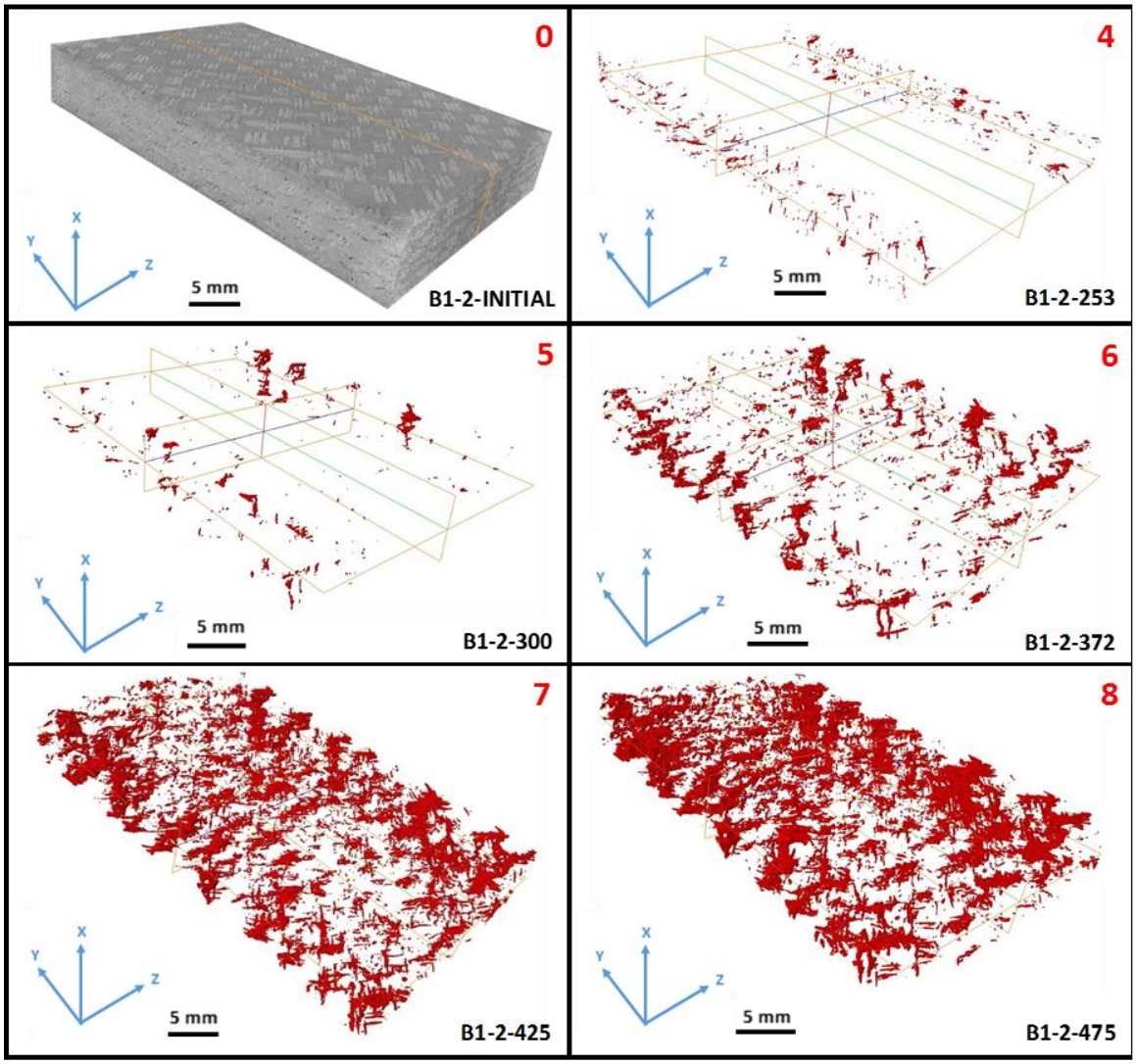


Figure III.47 : Apparition et propagation des fissures à l'intérieur de l'éprouvette chanvre (Oléron)/Epolam ±45 vieillie dans l'eau (266 jours) lors de l'essai CRP (état initial et cycles 4 à 8).

(la couche externe du composite, présentant des zones sombres et des artefacts, n'est pas prise en compte dans l'analyse), on étudiera donc plus particulièrement le rapport du volume de fissures sur le volume total étudié du matériau.

Les volumes de composite et de fissures analysés pour chaque cycle de traction sont reportés dans les Tableaux III.10 et III.11. On peut voir, en accord avec les observations des images de tomographie, que le volume de fissure relatif augmente avec la contrainte maximale appliquée pour les deux éprouvettes. Une anomalie est cependant présente au 2ème cycle de traction de l'éprouvette non vieillie, où le volume relatif de fissures est plus faible qu'au cycle précédent ($1{,}08.10^{-6}$ contre $1{,}45.10^{-6}$), alors qu'il devrait en toute logique être supérieur. Lorsque les fissures sont fines, pour les premiers cycles de traction, elles sont plus difficilement détectables, et on voit ici la limite de sensibilité de la méthode. Pour le composite non vieilli, le volume relatif de fissures est 2200 fois plus élevé après le 4ème cycle de traction par rapport à l'état initial (Tableau III.10).

Pour le composite vieilli dans l'eau, le volume relatif de fissures détectées à l'état initial est nettement plus élevé ($6{,}79.10^{-6}$) que pour le non vieilli ($0{,}178.10^{-6}$). Au dernier cycle analysé, on retrouve également cette différence avec 8320.10^{-6} contre 397.10^{-6} pour le non-vieilli. L'éprouvette vieillie possède ainsi, juste avant la rupture, 20 mm^3 de fissures détectées alors que l'éprouvette non vieillie en présente moins de 1 mm^3.

Tableau III.10 : Mesures des volumes analysés par tomographie X pour l'éprouvette chanvre (Oléron)/Epolam ±45 non vieillie.

Cycle de traction	**Initial**	**1**	**2**	**3**	**4**
$V_{matériau\ sain}$ (mm^3)	2549,75	2497,06	2453,07	2490,06	2471,64
$V_{fissure}$ (mm^3)	0,000	0,004	0,003	0,202	0,982
V_{total} (mm^3)	2549,75	2497,07	2453,08	2490,26	2472,62
$\frac{V_{fissure}}{V_{total}}$ ($.10^{-6}$)	0,178	1,45	1,08	81,2	397

Tableau III.11 : Mesures des volumes analysés par tomographie X pour l'éprouvette chanvre (Oléron)/Epolam ±45 vieillie par immersion dans l'eau (266 jours).

Cycle de traction	**Initial**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
$V_{matériau\ sain}$ (mm^3)	2747,29	2686,21	2554,15	2584,26	2213,84	2588,75	2516,31	2477,81	2437,71
$V_{fissure}$ (mm^3)	0,019	0,027	0,037	0,044	0,137	0,703	3,862	14,171	20,441
V_{total} (mm^3)	2747,30	2686,24	2554,19	2584,300	2213,98	2589,46	2520,17	2491,98	2458,15
$\frac{V_{fissure}}{V_{total}}$($.10^{-6}$)	6,79	9,90	14,5	17,1	61,8	271	1530	5690	8320

La Figure III.48 présente le volume relatif de fissures tracé en fonction de la déformation machine. Elle nous montre une très nette différence au niveau de l'évolution des mécanismes d'endommagement entre les deux éprouvettes. Elles suivent une même évolution jusqu'à une déformation machine environ égale à 3,6 %. Au-delà de cette valeur, le volume relatif de fissures de l'éprouvette non vieillie augmente légèrement, jusqu'à une valeur de $0{,}4.10^{-3}$ à 5,07 % de déformation machine. Le volume relatif de fissures de l'éprouvette vieillie augmente à partir de 7 % de déformation machine et atteint une valeur de $8{,}32.10^{-3}$ à 22,9 % de déformation. Le composite chanvre/Epolam se déforme davantage après le vieillissement hydrique, et l'augmentation de la déformation à rupture par l'effet plastifiant de l'eau permet l'apparition d'un volume de fissures plus importants.

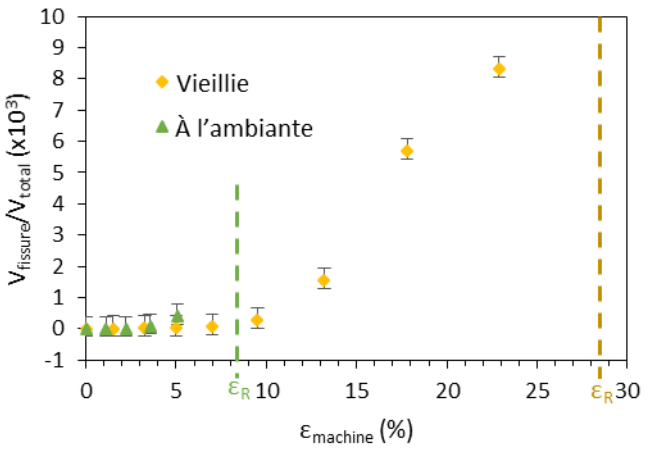


Figure III.48 : Tracé de l'évolution du volume relatif de fissures dans du chanvre (Oléron)/époxy [±45°] non vieilli et vieilli par immersion (266 jours) en fonction de la déformation machine.

Il faut avoir à l'esprit que les fissures visibles par tomographie X ne correspondent pas à tous les événements acoustiques enregistrés, puisqu'on observe le matériau sans chargement appliqué ; des fissures ont donc pu se refermer. On peut néanmoins mettre en relation les évolutions du nombre d'événements acoustiques enregistrés et du volume relatif de fissures détectées. La Figure III.49 montre que l'on a une très bonne concordance de ces données, et donc que l'augmentation du nombre d'événements acoustiques est bien liée au développement d'endommagements visibles dans le matériau.

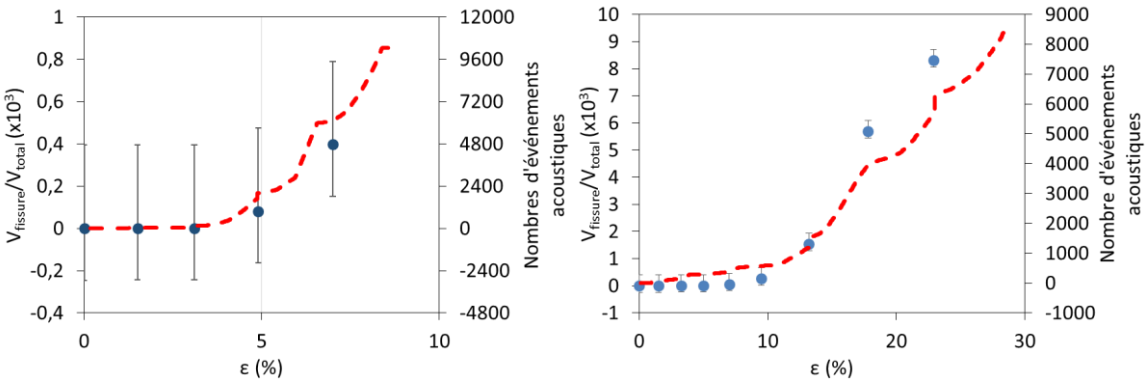


Figure III.49 : Comparaison entre le volume relatif de fissures mesuré par tomographie X et le nombre d'événements acoustiques en fonction de la déformation machine lors d'un essai de traction (CRP) sur composite chanvre (Oléron)/Epolam ±45 a) pour l'éprouvette non vieillie, b) pour l'éprouvette vieillie par immersion (266 jours).

Ces données nous montrent donc l'influence du vieillissement hydrique sur le développement des endommagements durant un essai de traction pour un composite chanvre/époxy.

Bilan de la Partie III

Cette partie a permis de caractériser l'influence du vieillissement hydrique sur les composites chanvre/époxy et verre/époxy, ainsi que sur leurs résines (Epolam et Greenpoxy). L'analyse par DMA des résines a mis en évidence l'effet plastifiant de l'eau (diminution de T_g et baisse du module de conservation E' à l'ambiante), et a démontré que les deux résines époxy présentent, pendant les essais, une T_g liée à une phase « humide » et une T_g liée à une phase « sèche » : les modifications engendrées par l'eau sur la T_g ne sont donc que partielles, bien que prépondérantes. Les mesures de DSC sur les résines ont de plus mis en évidence une modification irréversible des propriétés de la matrice après un vieillissement hydrique, puisque la température de transition vitreuse au deuxième chauffage ne recouvre pas sa valeur de départ. Les suivis gravimétriques des éprouvettes de composites immergées ont montré que l'absorption d'eau est influencée par l'épaisseur des échantillons, par la fraction volumique de fibres, et par le type de résine et de renfort. Les résultats montrent que les cinétiques d'absorption des éco-composites sont mieux décrites par un modèle à deux phases de type Langmuir qu'une simple loi de Fick.

Après leur sortie de l'eau, un blanchiment des éprouvettes de chanvre/époxy a été constaté. Des observations par tomographie X ont permis de montrer que, lors de l'immersion, il n'y a pas de développement d'endommagements mais que, dès le début de la désorption, des endommagements apparaissent et se développent, même sans chargement. L'origine de ces endommagements vient du gonflement différentiel des constituants du composite durant son immersion, puis de leur retrait lors de la désorption. Ceci occasionne le développement de fissures entre les renforts de chanvre et la matrice époxy.

Puis, des essais de traction sur chaque type de matériau ont permis d'évaluer l'influence du vieillissement hydrique sur les propriétés mécaniques des composites étudiés. La diminution du module de Young, de la contrainte à rupture et l'augmentation de la déformation à rupture sont communes pour toutes les éprouvettes mais en proportions différentes en fonction des composants : les propriétés des composites à renforts de chanvre sont davantage modifiées que celles des composites à renfort de verre étant donné que les renforts naturels sont plus sensibles à l'humidité. De plus, on mesure des comportements différents pour les composites fabriqués à partir de l'une ou l'autre des résines. Le composite à matrice Epolam présente des propriétés mécaniques initiales plus grandes que le composite à matrice Greenpoxy, mais le module de Young et la contrainte à rupture de ce dernier sont moins affectés par le vieillissement hydrique.

Le développement des endommagements a été étudié plus en détail dans le composite chanvre (Oléron)/Epolam ±45 par des essais de traction (CRP) couplés émission acoustique-tomographie X. Les fissures observées ont ainsi été mises en relation avec les événements acoustiques enregistrés pendant la traction. On a donc pu constater que la diminution du module apparent coïncide avec l'apparition et le développement des fissures dans les éprouvettes

étudiées, qui sont, au dernier cycle de traction avant rupture, plus de 20 fois plus importantes en termes de volume relatif dans l'éprouvette vieillie que dans la non vieillie.

Partie IV Influence du vieillissement hydrique à l'échelle de l'interface

Afin d'analyser les phénomènes induits par le vieillissement hydrique dans les composites chanvre/époxy à une échelle plus fine, des éprouvettes spécifiques constituées d'un seul fil de chanvre imprégné dans la résine ont été étudiées.

Dans cette partie, les conséquences du vieillissement hydrique sur ces éprouvettes monofilamentaires sont d'abord présentées. Une analyse à l'échelle du fil par la méthode de nanoindentation est ensuite décrite. Puis, l'adhérence entre le fil de chanvre et la matrice époxy est testée par une autre technique expérimentale utilisant le choc laser. Enfin, des mesures de champs de déformations à la surface des micro-éprouvettes monofilamentaires sont réalisées à l'aide de la technique de corrélation d'images.

Chapitre IV.1 Vieillissement hydrique des éprouvettes monofilamentaires

IV.1.1 Suivi de l'absorption

La dénomination des éprouvettes monofilamentaires, valable dans toute la suite du document, est détaillée dans la Figure IV.1. Elle comprend le type de résine, l'orientation du fil et l'emplacement du polissage (et donc des mesures de champs de déformations). Des éprouvettes monofilamentaires ont été immergées pendant 81 jours dans de l'eau déminéralisée et leur prise de masse d'eau relative est illustrée par la Figure IV.2. On retrouve la différence d'absorption entre les deux résines, les éprouvettes en résine Greenpoxy absorbant davantage que les éprouvettes en résine Epolam. Le fil représente environ 0,03 % du volume de l'éprouvette, sa participation à l'absorption d'eau totale est par conséquent réduite. Après 81 jours d'immersion, les éprouvettes monofilamentaires présentent des valeurs de M_t de 4,68 ± 0,15 % pour les chanvre/Greenpoxy et de 3,85 ± 0,26 % pour les chanvre/Epolam. La géométrie des éprouvettes (et donc la surface d'échange avec le solvant) étant différente de celle des éprouvettes de résines pures (Figure III.1, p.91), il n'est pas possible de faire une comparaison directe.

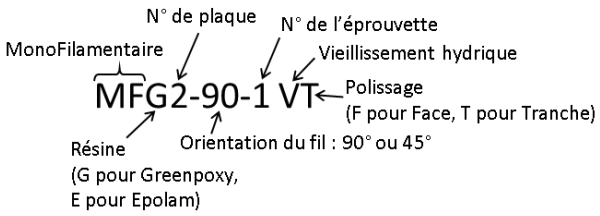


Figure IV.1 : Détail de la dénomination des éprouvettes monofilamentaires.

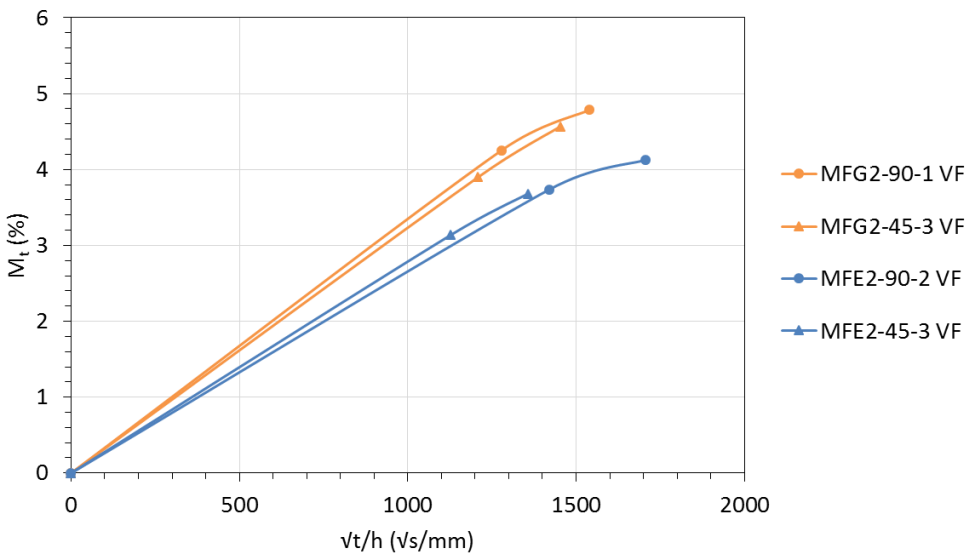


Figure IV.2 : Courbes de sorption des éprouvettes monofilamentaires immergées 81 jours dans de l'eau.

IV.1.2 Endommagements liés à la désorption

Pour mieux comprendre le phénomène d'endommagement observé lors de la sortie de l'eau des éprouvettes de composites (*cf.* Chapitre III.2 p.110), plusieurs types d'analyses ont été réalisés sur les éprouvettes monofilamentaires :

- Observation de la section du fil en surface,
- Suivi par transmission de l'avancée de la fissure le long du fil,
- Visualisation par photoélasticimétrie des modifications de l'état de contrainte.

IV.1.2.1 Fissuration en surface

Le phénomène d'endommagement à la désorption des éprouvettes monofilamentaires avec le fil à 90° a été observé par microscopie optique avant et après la sortie de l'eau des échantillons. La Figure IV.3 présente ces observations pour un échantillon monofilamentaire chanvre/Greenpoxy. À l'état initial (avant immersion dans l'eau), on distingue quelques défauts d'imprégnation mais pas de fissures profondes. Après 70 jours de vieillissement hydrique, la surface de l'échantillon encore immergé a été photographiée à travers une mince couche d'eau pour faciliter l'observation. Aucune fissure n'a été créée lors de l'immersion (la bande sombre le long du contour gauche de la section correspond à une ombre due au gonflement des constituants), ce qui confirme que les fissures n'apparaissent que lors de la désorption. Après 5 minutes à l'air libre, des fissures sont clairement visibles entre les fibres et la matrice, principalement le long du pourtour du fil. Les fissures se développent ensuite, autour et à l'intérieur de la section du fil (en passant notamment par les zones de défaut d'imprégnation), jusqu'à atteindre une stabilité.

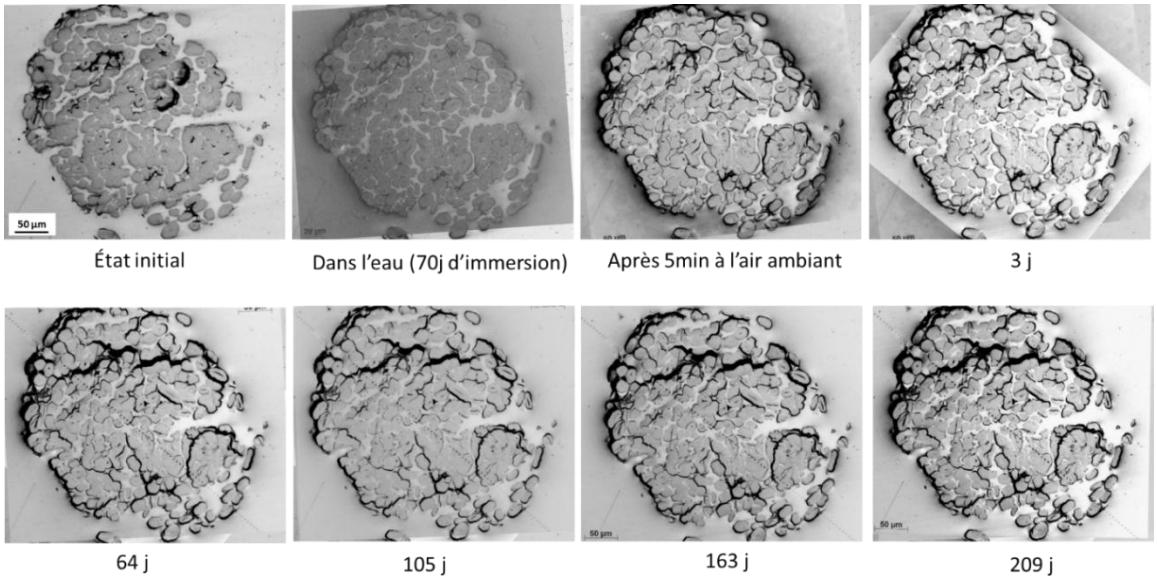


Figure IV.3 : Évolution de la section du fil d'un échantillon monofilamentaire chanvre/Greenpoxy avant vieillissement hydrique, à la fin du vieillissement et à différentes durées après la sortie de l'eau.

La Figure IV.4 montre l'évolution des fissures observées à la surface d'un échantillon monofilamentaire chanvre/Epolam immergé également pendant 70 jours. Avant le vieillissement hydrique, on remarque à nouveau quelques défauts d'imprégnation, mais pas de fissures. Après la sortie de l'eau, on observe l'apparition puis l'augmentation de la taille et du nombre de fissures avec le temps. Les défauts d'imprégnation sont là encore des emplacements privilégiés pour la formation de fissures, comme on peut le voir notamment au niveau du défaut au centre de la section. La Figure IV.5 présente des images à plus fort grossissement de la même éprouvette chanvre/Epolam, sur lesquelles on peut remarquer au bord du fil l'effacement des ombres liées aux gonflements des constituants du matériau avec le temps de séchage.

Afin de quantifier l'évolution des fissures, des mesures de largeur de certaines fissures ont été réalisées en deux points de la section de l'échantillon chanvre/Epolam, a et b (voir Figure IV.4). Ces mesures sont regroupées dans le Tableau IV.1. La taille des fissures aux points de mesures augmente entre 24 h et 3 mois à l'air ambiant. Aux temps plus longs, les mesures sont stables.

Tableau IV.1 : Mesures de l'ouverture des fissures aux positions a et b de l'échantillon MFI_E_01 (cf Figure IV.4)

Temps	24h	3 mois	8 mois	10 mois
a (µm)	4,5 ± 0,3	6,7 ± 0,3	7,3 ± 0,3	7,0 ± 0,3
b (µm)	6,3 ± 0,3	10,3 ± 0,3	9,6 ± 0,3	9,2 ± 0,3

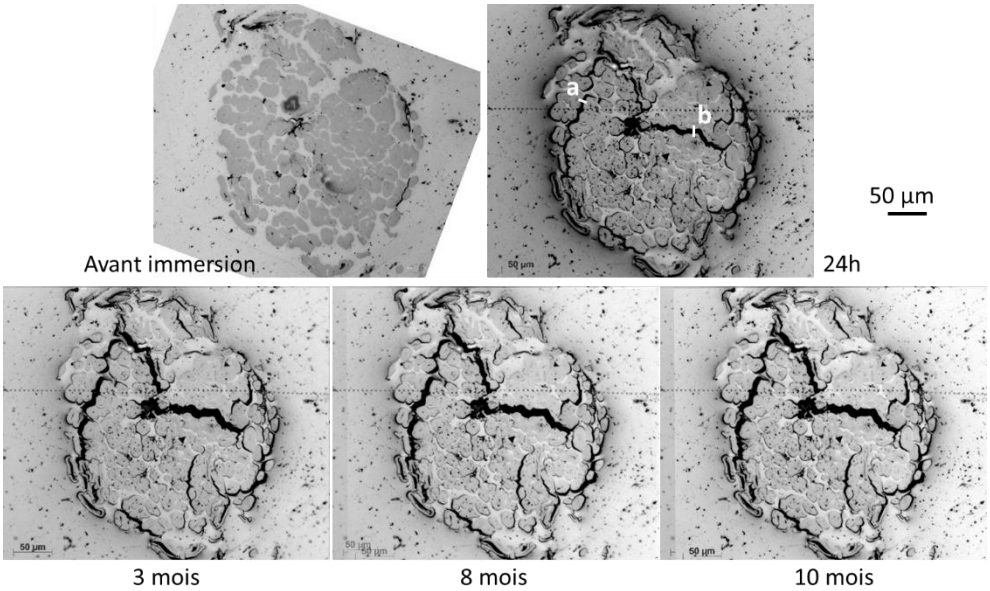


Figure IV.4 : Évolution de la section du fil de l'échantillon monofilamentaire chanvre/Epolam avant vieillissement hydrique et à différentes durées après la sortie de l'eau.

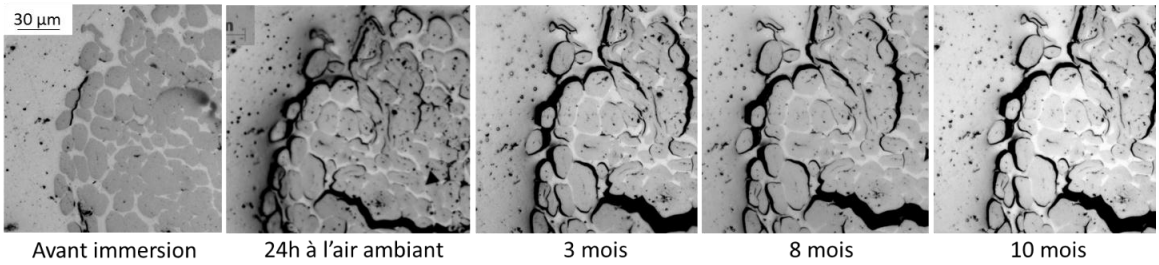


Figure IV.5 : Évolution de la fissuration au niveau d'un détail de la section du fil de l'échantillon monofilamentaire chanvre/Epolam avant vieillissement hydrique et à différentes durées après la sortie de l'eau.

Une mesure quantitative de la taille des fissures a également été réalisée par traitement d'image à l'aide du logiciel Fiji dans les deux matériaux : chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy. Quelques fissures ont été sélectionnées et leurs surfaces calculées après seuillage afin de les isoler (fissures en bleu dans la Figure IV.6a). Les défauts d'imprégnation présents sur les échantillons à l'état initial aux emplacements des fissures étudiées ont également été pris en compte. Pour la comparaison des deux échantillons dans le graphique, les surfaces mesurées ont été normalisées. On peut voir une augmentation rapide aux temps courts de la surface fissurée, suivie d'un plateau à plus long terme. Après 5 minutes à l'air ambiant après la sortie de l'eau, l'aire des fissures mesurées a augmenté de 22 % pour l'échantillon chanvre/Epolam et de 33 % pour le chanvre/Greenpoxy en comparaison avec l'état initial. Après 64 jours à l'air ambiant, pour les deux composites l'aire des fissures mesurées est stable (Figure IV.6a). En utilisant une échelle logarithmique en abscisse, la Figure IV.6b montre qu'il n'y a pas de différence de cinétique entre l'apparition des fissures pour les éprouvettes chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy.

Ces observations illustrent les endommagements irréversibles qui apparaissent dans les composites chanvre/époxy lors de la désorption après un vieillissement hydrique.

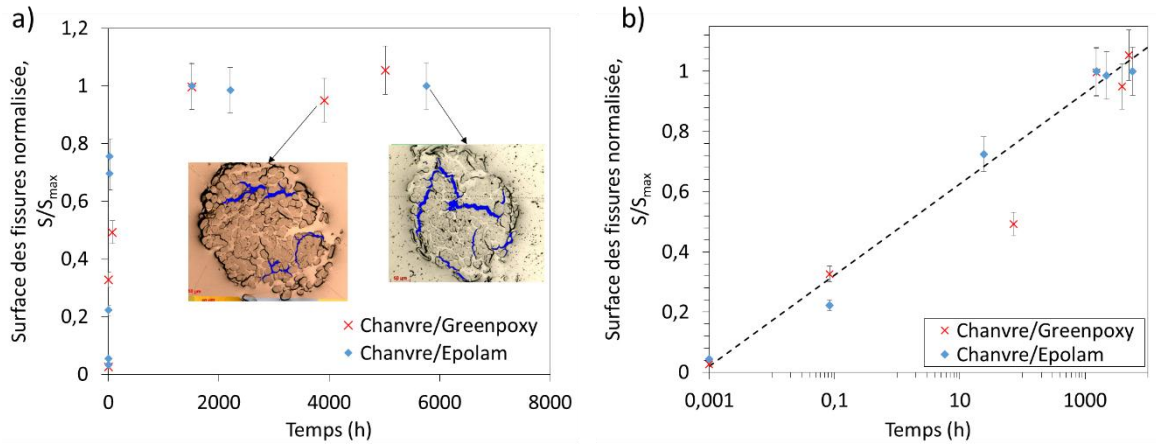


Figure IV.6 : Mesure de la surface de fissures à différentes durées après le vieillissement hydrique de composites monofilamentaires chanvre/époxy a) avec une abscisse linéaire et b) une abscisse logarithmique.

IV.1.2.2 Fissuration le long du fil

Pour évaluer l'endommagement créé lors de la désorption non plus à la surface mais le long du fil à l'intérieur du matériau, d'autres échantillons de composites monofilamentaires ont été immergés dans les mêmes conditions que précédemment. Lorsqu'une éprouvette immergée dans l'eau retourne à l'air libre, on observe un blanchiment du fil à travers la résine transparente (Figure IV.7). Ce changement de couleur est créé par les fissures apparaissant entre les fils et la matrice, observées dans la section IV.1.2.1. Cela confirme l'origine physique du blanchiment constaté sur les éprouvettes de composites tissés (Figure III.24 p.110). La progression de ce changement de couleur est visible lorsque l'échantillon est observé au microscope optique en transmission. La zone blanchie de la Figure IV.7 apparaît alors comme une zone sombre, les fissures empêchant une bonne transmission de la lumière.

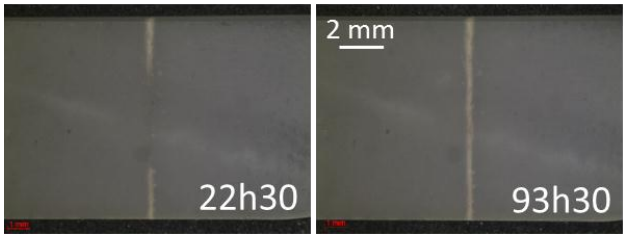


Figure IV.7 : Blanchiment d'un échantillon monofilamentaire chanvre/Epolam vieilli en immersion pendant 380 jours après 22h30 et 93h30 de désorption à l'air ambiant.

Une série d'observation du séchage d'un fil imprégné dans de la résine Greenpoxy est présentée dans la Figure IV.8. Les observations ont été réalisées à différentes durées après la fin

du vieillissement hydrique d'une durée de 78 jours. On voit bien qu'une zone sombre, qui n'apparaît pas tant que le composite est dans l'eau, progresse avec le temps passé hors de l'eau. Cette zone, attribuée à la présence de fissures, se développe en partant de l'extrémité du fil en contact avec l'air (en bas de la Figure IV.8) et se propage le long du fil.

L'évolution des endommagements le long du fil de chanvre est plus rapide pour les temps de séchage courts qu'aux temps longs. Par exemple, la progression de la zone d'endommagement durant les trois premières heures est plus importante que pendant les six heures suivantes. La stabilisation de la zone d'endommagement le long du fil nécessite plusieurs jours, comme il a été observé sur la section du fil également. Après la dernière observation à 84 jours, la progression des fissures est restée stable.

Le même type d'observation a été effectué sur des éprouvettes monofilamentaires chanvre/Epolam après immersion pendant 76 jours. Pour ce matériau, la progression de la zone endommagée en fonction du temps hors de l'eau est tracée pour deux échantillons monofilamentaires jusqu'à 140h dans la Figure IV.9. La superposition des points montre une excellente reproductibilité des mesures. Ce graphique permet également de mieux se rendre compte de l'évolution des fissures, très rapide au début de la désorption puis qui ralentit à partir d'une heure environ.

Dans toutes les images réalisées, aucune fissure matricielle perpendiculaire au fil n'a été observée. L'hypothèse d'une fissuration matricielle provoquée par les différents coefficients de dilatation [109] ne semble donc pas vérifiée.

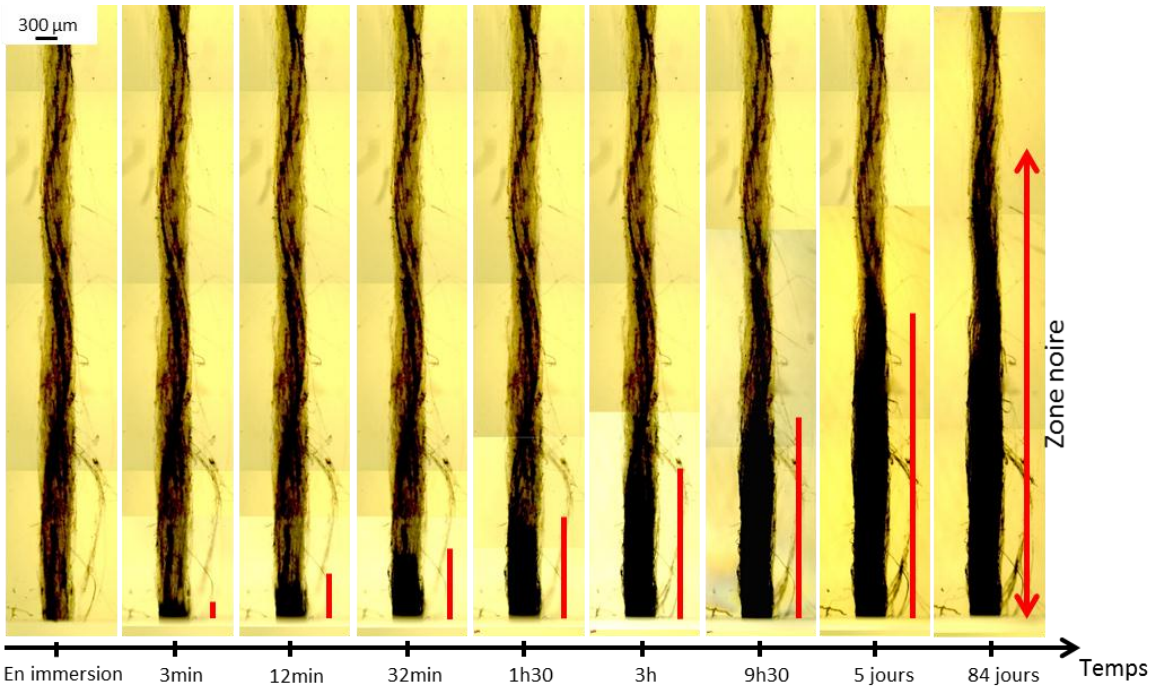


Figure IV.8 : Observation par microscopie optique en lumière transmise de l'endommagement lié à la désorption d'eau (zone noire) d'un échantillon monofilamentaire chanvre/Greenpoxy 90° à différentes durées hors de l'eau, après 78 jours d'immersion.

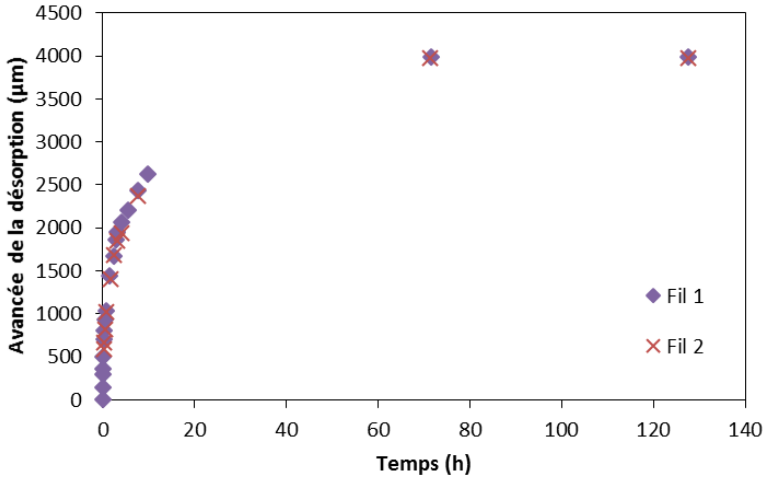


Figure IV.9 : Progression de l'endommagement lié à la désorption après immersion pendant 76 jours le long de deux fils de chanvre à 90° dans le composite monofilamentaire chanvre/Epolam.

Pour déterminer si l'orientation du renfort a localement une influence sur la désorption, les mêmes observations ont été réalisées sur des composites monofilamentaires constitués d'un fil d'une longueur d'une dizaine de millimètre orienté à 45° par rapport au bord de l'échantillon. La Figure IV.10 présente l'évolution des endommagements le long d'un fil de chanvre avec cette orientation dans une matrice Epolam. Comme pour le composite à 90°, la progression des fissures entre les fibres et la matrice augmente avec le temps passé hors de l'eau après le vieillissement hydrique. On remarque également que la forme du front d'avancée n'est pas différente de celle des éprouvettes dans lesquelles le fil est orienté à 90°. Pour cet échantillon, la progression des fissures au bout de 24h a couvert toute la longueur du fil de l'échantillon, aucun plateau de stabilisation n'a donc pu être mesuré.

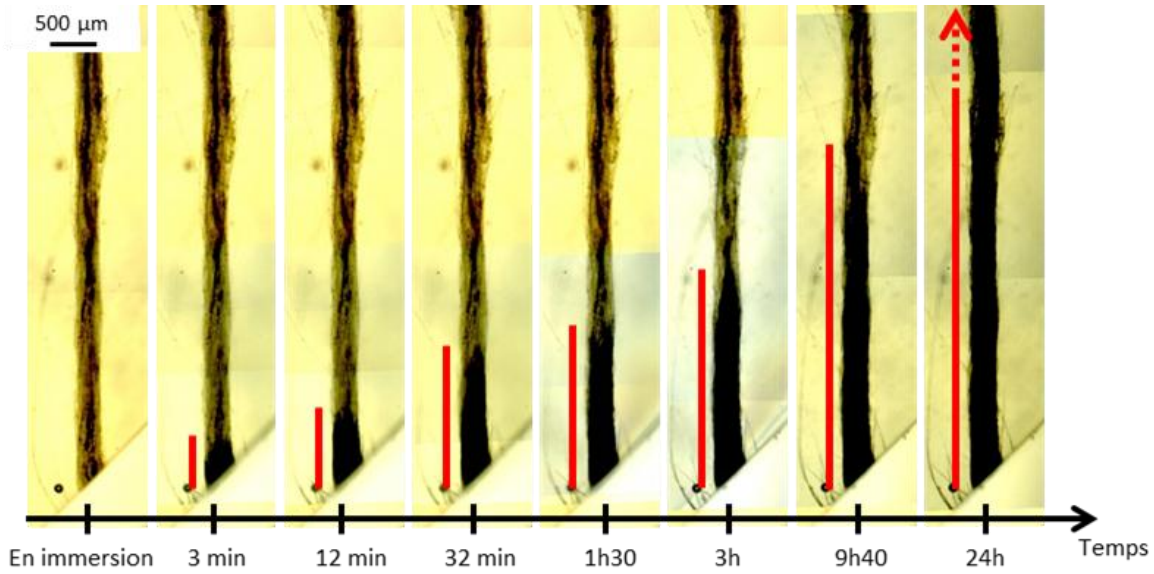


Figure IV.10 : Observation par microscopie optique en lumière transmise de l'endommagement lié à la désorption d'eau (zone noire) d'un échantillon monofilamentaire chanvre/Epolam 45° à différentes durées hors de l'eau, après 76 jours d'immersion.

Pour les deux orientations du fil de chanvre, des composites monofilamentaires fabriqués à partir des deux résines ont été étudiés. L'avancée des fissures à la désorption, observée pour chaque type de composite, est présentée dans la Figure IV.11.

Pour les éprouvettes 90°, les observations réalisées sur une longue période montrent que l'avancée des endommagements le long du fil de chanvre est plus grande pour le composite chanvre/Epolam (6173 ± 9 µm) que pour le chanvre/Greenpoxy (1958 ± 9 µm) (Figure IV.11a). Ces valeurs sont atteintes à 84 jours après la sortie de l'eau (environ 2000h). Les mêmes points sont tracés dans la Figure IV.11b, avec une abscisse en échelle logarithmique. Ce second graphique montre clairement que la cinétique de propagation est plus lente pour l'échantillon chanvre/Greenpoxy que pour le chanvre/Epolam dès le début de la désorption.

Pour les éprouvettes 45°, l'évolution observée des fissures est légèrement différente de celle des éprouvettes 90°. En effet, l'étendue de la zone endommagée est la même aux temps courts pour les deux échantillons (jusqu'à 0,71h) et est, de plus, supérieure à celle des fils à 90°. Après cette limite, la progression des fissures est plus importante dans le composite chanvre/Epolam que dans le chanvre/Greenpoxy, ce qui est en accord avec les résultats obtenus lorsque le fil est orienté à 90°. Comme mentionné auparavant, la dernière mesure pour le chanvre/Epolam 45° s'arrête après 9h40 de désorption, mais la tendance semble indiquer une avancée supérieure à celle du chanvre/Epolam 90°. L'avancée des fissures dans le chanvre/Greenpoxy 45° à la stabilisation est de 3344 ± 9 µm, supérieure également à celle mesurée dans le chanvre/Greenpoxy 90°.

Il semblerait donc que l'endommagement à la désorption avance plus vite lorsque les fils de chanvre sont orientés à 45° plutôt qu'à 90°, et ce quelle que soit la résine (Epolam ou Greenpoxy). Cependant, d'autres mesures seraient nécessaires sur davantage d'échantillons pour confirmer la tendance observée.

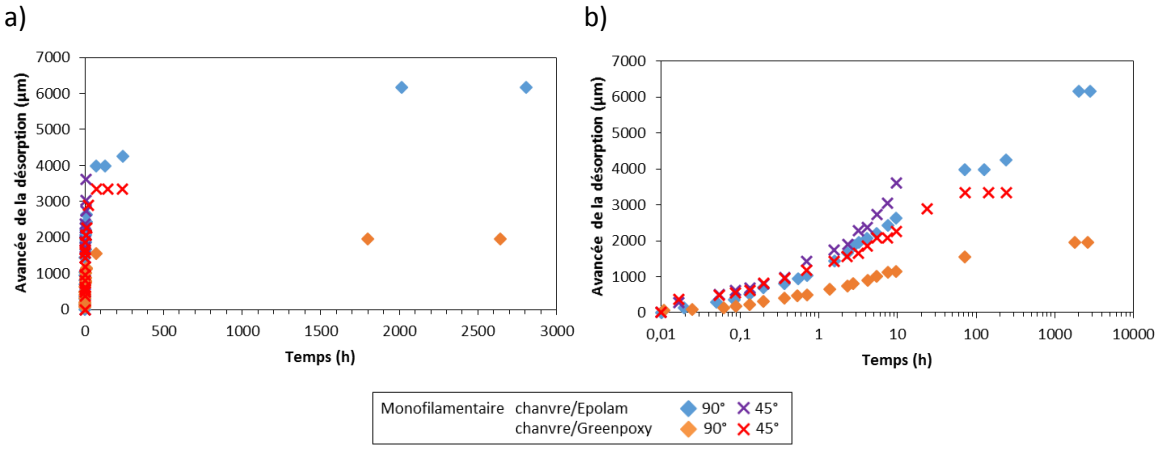


Figure IV.11 : Progression de l'endommagement lié à la désorption après immersion de 77±1 jours le long d'un fil de chanvre dans des éprouvettes chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy (90 et 45°) a) en abscisse linéaire et b) en abscisse logarithmique.

Toutefois, ces résultats confirment bien les observations faites sur les composites tissés : lorsque le tissu est orienté à ±45°, les endommagements créés par la désorption sont plus importants et donc les propriétés mécaniques après vieillissement hydrique sont beaucoup plus dégradées que lorsque le tissu est orienté à 0/90.

IV.1.3 Modification de l'état de contrainte

Grâce aux propriétés de biréfringence des deux résines époxy, la photoélasticimétrie a permis d'observer l'influence de l'absorption d'eau sur l'état de contrainte d'échantillons monofilamentaires. Les échantillons mesurent environ 10 × 10 mm² de côté, avec une épaisseur de 2 à 4 mm et ont été immergés dans de l'eau pendant 28 jours. Les analyses de photoélasticimétrie ont été réalisées soit environ 45 min après la sortie de l'eau, soit après des durées plus longues (qui seront spécifiées). Les différentes orientations des prises de vues sont nommées telles que A est la vue de face, B la vue de profil avec le fil vertical et C la vue de la tranche avec la section du fil visible (Figure IV.12).

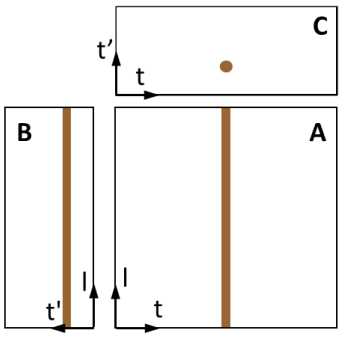


Figure IV.12 : Orientation des repères des échantillons en photoélasticimétrie.

IV.1.3.1 Observations préliminaires

IV.1.3.1.1 Reproductibilité

Un exemple de reproductibilité est donné dans la Figure IV.13 dans laquelle deux échantillons différents sont présentés. Les deux échantillons ont subi un vieillissement de la même durée. On voit que les directions principales indiquées par les isoclines sont similaires dans les deux cas ; on a donc des états comparables d'une observation à l'autre.

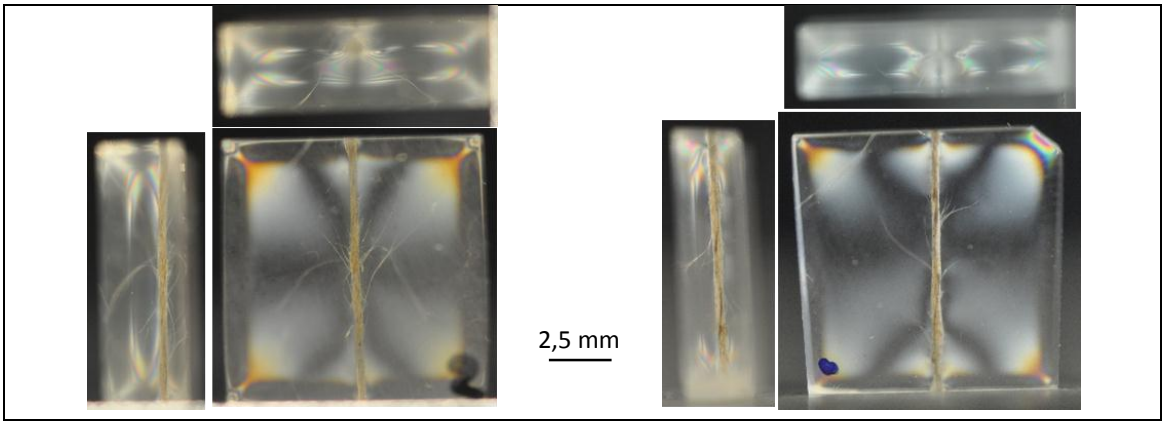


Figure IV.13 : Comparaison des isoclines à 0° d'échantillons monofilamentaires chanvre/Epolam après 28 jours d'immersion.

IV.1.3.1.2 Observation des isoclines et isochromes

Les observations de photoélasticimétrie de la Figure IV.14 pour l'échantillon chanvre/Epolam ont été réalisées avec soit un polariscope rectiligne à champ sombre orienté à 45° par rapport à la direction du fil, soit avec un polariscope circulaire à champ sombre. Avec la première configuration, on observe sur la face des échantillons les isoclines à 45°. Avec la deuxième configuration, on observe les isochromes. Toutefois, les isochromes sont également visibles dans la première configuration sur les tranches des échantillons (franges colorées) ; sur la face, elles sont davantage masquées par les isoclines à 45°. Dans la suite (excepté Figure V.15), les figures présentent les résultats de photoélasticimétrie réalisées avec un polariscope rectiligne à 45°.

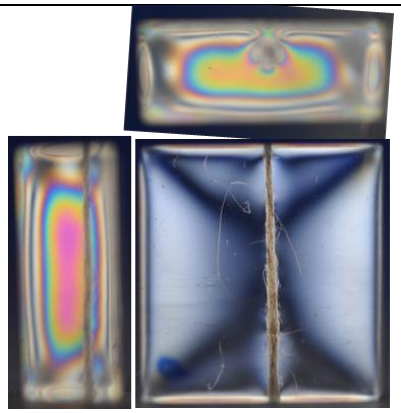
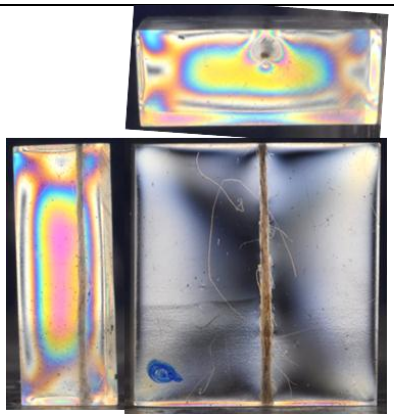
	Polariscope rectiligne	Polariscope circulaire
Chanvre/ Epolam 2,5 mm		

Figure IV.14 : Comparaison des champs d'isoclines (45°) et isochromes pour un échantillon de chanvre/Epolam après immersion et 44 jours à l'air ambiant.

IV.1.3.1.3 Contraintes résiduelles de cuisson

Lors de la cuisson des composites, il a été montré que les contraintes résiduelles peuvent créer une déformation sinusoïdale par microflambage du renfort [166]. Ce phénomène est particulièrement bien visible dans l'échantillon monofilamentaire chanvre/Greenpoxy qui a été cuit 8h à 80 °C (Figure IV.15a). Par contre, cet effet est nettement atténué lorsque l'éprouvette a subi un cycle de cuisson par paliers, avec un dernier palier de 30 minutes à 95 °C (température au-dessus de la température de transition vitreuse de la Greenpoxy, ce qui permet de relaxer les contraintes) (Figure IV.15b).

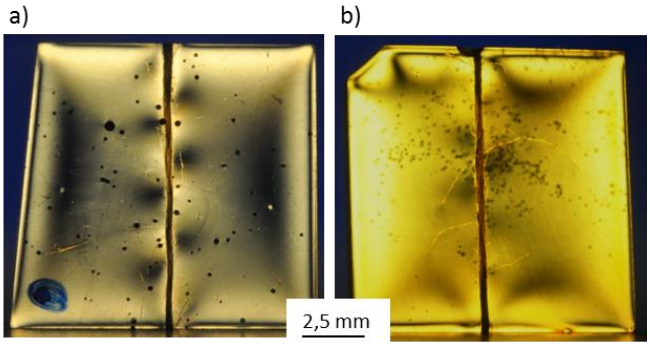


Figure IV.15 : Observation à travers un polariscope circulaire des ondulations de microflambage dues aux contraintes résiduelles de cuisson sur des échantillons chanvre/Greenpoxy, immergés 28 jours et à l'air ambiant pendant 17 mois, cuits a) 8h à 80°C et b) par paliers avec 30 min à 95 °C.

IV.1.3.1.4 Influence de l'épaisseur

Deux échantillons de chanvre/Epolam d'épaisseurs différentes (3,57 et 2,51 mm) ont été comparés. La Figure IV.16 montre les états de contraintes avant et après un vieillissement hydrique de 28 jours. On observe qu'avant l'immersion, les deux échantillons présentent des états légèrement différents, liés aux conditions de fabrication. En effet, dans l'échantillon le moins épais, une ondulation sinusoïdale est visible le long du fil, alors que la cuisson subie par les deux échantillons est la même. Par contre, dans l'échantillon plus épais, on peut supposer que les effets thermiques à cœur lors de la cuisson sont plus amortis, et donc on n'observe pas l'ondulation du fil.

Après le vieillissement hydrique, on voit sur la Figure IV.16 que les états de contraintes autour du fil sont similaires dans les deux échantillons. Leurs épaisseurs différentes n'ont donc plus d'influence dans ce cas.

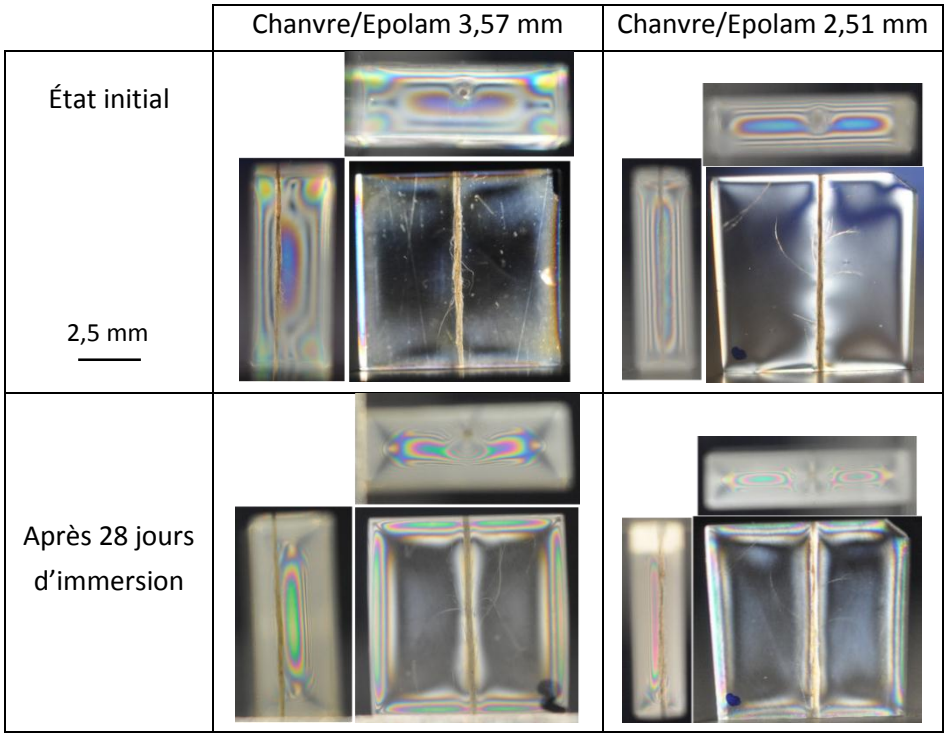


Figure IV.16 : Influence de l'épaisseur sur les états de contraintes observés.

IV.1.3.2 Rôle de l'eau

L'influence du vieillissement hydrique sur la distribution des contraintes peut être observée en comparant les images de photoélasticimétrie prises avant immersion et à la désorption après l'immersion des échantillons. La Figure IV.17 présente les résultats obtenus sur des éprouvettes monofilamentaires chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy, ainsi que sur des éprouvettes de résines seules en Epolam et Greenpoxy. On voit sur cette figure qu'un vieillissement hydrique de 28 jours induit dans les deux éprouvettes monofilamentaires une modification de l'état de contrainte par rapport à l'état non vieilli : les contraintes augmentent autour du fil et sur le pourtour de l'échantillon. Ces deux phénomènes peuvent être reliés d'une part aux gonflements différentiels du fil et de la résine, et d'autre part au gradient de concentration d'eau dans la résine. On voit également sur la Figure IV.17 que l'ondulation présente initialement sur l'échantillon de chanvre/Epolam autour du fil disparait après l'immersion dans l'eau. Là encore, aucun changement dans le champ de contrainte autour du fil ne témoigne de l'apparition dans la matrice de fissures dues au gonflement des fibres, contrairement à ce qui est mentionné dans la littérature [109]. Après 49 jours de désorption, on voit que les échantillons monofilamentaires ne recouvrent pas leur état d'origine. Des images prises après plus d'un an de désorption (Figure IV.18) confirment que l'état de contrainte demeure perturbé. Cela montre qu'il y a une modification irréversible des états de contraintes dans les échantillons monofilamentaires après un vieillissement hydrique de 28 jours. En particulier, une modification spécifique de l'état de contrainte peut être remarquée à chaque extrémité des fils pour les deux échantillons monofilamentaires dès 49 jours de désorption. L'endommagement à

l'interface, qui se développe à la désorption le long du fil à partir de la section en contact avec l'air, comme on l'a montré précédemment, est certainement à l'origine d'un tel phénomène.

En ce qui concerne les échantillons de résines seules, l'orientation de leurs isoclines à 45° comparée à celles d'un échantillon contenant un fil de chanvre montre que la direction des contraintes principales autour du fil est perturbée par celui-ci, mais qu'il n'a plus d'influence lorsque l'on s'en éloigne. Sur les échantillons de résines seules, l'évolution des contraintes est similaire à celle observée sur les échantillons monofilamentaires (mise à part au niveau du fil de chanvre) ; juste après le vieillissement hydrique, les contraintes se concentrent au niveau des bords libres des échantillons pour les deux résines utilisées. Les couches externes sont alors en compression et l'intérieur de l'échantillon subi des contraintes de traction [87,92]. Après 49 jours de désorption à l'air ambiant, on retrouve également les mêmes évolutions entre les échantillons monofilamentaires et les échantillons de résines seules, mis à part les perturbations créées par le fil de chanvre.

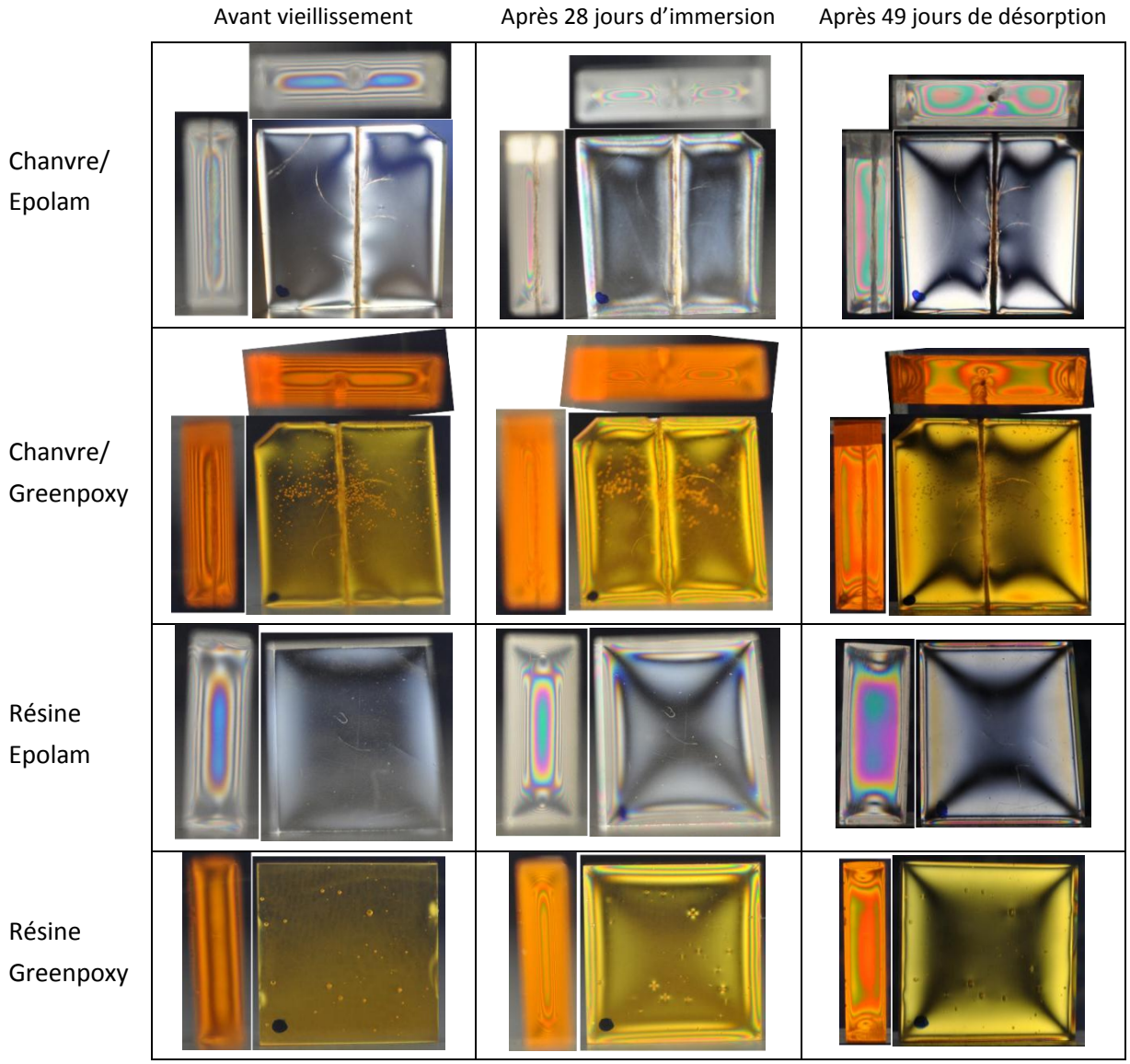


Figure IV.17 : Influence du vieillissement hydrique puis de la désorption sur l'état de contrainte : comparaison d'échantillons en chanvre/Epolam, chanvre/Greenpoxy et résines seules.

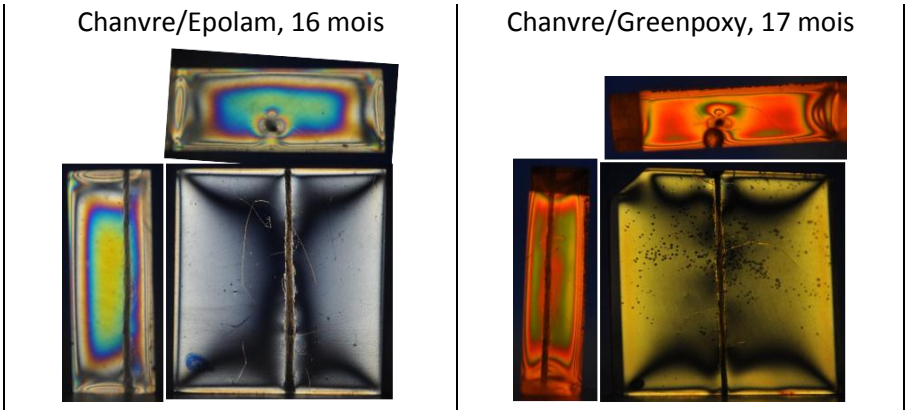


Figure IV.18 : États de contraintes dans les échantillons chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy après plus d'un an de désorption.

Chapitre IV.2 Analyse de l'interface par nanoindentation

La technique de nanoindentation a été utilisée pour étudier les caractéristiques mécaniques d'échantillons monofilamentaires (fil à 90°) avant et après vieillissement hydrique. Deux échantillons monofilamentaires ont été testés, l'un composé d'Epolam 2020 et l'autre de Greenpoxy 56. Les essais ont consisté en une série d'indentations disposées suivant une ligne d'une centaine de points espacés de 6 µm et passant par la section du fil. Après les tests, toutes les empreintes de l'indenteur ont été observées par microscopie optique et classées en fonction de leur emplacement dans la microstructure du fil. Quatre groupes ont été relevés : les points dans les fibres, ceux dans la résine loin du fil, ceux dans la résine entre des fibres (résine confinée, ou *in situ*) et enfin ceux dans la zone interfaciale fibre/matrice (Figure IV.19). Les points dans la résine confinée constituent une catégorie à part entière car, dans ces zones, les fibres voisines sont susceptibles d'influencer la mesure, contrairement aux points éloignés du fil. Les empreintes mesurent 2,98 ± 0,07 µm dans la résine et 1,92 ± 0,12 µm dans les fibres. Lorsqu'elles chevauchent l'interface fibre/matrice, elles mesurent environ 2,4 µm.

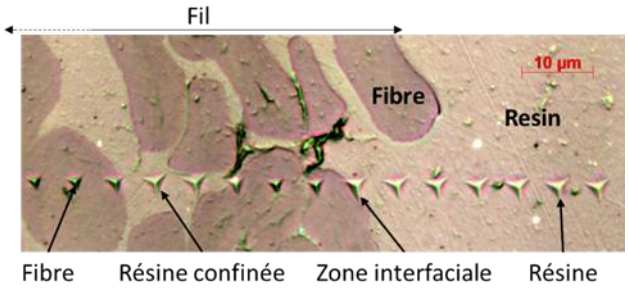


Figure IV.19 : Localisation des indents par rapport à la microstructure dans un composite monofilamentaire chanvre/époxy.

IV.2.1 Composite monofilamentaire chanvre/Epolam

IV.2.1.1 Échantillon non vieilli

Les modules réduits (E_r) mesurés par nanoindentation en chaque point de la ligne de test sont tracés dans la Figure IV.20 pour l'échantillon monofilamentaire chanvre/Epolam non vieilli. Le schéma de droite représente l'emplacement de la ligne par rapport à la section du fil. La valeur du module réduit dépend de l'emplacement du point de mesure, les différentes localisations étant différentiées par des couleurs. Les valeurs moyennes des modules réduits et duretés mesurés pour chaque groupe sont regroupées dans le Tableau IV.2. Les points dans la résine de part et d'autre du fil ont un module réduit moyen de 3,88 GPa, avec une dispersion faible (0,07 GPa). Dans les fibres, E_r est en toute logique plus élevé mais sa dispersion est plus importante (16,22 ± 1,17 GPa). Le caractère naturel des fibres de renfort, à l'origine de fortes variations dans leurs propriétés, explique cette différence. Les indents dans la zone interfaciale fibre/matrice

présentent un module réduit intermédiaire, avec une dispersion élevée (10,18 ± 2,83 GPa). En effet, les mesures dans cette zone dépendent fortement de la position de l'indenteur, qui couvrira une proportion plus ou moins grande de résine ou de fibre et influencera la mesure. On remarque également que les modules réduits sont différents pour les points dans la résine et dans la résine confinée. Dans la résine confinée, E_r est plus élevé que dans la résine loin du fil (4,66 GPa contre 3,88 GPa), ce qui témoigne de l'influence des fibres au voisinage du point de mesure.

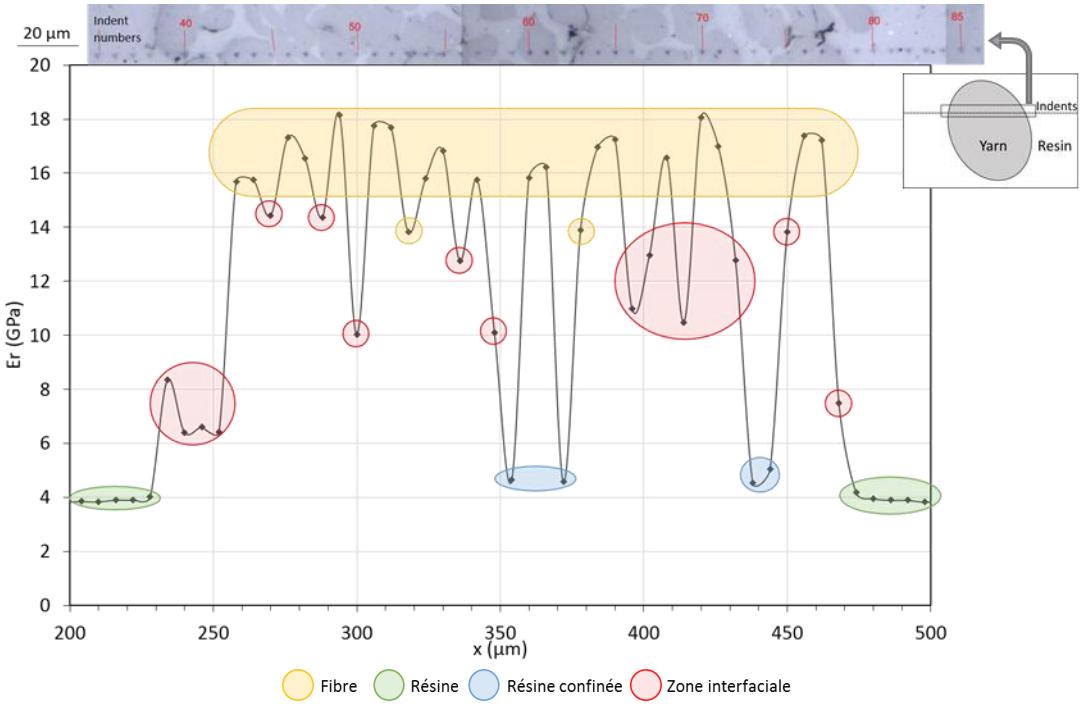


Figure IV.20 : Module réduit pour chaque point d'indentation le long d'une ligne sur l'échantillon chanvre/Epolam non vieilli ; analyse en relation avec la localisation des indents.

Tableau IV.2 : Module réduit (E_r) et dureté (H) obtenus par nanoindentation pour les échantillons chanvre/Epolam non vieilli et vieilli, pour les différentes localisations des points.

	Résine		Résine confinée		Zone interfaciale		Fibre	
	E_r moyen (GPa)	H moyen (GPa)	E_r moyen (GPa)	H moyen (GPa)	E_r moyen (GPa)	H moyen (GPa)	E_r moyen (GPa)	H moyen (GPa)
Sans vieillissement hydrique	3,88±0,07	0,20±0,01	4,66±0,26	0,21±0,02	10,18±2,83	0,24±0,05	16,22±1,17	0,31±0,04
Avec vieillissement hydrique	3,49±0,22	0,17±0,02	3,68±0,66	0,17±0,05	7,97±1,86	0,22±0,11	13,99±1,13	0,25±0,02
Influence de l'eau (%)	-10,1	-16,6	-21,2	-18,8	-21,7	-8,81	-13,7	-19,9

Si l'on s'intéresse à la dureté de l'échantillon non vieilli (Tableau IV.2), on remarque qu'elle est plus importante dans les fibres que dans la résine, avec 0.31 GPa et 0.20 GPa, respectivement, mais pas significativement différente entre la résine et la résine confinée. La zone de déformation élastique s'étend davantage que la zone plastiquement déformée [167], ce qui explique pourquoi

les fibres voisines influencent les mesures de module mais pas de la dureté, représentative du comportement plastique du matériau.

IV.2.1.2 Échantillon vieilli

Après une période de 70 jours de vieillissement par immersion à température ambiante, l'échantillon est retiré de l'eau quelques heures avant une seconde série d'indentations. Les premiers effets observés sont un gonflement résiduel hors plan plus important de la résine, clairement visible autour de la section du fil, ainsi que des fissures qui suivent les contours du fil et des fibres. Ces fissures apparaissent à l'air ambiant dès les premières minutes (*cf.* § IV.1.2.1, p.144).

Comme pour le test sur l'échantillon non vieilli, la Figure IV.21 présente les valeurs de modules réduits pour tous les points le long d'une ligne d'indents passant par le fil. Cette fois encore, la relation entre la localisation de l'indentation et le module mesuré est très claire. En particulier, on remarque que certaines indentations sont situées au bord de fissures, et que le module mesuré en ces points dépend du côté de la fissure où la mesure est faite. Pour cette raison, ces points spécifiques sont classés dans un groupe qui leur est propre. Par exemple, le premier point au bord d'une fissure (à environ 220 µm), couvre partiellement une fibre. Le module réduit mesuré se rapproche du module moyen mesuré dans les fibres. Par contre, le point à 420 µm du côté de la résine présente un module E_r proche de celui de la résine. Les valeurs mesurées aux bords des fissures sont sous-estimées, si l'on se réfère à la valeur moyenne de la localisation correspondante, mais cela est dû à un effet de bord libre, comme expliqué pour d'autres matériaux par Le Bourhis et Patriarche [168,169].

Le module réduit moyen dans l'échantillon vieilli est, comme précédemment, plus élevé dans les fibres que dans la résine. On a des valeurs de, respectivement, 13,99 ± 1,13 et 3,49 ± 0,22 GPa, ainsi qu'un module intermédiaire dans la zone interfaciale de 7,97 ± 1,86 GPa. Les dispersions des valeurs sont, comme dans le cas de l'échantillon non vieilli, plus importantes dans la zone interfaciale et les plus faibles dans la résine.

Comme on peut le voir dans le Tableau IV.2, qui regroupe les résultats sur les échantillons monofilamentaires chanvre/Epolam vieilli et non vieilli, les valeurs moyennes de modules réduits pour chaque catégorie sont plus faibles pour l'échantillon après immersion. La diminution la plus marquée concerne la zone interfaciale, à hauteur de 22 %, ce qui montre la grande sensibilité de l'interface fibre/matrice au vieillissement hydrique. La diminution deE_r, moins importante dans la résine et les fibres, est tout de même significative avec 10,1 % et 13,7 %, respectivement. La diminution de ce module élastique après un vieillissement hydrique peut être la conséquence de l'effet plastifiant de l'eau, qui semble plus prononcé sur les les fibres que sur la résine époxy. Dans la résine confinée, la diminution de E_r d'environ 22 % est proche de celle constatée dans la zone interfaciale.

Les valeurs de dureté diminuent également après le vieillissement hydrique, et ceci est constaté pour tous les points de mesure. Elles semblent néanmoins plus influencées par l'eau

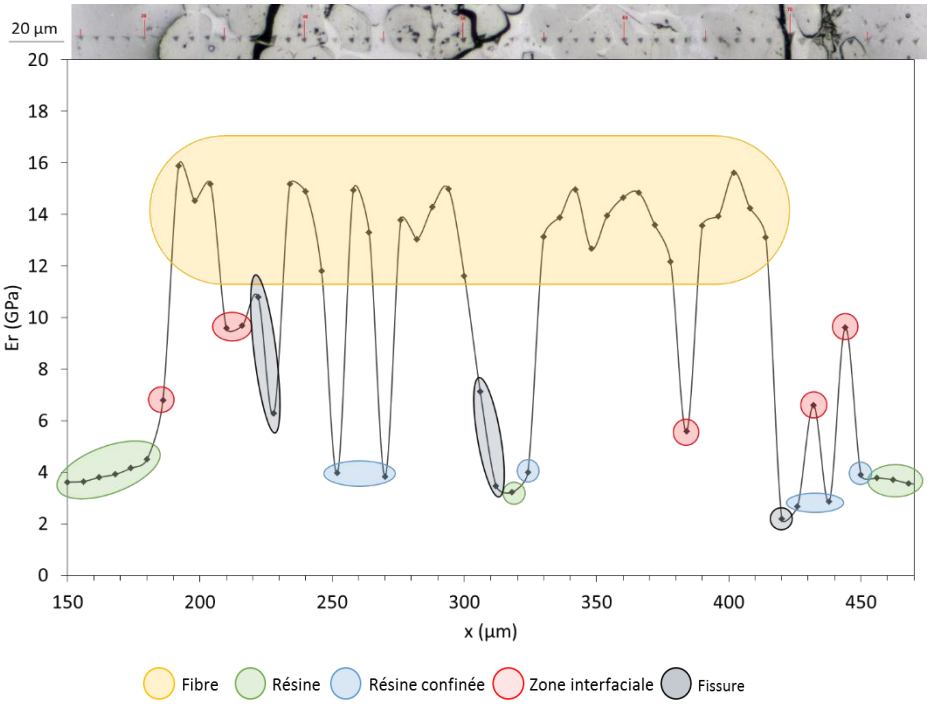


Figure IV.21 : Module réduit pour chaque point d'indentation le long d'une ligne sur l'échantillon chanvre/Epolam après 70 jours d'immersion dans l'eau ; analyse en relation avec la localisation des indents.

absorbée dans les fibres que dans la résine. En effet, l'hémicellulose et la pectine qui font partie de la matrice de la couche principale S2 des fibres sont solubles dans l'eau. Leur lixiviation peut alors entraîner une diminution de la dureté, ajoutée à l'effet plastifiant de l'eau.

Pour permettre une analyse plus visuelle de ces résultats, les valeurs du module réduit des deux tests sur l'échantillon chanvre/Epolam ont été tracées en fonction de la distance à la fibre la plus proche dans la Figure IV.22, en symboles pleins pour l'échantillon non vieilli et en symboles vides pour l'échantillon vieilli. Les modules mesurés dans les fibres sont dispersés, mais un plateau se remarque au centre des fibres, en particulier sur l'échantillon vieilli et plus précisément à partir d'une distance au bord supérieure à 5 µm environ. Les modules réduits mesurés près du bord d'une fibre sont donc influencés par celui-ci. Les points dans les zones interfaciales ont des valeurs de modules intermédiaires, comme vu précédemment, et celles-ci diminuent avec l'éloignement du bord des fibres. La largeur de cette zone ne représente pas la taille d'une interphase entre les fibres et la matrice, puisqu'elle est fonction de la taille des empreintes d'indentation. Une zone de transition entre les points à l'interface et ceux dans la résine contient les points dans la résine confinée. Enfin, dans la dernière zone, loin des fibres, on peut noter que la distance aux fibres n'a plus d'influence sur la valeur de E_r.

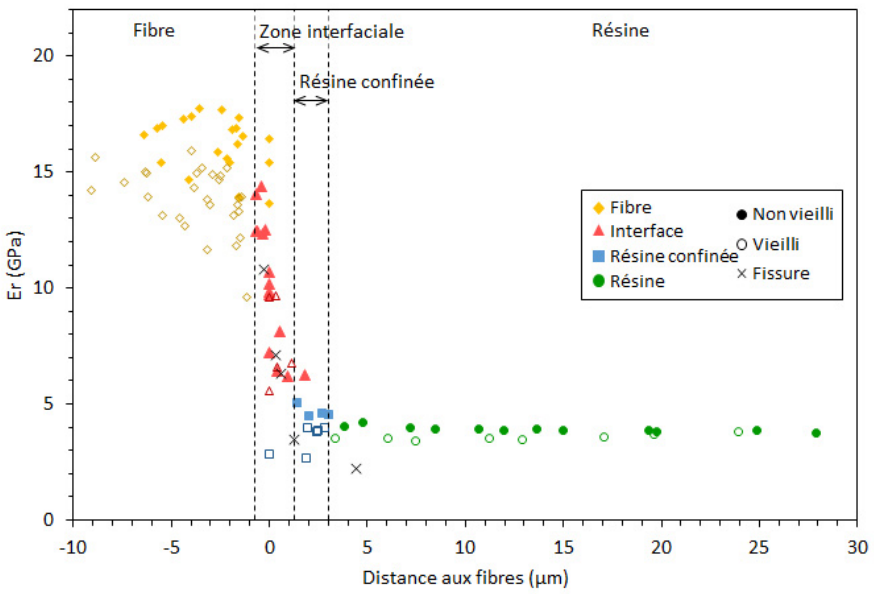


Figure IV.22 : Module réduit obtenu par nanoindentation sur les échantillons de chanvre/Epolam non vieilli et vieilli 70 jours dans l'eau en fonction de la distance aux fibres.

IV.2.2 Composite monofilamentaire chanvre/Greenpoxy 56, non vieilli et vieilli

Les mêmes tests ont été réalisés sur un échantillon monofilamentaire mais dont la matrice est en partie bio-sourcée (Greenpoxy 56). Les relevés des modules réduits le long de la ligne d'indents pour les échantillons non vieilli et vieilli 70 jours dans l'eau sont présentés dans la Figure IV.23 et la Figure IV.24, respectivement. Les mêmes classifications que pour l'échantillon précédent sont faites, c'est-à-dire la distinction entre les points dans les fibres, dans la résine, dans la résine confinée, dans la zone interfaciale et aux bords des fissures dans l'échantillon vieilli le cas échéant. Les valeurs moyennes de E_r et des duretés obtenues sont regroupées dans le Tableau IV.3.

Comme pour l'échantillon avec la résine pétrochimique, la plus grande valeur de module réduit est relevée dans les fibres non vieillies, avec 17,5 GPa. Dans la résine non vieillie, elle est de 3,38 GPa. Le module est plus important dans la résine confinée, ce qui montre une fois de plus l'influence des fibres voisines sur la matrice à l'intérieur du fil. Les points dans la zone interfaciale ont un module moyen intermédiaire (environ 12 GPa) et le plus grand écart-type. La diminution de E_r causée par le vieillissement hydrique est de 9,7 % dans la résine et de 13 % dans les fibres. La dureté diminue également ; elle passe par exemple de 0,17 GPa dans la résine non vieillie à 0,14 GPa dans la résine vieillie, soit une baisse de 19 % environ.

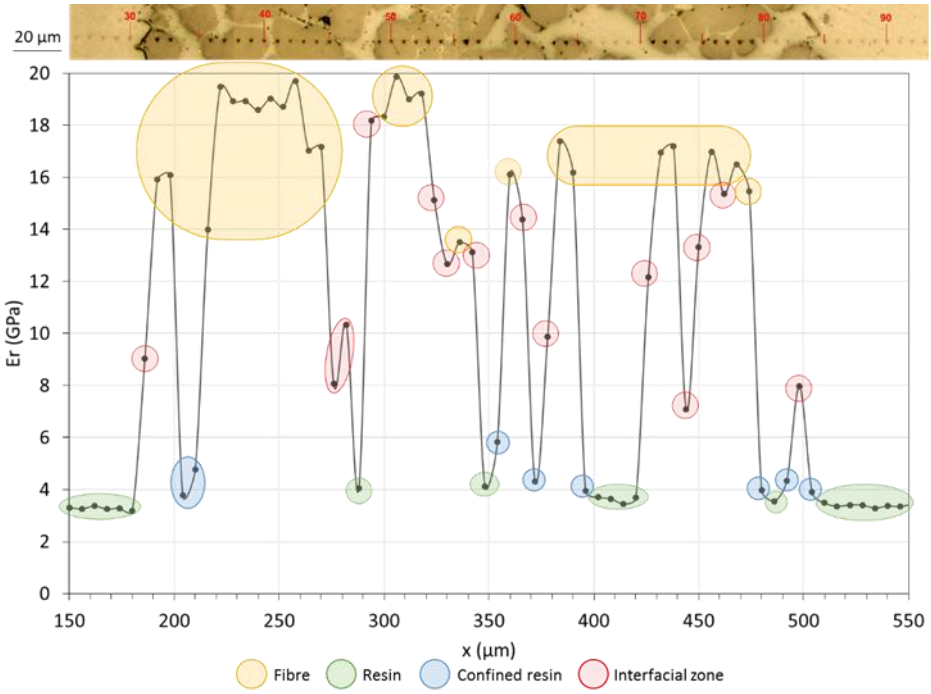


Figure IV.23 : Module réduit pour chaque point d'indentation le long d'une ligne sur l'échantillon chanvre/Greenpoxy non vieilli ; analyse en relation avec la localisation des indents.

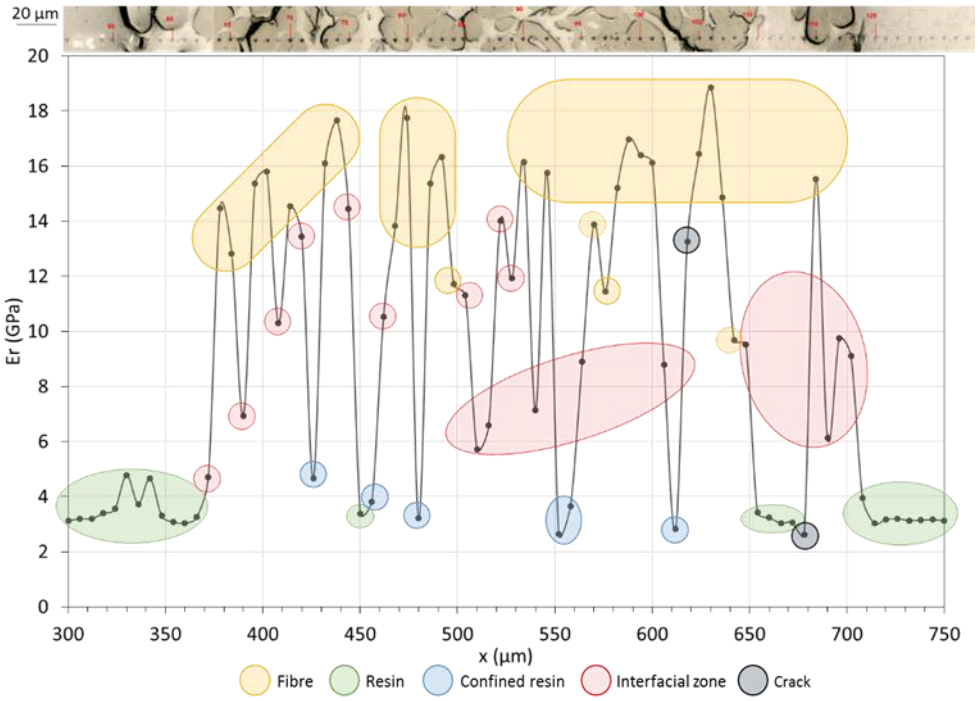


Figure IV.24 : Module réduit pour chaque point d'indentation le long d'une ligne sur l'échantillon chanvre/Greenpoxy vieilli 70 jours dans l'eau ; analyse en relation avec la localisation des indents.

Tableau IV.3 : Module réduit (E_r) et dureté (H) obtenus par nanoindentation pour les échantillons chanvre/Greenpoxy non vieilli et vieilli, pour les différentes localisations des points.

	Résine		Résine confinée		Zone nterfaciale		Fibres	
	E_r moyen (GPa)	H moyen (GPa)	E_r moyen (GPa)	H moyen (GPa)	E_r moyen (GPa)	H moyen (GPa)	E_r moyen (GPa)	H moyen (GPa)
Sans vieillissement hydrique	3,38±0,18	0,17±0,01	4,35±0,68	0,18±0,02	11,91±3,29	0,24±0,04	17,45±1,73	0,30±0,04
Avec vieillissement hydrique	3,05±0,31	0,14±0,02	3,54±0,70	0,14±0,02	9,13±2,73	0,19±0,04	15,11±2,05	0,26±0,03
Influence de l'eau (%)	-9,7	-19,4	-18,7	-25,3	-23,3	-18,8	-13,4	-14,1

La même méthode d'analyse des résultats de nanoindentation a été réalisée pour ce second composite monofilamentaire. La Figure IV.25 décrit l'évolution du module réduit en fonction de la distance à la fibre la plus proche, pour l'échantillon non vieilli (symboles pleins) et vieilli (symboles vides). Comme remarqué dans la Figure IV.22, ici encore les valeurs de E_r dans les fibres sont les plus élevées, avec une variation significative comme on peut l'attendre dans les matériaux naturels. Les points dans la zone interfaciale et la résine confinée font le lien entre ceux dans les fibres et ceux dans la résine. Dans la résine, les indentations sont suffisamment éloignées du fil de chanvre pour que celui-ci n'ait pas d'influence sur la mesure.

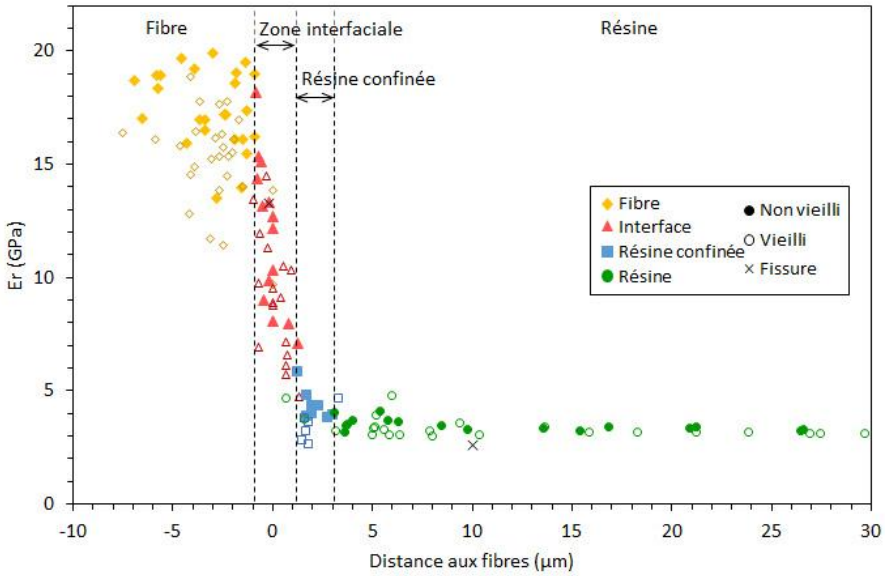


Figure IV.25 : Module réduit obtenu par nanoindentation sur les échantillons de chanvre/Greenpoxy non vieilli et vieilli 70 jours dans l'eau en fonction de la distance aux fibres.

IV.2.3 Comparaison des matériaux

Les résultats des essais de nanoindentation pour les composites monofilamentaires chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy sont comparés dans la Figure IV.26. Si l'on s'intéresse à la différence entre les deux matrices, pour les échantillons non vieillis (barres pointillées), on

constate que la résine Greenpoxy présente un module réduit plus petit que la résine Epolam, avec respectivement 3,38 ± 0,18 GPa et 3,88 ± 0,07 GPa. La résine partiellement bio-sourcée a également une dureté plus faible (0,17 ± 0,01 contre 0,20 ± 0,01 GPa). Il semble donc au vu de ces résultats que la résine Greenpoxy possède des propriétés mécaniques en indentation plus faibles que la résine Epolam. Dans les deux échantillons, les modules réduits et les duretés des fibres de chanvre sont légèrement différents mais cela est attribué à la grande variabilité des propriétés des fibres végétales.

Pour les deux matériaux, la différence des résultats pour les points dans la résine loin du fil et dans la résine confinée montre que les fibres voisines des indents ont une influence sur les mesures, que ce soit avant ou après vieillissement hydrique. La différence de dureté entre la résine et la résine confinée pour les composites chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy est respectivement de 2 % et 8 % pour l'échantillon non vieilli. Après vieillissement, cette différence est de 0,23 % et 0,29 %. Le module réduit de la résine confinée est plus grand que celui de la résine, on a ainsi une différence entre les deux de 20 % et 29 % pour les échantillons non vieillis de chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy, et 5 % et 16 % pour les échantillons vieillis. Le fait que ces écarts soient différents dans le cas du module réduit et de la dureté est dû à la zone d'influence de chaque propriété mesurée. Ces observations sont en accord avec celles de Gregory et Spearing [170] qui remarquent, mais seulement pour un matériau non vieilli, que la dureté dans la matrice vierge et *in situ* sont quasiment les mêmes mais que le module réduit dans la résine confinée est de 20 % à 30 % plus grand.

Le vieillissement hydrique induit une diminution du module réduit et de la dureté dans tous les cas (Figure IV.26). La diminution la plus importante du module concerne la zone interfaciale, avec 22 % et 23 % pour les composites monofilamentaires chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy. Dans toutes les catégories, les diminutions induites par le vieillissement sont quasiment les mêmes pour les deux composites étudiés. Ces résultats obtenus par nanoindentation sont à rapprocher des observations effectuées sur la section des fils (Figure IV.6) : le développement des endommagements était le même quelle que soit la résine, ce qui suppose que les deux matériaux se comportent de la même façon en surface lors de la désorption. Cela peut être relié aux dégradations des propriétés mesurées par nanoindentation qui sont également similaires pour les deux composites monofilamentaires.

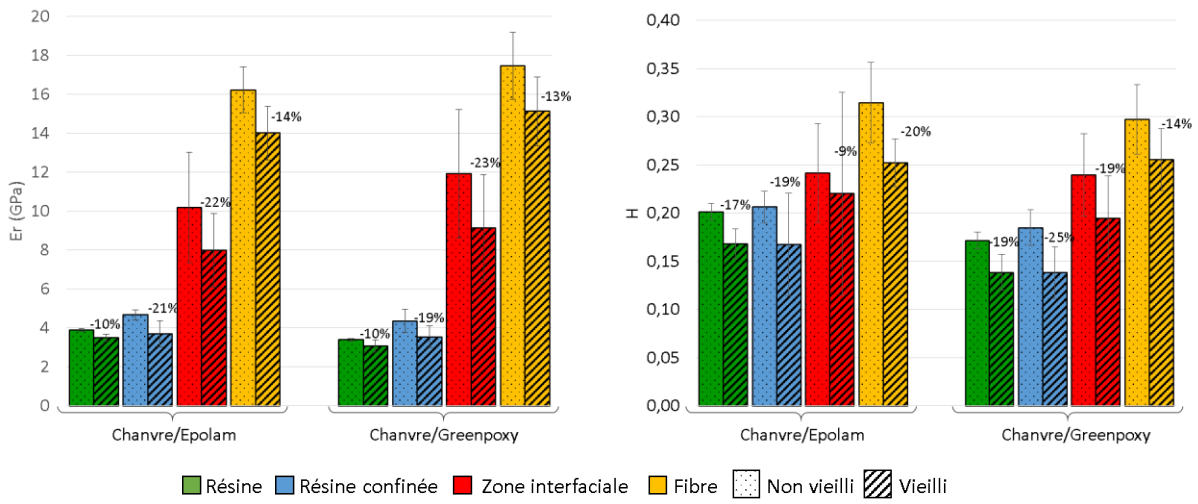


Figure IV.26 : Modules réduits et duretés obtenus par nanoindentation pour chaque groupe de localisation des points de mesure, sur les échantillons monofilamentaires testés chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy 56 avec et sans vieillissement hydrique.

Chapitre IV.3 Test d'adhérence interfaciale par choc laser

Pour tester l'adhérence à l'interface fil/matrice, la technique du choc laser a été utilisée. Les essais ont été réalisés avec la source laser disponible à l'Institut P', sur des échantillons de composites monofilamentaires chanvre/époxy, avec les résines (Epolam ou Greenpoxy), avant ou après vieillissement hydrique.

IV.3.1 Analyse des endommagements induits par choc laser

Les échantillons testés par choc laser sont des parallélépipèdes rectangles de dimensions 10 × 10 mm², pour une épaisseur de 2 à 4 mm. Dans ces échantillons, le fil de chanvre est centré le long de la direction x et positionné suivant l'axe z plus près de la face arrière que de la face avant (Figure IV.27). Le faisceau laser est envoyé sur la face avant recouverte de peinture aluminium.

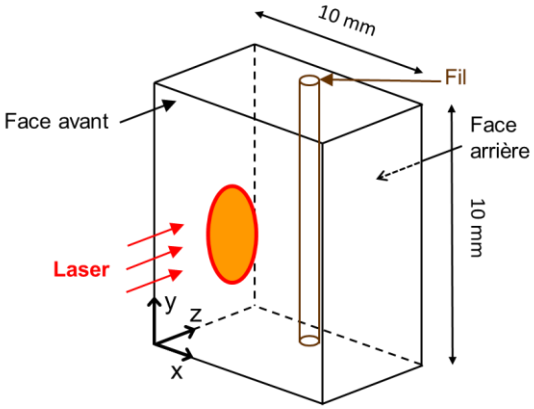


Figure IV.27 : Représentation schématique d'un échantillon de composite monofilamentaire pour choc laser.

Des échantillons fabriqués avec les deux types de résines ont été testés et récupérés après les chocs laser. Des observations ont ensuite été réalisées par microscopie optique en lumière transmise. Deux types d'endommagements ont été détectés (Figure IV.28). Le premier est situé à l'interface entre le fil et la résine, et le second dans la résine proche de la face arrière.

Le premier type d'endommagement est un micro-endommagement situé à l'interface (Figure IV.29). La forme de ces endommagements est particulière : ils semblent être initiés en un point à l'interface, probablement au siège d'un défaut interfacial, et se propagent du fil vers la

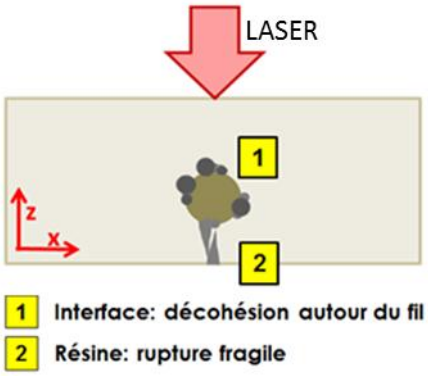


Figure IV.28 : Schéma de synthèse des endommagements créés par la technique du choc laser dans les matériaux composites monofilamentaires chanvre/époxy.

résine. La fissuration qui en résulte a parfois la forme d'un cône (Figure IV.29b), qui rappelle les fissurations observées entre une fibre de verre et une matrice époxy lors d'essais de fragmentation ([171], Figure IV.30). Néanmoins, dans le cas des chocs laser, le chargement est appliqué perpendiculairement à l'interface fibre/matrice, ce qui explique que l'endommagement observé soit orienté avec un angle de 90° environ par rapport aux fissurations reportées par Feillard *et al.* [171].

Ces endommagements à l'interface apparaissent au-dessus d'une valeur d'intensité laser donnée, qui correspond alors au seuil d'endommagement de l'interface. La taille et la quantité de fissures augmentent avec l'intensité du laser, la plus petite fissure ayant été détectée mesurant environ 20 µm de large. Aucun emplacement particulier de ces fissures (en forme de cône ou non) n'a été remarqué ; cela peut être expliqué par les positions et formes variables des fibres naturelles dans le fil.

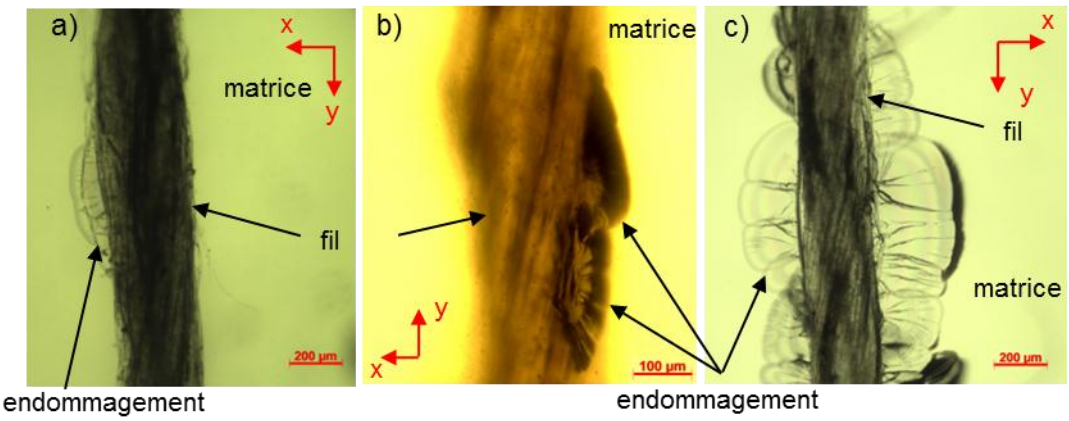


Figure IV.29 : Observations d'endommagements à l'interface dans des échantillons chanvre/Epolam à différents niveaux d'intensité laser : a) 0,13 GW /cm² et épaisseur de 4 mm, b) 0,5 GW /cm² et épaisseur de 3 mm et c) 0,21 GW /cm² et épaisseur de 2 mm.

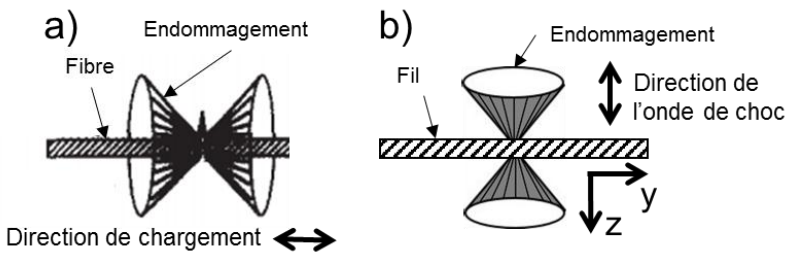


Figure IV.30 : Schéma de l'endommagement initié à l'interface a) observé lors d'essais de fragmentation [171], b) observé lors d'essais de choc laser.

Le second type d'endommagement est sous forme de fissures dans la résine, situées entre le fil et la face arrière de l'échantillon (Figure IV.31). Comme l'illustre la Figure IV.32, ces fissures ont pour origine les conditions aux limites induites par le porte-échantillon. Lorsque l'intensité laser est importante, un phénomène de flexion de l'échantillon apparaît, provoquant une fissuration par rupture fragile. Ce type d'endommagement apparaît à partir d'un niveau d'intensité laser donné correspondant à un seuil d'endommagement de la résine. Les dimensions de ces fissures augmentent également avec le niveau d'intensité du faisceau laser.

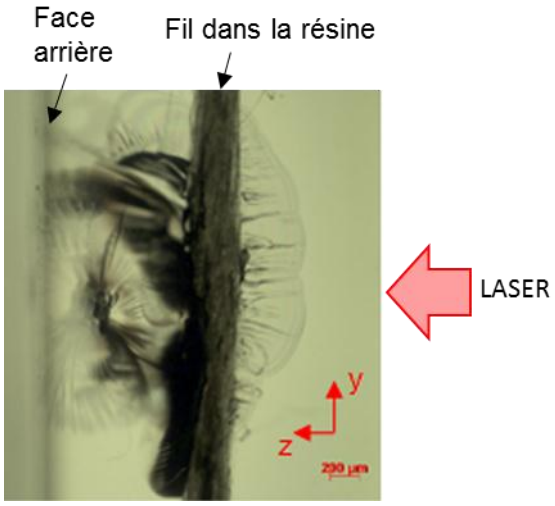


Figure IV.31 : Fissuration dans la résine, observée dans un échantillon chanvre/Epolam testé à 0,57 GW/cm² (épaisseur de 4 mm).

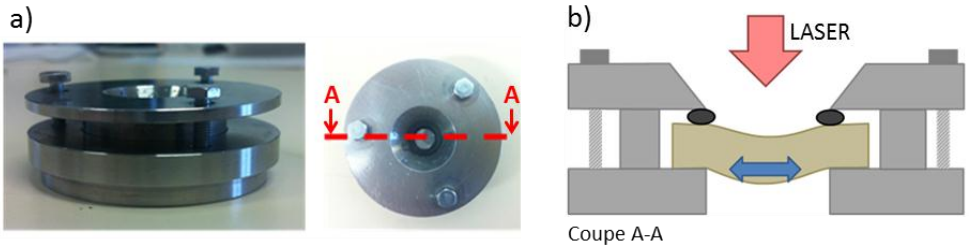


Figure IV.32 : a) Porte-échantillon utilisé et b) schéma de la flexion de l'échantillon causée par le choc laser.

IV.3.2 Mesure des seuils d'endommagement

Les observations des échantillons permettent de déterminer un intervalle de niveaux d'intensités laser dans lequel se trouve le seuil d'endommagement. Un intervalle est donc défini par le dernier niveau d'intensité laser pour lequel aucun endommagement à l'interface n'est observé et le premier pour lequel un endommagement est observé. Ces seuils d'endommagement sont directement liés aux valeurs de contraintes correspondantes induites dans le matériau par la propagation des ondes de choc. Par conséquent, cela permet de caractériser la qualité de l'adhésion à l'interface fibre/matrice. Dans ce chapitre, les niveaux de qualité de l'interface sont comparés entre des échantillons non vieillis et vieillis, pour les deux types de résines époxy.

Les résultats obtenus pour les composites monofilamentaires chanvre/Epolam sont regroupés dans le Tableau IV.4. Pour les échantillons sans immersion dans l'eau, l'endommagement interfacial commence à 0,31 GW/cm², le seuil se situe donc entre 0,25 et 0,31 GW/cm². Les essais aux intensités situées juste en-deçà et au-delà du seuil ont été dupliqués (à 0,24 et 0,25 GW/cm² et à 0,31 et 0,33 GW/cm²). Les petites variations d'intensités entre les essais doublés proviennent de la variation de la source laser et n'influencent pas significativement le niveau de pression induit dans la résine [172]. Les doublons démontrent donc la reproductibilité de la méthode et valident l'intervalle du seuil d'endommagement. L'endommagement de la résine dans le composite monofilamentaire chanvre/Epolam non vieilli est observé à partir d'un niveau d'intensité laser plus élevé, à 0,57 GW/cm² (Tableau IV.4).

Le Tableau IV.4 présente également les données concernant les échantillons monofilamentaires chanvre/Epolam qui ont été immergés pendant 28 jours dans l'eau et sortis de l'eau environ 24h avant les tests laser. On peut observer que le vieillissement hydrique n'a pas d'influence significative sur le seuil d'endommagement à l'interface. En effet, il est situé entre 0,25 et 0,31 GW/cm² pour le matériau non vieilli, et entre 0,27 et 0,36 GW/cm² pour les échantillons vieillis. Une petite porosité observée dans la résine dans l'échantillon n°11, testé avec une intensité laser de 0,36 GW/cm², explique que l'endommagement dans la résine ait été initié pour une intensité laser plus faible que pour les autres échantillons (Tableau IV.4).

Les échantillons fabriqués avec la résine partiellement bio-sourcée ont été testés dans les mêmes conditions. Certains d'entre eux ont également subi un vieillissement hydrique de la même durée que pour les échantillons chanvre/Epolam (Tableau IV.5). L'épaisseur de ces échantillons est proche de 2 mm (1,98 ± 0,56 mm), plus faible que celle des échantillons précédents. Par conséquent, les résultats obtenus par les tests de chocs laser pour les deux types de composites ne sont pas directement comparables car la pression induite par l'onde de choc diminue avec la distance parcourue dans le matériau : pour une même intensité laser, plus l'échantillon est épais, moins il sera endommagé. On pourra en revanche comparer l'évolution du comportement de chaque type d'échantillons avant et après le vieillissement hydrique.

Tableau IV.4 : Détection des deux types d'endommagements pour différentes intensités laser dans les échantillons monofilamentaires chanvre/Epolam vieillis et non vieillis.

	Numéro de l'échantillon	Épaisseur (mm)	Intensité (Gw/cm²)	Endommagement à l'interface	Endommagement dans la résine
Échantillon monofilamentaire chanvre/Epolam	01	3,73	0,05		
	02	3,77	0,09		
	03	3,84	0,16		
	04	3,53	0,24		
	05	3,83	0,25		
	06	3,71	0,31	X	
	07	3,69	0,33	X	
	08	3,81	0,40	X	
	09	3,53	0,57	X	X
Échantillon monofilamentaire chanvre/Epolam immergé 28 jours	10	3,81	0,27		
	11	3,57	0,36	X	X
	12	3,41	0,56	X	

Avec la résine Greenpoxy, l'endommagement à l'interface entre le fil et la matrice apparaît à 0,24 GW/cm². Comme précédemment, les chocs avant et après le seuil d'endommagement ont été dupliqués dans le but de valider l'intervalle du seuil d'endommagement et démontrer la reproductibilité des résultats expérimentaux. Pour cette configuration, le seuil d'endommagement à l'interface est inclus dans l'intervalle qui va de 0,19 et 0,24 GW/cm². On peut remarquer dans le Tableau IV.5 que l'on n'observe pas d'endommagement dans la résine de l'échantillon n°18, testé avec une intensité laser de 0,25 GW/cm², alors qu'il est présent dans l'échantillon n°17, testé avec une intensité équivalente. Cela peut être expliqué par l'épaisseur plus importante de l'échantillon 18 par rapport à l'échantillon n°17 (2,21 mm vs 1,71 mm).

Les essais réalisés sur les échantillons vieillis chanvre/Greenpoxy permettent de déterminer l'intervalle du seuil d'endommagement interfacial entre 0,10 et 0,18 GW/cm². Ce seuil est significativement inférieur à celui obtenu pour les échantillons non vieillis, ce qui montre que le vieillissement hydrique a dégradé la qualité de l'interface du composite chanvre/Greenpoxy.

Tous les seuils d'endommagement pour l'interface et la résine, avant et après le vieillissement hydrique sont regroupés dans la Figure IV.33. Dans cette figure, les espaces entre les barres inférieures (intensités laser pour lesquelles les échantillons ne présentent pas d'endommagement) et les barres supérieures (échantillons endommagés) représentent les seuils déterminés. Aucun endommagement n'a été observé dans la résine pour les échantillons vieillis de chanvre/Epolam, et le seuil n'a donc pas pu être déterminé pour ce cas-là. La Figure IV.33 permet aussi de comparer les comportements des échantillons après le vieillissement hydrique pour les deux matériaux. En particulier, on voit que le seuil d'endommagement à l'interface pour les échantillons chanvre/Greenpoxy est affecté par le vieillissement hydrique, alors qu'il n'est pas ou peu modifié pour les échantillons chanvre/Epolam. Ces résultats montrent que l'adhésion

Tableau IV.5 : Détection des deux types d'endommagements pour différentes intensités laser dans les échantillons monofilamentaires chanvre/Greenpoxy vieillis et non vieillis.

	Numéro de l'échantillon	Épaisseur (mm)	Intensité (Gw/cm²)	Endommagement à l'interface	Endommagement dans la résine
Échantillon monofilamentaire chanvre/Green-poxy	13	1,92	0,04		
	14	1,42	0,06		
	15	2,02	0,17		
	16	2,01	0,19		
	17	1,71	0,24	X	X
	18	2,21	0,25	X	
	19	2,23	0,30	X	X
	20	2,05	0,34	X	X
	21	2,22	0,45	X	X
Échantillon monofilamentaire chanvre/Green-poxy, immergé 28 jours	22	1,64	0,10		
	23	1,99	0,18	X	
	24	1,76	0,25	X	X

entre le fil et la matrice Greenpoxy semble plus sensible à l'absorption d'eau que celle entre le chanvre et la résine 100 % pétrochimique pour ce type de sollicitation.

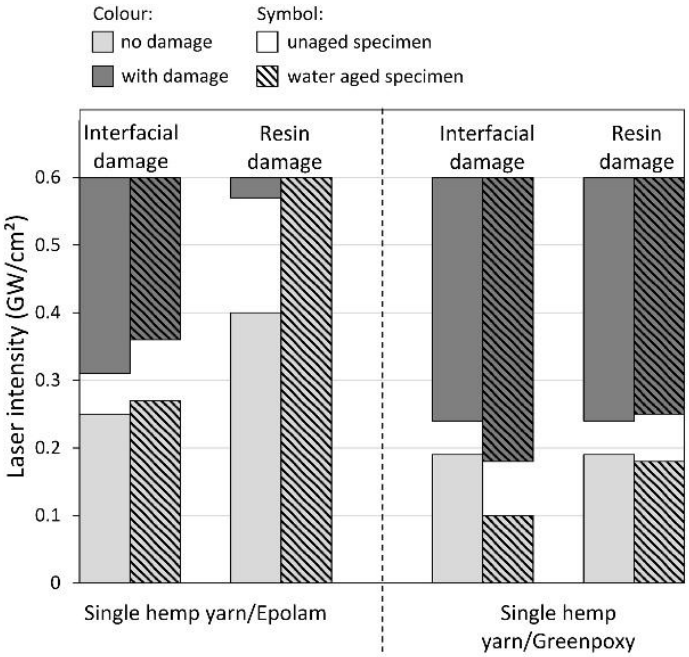


Figure IV.33 : Seuils d'endommagement à l'interface et dans la résine pour les deux types d'échantillons monofilamentaires chanvre/époxy testés, avant et après vieillissement hydrique.

Chapitre IV.4 Mesure des champs de déformations par corrélation d'images

Des mesures de champs de déformations ont été effectuées sur la face (F) et sur la tranche (T) d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/époxy pour mieux appréhender les mécanismes de déformation à l'échelle de l'interface.

Pour cela, des essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes avec la résine Epolam ou Greenpoxy, dans lesquelles le fil de chanvre est orienté à 90° ou 45° par rapport à la direction de traction. Les dimensions de ces éprouvettes sont présentées dans la Figure IV.34. De plus, pour étudier l'influence du vieillissement hydrique, certaines éprouvettes ont été immergées pendant 81 jours dans de l'eau déminéralisée à température ambiante. Le détail des éprouvettes testées est visible dans l'Annexe B.

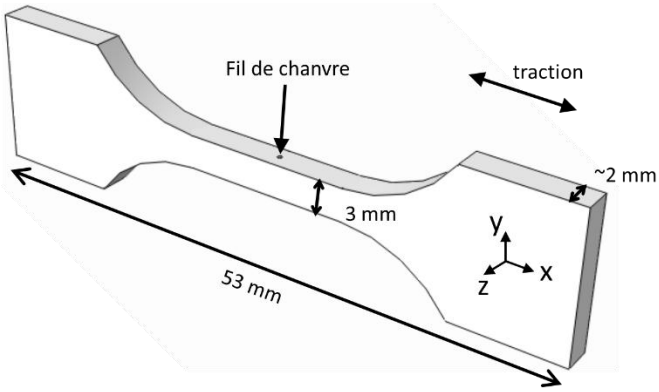


Figure IV.34 : Schéma d'une éprouvette monofilamentaire 90°

IV.4.1 Comportement macroscopique

Au cours des essais de traction, la déformation macroscopique a été mesurée par suivi de marqueurs. Cela permet de tracer les courbes contrainte-déformation des différentes éprouvettes monofilamentaires testées, chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy, avec les deux orientations de fil 90° et 45° (Figure IV.35). Les résultats montrent que l'orientation du fil de chanvre n'a globalement pas d'influence significative sur le module de Young à cette échelle (par exemple, pour les éprouvettes chanvre/Epolam, il est de 2557 ± 257 MPa avec le fil orienté à 90° et 2836 ± 374 MPa avec le fil orienté à 45°). Les éprouvettes contenant un fil orienté à 45° présentent en revanche une déformation à rupture plus grande que lorsque le fil est orienté à 90°. Dans la configuration à 90°, le fil de chanvre est soumis à une charge transverse à laquelle il présente une résistance faible ; en effet, les fibres se séparent facilement les unes des autres, menant à la rupture de l'éprouvette.

En ce qui concerne le vieillissement hydrique, celui-ci provoque une diminution du module de Young et de la contrainte à rupture pour les deux composites, quelle que soit l'orientation du

fil. Ces évolutions sont typiques d'une plastification du matériau par l'eau. Pour toutes les éprouvettes, la déformation à rupture augmente après vieillissement hydrique, à l'exception des éprouvettes chanvre/Greenpoxy dont le fil est orienté à 45° pour lesquelles elle diminue.

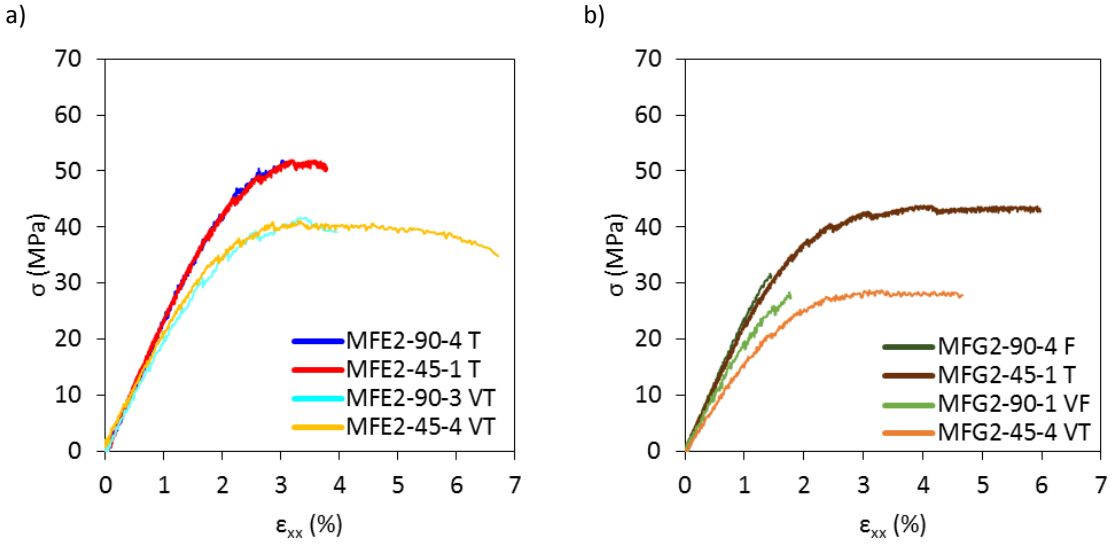


Figure IV.35 : Courbes contrainte-déformation des éprouvettes monofilamentaires, avant (F, T) et après vieillissement hydrique (VF, VT) pour des orientations de fils de 90° ou 45° a) en chanvre/Epolam (MFE) et b) en chanvre/Greenpoxy (MFG).

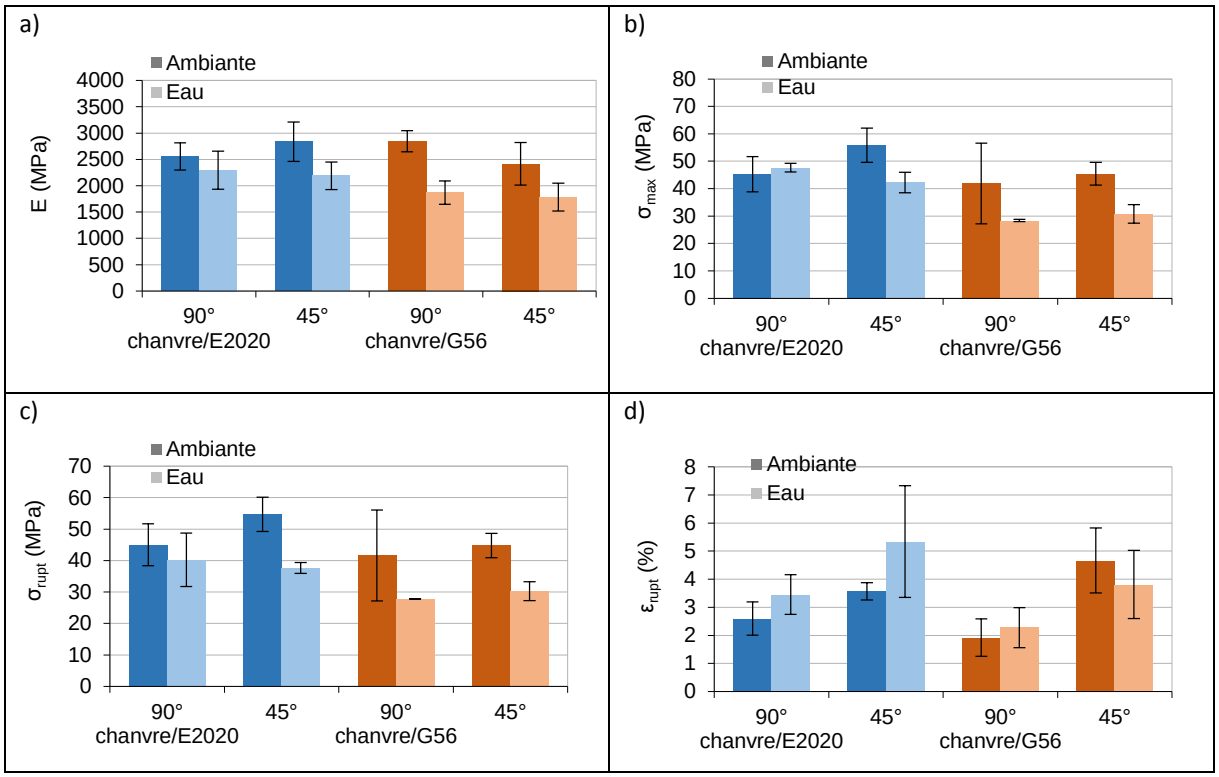


Figure IV.36 : Caractéristiques mécaniques des éprouvettes monofilamentaires, avant et après vieillissement hydrique, regroupement par orientation du fil ; a) Module de Young, b) contrainte maximale, c) contrainte à rupture et c) déformation à rupture.

La Figure IV.36 présente l'ensemble des résultats obtenus sous forme d'histogrammes, et les données numériques correspondantes sont regroupées dans le Tableau IV.6. On constate à nouveau une diminution générale des modules de Young et des contraintes maximale et à rupture après vieillissement hydrique pour toutes les éprouvettes monofilamentaires.

Cette diminution est systématiquement plus élevée dans les composites à résine Greenpoxy que dans ceux à résine Epolam. Lorsque le fil est orienté à 90°, la baisse est de plus de 30 % dans le chanvre/Greenpoxy, alors qu'elle n'est que de 10 % dans le chanvre/Epolam. Cette différence est moins marquée pour les éprouvettes avec le fil orienté à 45° mais elle existe également (environ 25 % pour le chanvre/Epolam et environ 30 % pour le chanvre/Greenpoxy).

En ce qui concerne les déformations à rupture, la hausse après vieillissement hydrique atteint 50 % pour le chanvre/Epolam à 45° et 30 % pour le chanvre/Epolam à 90°, mais seulement 18 % pour le chanvre/Greenpoxy à 90°. Quant au chanvre/Greenpoxy avec un fil à 45°, les différents échantillons testés ont montré une baisse étonnante de la déformation à rupture (d'environ 19 %). Cela peut suggérer une interface chanvre/Greenpoxy moins résistante aux contraintes de cisaillement que l'interface chanvre/Epolam.

Tableau IV.6 Évolution des caractéristiques mécaniques pour les éprouvettes monofilamentaires avant et après vieillissement hydrique.

		E (MPa)	σ_{max} (MPa)	σ_{rupt} (MPa)	ε_{rupt} (%)
chanvre/Epolam 90°	Sans eau	2557 ± 257	45,3 ± 6,7	45,1 ± 6,4	2,60 ± 0,59
	Après eau	2296 ± 364	47,7 ± 8,5	40,3 ± 1,6	3,45 ± 0,71
	évolution (%)	-10,2	+5,2	-10,7	+30,4
chanvre/Epolam 45°	Sans eau	2836 ± 374	55,9 ± 5,4	54,7 ± 6,2	3,57 ± 0,31
	Après eau	2190 ± 260	42,2 ± 1,7	37,7 ± 3,8	5,34 ± 1,99
	évolution (%)	-22,8	-24,4	-31,1	+49,6
chanvre/Greenpoxy 90°	Sans eau	2845 ± 200	41,9 ± 14,5	41,7 ± 14,7	1,92 ± 0,67
	Après eau	1870 ± 223	28,4 ± 0,1	27,8 ± 0,4	2,28 ± 0,71
	évolution (%)	-34,3	-32,2	-33,3	+18,5
chanvre/Greenpoxy 45°	Sans eau	2416 ± 405	46,6 ± 3,7	44,8 ± 4,1	4,70 ± 0,95
	Après eau	1787 ± 265	30,8 ± 3,0	30,2 ± 3,4	3,81 ± 1,22
	évolution (%)	-26,0	-33,9	-32,4	-18,9

IV.4.2 Mesures de champs sur les faces des éprouvettes

Cette section présente les mesures réalisées sur les faces des éprouvettes avec le fil à 45° puis à 90°, pour les composites avec les deux différentes résines. La direction de chargement lors des essais de traction correspond à l'axe x (Figure IV.37). Les champs mesurés sur les éprouvettes non vieillies et vieillies sont comparés entre eux afin d'étudier l'influence de l'immersion de 81 jours dans l'eau.

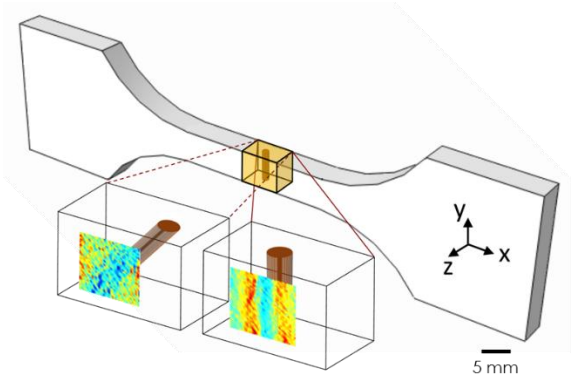


Figure IV.37 : Emplacements des mesures par DIC sur la face des éprouvettes monofilamentaires 90° ou 45°.

IV.4.2.1 Fil à 45°

IV.4.2.1.1 Matrice Greenpoxy

La Figure IV.38 montre l'évolution des déformations longitudinales, transverses et de cisaillement sur une éprouvette chanvre/Greenpoxy avec un fil à 45°, non vieillie (MFG2-45-2 F). On constate que les déformations à la surface de l'éprouvette sont influencées par la présence du renfort, et des hétérogénéités se développent avec l'augmentation du niveau de contrainte appliquée. Il est difficile de distinguer une différence de déformation au niveau du fil ou de la résine dans le champ de déformation longitudinale, mais les déformations transverses maximales sont situées de part et d'autre du fil (l'emplacement du fil est visible dans la Figure IV.39) et les déformations de cisaillement sont plus importantes au niveau du fil que dans la résine. Les déformations les plus importantes à 49 MPa de contrainte appliquée (3,1 % de déformation macroscopique) sont mesurées dans le champ longitudinal, avec 4,43 %. Pour ce même niveau, elles sont de 2,30 % et 1,66 % pour les déformations transverses et de cisaillement en valeurs absolues, respectivement.

La Figure IV.39 permet de comparer les champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurés sur des éprouvettes chanvre/Greenpoxy non vieillie et vieillie (MFG2-45-3 VF) à un même niveau de contrainte appliquée. Pour chaque couple d'images, l'échelle de couleur est la même afin de bien rendre compte de l'effet de l'immersion dans l'eau et les micrographies des deux fils prises au microscope optique en lumière transmise avant la pose du mouchetis sont ajoutées afin de relier les déformations à la position du renfort.

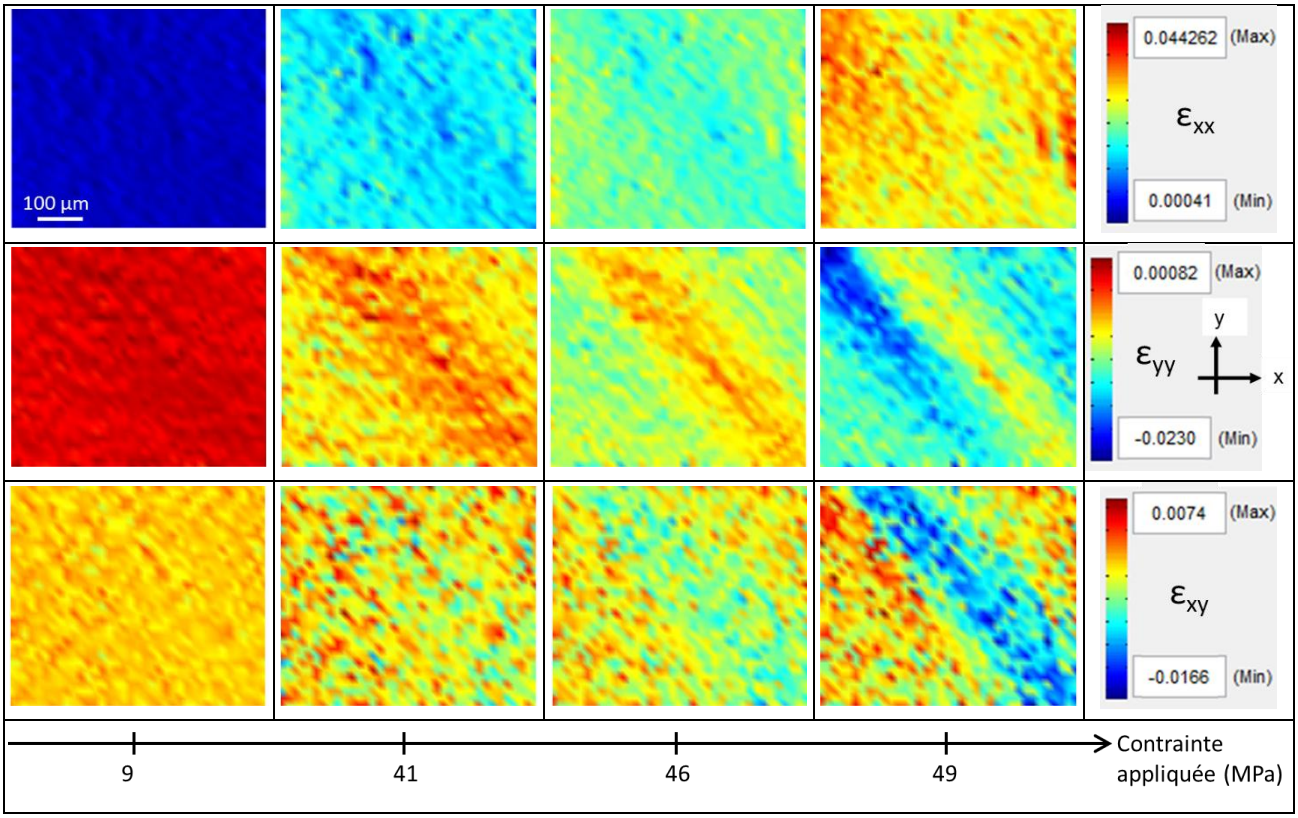


Figure IV.38 : Champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la face de l'éprouvette MFG2-45-2 F pour différents niveaux de contrainte appliquée.

On constate que les déformations sont plus importantes dans le cas où l'éprouvette a subi un vieillissement hydrique, à tel point que l'échelle de couleur ne rend plus compte des déformations mesurées à la surface de l'éprouvette non vieillie. Les déformations longitudinales sont plus importantes au niveau du fil que dans la résine sur l'éprouvette vieillie et les déformations transverses sont plus grandes (en valeurs absolues) au niveau du fil que dans la résine, dans une zone qui recouvre un peu plus de la moitié de la largeur du fil. Pour ce qui est des déformations de cisaillement, les déformations les plus élevées en valeurs absolues (5,5 %) sont situées le long du fil. Ces tendances sont différentes des mesures réalisées sur les échantillons non vieillis, mais la déformation macroscopique plus avancée pour l'éprouvette vieillie peut expliquer cette différence. À 34 MPa, la déformation macroscopique de l'éprouvette non vieillie est de 1,4 % (35 % de la déformation à rupture) alors qu'elle est de 2,72 % pour l'éprouvette vieillie (92 % de la déformation à rupture).

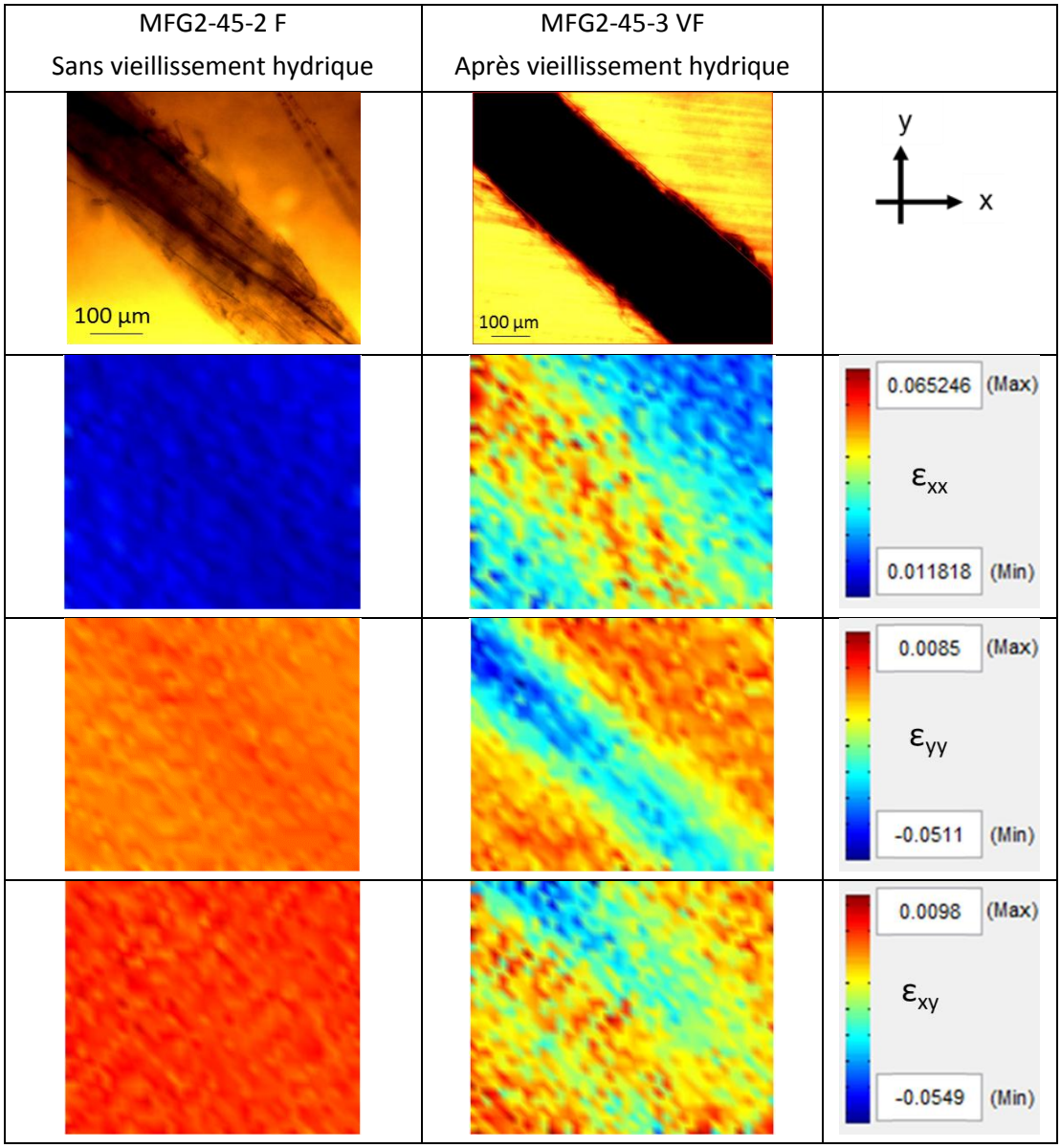


Figure IV.39 : Champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la face d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/Greenpoxy (fil à 45°), à un niveau de contrainte appliquée σ ; comparaison d'éprouvettes non vieillie (σ = 34 MPa) et vieillie (σ = 32 MPa).

Afin de quantifier les différences de déformation mesurées sur les deux éprouvettes, les valeurs des champs de déformation longitudinale sont relevées le long de lignes perpendiculaires au fil (Figure IV.40). Chaque point est une moyenne des déformations mesurées sur ces lignes pour une même position (donc parallèle au fil) par rapport au centre du fil dans la cartographie. Dans les deux éprouvettes, les déformations augmentent progressivement avec la contrainte mais, comme observé dans les champs de déformation, les hétérogénéités sont plus marquées pour l'éprouvette vieillie. En effet, pour le plus grand niveau de contrainte appliquée, l'écart entre les déformations minimale et maximale est faible (de 2,17 % à 3,14 %) pour l'éprouvette non vieillie alors que les déformations vont de 2,23 % à 4,90 % pour l'éprouvette vieillie. Les déformations plus importantes dans cette éprouvette permettent de rendre le tracé des valeurs

moyennes plus représentatif du champ de déformation que pour l'éprouvette non vieillie. Pour des valeurs de contraintes appliquées proches, on peut tout de même comparer des déformations mesurées : on a une déformation moyenne totale de 1,26 % à 34 MPa pour l'éprouvette non vieillie et de 4,90 % à 32 MPa pour l'éprouvette vieillie, soit presque quatre fois plus.

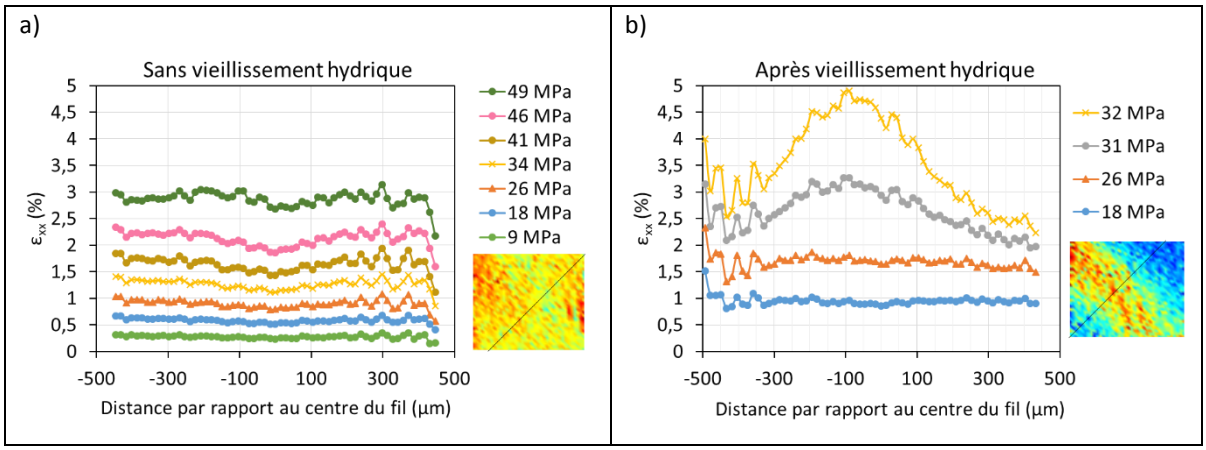


Figure IV.40 : Évolution selon la contrainte appliquée des déformations longitudinales mesurées par DIC le long des lignes pointillées sur les éprouvettes a) MFG2-45-2 F et b) MFG2-45-3 VF.

La Figure IV.41 concerne le relevé des déformations transverses le long des mêmes lignes perpendiculaires aux fils. Les mesures de déformations transverses négatives illustrent l'effet Poisson induit par la traction. On voit dans cette figure que les hétérogénéités se développent sur l'éprouvette non vieillie à partir d'une contrainte appliquée de 34 MPa, pour laquelle les déformations atteignent environ -0,54 %. Pour l'échantillon vieilli, on voit les déformations se développer dans le fil dès 26 MPa et la déformation maximale à 32 MPa est de -3,39 %. Ici, on a donc des déformations transverses plus de six fois supérieures pour l'éprouvette qui a été immergée dans l'eau.

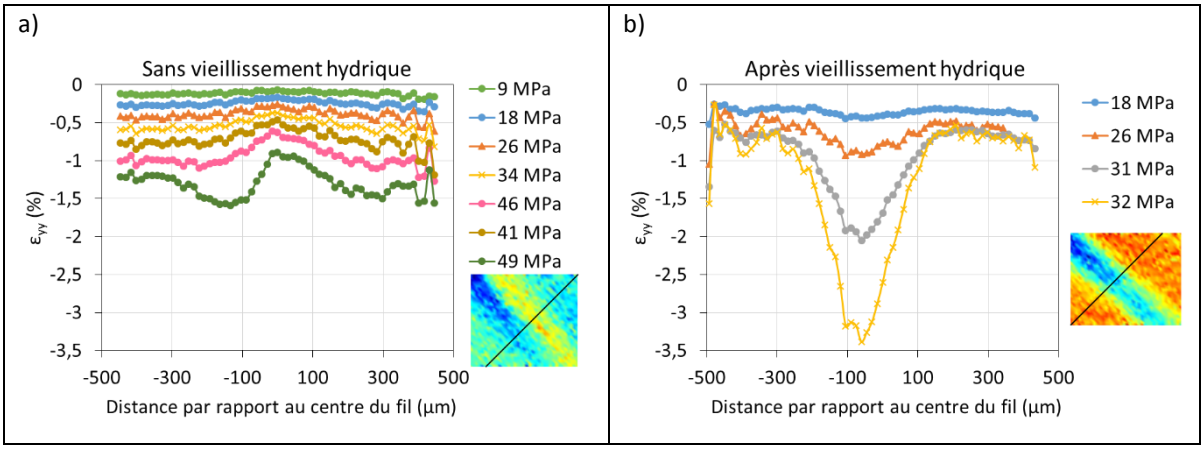


Figure IV.41 : Évolution selon la contrainte appliquée des déformations transverses mesurées par DIC le long des lignes pointillées sur les éprouvettes a) MFG2-45-2 F et b) MFG2-45-3 VF.

Pour les déformations de cisaillement (Figure IV.42), les valeurs sont plus faibles puisqu'on mesure au maximum 0,96 % en valeur absolue à 49 MPa de contrainte appliquée sur l'éprouvette non vieillie (pour comparaison, la déformation transverse maximale à ce niveau de contrainte est de -1,59 %). Les hétérogénéités dues au fil de chanvre se développent seulement à partir de 41 MPa, alors que la tendance est déjà marquée à 18 MPa sur l'éprouvette vieillie. Pour les deux niveaux de contraintes proches, on mesure en moyenne -0,09 % à 34 MPa pour l'éprouvette à l'état non vieilli et la déformation la plus grande à 34 MPa est de -2,51 % pour l'éprouvette vieillie. Le vieillissement hydrique a donc fortement influencé les déformations locales mesurées à la surface des éprouvettes, en particulier la déformation de cisaillement qui est près de 30 fois plus élevée après l'immersion dans l'eau.

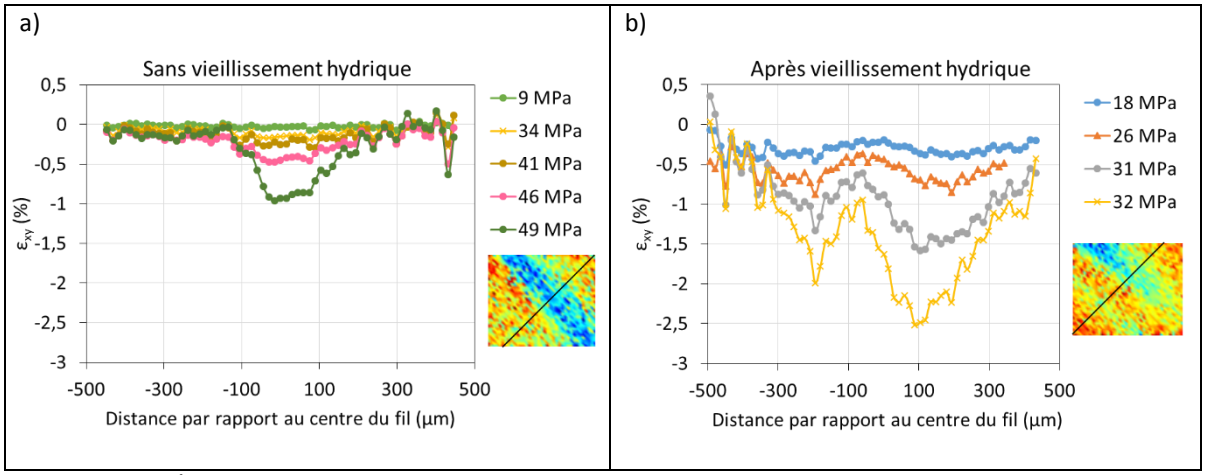


Figure IV.42 : Évolution selon la contrainte appliquée des déformations de cisaillement mesurées par DIC le long des lignes pointillées sur les éprouvettes a) MFG2-45-2 F et b) MFG2-45-3 VF.

IV.4.2.1.2 Matrice Epolam

Les mesures de champs des déformations effectuées sur l'éprouvette non vieillie chanvre/Epolam MFE2-45-2 F ont donné les cartographies présentées dans la Figure IV.43. Comme dans le cas précédent, la déformation moyenne augmente avec le niveau de contrainte appliquée pour les trois champs de déformations. On voit dans les champs de déformation longitudinale que celle-ci se développe au-dessus du fil. Les déformations transverses sont plus importantes au niveau du fil également. La zone rouge en bas de l'image à 53 MPa de contrainte appliquée contient des points non corrélés qui ne seront pas pris en compte dans la suite de l'analyse. Pour les faibles valeurs de déformation de cisaillement (entre 1,68 % et -0,07 %), le bruit est élevé mais la tendance semble indiquer qu'il y a des déformations de cisaillement plus importantes au niveau du fil que dans la résine.

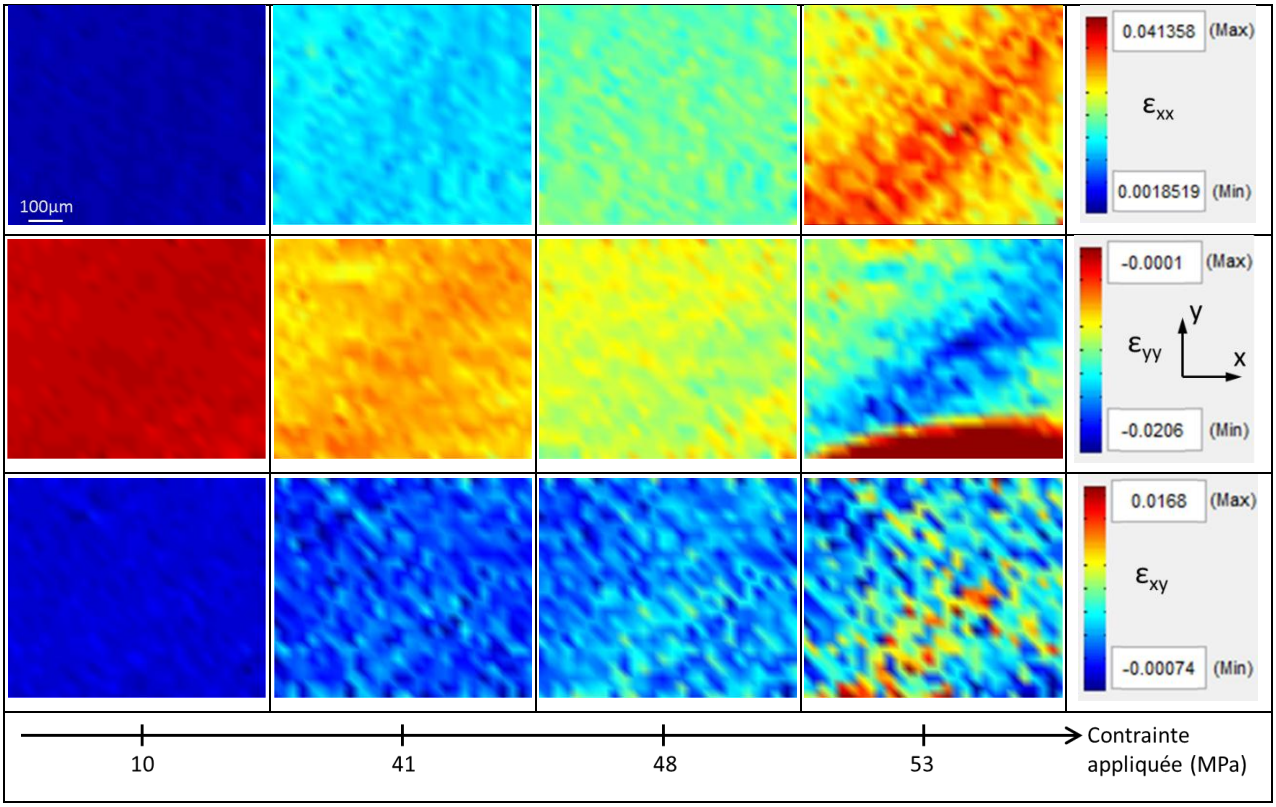


Figure IV.43 : Champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la face de l'éprouvette MFE2-45-2 F pour différents niveaux de contrainte appliquée.

La comparaison avec les champs de déformation longitudinale mesurés sur l'éprouvette vieillie MFE2-45-3 VF est réalisée dans la Figure IV.44 pour plusieurs niveaux de contraintes appliquées proches. On a ici une résolution spatiale pour la corrélation d'images de 28 µm pour l'éprouvette non vieillie et de 42 µm pour l'éprouvette vieillie. Les déformations de l'éprouvette après vieillissement hydrique sont plus importantes, comme c'était le cas pour le composite à résine Greenpoxy. On remarque également sur l'éprouvette vieillie que les déformations se développent d'abord de part et d'autre du fil pour les niveaux de contraintes faibles mais se concentrent ensuite sur les bords du fil (à 42 MPa).

Deux couples de cartographies pour des niveaux de contraintes de 41 MPa et 42 MPa sont présentées dans la Figure IV.45. Cette figure permet de comparer des champs de déformations transverse et de cisaillement mesurés sur les éprouvettes chanvre/Epolam avec le fil à 45°, avant et après vieillissement hydrique. Dans les champs de l'éprouvette vieillie, on constate que les déformations à la surface de l'éprouvette sont influencées par la présence du renfort, mais pas de manière constante tout le long du fil. Des niveaux de déformations plus importants sont observés en bas à gauche de chaque cartographie. Cela est probablement lié à la dispersion de la géométrie et des propriétés du fil dans sa longueur, du fait de son origine naturelle. Les déformations transverses de l'éprouvette vieillie sont plus élevées au niveau du fil, comme pour l'éprouvette non vieillie. Dans la Figure IV.44, les cartographies obtenues sur les éprouvettes vieillies sont

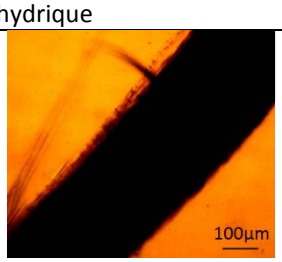
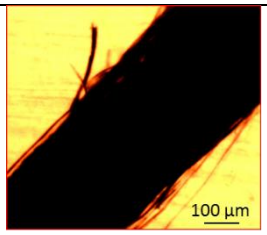
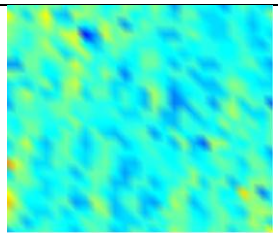
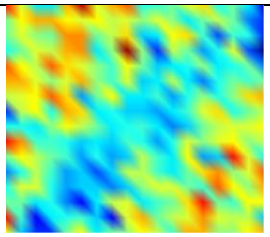
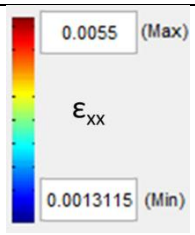
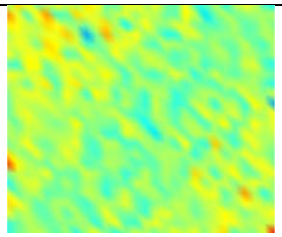
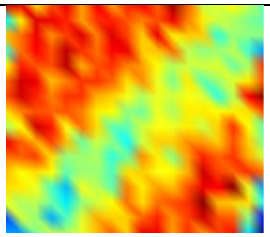
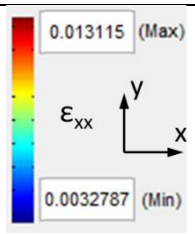
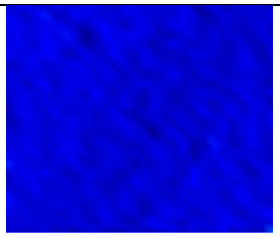
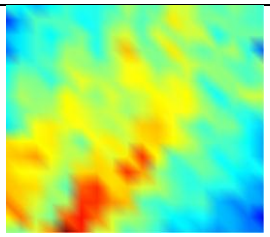
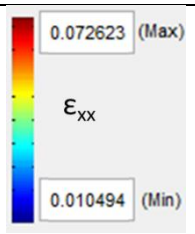
Contrainte appliquée	MFE2-45-2 F Sans vieillissement hydrique	Contrainte appliquée	MFE2-45-3 VF, après vieillissement hydrique	
				
10 MPa		8 MPa		
26 MPa		23 MPa		
41 MPa		42 MPa		

Figure IV.44 : Champs de déformation longitudinale mesurés par DIC sur la face d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/Epolam pour différents niveaux de contraintes appliqués ; comparaison d'éprouvettes non-vieillie et vieillie.

grossies pour la comparaison avec les cartographies de l'éprouvette non vieillie ; en prenant le champ complet de déformations de cisaillement (Figure IV.46), on retrouve les déformations élevées le long du fil, comme on a pu le mesurer dans le composite chanvre/Greenpoxy.

Une comparaison des profils des champs de déformation longitudinale, perpendiculaires à la direction du fil, permet d'avoir des données quantitatives pour les deux éprouvettes et pour différents niveaux de contrainte appliquée (Figure IV.47). Comme précédemment, chaque point est une moyenne des points ayant la même distance par rapport au centre du fil, représenté par le zéro en abscisse. Les déformations augmentent mais restent homogènes jusqu'à une contrainte appliquée de 48 MPa pour l'éprouvette non vieillie, et les hétérogénéités se développent bien plus tôt dans l'éprouvette vieillie, à partir de 23 MPa. Pour un niveau de contrainte appliquée de 41 MPa sur l'éprouvette MFE2-45-2 F et de 42 MPa dans le cas de l'éprouvette MFE2-45-3 VF, on mesure une déformation de 1,5 % au centre du fil dans l'éprouvette non vieillie, alors que dans l'échantillon vieilli, la déformation atteint environ 5 %.

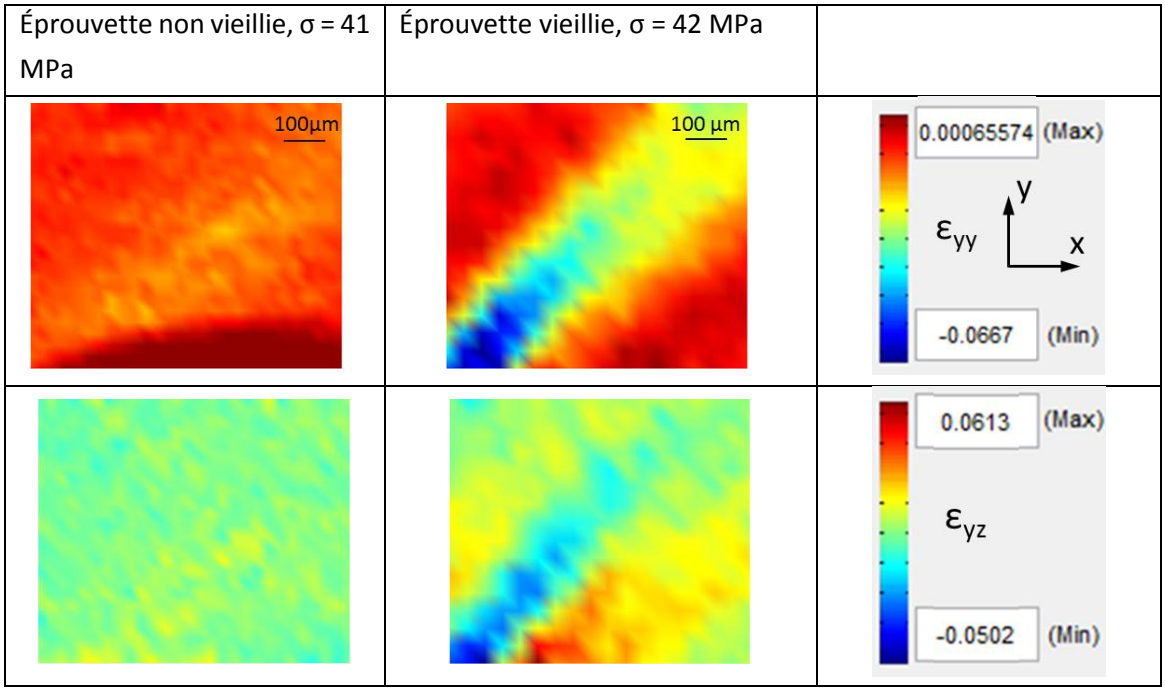


Figure IV.45 : Champs de déformations transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la face d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/Epolam (fil à 45°) ; comparaison d'éprouvettes non-vieillie et vieillie.

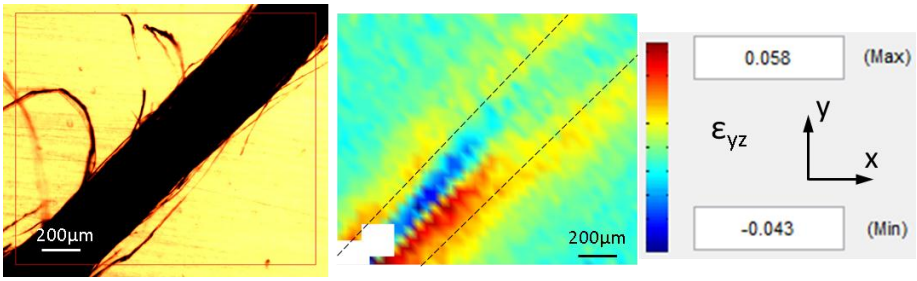


Figure IV.46 : Champ de déformation de cisaillement mesuré par DIC sur la face d'une éprouvette monofilamentaire vieillie chanvre/Epolam (fil à 45°) à un niveau de contrainte appliquée de 42 MPa ; comparaison avec l'image initiale de l'éprouvette observée par transmission.

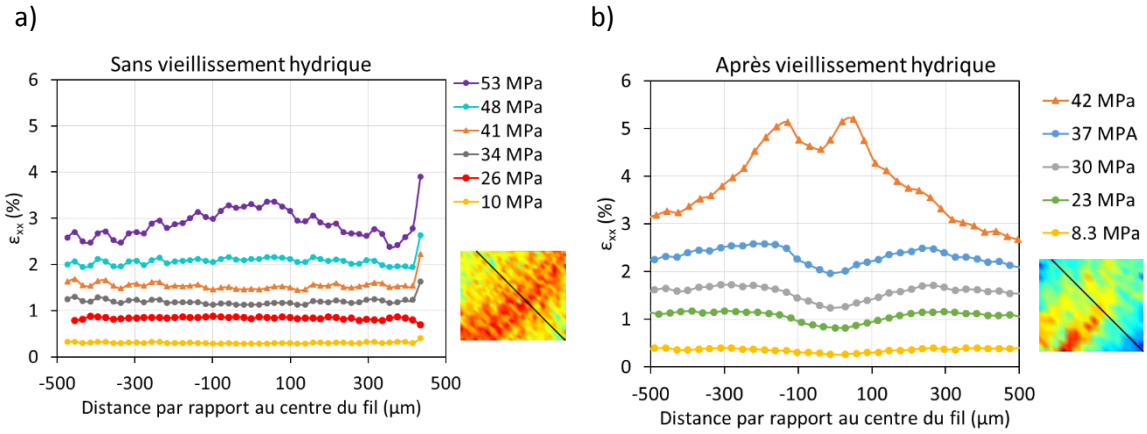


Figure IV.47 : Évolution avec la contrainte appliquée de la déformation longitudinale mesurée par DIC le long de lignes sur les éprouvettes a) MFE2-45-2 F et b) MFE2-45-3 VF.

Pour les déformations transverses et de cisaillement (Figure IV.48 et Figure IV.49), les mesures confirment les niveaux de contraintes appliquées de chaque éprouvette pour lesquelles les déformations ne sont plus homogènes. Pour des niveaux proches, on mesure une déformation transverse moyenne de -0,64 % à 41 MPa pour l'éprouvette non vieillie et un maximum de 4,13 % en valeur absolue à 42 MPa pour la vieillie. La déformation est donc jusqu'à 6 fois supérieure pour le matériau ayant subi le vieillissement hydrique. La déformation moyenne de cisaillement vaut 0,24 % pour l'éprouvette non vieillie et 2,44 % pour l'éprouvette vieillie (environ 10 fois plus).

Tous ces résultats obtenus pour les deux types d'éprouvettes montrent à quel point le vieillissement hydrique influence les déformations locales, et en particulier les déformations de cisaillement dans les échantillons avec le fil à 45°.

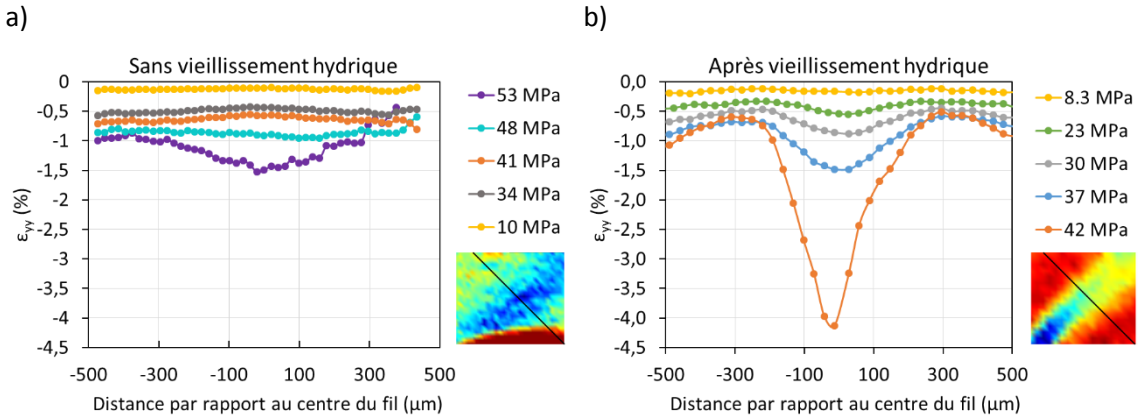


Figure IV.48 : Évolution avec la contrainte appliquée de la déformation transverse mesurée par DIC le long de lignes sur les éprouvettes a) MFE2-45-2 F et b) MFE2-45-3 VF.

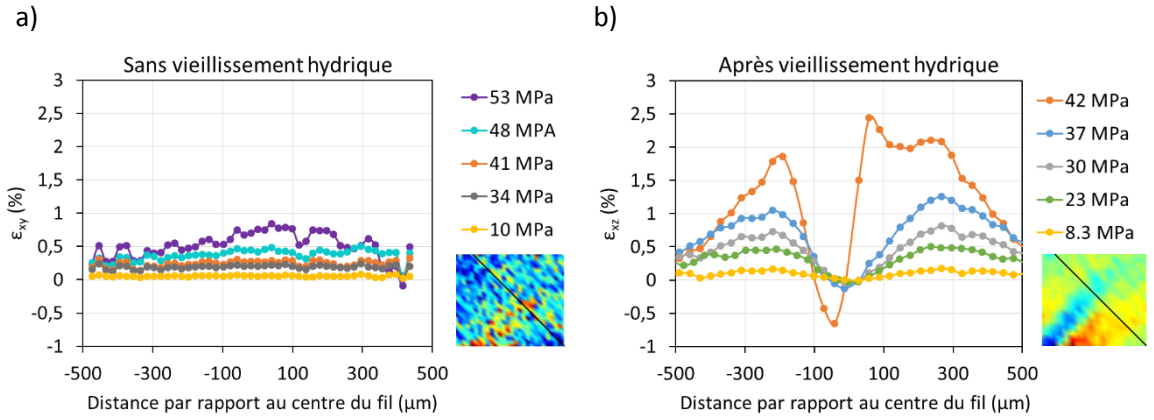


Figure IV.49 : Évolution avec la contrainte appliquée de la déformation de cisaillement mesurée par DIC le long de lignes sur les éprouvettes a) MFE2-45-2 F et b) MFE2-45-3 VF.

IV.4.2.2 Fil à 90°

IV.4.2.2.1 Matrice Epolam

L'évolution des déformations sur la face de l'éprouvette chanvre/Epolam non vieillie MFE2-90-5 F avec un fil orienté à 90° est présentée sur la Figure IV.50. On observe une augmentation progressive et un développement d'hétérogénéités avec l'augmentation de la contrainte appliquée. Les déformations sont concentrées au niveau du fil de chanvre pour les trois champs (longitudinal, transverse et cisaillement), ce qui s'explique par l'orientation du fil. Les déformations longitudinales sont logiquement les plus importantes – car la direction de traction est parallèle à l'axe x – avec par exemple à 33 MPa un maximum de 14,2 % contre 3,1 % ou 5,8 % pour les déformations transverses et de cisaillement, respectivement.

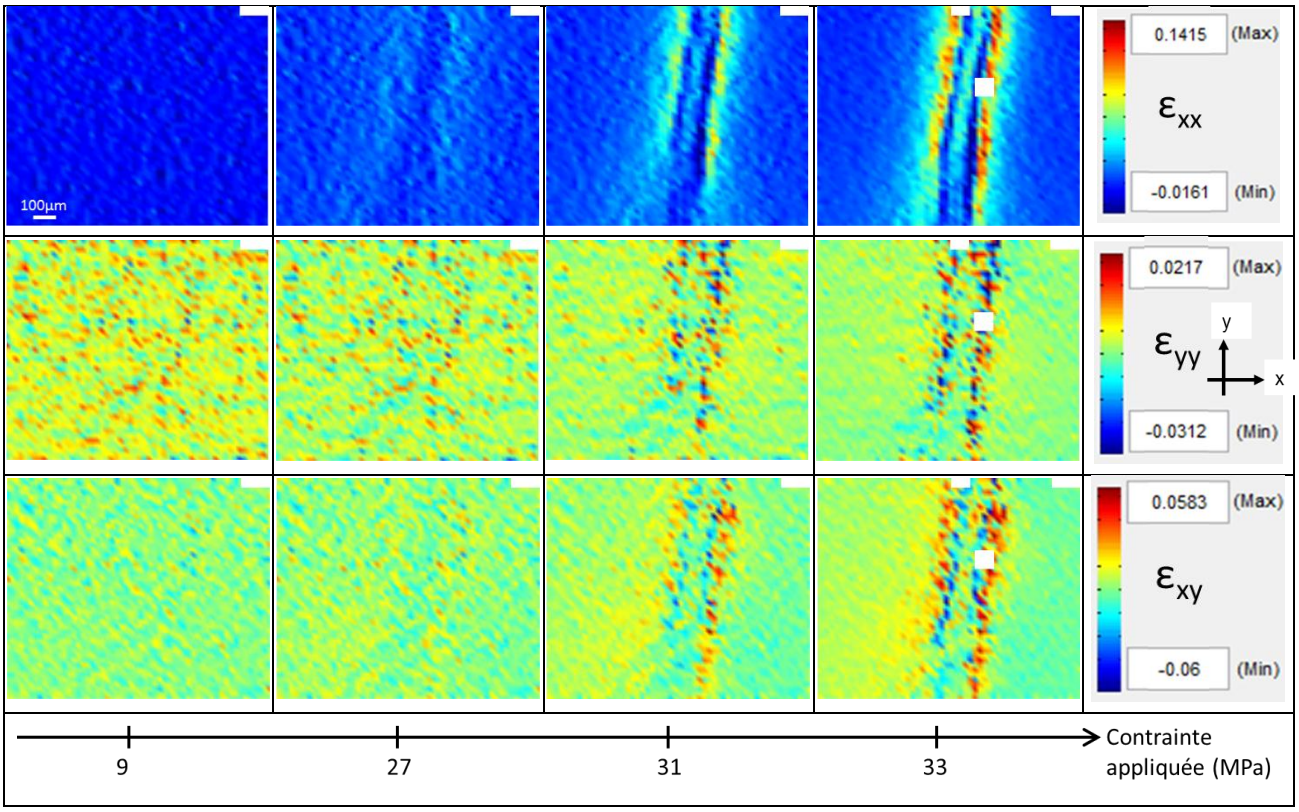


Figure IV.50 : Champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur l'éprouvette MFE2-90-5 F pour différents niveaux de contrainte appliquée.

Pour identifier l'influence du vieillissement hydrique subi par les éprouvettes, on compare sur la Figure IV.51 les champs de déformation longitudinale des deux éprouvettes MFE2-90-5 F et MFE2-90-2 VF, cette dernière ayant été vieillie. Dans cette figure, les champs sont représentés pour des niveaux de contraintes macroscopiques appliquées proches avec la même échelle de couleur. On remarque que pour un même niveau de contrainte appliquée, les déformations locales mesurées à la surface de l'échantillon vieilli sont plus importantes que pour l'échantillon non vieilli, et ce quel que soit le niveau, comme c'était le cas lorsque le fil était à 45°. À 32 MPa de

contrainte appliquée, les déformations à la surface de l'éprouvette vieillie sont telles que le mouchetis est trop déformé pour une corrélation d'images efficace et plusieurs points ne sont pas traités (zones blanches). Cependant, dans les deux éprouvettes on constate que les distributions hétérogènes des déformations au niveau et de part et d'autre du fil suivent les mêmes tendances, ce qui indique que les deux échantillons subissent les mêmes mécanismes de déformations. Le vieillissement hydrique a donc une influence sur les niveaux de déformation mais pas sur les mécanismes de déformation.

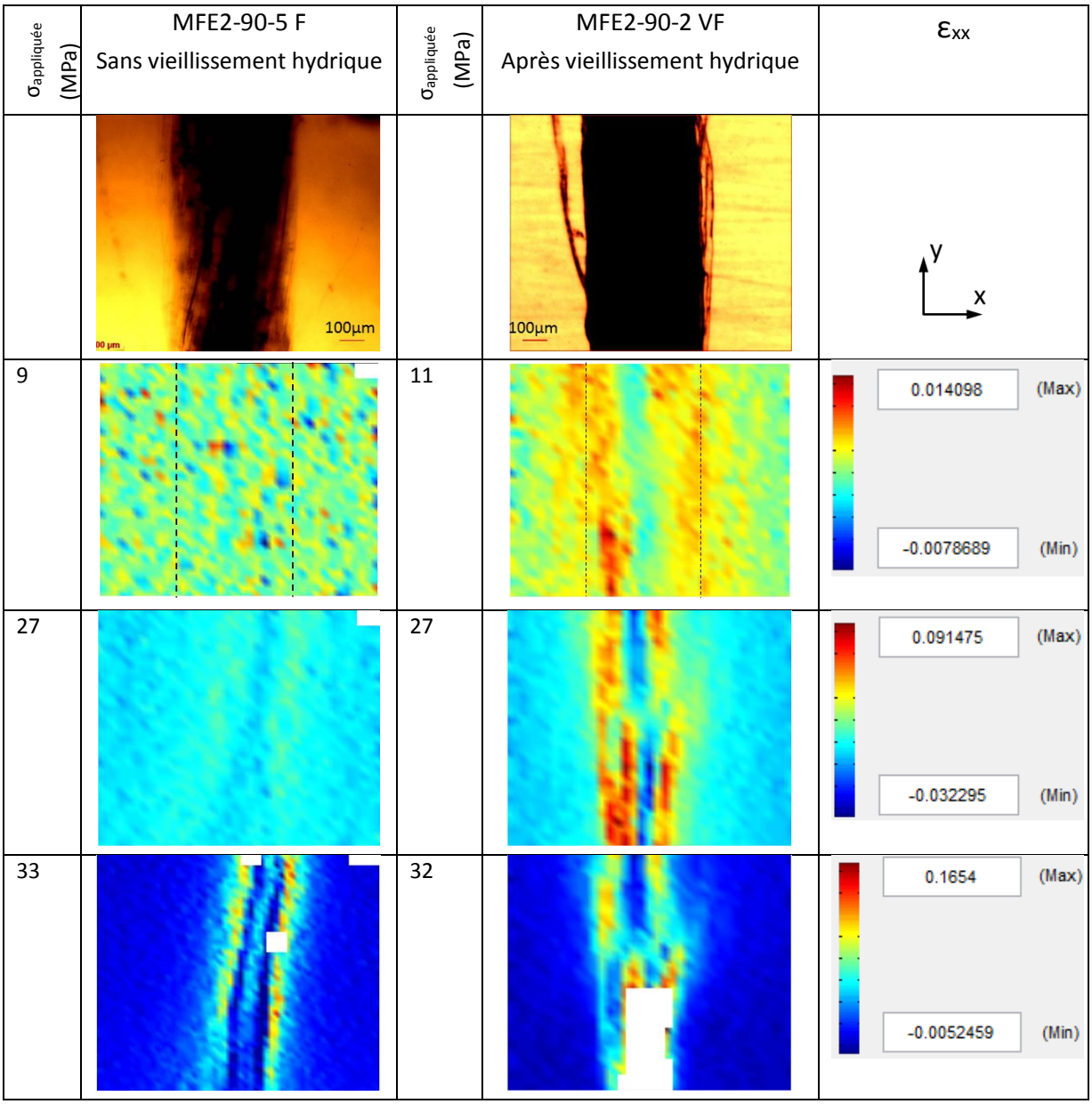


Figure IV.51 : Champs de déformation longitudinale mesurés par DIC sur la face des éprouvettes MFE2-90-5 F et MFE2-90-2 VF pour différents niveaux de contraintes macroscopiques appliquées ; comparaison d'éprouvettes non-vieillie et vieillie.

Afin de quantifier les différences de déformations mesurées sur les deux éprouvettes, les valeurs de déformations sont relevées suivant leurs coordonnées horizontales centrées sur le milieu du fil (Figure IV.52 à Figure IV.54). Chaque point est une moyenne des déformations mesurées pour la même valeur d'abscisse dans la cartographie. Dans la Figure IV.52, on peut voir que, dans les deux éprouvettes, les déformations longitudinales augmentent progressivement et davantage au niveau du fil que dans la résine. On retrouve la différence constatée entre les champs mesurés sur éprouvettes vieillies et non vieillies, avec par exemple pour une contrainte appliquée de 27 MPa, une déformation maximale de 2,04 % pour l'éprouvette non vieillie et de 5,36 % pour l'éprouvette vieillie, soit plus de deux fois plus. D'autre part, comme pour les éprouvettes dans lesquelles le fil de chanvre était orienté à 45°, l'augmentation des hétérogénéités apparaît pour des contraintes plus faibles dans l'éprouvette vieillie.

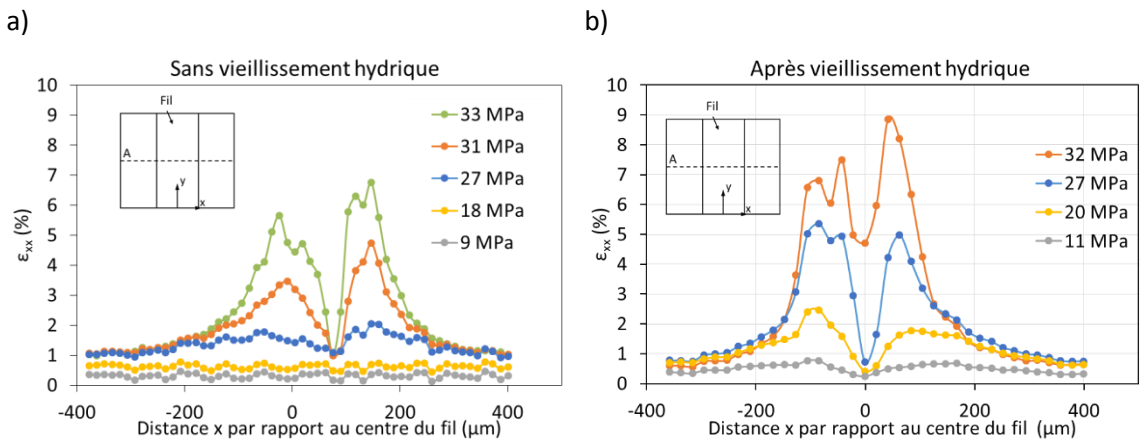


Figure IV.52 *:* Évolution avec la contrainte appliquée des déformations longitudinales mesurées par DIC le long de l'axe x sur les éprouvettes a) MFE2-90-5 F et b) MFE2-90-2 VF.

Les déformations transverses ont des valeurs faibles et les mesures sont donc davantage bruitées (Figure IV.53), en particulier pour l'éprouvette non vieillie pour laquelle elles restent situées, à la contrainte appliquée la plus élevée, environ entre -0,25 % et -0,48 %. La Figure IV.54 montre que la différence des déformations de cisaillement entre les deux échantillons est la plus importante pour les niveaux de contraintes appliquées de 31 MPa et 32 MPa avec respectivement 0,63 % pour l'éprouvette non vieillie et 4,72 % pour l'éprouvette vieillie.

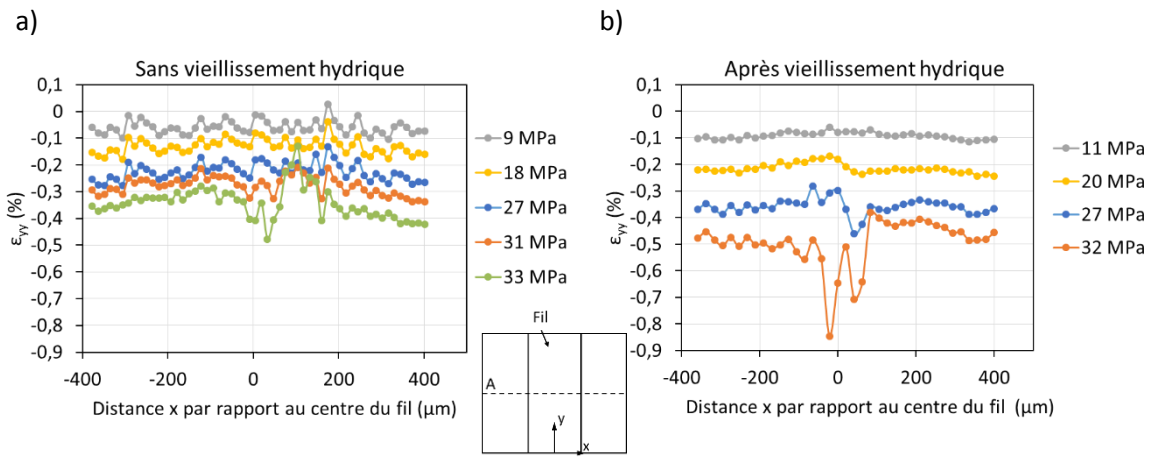


Figure IV.53 : Évolution avec la contrainte appliquée des déformations transverses mesurées par DIC le long de l'axe x sur les éprouvettes a) MFE2-90-5 F et b) MFE2-90-2 VF.

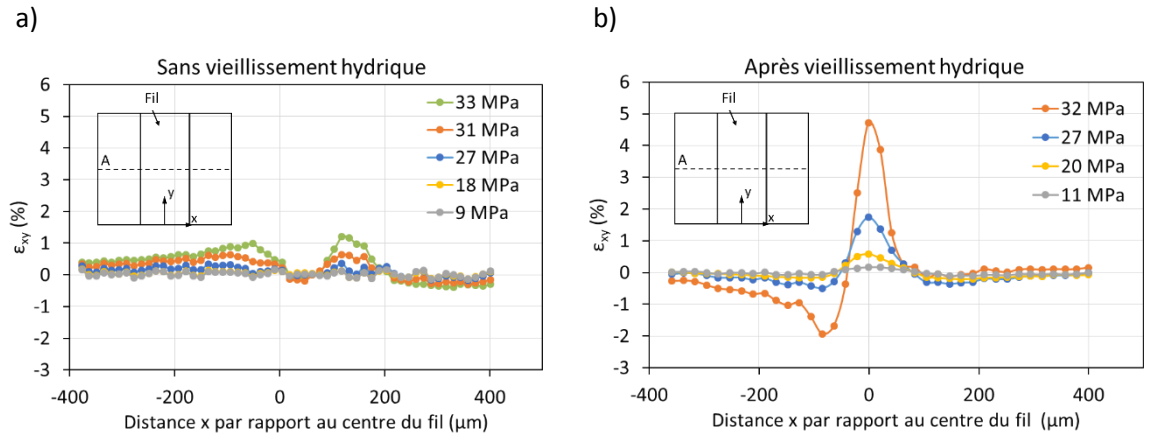


Figure IV.54 : Évolution avec la contrainte appliquée des déformations de cisaillement mesurées par DIC le long de l'axe x sur les éprouvettes a) MFE2-90-5 F et b) MFE2-90-2 VF.

IV.4.2.2.2 Matrice Greenpoxy

Pour les échantillons avec la matrice de résine Greenpoxy, la Figure IV.55 montre l'évolution des déformations longitudinales, transverses et de cisaillement à la surface de l'éprouvette MFG2-90-4 F. Les zones de déformations longitudinales les plus grandes sont plus larges que pour l'échantillon équivalent en Epolam mais cela peut être expliqué par l'épaisseur de résine plus importante dans l'échantillon à matrice Greenpoxy : environ 104 µm contre 76 µm (ces valeurs représentent une estimation car elles ont été mesurées à partir des deux tranches de chaque éprouvette). En effet, si le fil est plus éloigné de la surface, son influence mesurée sur les champs de déformations en surface sera plus diffuse. Les largeurs moyennes des fils des deux éprouvettes en question sont proches (322 µm pour le chanvre/Epolam et 326 µm pour le chanvre/Greenpoxy), donc ne jouent pas dans les différences observées. Les déformations les plus grandes sont mesurées comme pour le chanvre/Epolam dans le champ de déformation

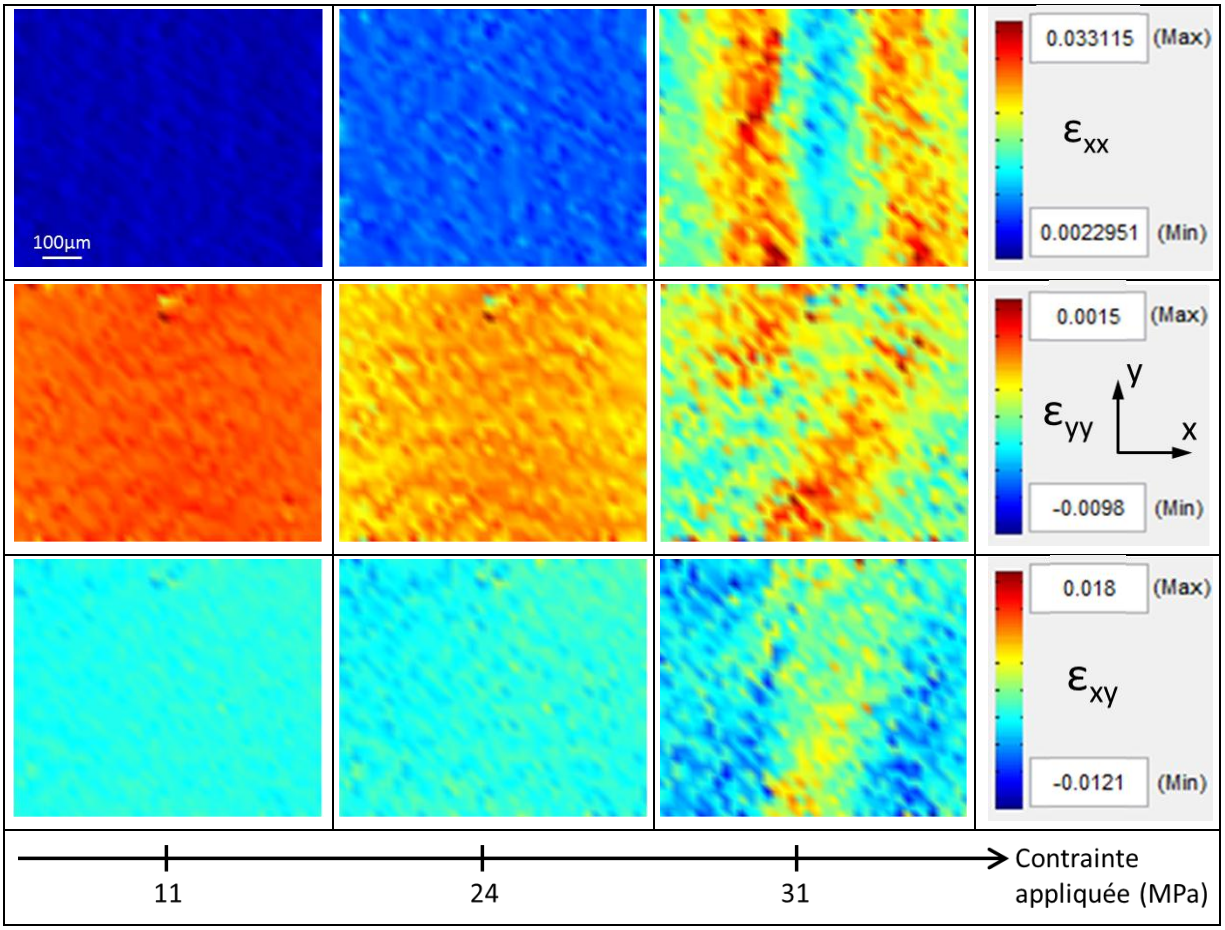


Figure IV.55 : Champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur l'éprouvette MFG2-90-4 F pour différents niveaux de contrainte appliquée.

longitudinale avec 3,31 %. En cisaillement, elles s'élèvent au plus à 1,8 % à 31 MPa de contrainte appliquée.

La comparaison avec l'éprouvette vieillie MFG2-90-2 VF à 25 MPa (Figure IV.56) montre comme attendu l'augmentation des déformations longitudinales avec le vieillissement hydrique. Pour l'échantillon vieilli, la distance entre le fil et la surface où les mesures sont réalisées est d'environ 52 µm, et les déformations sont donc plus concentrées au niveau du fil que pour l'échantillon non vieilli. La déformation longitudinale maximale mesurée pour ce niveau de contrainte est de 6,6 % dans le matériau vieilli.

Les champs de déformations transverse et de cisaillement de l'éprouvette vieillie sont très bruités (Figure IV.57). Il est donc difficile de distinguer une distribution spécifique des déformations dans ce cas.

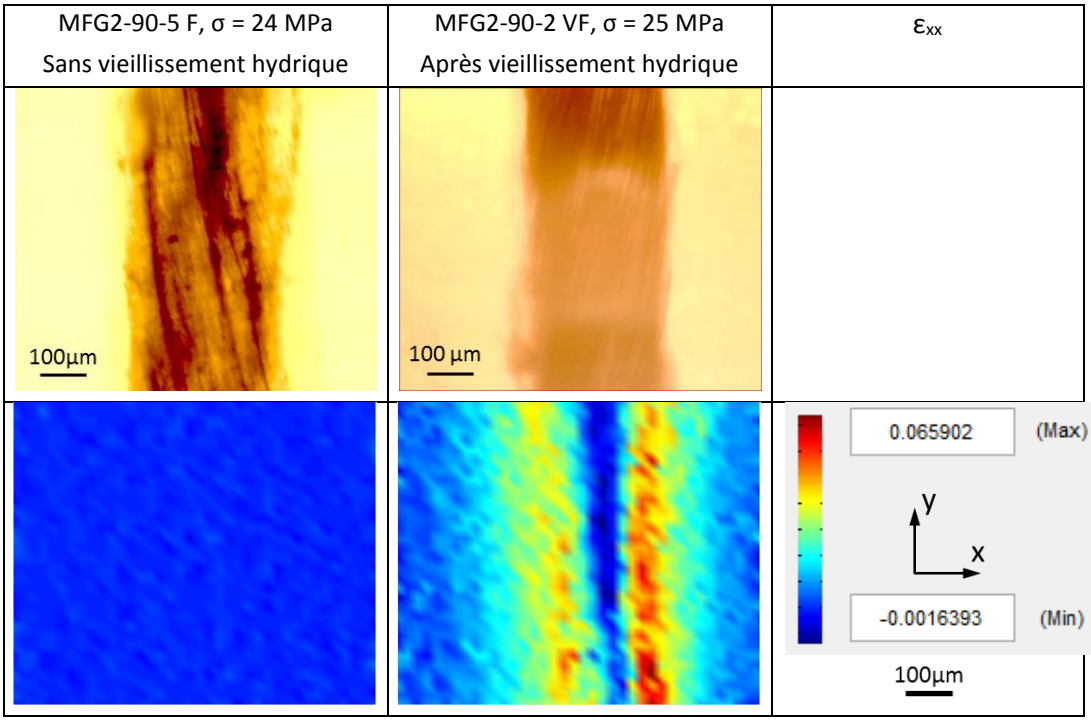


Figure IV.56 : Champs de déformation longitudinale mesurés par DIC sur la face d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/Greenpoxy (fil à 90°) ; comparaison d'éprouvettes non-vieillie et vieillie.

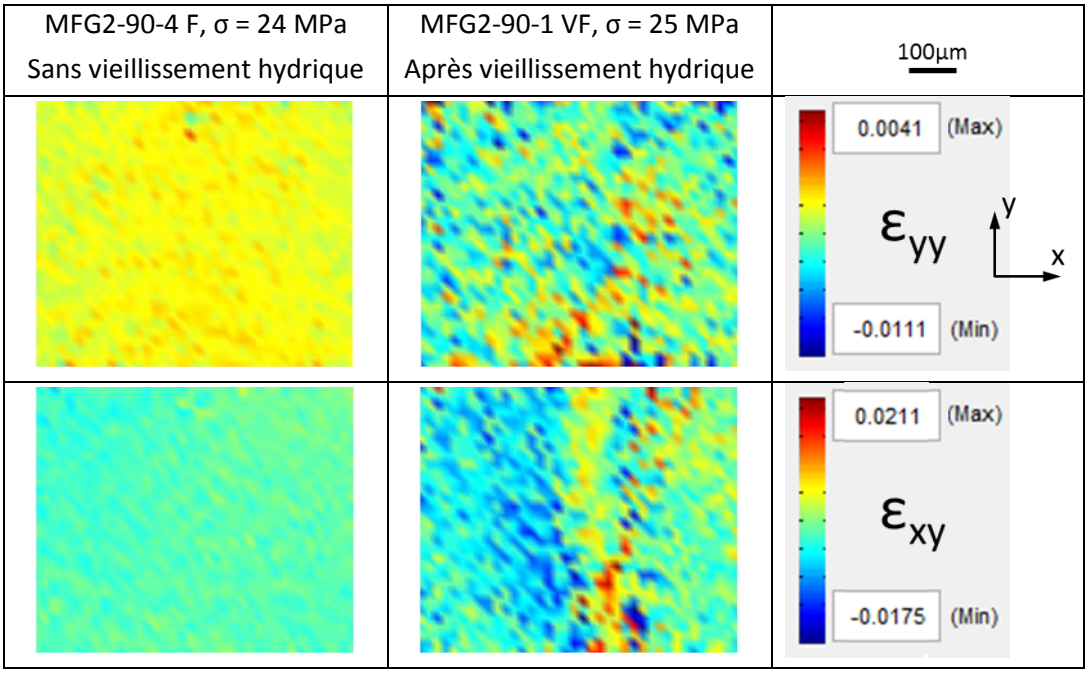


Figure IV.57 : Champs de déformations transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la face d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/Greenpoxy (fil à 90°) ; comparaison d'éprouvettes non vieillie et vieillie.

Pour quantifier l'écart entre les déformations mesurées avec et sans vieillissement hydrique, les déformations longitudinales moyennes le long d'un axe horizontal dans les deux

éprouvettes chanvre/Greenpoxy sont tracées dans la Figure IV.58. La déformation maximale de 2,6 % est atteinte sur l'éprouvette MFG2-90-4 F pour une contrainte appliquée de 31 MPa. À 24 MPa, la déformation moyenne de long de l'axe x est de 0,87 %. À 25 MPa, la déformation longitudinale maximale de l'éprouvette vieillie est de 4,98 %, donc presque 6 fois supérieure à celle de l'éprouvette non vieillie.

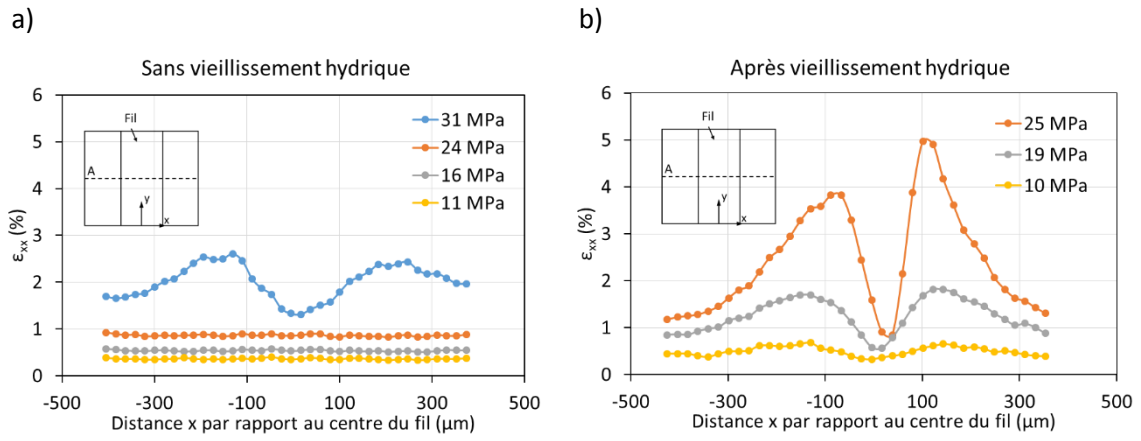


Figure IV.58 : Évolution avec la contrainte appliquée de la déformation longitudinale mesurée par DIC le long de l'axe x sur les éprouvettes a) MFG2-90-4 F et b) MFG2-90-1 VF.

L'allure des déformations transverses des deux éprouvettes est similaire mais décalée en termes de niveaux de contraintes appliquées (*cf.* à 31 MPa pour l'éprouvette non vieillie et 25 MPa pour l'éprouvette vieillie, Figure IV.59). À un niveau de contrainte d'environ 24 MPa, la déformation au centre du fil est de -0,16 % pour le composite non vieilli et de -0,37 % pour le vieilli.

La Figure IV.60 montre que les déformations de cisaillement sont encore une fois bien supérieures pour l'éprouvette vieillie. En effet, on mesure pour un niveau de contrainte d'environ 24 MPa, une déformation moyenne quasiment nulle (0,005 %) sans vieillissement hydrique et une déformation maximale de 0,53 % pour l'éprouvette vieillie, ce qui est plus de 100 fois plus élevé.

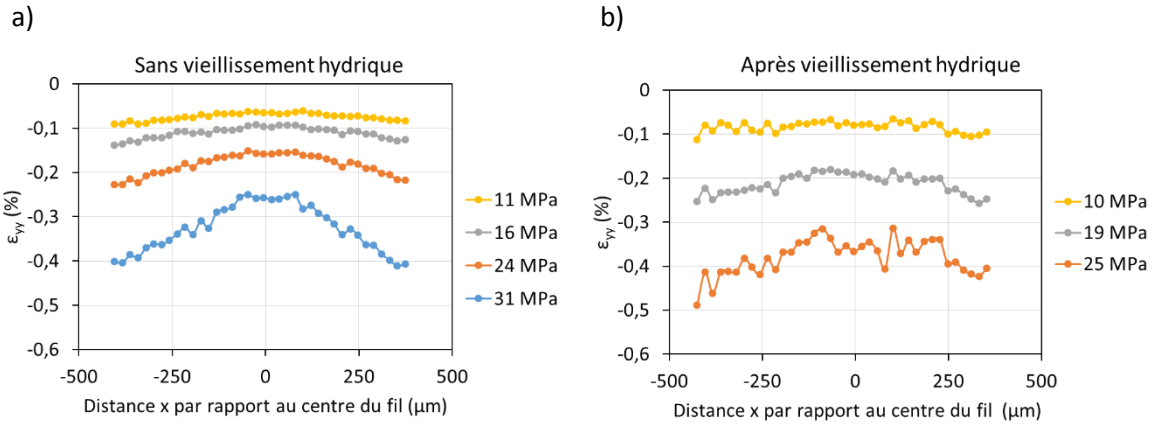


Figure IV.59 : Évolution avec la contrainte appliquée de la déformation transverse mesurée par DIC le long de l'axe x sur les éprouvettes a) MFG2-90-4 F et b) MFG2-90-1 VF.

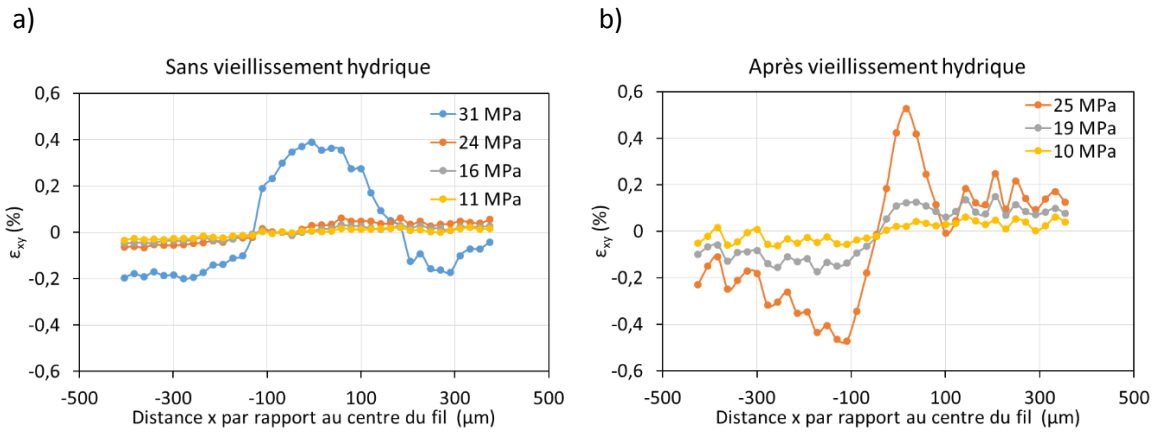


Figure IV.60 : Évolution avec la contrainte appliquée de la déformation de cisaillement mesurée par DIC le long de l'axe x sur les éprouvettes a) MFG2-90-4 F et b) MFG2-90-1 VF.

Tous ces résultats montrent qu'à l'échelle du fil, le vieillissement hydrique augmente fortement les déformations locales que l'on peut mesurer sur la surface des éprouvettes des deux composites monofilamentaires 90°. Toutes les déformations se concentrent le long du fil et les déformations maximales sont logiquement situées dans les champs de déformation longitudinale. L'influence du vieillissement hydrique est plus marquée sur les champs de cisaillement, dans lesquels on a mesuré par exemple pour l'éprouvette chanvre/Greenpoxy une déformation plus de 100 fois supérieure après l'immersion dans l'eau. Afin d'évaluer l'influence de la résine utilisée dans les composites monofilamentaires sur la modification du comportement due au vieillissement hydrique, une comparaison spécifique est nécessaire.

IV.4.2.3 Influence du type de résine

Les figures suivantes (Figures IV.61 à IV.66) permettent de comparer les déformations mesurées avec et sans vieillissement hydrique sur des éprouvettes de même type (c'est-à-dire la même orientation du fil) mais avec les deux résines, à des niveaux de contraintes comparables. Les déformations relevées précédemment sont tracées pour les quatre éprouvettes dans un même graphique et les histogrammes permettent de comparer les déformations maximales (ou minimales) mesurées au niveau du fil.

IV.4.2.3.1 Avec le fil à 45°

Les Figures IV.61 à IV.63 permettent de comparer les déformations mesurées dans les éprouvettes chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy contenant un fil orienté à 45° pour des niveaux de contraintes appliquées de 33 ± 1 MPa. Les déformations de l'éprouvette

chanvre/Epolam vieillie (MFE2-45-3 VF) ont été mesurées pour des niveaux de contraintes appliquées de 30 MPa et de 37 MPa ; l'augmentation des déformations étant progressive, la moyenne des résultats de ces deux niveaux est utilisée pour obtenir les valeurs à environ 33 MPa de contrainte appliquée et ainsi pouvoir les comparer avec celles des autres éprouvettes.

Sans vieillissement hydrique, les déformations longitudinales (Figure IV.61a) et transverses (Figure IV.62a) des éprouvettes avec les deux types de résines sont proches et possèdent même des valeurs moyennes voisines le long des lignes (1,20 % pour le chanvre/Epolam et 1,26 % pour le chanvre/Greenpoxy en déformation longitudinale). Après le vieillissement hydrique, la déformation a augmenté pour atteindre une valeur maximale de 2,15 %, soit 1,8 fois plus qu'à l'état non vieilli pour le chanvre/Epolam. Pour le composite chanvre/Greenpoxy, la déformation maximale à l'état vieilli est 3,9 fois supérieure à celle de l'état non vieilli. Les déformations transverses dans le chanvre/Epolam passent de -0,43 % à -1,18 % (2,7 fois plus grande en valeur absolue à l'état vieilli), et elles sont de -0.37 % à l'état non vieilli et de -3,39 % après le vieillissement hydrique dans le chanvre/Greenpoxy, soit 9,2 fois plus grande en valeur absolue après le traitement dans l'eau. Ces résultats montrent clairement l'augmentation supérieure des déformations après le vieillissement hydrique pour les éprouvettes de chanvre/Greenpoxy.

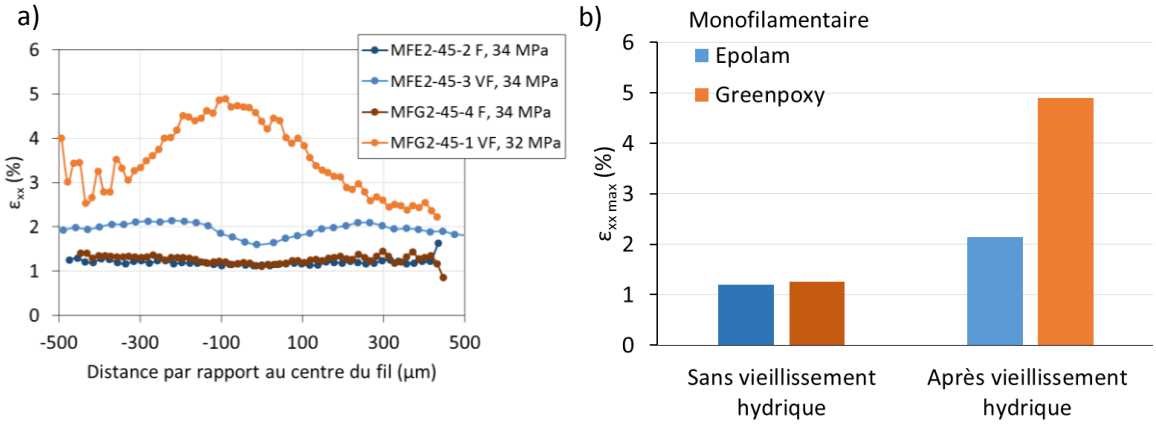


Figure IV.61 : Comparaison pour des niveaux de contraintes équivalents a) des déformations longitudinales relevées le long de lignes sur les éprouvettes MFE-45 et MFG-45, avec et sans vieillissement hydrique, b) des valeurs maximales de déformations.

L'augmentation des déformations après le vieillissement hydrique est encore plus grande pour les déformations de cisaillement (Figure IV.63). Pour les éprouvettes chanvre/Epolam, la déformation évolue d'un facteur 5,5 avec 0,19 % avant et -1,04 % après le vieillissement hydrique. Pour le chanvre/Greenpoxy, l'évolution est, comme pour les déformations longitudinales et transverses, plus importante avec une valeur absolue 28 fois plus élevée (de -0,09 % à -2,51 %).

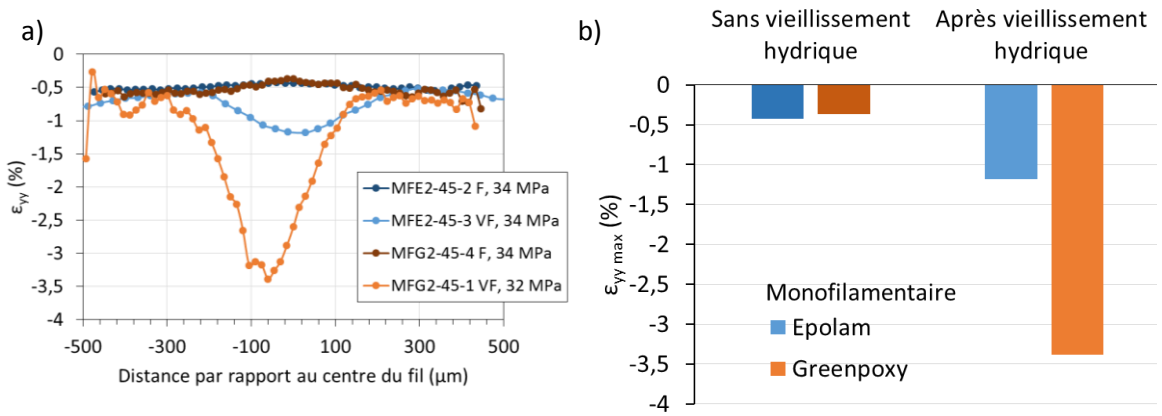


Figure IV.62 : Comparaison pour des niveaux de contraintes équivalents a) des déformations transverses relevées le long de lignes sur les éprouvettes MFE-45 et MFG-45, avec et sans vieillissement hydrique, b) des valeurs maximales de déformations.

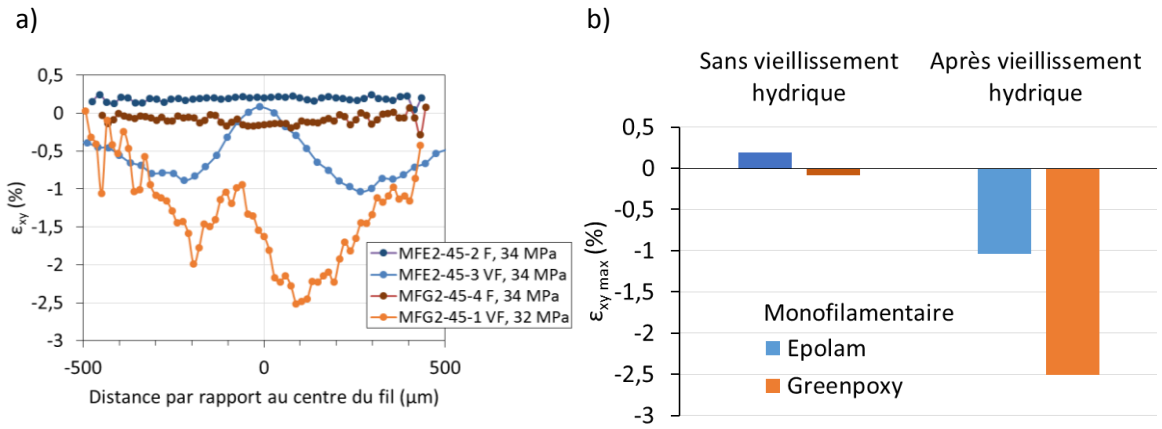


Figure IV.63 : Comparaison pour des niveaux de contraintes équivalents a) des déformations de cisaillement relevées le long de lignes sur les éprouvettes MFE-45 et MFG-45, avec et sans vieillissement hydrique, b) des valeurs maximales de déformations.

IV.4.2.3.2 Avec le fil à 90°

Des comparaisons entre les éprouvettes chanvre/Greenpoxy et chanvre/Epolam sont réalisées de la même manière pour les éprouvettes contenant un fil orienté à 90°. Pour des niveaux de contraintes appliquées proches, les Figures IV.64 à IV.66 montrent que les déformations de l'échantillon non vieilli sont plus importantes pour l'éprouvette chanvre/Epolam que pour l'éprouvette chanvre/Greenpoxy alors qu'elles étaient similaires lorsque le fil de chanvre était à 45°. L'épaisseur de résine entre le fil et la surface, plus grande pour le chanvre/Greenpoxy (104 µm contre 76 µm pour le chanvre/Epolam), peut peut-être expliquer en partie cette différence.

Après le vieillissement hydrique, la déformation maximale mesurée dans l'éprouvette chanvre/Epolam est similaire à celle du composite chanvre/Greenpoxy, excepté en cisaillement où celle-ci est plus grande lorsque la matrice est 100 % pétrochimique (Figure IV.66b). Néanmoins,

pour un niveau de contrainte donné, l'augmentation des déformations après vieillissement reste plus importante pour le composite à matrice partiellement bio-sourcée. En effet, la déformation longitudinale est 5,8 fois supérieure après l'immersion pour ce matériau contre 2,6 fois pour le chanvre/Epolam. Les déformations transverses et de cisaillement dans les éprouvettes vieillies chanvre/Greenpoxy sont respectivement 2,2 et 104 fois supérieures à celles des éprouvettes à l'état non vieilli et 1,7 et 15 fois plus grandes pour le chanvre/Epolam. Le composite monofilamentaire à matrice Greenpoxy est donc également plus sensible au vieillissement hydrique pour les éprouvettes dans lesquelles le fil est orienté à 90° par rapport à l'axe de traction.

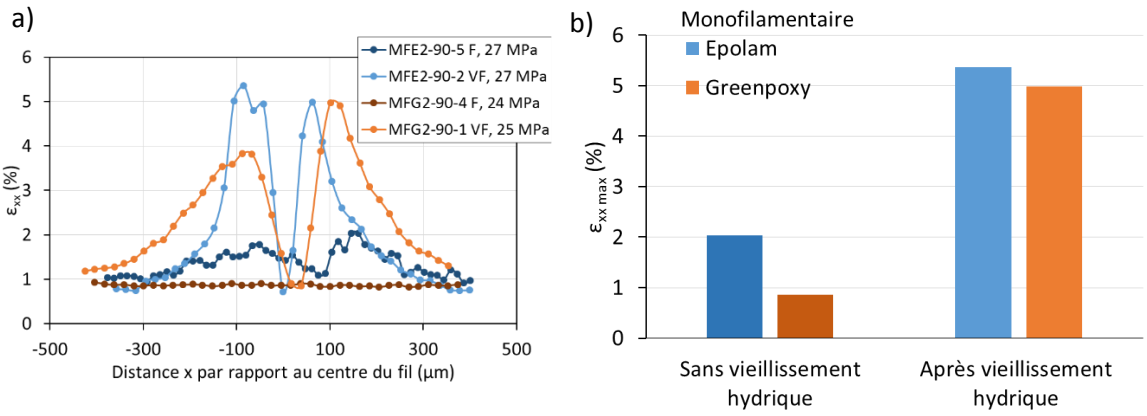


Figure IV.64 : Comparaison pour des niveaux de contraintes équivalents a) des déformations longitudinales relevées le long de l'axe x sur les éprouvettes MFE-90 et MFG-90, avec et sans vieillissement hydrique, b) des valeurs maximales de déformations.

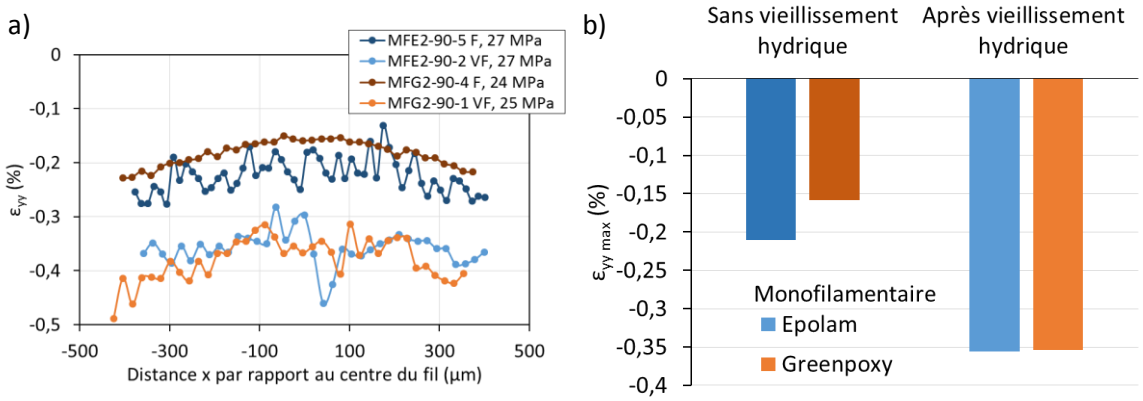


Figure IV.65 : Comparaison pour des niveaux de contraintes équivalents a) des déformations transverses relevées le long de l'axe x sur les éprouvettes MFE-90 et MFG-90, avec et sans vieillissement hydrique, b) des valeurs maximales de déformations.

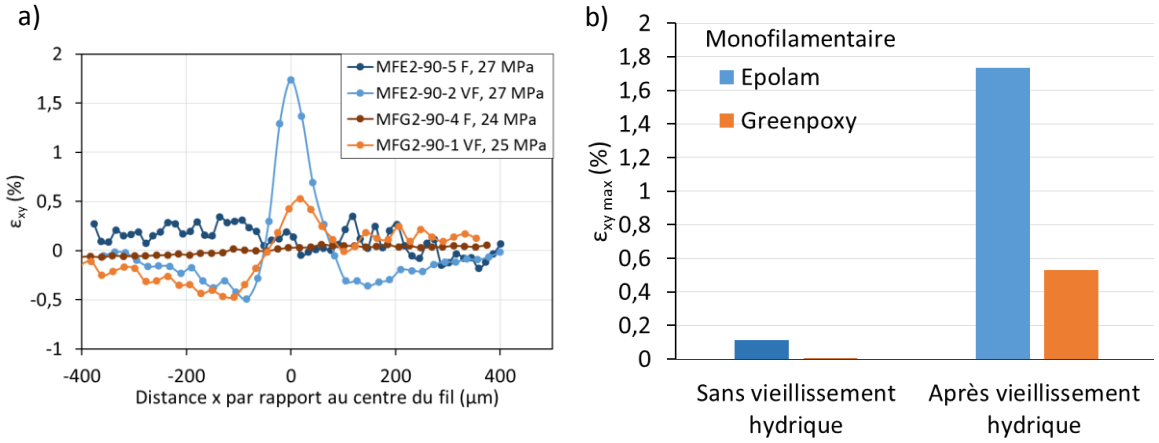


Figure IV.66 : Comparaison pour des niveaux de contraintes équivalents a) des déformations de cisaillement relevées le long de l'axe x sur les éprouvettes MFE-90 et MFG-90, avec et sans vieillissement hydrique, b) des valeurs maximales de déformations.

IV.4.3 Mesures de champs sur les tranches des éprouvettes

Les essais sur les éprouvettes précédentes ont permis de mesurer en surface les déformations engendrées par le fil de chanvre sous-jacent. Cependant, les déformations mesurées représentent une déformation située à une certaine distance du fil, et on a vu que l'épaisseur de résine entre la surface et le fil de chanvre peut influencer les résultats. Si ces mesures peuvent être utiles à la validation d'un modèle numérique, elles ne donnent pas d'informations sur les déformations à l'intérieur et sur le pourtour de la section du fil de chanvre. Les mesures suivantes ont donc été réalisées sur les tranches d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy, avec les deux orientations du fil étudiées (Figure IV.67).

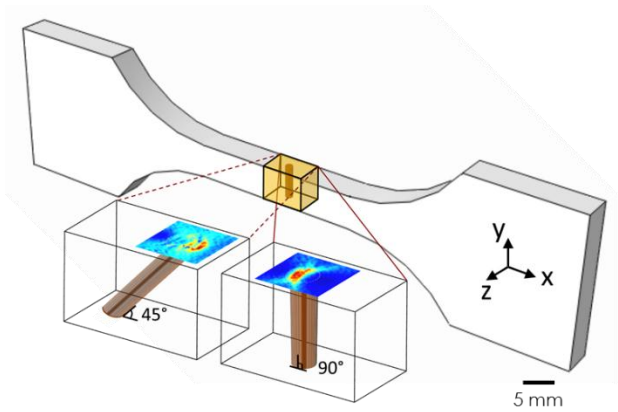


Figure IV.67 : Emplacements des mesures par DIC sur la tranche des éprouvettes monofilamentaires 90° ou 45°.

IV.4.3.1 Fil à 45°

IV.4.3.1.1 Matrice Greenpoxy

La Figure IV.68 présente, pour des niveaux de contraintes appliquées croissants, les cartographies des champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement de l'éprouvette chanvre/Greenpoxy non vieillie MFG3-45-3 T. La ligne pointillée représente le contour moyen de la section du fil sous le mouchetis. Le fil agit fortement sur la distribution des déformations à la surface du matériau en les concentrant au niveau de la zone d'interface fil/matrice, en particulier sur l'un des côtés de la section du fil. Il s'agit de l'extrémité du fil de chanvre la plus fine (indiquée par la flèche dans la Figure IV.69), où l'interface fibre/matrice est très sollicitée. Les déformations mesurées peuvent être très importantes ; on a par exemple une déformation maximale de presque 19 % pour une contrainte appliquée de 40 MPa, alors que la déformation macroscopique correspondante est de 3,64 % (Figure IV.68). Les déformations transverses et de cisaillement se concentrent également autour de la section du fil. La zone étudiée est de plus soumise à de fortes déformations de cisaillement, qui vont d'environ -9 % à 13 %.

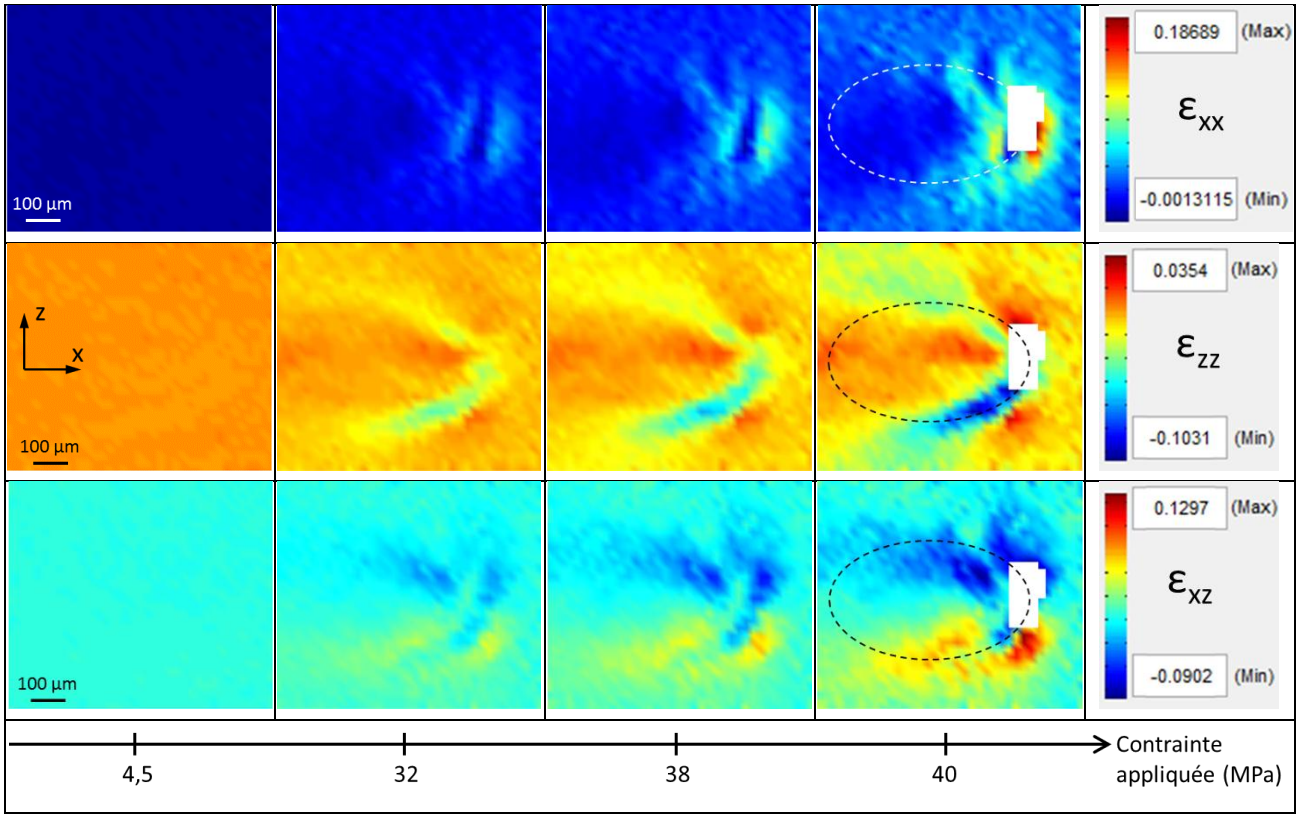


Figure IV.68 : Champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la tranche de l'éprouvette MFG3-45-3 T pour différents niveaux de contrainte appliquée

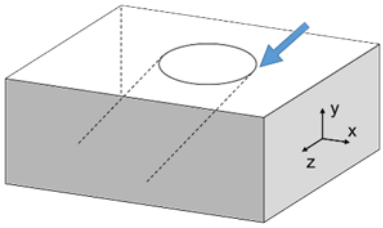


Figure IV.69 : Représentation 3D d'un fil à 45° dans une éprouvette pour une corrélation d'image sur la tranche.

Une étude de l'influence du vieillissement hydrique sur le champ de déformation longitudinale mesuré sur la tranche avec un fil orienté à 45° est présentée dans la Figure IV.70, avec les éprouvettes MFG3-45-3T et MFG2-45-3VT. Les déformations mesurées à la surface de l'éprouvette vieillie sont plus importantes pour un niveau de contrainte appliquée donné, mais présentent les mêmes évolutions (déformations localisées en une même zone). Les fortes déformations de l'éprouvette vieillie se situent également à l'extrémité de la section où le fil de chanvre est le plus fin (*cf.* Figure IV.69). On peut noter également ici que les sections des fils sous le mouchetis couvrent des surfaces très différentes, ce qui témoigne de la variabilité de la géométrie d'un fil d'origine naturelle.

La Figure IV.71 permet de comparer les champs de déformations transverse et de cisaillement pour deux niveaux de contraintes appliquées proches (24 MPa pour l'éprouvette non vieillie et 25 MPa pour l'éprouvette vieillie). Ces déformations sont concentrées aux mêmes emplacements que les déformations longitudinales, c'est-à-dire autour de la section du fil, d'un côté en particulier. Cela illustre la sollicitation importante de l'interface fil/matrice dans ces éprouvettes.

Le relevé des déformations le long de lignes horizontales passant par le centre des fils (suivant l'axe x) nous donne une comparaison quantitative des déformations longitudinales mesurées (Figure IV.72). On a dans ce cas, par exemple pour une contrainte appliquée de 32 MPa pour l'éprouvette non vieillie et de 28 MPa pour l'éprouvette vieillie, des déformations maximales de 4,89 % et 14,1 %, respectivement. De plus, cette figure permet de voir la similarité de la distribution des déformations dans les deux éprouvettes. Cependant, la courbe décrivant les déformations à une contrainte appliquée de 40 MPa sur l'éprouvette non vieillie n'est pas complète en raison de points non corrélés (zone blanche de la Figure IV.68).

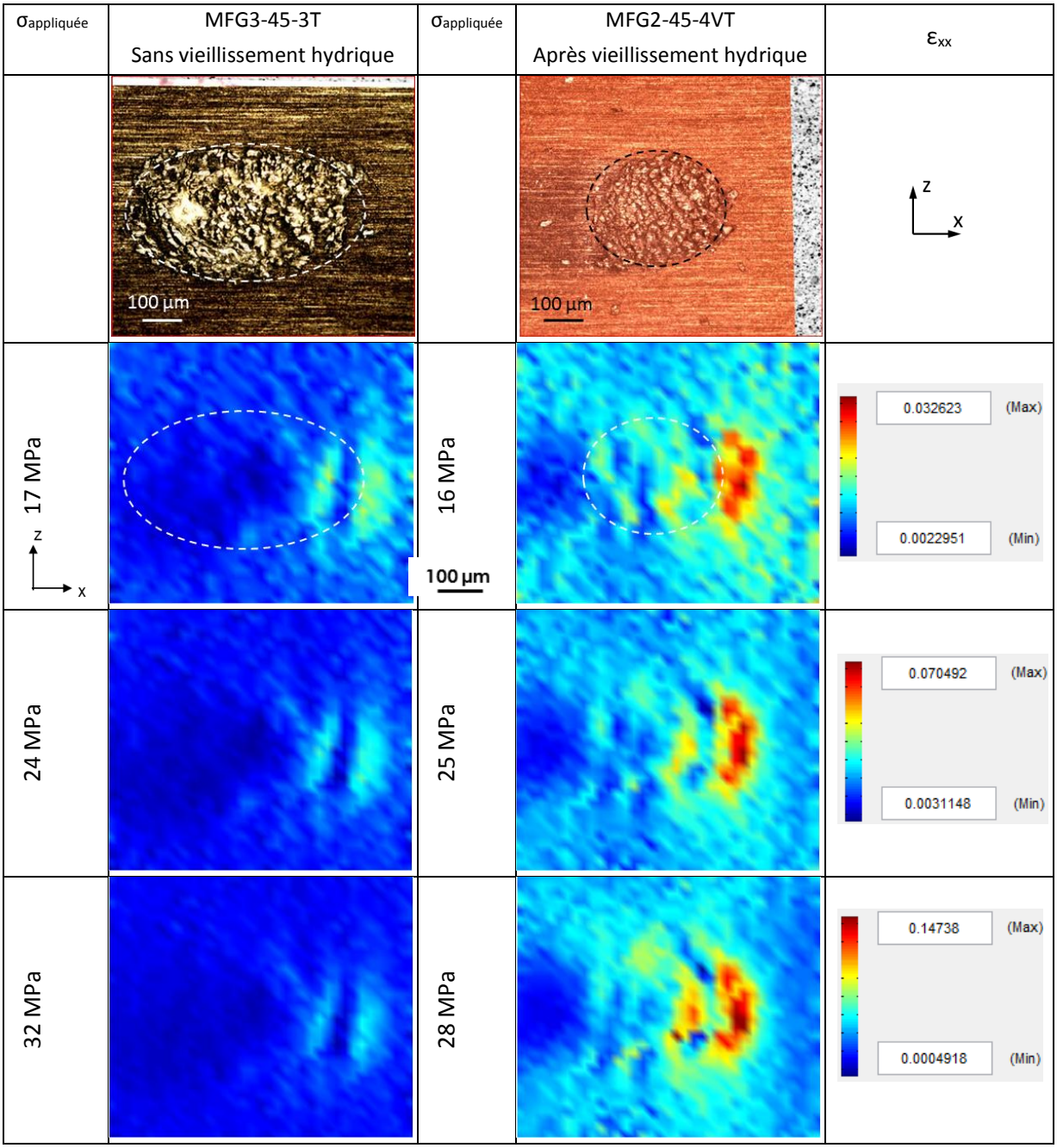


Figure IV.70 : Champs de déformation longitudinale mesurés par DIC sur la tranche des éprouvettes MFG3-45-3T et MFG2-45-4VT pour différents niveaux de contraintes macroscopiques appliquées ; comparaison d'éprouvettes non vieillie et vieillie.

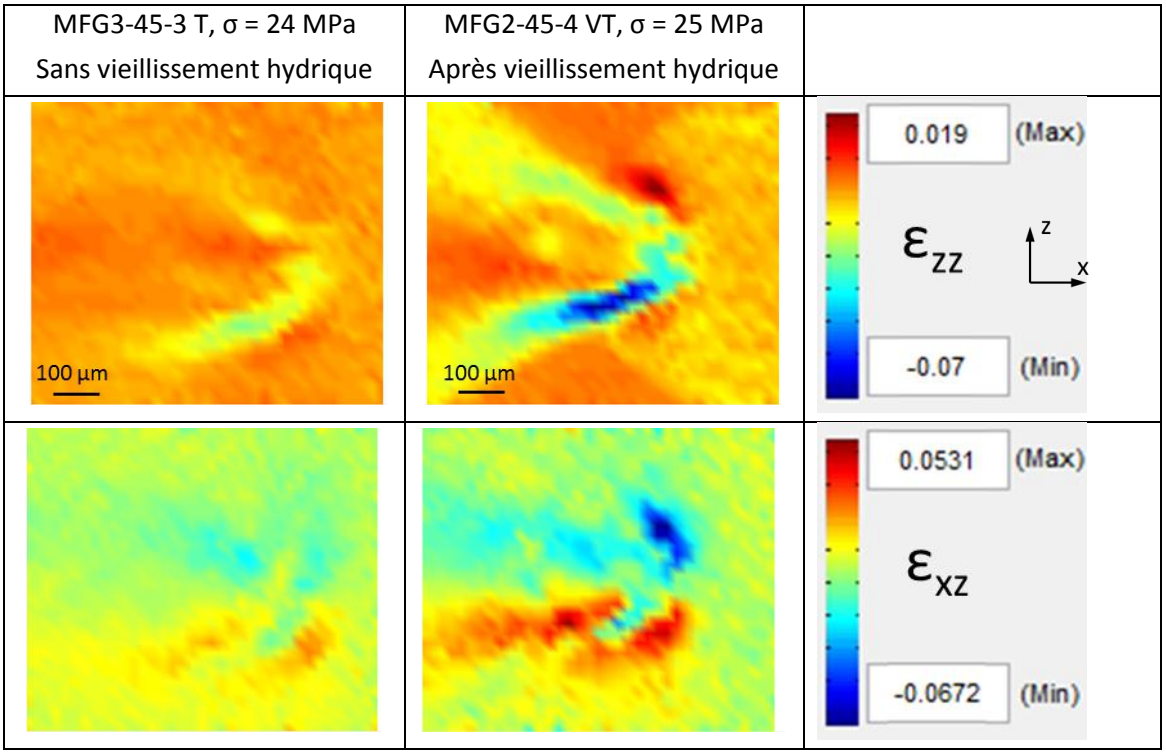


Figure IV.71 : Champs de déformations transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur les tranches des éprouvettes MFG3-45-3T et MFG2-45-4VT ; comparaison d'éprouvettes non-vieillie et vieillie.

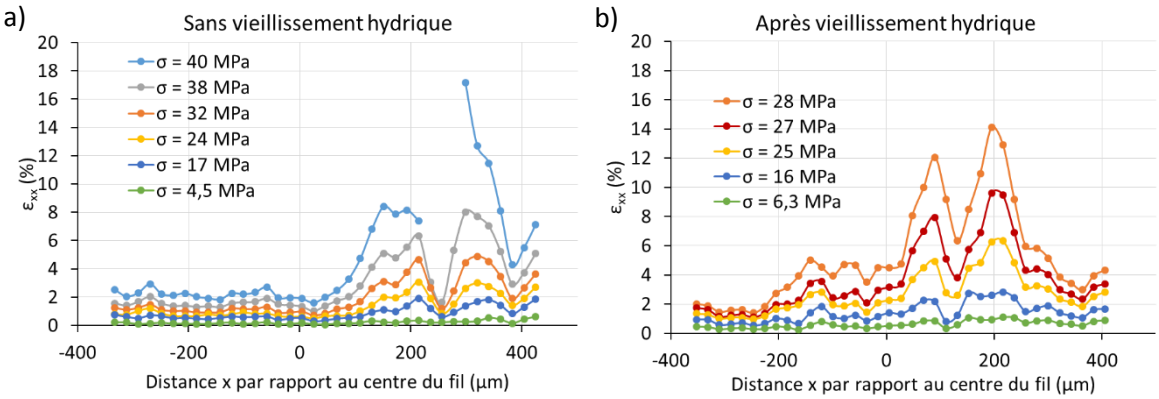


Figure IV.72 : Évolution avec la contrainte appliquée de la déformation longitudinale mesurée par DIC le long de l'axe x sur les éprouvettes a) MFG3-45-3T et b) MFG2-45-4VT.

IV.4.3.1.2 Matrice Epolam

Les champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement de l'éprouvette non vieillie chanvre/Epolam MFE2-45-1 T sont présentés dans la Figure IV.73. Les déformations élevées sont concentrées dans une zone suivant l'interface fil/matrice à gauche de la section. L'orientation du fil sur ces images est opposée à celle du fil des éprouvettes chanvre/Greenpoxy, d'où l'inversion des cartographies, mais cela correspond au même emplacement. De plus, le tracé du contour des fibres permet de confirmer la position des déformations par rapport à la section du fil (Figure IV.74a et b) : les zones de fortes déformations correspondent au chemin de rupture.

Il faut noter que certains points de mesure étaient trop bruités pour faire une mesure correcte par corrélation, ce qui explique les valeurs erronées des déformations maximales (supérieures à 70 %).

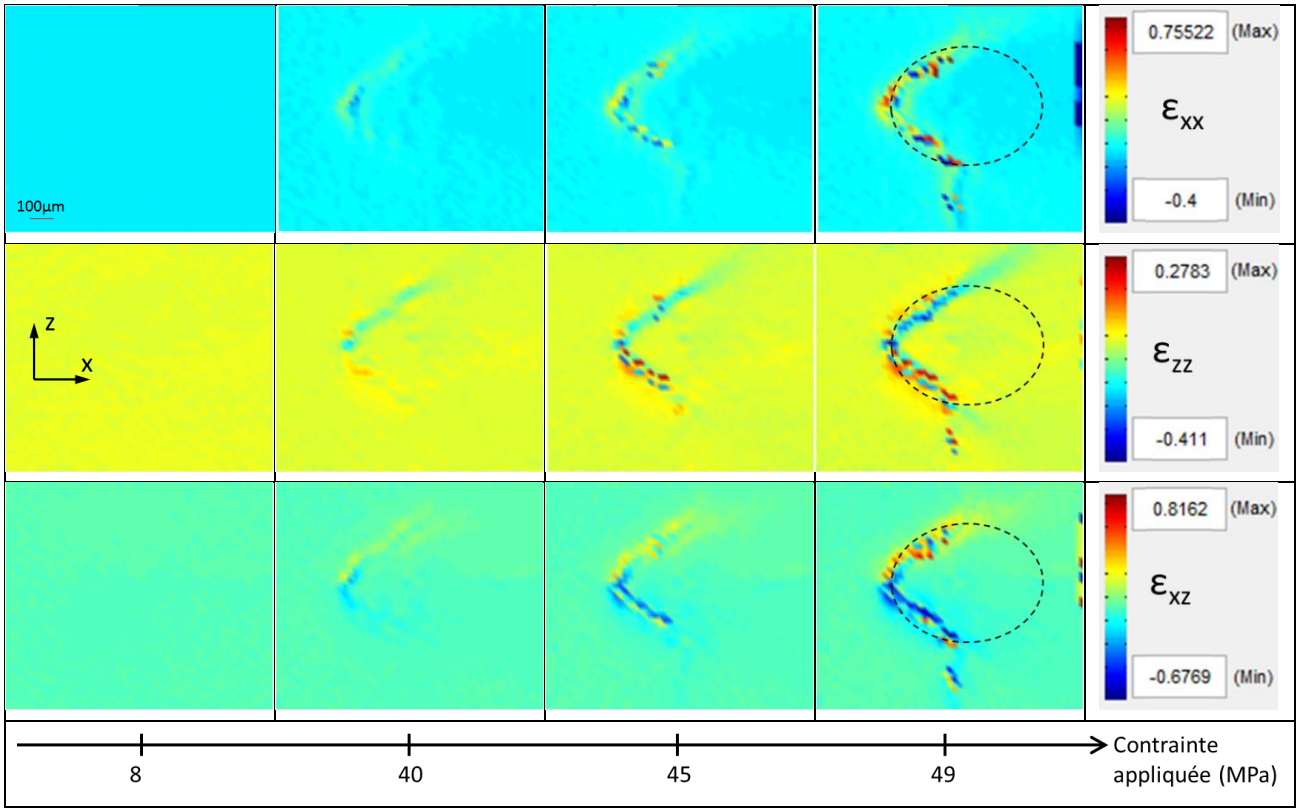


Figure IV.73 : Champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la tranche de l'éprouvette MFE2-45-1 T pour différents niveaux de contrainte appliquée.

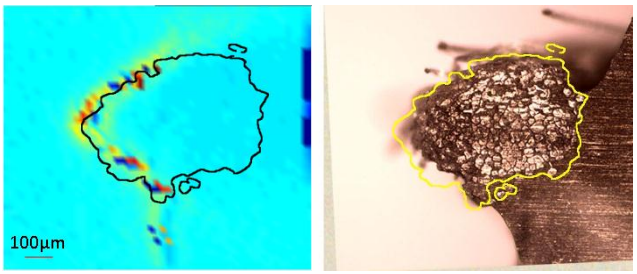


Figure IV.74 : a) Champ de déformation longitudinale sur la tranche de l'éprouvette MFE2-45-1 T à 49 MPa, b) section du fil après rupture. Les lignes noires et jaunes représentent le contour initial du fil.

La comparaison avec l'éprouvette vieillie MFE2-45-4 VT montre un comportement similaire de cette dernière pour un niveau de contrainte appliquée de 21 MPa (Figure IV.75). Les déformations mesurées ne semblent pas plus importantes pour l'éprouvette vieillie, comme cela était le cas pour toutes les mesures précédentes. Les données macroscopiques montrent en revanche une augmentation de la déformation à rupture d'environ 50 %. La diminution du module de Young n'est cependant pas drastique pour ces éprouvettes et, à 21 MPa, les courbes de traction montrent des déformations macroscopiques proches (Figure IV.35b, p.173), ce qui explique les mesures locales similaires.

Les déformations longitudinales relevées le long de lignes horizontales passant par le centre des sections des fils des deux éprouvettes sont tracées dans la Figure IV.76. Pour des niveaux de contraintes égaux (40 MPa), on mesure sur cette ligne au maximum 14,5 % pour l'éprouvette non vieillie et 16,6 % pour l'éprouvette non vieillie. La différence n'est pas aussi importante que pour le composite chanvre/Greenpoxy (qui présentait des déformations longitudinales près de 3 fois plus grandes après le vieillissement hydrique à environ 30 MPa de contrainte appliquée).

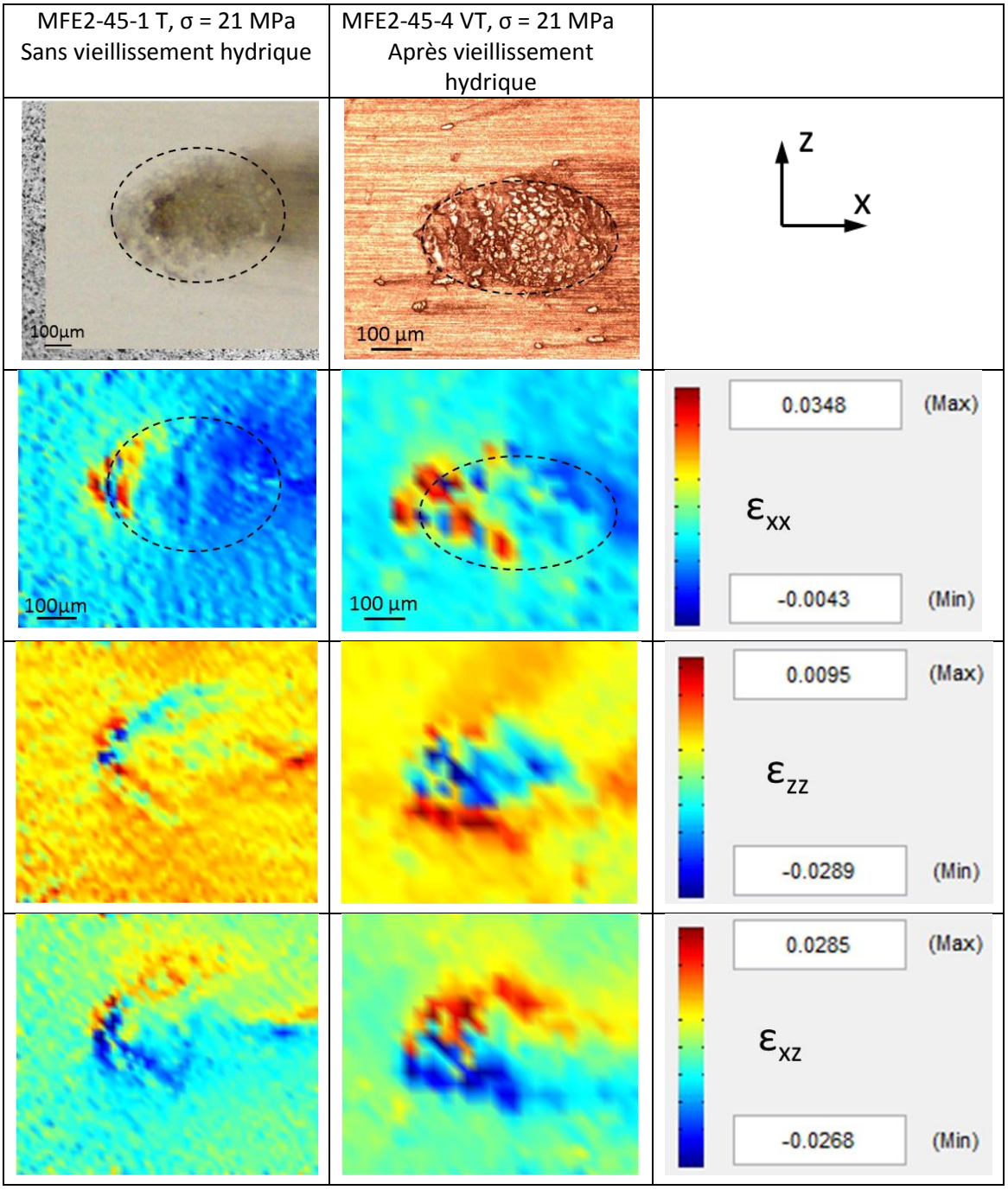


Figure IV.75 : Champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la tranche d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/Epolam (fil à 45°) ; comparaison d'éprouvettes non-vieillie et vieillie.

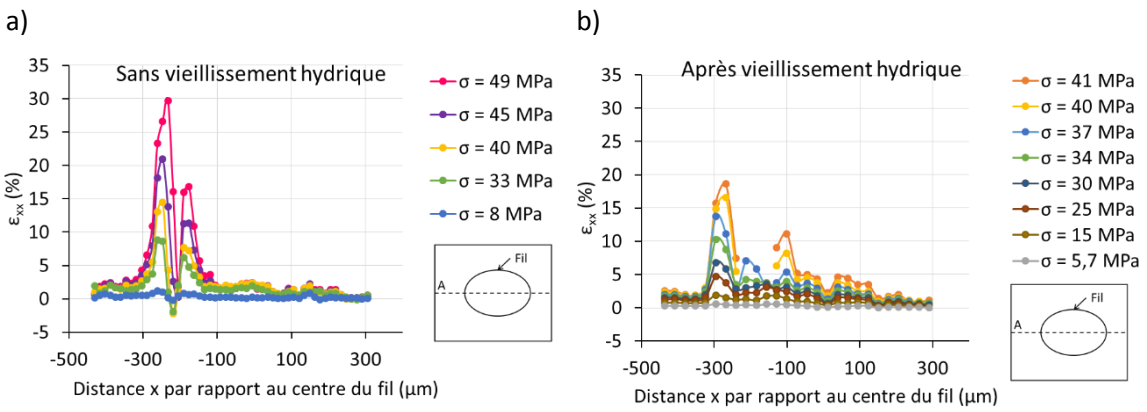


Figure IV.76 : Évolution avec la contrainte appliquée de la déformation longitudinale mesurée par DIC le long de l'axe x sur les éprouvettes a) MFE2-45-1T et b) MFE2-45-4VT.

IV.4.3.1.3 Influence du type de résine

La comparaison des relevés le long de l'axe x des déformations longitudinales pour les composites monofilamentaires 45° chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy est réalisée dans la Figure IV.77. Les déformations après vieillissement dans l'éprouvette chanvre/Epolam sont quasiment inchangées, comme on vient de le voir. La déformation maximale relevée dans la Figure IV.77a après le vieillissement hydrique n'est que 1,1 fois supérieure à la déformation maximale de l'éprouvette à l'état non vieilli. Pour le composite chanvre/Greenpoxy, cette valeur passe de 3,5 % à 14 %, soit 4 fois plus. On a donc une augmentation des déformations locales après vieillissement hydrique nettement plus marquée pour le composite à matrice partiellement bio-sourcée.

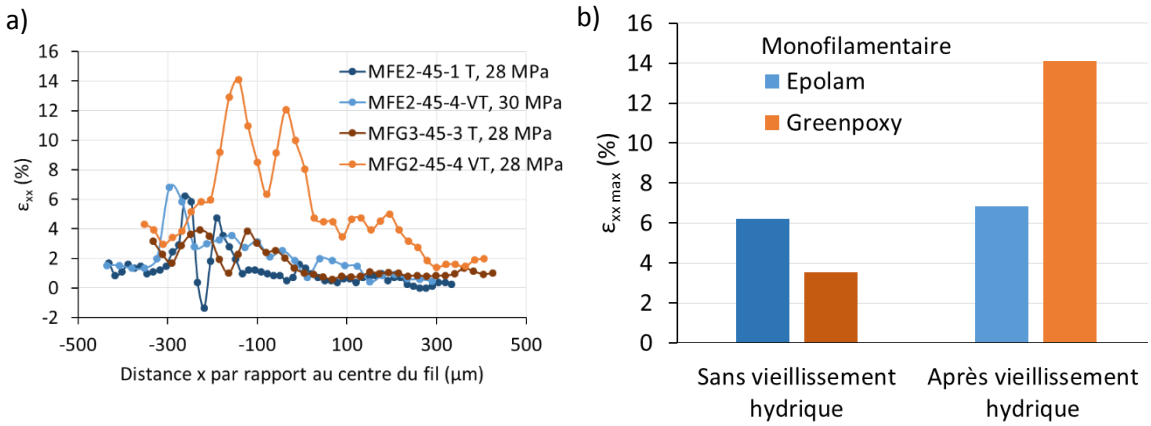


Figure IV.77 : Comparaison pour des niveaux de contrainte équivalents a) des déformations longitudinales mesurées sur la tranche, relevées le long de l'axe x sur les éprouvettes MFE-45 et MFG-45, avec et sans vieillissement hydrique, b) des valeurs maximales de déformations.

IV.4.3.2 Fil à 90°

IV.4.3.2.1 Matrice Greenpoxy

De la même manière que pour les éprouvettes avec un fil à 45°, les déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurées sur la tranche des éprouvettes 90° sont présentées dans la Figure IV.78. Le contour moyen de la section du fil est représenté par les lignes pointillées. L'augmentation progressive des déformations montrent que le fil agit comme un concentrateur de contraintes, avec des déformations qui apparaissent par exemple au niveau de la section du fil pour les déformations longitudinales et transverses (même si des variations dues au caractère naturel du renfort de chanvre sont présentes). La déformation longitudinale à un niveau de contrainte appliquée de 50 MPa est de 15 % alors que la déformation macroscopique n'est que de 2,20 %. En effet, dans cette configuration les fibres peuvent s'écarter facilement les unes des autres, provoquant des déformations et endommagements importants. Les déformations de cisaillement sont concentrées autour du fil, au niveau de l'interface chanvre/époxy, ce qui est cohérent avec l'orientation du fil.

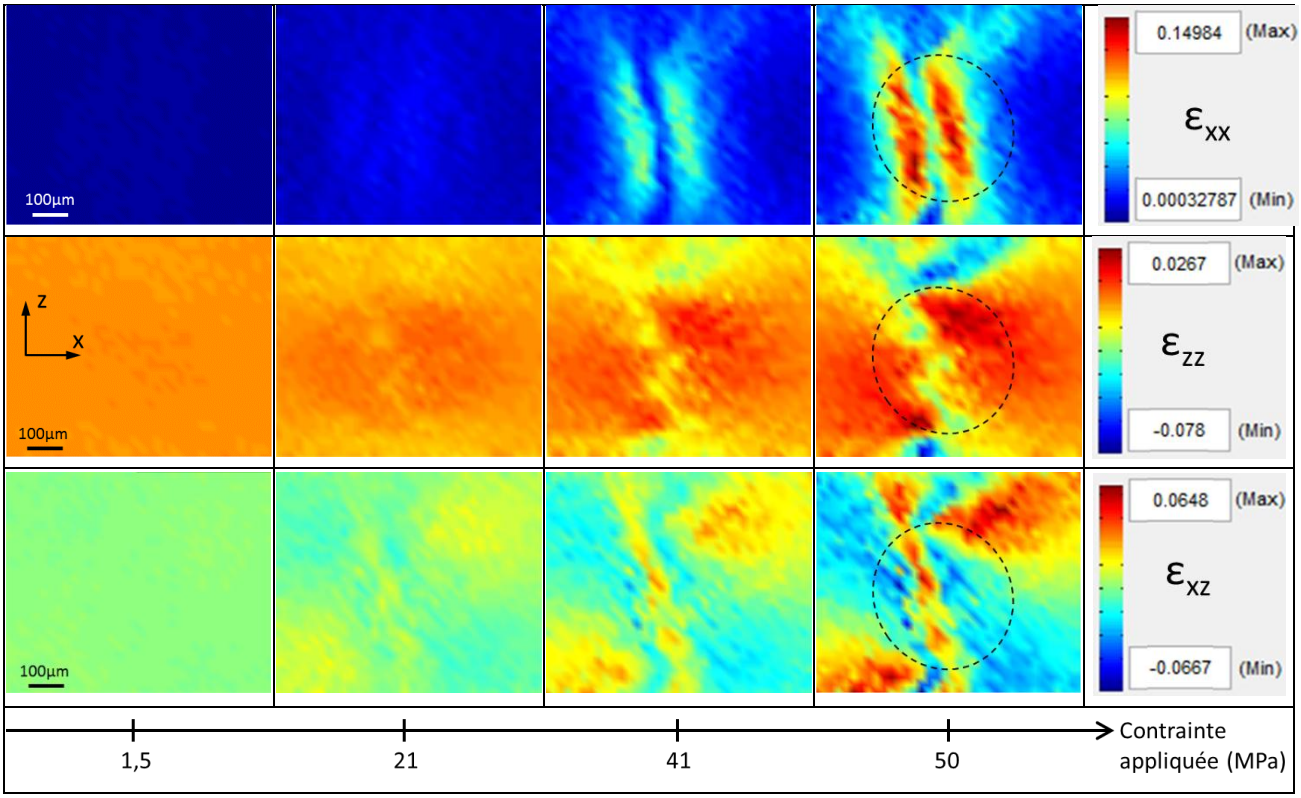


Figure IV.78 : Champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la tranche de l'éprouvette MFG2-90-5 T pour différents niveaux de contrainte appliquée.

Pour identifier l'influence du vieillissement hydrique subi par les éprouvettes, la Figure IV.79 permet de comparer qualitativement les champs de déformation longitudinale des deux

éprouvettes MFG3-45-3 T et MFG2-45-4 VT, cette dernière ayant été vieillie. Les champs sont représentés avec la même échelle de couleur pour chaque niveau de contrainte macroscopique appliquée. On observe que, pour une même contrainte appliquée, les déformations locales mesurées à la surface de l'échantillon vieilli sont plus importantes que pour l'échantillon non vieilli, et ce quelque soit le niveau. Cependant, dans les deux éprouvettes on constate que les distributions hétérogènes des déformations à l'intérieur et autour du fil suivent les mêmes tendances, ce qui confirme que les deux échantillons subissent les mêmes mécanismes de déformations. De ce fait, la déformation maximale sur l'éprouvette vieillie est également mesurée dans le champ de déformation longitudinale. À 28 MPa de contrainte appliquée, elle est de 17,5 %. La Figure IV.80 présente la comparaison pour les déformations transverse et de cisaillement à 28 MPa de contrainte appliquée. On observe que les déformations importantes sont mesurées dans le champ de déformation de cisaillement, pour l'éprouvette vieillie, avec 10,8 % au maximum.

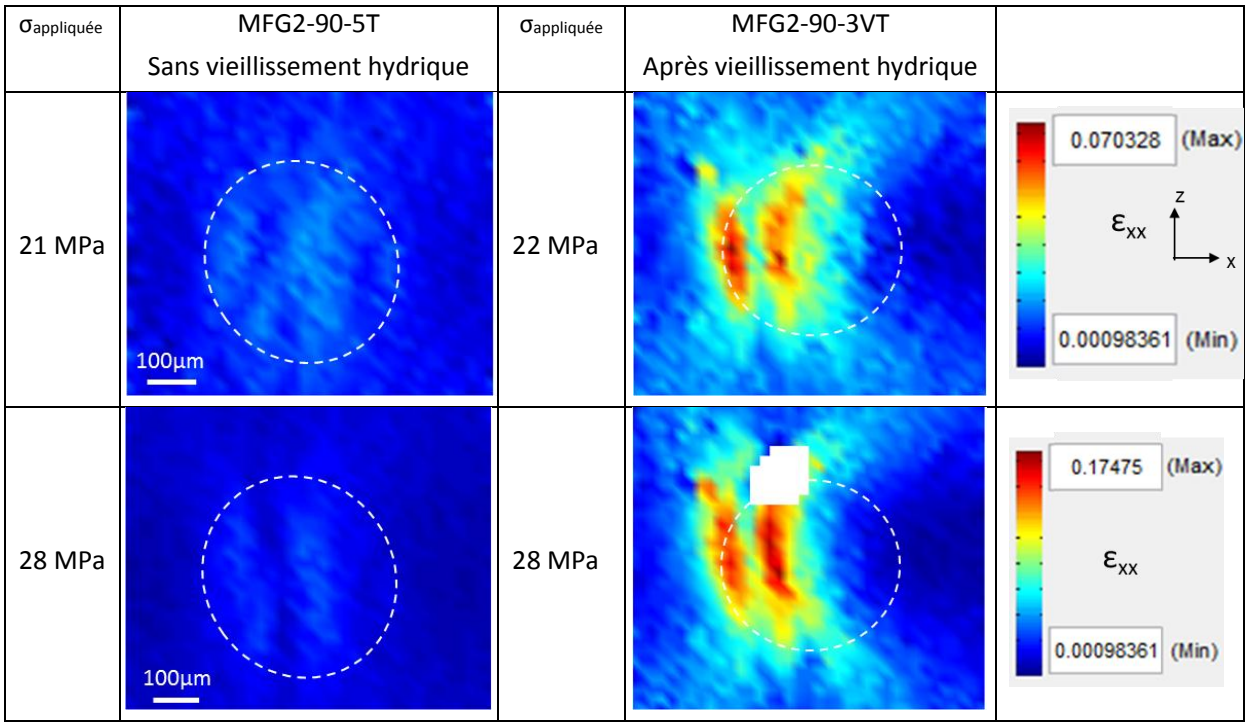


Figure IV.79 : Champs de déformation longitudinale mesurés par DIC sur la tranche d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/Greenpoxy (fil à 90°) ; comparaison d'éprouvettes non-vieillie et vieillie.

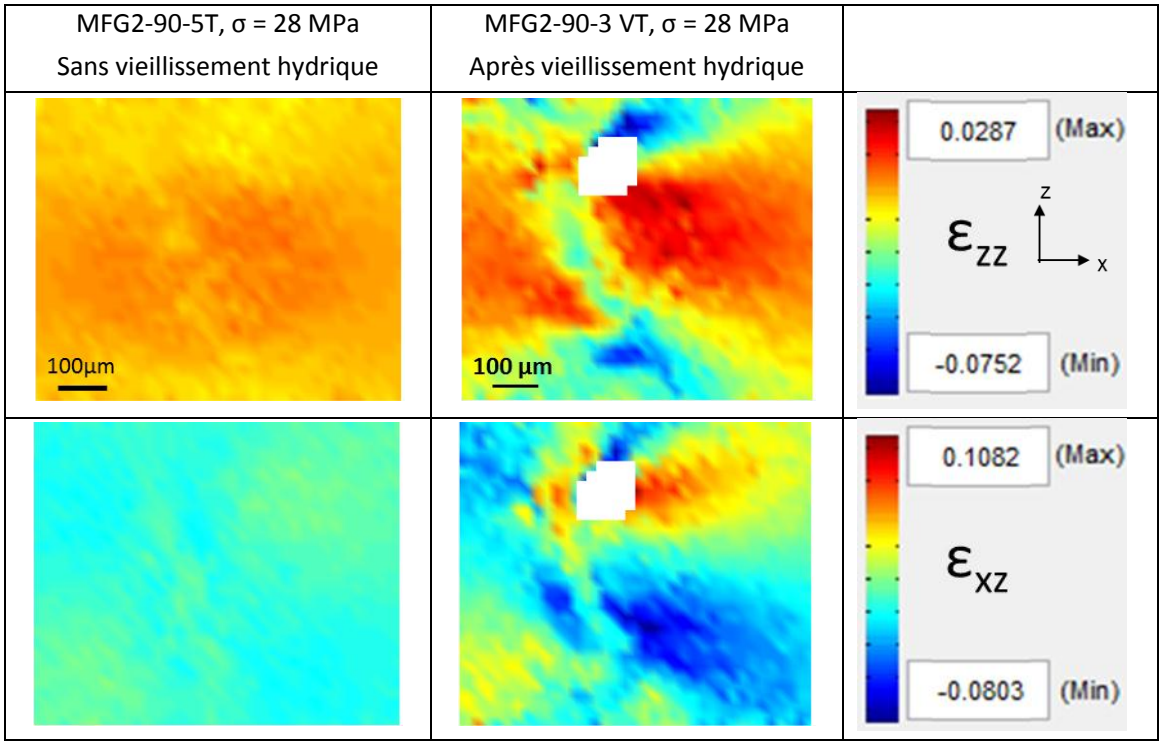


Figure IV.80 : Champs de déformations transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la tranche d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/Greenpoxy (fil à 90°) ; comparaison d'éprouvettes non-vieillie et vieillie.

Les différences entre les déformations mesurées sur les deux éprouvettes sont quantifiées en reportant les valeurs des champs de déformation longitudinale le long d'une ligne horizontale passant par le centre du fil (Figure IV.81). Dans les deux éprouvettes, les déformations augmentent progressivement et davantage au niveau du fil que dans la résine. On observe par exemple pour une contrainte appliquée de 28 MPa, une déformation longitudinale maximale de 3,36 % pour l'éprouvette non vieillie et de 15,9 % pour l'éprouvette vieillie, soit près de 5 fois plus.

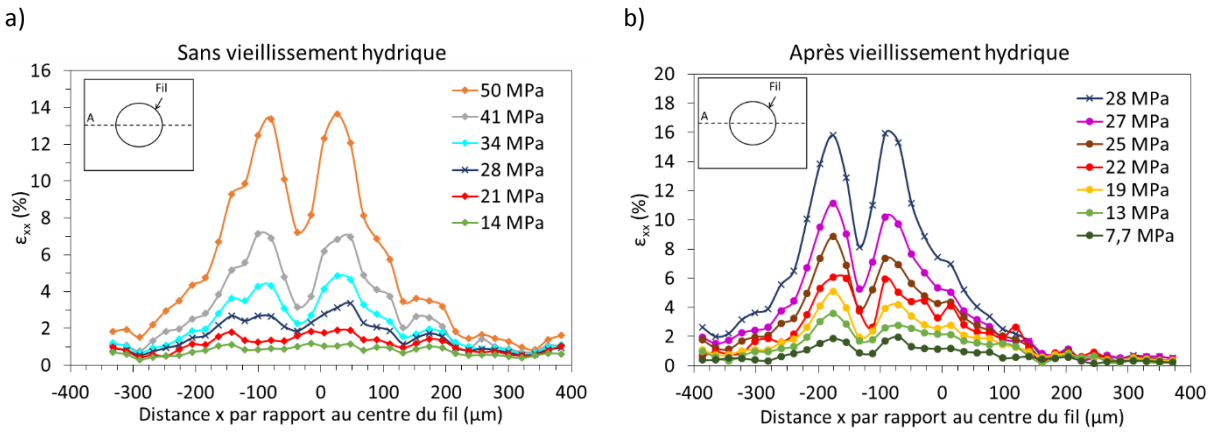


Figure IV.81 : Évolution avec la contrainte appliquée de la déformation longitudinale mesurée par DIC le long de l'axe x sur les éprouvettes a) MFG2-90-5T et b) MFG2-90-3 VT.

IV.4.3.2.2 Matrice Epolam

Les champs de déformations mesurés sur la tranche d'un composite chanvre/Epolam montrent, comme attendu, des distributions similaires aux déformations des éprouvettes chanvre/Greenpoxy (Figure IV.82). Pour un niveau de contrainte de 45 MPa, les déformations les plus importantes sont situées dans le champ longitudinal (17 %). On retrouve également des déformations élevées au niveau du fil dans le champ transverse et autour de la section dans les déformations de cisaillement, en accord avec la Figure IV.78 pour le chanvre/Greenpoxy.

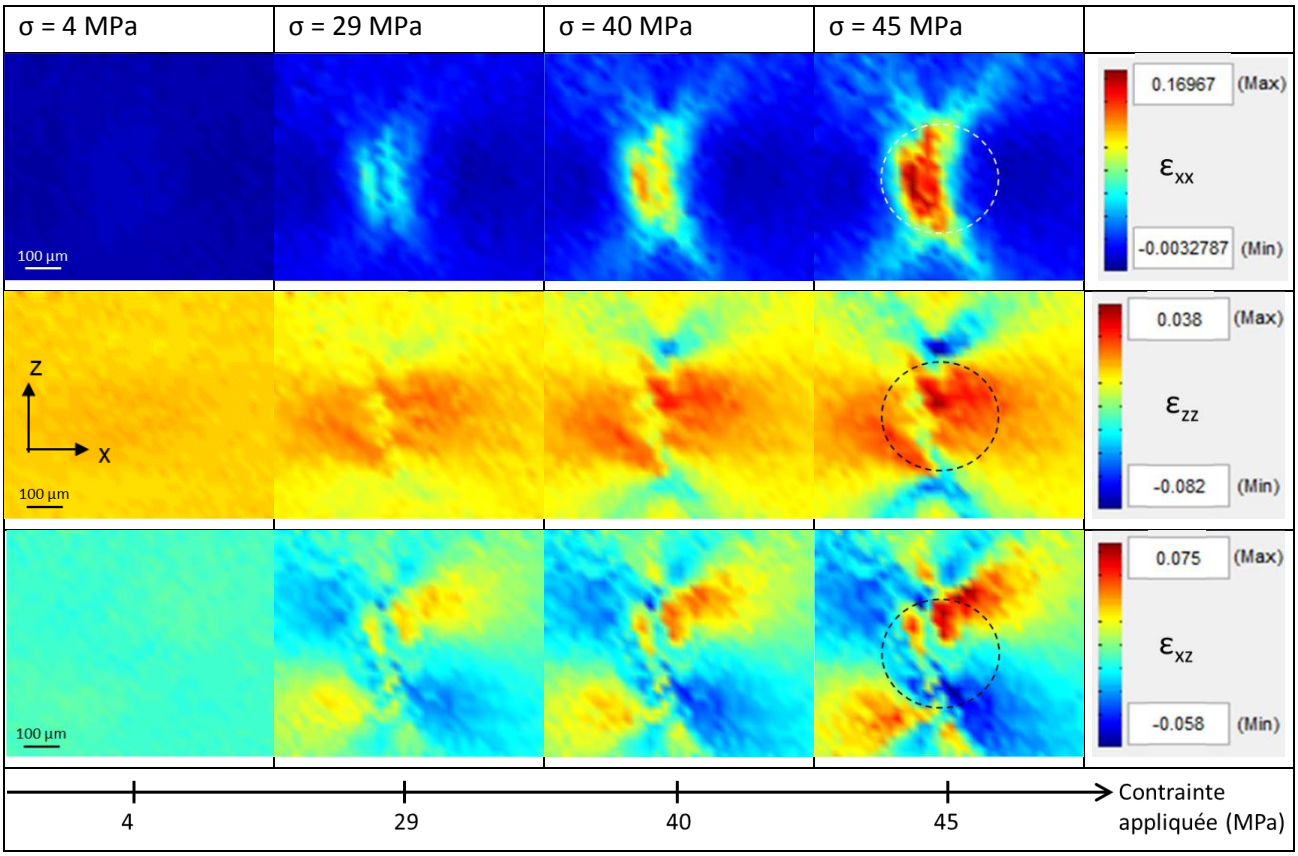


Figure IV.82 : Champs de déformations longitudinale, transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la tranche de l'éprouvette MFE2-90-4 T pour différents niveaux de contrainte appliquée.

L'influence du vieillissement hydrique est similaire sur les mesures de champs de déformations sur la tranche entre les éprouvettes chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy. On compare ici qualitativement les éprouvettes MFE2-90-4 T (non vieillie) et MFE2-90 3 VT (vieillie) (Figure IV.83 et Figure IV.84). Dans la Figure IV.83, les champs de déformation longitudinale sont représentés, pour chaque niveau de contrainte macroscopique appliquée, avec la même échelle de couleur. On remarque cette fois encore que pour un même niveau de contrainte appliquée, les déformations locales mesurées à la surface de l'échantillon vieilli sont plus importantes que pour l'échantillon non vieilli. Dans les deux éprouvettes on constate que les distributions hétérogènes des déformations à l'intérieur et autour du fil suivent les mêmes tendances. Comme dans les

résultats précédents, on remarque ici aussi que le vieillissement hydrique n'a pas d'influence sur les mécanismes de déformation mais que les déformations sont décalées vers des niveaux de contraintes appliquées plus faibles.

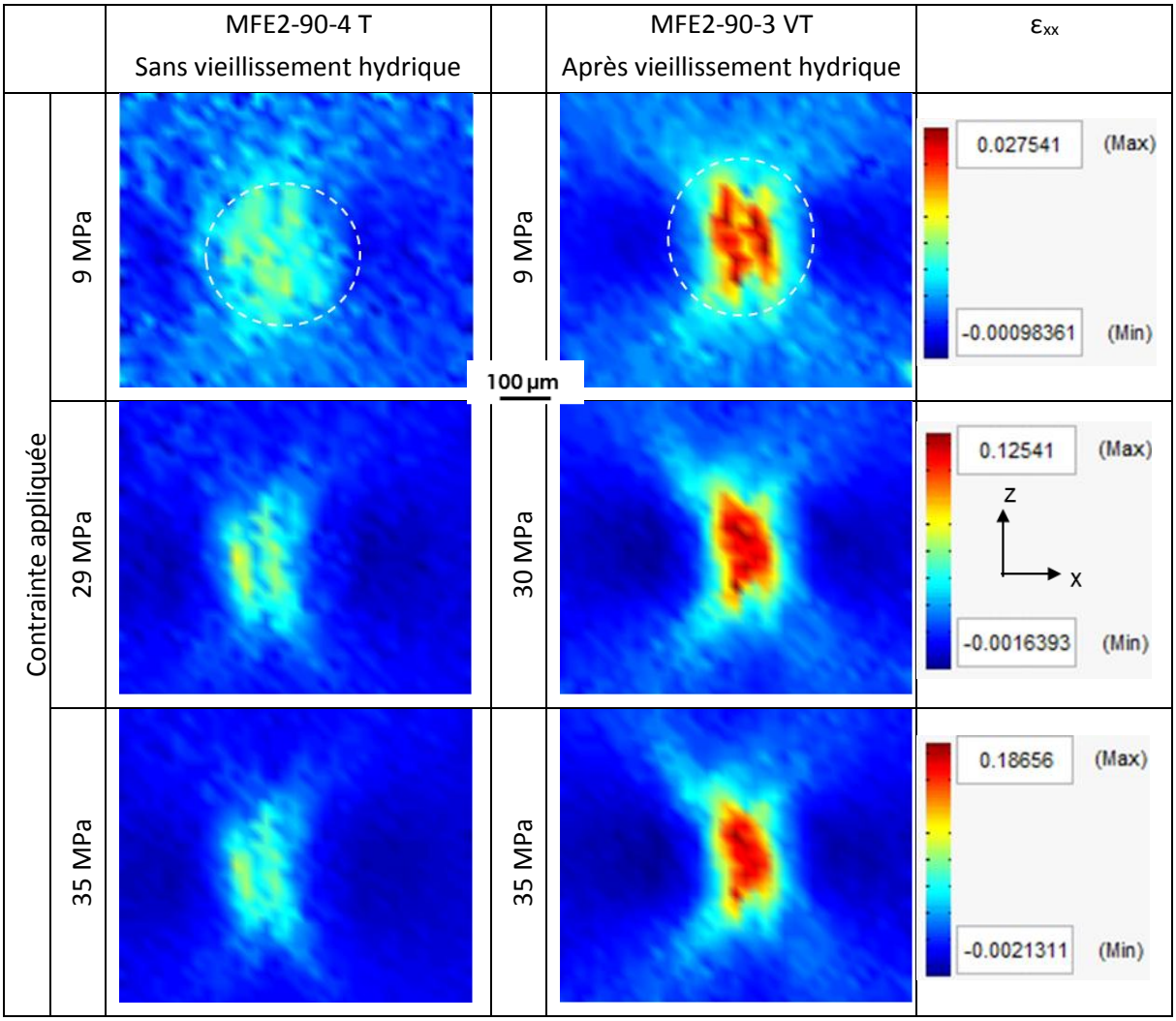


Figure IV.83 : Champs de déformation longitudinale mesurés par DIC sur la tranche d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/Epolam (fil à 90°) pour différents niveaux de contraintes macroscopiques appliquées.

Afin de quantifier les différences de déformations mesurées sur les deux éprouvettes, les valeurs des champs de déformation longitudinale sont relevées le long d'une ligne horizontale passant par le centre du fil (Figure IV.85). On constate que pour une contrainte appliquée de 35 MPa, la déformation maximale mesurée est de 9,3% pour l'éprouvette non vieillie et de 16,8% pour l'éprouvette vieillie, soit près de deux fois plus.

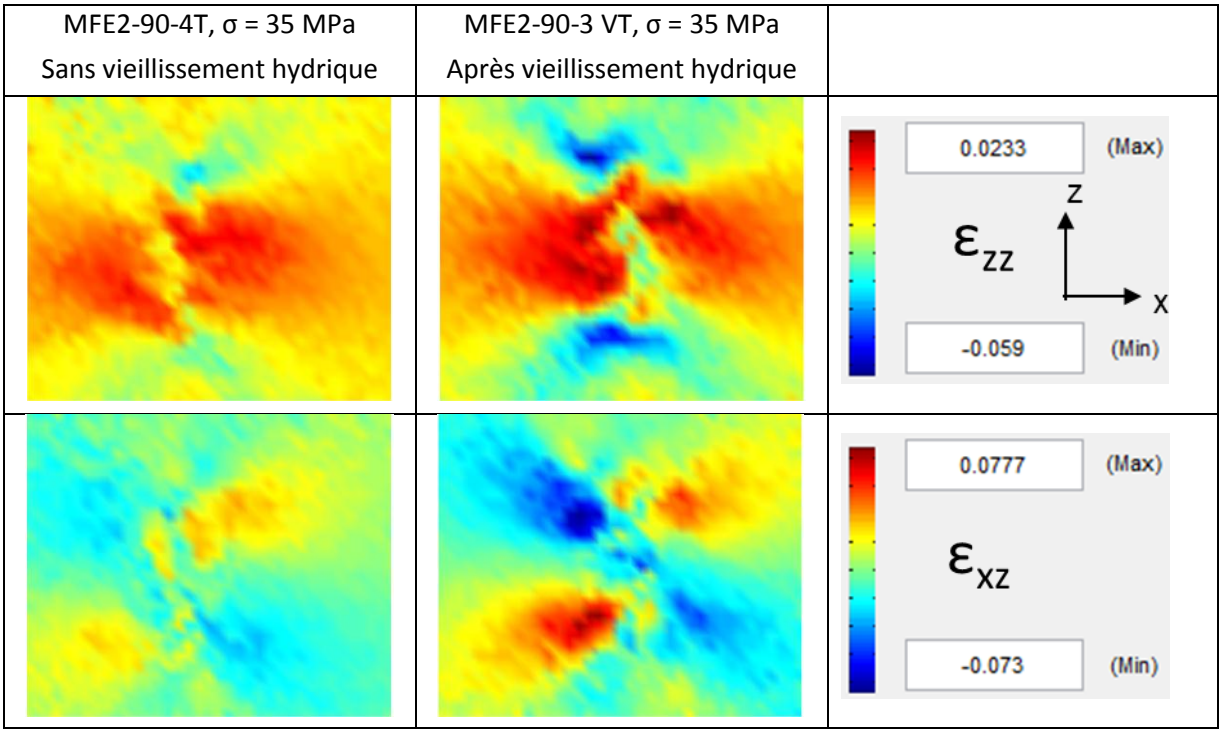


Figure IV.84 : Champs de déformations transverse et de cisaillement mesurés par DIC sur la tranche d'éprouvettes monofilamentaires chanvre/Epolam (fil à 90°) ; comparaison d'éprouvettes non-vieillie et vieillie.

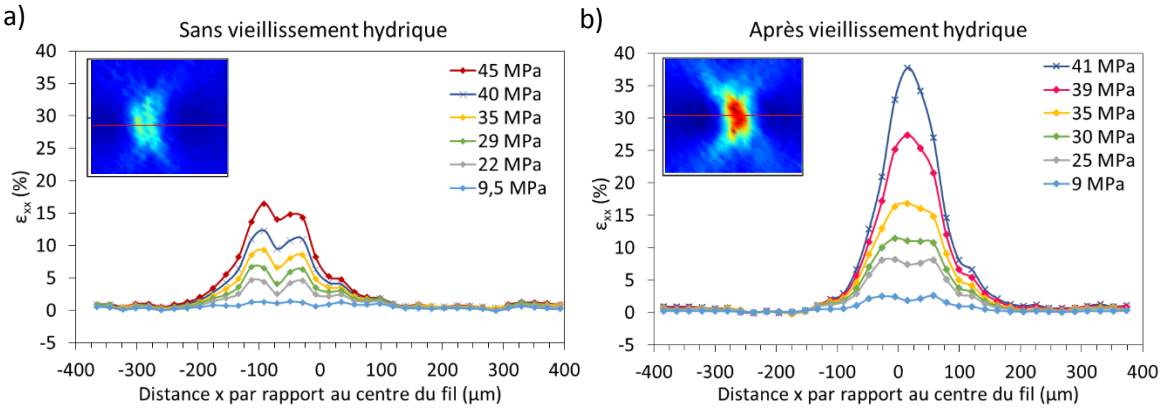


Figure IV.85 : Évolution avec la contrainte appliquée de la déformation longitudinale mesurée par DIC le long de l'axe x sur les éprouvettes a) MFE2-90-4 T et b) MFE2-90-3 VT.

IV.4.3.2.3 Influence du type de résine

Une comparaison qualitative des champs de déformation longitudinale des éprouvettes chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy sans vieillissement hydrique est réalisée dans la Figure IV.86. Pour des niveaux de contraintes appliquées proches, les déformations mesurées sont plus élevées dans l'éprouvette chanvre/Epolam. Cette éprouvette présentait également un module de Young plus petit que celui de l'éprouvette MFG2-90-5T (2375 MPa *vs* 2986 MPa). Pour une même valeur de contrainte, la déformation macroscopique est donc plus grande pour le composite

chanvre/Epolam, ce qui est à relier aux déformations locales plus importantes. De plus, le diamètre du fil dans l'éprouvette MFE2-90-4T est plus petit que celui de l'éprouvette chanvre/Greenpoxy, les déformations au niveau du fil se concentrent donc sur une surface plus réduite.

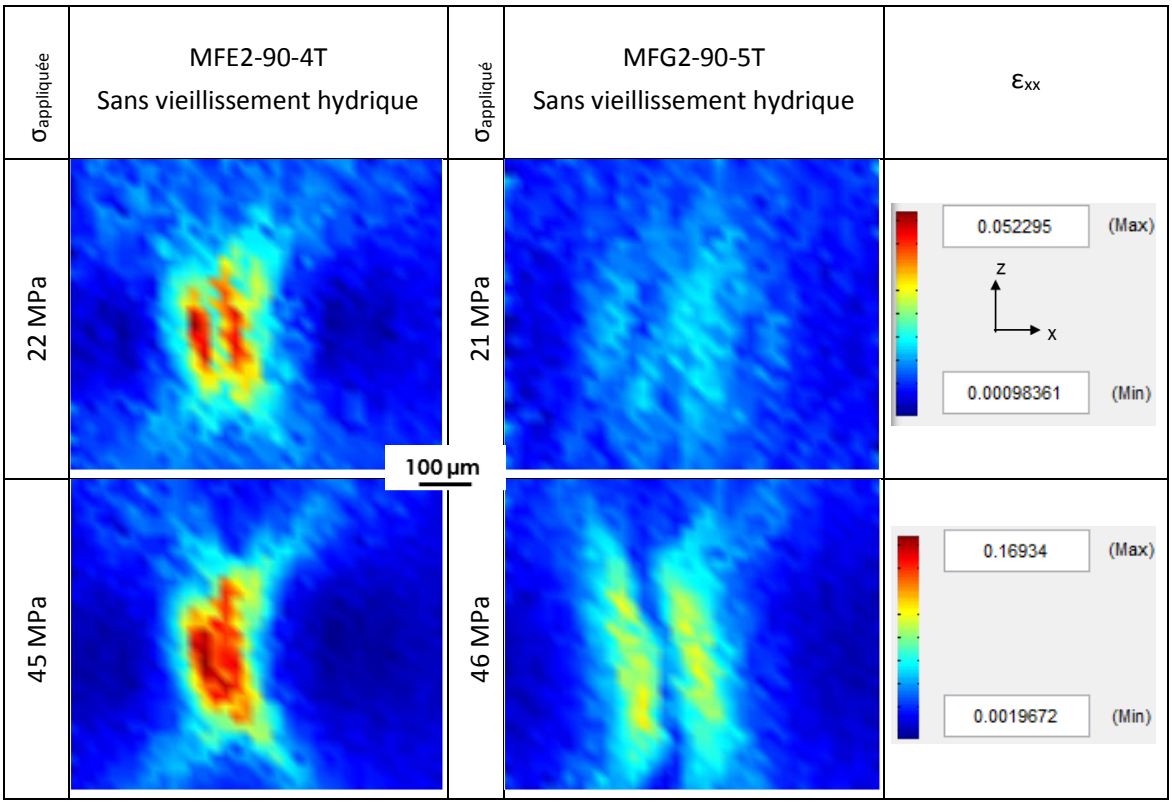


Figure IV.86 : Champs de déformation longitudinale mesurés par DIC sur la tranche des éprouvettes MFE2-90-4T et MFG2-90-5T pour différents niveaux de contraintes macroscopiques appliquées.

Sur la Figure IV.87 sont présentées les déformations longitudinales, relevées le long de lignes horizontales suivant l'axe x, sur les éprouvettes monofilamentaires 90° chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy vieillies et non vieillies, ainsi que les déformations maximales atteintes sur chaque courbe. Cette figure montre que, pour ces éprouvettes également, l'augmentation des déformations due au vieillissement hydrique est plus importante pour le composite chanvre/Greenpoxy que pour le chanvre/Epolam. En effet, après vieillissement hydrique, les déformations mesurées sur MFG2-90-3 VT sont plus importantes que pour MFE2-90-3 VT, avec des valeurs maximales de 15,9 % et 11,2 % respectivement. On peut voir dans la Figure IV.87a que les déformations maximales ne sont pas forcément centrées par rapport au fil (abscisse zéro), en particulier pour l'éprouvette MFG2-90-3 VT. Les déformations mesurées correspondent tout de même à l'ouverture d'un endommagement généré par la désorption dans la section du fil, comme le montre la Figure IV.88, même si la rupture n'a pas lieu à cet emplacement (Figure IV.88c). La Figure IV.87b montre que la déformation maximale mesurée sur l'éprouvette chanvre/Epolam vieillie est 1,7 fois plus grande que la déformation maximale sans vieillissement hydrique. Pour

l'éprouvette chanvre/Greenpoxy, la déformation après vieillissement hydrique est 4,7 fois plus grande. On a donc un résultat cohérent avec les autres mesures, le composite chanvre/Greenpoxy présentant une plus grande sensibilité à l'immersion dans l'eau en termes de niveaux de déformations. Ce résultat va néanmoins à l'encontre des mesures réalisées à l'échelle macroscopique sur les composites tissés chanvre (Brison)/Greenpoxy et chanvre (Brison)/Epolam (*cf.* § III.3.2.1 p.115). Cette différence peut provenir du fait que les composites tissés comparés ont été fabriqués à partir du tissu Brison, et les composites monofilamentaires avec un fil du tissu Oléron. L'interface fil/matrice n'a peut-être pas le même comportement avec les deux types de renforts de chanvre. Une autre explication possible est que le comportement du composite monofilamentaire n'est pas représentatif du comportement du composite tissé, lequel est complexifié par des interactions entre les plis de tissus et entre les fils.

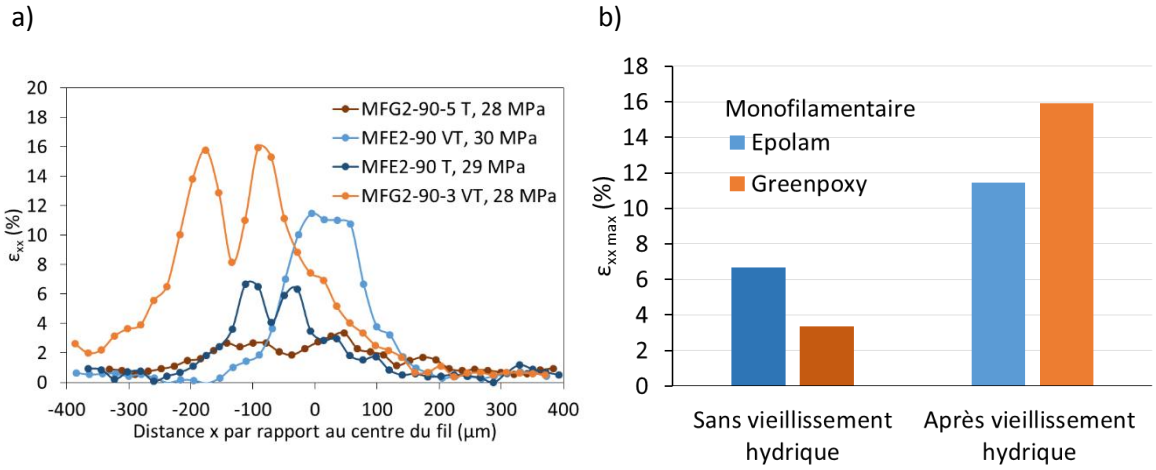


Figure IV.87 : Comparaison pour des niveaux de contrainte équivalents a) des déformations longitudinales mesurées sur la tranche, relevées le long de l'axe x sur les éprouvettes MFE-90 et MFG-90, avec et sans vieillissement hydrique, b) des valeurs maximales de déformations.

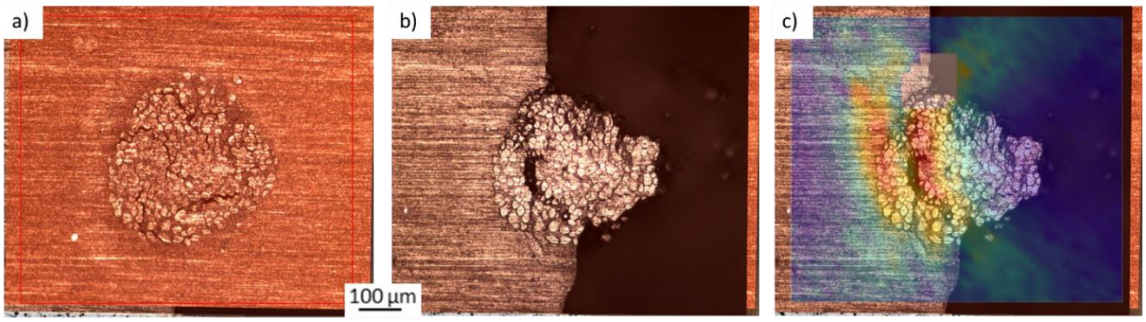


Figure IV.88 : Section du fil de l'éprouvette MFG2-90-3 VT a) après vieillissement hydrique, b) après rupture et c) avec la mesure des déformations longitudinales.

La Figure IV.89 met en évidence les chemins de rupture pour les éprouvettes avec un fil à 90°. Le mouchetis a été retiré après les essais de traction puis des observations microscopiques ont permis de définir l'emplacement de la rupture de ces éprouvettes. La rupture a lieu au niveau

du fil dans tous les cas et la plupart du temps, elle suit le contour du fil sur pratiquement une moitié (Figure IV.89b, c et d), ou en partie (Figure IV.89a). Cette figure illustre bien l'importance de l'étude de l'interface fil/matrice dans ce type de composites, et explique que les déformations élevées mesurées sur les champs de déformations obtenus par corrélation d'images ne sont pas forcément centrées sur le milieu du fil.

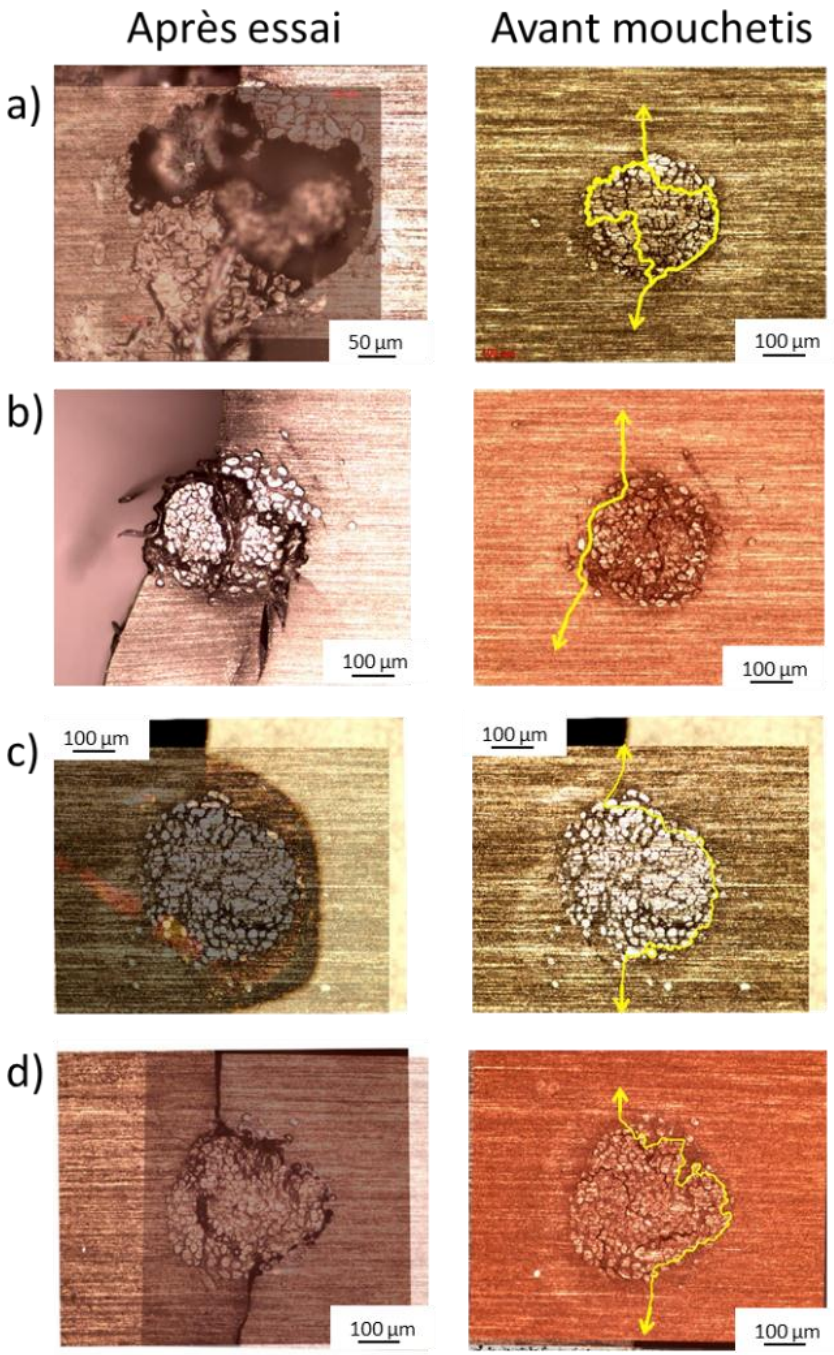


Figure IV.89 : Observation des sections des fils de chanvre à 90° après essais (superpositions d'images) et avant le dépôt de mouchetis dans les éprouvettes monofilamentaires a) MFE2_90_4 T, b) MFE2_90_3 VT, c) MFG2_90_5 T, d) MFG2_90_3 VT. La ligne jaune indique le chemin de rupture (direction de traction horizontale).

Bilan de la Partie IV

Cette partie a présenté l'étude des mécanismes d'endommagement et de déformation d'éprouvettes de composites monofilamentaires chanvre/époxy. Différents types de tests ont été appliqués à des échantillons constitués de résine Epolam ou Greenpoxy, et de fils de chanvre orientés à 90° ou 45°. Afin d'analyser l'influence du vieillissement hydrique, une comparaison systématique a été effectuée entre des éprouvettes vieillies et non vieillies.

Tout d'abord, des observations réalisées sur des sections de fils et le long de fils de chanvre imprégnés dans la matrice époxy ont permis de confirmer les observations qui avaient été faites dans les composites tissés (Partie III) : il y a apparition de fissures entre les fibres et la résine après la sortie de l'eau de l'échantillon. Cet endommagement, créé à la désorption, a été caractérisé et quantifié dans les éprouvettes monofilamentaires. Au niveau de la section du fil, directement en contact avec le milieu extérieur, les fissures se développent dès les premières minutes de désorption avec une cinétique identique quelle que soit la matrice utilisée (Greenpoxy 56 ou Epolam 2020). Par contre, la propagation vers l'intérieur des éprouvettes, le long du fil, est plus lente dans le composite chanvre/Greenpoxy que dans le composite chanvre/Epolam, et finit par se stabiliser dans les deux matériaux après plusieurs semaines. Il a également été montré que cette cinétique d'endommagement est plus rapide lorsque le fil est orienté à 45° que lorsqu'il est orienté à 90°, ce qui participe à la plus grande sensibilité au vieillissement des composites $[(\pm 45)]_7$, comme vu dans la Partie III. Enfin, il a été observé par photoélasticimétrie que le vieillissement hydrique entraîne une modification irréversible de l'état de contrainte dans les échantillons monofilamentaires.

Des tests mécaniques à l'échelle locale ont ensuite été réalisés par nanoindentation. Les propriétés *in situ* de chaque constituant des composites ont été mesurées (dans la résine, dans la résine confinée, dans les fibres et dans la zone interfaciale fibre/matrice) avant et après vieillissement hydrique. Il apparaît, pour les deux résines, que le vieillissement hydrique entraine une diminution des propriétés d'indentation (module réduit et dureté), et plus particulièrement au niveau de la zone interfaciale fibre/époxy. Par exemple, on mesure dans cette zone une baisse d'environ 22 % du module réduit après vieillissement hydrique quelle que soit la résine. Cette similitude entre les deux résines pour les propriétés surfaciques de nanoindentation est à rapprocher des similitudes observées en surface également sur les sections de fil après vieillissement hydrique.

Un second type de test basé sur le principe du choc laser a été utilisé pour déterminer la qualité d'adhérence à l'interface fil/résine. Deux types d'endommagements ont été observés post mortem : des fissurations à l'interface fil/matrice dues à la propagation de l'onde de choc et des ruptures fragiles dans la résine entre le fil et la face arrière des éprouvettes dues aux conditions aux limites. Les seuils d'apparition en termes d'intensité laser de ces deux types d'endommagement ont été mesurés sur des échantillons avant et après vieillissement hydrique. Les résultats ont montré un seuil d'endommagement à l'interface dans le composite chanvre/Greenpoxy plus sensible au vieillissement hydrique que dans le chanvre/Epolam.

Enfin, des mesures de champs de déformations ont été effectuées par corrélation d'images lors d'essais de traction sur des éprouvettes monofilamentaires, avant et après vieillissement hydrique. Les grandeurs macroscopiques mesurées sur ces éprouvettes ont donné globalement les mêmes évolutions de propriétés mécaniques, dues au vieillissement hydrique, que pour les composites tissés, c'est-à-dire une diminution du module de Young, de la contrainte maximale et une augmentation de la déformation à rupture. Les mesures de champs ont été réalisées sur la face ou sur la tranche des échantillons, avec le fil orienté à 90° ou à 45°. Les résultats montrent que les déformations augmentent progressivement avec le niveau de contrainte appliquée et se développent plus rapidement au niveau du fil de chanvre. De plus, il a été montré que pour un niveau de contrainte donné, les déformations locales sont plus élevées dans les éprouvettes vieillies que dans les éprouvettes non vieillies, et que ce phénomène est plus accentué dans le chanvre/Greenpoxy que dans le chanvre/Epolam. Ce résultat rejoint les conclusions obtenues par choc laser : l'adhésion interfaciale entre le chanvre et la matrice époxy présente une plus grande sensibilité à l'eau avec la résine Greenpoxy qu'avec la résine Epolam.

Partie V Vers la loi de comportement locale de l'interface

Cette partie fait le lien entre les informations apportées par les différentes expériences réalisées sur les composites monofilamentaires et le développement d'un modèle numérique. La simulation par éléments finis d'un essai de traction sur une éprouvette monofilamentaire est d'abord décrite, puis validée par comparaison avec les mesures expérimentales. Les différents types de tests mécaniques réalisés sur les micro-éprouvettes ont apporté, par des chargements variés, des informations différentes sur les grandeurs mesurées et, en particulier, l'apport des mesures par corrélation d'images sur le comportement local est présenté.

Chapitre V.1 Approche numérique

V.1.1 Définition du modèle

V.1.1.1 Géométrie et chargement

Le modèle numérique de l'essai de traction sur éprouvette monofilamentaire a été réalisé avec le code de calcul par éléments finis ABAQUS. Les dimensions de l'éprouvette correspondent à celles des éprouvettes testées expérimentalement (Figure V.1a) et le fil cylindrique de diamètre constant est inséré dans un trou créé à travers la largeur de la section utile avec l'une ou l'autre des orientations étudiées, à 90° ou 45° par rapport à l'axe de traction (Figure V.1b et c). La distribution non homogène des fibres dans la section et leur enroulement en spirale causé par la filature ne sont pas pris en compte. Le maillage est constitué d'éléments quadratiques linéaires C3D8. La sollicitation de traction a été modélisée en soumettant un des talons à un déplacement dans la direction x. Sur cette extrémité, le déplacement a de plus été considéré nul dans les directions y et z pour satisfaire une condition de traction pure. L'autre talon a été encastré.

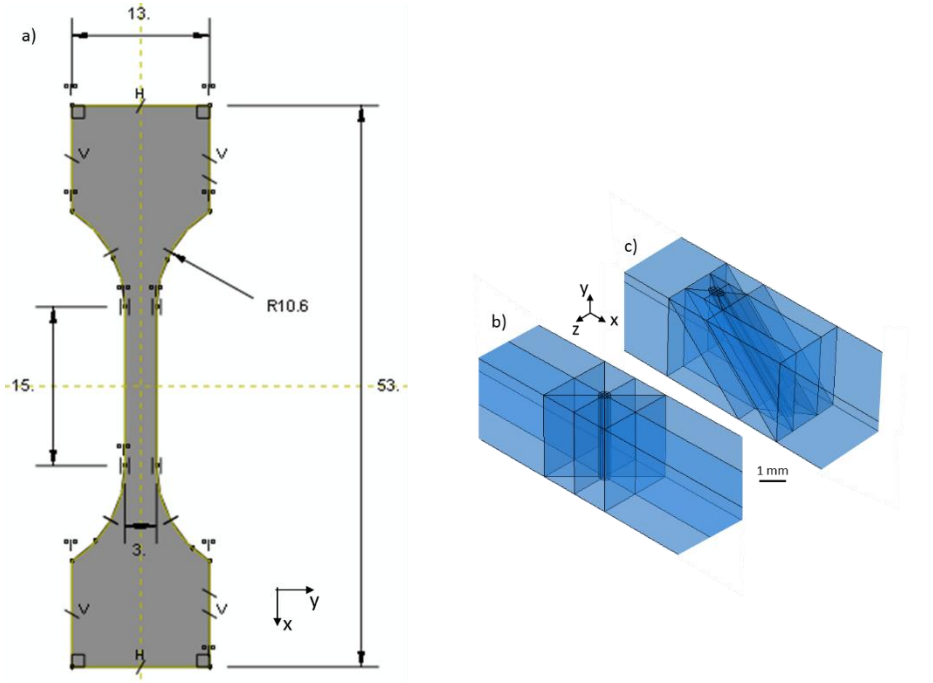


Figure V.1 : a) Géométrie de l'éprouvette modélisée (dimensions en mm), b) orientation du fil à 90° ou c) 45°.

V.1.1.2 Lois de comportement

Dans cette simulation, la modélisation est réalisée à partir des lois de comportement de la résine et du fil seul. Le fil de chanvre a été modélisé comme un cylindre homogène présentant

un comportement isotrope transverse linéaire élastique. Les données expérimentales d'entrée utilisées sont regroupées dans le Tableau V.1. Le module longitudinal E_l a été déterminé grâce à des essais de traction sur un fil de chanvre imprégné de résine époxy [2]. Le module transverse E_t, le module de cisaillement G_{lt} et le coefficient de Poisson ν_{lt} sont issus d'un calcul analytique réalisé dans une étude précédente [1]. La loi de comportement élasto-plastique de la résine époxy est celle obtenue expérimentalement et est entrée dans la simulation numérique point par point (Figure V.2). En première approche, l'interface a été simulée par un contact parfait entre les deux matériaux.

Tableau V.1 : Propriétés mécaniques des constituants du composite utilisées dans la simulation numérique.

	E_l (MPa)	E_t (MPa)	G_{lt} (MPa)	ν_{lt}
Fil de chanvre	23000	1264	788	0,23
Résine	3112	3112	3112	0,39

Contrainte (MPa)	Déformation Plastique
15,20	0,00%
20,57	0,01%
25,94	0,04%
30,94	0,06%
35,67	0,10%
40,37	0,14%
44,73	0,19%
48,68	0,25%
52,40	0,32%
55,92	0,40%
59,09	0,49%
62,11	0,61%
64,82	0,74%
67,09	0,91%
69,06	1,11%
70,54	1,37%
71,44	1,69%
71,77	2,11%
71,12	2,65%
70,79	2,78%

Courbe Contrainte/Déformation d'un essai expérimental avec les points choisis représentés en rouge

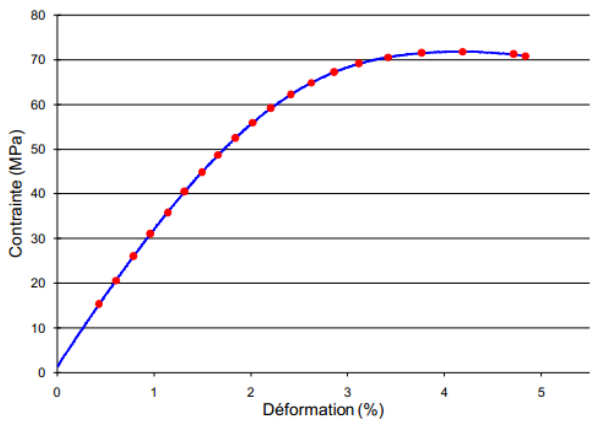


Figure V.2 : Points utilisés pour modéliser la loi de comportement de la résine dans le domaine plastique, [2].

V.1.1.3 Convergence du maillage

Afin d'optimiser la précision par rapport au temps de calcul, plusieurs tailles de maillage ont été comparées. Les partitions de la géométrie autour du fil sont réalisées telles que dans la Figure V.3, et les principaux paramètres du maillage présentés ici sont la taille des éléments au centre du fil et le nombre d'éléments suivant les lignes "A" mises en évidence en jaune dans la Figure V.3. Sur ces lignes, la taille des éléments n'est pas constante, de manière à avoir des

éléments plus petits lorsqu'on se rapproche du fil. Les paramètres pour les quatre maillages testés sont indiqués dans le Tableau V.2.

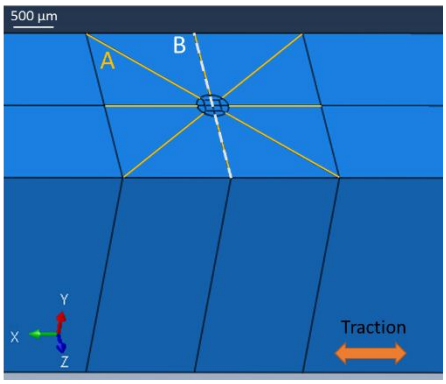


Figure V.3 : Partitions créées au niveau du fil du modèle d'éprouvette monofilamentaire (fil à 90°).

Tableau V.2 : Densités de maillage utilisées pour l'étude de convergence.

Maillage	**1**	**2**	**3**	**4**
Taille éléments au centre du fil (µm)	23,75	11,88	9,5	3,8
Nombre d'éléments sur les lignes A	5	8	20	40

Les valeurs de déformations longitudinales obtenues avec chaque maillage sont relevées le long d'une ligne B (*cf.* Figure V.3) parallèle à l'axe z, passant par le centre du fil à la surface de l'éprouvette (Figure V.4). Une vue détaillée des valeurs de déformations longitudinales dans la zone de résine montre la convergence de la solution calculée en fonction du maillage utilisé. Sur cette portion, les déformations obtenues avec le maillage 2 ont un écart de moins de 2 % avec celles obtenues avec le maillage le plus fin. Les déformations calculées au niveau du fil augmentent avec la finesse du maillage, mais étant donné que le fil modélisé est homogène (contrairement à la réalité), les valeurs sont différentes des déformations réelles et l'on ne se concentrera pas sur cette zone pour le choix du maillage. Dans un souci d'optimisation du temps de calcul, on utilisera donc plutôt les résultats du maillage 2. On remarque que les déformations à la limite entre le fil et la matrice augmentent avec l'affinage du maillage, en raison de la singularité à l'interface lors du changement brutal de matériau dans le modèle par éléments finis. Les valeurs de déformations avec le maillage le plus fin présentent d'ailleurs des irrégularités bien visibles provoquées par cette singularité (Figure V.5).

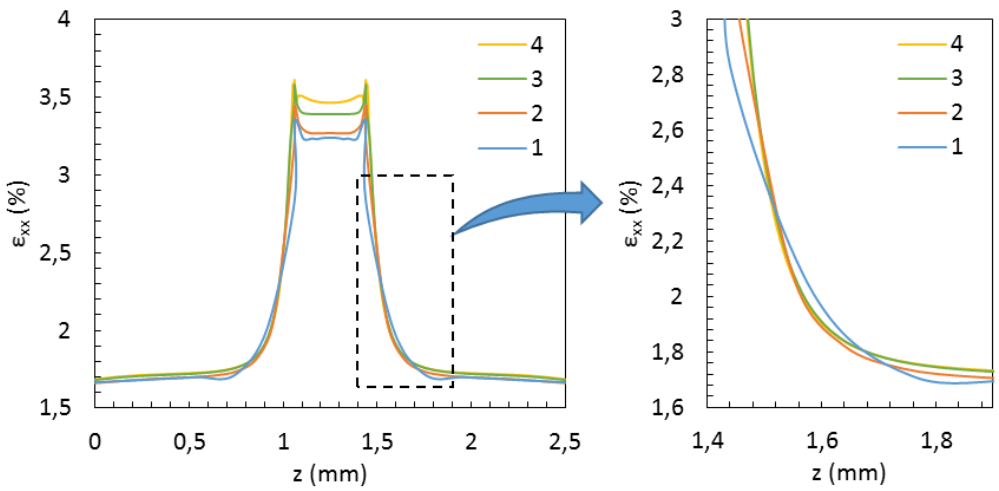


Figure V.4 : Déformations longitudinales relevées le long de la ligne B pour chaque maillage testé.

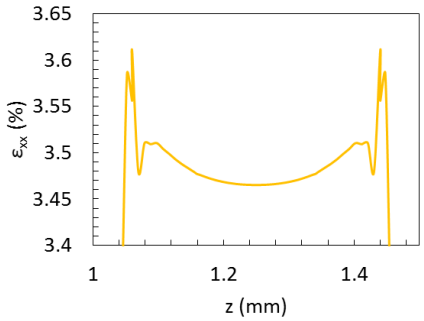


Figure V.5 : Détail des déformations longitudinales relevées au niveau du fil pour le maillage 4.

V.1.1.4 Modélisation de la couche de mouchetis sur la tranche

Dans le cadre des mesures de champs de déformation par la méthode de corrélation d'images numériques, l'hypothèse est faite que le mouchetis n'influence pas les propriétés mécaniques mesurées à l'échelle macroscopique et les déformations locales en surface du matériau. Néanmoins, il est possible que l'épaisseur de mouchetis provoque un étalement des déformations observées en surface, en particulier à l'interface entre le fil et la matrice. Pour simuler l'effet que peut avoir le mouchetis, une couche supplémentaire d'éléments est ajoutée sur la surface d'une tranche de l'éprouvette monofilamentaire.

Le comportement de la couche de mouchetis est défini avec une loi élastique, E = 700 MPa et son coefficient de Poisson égal à celui de la résine époxy (ν = 0,39). L'épaisseur de cette couche est de 33 µm. Dans la littérature, on trouve un module réduit mesuré par indentation de 1,1 ± 0,2 GPa pour une peinture acrylique [173], ou une rigidité entre 145 MPa et 965 MPa en fonction de l'humidité ambiante (valeurs à 50 % et 0 % d'humidité relative, respectivement) [174], ce qui confirme le module choisi comme étant réaliste. L'éprouvette et la couche de mouchetis sont liées par une contrainte de type « Tie » appliquée aux surfaces en contact. La Figure V.6 présente les champs de déformation longitudinale calculés à la surface de l'éprouvette

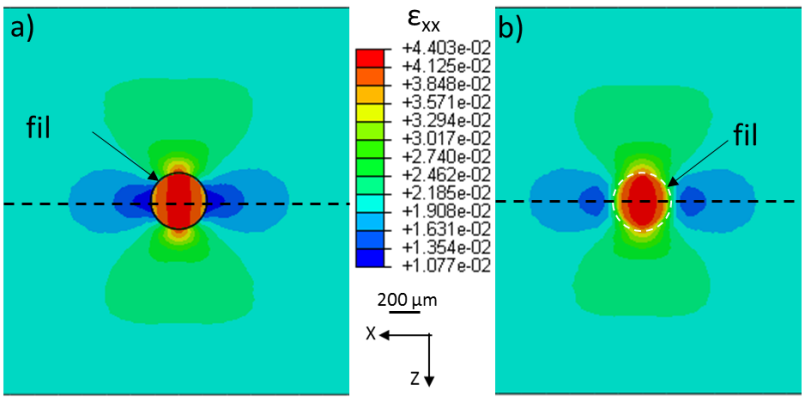


Figure V.6 : Champs de déformation longitudinale en surface pour deux éprouvettes monofilamentaires a) sans mouchetis, b) avec une couche d'éléments représentant le mouchetis.

monofilamentaire, sur la tranche, avec et sans la couche de mouchetis pour un déplacement appliqué de 0,53 mm. L'ajout de cette couche n'a pas d'influence significative sur les valeurs de déformations maximales calculées ; la déformation au centre du fil est de 4,18 % sans mouchetis et de 4,25 % avec mouchetis, les valeurs sont donc très proches (moins de 2 % d'écart). Par contre, on voit que le champ de déformation est modifié au niveau de l'interface fil/matrice, où la frontière entre les deux composants est moins nette. Les relevés des déformations le long des lignes pointillées de la Figure V.6 nous permettent de mieux visualiser cette frontière, plus marquée suivant l'axe de traction x (Figure V.7b). Sans mouchetis, la déformation passe de 3,71 % dans le fil à 1,08 % dans la résine, alors qu'on a une diminution plus progressive avec le mouchetis. Suivant l'axe z, on a des comportements similaires entre les modèles, à cela près que la singularité à l'interface n'existe plus avec la couche de mouchetis.

Ce modèle utilise une interface parfaite, non représentative du comportement réel des éprouvettes, mais cette comparaison illustre l'effet du mouchetis qui peut introduire un lissage des déformations mesurées en surface au niveau de l'interface.

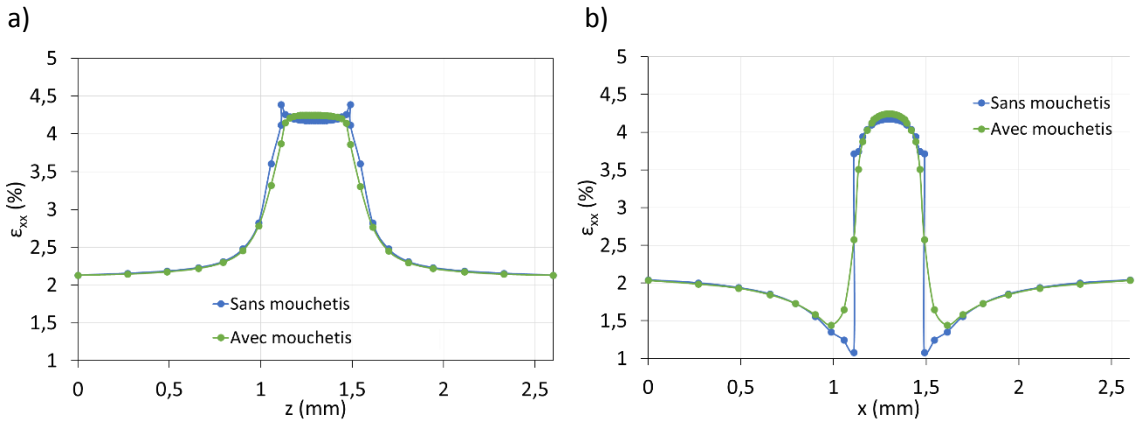


Figure V.7 : Déformations longitudinales relevées le long de lignes passant par le centre du fil pour les modèles avec et sans mouchetis a) suivant l'axe z, b) suivant l'axe x.

V.1.2 Comparaison qualitative avec les mesures expérimentales

Une première comparaison a été réalisée entre les champs de déformations obtenus avec ce modèle et ceux obtenus expérimentalement par corrélation d'images (Figure V.8 et V.9). On constate que les champs numériques constituent une bonne représentation qualitative des déformations mesurées en surface, en particulier autour du fil dans la Figure V.8 (la modélisation homogène de celui-ci ne prend pas en compte l'inhomogénéité du fil et les endommagements à l'intérieur de sa section). Cela permet de confirmer l'emplacement des zones de déformations maximales longitudinales et transverses concentrées au niveau de la section du fil, et les déformations de cisaillement situées à l'interface entre le fil et la résine. Cette comparaison reste toutefois purement qualitative étant données les hypothèses fortes qui ont été faites dans le modèle.

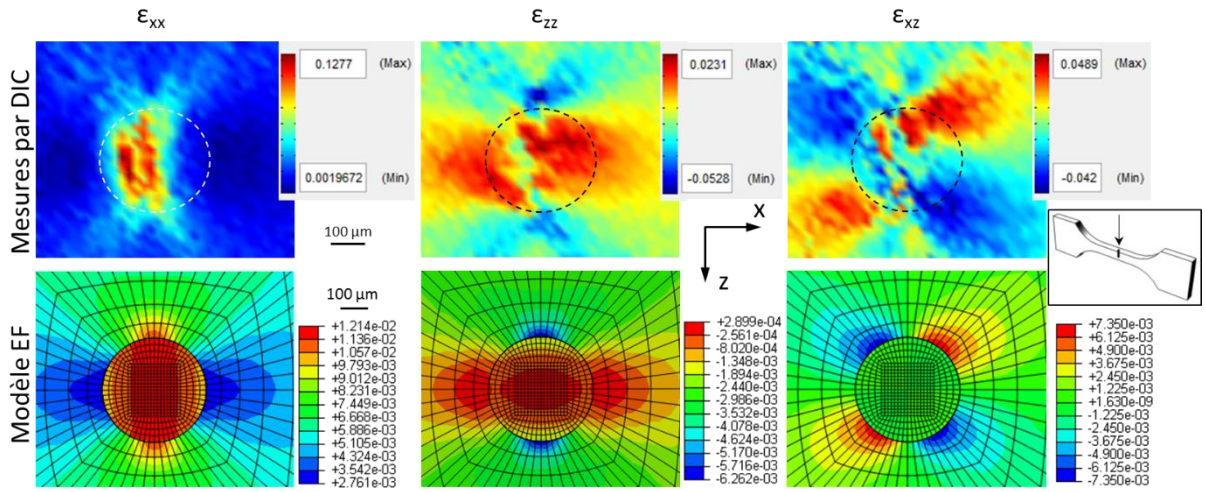


Figure V.8 : Comparaison qualitative des champs de déformations ε_{xx}, ε_{zz} et ε_{xz} numériques et expérimentaux sur la tranche d'une éprouvette monofilamentaire chanvre/Epolam 90°.

Les champs de déformations sur la face sont également comparés (Figure V.9). Ici, la correspondance entre le modèle et les mesures expérimentales est un peu plus délicate en raison de la distance entre le fil et la surface de mesure, comme l'illustre la Figure V.10 à l'aide du modèle numérique. Ainsi, pour l'éprouvette MFG2-90-4 F, la distance fil-surface est d'une centaine de microns mais pour obtenir un champ de déformations longitudinales similaire, on se place à une distance d'environ 200 µm du fil dans le modèle numérique.

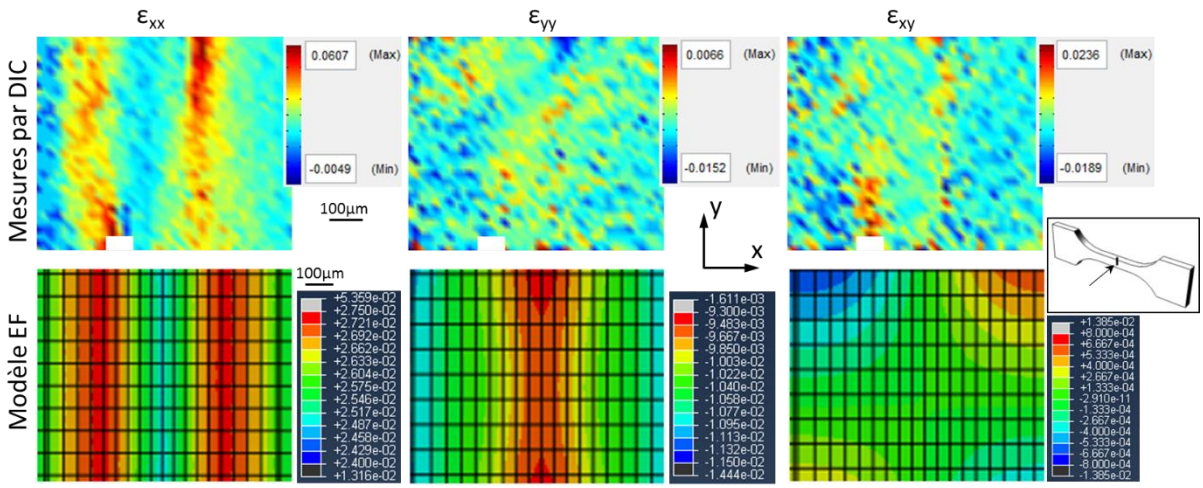


Figure V.9 : Comparaison qualitative des champs de déformations ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{xy} numériques et expérimentaux sur la face d'une éprouvette monofilamentaire chanvre/Epolam 90°.

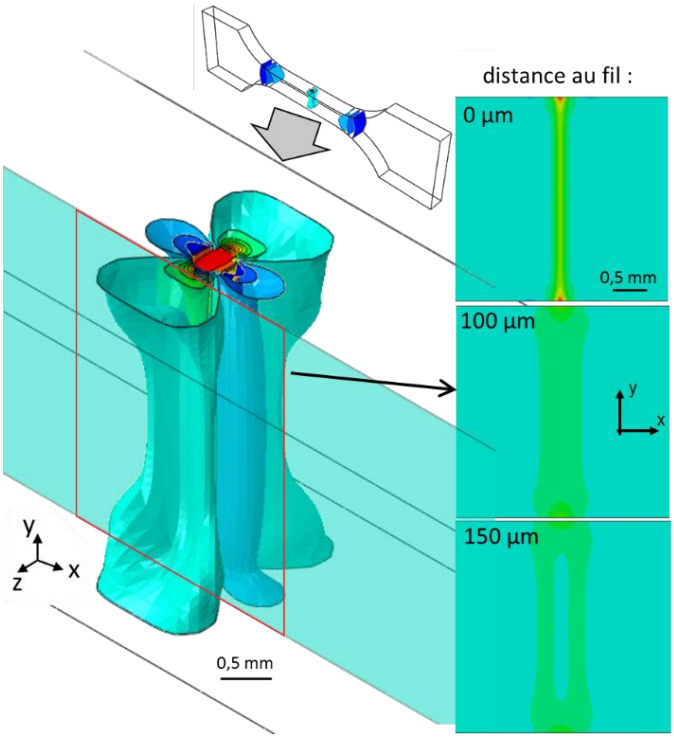


Figure V.10 : Influence de la distance au fil sur les champs de déformation longitudinale dans le modèle numérique.

De plus, la section du fil de chanvre dans les éprouvettes n'est pas nécessairement circulaire et la distance la plus faible entre les fibres et la surface peut être décalée par rapport au centre du fil (Figure V.11). Les déformations mesurées ne sont donc pas forcément parfaitement symétriques par rapport au centre du fil contrairement au modèle numérique. Pour le cisaillement, les faibles valeurs de déformations en jeu rendent les champs mesurés plus difficiles à reconnaître.

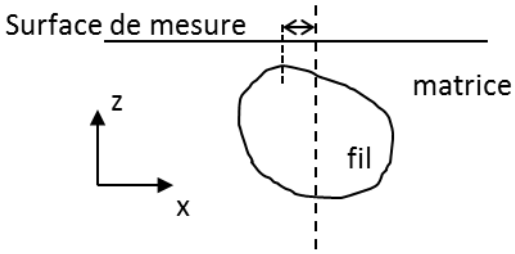


Figure V.11 : Représentation de la section non circulaire d'un fil de chanvre par rapport à la surface de l'éprouvette.

Les déformations obtenues par le modèle numérique sont comparées dans la Figure V.12 avec les mesures par corrélation d'image sur la tranche d'une éprouvette chanvre/Greenpoxy 45°. La correspondance entre les deux champs est satisfaisante, avec par exemple des niveaux de déformations longitudinales élevés concentrés d'un côté du fil, même si les variations naturelles du fil ne sont pas représentées. Sur la face de l'éprouvette, les champs expérimentaux et numériques sont comparés pour une orientation du fil à 45° dans la Figure V.13. Cette fois également, on retrouve une bonne correspondance entre les déformations, malgré les variabilités dues au fil de chanvre.

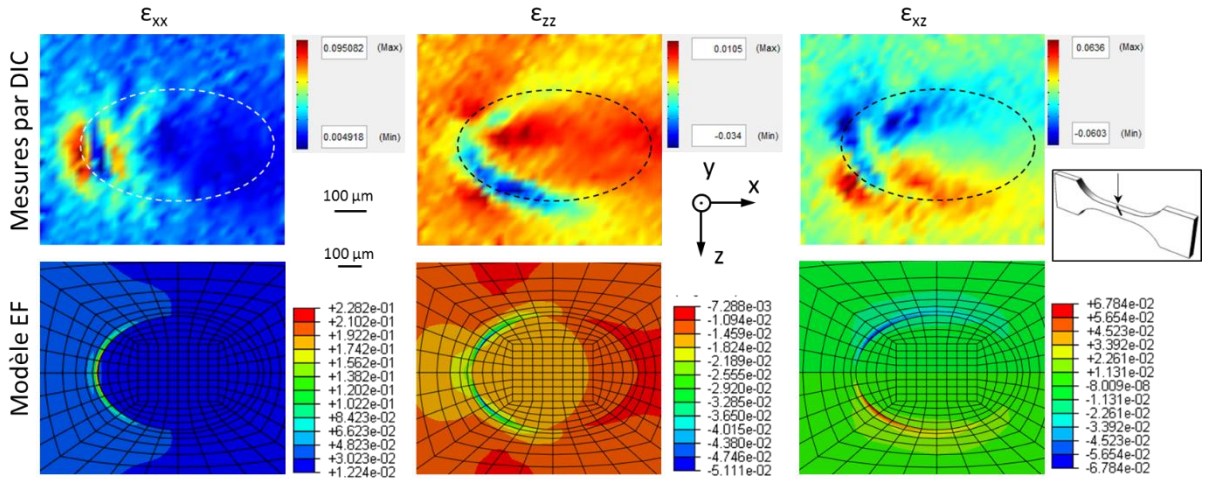


Figure V.12 : Comparaison qualitative des champs de déformations ε_{xx}, ε_{zz} et ε_{xz} numériques et expérimentaux sur la tranche d'une éprouvette monofilamentaire chanvre/Greenpoxy 45°.

V.1.3 Paramètres nécessaires à identifier

Le modèle numérique reproduit assez bien les champs de déformations mesurés par corrélation d'images numériques à la surface des éprouvettes, mais les valeurs de déformations expérimentales ne sont pas fidèlement reproduites. Les simplifications de la simulation entraînent ce biais. Différents paramètres doivent être améliorés. En particulier au niveau de l'interface, une

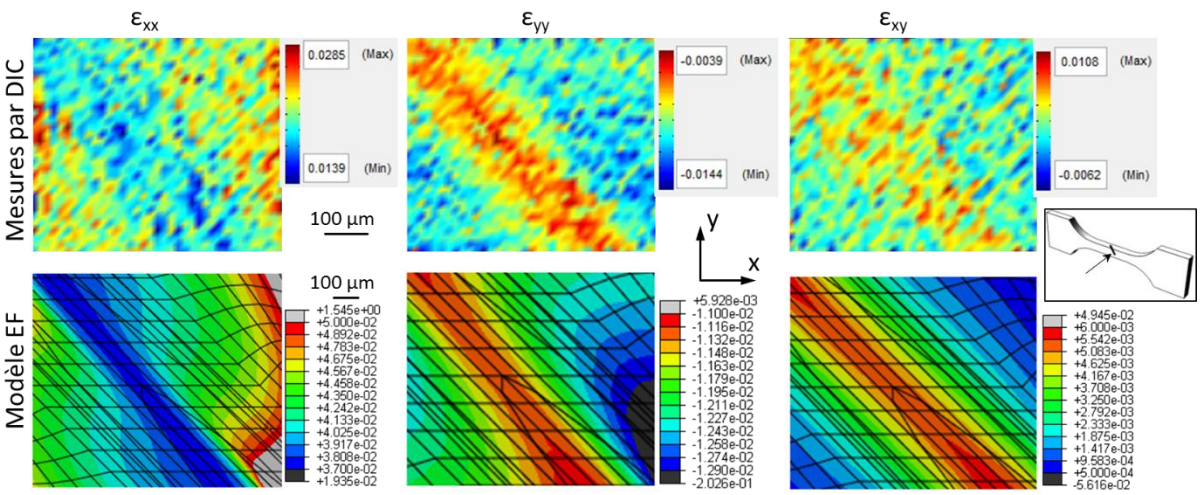


Figure V.13 : Comparaison qualitative des champs de déformations ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{xy} numériques et expérimentaux sur la face d'une éprouvette monofilamentaire chanvre/Greenpoxy 45°.

modélisation plus fine par des éléments cohésifs ou une couche d'éléments aux propriétés intermédiaires simulant l'interphase entre le fil de chanvre et la résine époxy permettrait de se rapprocher de la réalité par une évolution progressive des propriétés des constituants du composite dans cette zone, comme on l'a vu lors des tests de nanoindentation. Pour faire cette modélisation, il faudrait connaître la loi de comportement complète de l'interface (ou interphase) : en traction, compression, cisaillement et dans toutes les directions.

En affinant le modèle grâce à un calcul d'optimisation et en le comparant avec de nombreux essais dans toutes les directions, il sera alors possible de déterminer précisément les lois de comportement locales dans l'échantillon. De plus, la prise en compte de l'endommagement et de la rupture permettrait également de pouvoir simuler le comportement de l'échantillon jusqu'à rupture. Étant donnée la définition simplifiée du modèle dans sa version actuelle, les lois de comportement locales ne peuvent qu'être approchées comme cela sera abordé dans le chapitre V.2.

Chapitre V.2 Contribution de l'étude expérimentale

V.2.1 Complémentarité des différentes techniques

Les différents tests mécaniques réalisés sur les composites monofilamentaires dans la Partie IV permettent d'appliquer des sollicitations variées aux constituants du composite et donc d'apporter différentes informations sur leurs comportements.

Lors des essais par nanoindentation, l'échantillon est soumis à une contrainte de compression en surface suivant l'axe y (Figure V.14a). Les mesures donnent donc le module réduit E_r dans cette direction et pour la couche superficielle de l'échantillon, la pénétration des indents étant d'environ 500 nm. Les résultats obtenus, qui montrent une diminution du module réduit et de la dureté après le vieillissement hydrique similaire pour les deux composites chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy, témoignent donc du comportement des matériaux dans cette fine couche superficielle.

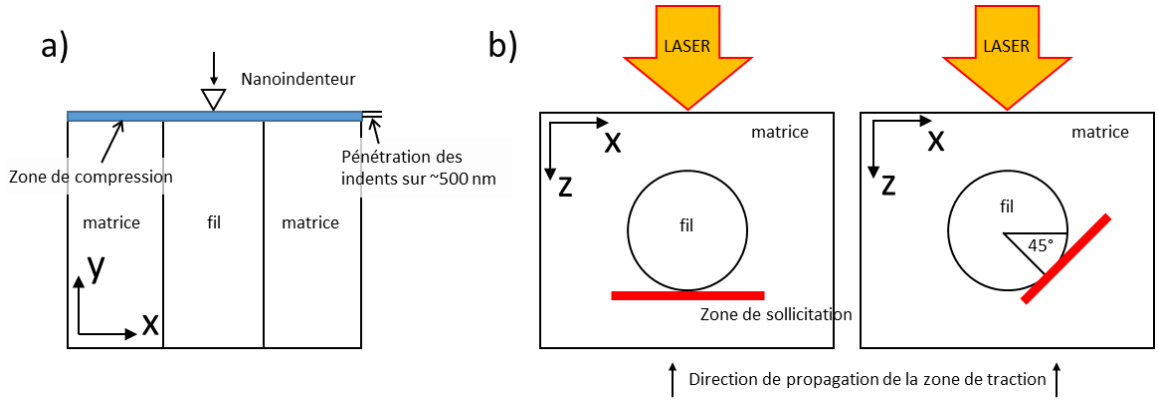


Figure V.14 : Représentation schématique des sollicitations subies par le composite monofilamentaire a) en nanoindentation, b) lors d'un test par choc laser.

Concernant les tests par choc laser, l'état de contrainte au niveau du fil est un état complexe qui varie en fonction de l'avancée des ondes dans le matériau. Si l'on se concentre sur les phénomènes mis en jeu dans le plan (x,z), l'onde de choc se propage dans un plan parallèle à la surface de contact du faisceau laser (x,y) et se déplace suivant l'axe z. Lorsque les deux ondes de détente se croisent, une zone de traction intense est créée, et va se propager vers l'avant de l'échantillon (*cf.* chapitre IV.3, p.166). Au passage de cette zone, l'interface fil/matrice est soumise d'abord en face arrière à une forte contrainte de traction σ_{zz} (Figure V.14b). Puis, la zone se propage autour du fil et des contraintes de cisaillement vont se former à l'interface, en particulier à 45° (Figure V.14b). Entre ces deux stades, l'interface subit une combinaison de contraintes. Cette complexité des tenseurs de contraintes explique l'observation des endommagements à l'interface dans toutes les directions autour du fil (Figure IV.29, p.167). Les résultats obtenus donnent donc les seuils d'endommagement pour cet état particulier de contraintes.

Enfin, les mesures par corrélation d'images numériques sur les micro-éprouvettes monofilamentaires ont été réalisées lors d'essais de traction appliqués suivant l'axe x. Les mesures de champs de déformations sur la face des éprouvettes donnent donc accès à ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{xy} (Figure V.15a), et les mesures sur la tranche à ε_{xx}, ε_{zz} et ε_{xz} (Figure V.15b). Ces mesures sont complémentaires aux tests précédents et seront détaillées par la suite.

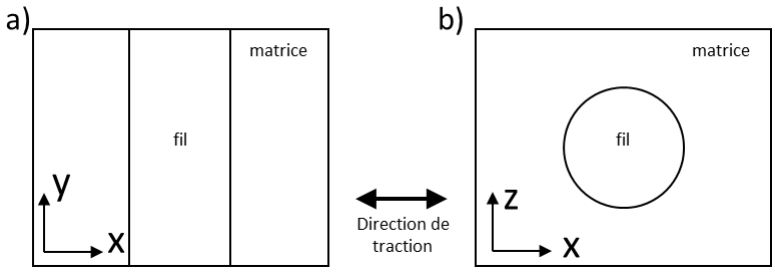


Figure V.15 : Représentation schématique de la sollicitation subie par le composite monofilamentaire en traction (exemple avec le fil à 90°) a) pour les mesures par DIC sur la face, b) pour les mesures par DIC sur la tranche.

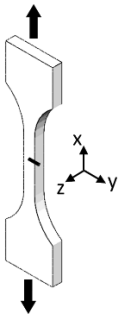
V.2.2 Apport de la corrélation d'images numériques

La méthode de corrélation d'images peut permettre de déterminer *in fine* le comportement mécanique local en tout point de la zone étudiée. Les courbes contrainte-déformation ont été tracées à partir de l'évolution de la déformation (mesurée en plusieurs points sur les champs de déformation) en fonction de la contrainte appliquée, afin d'approcher les lois de comportement locales. Les points sont choisis sur la tranche dans trois zones caractéristiques : dans la résine, au milieu de la section du fil et à la limite fil/matrice.

Pour comprendre l'état de contraintes dans chacune de ces zones, le calcul par éléments finis effectué sur une éprouvette monofilamentaire avec un fil à 90° a été utilisé. L'analyse des résultats obtenus sur la tranche par le modèle numérique montre que l'état de contrainte uniaxiale induit par l'essai de traction n'est conservé que dans la résine, assez loin du fil. En effet, loin du fil la contrainte longitudinale est largement supérieure aux autres contraintes : σ_{xx} vaut environ 60 MPa alors que toutes les autres contraintes sont bien plus faibles (Tableau V.3). Au contraire, dans le fil, la contrainte transverse σ_{yy} est plus intense que la contrainte longitudinale σ_{xx} (-84 MPa contre 65 MPa). Enfin, dans les éléments de part et d'autre de l'interface fil/matrice, on retrouve également une contrainte transverse σ_{yy} plus élevée que la contrainte longitudinale σ_{xx} (-142 MPa contre 80 MPa). Le modèle étant fortement simplifié, ces valeurs de contraintes ne correspondent pas à la réalité. Par conséquent, l'analyse des déformations mesurées par DIC ne pourra pas se faire en fonction de la contrainte locale dans la zone considérée, mais sera réalisée en utilisant la contrainte macroscopique de traction appliquée à l'échantillon.

Tableau V.3 : Extrema de chaque type de contrainte relevés sur la tranche dans le modèle numérique avec le fil de chanvre orienté à 90° (pour un déplacement appliqué de 0,61 mm).

		σ_{xx} (MPa)	σ_{yy} (MPa)	σ_{zz} (MPa)	σ_{xy} (MPa)	σ_{yz} (MPa)	σ_{xz} (MPa)
Fil	Max	64,6	16,7	16,7	13,7	14,6	3,18
	Min	53,4	-84,1	3,25	-13,7	-14,6	-3,18
Interface fil/matrice	Max	79,9	25,9	25,7	18,4	22,2	21,3
	Min	50,9	-142	3,19	-18,4	-22,2	-21,3
Résine	Max	60,6	12,5	0,161	0,272	0,00399	0,207
	Min	59,8	-0,23	-0,367	-0,272	-0,00399	-0,207



V.2.2.1 Éprouvettes monofilamentaires chanvre/époxy 45°

Pour les éprouvettes dans lesquelles le fil est orienté à 45° (Figure V.16 à V.18), le point choisi pour représenter l'interface est situé du côté de la section où les déformations sont les plus importantes. La Figure V.16 présente les déformations longitudinales locales mesurées en fonction de la contrainte macroscopique appliquée sur deux éprouvettes chanvre/Greenpoxy avec et sans vieillissement hydrique. Pour les deux éprouvettes, on ne constate quasiment pas de différence entre les déformations relevées dans la résine et dans le fil. De plus, leur comportement est très proche du comportement macroscopique mesuré par suivi de marqueurs (représenté en bleu sur la Figure V.16). Cela montre que les hétérogénéités de déformations sont très localisées, et que de grandes déformations se développent de préférence dans la zone interfaciale du côté où le fil est plus fin. De plus, on notera dans la Figure V.16 que l'écart entre les déformations les plus importantes (à l'interface) et les plus faibles (dans la résine et le fil) s'accentue avec la contrainte appliquée.

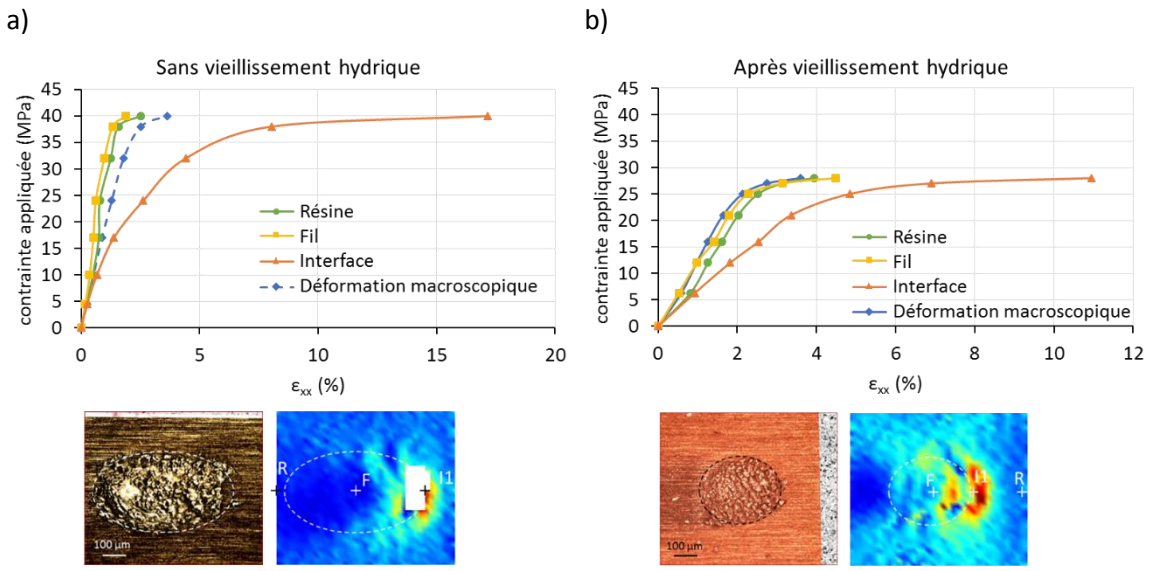


Figure V.16 : Évolution des déformations longitudinales mesurées par DIC en différents points en fonction de la contrainte macroscopique appliquée, pour les éprouvettes a) MFG3-45-3T et b) MFG2-45-4VT.

La Figure V.17 permet de comparer dans un même graphique les déformations longitudinales locales des éprouvettes chanvre/Greenpoxy 45° vieillie et non vieillie. La diminution du module apparent après le vieillissement hydrique est bien visible, dans les trois zones concernées. De plus, la déformation plastique apparaît pour des niveaux de contraintes appliquées plus faibles dans l'éprouvette vieillie que dans l'éprouvette non vieillie, en accord avec les mesures macroscopiques réalisées.

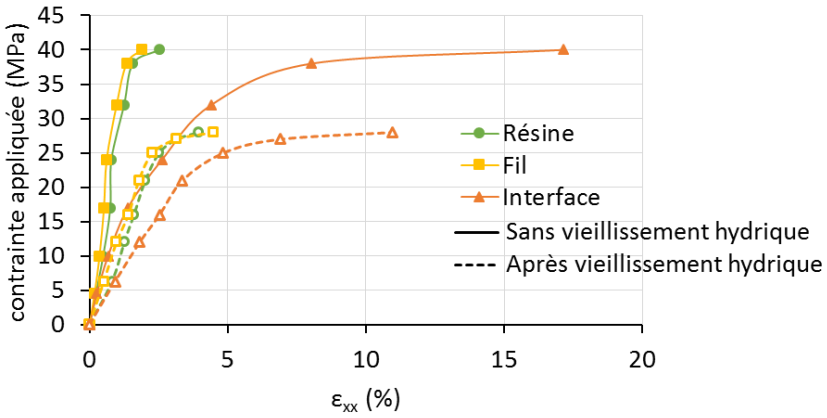


Figure V.17 : Évolution des déformations longitudinales mesurées par DIC en différents points en fonction de la contrainte appliquée pour les éprouvettes monofilamentaires chanvre/Greenpoxy 45° avec et sans vieillissement hydrique.

En ce qui concerne les échantillons à matrice Epolam, l'éprouvette chanvre/Epolam 45° non vieillie affiche un comportement similaire à celui du composite chanvre/Greenpoxy (Figure V.18a). Les déformations longitudinales mesurées dans la résine et au milieu du fil sont proches et les déformations les plus grandes sont mesurées au niveau de la zone interfaciale. Pour l'échantillon vieilli (Figure V.18b), il faut noter que le champ de mesures est très bruité, avec de nombreux points erronés. Cela explique sans doute la faible déformation finale relevée à l'interface.

Les modules apparents calculés à partir des courbes précédentes sont regroupés dans la Figure V.19. Cependant, il faut souligner que les problèmes de corrélation au niveau de la section du fil dans les éprouvettes chanvre/Epolam n'ont pas permis de déterminer correctement le module apparent dans cette zone. À l'échelle macroscopique, le module diminue après le vieillissement hydrique, quelle que soit la matrice utilisée. En revanche, à l'échelle locale les comportements des constituants peuvent être différents. Ainsi, les valeurs obtenues à partir des suivis de points montrent que le module apparent de la résine Greenpoxy diminue de près de 50 % après le vieillissement hydrique, tandis que celui de la résine Epolam reste stable. Les essais de traction sur les éprouvettes de résines seules ont précédemment montré une perte de 20 % de la

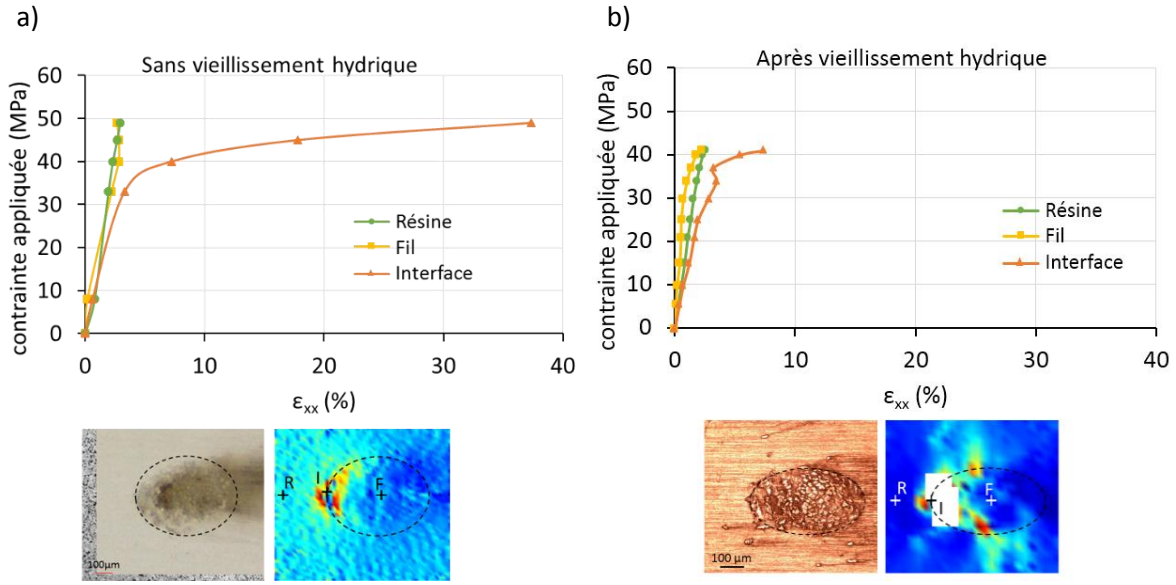


Figure V.18 : Évolution des déformations longitudinales mesurées par DIC en différents points en fonction de la contrainte appliquée, pour les éprouvettes a) MFE2-45-1T et b) MFE2-45-4VT.

valeur du module de Young pour la résine Greenpoxy et de 14 % pour l'Epolam. Dans des proportions différentes, on retrouve néanmoins la sensibilité au vieillissement hydrique plus grande de la Greenpoxy à l'échelle microscopique. Dans le fil, la diminution du module apparent est d'environ 60 %. Cette valeur est largement supérieure aux mesures sur les fibres réalisées par nanoindentation (diminution du module réduit des fibres entre 14 % et 20 %), mais celles-ci ne concernent que le matériau à sa surface, sans déformation du fil dans son ensemble à l'inverse d'un essai de traction pour lequel la sollicitation est différente. Dans la zone interfaciale, l'évolution du module apparent avec le vieillissement hydrique est de -57 % pour le composite chanvre/Greenpoxy et de +29 % pour le chanvre/Epolam. Les modifications sont dans ce cas très hétérogènes, mais montrent à nouveau une plus grande sensibilité du composite chanvre/Greenpoxy au vieillissement hydrique.

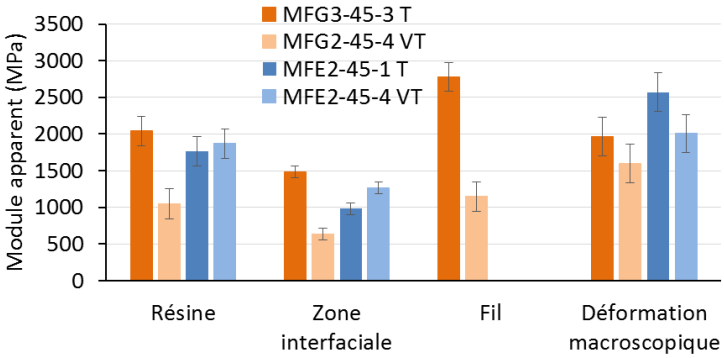


Figure V.19 : Modules apparents mesurés en différents points sur la tranche d'éprouvettes chanvre/Greenpoxy (MFG-45) et chanvre/Epolam (MFE-45), avec et sans vieillissement hydrique.

V.2.2.2 Éprouvettes monofilamentaires chanvre/époxy 90°

La même analyse a été effectuée sur les échantillons monofilamentaires avec le fil orienté à 90°. Tout d'abord, on s'intéresse ici aux composites à matrice Greenpoxy. Dans cette configuration, ce sont les déformations mesurées au centre des fils qui sont les plus élevées dans l'éprouvette chanvre/Greenpoxy (Figure V.20). Les plus faibles sont mesurées dans la résine et les points de la zone interfaciale présentent des déformations intermédiaires. De plus, plus le niveau de contrainte appliquée est élevé, plus l'écart entre les valeurs de déformations minimales et maximales augmente, ce qui illustre le développement des hétérogénéités dans le matériau. Par exemple, pour une contrainte appliquée de 41 MPa, la déformation au centre du fil est six fois supérieure à la déformation du point dans la résine. En comparant les pentes initiales des courbes, on observe que la résine possède le module apparent le plus élevé, que ce soit sans ou après vieillissement hydrique. Ces résultats sont cohérents avec le fait que, dans cette configuration, le fil est sollicité dans sa direction transverse, et son module est donc inférieur à celui de la résine (Tableau V.1). Quant à l'interface fil/résine, elle présente une valeur de module apparent intermédiaire.

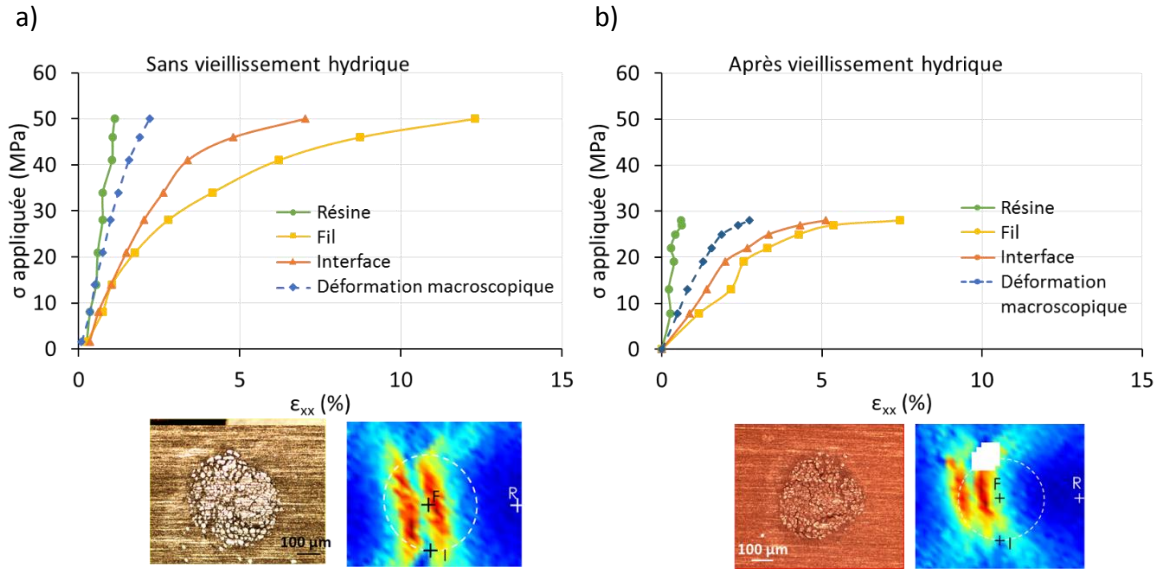


Figure V.20 : Évolution des déformations longitudinales mesurées par DIC en différents points en fonction de la contrainte appliquée pour les éprouvettes a) MFG2-90-5 T et b) MFG2-90-3 VT.

La Figure V.21 permet de comparer ces courbes sans et après vieillissement hydrique. L'influence de l'eau est surtout marquée dans le fil et à l'interface fil/résine. Il faut par exemple 34 MPa pour atteindre 2,6 % de déformation dans la zone interfaciale de l'éprouvette non vieillie mais seulement 22 MPa environ pour l'éprouvette vieillie. Le dernier point de chaque courbe ne représente pas les propriétés à rupture car la dernière image traitée par corrélation d'image est réalisée avant la rupture ; mais on peut néanmoins remarquer la tendance à la diminution de la contrainte à rupture après le vieillissement hydrique. Par exemple, à la dernière image prise avant la rupture (à 92 % et 98 % de l'allongement à rupture selon l'éprouvette) une déformation de 7,5 % est mesurée dans le fil pour une contrainte appliquée de 43 MPa sur l'éprouvette non vieillie

alors que cette déformation est atteinte pour une contrainte de 28 MPa seulement dans l'éprouvette vieillie.

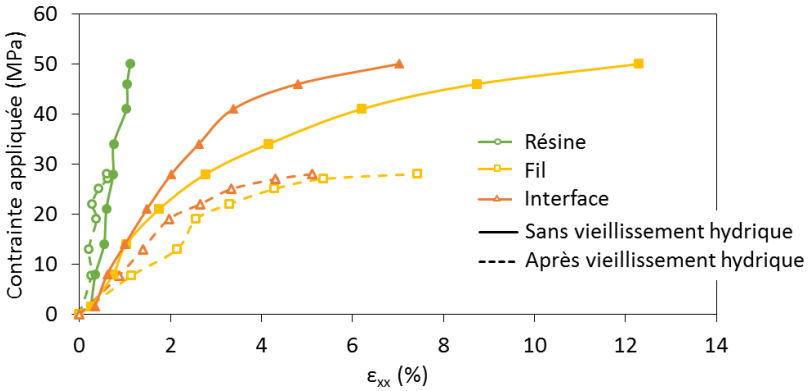


Figure V.21 : Évolution des déformations longitudinales mesurées par DIC en différents points en fonction de la contrainte appliquée pour les éprouvettes monofilamentaires chanvre/Greenpoxy 90° avec et sans vieillissement hydrique.

On retrouve les mêmes comportements sur les éprouvettes chanvre/Epolam (Figure V.22) que sur les chanvre/Greenpoxy. Les déformations les plus importantes sont mesurées dans le fil, suivies de celles de la zone interfaciale puis de la résine et l'écart entre les déformations élevées et faibles augmente avec le niveau de contrainte appliquée. Par exemple, pour une contrainte appliquée de 8 MPa environ, cet écart est de $1{,}05.10^{-2}$ pour l'éprouvette MFE2-90-4 T et de $1{,}92.10^{-2}$ pour l'éprouvette MFE2-90-3 VT. À environ 40 MPa, cet écart est de $8{,}75.10^{-2}$ et de $24{,}54.10^{-2}$ pour les éprouvettes non vieillie et vieillie, respectivement. On retrouve également que les déformations sont plus importantes pour l'éprouvette vieillie, comme mesuré précédemment le long de lignes horizontales traversant les champs de mesure (section IV.4.2 p.174).

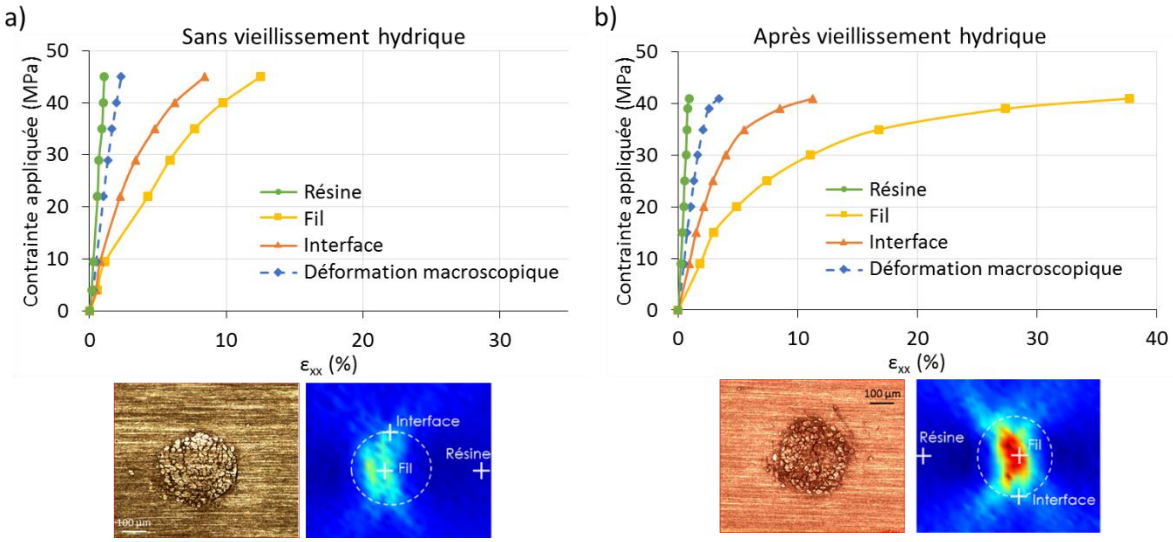


Figure V.22 : Évolution des déformations longitudinales mesurées par DIC en différents points en fonction de la contrainte appliquée, pour les éprouvettes a) MFE2-90-4 T et b) MFE2-90-3VT.

La superposition des courbes obtenues pour le composite monofilamentaire chanvre/Epolam 90° avec et sans vieillissement hydrique est présentée sur la Figure V.23. Dans le fil, pour une contrainte appliquée de 40 MPa, on mesure 9,8 % de déformation longitudinale sur l'éprouvette non vieillie et 32 % sur l'éprouvette vieillie. Par contre, les évolutions des déformations en fonction de la contrainte appliquée restent proches dans la résine et à l'interface.

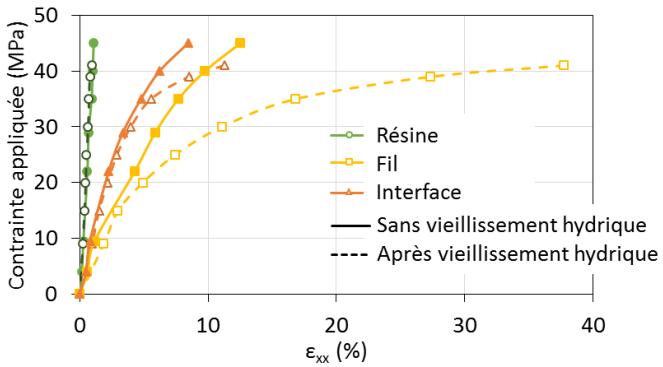


Figure V.23 : Évolution des déformations longitudinales mesurées par DIC en différents points en fonction de la contrainte appliquée pour les éprouvettes monofilamentaires chanvre/Epolam 90° avec et sans vieillissement hydrique.

Les modules apparents des éprouvettes pour les deux résines avec le fil orienté à 90° sont regroupés dans la Figure V.24.

En ce qui concerne les éprouvettes non vieillies, le module apparent au niveau des points dans le fil est égal à 825 MPa avec la résine Epolam et 1574 MPa avec la résine Greenpoxy. Ces valeurs confirment l'ordre de grandeur du module transverse du fil utilisé dans le modèle numérique (1264 MPa) (Tableau V.1). Pour les points dans la zone interfaciale, les modules apparents des échantillons non vieillis sont de 1869 MPa pour le chanvre/Greenpoxy et 1171 MPa pour le chanvre/Epolam. Il semblerait donc qu'il y ait initialement une meilleure adhérence du fil à la résine partiellement bio-sourcée qu'à l'Epolam. Cela pourrait expliquer que la cinétique d'endommagement observée le long du fil soit plus lente avec la résine Greenpoxy qu'avec la résine Epolam (*cf.* § IV.1.2.2 p.147).

Pour les éprouvettes vieillies et non vieillies, les valeurs des modules macroscopiques sont comprises entre les modules apparents mesurés dans la résine et dans les deux autres zones. Cela correspond au fait que le comportement macroscopique d'un composite est un mélange des comportements locaux de chaque constituant.

Il est reporté dans la littérature que le vieillissement hydrique diminue le module de Young des résines époxy [88,95,132], mais les modules apparents des résines présentés ici ont une légère tendance à augmenter après le vieillissement. Cela est certainement dû au fait que les points sélectionnés dans la résine ne sont pas situés assez loin du fil mais dans sa zone d'influence. En effet, la taille de la zone étudiée est limitée par le système optique. Cela explique également la

différence avec les modules apparents mesurés dans la résine dans les échantillons avec un fil orienté à 45° (Figure V.19). Dans la zone interfaciale et dans le fil, on peut remarquer que le module apparent décroit après le vieillissement hydrique. La diminution au niveau du fil est de 39 % pour les composites chanvre/Epolam et de 56 % pour le chanvre/Greenpoxy. L'écart entre ces valeurs est grand, mais on retrouve la diminution mesurée dans le composite chanvre/Greenpoxy 45° (-59 %). Dans la zone interfaciale, la diminution du module apparent de 20 % pour le composite chanvre/Epolam et de 48 % pour le chanvre/Greenpoxy indique que le module apparent mesuré entre le chanvre et la résine partiellement bio-sourcée est plus sensible à l'effet du vieillissement hydrique que dans le composite à matrice Epolam. Ce résultat est en accord avec les mesures réalisées lors des essais par chocs laser, pour lesquelles le composite chanvre/Greenpoxy apparaît plus sensible au vieillissement hydrique, bien que les modes de sollicitations soient différents (*cf.* Figure V.14b).

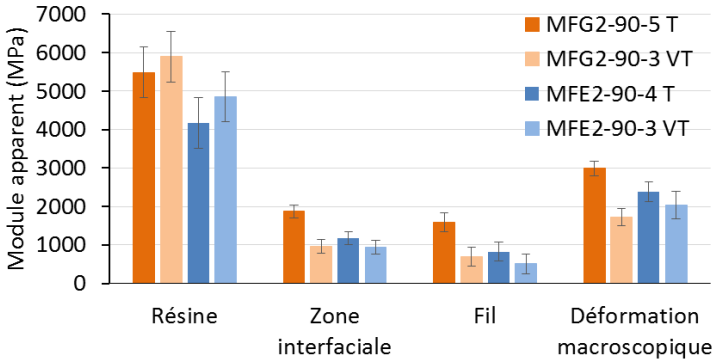


Figure V.24 : Modules apparents mesurés en différents points sur la tranche d'éprouvettes chanvre/Greenpoxy (MFG-90) et chanvre/Epolam (MFE-90), avec et sans vieillissement hydrique.

Ces résultats constituent une première étape vers la détermination des lois de comportement locales. Pour remplacer la contrainte appliquée par la contrainte locale dans les courbes contrainte-déformation, et ainsi obtenir le comportement local de chaque constituant, une comparaison itérative entre le modèle par éléments finis et les résultats expérimentaux serait nécessaire afin de réaliser une optimisation des paramètres numériques de l'interface.

Bilan de la Partie V

Une modélisation numérique de l'essai de traction sur les éprouvettes monofilamentaires avec le fil à 90° ou à 45° a été développée par éléments finis. Le modèle utilise une géométrie simplifiée du fil de chanvre et considère une interface fil/résine parfaite. Cependant, la comparaison avec les champs de déformation obtenus par corrélation d'images montre qu'il reproduit qualitativement les champs de déformations mesurées.

Afin d'approcher la loi de comportement locale dans les différents constituants du composite (résine, fil et zone interfaciale), la contrainte macroscopique appliquée a été utilisée pour tracer les courbes contrainte-déformation locales mesurées par corrélation d'images. Cette démarche permet de mesurer les modules apparents locaux dans chaque constituant, pour les composites chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy, avant et après vieillissement hydrique. Les résultats montrent dans tous les cas une baisse significative du module apparent dans le fil après vieillissement, ce qui est cohérent avec son caractère fortement hydrophile. De plus, on mesure une baisse du module apparent à l'interface après vieillissement, plus ou moins marquée selon l'orientation du fil (et par conséquent selon l'état local de contraintes) et le type de résine (chaque résine ayant sa propre composition chimique). D'autre part, les autres tests réalisés sur les éprouvettes monofilamentaires (nanoindentation et choc laser) permettent d'obtenir des données pour d'autres modes et d'autres vitesses de sollicitation.

L'amélioration des modèles numériques des éprouvettes monofilamentaires, en permettant d'utiliser les contraintes locales associées aux déformations expérimentales mesurées localement, permettrait d'affiner les lois de comportement des constituants du composite. À terme, celles-ci pourraient être ensuite réutilisées dans des modèles numériques de composite tissé afin de retrouver les évolutions des propriétés macroscopiques en traction après un vieillissement hydrique.

Conclusions et perspectives

Afin de développer l'usage des composites à renfort de fibres végétales, la connaissance de leur comportement mécanique après un vieillissement hydrique et les mécanismes d'endommagement qui y sont associés paraît indispensable. Ce travail de thèse a consisté à mesurer l'évolution des propriétés mécaniques d'éco-composite chanvre/époxy après un vieillissement hydrique et à étudier les mécanismes d'endommagement à l'échelle du fil, à l'origine de cette évolution.

L'absorption d'eau dans les composites chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy a tout d'abord été analysée. La caractérisation thermomécanique par DMA des deux résines (Epolam et Greenpoxy) après différentes durées d'immersion ont mis en évidence l'effet plastifiant de l'eau (diminution de T_g et du module de conservation à l'ambiante). Les analyses par DSC ont révélé l'irréversibilité du vieillissement hydrique. En plus de l'effet plastifiant de l'eau, en théorie réversible, d'autres phénomènes tels que l'hydrolyse agissent donc sur ces résines. L'absorption d'eau des différents composites a montré que les composants du matériau jouent un rôle important dans la capacité d'absorption du matériau final. Ainsi, la résine Greenpoxy et ses composites absorbent davantage d'eau que la résine Epolam et ses composites. Les éprouvettes réalisées à l'aide du tissu Brison absorbent quant à elles moins d'eau que les éprouvettes de composites à tissu Oléron. Les grammages et architectures différents des tissus expliquent cette différence. En comparaison, le composite à renfort de verre est naturellement le matériau qui absorbe le moins d'eau. De plus, il a été montré que le modèle de Langmuir est mieux adapté pour reproduire la cinétique d'absorption des éco-composites étudiés.

Les tests de traction réalisés sur ces éprouvettes de composites ont confirmé une diminution du module de Young et de la contrainte à rupture, et une augmentation de la déformation à rupture après vieillissement hydrique. Etant donné que les fibres de verre ne sont pas modifiées par l'eau, les composites à renfort de verre sont ceux dont les propriétés sont les moins affectées par le vieillissement hydrique. De plus, des essais de traction CRP (chargements répétés progressifs) couplés avec des mesures d'émission acoustique et des observations par tomographie X ont été réalisés sur deux éprouvettes Oléron/Epolam $[(\pm 45)]_7$, vieillie et non vieillie. Les résultats obtenus ont permis de mettre en relation le volume de fissures résiduelles à chaque cycle de traction avec le nombre cumulé d'événements acoustiques, qui est d'ailleurs significativement plus important pour l'éprouvette vieillie.

Des observations microscopiques d'éprouvettes monofilamentaires, constituées d'un seul fil de chanvre imprégné dans une micro-éprouvette de résine, ont également été réalisées. D'une part, elles ont confirmé que les endommagements, qui apparaissent sous la forme d'un blanchiment et qui sont observés après un vieillissement hydrique sur les éprouvettes de composites tissés, ont pour origine des fissures créées entre les fibres et la matrice. De plus, ces fissures apparaissent à la désorption et ne sont pas présentes tant que le matériau demeure dans

l'eau. D'autre part, l'observation des fissures créées à la désorption le long du fil de chanvre a montré que leurs propagations sont différentes en fonction de la résine utilisée.

Plusieurs types d'essais mécaniques ont ensuite été réalisés sur les éprouvettes monofilamentaires chanvre/Epolam et chanvre/Greenpoxy. Des tests de nanoindentation ont montré que la diminution des propriétés dans la résine, dans le fil ou dans la zone interfaciale fibre/matrice est la même quelle que soit la résine utilisée. En revanche, le seuil d'endommagement interfacial du composite chanvre/Greenpoxy est plus sensible au vieillissement hydrique que celui du chanvre/Epolam, comme l'ont montré les tests par choc laser. Les mesures par corrélation d'images numériques ont été effectuées avec le fil dans deux orientations différentes (90° ou 45° par rapport à la direction de traction). Dans les deux cas, l'augmentation progressive des déformations avec le niveau de contrainte appliquée a pu être mise en relation avec la position du fil sous-jacent. Les déformations mesurées sur la tranche sont plus élevées au niveau du fil, qui agit comme un concentrateur de contraintes. En ce qui concerne le vieillissement hydrique, les déformations mesurées sont plus importantes pour les éprouvettes vieillies, et cette augmentation est plus marquée pour les éprouvettes chanvre/Greenpoxy. Cela indique ici encore une plus grande sensibilité du composite chanvre/Greenpoxy face à l'absorption d'eau.

Ce travail a également proposé une analyse fine des champs de déformations, qui permet d'approcher les lois de comportement locales en différents points de la section du fil dans les composites monofilamentaires. Une modélisation numérique simplifiée a été développée en parallèle à l'aide d'un code éléments finis, avec des premiers résultats encourageants. Les champs de déformations sont bien reproduits et l'utilisation d'un modèle amélioré pourrait permettre de déterminer les contraintes locales, et par conséquent les lois de comportement locales, en tout point dans et autour du fil de chanvre.

Grâce aux différents essais réalisés dans ce travail, permettant de tester l'interface fil/matrice avec diverses sollicitations, une base de données expérimentales originale a pu être constituée. Elle pourra être utilisée pour développer des modèles représentatifs de ces composites. Pour compléter et améliorer les connaissances sur ces matériaux, de nombreuses perspectives sont envisageables. Par exemple, des essais de traction réalisés sur des éprouvettes vieillies et testées dans le même milieu hygrothermique pourraient mettre en évidence l'effet, significatif ou non, de la désorption qui se produit dès que les éprouvettes sont sorties de l'eau et testées à l'ambiante. Les connaissances relatives à ces composites pourraient également être étendues par la réalisation d'essais de fatigue avec vieillissement hydrique, dans une enceinte climatique ou après désorption totale. Cela apporterait des informations précieuses sur la durée de vie de ces matériaux soumis à un environnement agressif.

Les mesures à l'échelle du fil pourraient participer à l'amélioration des propriétés mécaniques et/ou la résistance au vieillissement hydrique des composites chanvre/époxy en testant des fils ayant subi différents types de traitements. L'influence de l'angle de torsion du fil sur les mesures des déformations locales pourrait aussi être étudié. Il pourrait également être

intéressant de mesurer les déformations localisées autour d'un fil sur la tranche d'un composite tissé, afin d'explorer les effets des fils voisins. Enfin, l'amélioration du modèle passerait par une meilleure définition de l'interface fil/matrice et par la prise en compte de critères d'endommagement et de rupture. L'utilisation d'éléments cohésifs est envisageable, ou d'une couche supplémentaire, entre le fil et la matrice, d'un matériau aux propriétés mécaniques intermédiaires et progressives.

Bibliographie

[1] C. Bonnafous, Analyse multi échelle des mécanismes d'endommagement de composites chanvre/époxy à renforts tissés. Caractérisation de l'interface fibre/matrice., Thèse, ENSMA, 2010.

[2] D.S. de Vasconcellos, Comportement en fatigue avant et après impact de composites tissés chanvre/époxy, Thèse, ENSMA, 2013.

[3] Flax and hemp fibres: a natural solution for the composite industry, 1. ed, JEC Composites, Paris, 2012.

[4] M.P.M. Dicker, P.F. Duckworth, A.B. Baker, G. Francois, M.K. Hazzard, P.M. Weaver, Green composites: A review of material attributes and complementary applications, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 56 (2014) 280–289.

[5] D.B. Dittenber, H.V.S. GangaRao, Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 43 (2012) 1419–1429.

[6] K.L. Pickering, M.G.A. Efendy, T.M. Le, A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 83 (2016) 98–112.

[7] D.U. Shah, Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review, J. Mater. Sci. 48 (2013) 6083–6107.

[8] J. Gassan, A.K. Bledzki, Thermal degradation of flax and jute fibers, J. Appl. Polym. Sci. 82 (2001) 1417–1422.

[9] S. Liang, H. Nouri, E. Lafranche, Thermo-compression forming of flax fibre-reinforced polyamide 6 composites: influence of the fibre thermal degradation on mechanical properties, J. Mater. Sci. 50 (2015) 7660–7672.

[10] A. Abot, C. Bonnafous, F. Touchard, F. Thibault, L. Chocinski-Arnault, R. Lemoine, et al., Effects of cultural conditions on the hemp (Cannabis sativa) phloem fibres: Biological development and mechanical properties, J. Compos. Mater. 47 (2013) 1067–1077.

[11] K. Charlet, J.-P. Jernot, J. Breard, M. Gomina, Scattering of morphological and mechanical properties of flax fibres, Ind. Crops Prod. 32 (2010) 220–224.

[12] A. Lefeuvre, A. Bourmaud, L. Lebrun, C. Morvan, C. Baley, A study of the yearly reproducibility of flax fiber tensile properties, Ind. Crops Prod. 50 (2013) 400–407.

[13] Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, FAOSTAT, Http://faostat3.fao.org. (2016).

[14] Z. Jankauskienė, B. Butkutė, E. Gruzdevienė, J. Cesevičienė, A.L. Fernando, Chemical composition and physical properties of dew- and water-retted hemp fibers, Ind. Crops Prod. 75 (2015) 206–211.

[15] A.K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview, Macromol. Mater. Eng. 276 (2000) 1–24.

[16] M. Nykter, H.-R. Kymäläinen, A.B. Thomsen, H. Lilholt, H. Koponen, A.-M. Sjöberg, et al., Effects of thermal and enzymatic treatments and harvesting time on the microbial quality and chemical composition of fibre hemp (Cannabis sativa L.), Biomass Bioenergy. 32 (2008) 392–399.

[17] B.M. Pejic, M.M. Kostic, P.D. Skundric, J.Z. Praskalo, The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers, Bioresour. Technol. 99 (2008) 7152–7159.

[18] B. Madsen, P. Hoffmeyer, A.B. Thomsen, H. Lilholt, Hemp yarn reinforced composites – I. Yarn characteristics, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 38 (2007) 2194–2203.

[19] B. Madsen, P. Hoffmeyer, H. Lilholt, Hemp yarn reinforced composites – II. Tensile properties, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 38 (2007) 2204–2215.

[20] I. Van de Weyenberg, T. Chi Truong, B. Vangrimde, I. Verpoest, Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 37 (2006) 1368–1376.
[21] Q. Liu, M. Hughes, The fracture behaviour and toughness of woven flax fibre reinforced epoxy composites, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 39 (2008) 1644–1652.
[22] D.U. Shah, P.J. Schubel, P. Licence, M.J. Clifford, Hydroxyethylcellulose surface treatment of natural fibres: the new “twist” in yarn preparation and optimization for composites applicability, J. Mater. Sci. 47 (2011) 2700–2711.
[23] J.M.F.A. Blanchard, A.J. Sobey, J.I.R. Blake, Multi-scale investigation into the mechanical behaviour of flax in yarn, cloth and laminate form, Compos. Part B Eng. 84 (2016) 228–235.
[24] D.U. Shah, Natural fibre composites: Comprehensive Ashby-type materials selection charts, Mater. Des. 1980-2015. 62 (2014) 21–31.
[25] B. Madsen, A. Thygesen, H. Lilholt, Plant fibre composites – porosity and volumetric interaction, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 1584–1600.
[26] P.V. Joseph, M.S. Rabello, L.H.C. Mattoso, K. Joseph, S. Thomas, Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites, Compos. Sci. Technol. 62 (2002) 1357–1372.
[27] N. Le Moigne, M. Longerey, J.-M. Taulemesse, J.-C. Bénézet, A. Bergeret, Study of the interface in natural fibres reinforced poly(lactic acid) biocomposites modified by optimized organosilane treatments, Ind. Crops Prod. 52 (2014) 481–494.
[28] A. May-Pat, A. Valadez-González, P.J. Herrera-Franco, Effect of fiber surface treatments on the essential work of fracture of HDPE-continuous henequen fiber-reinforced composites, Polym. Test. 32 (2013) 1114–1122.
[29] A. le Duigou, A. Bourmaud, E. Balnois, P. Davies, C. Baley, Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle, Ind. Crops Prod. 39 (2012) 31–39.
[30] B. Baghaei, M. Skrifvars, M. Salehi, T. Bashir, M. Rissanen, P. Nousiainen, Novel aligned hemp fibre reinforcement for structural biocomposites: Porosity, water absorption, mechanical performances and viscoelastic behaviour, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 61 (2014) 1–12.
[31] R. Dunne, D. Desai, R. Sadiku, J. Jayaramudu, A review of natural fibres, their sustainability and automotive applications, J. Reinf. Plast. Compos. 35 (2016) 1041–1050.
[32] SAFILIN - Le Filateur européen de fils de Lin et de Chanvre, (n.d.).
[33] D.U. Shah, P.J. Schubel, M.J. Clifford, P. Licence, Fatigue characterisation of natural fibre composites for small-scale wind turbine blade applications, ECCM15, Venice, 2012.
[34] La technologie greenK®, NOTOX Planches Surf Fr. (2015).
[35] A. Grenetier, Le lin dans le ski, état de l’art et perspectives, Colloque Fatigue et durabilité des composites biosourcés, Besançon, 2016.
[36] A. Bergeret, P. Krawczak, Liaison renfort/matrice Définition et caractérisation, Tech. Ing. TIB144DUO (2006).
[37] P.J. Herrera-Franco, L.T. Drzal, Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites, Composites. 23 (1992) 2–27.
[38] B. Miller, P. Muri, L. Rebenfeld, A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface, Compos. Sci. Technol. 28 (1987) 17–32.
[39] H.F. Wang, J.C. Nelson, W.W. Gerberich, H.E. Deve, Evaluation of in situ mechanical properties of composites by using nanoindentation techniques, Acta Metall. Mater. 42 (1994) 695–700.
[40] P.S. Chua, M.R. Piggott, The glass fibre-polymer interface: II—Work of fracture and shear stresses, Compos. Sci. Technol. 22 (1985) 107–119.
[41] E. Mäder, S. Gao, R. Plonka, Static and dynamic properties of single and multi-fiber/epoxy composites modified by sizings, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 1105–1115.

[42] F. Vautard, P. Fioux, J. Schultz, M. Nardin, B. Defoort, Using the thiol-ene reaction to improve adhesion strength in carbon fiber-acrylate composites cured by ultra violet light, Appl. Surf. Sci. 286 (2013) 12–21.

[43] B. Liu, Z. Liu, X. Wang, G. Zhang, S. Long, J. Yang, Interfacial shear strength of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide measured by the microbond test, Polym. Test. 32 (2013) 724–730.

[44] H. Wang, H. Wang, W. Li, D. Ren, Y. Yu, An improved microbond test method for determination of the interfacial shear strength between carbon fibers and epoxy resin, Polym. Test. 32 (2013) 1460–1465.

[45] D.O. Castro, A. Ruvolo-Filho, E. Frollini, Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass, Polym. Test. 31 (2012) 880–888.

[46] H. Luo, G. Xiong, C. Ma, P. Chang, F. Yao, Y. Zhu, et al., Mechanical and thermo-mechanical behaviors of sizing-treated corn fiber/polylactide composites, Polym. Test. 39 (2014) 45–52.

[47] T.-T.-L. Doan, H. Brodowsky, E. Mäder, Jute fibre/epoxy composites: Surface properties and interfacial adhesion, Compos. Sci. Technol. 72 (2012) 1160–1166.

[48] T.H.D. Sydenstricker, S. Mochnaz, S.C. Amico, Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites, Polym. Test. 22 (2003) 375–380.

[49] J.-M. Park, S.T. Quang, B.-S. Hwang, K.L. DeVries, Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission, Compos. Sci. Technol. 66 (2006) 2686–2699.

[50] S.J. Eichhorn, R.J. Young, Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets, Compos. Sci. Technol. 64 (2004) 767–772.

[51] F.G. Torres, M.L. Cubillas, Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene, Polym. Test. 24 (2005) 694–698.

[52] G.W. Beckermann, K.L. Pickering, Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Micro-mechanics and strength prediction modelling, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 40 (2009) 210–217.

[53] R. Joffe, J. Andersons, L. Wallström, Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 34 (2003) 603–612.

[54] J.T. Kim, A.N. Netravali, Development of aligned-hemp yarn-reinforced green composites with soy protein resin: Effect of pH on mechanical and interfacial properties, Compos. Sci. Technol. 71 (2011) 541–547.

[55] C. Guillebaud-Bonnafous, D. Vasconcellos, F. Touchard, L. Chocinski-Arnault, Experimental and numerical investigation of the interface between epoxy matrix and hemp yarn, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 43 (2012) 2046–2058.

[56] J.-K. Kim, A. Hodzic, Nanoscale characterisation of thickness and properties of interphase in polymer matrix composites, J. Adhes. 79 (2003) 383–414.

[57] J.-K. Kim, M.-L. Sham, J. Wu, Nanoscale characterisation of interphase in silane treated glass fibre composites, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 32 (2001) 607–618.

[58] S.-H. Lee, S. Wang, G.M. Pharr, H. Xu, Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 38 (2007) 1517–1524.

[59] A.M. Díez-Pascual, M.A. Gómez-Fatou, F. Ania, A. Flores, Nanoindentation in polymer nanocomposites, Prog. Mater. Sci. 67 (2015) 1–94.

[60] A. Hodzic, Z.H. Stachurski, J.K. Kim, Nano-indentation of polymer–glass interfaces Part I. Experimental and mechanical analysis, Polymer. 41 (2000) 6895–6905.

[61] H.N. Dhakal, Z.Y. Zhang, P.N.B. Reis, S.N. Surip, N. Bennett, Evaluation of Water Absorption Damage in Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites by the Nanoindentation Testing, J. Biobased Mater. Bioenergy. 6 (2012) 493–499.
[62] H.N. Dhakal, Z.Y. Zhang, N. Bennett, A. Lopez-Arraiza, F.J. Vallejo, Effects of water immersion ageing on the mechanical properties of flax and jute fibre biocomposites evaluated by nanoindentation and flexural testing, J. Compos. Mater. 48 (2014) 1399–1406.
[63] A. Bourmaud, C. Baley, Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers, Compos. Part B Eng. 43 (2012) 2861–2866.
[64] H. FengLing, Q. Hu, G. WanLin, Microstructures and mechanical properties of fiber cells from Echinocactus grusonii cactus spine, Sci. China-Technol. Sci. 57 (2014) 706–712.
[65] A. Le Duigou, A. Bourmaud, C. Baley, In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing, Ind. Crops Prod. 70 (2015) 204–210.
[66] L. Marrot, A. Lefeuvre, B. Pontoire, A. Bourmaud, C. Baley, Analysis of the hemp fiber mechanical properties and their scattering (Fedora 17), Ind. Crops Prod. 51 (2013) 317–327.
[67] S.S. Nair, D.C. Hurley, S. Wang, T.M. Young, Nanoscale characterization of interphase properties in maleated polypropylene-treated natural fiber-reinforced polymer composites, Polym. Eng. Sci. 53 (2013) 888–896.
[68] J. Vossen, Measurements of Film-Substrate Bond Strength by Laser Spallation, K. Mittal (Ed.), Adhes. Meas. Thin Films Thick Films Bulk Coat., ASTM International, 1978: pp. 122-122–12.
[69] J. Yuan, V. Gupta, Measurement of interface strength by the modified laser spallation technique. I. Experiment and simulation of the spallation process., J. Appl. Phys. 74 (1993) 2388–97.
[70] M. Braccini, M. Dupeux, Mechanics of solid interfaces, Wiley, 2012.
[71] R. Ecault, M. Boustie, F. Touchard, F. Pons, L. Berthe, L. Chocinski-Arnault, et al., A study of composite material damage induced by laser shock waves, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 53 (2013) 54–64.
[72] B. Ehrhart, R. Ecault, F. Touchard, M. Boustie, L. Berthe, C. Bockenheimer, et al., Development of a laser shock adhesion test for the assessment of weak adhesive bonded CFRP structures, Int. J. Adhes. Adhes. 52 (2014) 57–65.
[73] L. Ferrante, J. Tirillò, F. Sarasini, F. Touchard, R. Ecault, M.A. Vidal Urriza, et al., Behaviour of woven hybrid basalt-carbon/epoxy composites subjected to laser shock wave testing: Preliminary results, Compos. Part B Eng. 78 (2015) 162–173.
[74] M.A. Bahlouli, S.M. Guil, S. Ahzi, M. Laberge, Stress–strain response of biomaterials by a digital image correlation method: application to tecoflex, J. Mater. Sci. Technol. 20 (2004) 114–6.
[75] J.D. Lord, D. Penn, P. Whitehead, The Application of Digital Image Correlation for Measuring Residual Stress by Incremental Hole Drilling, Appl. Mech. Mater. 13–14 (2008) 65–73.
[76] J. Lambros, J. Abanto-Bueno, Investigation of crack growth in functionally graded materials using digital image correlation, Eng. Fract. Mech. 69 (2002) 1695–711.
[77] P. Lecomte-Grosbras, B. Paluch, M. Brieu, G.D. Saxcé, L. Sabatier, Interlaminar shear strain measurement on angle-ply laminate free edge using digital image correlation, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 40 (2009) 1911–1920.
[78] G. Nicoletto, G. Anzelotti, E. Riva, Mesoscopic strain fields in woven composites: Experiments vs. finite element modeling, Opt. Lasers Eng. 47 (2009) 352–359.
[79] D.S. Ivanov, S.V. Lomov, A.E. Bogdanovich, M. Karahan, I. Verpoest, A comparative study of tensile properties of non-crimp 3D orthogonal weave and multi-layer plain weave E-glass

composites. Part 2: Comprehensive experimental results, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 40 (2009) 1144–1157.

[80] A. Perrier, D.S. de Vasconcellos, F. Touchard, L. Chocinski-Arnault, D. Mellier, Full-field measurement at the weave scale in hemp/epoxy composite using digital image correlation, Polym. Polym. Compos. 23 (2015) 589–600.

[81] Z. Sun, J.S. Lyons, S.R. McNeill, Measuring Microscopic Deformations with Digital Image Correlation, Opt. Lasers Eng. 27 (1997) 409–428.

[82] T.A. Berfield, J.K. Patel, R.G. Shimmin, P.V. Braun, J. Lambros, N.R. Sottos, Micro- and Nanoscale Deformation Measurement of Surface and Internal Planes via Digital Image Correlation, Exp. Mech. 47 (2007) 51–62.

[83] K.A. Kasvayee, K. Salomonsson, E. Ghassemali, A.E.W. Jarfors, Microstructural strain distribution in ductile iron; comparison between finite element simulation and digital image correlation measurements, Mater. Sci. Eng. A. 655 (2016) 27–35.

[84] M. Mehdikhani, M. Aravand, B. Sabuncuoglu, M.G. Callens, S.V. Lomov, L. Gorbatikh, Full-field strain measurements at the micro-scale in fiber-reinforced composites using digital image correlation, Compos. Struct. 140 (2016) 192–201.

[85] L.P. Canal, C. González, J.M. Molina-Aldareguía, J. Segurado, J. LLorca, Application of digital image correlation at the microscale in fiber-reinforced composites, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 43 (2012) 1630–1638.

[86] N. Coniglio, K. Nguyen, R. Kurji, E. Gamboa, Characterizing water sorption in 100% solids epoxy coatings, Prog. Org. Coat. 76 (2013) 1168–1177.

[87] J. El Yagoubi, G. Lubineau, S. Saghir, J. Verdu, A. Askari, Thermomechanical and hygroelastic properties of an epoxy system under humid and cold-warm cycling conditions, Polym. Degrad. Stab. 99 (2014) 146–155.

[88] A. Zafar, F. Bertocco, J. Schjødt-Thomsen, J.C. Rauhe, Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites, Compos. Sci. Technol. 72 (2012) 656–666.

[89] H. Alamri, I.M. Low, Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites, Polym. Test. 31 (2012) 620–628.

[90] I. Merdas, F. Thominette, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, Factors governing water absorption by composite matrices, Compos. Sci. Technol. 62 (2002) 487–492.

[91] M.-B. Heman, Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre, Thèse, Université du Sud Toulon-Var, 2008.

[92] G. Pitarresi, M. Scafidi, S. Alessi, M. Di Filippo, C. Billaud, G. Spadaro, Absorption kinetics and swelling stresses in hydrothermally aged epoxies investigated by photoelastic image analysis, Polym. Degrad. Stab. 111 (2015) 55–63.

[93] J. Verdu, Action de l'eau sur les plastiques, Ed. Techniques Ingénieur, 2000.

[94] C. Damian, E. Espuche, M. Escoubes, Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy–amine networks, Polym. Degrad. Stab. 72 (2001) 447–458.

[95] B. De'Nève, M.E.R. Shanahan, Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra, Polymer. 34 (1993) 5099–5105.

[96] K.I. Ivanova, R.A. Pethrick, S. Affrossman, Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy, Polymer. 41 (2000) 6787–6796.

[97] F.X. Perrin, M.H. Nguyen, J.L. Vernet, Water transport in epoxy–aliphatic amine networks – Influence of curing cycles, Eur. Polym. J. 45 (2009) 1524–1534.

[98] A. Tcharkhtchi, P.Y. Bronnec, J. Verdu, Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks, Polymer. 41 (2000) 5777–5785.

[99] J.D. Keenan, J.C. Seferis, J.T. Quinlivan, Effects of moisture and stoichiometry on the dynamic mechanical properties of a high-performance structural epoxy, J. Appl. Polym. Sci. 24 (1979) 2375–2387.
[100] L. Chocinski-Arnault, L. Olivier, M.C. Lafarie-Frenot, Effects of thermal oxidation on an epoxy–amine thermoset studied by mechanical spectroscopy, Mater. Sci. Eng. A. 521–522 (2009) 287–290.
[101] M. Frigione, M. Lettieri, Procedures conditioning the absorption/desorption behavior of cold-cured epoxy resins, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 46 (2008) 1320–1336.
[102] R.J. Morgan, J.E. O'neal, The Durability of Epoxies, Polym.-Plast. Technol. Eng. 10 (1978) 49–116.
[103] L. Salmon, F. Thominette, M.F. Pays, J. Verdu, Hydrolytic degradation of model networks simulating the interfacial layers in silanecoupled epoxy/glass composites, Compos. Sci. Technol. 57 (1997) 1119–1127.
[104] K.M. Davis, M. Tomozawa, Water diffusion into silica glass: Structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity, J. Non-Cryst. Solids. 185 (1995) 203–220.
[105] M.C. Symington, W.M. Banks, O.D. West, R.A. Pethrick, Tensile Testing of Cellulose Based Natural Fibers for Structural Composite Applications, J. Compos. Mater. 43 (2009) 1083–1108.
[106] R.C. Chander Kuhad, A. Singh, eds., Biotechnology for environmental management and resource recovery, Springer, Mumbai, 2013.
[107] A. Bourmaud, C. Baley, Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation, Polym. Degrad. Stab. 95 (2010) 1488–1494.
[108] A.L. Horvath, Solubility of Structurally Complicated Materials: I. Wood, J. Phys. Chem. Ref. Data. 35 (2006) 77.
[109] H.N. Dhakal, Z.Y. Zhang, M.O.W. Richardson, Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 1674–1683.
[110] S.J. Christian, S.L. Billington, Moisture diffusion and its impact on uniaxial tensile response of biobased composites, Compos. Part B Eng. 43 (2012) 2303–2312.
[111] A.C. Karmaker, A. Hoffmann, G. Hinrichsen, Influence of water uptake on the mechanical properties of jute fiber-reinforced polypropylene, J. Appl. Polym. Sci. 54 (1994) 1803–1807.
[112] R.H. Newman, Auto-accelerative water damage in an epoxy composite reinforced with plain-weave flax fabric, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 40 (2009) 1615–1620.
[113] Z.N. Azwa, B.F. Yousif, A.C. Manalo, W. Karunasena, A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres, Mater. Des. 47 (2013) 424–442.
[114] G. Apolinario Testoni, In situ long-term durability analysis of biocomposites in the marine environment, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.
[115] B. Madsen, Properties of plant fibre yarn polymer composites: an experimental study, BYG. DTU, 2004.
[116] A. Le Duigou, A. Bourmaud, P. Davies, C. Baley, Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite, Ocean Eng. 90 (2014) 140–148.
[117] A.-L. Durier, Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères, Thèse, ENSAM, 2008.
[118] W. Jost, Diffusion in solids, liquids, gases, Academic Press, 1960.
[119] M. Assarar, D. Scida, A. El Mahi, C. Poilâne, R. Ayad, Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax–fibres and glass–fibres, Mater. Des. 32 (2011) 788–795.
[120] D. Scida, M. Assarar, C. Poilâne, R. Ayad, Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax-fibre reinforced epoxy composite, Compos. Part B Eng. 48 (2013) 51–58.

[121] M. Tajvidi, T. Akio, Recycled natural fiber polypropylene composites: water absorption/desorption kinetics and dimensional stability, J. Polym. Environment. 18 (2010) 500–509.
[122] W. Wang, M. Sain, P.A. Cooper, Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites, Compos. Sci. Technol. 66 (2006) 379–386.
[123] C.-H. Shen, G.S. Springer, Moisture absorption and desorption of composite materials, J. Compos. Mater. 10 (1976) 2–20.
[124] E. Saidane, D. Scida, M. Assarar, R. Ayad, Effects of manufacturing process and water ageing on the mechanical behaviour of two reinforced composites: flax-fibres and glass-fibres, ECCM16, Seville, 2014.
[125] D. Perreux, C. Suri, A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes, Compos. Sci. Technol. 57 (1997) 1403–1413.
[126] L.-R. Bao, A.F. Yee, C.Y.-C. Lee, Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin, Polymer. 42 (2001) 7327–7333.
[127] J. El Yagoubi, G. Lubineau, F. Roger, J. Verdu, A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption–desorption in an anhydride-cured epoxy resin, Polymer. 53 (2012) 5582–5595.
[128] A. Pereira, J. D'Almeida, Effect of the hardener to epoxy monomer ratio on the water absorption behavior of the DGEBA/TETA epoxy system, Polímeros Ciênc. E Tecnol. 26 (2016) 30–37.
[129] H.G. Carter, K.G. Kibler, Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins, J. Compos. Mater. 12 (1978) 118–131.
[130] P. Bonniau, A.R. Bunsell, A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites, J. Compos. Mater. 15 (1981) 272–293.
[131] P. Silva, P. Fernandes, J. Sena-Cruz, J. Xavier, F. Castro, D. Soares, et al., Effects of different environmental conditions on the mechanical characteristics of a structural epoxy, Compos. Part B Eng. 88 (2016) 55–63.
[132] R.J. Morgan, J.E. O'neal, D.L. Fanter, The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies, J. Mater. Sci. 15 (1980) 751–764.
[133] L. Yao, Y. Xia, Q. Zhou, A study on hygrothermal degradation and recovery of an epoxy adhesive using molecular dynamics simulation, J. Adhes. Sci. Technol. 29 (2015) 753–766.
[134] Y.C. Lin, X. Chen, Moisture sorption–desorption–resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system, Polymer. 46 (2005) 11994–12003.
[135] P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. López, et al., Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system, J. Appl. Polym. Sci. 80 (2001) 71–80.
[136] A. Apicella, C. Migliaresi, L. Nicolais, L. Iaccarino, S. Roccotelli, The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure, Composites. 14 (1983) 387–392.
[137] V. Placet, O. Cisse, M.L. Boubakar, Influence of environmental relative humidity on the tensile and rotational behaviour of hemp fibres, J. Mater. Sci. 47 (2012) 3435–3446.
[138] V. Godbole, S. Lakkad, Effect of water absorption on the mechanical properties of bamboo, J. Mater. Sci. Lett. 5 (1986) 303–304.
[139] H.J. Kim, D.W. Seo, Effect of water absorption fatigue on mechanical properties of sisal textile-reinforced composites, Int. J. Fatigue. 28 (2006) 1307–1314.
[140] N. Doroudgarian, L. Pupure, R. Joffe, Moisture uptake and resulting mechanical response of bio-based composites. II. composites, Polym. Compos. 36 (2015) 1510–1519.
[141] A.T. Michel, S.L. Billington, Characterization of poly-hydroxybutyrate films and hemp fiber reinforced composites exposed to accelerated weathering, Polym. Degrad. Stab. 97 (2012) 870–878.

[142] A. Ramezani Kakroodi, Y. Kazemi, D. Rodrigue, Mechanical, rheological, morphological and water absorption properties of maleated polyethylene/hemp composites: Effect of ground tire rubber addition, Compos. Part B Eng. 51 (2013) 337–344.
[143] M. Berges, R. Léger, V. Placet, V. Person, S. Corn, X. Gabrion, et al., Influence of moisture uptake on the static, cyclic and dynamic behaviour of unidirectional flax fibre-reinforced epoxy laminates, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 88 (2016) 165–177.
[144] D. Hristozov, L. Wroblewski, P. Sadeghian, Long-term tensile properties of natural fibre-reinforced polymer composites: Comparison of flax and glass fibres, Compos. Part B Eng. 95 (2016) 82–95.
[145] A. Hodzic, J.K. Kim, Z.H. Stachurski, Nano-indentation and nano-scratch of polymer/glass interfaces. II: model of interphases in water aged composite materials, Polymer. 42 (2001) 5701–5710.
[146] H. Chen, M. Miao, X. Ding, Influence of moisture absorption on the interfacial strength of bamboo/vinyl ester composites, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 40 (2009) 2013–2019.
[147] J.-M. Park, P.-G. Kim, J.-H. Jang, Z. Wang, B.-S. Hwang, K.L. DeVries, Interfacial evaluation and durability of modified Jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission, Compos. Part B Eng. 39 (2008) 1042–1061.
[148] E.N. Landis, D.T. Keane, X-ray microtomography, Mater. Charact. 61 (2010) 1305–1316.
[149] RX Solutions, UltraTom, Système de tomographie ultra performant. http://media.wix.com/ugd/56ca9d_8eb03ff6c673b5a72514e410c2afd9d9.pdf, (n.d.).
[150] G. Teyssèdre, C. Lacabanne, Caractérisation des polymères par analyse thermique, Tech. Ing. (1996).
[151] F. Brémand, M. Cottron, P. Doumalin, J.-C. Dupré, A. Germaneau, V. Valle, Mesures en mécanique par méthodes optiques, Tech. Ing. (2011).
[152] Sicomin Composites, Fiche technique Greenpoxy 56, (2013).
[153] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillissement physique des matériaux polymères, Tech. Ing. TIB152DUO. (2005).
[154] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564–1583.
[155] E. Le Bourhis, Glass: Mechanics and Technology, 2nd Edition, Wiley, 2014.
[156] A. Perrier, R. Ecault, F. Touchard, M. Vidal Urriza, J. Baillargeat, L. Chocinski-Arnault, et al., Towards the development of laser shock test for mechanical characterisation of fibre/matrix interface in eco-composites, Polym. Test. 44 (2015) 125–134.
[157] N. Vanderesse, M. Lagacé, F. Bridier, P. Bocher, An Open Source Software for the Measurement of Deformation Fields by Means of Digital Image Correlation, Microsc. Microanal. 19 (2013) 820–821.
[158] T. Ansart, Etude du vieillissement de réticulats époxyde et bismaleimide et de ses conséquences sur leurs propriétés thermomécaniques et viscoélastiques, Thèse, ENSAM, 1992.
[159] C. Li, R.A. Dickie, K.N. Morman, Dynamic mechanical response of adhesively bonded beams: effect of environmental exposure and interfacial zone properties, Polym. Eng. Sci. 30 (1990) 249–255.
[160] G. Xian, V.M. Karbhari, DMTA based investigation of hygrothermal ageing of an epoxy system used in rehabilitation, J. Appl. Polym. Sci. 104 (2007) 1084–1094.
[161] G.Z. Xiao, M.E.R. Shanahan, Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin, J. Appl. Polym. Sci. 69 (1998) 363–369.
[162] A. Simar, Impact du vieillissement humide sur le comportement d'un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM : Mise en évidence d'un couplage entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice., 2010.

[163] B. Madsen, P. Hoffmeyer, H. Lilholt, Hemp yarn reinforced composites – III. Moisture content and dimensional changes, Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 43 (2012) 2151–2160.
[164] M.D.H. Beg, K.L. Pickering, Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites, Polym. Degrad. Stab. 93 (2008) 1939–1946.
[165] M.N. Mohamad Ibrahim, M.R. Ahmed-Haras, C.S. Sipaut, H.Y. Aboul-Enein, A.A. Mohamed, Preparation and characterization of a newly water soluble lignin graft copolymer from oil palm lignocellulosic waste, Carbohydr. Polym. 80 (2010) 1102–1110.
[166] C. Jochum, J.-C. Grandidier, M.A. Smaali, Experimental study of long T300 carbon fibre undulations during the curing of LY556 epoxy resin, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 2633–2642.
[167] E. Le Bourhis, Indentation mechanics and its application to thin film characterization, Vacuum. 82 (2008) 1353–1359.
[168] E. Le Bourhis, G. Patriarche, Mechanical response of wall-patterned GaAs surface, Acta Mater. 53 (2005) 1907–1912.
[169] E. Le Bourhis, G. Patriarche, Nanoindentation response of a single micrometer-sized GaAs wall, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 163107.
[170] J. Gregory, S. Spearing, Nanoindentation of neat and in situ polymers in polymer-matrix composites, Compos. Sci. Technol. 65 (2005) 595–607.
[171] P. Feillard, G. Désarmot, J.P. Favre, A critical assement of the fragmentation test for glass/epoxy systems, Compos. Sci. Technol. 49 (1993) 109–119.
[172] R. Ecault, L. Berthe, M. Boustie, F. Touchard, E. Lescoute, A. Sollier, et al., Observation of the shock wave propagation induced by a high-power laser irradiation into an epoxy material, J. Phys. Appl. Phys. 46 (2013) 235501.
[173] M.S. Wright, M. Hudson, M. Kokkori, K. Muir, F. Casadio, K.T. Faber, et al., Quantifying the mechanical properties of artists' paints with nanoindentation, Proc. 2014 Annu. Meet. Adhes. Soc., 2014.
[174] J.D. Erlebacher, M.F. Mecklenburg, C.S. Tumosa, The mechanical behavior of artists' acrylic paints with changing temperature and relative humidity, 20th annual meeting of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1992.

ANNEXES

Annexe A Éprouvettes de résines et de composites à renforts tissés testés en traction……250

Annexe B Synthèse des essais mécaniques sur composites monofilamentaires…….251

Annexe A Éprouvettes de résines et de composites à renforts tissés testés en traction

Matériau	Conditionnement	Nombre d'essais	Épaisseur (mm)	v_f (%)
Epolam	Non vieilli	5	2,71 ± 0,19	
	Immersion	5	2,79 ± 0,12	
Greenpoxy	Non vieilli	3	2,55 ± 0,12	
	Immersion	2	2,41 ± 0,02	
Verre/Epolam 0/90	Non vieilli	2	1,67 ± 0,04	54 ± 6
	Immersion	4	1,69 ± 0,05	53 ± 7
Brison/Greenpoxy 0/90	Non vieilli	3	3,96 ± 0,3	33 ± 4
	Immersion	3	3,74 ± 0,08	34 ± 4
Brison/Epolam 0/90	Non vieilli	3	3,60 ± 0,05	38 ± 1
	Immersion	2	4,10 ± 0,1	33 ± 4
Oléron/Epolam 0/90	Non vieilli	3	4,29 ± 0,08	32 ± 3
	Sels dessicants	1	4,40 ± 0,13	32 ± 4
	Immersion	2	4,33 ± 0,15	32 ± 4
Oléron/Epolam ±45	Non vieilli	2	4,35 ± 0,20	31 ± 5
	Sels dessicants	1	4,22 ± 0,05	30 ± 2
	Immersion	4	4,33 ± 0,11	32 ± 3

Annexe B Synthèse des essais mécaniques sur composites monofilamentaires

Tableau B.1 : Détail des éprouvettes de composites monofilamentaires chanvre/époxy testées en traction couplée aux mesures par corrélation d'images.

Grandeurs mesurées	Matériau	Désignation	Orientation du fil	Épaisseur de résine entre le fil et la surface de mesure (µm)	Condition-nement	Nombre d'images (DIC)
E, σ_{max}, σ_{rupt}, ε_{rupt} ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{xy}	chanvre/ Epolam	MFE2-90-5 F	90°	76 ± 17	Non vieilli	7
		MFE2-90-2 VF	90°	30 ± 18	Immersion	5
		MFE2-45-2 F	45°	144 ± 2	Non vieilli	7
		MFE2-45-3 VF	45°	85 ± 5	Immersion	6
	chanvre/ Greenpoxy	MFG2-90-4 F	90°	104 ± 3	Non vieilli	4
		MFG2-90-1 VF	90°	52 ± 25	Immersion	3
		MFG2-45-2 F	45°	95 ± 39	Non vieilli	7
		MFG3-45-2 F	45°	106 ± 11	Non vieilli	5
		MFG2-45-3 VF	45°	92 ± 7	Immersion	5
E, σ_{max}, σ_{rupt}, ε_{rupt} ε_{xx}, ε_{zz}, ε_{xz}	chanvre/ Epolam	MFE2-90-4 T	90°		Non vieilli	9
		MFE2-90-3 VT	90°		Immersion	8
		MFE2-45-1 T	45°		Non vieilli	9
		MFE2-45-4 VT	45°		Immersion	10
	chanvre/ Greenpoxy	MFG2-90-5 T	90°		Non vieilli	9
		MFG2-90-3 VT	90°		Immersion	9
		MFG2-45-1 T	45°		Non vieilli	12
		MFG3-45-3 T	45°		Non vieilli	7
		MFG2-45-4 VT	45°		Immersion	7

Tableau B.2 : Résumé des essais d'indentation et par choc laser réalisés sur composites monofilamentaires.

Type de test et grandeurs mesurées	Matériau	Conditionnement	Nombre d'essais	Épaisseur (mm)
Indentation E_r , H	chanvre/Epolam	Non vieilli	100	
		Immersion	100	
	chanvre/Greenpoxy	Non vieilli	100	
		Immersion	140	
Test par choc laser Seuils d'endommagement de l'interface fil/matrice	chanvre/Epolam	Non vieilli	9	3,72 ± 0,12
		Immersion	3	3,60 ± 0,20
	chanvre/Greenpoxy	Non vieilli	9	1,98 ± 0,27
		Immersion	3	1,80 ± 0,18

INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYDRIQUE SUR LE COMPORTEMENT MÉCANIQUE DE L'INTERFACE FIL/MATRICE DANS DES COMPOSITES CHANVRE/ÉPOXY

Cette étude porte sur l'analyse de l'influence de l'eau sur des composites chanvre/époxy. Deux résines ont été utilisées, l'une 100 % pétrochimique (Epolam) et l'autre partiellement bio-sourcée (Greenpoxy). L'absorption d'eau d'éprouvettes de composites tissés a d'abord été suivie par des mesures gravimétriques. Les résultats ont mis en évidence une cinétique d'absorption de type Langmuir dépendant de plusieurs paramètres (types de résine, de fibres et de tissu, fraction volumique de fibres et épaisseur). Des essais de DMA et DSC sur les résines ont montré un effet plastifiant de l'eau ainsi qu'une modification irréversible de leurs propriétés après le vieillissement hydrique. Des observations microscopiques réalisées sur le composite et à l'échelle du fil ont permis de détecter que des fissures entre les fibres de chanvre et la matrice époxy apparaissent et se développent dès le début de la désorption. De surcroît, des observations en photoélasticimétrie ont montré une réorganisation des contraintes internes irréversible due à ces endommagements. Des essais de traction quasi-statiques ont ensuite été réalisés sur des composites tissés et sur les résines seules. Le vieillissement hydrique modifie les grandeurs mécaniques ainsi que l'évolution des endommagements, suivie par émission acoustique et tomographie X.

Pour mieux appréhender le comportement de l'interface fil/matrice, différents tests ont été développés sur des éprouvettes monofilamentaires spécifiques dans lesquelles le fil est orienté à 45° ou 90° par rapport à l'axe de sollicitation. Tout d'abord, des tests de nanoindentation ont été effectués de manière à mesurer in situ les propriétés de chaque constituant des composites avant et après vieillissement hydrique. Un second type de test basé sur le principe du choc laser a été utilisé pour déterminer la qualité de l'adhérence entre le fil et la résine. Enfin, des essais de traction sur micromachine sous microscope optique ont été mis au point dans le but de mesurer les champs de déformations par corrélation d'images. Les résultats ont démontré que les déformations locales sont plus importantes après un vieillissement hydrique et que ce phénomène est plus accentué dans le chanvre/Greenpoxy que dans le chanvre/Epolam. Le développement d'un modèle numérique simplifié a permis d'approcher la loi de comportement locale des différents constituants du composite et d'étudier l'évolution des modules après vieillissement.

Mots-clefs : Composites à fibres ; Chanvre ; Vieillissement hydrique ; Endommagement, Mécanique de l' (milieux continus) ; Interface fil/matrice ; Corrélation d'images numériques ; Éléments finis, Méthode des.

****

INFLUENCE OF WATER AGEING ON THE MECHANICAL BEHAVIOUR OF THE YARN/MATRIX INTERFACE IN HEMP/EPOXY COMPOSITES

This study deals with the analysis of the influence of water on hemp/epoxy composites. Two resins have been used, one being 100 % petrochemical (Epolam) and the other one partially bio-based (Greenpoxy). The water absorption of the woven composites have been measured with gravimetric analyses. The results showed a Langmuir-type absorption, and depends on several parameters (type of resin, fibres and fabric, fibre ratio and thickness). DMA and DSC tests realised on resins showed the plasticizing effect of water and an irreversible modification of their properties after the water ageing. Microscopic observations of the composite at the yarn scale helped to detect that cracks between hemp fibres and epoxy matrix appear and develop right from the start of the desorption. Moreover, observations by photoelasticimetry showed an irreversible reorganisation of internal stresses due to this damage. Next, quasi-static tensile tests have been performed on woven composites and resins. The water ageing has modified the mechanical properties of the materials as well as the evolution of damage, which has been studied by acoustic emission and X-ray tomography.

For a better understanding of the yarn/matrix interface behaviour, different tests have been developed with specific single yarn composites, in which the yarn is oriented at 45° or 90° in regard to the main axis of the specimen. First, nanoindentation tests have been performed, to measure the properties in situ of each component of the composites before and after water ageing. A second type of tests, based on the laser shock wave method, has been used to determine the quality of adhesion between the yarn and the resin. Finally, tensile tests on a micromachine under an optical microscope have been developed with the aim of measuring strain fields by digital image correlation. The results demonstrated that local strains are higher after a water ageing and that this phenomenon is more pronounced in the hemp/Greenpoxy than in the hemp/Epolam. The development of a finite element model led to estimate the local constitutive law of the different components of the composites and to study the evolution of the modulus after the ageing.

Keywords: Fibrous composites; Hemp; Water ageing; Continuum fracture mechanics; Yarn/matrix interface; Digital image correlation; Finite element method.