



HAL
open science

Comportement hygroscopique et couplage hygromécanique dans les composites lin / époxy : approche expérimentale multi-échelle et modélisation

Marwa Abida

► **To cite this version:**

Marwa Abida. Comportement hygroscopique et couplage hygromécanique dans les composites lin / époxy : approche expérimentale multi-échelle et modélisation. Mécanique [physics.med-ph]. Normandie Université; École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2018. Français. NNT : 2018NORMC281 . tel-02289074

HAL Id: tel-02289074

<https://theses.hal.science/tel-02289074>

Submitted on 16 Sep 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

**Spécialité MECANIQUE DES SOLIDES, GENIE MECANIQUE, PRODUCTIQUE,
TRANSPORT ET GENIE CIVIL**

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

En cotutelle internationale avec Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax , TUNISIE

**Comportement hygroscopique et couplage hygromécanique dans
les composites lin / époxy: approche expérimentale multi-échelle
et modélisation.**

**Présentée et soutenue par
Marwa ABIDA**

**Thèse soutenue publiquement le 21/12/2018
devant le jury composé de**

M. CHRISTOPHE BOUVET	Professeur, ISAE-SUPAERO	Rapporteur du jury
M. RIADH ELLEUCH	Professeur, IPEIS	Rapporteur du jury
M. FAKHREDINE DAMMAK	Professeur, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax	Membre du jury
Mme FLORENCE DINZART	Maître de conférences HDR, Université de Lorraine	Membre du jury
M. ABDERRAHIM EL MAHI	Professeur des universités, Université Le Mans	Président du jury
M. FLORIAN GEHRING	Maître de conférences, Université Caen Normandie	Membre du jury
M. MOHAMED HADDAR	Professeur, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax	Membre du jury
M. ALEXANDRE VIVET	Maître de conférences HDR, Université Caen Normandie	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par ALEXANDRE VIVET, Centre de recherche sur les ions, les
matériaux et la photonique (Caen)**



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Dédicace

A ma mère Amel

A mon père Adel

Je vous dédie cette thèse et tout ce que j'ai pu accomplir dans ma vie

Vous avez fait TOUT pour que j'arrive là. Je ne vous serai jamais assez reconnaissante.

Je vous aime

A ma Malek

Ces années ont été très difficiles pour toi.

Mais sache que l'amour inconditionnel que je porte pour toi est d'autant plus fort chaque jour, chaque instant.

Je t'aime plus que tout ma chérie.

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre le Centre de recherche sur les Ions, les MATériaux et la Photonique (CIMAP), Université de Caen et le Laboratoire de recherche de Mécanique, Modélisation et Productique (La2MP), École Nationale d'Ingénieurs de Sfax (ENIS). Je tiens à remercier Messieurs Amine Cassimi et Mohamed Haddar de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je voudrais remercier Messieurs Christophe Bouvet et Riadh Elleuch pour avoir accepté la responsabilité d'être les rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que Madame Florence Dinzart et Monsieur Abderrahim El Mahi pour avoir bien voulu participer au jury de ma thèse.

Je tiens à exprimer mes plus profonds remerciements à Messieurs Alexandre Vivet et Fakhreddine Dammak, mes directeurs de thèse, Messieurs Jamel Mars et surtout Florian Gehring, mes co-encadrants pour la confiance qu'ils m'ont accordée, leur soutien, leurs conseils avisés, leurs remarques pertinentes qui m'ont guidée durant ces trois ans (et les quelques mois à venir!). C'est un honneur pour moi de travailler avec vous.

La partie de corrélation d'image n'aurait pas été possible sans la contribution de Messieurs Olivier Mareschal et Régis Quercioli, nos spécialistes en électronique. C'est pour cela je voudrais vous dire merci beaucoup pour ce que vous avez fait pour moi et pour ma thèse.

J'ai eu la chance pendant ces années de découvrir et pratiquer le métier d'enseignant. Je remercie vivement tous mes étudiants.

Merci à tous les doctorants et jeunes docteurs de La2MP et l'équipe à Alençon pour l'ambiance sympathique maintenue chaque année. Vous êtes si nombreux et vous êtes tous concernés y compris Ahmed, Hajer, Ahmed, Fares, Yessine, Sourour, Souhir, Olfa, Ranim, Meriem, Etonam et Swann.

Je tiens à remercier tous les membres de ma famille ainsi que mes amis Ines, Mahdi, Marwa, Amine, Mohamed pour leur soutien. Notre amitié compte tellement pour moi.

Je voudrais exprimer ma plus profonde gratitude à mes parents qui ont fait tant de sacrifice, et qui ont toujours cru en moi, et à mes frères, bien que je ne vous le dis pas assez souvent, sachez que je vous aime beaucoup. Je tiens à remercier mes tentes Dalenda et Alia et mes cousines Mariem et Manel. Je voudrais aussi remercier ceux que je considère ma deuxième famille : Mondher, Saloua, Rabeb, Ines et Thomas.

Enfin, je remercie en particulier mes deux très chers Mohamed et Malek. Il est vrai que la distance nous a séparé et elle continue à nous séparer mais sachez que vous êtes toujours là, au plus profond de mon coeur...

Table des matières

Introduction générale	21
1 Etude bibliographique	23
1.1 Fibres de lin	23
1.1.1 Contexte général	23
1.1.1.1 Définition d'une fibre végétale	23
1.1.1.2 Intérêt des fibres végétales	24
1.1.1.3 Historique des fibres végétales dans l'industrie	25
1.1.2 Structure et propriétés des fibres de lin	27
1.1.2.1 De la tige à la fibre	27
1.1.2.2 Structure	27
1.1.2.3 Composition chimique	28
1.1.2.4 Propriétés physiques et mécaniques	29
1.1.3 Hygroscopie des fibres de lin	32
1.1.3.1 Diffusion de l'eau dans le lin : un problème pour les matériaux composites biosourcés?	32
1.1.3.2 Influence de l'eau sur les propriétés des fibres de lin	34
1.2 Renfort	38
1.2.1 Le renfort fil	38
1.2.2 Le renfort tissu	39
1.2.3 Influence de la structure du fil sur le comportement des renforts	40
1.3 Composites renforcés par des fibres de lin	41
1.3.1 Comportement hygroscopique : diffusion	42
1.3.1.1 Mécanismes de diffusion	42
1.3.1.2 Cinétique de diffusion	43
1.3.1.3 Modélisation de la diffusion	43
1.3.2 Comportement mécanique	46
1.3.3 Couplage hygromécanique	47
1.3.3.1 Composites renforcés par des fibres végétales	47
1.3.3.2 Composites renforcés par des fibres synthétiques	48
1.3.3.3 Comportement hygromécanique de la matrice époxy	49
1.4 Problématique de la thèse	49

2	Matériaux et techniques expérimentales	51
2.1	Matériaux utilisés au cours de l'étude	51
2.1.1	La matrice	51
2.1.2	Le renfort	53
2.2	Méthode d'élaboration	54
2.2.1	Composite	54
2.2.2	Matrice époxy	56
2.2.3	Renfort : tissu non imprégné	57
2.2.4	Renfort : fil	57
2.3	Découpe des éprouvettes	57
2.3.1	Composite	58
2.3.2	Matrice époxy	58
2.4	Conditionnement en atmosphère à humidité relative contrôlée	59
2.5	Méthodes de caractérisation	60
2.5.1	Densité	60
2.5.2	Suivi de masse	61
2.5.3	Essai mécanique	61
2.5.3.1	Composite	61
2.5.3.2	Constituants du composite	62
2.5.4	Essai de vieillissement	64
2.5.5	Mesure des déformations	64
2.5.6	Mesure du diamètre apparent des fils	65
2.5.7	Calcul de la fraction volumique des fibres et des porosités dans le composite	65
3	Etude expérimentale du comportement hygroscopique	69
3.1	Comportement de sorption unidirectionnelle	69
3.1.1	Comportement de sorption de la résine	69
3.1.2	Comportement de sorption du composite	73
3.2	Comportement de sorption 3D	79
3.2.1	Comportement de sorption 3D du renfort fil et du renfort tissu	79
3.2.2	Comportement de sorption 3D de la résine	81
3.2.3	Comportement de sorption 3D du composite	82
3.3	Conclusion du chapitre	86
4	Etude expérimentale multi-échelle du couplage hygro-mécanique des composites lin / époxy	91
4.1	Introduction	91
4.2	Comportement mécanique du renfort lin à différentes échelles	91
4.2.1	Comportement mécanique du renfort fil	91
4.2.2	Comportement mécanique du renfort tissu	94
4.2.3	Discussion	102
4.3	Comportement en traction de l'époxy	103

4.4	Comportement mécanique du composite	106
4.4.1	Validation des mesures de déformation	106
4.4.2	Reproductibilité des courbes de traction	107
4.4.3	Comparaison du comportement mécanique en fonction de l'humidité relative	107
4.4.4	Identification des paramètres d'élasticité	111
4.5	Influence du vieillissement sur le comportement des composites	116
4.6	Conclusion du chapitre	117
5	Première approche de modélisation viscoélastique viscoplastique avec prise en compte du couplage hygro-mécanique	121
5.1	Introduction	121
5.2	Constatation expérimentale	122
5.3	Modélisation du comportement viscoélastique viscoplastique avec couplage hygro-mécanique	126
5.3.1	Contexte et limitation du modèle	126
5.3.2	Modèle de comportement et équations constitutives	127
5.3.3	Identification des paramètres du modèle	130
5.4	Résultats obtenus	131
5.5	Conclusions et perspectives du chapitre	136
	Conclusion et perspectives	139
	Bibliographie	143
	Annexes	154

Table des figures

1.1	classification des fibres naturelles (Baley (2004))	24
1.2	évolution de nombre de publications et de brevets sur les composites à base de fibres lignocellulosiques (1995-2007) (Satyanarayana et al. (2009))	26
1.3	exemples d'utilisation de composites à fibres végétales dans l'industrie	26
1.4	structure de la fibre de lin (Baley et al. (2012))	28
1.5	structure chimique de la cellulose	29
1.6	comparaison de la résistance spécifique et de la rigidité des fibres naturelles avec celles des fibres synthétiques les plus résistantes (Ashby (2008))	30
1.7	comparaison des courbes de traction d'une fibre de lin avec une fibre de verre (Gourier (2016))	31
1.8	courbes typiques de traction de fibres cellulosiques	32
1.9	mécanismes d'absorption des molécules d'eau par les groupes hydroxyles d'une molécule de glucose selon Morton et Hearle (2008)	35
1.10	coefficient d'hygro-expansion des fibres de lin selon Le Duigou et al. (2017)	36
1.11	évolution de la contrainte à rupture de fibres végétales	36
1.12	évolution du module de fibres de chanvre selon Placet et al. (2012)	37
1.13	procédés classiques d'obtention de fils	38
1.14	différents types de fils pour renfort (a) fil dit simple (b) fil dit retors (Weidmann (2010))	39
1.15	représentation des trois armures principales utilisées comme renforts dans les matériaux composites	40
1.16	influence de l'angle de torsion (Ma et al. (2014))	41
1.17	courbes de sorption de type fickienne (a), pseudo-fickienne (d), et anormale (b et c)	44
1.18	principe d'une diffusion à deux phases selon Cherif (2013)	45
2.1	photographie de la machine Trombotech	52
2.2	évolution de la rigidité et de la température de la matrice époxy pendant la réticulation	52
2.3	tissu de fil de lin quasi-unidirectionnel FUD 180	53
2.4	machine kinetech utilisée pour l'identification de la T_g	55
2.5	détermination de la température de transition vitreuse par essai type D.M.A.	55
2.6	évolution de la teneur en eau en fonction de la durée de séchage	56

TABLE DES FIGURES

2.7	éprouvette en renfort tissu	57
2.8	exemple de stratifiés découpés suivant les 3 orientations étudiées	58
2.9	dimensions (en millimètres) d'une éprouvette en époxy	59
2.10	plan de découpage des plaques 100 % matrice époxy	59
2.11	schéma d'une chambre de conditionnement	60
2.12	présentation du pycnomètre utilisé pour la mesure de densité	61
2.13	présentation de la machine INSTRON	63
2.14	présentation de la machine MTS	63
2.15	dispositif pour la corrélation d'image	65
2.16	présentation de la machine pour mesure du diamètre apparent	66
3.1	reproductibilité des essais de sorption unidirectionnelle de la résine époxy	70
3.2	courbe de sorption à $HR = 8\%$	70
3.3	comparaison des courbes de sorption unidirectionnelle de l'époxy à différentes HR	71
3.4	détermination des cinétiques de diffusion de l'époxy en fonction de l'humidité relative $HR = 100\%$ (immersion) (temps en seconde)	72
3.5	comparaison des modèles de Fick et Langmuir avec la courbe expérimentale pour l'époxy	74
3.6	reproductibilité des essais de sorption unidirectionnelle du composite	74
3.7	comparaison des courbes de sorption 1D du composite à différentes HR	75
3.8	détermination des cinétiques de diffusion du composite en fonction de l'humidité relative $HR = 45\%$ (temps en seconde)	76
3.9	comparaison des modèles de Fick et Langmuir avec la courbe de sorption 1D expérimentale pour le composite	78
3.10	sorption 3D fils à $HR = 97\%$	79
3.11	sorption 3D tissu à $HR = 97\%$	80
3.12	détermination du coefficient de gonflement pour les fils	81
3.13	reproductibilité des essais de sorption 3D	82
3.14	comparaison des courbes de sorption 3D de l'époxy	83
3.15	reproductibilité des essais de sorption 3D	84
3.16	comparaison sorption 1D et sorption 3D $HR = 97\%$	85
3.17	détermination du coefficient de gonflement hygroscopique longitudinal	86
3.18	détermination du coefficient de gonflement hygroscopique transversal	87
3.19	détermination du coefficient de gonflement hygroscopique transversal ' (suivant l'épaisseur)	87
4.1	reproductibilité des essais mécaniques de traction sur les fils à $HR = 45\%$	92
4.2	évolution du module en fonction de la teneur en eau pour les fils de lin	93
4.3	évolution de la déformation maximale en fonction de la teneur en eau pour les fils de lin	93
4.4	évolution de la contrainte maximale en fonction de la teneur en eau pour les fils de lin	94

4.5	effet de l'humidité relative sur la teneur en eau absorbée par les tissus de fils de lin	95
4.6	courbe de sorption de renforts tissus conditionnés à $HR = 97\%$	96
4.7	validation de la méthode proposée pour les renforts lin	97
4.8	reproductibilité des essais sur les tissus de lin	97
4.9	comparaison des courbes de traction du renfort tissu de lin en fonction de HR	98
4.10	évolution des propriétés mécaniques du renfort tissu lin en fonction de HR^* .	99
4.11	évolution des propriétés mécaniques du renfort tissu lin en fonction de la teneur en eau	100
4.12	phénomène de double pente dans les essais de traction sur tissu de lin	101
4.13	apparition de la double pente en fonction de la teneur en eau	101
4.14	hétérogénéités locales de la teneur en eau pour les tissus conditionnés à $HR = 45\%$	103
4.15	variabilité des essais de traction sur l'époxy à $HR = 8\%$	105
4.16	comportement en traction de l'époxy en fonction de l'humidité relative . . .	105
4.17	champ de déformation ($HR = 97\%$)	107
4.18	validation des déformations mesurées par l'extensomètre et par corrélation d'image pour les composites	108
4.19	reproductibilité des essais de traction sur les composites ayant une orientation de fils 0°	108
4.20	reproductibilité des essais sur les composites ayant une orientation de fils 45°	109
4.21	reproductibilité des essais sur les composites ayant une orientation de fils 90°	109
4.22	Influence de l'atmosphère de conditionnement sur le comportement en traction des composites, orientation 0°	111
4.23	Influence de l'atmosphère de conditionnement sur le comportement en traction des composites, orientation 45°	112
4.24	Influence de l'atmosphère de conditionnement sur le comportement en traction des composites, orientation 90°	112
4.25	détermination du coefficient de Poisson des composites	113
4.26	exemple de détermination de la limite d'élasticité des composites (orientation 0° , étuvé 24 h ($HR = 0\%$))	115
4.27	évolution du module de Young des composites en fonction de la teneur en eau	116
4.28	comparaison des courbes force-allongement des éprouvettes en renforts tissu saturées et vieilles 18 semaines après saturation à $HR = 97\%$	117
4.29	comparaison des courbes de traction des composites à saturation et après vieillissement à $HR = 97\%$	118
5.1	fluage / recouvrance composite à $HR = 0\%$	123
5.2	fluage / recouvrance de l'époxy après étuvage ($HR = 0\%$)	123
5.3	relaxation / effacement composite après étuvage ($HR = 0\%$)	125
5.4	relaxation / effacement de l'époxy après étuvage	126
5.5	schéma du modèle rhéologique adopté	127
5.6	modélisation d'un essai de fluage / recouvrance	129

TABLE DES FIGURES

5.7	résultats de l'optimisation auxiliaire sur les composites étuvés	131
5.8	confrontation entre les prédictions du modèle et les essais expérimentaux pour l'ensemble des conditionnements	133
5.9	Validation de la procédure d'identification	134
5.10	évolution des propriétés viscoélastiques et viscoplastiques en fonction de la teneur en eau	135
A.1	sorption époxy à $HR = 8\%$	154
A.2	sorption époxy à $HR = 75\%$	154
A.3	sorption époxy à $HR = 97\%$	155
A.4	sorption composite à $HR = 8\%$	155
A.5	sorption composite à $HR = 45\%$	156
A.6	sorption composite à immersion ($HR = 100\%$)	156
A.7	validation des modèles de Fick et Langmuir $HR = 45\%$	157
A.8	validation des modèles de Fick et Langmuir $HR = 97\%$	157
A.9	validation des modèles de Fick et Langmuir composite $HR = 100\%$	158
A.10	validation des modèles de Fick et Langmuir époxy $HR = 8\%$	158
A.12	validation des modèles de Fick et Langmuir époxy $HR = 100\%$	159
A.11	validation des modèles de Fick et Langmuir époxy $HR = 75\%$	159
A.13	sorption 3D composite à $HR = 8\%$	160
A.14	sorption 3D composite à $HR = 75\%$	160
A.15	sorption 3D composite à immersion ($HR = 100\%$)	161
A.16	sorption 3D époxy à $HR = 45\%$	161
A.17	sorption 3D époxy à $HR = 75\%$	162
A.18	sorption 3D époxy à $HR = 97\%$	162
A.19	reproductibilité des essais à sec, orientation = 0°	163
A.20	reproductibilité des essais à $HR = 8\%$, orientation = 0°	163
A.21	reproductibilité des essais à $HR = 45\%$, orientation : 0°	164
A.22	reproductibilité des essais à $HR = 97\%$, orientation 0°	164
A.23	reproductibilité des essais à sec, orientation 45°	165
A.24	reproductibilité des essais à $HR = 8\%$, orientation 45°	165
A.25	reproductibilité des essais à $HR = 45\%$, orientation 45°	166
A.26	reproductibilité des essais à $HR = 97\%$, orientation 45°	166
A.27	reproductibilité des essais à sec, orientation 90°	167
A.28	reproductibilité des essais à $HR = 45\%$, orientation 90°	167
A.29	reproductibilité des essais à $HR = 75\%$, orientation 90°	168
A.30	reproductibilité des essais à $HR = 97\%$, orientation 90°	168
A.31	chargement répétitif progressif, essai à sec	169
A.32	chargement répétitif progressif, essai $HR = 8\%$	169
A.33	chargement répétitif progressif, essai $HR = 45\%$	170
A.34	chargement répétitif progressif, essai $HR = 75\%$	170
A.35	chargement répétitif progressif, essai $HR = 97\%$	170
A.36	chargement répétitif progressif, essai à immersion	171

A.37 comparaison des courbes de traction à saturation et après vieillissement à $HR = 8\%$	172
A.38 comparaison des courbes de traction à saturation et après vieillissement à $HR = 45\%$	173
A.39 comparaison des courbes de traction à saturation et vieilles à $HR = 75\%$.	174
A.40 comparaison des courbes de traction à saturation et après vieillissement à immersion	175

Liste des tableaux

1.1	tableau comparatif de certaines fibres naturelles avec les fibres synthétiques. Adapté de Kabir et al. (2012) et Gourier (2016)	30
1.2	valeur des coefficients d'hygro-expansion proposés par Cave (1978)	35
2.1	détails du renfort tissu FUD 180 utilisé	53
2.2	évolution de la température de transition vitreuse T_g de la matrice époxy . .	56
2.3	solutions aqueuses salines saturées utilisées et HR correspondante	60
2.4	vitesse d'essai pour les différents constituants du composite	64
2.5	fraction volumique des composants des plaques en composites	67
2.6	récapitulatif des éprouvettes utilisées pour chaque humidité relative durant cette étude	68
3.1	constantes de diffusion de l'époxy en fonction de l'humidité relative	72
3.2	propriétés de sorption de l'époxy pour les différents HR étudiées	73
3.3	constantes de diffusion en fonction de l'humidité relative du composite . . .	76
3.4	propriétés de sorption 1D du composite pour les différents HR étudiées . . .	78
3.5	influence de l'humidité sur le temps et la teneur en eau à saturation des renforts fils	80
3.6	influence de l'humidité sur le temps et la teneur en eau à saturation des tissus	80
3.7	influence de l'humidité sur la teneur en eau au moment des essais mécaniques sur époxy	83
3.8	influence de l'humidité sur le temps et la teneur en eau à saturation des composites	84
4.1	évolution des propriétés mécaniques de l'époxy en fonction de l'atmosphère de conditionnement	106
4.2	tableau récapitulatif de l'évolution des propriétés mécaniques des composites en fonction de l'humidité relative	114
4.3	comparaison des propriétés des renforts fils saturés et vieillis à $HR = 97\%$.	117
5.1	capacité de fluage pour les échantillons étuvés	124
5.2	capacité de fluage pour les composites selon l'orientation 0° à différent HR .	125
5.3	valeurs des coefficients permettant de calculer les paramètres du modèle . . .	135

Introduction générale

Depuis quelques années, l'utilisation de matériaux biosourcés dans les applications semi-structurelles et structurelles ne cesse de croître pour se conformer aux nouvelles politiques environnementales. Parmi eux, les composites renforcés de fibres végétales sont très attrayants pour la communauté scientifique ainsi que pour le monde industriel. L'élaboration de composites à matrice organique renforcés par des fibres végétales est une alternative intéressante pour le remplacement des composites à fibres synthétiques. Ainsi, dans de nombreux secteurs tels que l'automobile, les composites renforcés de fibres végétales (matrice thermoplastique ou thermodurcissable) sont complémentaires aux composites renforcés de fibres synthétiques (verre, carbone). Cependant, les fibres végétales sont hydrophiles et leur principal inconvénient est leur absorption d'eau potentiellement importante. Les sollicitations environnementales (humidité relative (HR), température, UV ...) peuvent fortement affecter leurs propriétés mécaniques et jouent donc un rôle crucial dans la durabilité des composites renforcés de fibres végétales. L'un des enjeux actuels est le remplacement des fibres conventionnelles par les fibres végétales offrant des propriétés structurelles et fonctionnelles comparables et présentant la même résistance aux sollicitations environnementales. La prévision de leur durabilité nécessite de prendre compte le couplage hygromécanique dans la description du comportement des matériaux composites renforcés par des fibres végétales.

En raison de ses caractéristiques mécaniques très intéressantes et de sa disponibilité géographique importante en Normandie, ce travail s'est intéressé au renfort lin. Un tissu quasi-unidirectionnel de fils de lin a donc été sélectionné comme matériau de renfort pour les composites à matrice époxy. Ce travail propose d'étudier, d'une part le comportement hygroscopique du composite lin / époxy et de ces constituants (matrice et renfort à deux échelles – celle du tissu et celle des fils élémentaires). D'autre part, l'influence de l'humidité relative sur le comportement mécanique des composites et de ses constituants est analysée. Cette thèse s'appuie donc sur une démarche de caractérisation expérimentale multi-échelle des comportements hygroscopique et mécanique et sur une modélisation viscoélastique viscoplastique avec prise en compte du couplage hygromécanique dans les composites lin / époxy.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de 5 chapitres.

Une synthèse bibliographique sur les composites à fibres naturelles est proposée au chapitre 1. Ce chapitre débute par une présentation générale des fibres végétales puis se focalise sur la description de la structure, de la composition chimique et les propriétés des fibres de lin. Un état de l'art du comportement hygroscopique et du couplage hygromécanique des composites à fibres végétales et de ces constituants est proposé. Ce chapitre se conclue par

l'énoncé de la problématique de ce projet de recherche.

Le chapitre 2 est consacré à la description des matériaux et techniques expérimentales utilisés dans cette thèse. La méthode de conditionnement, les procédures d'élaboration des matériaux et les protocoles d'essai sont décrits.

Le chapitre 3 traite dans une première partie l'influence de l'humidité relative de l'atmosphère de conditionnement sur les cinétiques de sorption unidirectionnelle de la matrice époxy et du composite lin / époxy. Les lois de diffusion sont identifiées. Dans une seconde partie, ce chapitre se focalise sur la description de l'absorption d'eau tridimensionnelle d'éprouvettes fils, tissus, matrice et composites. Cette deuxième partie a permis de mesurer expérimentalement les coefficients d'hygro-expansion du fil et du composite.

Le chapitre 4 est décomposé en trois parties dans lesquelles, l'étude hygromécanique est menée à l'échelle du renfort (fil et tissu), de la matrice et du composite respectivement. Il s'agit de quantifier la conséquence de l'absorption d'eau sur le comportement mécanique à ses différentes échelles. Ce chapitre se termine par une étude du vieillissement post saturation sur le comportement mécanique aux différentes échelles considérées.

Le dernier chapitre présente une première approche de modélisation viscoélastique viscoplastique avec prise en compte d'un couplage hygromécanique dans les composites lin / époxy. Ce modèle est développé dans le cadre des petites déformations pour des sollicitations unidirectionnelles. Les évolutions des propriétés en fonction de la teneur en eau sont décrites à travers des lois de type puissance. Ce modèle a été identifié sur des essais de fluage / recouvrance et de relaxation des contraintes à différentes humidités relatives.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale rappelant les apports majeurs de ce travail de thèse.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Fibres de lin

1.1.1 Contexte général

1.1.1.1 Définition d'une fibre végétale

Les fibres naturelles peuvent être classées en 3 catégories selon leur origine (fig. 1.1). On peut trouver les fibres d'origine végétale, les fibres d'origine animale telles que la laine et les poils et les fibres minérales comme l'amiante. Les fibres végétales peuvent être classées selon leur localisation dans la plante. On peut différencier dans ce cas les fibres extraites de la tige (par l'exemple le lin, le chanvre, le jute, etc.), les fibres extraites des graines (coton, kapok...), celles extraites des feuilles (sisal, abaca...), ou encore des fruits (noix de coco, ananas...). Ces dernières décennies, une attention particulière a été portée aux fibres végétales pour qu'elles soient utilisées en tant que renfort dans les composites pour des applications industrielles. Les fibres végétales sont susceptibles de représenter une bonne alternative aux fibres de verre pour des raisons écologiques et environnementales notamment leur recyclabilité et biodégradabilité, et pour leur non-toxicité vis-à-vis de l'utilisateur (contrairement aux fibres synthétiques tels que les fibres de carbone et les fibres de verre qui sont fortement toxiques). De plus, grâce à leur faible densité, les fibres végétales présentent des propriétés mécaniques spécifiques compétitives à celles des fibres de verre. Shah et al. (2013) a montré que les composites renforcés par des fibres naturelles peuvent substituer les composites renforcés par des fibres de verre pour les applications critiques à la rigidité mais pas dans celle critique à la contrainte à la rupture. Une autre raison importante est leur capacité à amortir les vibrations et leur disponibilité annuelle. Nombreux sont les travaux qui mettent en valeur les fibres végétales et les composites qui en dérivent. Parmi les fibres végétales, on s'est intéressé aux fibres de lin dans ces travaux puisqu'ils sont largement cultivés en France, et plus particulièrement en Normandie.

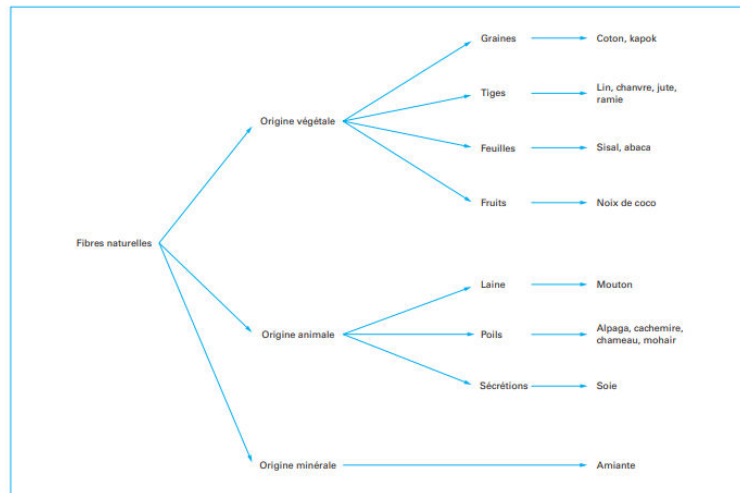


FIGURE 1.1 – classification des fibres naturelles (Baley (2004))

1.1.1.2 Intérêt des fibres végétales

Actuellement, les fibres synthétiques, et plus particulièrement les fibres de verre sont largement utilisées (87% des composites sur le marché sont renforcés par des fibres de verre (Shah (2013); Omrani et al. (2016))). Récemment, les protocoles internationaux tels que le protocole Kyoto (1997) et le sommet de la Terre à Rio de Janeiro (2012) ont institué des notions de protection de l’environnement et de développement durable et ont mis l’accent sur les facteurs les plus endommageants pour notre écosystème à savoir l’utilisation excessive de l’énergie et l’émission exagérée de CO_2 (gaz à effet de serre) dans l’atmosphère. Cette prise de conscience écologique a poussé de nombreuses industries et de nombreux pays à orienter leurs recherches vers le développement de matériaux biosourcés et l’exploitation de fibres végétales puisqu’elles proviennent d’une ressource renouvelable (ces fibres sont extraites à partir de plantes qui constituent la matière première) pour réduire l’utilisation des fibres de verre.

Les fibres lignocellulosiques sont des sources complètement renouvelables et de ce fait, elles demandent peu d’énergie pour être produites. De plus, envisager de remplacer les fibres de verre dans certaines applications n’aurait pas été possible sans diminution du coût de production. En effet, les constructeurs automobiles proclament que l’utilisation des fibres naturelles au lieu des fibres de verre comme renfort dans les matériaux composites diminue le coût de production en réduisant la consommation d’énergie. En fait, les fibres de verre ont une densité de 2,6 et coûtent entre 1,3 \$ et 2,0 \$ par kilogramme alors que les fibres de lin ont une densité de 1,5 et le kilogramme coûtent entre 0,2 \$ et 1,1 \$ (Fakhrul et Islam (2013)). Un autre avantage des fibres celluloseuses est que leur fabrication peut être réalisée, contrairement aux fibres de verre, dans une atmosphère saine fournissant ainsi de meilleures conditions de travail en réduisant le risque de réactions allergiques et d’éruptions cutanées (Mokhothu et John (2015)).

1.1.1.3 Historique des fibres végétales dans l'industrie

D'un point de vue historique, l'utilisation de ressources naturelles comme matériau n'est pas nouveau pour l'humanité. La fibre de lin est probablement la fibre textile la plus ancienne connue par l'humanité. Elle a été utilisée depuis les temps anciens pour la production de toile de lin. La première application bien documentée est l'utilisation du tissu de lin par les Egyptiens pour envelopper leurs momies. Des tissus de lin ont été trouvés dans des tombes en Egypte datant de 5000 avant J.-C. A cette époque, les Egyptiens étaient capables de produire des fils et des tissus d'une finesse qui est aujourd'hui impossible à obtenir (Baley (2002)). En plus, ils pouvaient fabriquer les feuilles de papyrus à partir de lamelles extraites de la tige de la plante *Cyperus Papyrus*. Mais même longtemps avant cela, le lin était utilisé pour diverses applications. Sur les sites d'excavation des habitations de l'âge de Pierre en Suisse, datant d'environ 7000 av. J.-C., des graines de lin, des ficelles et des filets de pêche ont été trouvés (Gourier et al. (2014)). On pense que la transformation du lin est arrivée en Europe avec les premiers agriculteurs, et à l'âge de Pierre, les gens étaient généralement vêtus de lin. Aux Pays-Bas, la culture du lin a vraisemblablement existé sans interruption depuis 2500 av. J.-C. De même, les arcs utilisés par les mongoles au 13ème siècle étaient confectionnés à partir d'éléments provenant d'animaux (cornes, tendons, cuir, ...) (Satyanarayana et al. (2009)). Les cordes et cordages ont longtemps été fabriqués à partir de ressources naturelles (cordes en chanvre par exemple). Les ressources naturelles ont été ensuite progressivement remplacées par des matériaux synthétisés à partir de ressources fossiles. Ainsi, à partir des années 1940, l'utilisation de composites polymères renforcés par des fibres de verre ou par des fibres de carbone connaît un essor dans le monde industriel et leur utilisation s'est progressivement généralisée dans l'industrie automobile (Berreur et al. (2002); Zini et Scandola (2011)).

Dans le domaine de l'industrie du transport, l'utilisation de fibres naturelles pour la fabrication de sièges et de réservoirs pour la construction d'un avion date de 1896 (Bledzki et Gassan (1999)). Plus récemment, un prototype de voiture en fibres de chanvre a été développé par Henry FORD dans les années 1930 (Suddell et Evans (2005)). Cependant, c'est dans les années 1990 que les composites renforcés de fibres végétales sont redevenus attrayants pour la communauté scientifique et le monde industriel (fig. 1.2 et section 1.1.1.2).

De nos jours, les applications majeures des fibres végétales concernent principalement l'industrie du transport, du packaging et des sports et loisirs. La figure (fig. 1.3) présente quelques produits techniques fabriqués à partir de fibres végétales. L'enjeu actuel est le remplacement des fibres conventionnelles par les fibres végétales offrant des propriétés structurales et fonctionnelles comparables et présentant la même résistance aux sollicitations environnementales (UV, HR) (Gurunathan et al. (2015)).

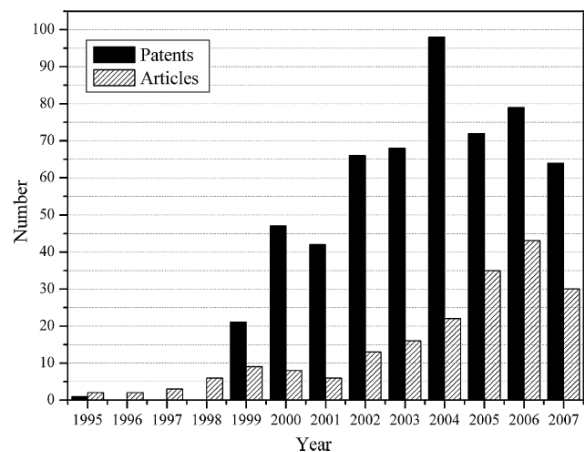


FIGURE 1.2 – évolution de nombre de publications et de brevets sur les composites à base de fibres lignocellulosiques (1995-2007) (Satyanarayana et al. (2009))



(a) industrie automobile (classe S)



(b) sports et loisirs (raquette Artengo et Kaya Plasmor intégrant des fibres de lin)

FIGURE 1.3 – exemples d'utilisation de composites à fibres végétales dans l'industrie

1.1.2 Structure et propriétés des fibres de lin

1.1.2.1 De la tige à la fibre

Afin d'élaborer les renforts (fil ou tissu) en lin pour matériaux composites, il est indispensable d'extraire les fibres élémentaires de la tige de la plante. Cette extraction nécessite plusieurs étapes successives.

Après arrachage, le rouissage est le premier traitement que subissent les tiges. Sous des conditions climatiques favorables (alternance de phase humide et de phase d'ensoleillement) le rouissage permet par action enzymatique de micro-organismes de séparer les fibres. Cette opération est importante pour la production du lin et permet d'augmenter l'indice de cristallinité (Meijer et al. (1995); Zafeiropoulos et al. (2002)).

Les faisceaux de fibres sont, par la suite, extraits des fibres rouies par une action mécanique appelée le teillage. Cette action consiste à battre mécaniquement les fibres rouies pour éliminer l'épiderme des tiges et les fibres courtes. Les fibres longues résultant de ce procédé de teillage sont appelées la filasse.

La filasse subit alors le peignage. Cette opération consiste à aligner et paralléliser les faisceaux et à éliminer les fibres courtes restantes. Ces fibres peignées sont alors rassemblées pour constituer un long ruban continu. Ce ruban est nécessaire pour la filature afin d'élaborer un fil de renfort.

1.1.2.2 Structure

Les fibres de lin sont localisées au niveau du phloème parenchymeux entre le bois et l'écorce de la tige de la plante de lin. Elles sont regroupées en faisceaux comportant des dizaines de fibres élémentaires. En général, la longueur d'une fibre de lin est comprise entre 5 mm et 80 mm et son diamètre reste compris entre $5\ \mu\text{m}$ et $75\ \mu\text{m}$ (Rowell et al. (2000)). La fibre de lin comme toute fibre cellulosique se caractérise par une structure assez complexe : elle est composée de plusieurs couches concentriques renfermant en leur centre un vide appelé lumen. Dans sa forme naturelle, elle est considérée comme un biocomposite ou un nano-biocomposite constitué de fibrilles de cellulose creuses maintenues entre elles par l'hémicellulose et la lignine qui jouent le rôle de matrice (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont les principaux constituants chimiques de la fibre) (Jayaraman (2003); Baley et al. (2006); John et Thomas (2008)). Il s'agit d'une structure stratifiée complexe constituée d'une paroi primaire mince qu'on désigne par P ayant une épaisseur généralement comprise entre $0,1\ \mu\text{m}$ et $0,5\ \mu\text{m}$ entourant une paroi secondaire épaisse qui représente en général 80 % de la section de la fibre. Cette paroi secondaire est constituée de trois sous-couches : S_1 ($0,5\ \mu\text{m}$ à $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur), S_2 ($5\ \mu\text{m}$ à $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur), et S_3 ($0,5\ \mu\text{m}$ à $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur). C'est la couche intermédiaire S_2 de la paroi secondaire qui confère à la fibre ses propriétés mécaniques. En fait, elle comporte une série de microfibrilles cellulaires enroulées en hélice, créées à partir de molécules de cellulose à longue chaîne. Elles sont composées de 30 à 100 molécules de cellulose avec un diamètre compris entre 10 et 30 nm. Les microfibrilles de cellulose font un angle avec l'axe de la fibre qu'on appelle angle microfibrillaire (fig. 1.4) (Baley et al. (2012)). Ce dernier varie d'une fibre à l'autre mais reste généralement compris entre 6° et 10° pour les fibres de lin

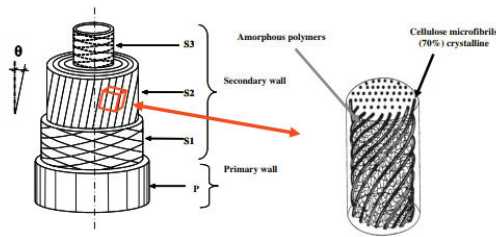


FIGURE 1.4 – structure de la fibre de lin (Baley et al. (2012))

(Baley (2002)). Il est à noter que plus l'angle microfibrillaire est faible, meilleures sont les propriétés mécaniques longitudinales de la fibre notamment sa rigidité (Mokhothu et John (2015)).

1.1.2.3 Composition chimique

La fibre de lin est composée essentiellement de quatre constituants principaux : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et la pectine. Comme toutes les fibres végétales, les fibres de lin sont majoritairement constituées de cellulose (65 % à 85 % de la masse totale). Il s'agit d'une chaîne polymérique linéaire non ramifiée constituée de monomères D-glucopyranose ($C_6H_{10}O_5$)_n (glucose) reliés entre eux par des liaisons glycosidiques β -1,4 (fig. 1.5). Une liaison glycosidique est une liaison chimique covalente entre un groupe réducteur (hydroxyle) et un groupement acide (hydrogène libre). La cellulose se présente sous une forme semi-cristalline c'est à dire qu'elle est constituée de zones fortement cristallines (cristallites) et de zones amorphes réparties aléatoirement. Ce sont les régions à haut degré de cristallinité ayant une structure moléculaire hautement ordonnée et des chaînes très bien orientées qui confèrent à la fibre sa rigidité et ses propriétés mécaniques et ce sont justement elles qui constituent les microfibrilles observées au niveau de la paroi S_2 . Cependant, la présence de zones amorphes, ayant moins de liaisons hydrogènes entre les chaînes et mettant en avant les groupements hydroxyles inter-chaînes réactifs, permet de créer des liaisons avec les molécules d'eau. C'est la raison pour laquelle la cellulose amorphe peut être considérée comme hydrophile. Contrairement à la cellulose amorphe, la cellulose cristalline est très pauvre en groupement OH inter-moléculaire accessible pour former des liaisons avec des molécules d'eau. Ainsi, les propriétés mécaniques de la fibre végétale en général et de la fibre de lin en particulier dépendent fortement du type de cellulose qui la constitue.

Le deuxième composant important dans la fibre de lin est l'hémicellulose (5 % à 20 % de la masse totale) qui est constituée principalement de polysaccharides ramifiés. Le glucomannane, le xyloglucane, et le xylane sont les hémicelluloses les plus communes. Il s'agit de polysaccharides amorphes jouant le rôle de matrice pour les microfibrilles de cellulose ayant une forte affinité aux molécules d'eau. En effet, l'hémicellulose est considérée comme le principal responsable de l'absorption d'eau par les fibres cellulosiques. De plus, le degré de cristallinité de l'hémicellulose est 10 à 100 fois inférieur à celui de la cellulose ce qui se

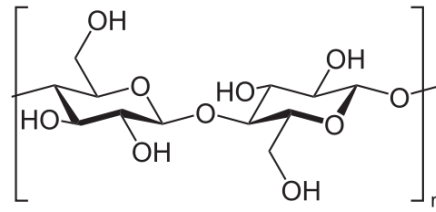


FIGURE 1.5 – structure chimique de la cellulose

traduit par des propriétés mécaniques très faibles comparées à celles de la cellulose.

Dans la fibre de lin, on trouve aussi la lignine et les pectines. La lignine est une molécule tridimensionnelle avec une structure complexe composée de groupement phényles. Elle est hydrophobe et est présente essentiellement dans la lamelle moyenne, mais elle peut aussi se trouver au niveau des cellules primaires et secondaires avec des taux ne dépassant pas généralement 5 %. Les pectines quant à elles, sont des hétéropolysaccharides se trouvant principalement dans les parois cellulaires primaires de la fibre. Elles contiennent des sucres acides tels que l'acide galacturonique et contrôlent la porosité des parois. Du fait de la présence des groupes d'acide carboxylique, les pectines paraissent les plus hydrophiles de la fibre végétale. Il est à noter que l'eau et les cires sont des composées minoritaires de la fibre mais la composition chimique diffère d'une fibre à une autre en fonction des conditions de croissance.

1.1.2.4 Propriétés physiques et mécaniques

Les fibres de lin, parmi quelques fibres végétales, présentent des propriétés intéressantes à savoir une résistance et une rigidité spécifiques élevées en raison de leur faible densité, aux alentours de 1,54 (Baley (2004); Pillin et al. (2011); Cherif et al. (2016)), une ténacité élevée, une biodégradabilité, de bonnes propriétés thermiques, un faible coût et une nature non corrosive. Ashby (2008) a montré l'intérêt des fibres végétales vu que leurs propriétés mécaniques spécifiques sont concurrentielles par rapport à celles des fibres de verre (fig. 1.6). En effet, ces résultats ont été validés par une étude comparative entre les propriétés de certaines fibres végétales et celles de fibres synthétiques, réalisées par Kabir et al. (2012), qui a prouvé que, effectivement, certaines fibres cellulosiques notamment les fibres de lin et les fibres de chanvre ont des propriétés mécaniques spécifiques compétitives à celles des fibres de verre (tab. 1.1). Cependant, une dispersion des résultats pour les fibres naturelles d'origine végétale a été rapportée. Cette dispersion peut être attribuée aux conditions de croissance et à l'espèce de la plante (le lin comporte plus de deux cents espèces), à l'emplacement de la fibre dans la plante et à la méthode de mesure adoptée.

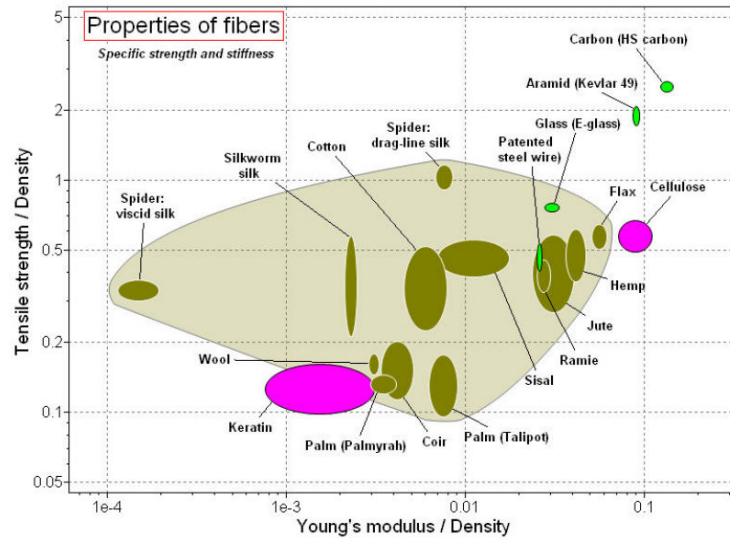


FIGURE 1.6 – comparaison de la résistance spécifique et de la rigidité des fibres naturelles avec celles des fibres synthétiques les plus résistantes (Ashby (2008))

TABLEAU 1.1 – tableau comparatif de certaines fibres naturelles avec les fibres synthétiques. Adapté de Kabir et al. (2012) et Gourier (2016)

Fibre	Diamètre (μm)	Densité	AMF ¹ (°)	E ² (GPa)	σ_r ³ (MPa)	Module spécifique (GPa/g/cm ³)	Résistance spécifique (GPa/g/cm ³)	A_r ⁴ (%)
Lin	12-24	1,5	10-11	27,6-56	345-1100	18,4-37,3	0,2-0,7	2,7-3,2
Jute	160-185	1,3-1,4	7-9	13-26,5	393-773	10-18,3	0,3-0,5	1,16-1,5
Chanvre	16.1-31.2	1,14	6	30-60	690	26,3-52,6	0,6	1,6
Sisal	100-300	1,45	19,7	9,4-22	468-640	6,4-15,2	0,3-0,4	3-7
Coton	16-21	1,5-1,6	-	5,5-12,6	287-800	3,7-7,8	0,2-0,5	7-8
Verre E	16	2,5	-	70	2000-3500	28	0,8-1,4	2,5
Aramide		1,4	-	63-67	3000-3150	45-47,8	2,1-2,2	3,3-3,7
Carbone	6-7	1,4	-	230-390	20000-50000	164,2-278,5	14,2-35,7	0,6-1,3

¹ Angle microfibrillaire

² Module de Young

³ Contrainte à la rupture

⁴ Allongement à la rupture

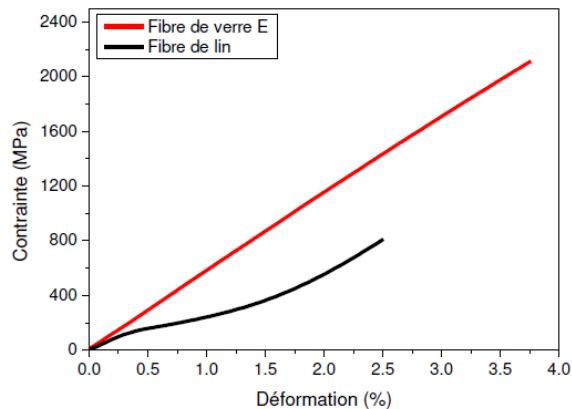
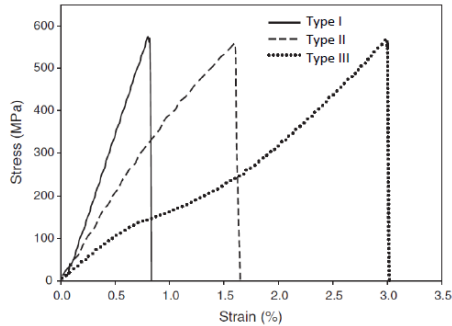


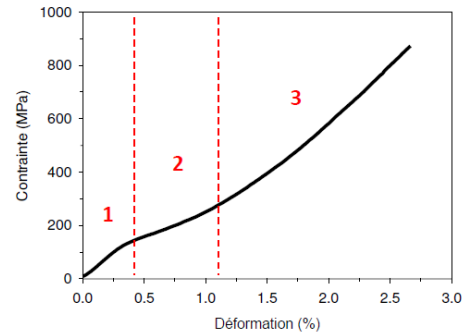
FIGURE 1.7 – comparaison des courbes de traction d’une fibre de lin avec une fibre de verre (Gourier (2016))

Le comportement en traction des fibres naturelles d’origine végétale est spécifique, surtout comparé à celui des fibres de verre (fig. 1.7). Ceci peut être expliqué par la structure ainsi que la composition chimique complexes de ce genre de fibre. Une étude plus approfondie menée par Charlet (2008) sur le comportement en traction de fibres de lin a montré qu’on peut distinguer 3 catégories de courbes contrainte-déformation en fonction de leur allure générale (sans avoir détecté de lien direct avec les dimensions des fibres). En fait, certaines courbes semblent presque linéaires durant tout le chargement. Cependant, on voit apparaître dans d’autres 2 voire 3 pentes distinctes (fig. 1.8a) (Charlet (2008); Aslan et al. (2011); Lefeuvre et al. (2014)). La première catégorie de comportement en traction longitudinale est considérée comme élastique, car la courbe est quasi-linéaire (Type I). La seconde catégorie (Type II) comprend une perte de linéarité et une diminution de la pente de la courbe durant le chargement. La troisième catégorie de comportement (Type III), quant à elle (plus complexe), est la plus communément observée pour les fibres lignocellulosiques (Charlet (2008); Placet et al. (2014)).

En analysant la troisième catégorie de courbe de traction, on peut distinguer 3 zones (fig. 1.8b). La première zone correspond à la sollicitation globale de la fibre. Elle s’accompagne d’une simple élongation de la fibre dans le sens du chargement. On voit apparaître ensuite une partie non-linéaire (zone 2). Une déformation complexe de la paroi secondaire S2, notamment une réduction de l’angle microfibrillaire, peut être à l’origine de ce phénomène (Burgert (2006)). Dans la zone 3, on observe une augmentation de la rigidité. Ceci a été attribuée à une cristallisation partielle de la partie amorphe des microfibrilles de cellulose. Cette multitude de comportement en traction a été également rapportée sur des fibres de chanvre (Duval et al. (2011); Placet et al. (2014)). Placet et al. (2012) ont prouvé que la probabilité qu’une fibre de chanvre suit un comportement en traction de la catégorie 3 est d’autant plus élevée que le taux d’humidité relative est élevé. Ceci a été expliqué par le rôle plastifiant de l’eau sur les fibres lignocellulosiques.



(a) les différentes catégories de comportement en traction (Duval et al. (2011))



(b) les 3 zones distinguées dans une courbe contrainte-déformation de catégorie 3 (Gourier (2016))

FIGURE 1.8 – courbes typiques de traction de fibres cellulosiques

1.1.3 Hygroscopie des fibres de lin

L'hygroscopie est la capacité d'une substance à absorber les molécules d'eau du milieu environnant. Les fibres de lin parmi les fibres végétales ont une grande affinité avec l'eau en raison des groupes hydroxyles présents sur leur surface.

1.1.3.1 Diffusion de l'eau dans le lin : un problème pour les matériaux composites biosourcés ?

Pour utiliser les fibres végétales comme renfort, leur hydrophile doit être considérée avec précaution. D'une part, l'absorption d'eau pourrait induire un gonflement des fibres à l'intérieur du composite, ce qui provoque l'apparition de contraintes internes. Un autre phénomène qui peut conduire à des contraintes internes est la vaporisation d'eau piégée dans les fibres pendant le processus de polymérisation de la matrice à des températures au-dessus de 100°C ce qui induit leur retrait. Ces contraintes internes dues aux phénomènes de gonflements et de rétrécissements des fibres sont générées au niveau de l'interface fibre / matrice. Elles peuvent conduire à un endommagement de cette dernière et par conséquent à une dégradation significative des propriétés initiales du composite. Nombreux sont les travaux qui traitent la sorption d'eau de composites renforcés par des fibres biosourcées (Rangaraj et Smith (2000); Dhakal et al. (2007); Le Duigou et al. (2009); Assarar et al. (2011)). A titre d'exemple, Assarar et al. (2011) ont montré que l'absorption d'eau d'un matériau composite renforcé par des fibres de lin est plus élevée comparé au même matériau renforcé par des fibres de verre. Le Duigou et al. (2009) quant à eux, ont mené une étude sur le comportement d'un composite lin / PLLA après immersion dans l'eau de mer. Les courbes de gain de masse ont mis en évidence l'influence des fibres lignocellulosiques sur le comportement de sorption comparé au PLLA non renforcé (gain de masse multiplié par 17). Une augmentation du coefficient de

diffusion apparent a également été reportée. Des travaux similaires menés par Chow et al. (2007) et Alix et al. (2011) ont conduit aux mêmes tendances. L'influence de la fraction volumique de fibres sur le comportement de sorption de composites polyester / chanvre après immersion dans l'eau à 25°C a aussi été étudiée (Dhakal et al. (2007)). Ils ont prouvé que la teneur en eau absorbée est d'autant plus élevée que la fraction volumique de fibres est importante. Ces résultats ont déjà été démontrés par George et al. (1997).

Une baisse des propriétés mécaniques du composite et un endommagement irréversible de l'interface fibre / matrice après vieillissement dans l'eau ont aussi été rapportés (Le Duigou et al. (2009)). L'eau diffusant dans le matériau composite crée des liaisons hydrogène avec les fibres. Ceci peut conduire à une réduction des interactions entre les fibres et la matrice d'où la dégradation de l'interface.

Influence de la microstructure sur le comportement hygroscopique Deux facteurs principaux influent sur le comportement hydrophile des fibres lignocellulosiques : leur composition chimique spécifique et leur structure complexe. En effet, c'est la capacité des sites moléculaires du polymère à établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau qui contrôle le phénomène de diffusion (Célino et al. (2014a)). Comme mentionné précédemment, dans les fibres végétales, ce sont la cellulose, l'hémicellulose, la pectine et la lignine qui contiennent les groupes polaires et qui sont ainsi responsables de l'absorption des molécules d'eau (Berthold et al. (1998); Célino et al. (2014b)).

Divers travaux ont été menés sur l'absorption d'eau dans les différents constituants de la fibre végétale. En utilisant la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry), Nakamura et al. (1981) ont étudié l'effet du degré de cristallinité de la cellulose sur la fraction d'eau liée à la cellulose. Ils ont noté une baisse significative de la fraction d'eau liée dans la cellulose lorsque le degré de cristallinité de la cellulose augmente. Ils ont également révélé que les molécules d'eau se lient à 3 groupements hydroxyles des unités glycosidiques de la phase amorphe et que la zone cristalline de cellulose demeure insensible vis à vis de l'absorption des molécules d'eau. Ils ont pu en conclure que la diffusion d'eau dans la cellulose se produit essentiellement dans la phase amorphe. Outre, en se basant sur des essais de diffraction aux rayons X (DRX), ils ont prouvé que l'absorption des molécules d'eau au sein de la cellulose type I augmente son degré de cristallinité. Comme la phase amorphe est constituée majoritairement d'hémicellulose, Davies et Bruce (1998) considèrent que cette dernière est le principal responsable du stockage de l'eau dans les fibres d'origine végétale. Ces résultats ont été validés par Neagu et Gamstedt (2007) qui ont trouvé que, pour les fibres de chanvre, la teneur en eau à saturation diminue lorsqu'on extrait l'hémicellulose et la lignine de la fibre.

D'autre part, la structure particulière des fibres végétales joue un rôle crucial dans l'absorption de l'eau. En fait, ayant une structure creuse et très poreuse (au centre de la fibre), et par conséquent une surface d'échange très importante, les molécules d'eau peuvent facilement pénétrer au sein de la fibre et se stocker dans son volume libre.

Mécanismes de sorption Selon la littérature, l'absorption d'eau dans les fibres naturelles d'origine végétale peut être causée par des phénomènes de diffusion ou par des effets de ca-

pillarité (action capillaire via le lumen et ponts capillaire entre les fibres (Morton et Hearle (2008)). Bessadok et al. (2007) ont montré qu’une concentration d’eau dépassant un certain seuil (obtenue après conditionnement à des humidités relatives élevées) entraîne un relâchement des vides existants dans la structure, ce qui provoque un gonflement important de la fibre. En fait, d’après Pejic et al. (2008), il semble que les molécules d’eau qui pénètrent dans les fibres cassent les liaisons secondaires entre les macromolécules de cellulose et se lient au réseau par le biais de liaisons de type hydrogène provoquant ainsi le gonflement du matériau.

Le mécanisme de diffusion au sein des fibres de lin pourrait être assimilé à un processus en 3 étapes mais qui ne se déroulent pas à la même échelle de temps (Stamboulis et al. (2001)). Durant la première étape, un équilibre entre l’humidité relative du milieu ambiant et la surface de la fibre s’établit. Ensuite, les molécules d’eau diffusent dans les fibres à travers les faisceaux pour arriver enfin à l’étape de l’absorption des molécules d’eau à l’intérieur de la fibre. Il a été démontré que, pour des structures comme celles des fibres végétales, on peut trouver deux sortes d’eau : l’eau libre et l’eau liée au réseau du matériau. De plus, Nakamura et al. (1981) proposent qu’il existe 2 types d’eau liée : l’eau faiblement liée et l’eau fortement liée au réseau. L’eau liée au réseau résulte des interactions de l’eau avec des polymères hydrophiles. En effet, la présence de molécules d’eau brise les liaisons chimiques entre les groupes hydroxyles et les chaînes polymères et établit ainsi des liaisons hydrogènes (Hatakeyama et Hatakeyama (1998)) selon le schéma de la figure (fig. 1.9). Le nombre important de groupes hydroxyles présent permet d’expliquer la quantité d’eau absorbée par diffusion (Westman et al. (2010)). Selon Hatakeyama et al. (2012), l’identification et la quantification de l’eau libre et de l’eau liée peut se faire par plusieurs techniques parmi lesquelles on peut citer : la résonance magnétique nucléaire (RMN), l’analyse thermique différentielle, ou encore la spectroscopie infrarouge.

En ce qui concerne la description du comportement de diffusion des fibres végétales soumises à des humidités relatives contrôlées, certains auteurs recourent au modèle de Fick (Gouanvé et al. (2007); Bessadok et al. (2009)), d’autres proposent d’utiliser le modèle de Langmuir qui est basé sur une double exponentielle décrivant chacune une cinétique d’absorption de premier ordre : une cinétique lente, et une cinétique rapide (Céline (2013)).

1.1.3.2 Influence de l’eau sur les propriétés des fibres de lin

Gonflement des fibres Les fibres végétales sont affectées par l’absorption d’humidité. Le rapport de la variation de longueur d’un échantillon à sa variation de masse est défini comme le coefficient d’expansion hygroscopique (CEH), appelé aussi coefficient d’expansion d’humidité (coefficient of moisture expansion : CME), également connu comme le coefficient de gonflement β . Afin d’identifier et de modéliser le comportement hygromécanique d’un matériau, son coefficient de gonflement doit être défini expérimentalement.

D’une manière générale, les fibres végétales et leurs composites renforcés gonflent de manière significative vu leur composition chimique caractérisée par une forte teneur de polysaccharides extrêmement hydrophiles.

Lee et al. (2007) ont mis en évidence par microscopie à force atomique (AFM atomic force microscopy) que les temps caractéristiques de reprise en eau et de changement dimensionnel

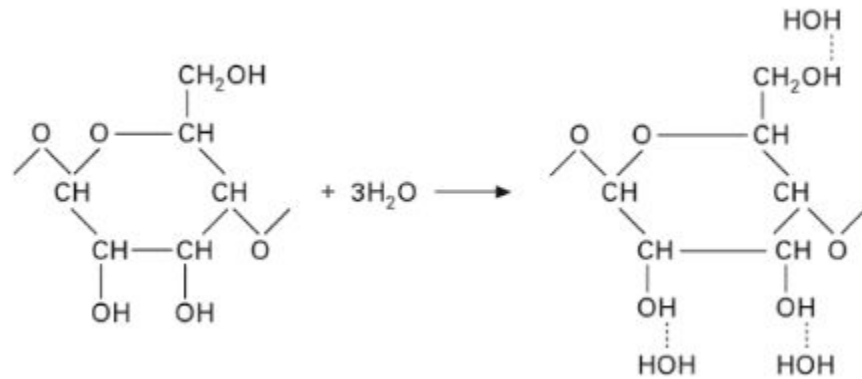


FIGURE 1.9 – mécanismes d’absorption des molécules d’eau par les groupes hydroxyles d’une molécule de glucose selon Morton et Hearle (2008)

des microfibrilles de cellulose sont différents. Ils ont constaté un retard entre l’augmentation de la masse par absorption d’eau et le gonflement des microfibrilles. Le changement dimensionnel des fibres végétales dépend également de leur microstructure. Neagu et Gamstedt (2007) ont mis en évidence à partir d’un modèle hygroélastique appliqué à une fibre cylindrique que le coefficient d’hygro-expansion des fibres de bois dépend de l’angle microfibrillaire. Le coefficient de gonflement radial est compris entre 0,3 et 0,5 en fonction de l’angle microfibrillaire. Cet ordre de grandeur est classiquement admis par les auteurs pour des études numériques (Saft et Kaliske (2011); Reichel et Kaliske (2015)). Cependant la détermination expérimentale d’un coefficient d’hygro-expansion est rare. Le Duigou et al. (2017) ont proposé une mesure directe du gonflement de fibres unitaires de lin en fonction de l’humidité relative de l’atmosphère à température ambiante par microscopie électronique à balayage en mode environnemental. Ce mode environnemental leur a permis de faire varier la pression dans la chambre (5-10 mbar) et ainsi reproduire une atmosphère à différent taux d’humidité relative. Le coefficient d’hygro-expansion β est alors obtenu par régression linéaire entre le gonflement radial mesuré et la masse d’eau absorbée déterminée théoriquement à partir d’isotherme de sorption disponible dans la littérature (Hill et al. (2009)). Les résultats obtenus par Le Duigou et al. (2017) (fig. 1.10) tendent à confirmer que le coefficient d’hygro-expansion des fibres de lin est de l’ordre de 1,14. Cette valeur est nettement supérieure aux valeurs proposées par Cave (1978) pour les constituants élémentaires (tableau de valeur 1.2). De plus, Le Duigou et al. (2017) mettent en évidence que ce coefficient est un élément important à prendre en compte pour déterminer les contraintes à l’interface fibre / matrice dans les matériaux composites biosourcés soumis à des variations hygroscopiques.

TABLEAU 1.2 – valeur des coefficients d’hygro-expansion proposés par Cave (1978)

$$\beta_{cellulose} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \beta_{hemicellulose} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0,5 \\ 0,5 \end{pmatrix}; \beta_{lignine} = \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/3 \\ 1/3 \end{pmatrix}$$

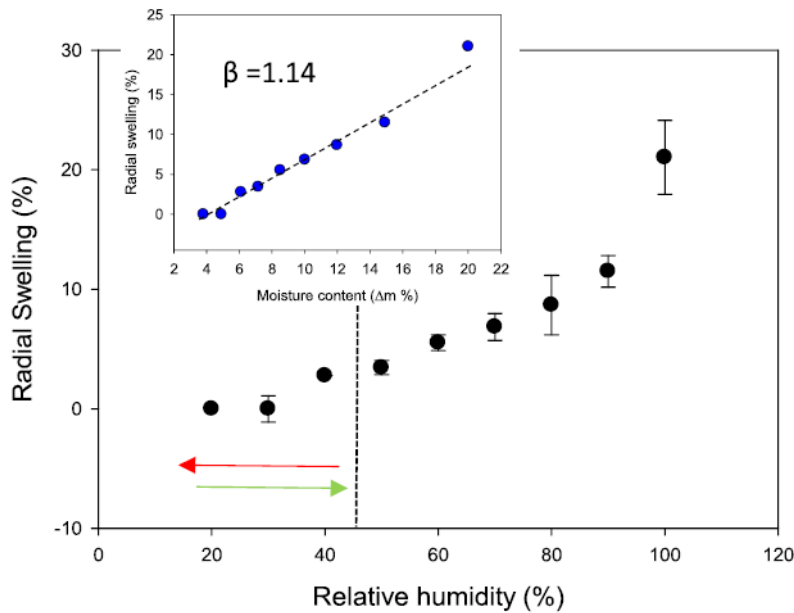
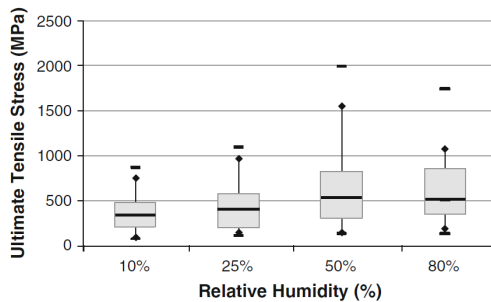


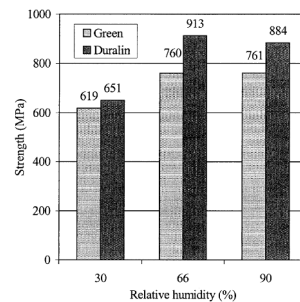
FIGURE 1.10 – coefficient d’hygro-expansion des fibres de lin selon Le Duigou et al. (2017)

Influence de l’hygroscopie sur les propriétés mécaniques L’étude bibliographique sur les relations entre l’humidité relative de l’atmosphère et les propriétés mécaniques de fibres végétales met en avant une forte dépendance mais les résultats semblent, pour certains, contradictoires (fig. 1.11). Par exemple, Placet et al. (2012) mettent en évidence une augmentation du module de Young de fibres de chanvre (fig. 1.12). A l’inverse, Davies et Bruce (1998) observent expérimentalement une diminution du module des fibres de lin et d’ortie avec l’augmentation de l’humidité relative.

Selon différents travaux, les contraintes à rupture de fibres de lin (Van Voorn et al. (2001)), de sisal (Van Voorn et al. (2001)) et de chanvre (Placet et al. (2012)) (fig. 1.11a) croissent



(a) fibres de chanvre selon Placet et al. (2012)



(b) fibres de lin selon Stamboulis et al. (2001)

FIGURE 1.11 – évolution de la contrainte à rupture de fibres végétales

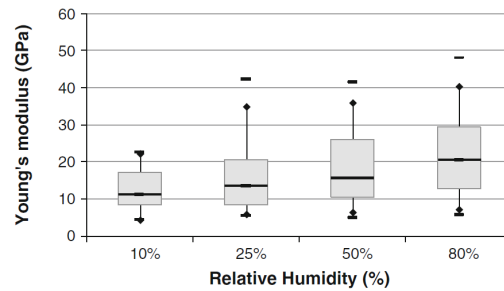


FIGURE 1.12 – évolution du module de fibres de chanvre selon Placet et al. (2012)

avec l'augmentation de l'humidité relative jusqu'à une certaine quantité d'eau absorbée au-delà de laquelle les propriétés se dégradent. Ces observations sont confirmées par Stamboulis et al. (2001) sur des fibres de lin traitées alors que les fibres de lin non traitées semblent présenter une stabilisation de la contrainte à rupture pour des atmosphères dont l'humidité relative est comprise entre 66 % et 97 % (fig. 1.11b). Les travaux de Symington et al. (2009) sur différentes fibres tendent à montrer que la déformation à rupture des fibres végétales augmente également avec l'humidité relative de l'atmosphère.

L'interaction entre l'eau présente dans l'atmosphère (humidité relative) et les fibres végétales (constitués de polymères hydrophiles) est complexe et peut conduire à différentes modifications physiques, chimiques et dimensionnelles. Ces différentes modifications permettraient d'expliquer les différentes tendances observées. En effet, Hatakeyama et Hatakeyama (1998) ont montré que l'eau pouvait agir comme un plastifiant pour les polymères hydrophiles ou provoquer un phénomène d'anti-plastification par la formation de ponts hydrogène stables. D'un côté, Placet et al. (2012) expliquent l'augmentation du module des fibres de chanvre par une modification de l'arrangement des microfibrilles. Le gonflement de la fibre entraînerait une modification de l'angle microfibrillaire (MFA) permettant une augmentation de ses propriétés. Cette modification de l'angle microfibrillaire a déjà été observée sur des fibres de lin par diffraction aux rayons X par Astley et Donald (2001). La modification structurale a été observée pendant la désorption et l'angle MFA est passé de 15° pour l'échantillon humide à 11° pour l'échantillon sec. D'un autre côté, l'eau absorbée par les fibres végétales agit comme un agent plastifiant et adoucissant permettant d'expliquer l'augmentation de la contrainte et de la déformation à rupture.

Le comportement sous sollicitation cyclique mécanique et hygroscopique a été analysé par Baley (2002) et Céline (2013) respectivement. Baley (2002) a mis en évidence une augmentation de la rigidité des fibres de lin en fonction du nombre de cycles sous cyclage mécanique. De même, sous un cyclage hygroscopique répété entre 30 % et 80 %, Céline (2013) a également observé, dans son doctorat, une augmentation du module de Young avec le nombre de cycle pour 4 fibres végétales (sisal, chanvre, jute et lin).

La diversité des résultats de la littérature peuvent être expliquée par la variabilité intrinsèque des fibres végétales (variété de la plante, conditions climatiques de croissance, mode d'extraction, stockage...). Les observations expérimentales des modifications des propriétés des fibres végétales doivent donc être corrélées à leurs structures.

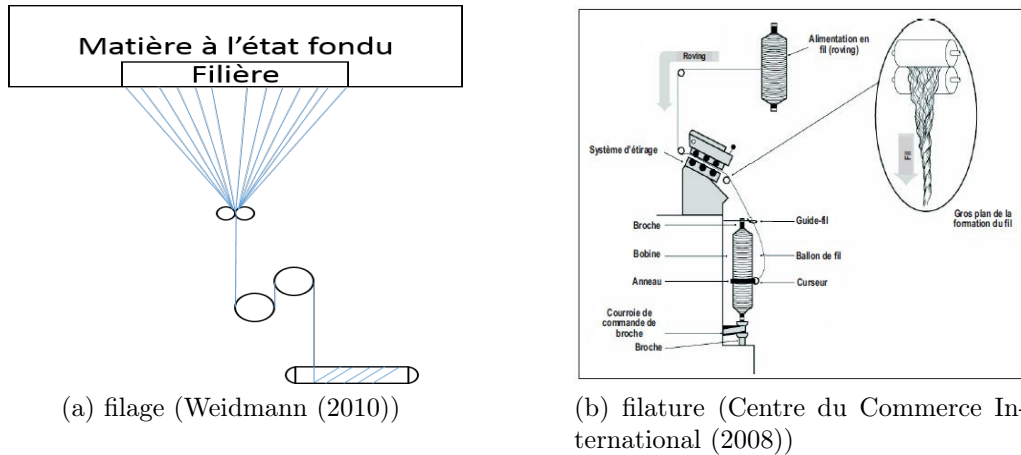


FIGURE 1.13 – procédés classiques d’obtention de fils

1.2 Renfort

1.2.1 Le renfort fil

Le filage et la filature sont deux techniques permettant la fabrication de fil. Le filage permet d’extruder au travers d’une filière un filament continu à partir d’une matière à l’état fondu (fig. 1.13a). Ce procédé est utilisé pour la fabrication des fibres synthétiques telles que les fibres de verre ou les fibres de polyamide. La filature permet de fabriquer un fil à partir de fibres. Les matières d’origine végétale se présentent souvent sous forme de fibres, la filature est donc le procédé utilisé pour la fabrication de fils de lin ou de chanvre (Weidmann (2010)).

Le procédé complet de filature consiste en une succession d’étapes permettant progressivement de démêler, de nettoyer (suppression des impuretés et des fibres courtes), de paralléliser les fibres et de les étirer pour ne conserver que les fibres longues. Ces étapes permettent de passer progressivement d’une filasse de fibres longues à un ruban de fibres parallèles. Les opérations permettant de passer de la ressource naturelle (tige de lin par exemple) à la filasse de fibres longues dépendent de la nature de la ressource.

Les rubans sont par la suite affinés par des étirages successifs permettant d’obtenir une mèche. Les fils sont alors obtenus à partir des mèches par une opération de torsion dont la plus commune est appelée “filature par anneaux”. Les mèches sont torsadées et le nombre de torsion par unité de longueur est obtenue en contrôlant la vitesse relative de la bobine où est enroulée le fil et celle de l’anneau distribuant le fil sur la bobine (Madsen (2004)).

La figure (fig. 1.14) présente les deux types de fils obtenus par filature les plus couramment utilisés comme matériau de renfort pour composite. La filature permet d’obtenir des fils simples en “S” ou en “Z” ou des fils retors constitués de deux fils simples.

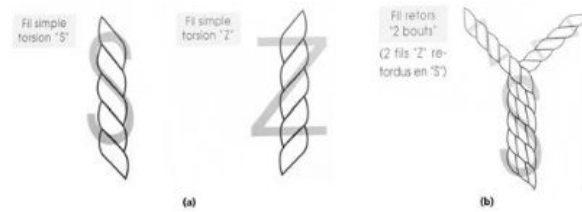


FIGURE 1.14 – différents types de fils pour renfort (a) fil dit simple (b) fil dit retors (Weidmann (2010))

1.2.2 Le renfort tissu

A partir de fils, une grande variété de tissus (bidimensionnels ou multiaxiaux 3D) peut être obtenue. Seuls les tissus bidimensionnels feront l’objet d’une description dans ce manuscrit. Un tissu 2D est obtenu en entrelaçant suivant deux directions perpendiculaires deux séries de fils ou de mèches. On distingue les fils de chaîne dans le sens longitudinal et les fils de trame dans le sens transversal. Le mode d’entrelacement des fils de chaîne et des fils de trame est appelé l’armure. Il existe trois armures principales - la toile, le sergé et le satin (fig. 1.15).

Les directions chaîne et trame du renfort tissu correspondent respectivement aux directions longitudinale et transversale d’un matériau composite élaboré par empilement de pli de tissu. L’une des caractéristiques principales des tissus de renforts est le coefficient d’équilibrage K_G correspondant à la proportion volumique relative de fils de chaîne selon l’équation (éq. 1.1) où v_{ch} et v_{tr} correspondent respectivement au volume de fils dans le sens chaîne et trame.

$$K_G = \frac{v_{ch}}{v_{ch} + v_{tr}} \quad (1.1)$$

L’unidirectionnel (UD) est constitué de fibres dans le sens chaîne et il est caractérisé par l’absence de fibres dans le sens trame. Bien que ce type d’armure est un peu difficile à manipuler, il est quand même assez utilisé comme renfort dans les matériaux composites.

Le quasi-UD ressemble à un UD (unidirectionnel) mais il est caractérisé par la présence de quelques fils dans le sens trame qui facilitent sa manipulation. Ce type de renfort est caractérisé par un nombre très faible de fils de trame comparé au nombre de fils de chaîne, ce qui induit un coefficient d’équilibrage K_G (éq. 1.1) proche de 1.

La toile constitue l’armure la plus simple où chaque fil de trame passe alternativement en-dessous puis au-dessus d’un fil de chaîne. Ce type d’armure présente une densité d’entrecroisement important le rendant peu déformable. Ce type d’armure est donc par conséquent peu utilisé comme renfort dans les matériaux composites (fig. 1.15a).

Le sergé est caractérisé par deux nombres X/Y. Dans cette armure, les fils de trame passent alternativement en dessous de X fils de chaîne puis au-dessus de Y fils de chaîne. De plus, il y a un décalage de 1. Ce décalage correspond au décalage du point de croisement entre 2 fils (fig. 1.15b).

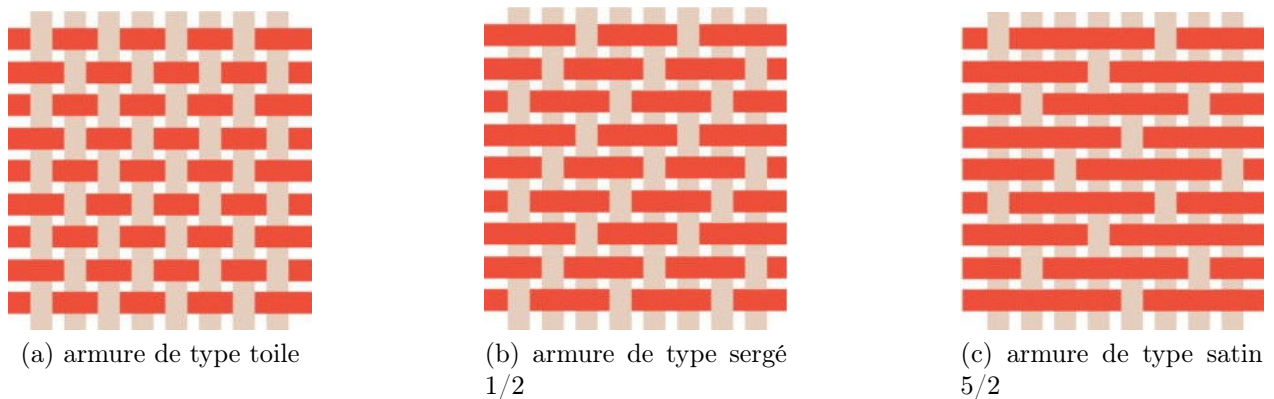
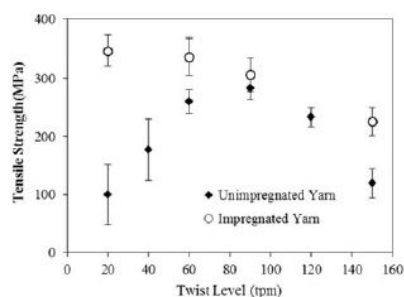


FIGURE 1.15 – représentation des trois armures principales utilisées comme renforts dans les matériaux composites

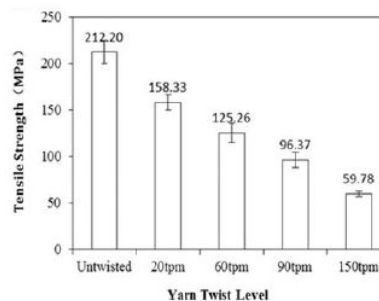
Le satin est caractérisé par des points de croisement entre fils de chaîne et fils trame répartis de manière à ne jamais se toucher (contrairement à la toile ou au sergé). Le satin n'a qu'un seul point de croisement sur chaque fil de chaîne et sur chaque fil de trame du motif élémentaire (rapport d'armure). Il est donc caractérisé par son rapport d'armure X (X fils de chaîne \times X fils de trame), et son décalage correspondant au décalage du fil de chaîne (2 minimum) (fig. 1.15c). L'armure satin produit des tissus souples adaptés à la mise en forme de matériaux composites de surface complexe.

1.2.3 Influence de la structure du fil sur le comportement des renforts

Dans la littérature, de nombreuses études portent sur la caractérisation du comportement mécanique et hydrique de composites à renforts d'origine végétale comme en atteste les différents articles de review disponibles (Bledzki et Gassan (1999); Satyanarayana et al. (2009); Yan et al. (2014); Pereira et al. (2015)). De même, l'étude du comportement des fibres végétales élémentaires est un champ d'investigation important. Ces études soulignent le nombre important de paramètres influençant leur comportement et la forte affinité avec les molécules d'eau (Céline et al. (2014a)). Cependant, peu d'études s'intéressent à la caractérisation du comportement à l'échelle de renfort de type fil (Goutianos et Peijs (2003); Goutianos et al. (2006); Madsen et al. (2007); Ma et al. (2014); Codispoti et al. (2015); Belaadi et al. (2016); Blanchard et al. (2016)). Ainsi, Blanchard et al. (2016) mettent en avant la forte variabilité des propriétés mécaniques de fil de lin de longueur utile 500mm. Les auteurs ont montré que les distributions des propriétés (module de Young et contrainte à rupture) suivent une loi normale et obtiennent un module de Young de $11,4 \pm 2,1 \text{ GPa}$ et une contrainte à rupture de $224 \pm 45.5 \text{ MPa}$. Goutianos et Peijs (2003) et Ma et al. (2014) ont étudié l'influence de



(a) contrainte à rupture des fils de Sisal



(b) contrainte à rupture des composites renforcés par des fils de Sisal

FIGURE 1.16 – influence de l’angle de torsion (Ma et al. (2014))

l’angle de torsion du fil sur son comportement mécanique et sur le comportement des composites associés. Goutianos et Peijs (2003) ont trouvé que l’augmentation de l’angle de torsion augmente la résistance à rupture du fil jusqu’à un angle critique au-delà duquel la résistance du fil diminue. A l’inverse, pour les matériaux composites renforcés par des fils torsadés, plus l’angle augmente plus les propriétés du composite diminuent (Goutianos et al. (2006)). Les mêmes constatations sont effectuées par Ma et al. (2014) sur des fils de sisal (fig. 1.16). Selon ces auteurs, deux raisons principales permettent d’expliquer ces tendances. Premièrement, l’angle entre les fibres et la direction de chargement augmente avec le niveau de torsion du fil et induit une baisse des propriétés mécaniques des composites associés. Madsen et al. (2007) ont montré que la distribution de l’angle des fibres dans un fil de chanvre torsadé n’est pas homogène suivant l’épaisseur du fil. Ainsi, les fibres du centre du fil sont alignées le long de son axe et l’angle augmente à la périphérie. Deuxièmement, l’augmentation du niveau de torsion peut conduire à diminuer la perméabilité du fil et engendrer une mauvaise imprégnation du fil lors du procédé de mise en oeuvre (Ma et al. (2014)).

1.3 Composites renforcés par des fibres de lin

Les fibres de lin parmi les fibres végétales ont une grande affinité avec l’eau en raison du groupe hydroxyle présent sur leur surface qui conduit à des matériaux composites avec une absorption d’eau plus élevée (Hill et al. (2009); Azwa et al. (2013)). La sorption d’eau provoque le gonflement des fibres végétales, en particulier lorsque le volume libre est disponible (comme la porosité et le lumen de la fibre) (Clair (2001)). Plusieurs auteurs affirment que le gonflement différentiel entre les fibres végétales et la matrice génère des contraintes d’interface. Il provoque donc une dégradation, une fissuration, une décohésion de l’interface fibre / matrice et, enfin, une perte des propriétés mécaniques qui varie linéairement avec l’absorption d’eau (Dhakal et al. (2012); Azwa et al. (2013); Le Duigou et al. (2014, 2015)).

1.3.1 Comportement hygroscopique : diffusion

Comme précédemment mentionné les fibres végétales possèdent une forte affinité avec les molécules d'eau et jouent un rôle important dans le comportement hydrique des matériaux composites biosourcés. En d'autre terme, les conditions environnementales (humidité, température, UV) peuvent fortement affecter les propriétés mécaniques des composites et jouent donc un rôle essentiel dans la durabilité des composites renforcés par des fibres végétales. Il est alors primordial d'étudier les phénomènes de diffusion à différentes échelles au sein des composites à fibres végétales.

1.3.1.1 Mécanismes de diffusion

Les mécanismes de diffusion dans les fibres végétales ont déjà été discutés au paragraphe 1.1.3.1. Pour rappel, la diffusion d'eau est gouvernée par des mécanismes de diffusions et de capillarités. Ce paragraphe permettra de compléter la discussion par les mécanismes de diffusion dans les résines et dans les composites à fibres végétales.

Deux mécanismes permettent de décrire la diffusion d'eau dans les polymères thermodurcissables :

- la présence de groupes polaires (hydroxyles ou amines dans les résines époxy) permet de former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau (Coniglio et al. (2013)) ;
- les molécules d'eau peuvent également s'insérer et se répandre par capillarité dans les microvides et cavités présents au sein des résines. Mais elles ne participent pas aux interactions eau / polymère (El Yagoubi et al. (2014))

Comme pour les fibres végétales (constituées de chaînes macromoléculaires), l'absorption d'eau dans les résines thermodurcissables peut engendrer des modifications physiques et chimiques et occasionner une diminution des propriétés mécaniques. Les conséquences de l'absorption d'eau dans les polymères sont, outre l'augmentation de masse, les gonflements, la plastification et l'hydrolyse (Merdas et al. (2002)). Pendant le processus de plastification par l'eau, les molécules d'eau viennent s'insérer au niveau des groupements polaires entre les chaînes de macromolécules (Verdu (2013)) augmentant la mobilité moléculaire et ainsi dégradent les propriétés mécaniques du matériau (diminution du module de Young et de la contrainte à rupture, et une augmentation de la déformation à rupture). L'hydrolyse conduit, quant à elle, à des scissions des chaînes macromoléculaires (Verdu (2013)). La présence ou non du phénomène d'hydrolyse dépend de la nature de la résine. Ainsi les groupements anhydrides d'acides (groupes esters) semblent sujet à ce phénomène alors que les groupements amines ne semblent pas être réactifs (Herman (2008)).

Les composites renforcés par des fibres végétales sont un assemblage plus ou moins complexe de fibres et de matrice, les phénomènes de diffusion observés dans les composites biosourcés sont donc une combinaison de l'ensemble des mécanismes observés dans les résines et dans 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.).

1.3.1.2 Cinétique de diffusion

Selon les théories de diffusion, l'absorption d'eau au sein d'un matériau est gouvernée par deux groupes de grandeurs caractéristiques :

1. la capacité maximale d'absorption M_∞ correspondant à la teneur maximale d'eau absorbable par le matériau ;
2. des coefficients de diffusion D traduisant la vitesse de pénétration dans le milieu.

Le comportement de diffusion peut alors être classé en trois catégories (Comyn (1985)) ;

Cas 1 diffusion Fickienne dans laquelle la vitesse de diffusion est inférieure à la mobilité des segments de chaîne. L'équilibre est rapidement atteint et indépendant du temps.

Cas 2 dans lequel la mobilité du pénétrant est plus élevée que les mobilités des chaînes de polymère. Il existe donc un front mobile séparant la partie qui a absorbé le pénétrant et le noyau du polymère. Le noyau diminue en taille jusqu'à l'obtention d'une concentration à l'équilibre dans tout le matériau.

Cas 3 diffusion non fickienne ou anormale dont le comportement est intermédiaire entre le cas 1 et le cas 2. Les vitesses de diffusion et de mobilités des chaînes sont comparables.

La forme de la courbe représentée par l'équation (éq. 1.2) permet de distinguer ces trois cas de diffusion.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k \cdot t^n \quad (1.2)$$

où M_t est la masse à l'instant t , M_∞ est la masse à saturation, k et n sont des paramètres contrôlant la cinétique de diffusion. k est une constante traduisant l'interaction entre le matériau et l'espèce diffusante. L'exposant n permet d'identifier le comportement de diffusion et on distingue les cas suivants (fig. 1.17) :

- $n < 0,5$ diffusion pseudo-fickienne
- $n = 0,5$ diffusion fickienne (cas 1)
- $0,5 < n < 1$ diffusion anormale (cas 3)
- $n \geq 1$ cas 2

1.3.1.3 Modélisation de la diffusion

Le modèle le plus simple permettant de décrire la diffusion dans un matériau solide est la loi de Fick (1855). La loi de Fick repose sur l'hypothèse que le flux de l'espèce diffusante $\vec{\phi}$ est proportionnel au gradient de la concentration C selon l'équation (éq. 1.3).

$$\vec{\phi} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(C) \quad (1.3)$$

où D est le coefficient de diffusion. En combinant l'équation (éq. 1.3) et la loi de conservation de la masse, on obtient la seconde loi de Fick (éq. 1.4).

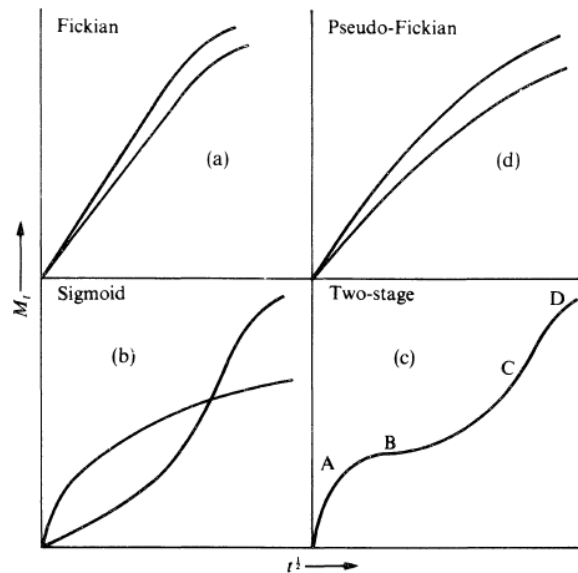


FIGURE 1.17 – courbes de sorption de type fickienne (a), pseudo-fickienne (d), et anormale (b et c)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} \left[-D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(C) \right] \quad (1.4)$$

Lorsqu' on se place dans l'hypothèse d'un matériau isotrope, la diffusivité est indépendante de la direction de diffusion. De même, le coefficient de diffusion est considéré comme indépendant du temps, de la concentration et homogène dans le matériau. Sous ses hypothèses classiquement admises même pour les composites à fibres longues (Cherif et al. (2016); Perrier (2016); Fehri et al. (2017)), la masse de l'espèce diffusante est donnée par l'équation (éq. 1.5).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \exp \left(\frac{-(2 \cdot n + 1)^2 \pi^2 \cdot D \cdot t}{h^2} \right) \right] \quad (1.5)$$

où h est l'épaisseur de diffusion, D le coefficient de diffusion et t le temps de diffusion.

Certains travaux (Célineo et al. (2014a); Cherif et al. (2016); Perrier (2016)) ont cependant démontré que les composites biosourcés peuvent s'écarter du modèle de Fick et d'autres approches sont alors nécessaires pour modéliser la diffusion d'eau dans les composites. Jacobs et Jones (1989) ont introduit un modèle dont l'idée principale est que la diffusion est une conséquence de deux phénomènes Fickiens indépendants. Le matériau est alors supposé être constitué d'une phase dense et d'une phase moins dense dans laquelle la diffusion est plus rapide mais la teneur à saturation est plus faible que la phase dense (fig. 1.18).

Cette idée a été généralisée par Maggana et Pissis (1999) en associant deux phases arbitraires, la diffusion est alors régie par l'équation (éq. 1.6). Ce modèle de Fick à deux phases

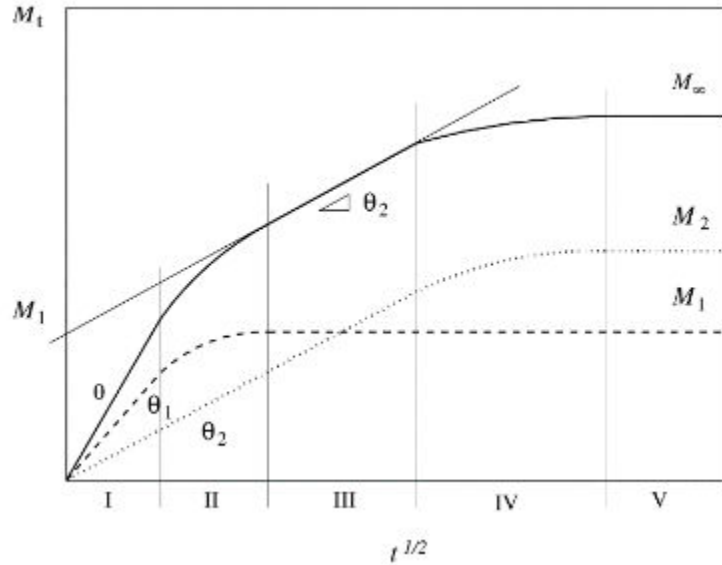


FIGURE 1.18 – principe d'une diffusion à deux phases selon Cherif (2013)

a été récemment utilisé avec succès par Cherif (2013) pour décrire le comportement de composite renforcé par des tissus de lin.

$$M_t = M_1 \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \exp \left(\frac{-(2 \cdot n + 1)^2 \pi^2 \cdot D_1 \cdot t}{h^2} \right) \right] \right\} + M_2 \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \exp \left(\frac{-(2 \cdot n + 1)^2 \pi^2 \cdot D_2 \cdot t}{h^2} \right) \right] \right\} \quad (1.6)$$

où M_1 et M_2 sont les masses à saturation et D_1 et D_2 sont les coefficients de diffusion des phases 1 et 2 respectivement.

Une autre approche se base sur l'hypothèse que l'eau est présente sous deux formes. Si les définitions peuvent varier d'un auteur à l'autre, le concept reste identique. Il consiste à considérer que l'eau peut être liée (liaison hydrogène) ou libre (remplissage de cavité). Le modèle non-Fickien de ce type le plus couramment utilisé est le modèle présenté par Carter et Kibler (1978), appelé diffusion de type « Langmuir ». Il existe une probabilité pour que l'eau liée devienne libre et inversement. La diffusion de type Langmuir associe donc à chaque molécule 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 les équations (éq. 1.7 à 1.9).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} \exp(-\gamma \cdot t) \cdot y(t) + \frac{\beta}{\gamma + \beta} (\exp(-\beta \cdot t) - \exp(-\gamma \cdot t)) + 1 - \exp(-\beta \cdot t) \quad (1.7)$$

avec

$$y(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \exp \left(- (2 \cdot n + 1)^2 \pi^2 \cdot \kappa \cdot t \right) \right] \quad (1.8)$$

où

$$\kappa = \frac{\pi^2 \cdot D_{\gamma}}{h^2} \quad (1.9)$$

1.3.2 Comportement mécanique

De nombreuses études ont été menées afin d'identifier les propriétés mécaniques des fibres de lin. Par exemple, Le Duigou et al. (2009) ont trouvé un module de Young d'environ 65 ± 38 GPa, et une résistance à la traction de 1455 ± 835 MPa. La densité des composites lin / époxy mesurée était d'environ 1,54 (Cherif (2013)). Alix et al. (2012) ont étudié l'influence de traitements chimiques tels que le traitement de pectinase sur l'absorption d'eau et sur le comportement mécanique des composites lin / époxy. Ils ont également présenté l'effet d'autres traitements chimiques comme par exemple l'hydroxyde de sodium, l'anhydride acétique et l'acide formique sur la modification chimique de la surface des fibres de lin, sur la mouillabilité de ces dernières et sur l'adhésion fibre / matrice (polyester insaturée) (Baley et al. (2006)). Baley et al. (2012) ont aussi identifié l'effet du séchage sur les propriétés mécaniques des fibres de lin et de leurs composites renforcés. Selon Baley et al. (2012), le séchage des fibres de lin n'affecte pas le module d'élasticité des fibres, mais diminue la contrainte et la déformation à la rupture de manière significative (-44% et -39% respectivement). De la même manière, l'utilisation de fibres de lin séchées dans le composite provoque une forte chute de sa contrainte et de sa déformation à la rupture (-36%) mais aucun changement significatif n'a été observé sur le module d'élasticité du composite (Baley et al. (2012)). Le Duigou et al. (2009) ont identifié les propriétés mécaniques de biocomposites lin / poly (lactiques) après vieillissement à l'eau de mer et les ont comparés à ceux du composite lin / époxy dans le but d'étudier la possibilité de substituer un composite lin / époxy avec un composite 100% biosourcé (Baley et al. (2012)).

Masseteau et al. (2014) ont proposé une nouvelle méthode qui permet d'identifier l'influence de la teneur en eau sur le module d'élasticité en se basant sur des mesures précises de la densité de la fibre. Cette valeur a été utilisée dans la loi des mélanges inverse pour calculer la fraction volumique de fibres nécessaire dans le composite pour atteindre les propriétés souhaitées. De plus, ils ont montré que l'adhérence entre les fibres de lin et la matrice était meilleure dans un environnement humide. La contrainte à la rupture était également plus élevée. Ils ont démontré la présence d'une teneur en eau optimale des fibres dépendant du système étudié.

Une étude comparative entre l'effet du vieillissement de l'eau sur les composites verre / époxy et lin / époxy a été réalisée (Assarar et al. (2011)). Ce travail a révélé que pour les composites verre / époxy, le vieillissement dans l'eau n'affecte que la contrainte à la rupture. Cependant, pour les composites lin / époxy, le module d'élasticité, la contrainte maximale

à la rupture ont diminué de manière significative à mesure que le temps d'immersion dans l'eau augmentait. Les tests ont indiqué que la dégradation de l'adhérence entre la fibre et la matrice (interface) était prépondérante pour les deux types de composites.

1.3.3 Couplage hygromécanique

1.3.3.1 Composites renforcés par des fibres végétales

Les recherches sur le comportement hygromécanique des composites renforcés par des fibres naturelles sont récentes comparées à celles sur les composites renforcés par des fibres synthétiques et elles ne sont pas aussi nombreuses. Parmi les études peu s'intéressent à la caractérisation des déformations hygrosopiques des composites à fibres végétales.

L'influence de la résine (bio-époxy et époxy ordinaire) et de la microstructure (nombre de pli, épaisseur) sur l'absorption d'eau et les déformations hygrosopiques (gonflements) en fonction du temps d'immersion de composites jute / époxy a été étudiée par Masoodi et Pillai (2012). Les auteurs ont démontré que les résines époxy bio-sourcées absorbent plus d'eau que les résines époxy ordinaires. De même, les gonflements volumiques dus à l'absorption d'eau des bio-époxy sont plus importants. Masoodi et Pillai (2012) ont mesuré une augmentation de volume d'environ 2,5 % et 4 % pour les résines époxy et bio-époxy respectivement. La fraction volumique de jute a également une influence sur le gonflement du composite. La variation volumique d'un composite bio-époxy renforcé par 20 % de fibre de jute est de 14 %, celle-ci passe à 24 % pour une fraction volumique de jute de 40 % (Masoodi et Pillai (2012)). Les tendances sont similaires pour les composites jute / époxy, pour lesquels des gonflements de 12 % et 19 % ont été mesurés pour les composites à 20 % et 40 % de jute respectivement. Madsen et al. (2012) ont caractérisé expérimentalement l'absorption d'humidité et les changements dimensionnels d'un composite fibre de chanvre / polyéthylène téréphtalate (PET) à différents niveaux d'humidité. Les déformations hygrosopiques maximales ont été mesurées dans le sens transversal alors que les déformations hygrosopiques longitudinales sont pratiquement nulles (Madsen et al. (2012)). Les auteurs ont également appliqué un modèle micromécanique permettant de prédire la quantité d'eau du composite à partir des déformations hygrosopiques et des teneurs en eau des constituants. Le composite chanvre / PET est caractérisé par une faible capacité d'absorption d'humidité, et des changements dimensionnels isotropes transverses faibles.

Presque tous les travaux publiés ont constaté que l'absorption de grandes quantités d'eau pendant une longue période a une influence négative sur les propriétés des fibres végétales ainsi que sur ceux des composites à fibres végétales (Stamboulis et al. (2000)). En fait, une forte absorption d'eau provoque une réduction des propriétés mécaniques en général, (par exemple la résistance à la traction et le module d'élasticité). Lorsque les molécules d'eau pénètrent dans les fibres, elles dégradent les fibrilles de cellulose et les chaînes polymériques de la matrice (hémicellulose, lignine, pectine). Comme il a été mentionné, les molécules d'eau n'affectent pas seulement la fibre, mais elles affectent aussi l'interface fibre / matrice (Stamboulis et al. (2000)).

Pour les fibres de lin, peu d'études ont été menées afin de déterminer l'influence de

l'effet synergique des conditions environnementales (humidité et / ou température) sur les propriétés mécaniques des fibres et de leurs composites. Li et Xue (2016) ont étudié les mécanismes de vieillissement d'un composite renforcé par un tissu UD de lin par immersion dans l'eau. Ils ont constaté que la dégradation des fibres de lin est le facteur déterminant du vieillissement du composite et de la dégradation des propriétés mécaniques des composites. Contrairement au composite renforcé de fibres minérales où la détérioration de la matrice contrôle la chute du comportement mécanique du composite. Les auteurs ont réalisé que les propriétés mécaniques du composite étaient récupérables par séchage jusqu'à ce que des dommages permanents se produisent (par exemple une dégradation mécanique des fibres) (Li et Xue (2016)). La plastification matricielle, le gonflement des matériaux, les fibres de lin et les dommages structuraux de la matrice époxy, ainsi que la dissolution des fibres de lin sont les principaux mécanismes de vieillissement hygrothermique des composites renforcés de tissu de lin (Li et Xue (2016)).

1.3.3.2 Composites renforcés par des fibres synthétiques

Mercier et al. (2008) ont étudié le vieillissement des composites époxy renforcé par des fibres de verre. Les auteurs (Mercier et al. (2008)) ont analysé l'effet d'une exposition à de l'air humide sur la durée de vie de structure composite. Les cinétiques de sorption ont été déterminées en exposant les composites verre / époxy à de l'air humide à différentes HR et températures. Les propriétés mécaniques des composites se dégradent avec la masse d'eau à saturation. Les auteurs ont montré que le couplage entre l'absorption d'eau et l'endommagement sous contrainte mécanique n'existe pas (Mercier et al. (2008)). Un modèle hygrothermo-mécanique, prenant en compte l'évolution de la rigidité due à l'absorption d'eau et à l'endommagement sous sollicitations mécaniques, a été développé et permet de prévoir l'évolution de la rigidité au cours du vieillissement à tous les stades de l'absorption d'eau et de la fissuration de la matrice.

Zhou et Lucas (1995) ont étudié la sorption de l'eau à différentes températures sur un composite carbone / époxy. La diffusion d'eau dans le composite suit la loi de Fick pour les températures inférieures à 45°C. Pour des températures supérieures à 45°C, l'absorption est plus importante et s'écarte du modèle de Fick. De multiples fissures ont été observées sur les micrographies des composites immergés dans de l'eau chaude (75°C et 90°C) pendant 4300h. Cependant, aucune fissure n'a été observée sur les composites immergés à des températures inférieures à 45°C. La différence du comportement en sorption a été donc expliqué par des changements chimiques et par l'endommagement physique du composite (Ellis et Karasz (1984); Zhou et Lucas (1995)). La microscopie électronique à balayage (MEB) a également montré la présence de porosité et des décollements de surfaces. Malgré les endommagements, la stabilité dimensionnelle de ce composite est excellente. Les déformations hygroscopiques maximales de la largeur sont inférieures à 1%, de plus aucun changement dimensionnel n'a été observé dans la direction longitudinale.

1.3.3.3 Comportement hygromécanique de la matrice époxy

Les études de l'absorption d'eau des polymères ont reporté des modifications chimiques des chaînes de polymères, des altérations des propriétés mécaniques et physiques. Les études ont également montré l'apparition de contraintes internes dû au gonflement des matériaux (Lin (2006); Lai et al. (2012)) Par exemple, Xiao et al. (1997) ont mis en évidence des modifications irréversibles de la structure des polymères par oxydation, hydrolyse et plastification. Ces changements sont responsables de la modification des propriétés physiques et mécanique. Par exemple, on note une diminution de la température de transition vitreuse de 10°C pour une fraction massique d'eau absorbée de 1% (Ellis et Karasz (1984)). De même, pour 1% de teneur massique en eau, le module de conservation (DMA) et la résistance à la traction diminue de 10% et de 15% respectivement (Mikols et al. (1982)). L'absorption d'eau engendre généralement un gonflement du matériau. Les déformations hygroscopiques dépendent de la teneur en eau du matériau et sont décrites par un coefficient d'hygro-expansion β . La mesure expérimentale de ce coefficient est difficile. Lai et al. (2012) ont déterminé expérimentalement les déformations hygroscopiques et le coefficient d'hygro-expansion en utilisant une fibre à réseau de Bragg (*Fibre Bragg Grid*) noyé dans un échantillon cylindrique de résine époxy. Cette méthode par FGB s'est avérée être une méthode efficace et reproductible pour déterminer les déformations hygroscopiques et le coefficient CME. Les auteurs ont montré que la dépendance entre les déformations hygroscopiques et la concentration eau dans la résine époxy n'est pas linéaire. Selon les auteurs, les couplages hygromécaniques et les déformations hygroscopiques dans les résines époxy ne peuvent pas être modélisés par un seul coefficient d'hygroexpansion.

1.4 Problématique de la thèse

A l'heure actuelle, les applications majeures des fibres végétales concernent les industries du transport (automobiles, . . .), du packaging et des sports et loisirs. Cependant la littérature a montré que les conditions extérieures (température, UV et humidité) affectent considérablement les propriétés mécaniques des fibres végétales. Afin de prédire le comportement et la durabilité des composites renforcés par des fibres végétales, il est primordial de comprendre l'influence d'un conditionnement en milieu humide et en immersion dans l'eau sur leur comportement mécanique. Peu d'études proposent de confronter l'impact d'un conditionnement en atmosphère humide sur la reprise en eau et sur le comportement mécanique des composites et de ses constituants.

Ce travail propose donc d'étudier, dans une démarche multi-échelle, l'influence d'une exposition prolongée en milieu humide (différentes humidités relatives) et en immersion dans l'eau sur les cinétiques de sorption et sur le comportement mécanique d'un composite lin / époxy et de ses constituants (matrice et renfort lin à différente échelle (fil et tissu)).

La modélisation de leur comportement mécanique et du couplage hygromécanique doit encore faire face à certaines limitations et des verrous scientifiques doivent être levés afin de proposer un modèle permettant la prise en compte de l'ensemble des phénomènes physiques. Cette thèse propose également, une première approche permettant de prédire le compor-

tement mécanique viscoélastique viscoplastique d'un composite lin / époxy en prenant en compte les couplages hygromécaniques. Cette modélisation s'appuiera sur une démarche expérimentale de caractérisation du comportement en fluage / recouvrance et en relaxation / effacement des composites.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

2.1 Matériaux utilisés au cours de l'étude

2.1.1 La matrice

La matrice utilisée pour l'élaboration des plaques en composite et des plaques en 100 % matrice est un mélange de résine époxyde développée par la société Hunstman et commercialisée sous le nom d'Araldite LY 1564 et de durcisseur développé par la même société et commercialisé sous le nom de Aradur 3487. Cette matrice est caractérisée par une faible toxicité et par un bon rapport performances / coût. La viscosité de la résine Araldite LY 1564 à température ambiante ($T = 25\text{ °C}$) est comprise entre 10 et 20 $mPa \cdot s$ et sa densité est comprise entre 1,1 et 1,2 g/cm^3 . La viscosité du durcisseur Aradur 3487 à $T = 25\text{ °C}$ est comprise entre 30 et 70 $mPa \cdot s$ et sa densité est comprise entre 0,98 et 1 g/cm^3 . Le mélange optimal proposé par le fabricant est de 34 parties pondérales de durcisseur pour 100 parties pondérales de résine. En se basant sur ce rapport des masses des deux constituants, la masse volumique du mélange calculée est aux alentours de 1,14 g/cm^3 . Le mélange de ces deux composants s'effectue à température ambiante et à pression atmosphérique, et nécessite une agitation uniforme et continue pendant quelques minutes dans le but d'assurer une bonne homogénéisation de l'ensemble.

Le suivi de la cinétique de réticulation a été réalisé sur une machine Trombotech (fig. 2.1). Le principe consiste à mesurer la force exercée par un matériau, durant la transition de l'état liquide à l'état solide, sur une bille animée d'un mouvement alternatif d'amplitude et de fréquence constantes. Cette force est associée à la rigidité du matériau (en Physical Consistent Unit PCU, unité propre à la machine utilisée). La courbe de rigidité en fonction du temps présente un point d'inflexion (fig. 2.2). L'intersection entre la tangente à ce point d'inflexion et l'axe des abscisses permet de définir le temps de gel (fig. 2.2). Un temps de gel de 264 min a été mesurée pour la matrice utilisée dans cette étude.



FIGURE 2.1 – photographie de la machine Trombotech

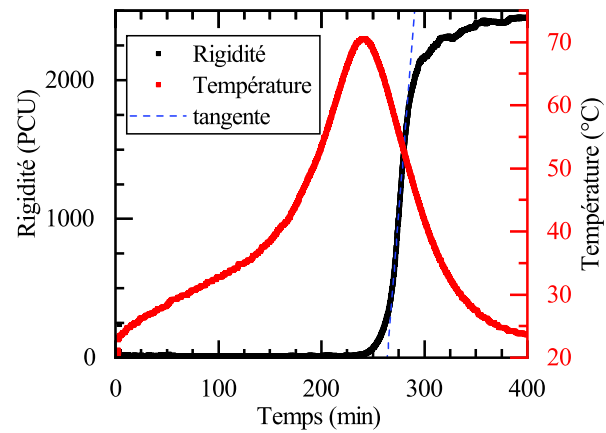


FIGURE 2.2 – évolution de la rigidité et de la température de la matrice époxy pendant la réticulation

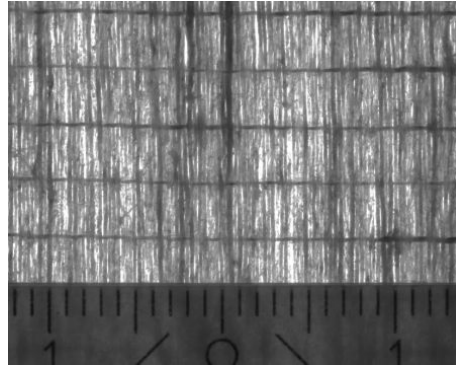


FIGURE 2.3 – tissu de fil de lin quasi-unidirectionnel FUD 180

TABLEAU 2.1 – détails du renfort tissu FUD 180 utilisé

Chaîne		Trame		Coefficient d'équilibrage K_G	Taux de remplissage (%)
Titrage (mg / m)	Compte de fil (fil / m)	Titrage (mg / m)	Compte de fil (fil / m)		
48	4068	31	304	0,93	94

2.1.2 Le renfort

Le matériau étudié est un tissu de fil de lin quasi unidirectionnel FUD 180 fourni par LINEO NV Company (fig. 2.3). L'abréviation « FUD » correspond à un renforcement « quasi unidirectionnel ». Le nombre qui lui est associé est le grammage théorique des tissus. Ce renfort de lin serait donc caractérisé par une densité surfacique (ou grammage) théorique de 180 g/m^2 . Cependant, un grammage de $207 \pm 0,5 \text{ g}$ est mesuré expérimentalement sur deux échantillons différents de 1 m^2 chacun, prélevés aléatoirement et étuvés jusqu'à stabilisation de leur masse avant les mesures. Celles-ci ont été réalisées à l'aide d'une balance électronique PRECIA MOLEN BJ6100D de précision $0,1 \text{ g}$.

La présence d'un nombre limité de fils dans le sens trame a pour but de faciliter la manipulation du tissu. Les données techniques du tissu de lin sont données dans le tableau (tab. 2.1). Le « taux de remplissage » est la projection orthogonale de la surface du tissu divisée par la surface totale. Il est déterminé théoriquement en utilisant la masse volumique du lin, le numéro métrique du fil et le compte de fil. Le coefficient d'équilibrage K_G est défini comme le compte de fil dans le sens chaîne divisé par le compte total de fil (chaîne + trame). Ce renfort de fils de lin est ensimé avec de l'époxy ce qui, pour des raisons de compatibilité, explique le choix de la matrice.

2.2 Méthode d'élaboration

2.2.1 Composite

Les plaques en composites ont été élaborées par moulage au contact dans un moule fermé avec drapage manuel de 8 plis (pli par pli). Pendant la phase de drapage et d'imprégnation, les renforts ont été positionnés afin de s'assurer que l'orientation des fils de chaînes de l'ensemble des plis soit identique. Cette stratification unidirectionnelle a été respectée durant la fabrication de toutes les plaques nécessaires à cette étude. Le renfort a été découpé en bandes de $330 \times 250 \text{ mm}^2$ puis séché pendant une heure à 110°C pour chasser les molécules d'eau et faciliter l'imprégnation de résine. A la fin de l'imprégnation, le moule est fermé en appliquant une pression de $7,1 \pm 0,5 \text{ bars}$. La fermeture du moule et le maintien en pression sont assurés par des systèmes vis-écrou. Une clé dynamométrique permet de contrôler la force de serrage et ainsi la pression appliquée. Une phase de repos à température ambiante de 2 heures permet d'assurer la pénétration et l'imprégnation de la résine au sein des plis. On procède ensuite à une cuisson de la résine 2 heures à 100°C selon les recommandations du fabricant.

On découpe les éprouvettes et on réalise une post-cuisson à 103°C pendant 24 heures afin de s'assurer de la réticulation complète de la résine et du séchage du composite. La durée et la température de cette post-cuisson ont été choisies en fonction des résultats présentés ci-dessous.

Des essais de type D.M.A. (analyseur mécanique dynamique) sont réalisés sur une machine Kinetech (fig. 2.4) afin de calculer la température de transition vitreuse T_g . Le principe de cet essai consiste à imposer un angle de torsion, alternativement positif puis négatif, à une éprouvette et à mesurer le couple transmis par celle-ci (appelé couple instantané *ci*). Un temps d'attente entre l'angle positif et l'angle négatif permet de mesurer un couple appelé couple relaxé (*cr*). La courbe de relaxation est obtenue par différence entre les couples instantané et relaxé. Une analyse de la relaxation permet de déterminer la zone de transition vitreuse. En effet, lorsqu'un matériau passe sa transition vitreuse la relaxation est maximale et la courbe de relaxation présente un maximum (fig. 2.5). La température de transition vitreuse est donc prise à la température maximale du pic de relaxation (fig. 2.5).

De plus, l'état de la réticulation peut être observé en réalisant plusieurs montées successives en température. Un déplacement ou une modification de la zone de transition vitreuse, matérialisé par un changement du pic de relaxation, signifie que la réticulation n'est pas complète et qu'il faut envisager une post-cuisson. Le choix de la température et de la durée de post-cuisson et de séchage est fait en essayant d'optimiser les propriétés du composite et d'éliminer au maximum les molécules d'eau au sein du composite. Dans une première étape, des essais D.M.A. réalisés sur des éprouvettes en composite après cuisson ont montré que la T_g évolue lors du deuxième passage et commence à se stabiliser au bout du troisième passage. Cela prouve que la cuisson pendant 2 heures à 100°C n'est pas suffisante pour une réticulation complète de la résine et que la réalisation d'une post-cuisson est nécessaire pour obtenir une bonne stabilité de la matrice et atteindre les propriétés optimales. Par contre, la température T_g des éprouvettes post-cuites à 103°C pendant 24 heures demeurent quasiment

FIGURE 2.4 – machine kinetech utilisée pour l'identification de la T_g

constante lors des trois passages successifs en D.M.A., ce qui met en évidence la réticulation complète de la matrice (tab. 2.2).

Dans une deuxième étape, on étudie l'évolution de la teneur en eau au sein du composite lors de son étuvage à $103\text{ }^{\circ}\text{C}$. Afin de vérifier la présence ou non de l'influence de la taille des éprouvettes sur leur comportement en désorption, des éprouvettes de 3 tailles différentes ($30 \times 30\text{ mm}^2$, $70 \times 70\text{ mm}^2$ et $100 \times 100\text{ mm}^2$) ont été étuvées (fig. 2.6). Pour chaque dimension, deux éprouvettes ont été soumises aux conditions de séchage. On observe que même après 24 heures de séchage, les éprouvettes en composite continue à perdre de la masse. Cette perte est associée à l'évacuation des molécules d'eau. Une durée prolongée d'étuvage peut endommager les renforts en lin. A titre d'exemple, une dissolution de la pectine (un des

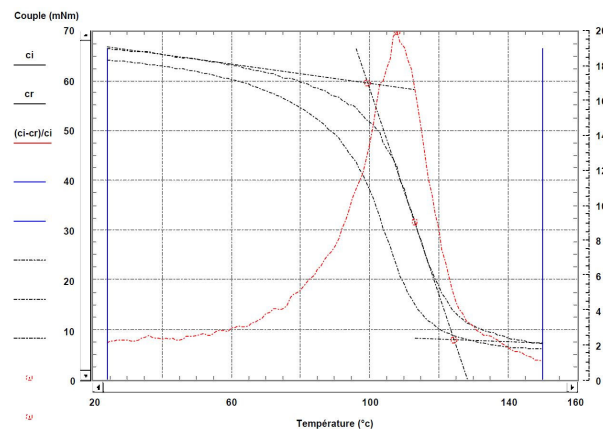


FIGURE 2.5 – détermination de la température de transition vitreuse par essai type D.M.A.

TABLEAU 2.2 – évolution de la température de transition vitreuse T_g de la matrice époxy

	T_g après cuisson (°C)			T_g après post-cuisson (°C)		
	1er passage	2ème passage	3ème passage	1er passage	2ème passage	3ème passage
Eprouvette 1	90	99	98	109	106	108
Eprouvette 2	88	95	98	105	106	108

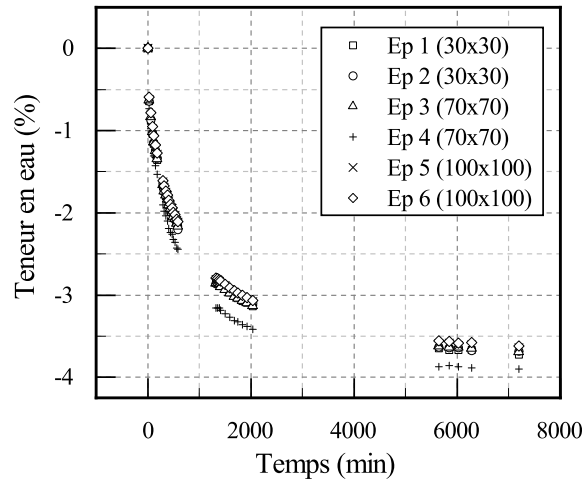


FIGURE 2.6 – évolution de la teneur en eau en fonction de la durée de séchage

constituants de la fibre de lin) est possible. C’est pour cette raison qu’une durée d’étuvage de 24 heures a été choisie. Cette durée semble être un bon compromis entre la perte de masse due à l’évaporation des molécules d’eau et les propriétés du renfort en lin.

2.2.2 Matrice époxy

Les plaques de résine ont été moulées dans le même moule que celui présenté à la section 2.2.1. La quantité de résine à préparer a été calculée pour s’assurer d’avoir des éprouvettes ayant une épaisseur du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le composite (environ 2 mm). Lors de l’élaboration des plaques 100 % matrice, les étapes suivantes sont suivies. Après malaxage des deux constituants de la matrice (résine et durcisseur) en respectant les proportions massiques recommandées par le fabricant, on procède à un dégazage du mélange pendant 30 min sous vide afin d’éliminer les bulles d’air introduites lors du malaxage. Sur les bords du moule (de dimensions : $330 \times 250\text{ mm}^2$), on pose un joint afin d’éviter la fuite de la résine. On procède ensuite à la coulée de la matrice et on laisse reposer le moule 2 heures dans le but de permettre l’élimination des bulles d’air éventuellement introduites lors de la coulée. Après fermeture du moule, le même cycle thermique que celui des stratifiés composites est respecté, à savoir une cuisson pendant 2 heures à 100°C et une post-cuisson et séchage à 103°C pendant 24 heures.



FIGURE 2.7 – éprouvette en renfort tissu

2.2.3 Renfort : tissu non imprégné

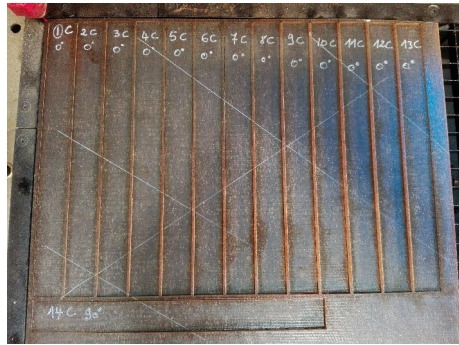
Les éprouvettes de renfort tissu de lin quasi unidirectionnel sont préparées selon la norme ISO 4606. Afin d'éviter les dommages et pour limiter la concentration des contraintes dans les mâchoires de fixation, une préparation des éprouvettes de tissu est nécessaire (imprégnation des extrémités). Les bandes de tissu de $330 \times 250 \text{ mm}^2$ sont d'abord coupées puis séchées à 110°C pendant 1 heure afin de favoriser l'imprégnation de la résine. Les extrémités des bandes de tissu sont ensuite imprégnées avec une matrice époxy en utilisant un gabarit pour avoir une longueur utile de 80 mm . La résine utilisée pour l'imprégnation des extrémités des tissus est la même que celle utilisée pour l'élaboration des stratifiés composites. Les échantillons imprégnés sont ensuite cuits à 100°C pendant 2 heures pour respecter le cycle de polymérisation de la résine (idem au cycle des composites). Chaque bande de tissu est ensuite découpée en bandes de 40 mm de largeur et 250 mm de longueur. La largeur utile des éprouvettes est réduite à 25 mm tout en s'assurant d'avoir toujours une zone utile centrée au milieu de l'éprouvette. Sur la figure (fig. 2.7), une éprouvette en renfort tissu est présentée. L'histoire thermique, y compris le séchage avant conditionnement, pour les éprouvettes de renfort tissu utilisées pour cette étude est la même que celle appliquée sur les tissus utilisés pour la fabrication des stratifiés composites.

2.2.4 Renfort : fil

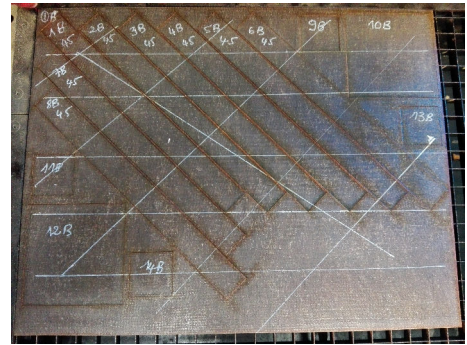
Le comportement de fils élémentaires constituant le tissu de renfort en lin est aussi étudié. Seuls les comportements hydrique et mécanique des fils de chaîne ont été étudiés. Afin d'étudier l'influence de la longueur sur le comportement des éprouvettes fils, 3 longueurs initiales (100 mm , 150 mm et 200 mm) ont été prélevées aléatoirement dans tout le rouleau du tissu. L'extraction des fils du tissu a été réalisée avec précaution afin d'éviter leur endommagement (détorsion du fil, rupture partielle...). Une identification des fils est réalisée en donnant à chaque éprouvette un numéro afin de pouvoir les distinguer lors du conditionnement et des essais mécaniques. Tous les fils sont ensuite étuvés 24 heures à 103°C puis conditionnés à différentes humidités relatives.

2.3 Découpe des éprouvettes

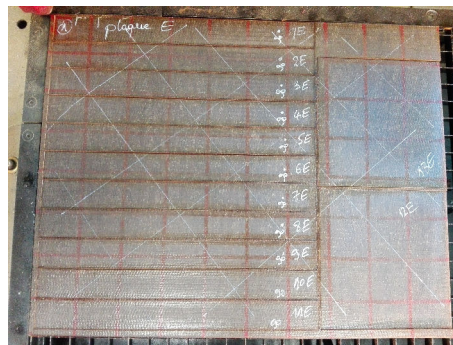
Afin d'étudier le comportement du composite lin / époxy et de la matrice, des essais de traction uniaxiale, de fluage / recouvrance, de relaxation / effacement et de chargement répétitif progressif (CRP) ont été réalisés. Les éprouvettes en composite et celle en 100 %



(a) orientation 0°



(b) orientation 45°



(c) orientation 90°

FIGURE 2.8 – exemple de stratifiés découpés suivant les 3 orientations étudiées

matrice ont été découpées dans les plaques précédemment élaborées au moyen d'une machine de découpe par laser TROTEC Speedy 430. Les paramètres de coupe (vitesse et puissance) ont été ajustés afin de minimiser les brûlures sur les bords des éprouvettes.

2.3.1 Composite

Pour les essais mécaniques, des éprouvettes rectangulaires de $200 \times 20 \text{ mm}^2$ ont été découpées de manière à avoir une orientation des fils de chaîne de 0° , 45° et 90° selon la direction du chargement (fig. 2.8). Pour contrôler la saturation en eau par gravimétrie, des éprouvettes carrées de dimensions $30 \times 30 \text{ mm}^2$ et $70 \times 70 \text{ mm}^2$ ont également été découpées. Les dimensions des éprouvettes de sorption unidirectionnelle (1D) sont $100 \times 100 \text{ mm}^2$. Pour assurer une sorption unidirectionnelle, les bords de ces éprouvettes ont été scellés avec un joint en silicone.

2.3.2 Matrice époxy

Des éprouvettes en forme d'haltère sont découpées pour la réalisation des essais mécaniques. Les dimensions (en millimètres), données sur la figure (fig. 2.9) ont été sélectionnées suivant la norme ISO 527-2 à partir des recommandations des éprouvettes de type 1BA. Le

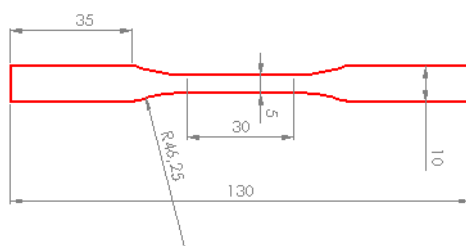


FIGURE 2.9 – dimensions (en millimètres) d’une éprouvette en époxy



FIGURE 2.10 – plan de découpage des plaques 100 % matrice époxy

plan de découpage des plaques est présenté sur la figure (fig. 2.10). L’étude de la sorption de l’époxy a été effectuée à partir de plaques carrées de mêmes dimensions que celles des composites ($100 \times 100 \text{ mm}^2$). Elles ont également été scellées avec du joint en silicone.

2.4 Conditionnement en atmosphère à humidité relative contrôlée

Les méthodes pour obtenir une humidité relative (HR) constante dans une chambre sont décrites dans la norme ISO 483. Parmi elles, l’utilisation de solutions aqueuses salines saturées dans une enceinte fermée à température constante permet de réguler l’atmosphère à HR constante. Les solutions aqueuses salines saturées sont préparées à partir de sels minéraux. Quatre chambres à HR constante sont stockées dans une pièce réglée à $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Le tableau (tab. 2.3) représente les solutions aqueuses salines saturées utilisées et l’HR correspondante à chacune d’entre elles.

Afin de conditionner à HR constante, un grand nombre d’éprouvettes, il a été nécessaire de concevoir et de développer un dispositif de grandes dimensions permettant de stocker plus de 50 éprouvettes. Pour ce faire, des enceintes de dimensions $750 \times 600 \times 300 \text{ mm}^3$ ont été élaborées. Ces enceintes ont été rendues hermétiques par l’utilisation d’un joint d’étanchéité et par une pression imposée sur le couvercle. Les éprouvettes ont été déposées sur un grillage

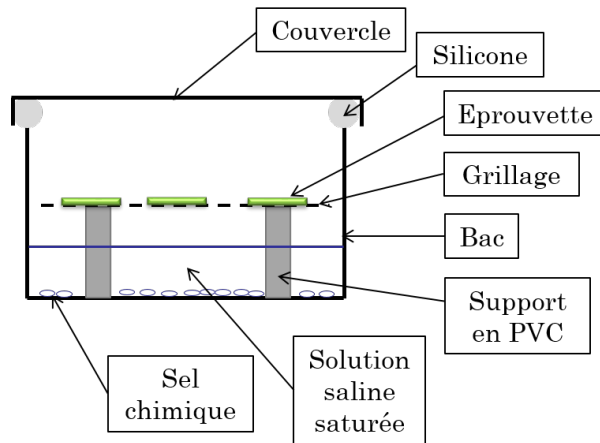


FIGURE 2.11 – schéma d'une chambre de conditionnement

TABLEAU 2.3 – solutions aqueuses salines saturées utilisées et HR correspondante

solutions aqueuses salines saturées	humidité relative à 20°C
hydroxyde de potassium (KOH)	8 %
carbonate de potassium (K_2CO_3)	45 %
chlorure de sodium ($NaCl$)	75 %
sulphate de potassium (K_2SO_4)	97 %

afin de permettre la circulation de l'humidité dans la chambre. Ce grillage a été fixé sur des supports pour éviter le contact des éprouvettes avec la solution (fig. 2.11).

2.5 Méthodes de caractérisation

2.5.1 Densité

Un pycnomètre à Hélium appelé Pycnomatic Evo fourni par Thermo Fisher Scientific (fig. 2.12) a été utilisé pour déterminer la densité du renfort lin. Le pycnomètre permet de caractériser la densité; grandeur fondamentale pour la définition des propriétés des matériaux solides et des poudres. Cette technique exploite la loi de Boyle-Mariotte (le produit de la pression et du volume du gaz est constant à température constante) et les propriétés de l'Hélium. Grâce à sa taille, l'Hélium peut pénétrer même dans des pores extrêmement étroits, permettant ainsi la détermination du volume réel occupé par un solide. Un échantillon étuvé est pesé puis placé dans une première chambre de mesure étalonnée et de volume connu. Une chambre de référence étalonnée (initialement isolée de la chambre de mesure) est remplie d'Hélium à une pression connue. Les deux chambres sont mises en commun, laissant la possibilité à l'Hélium de s'expanser dans la chambre de l'échantillon. Une fois la pression des deux chambres stabilisée (pression d'équilibre), les données expérimentales permettent de déterminer le volume du matériau. Le rapport de la masse (après étuvage) par le volume permet



FIGURE 2.12 – présentation du pycnomètre utilisé pour la mesure de densité

d'accéder à la densité réelle du matériau à tester. Cette technique a permis de déterminer la densité du renfort en lin étuvé. Une densité de 1,52 a été mesurée.

2.5.2 Suivi de masse

Un suivi de masse à des intervalles de temps réguliers (W_t) des éprouvettes en composite, renfort tissu, renfort fil, et matrice époxy est réalisé via une balance Mettler Toledo avec une précision de $10^{-4} g$ afin de déterminer la teneur en eau absorbée au cours du temps. La masse des échantillons a été mesurée avant le conditionnement (W_0). La teneur en d'eau absorbée est alors calculée selon la norme ASTM D 570 et est estimée par la relation (équ. 2.1)

$$W_{eau}(t) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \quad (2.1)$$

2.5.3 Essai mécanique

2.5.3.1 Composite

Les essais mécaniques sur les éprouvettes en composite ont été effectués en se servant d'une machine servo-hydraulique INSTRON 8801, équipée d'une cellule de force de $100 kN$ et de mors mécaniques auto-serrant (fig. 2.13). Le pilotage et l'acquisition des données sont réalisés par ordinateur. Cette machine est constituée d'un vérin hydraulique inférieur mobile et d'une traverse supérieure fixe. Les essais ont été effectués à une température ambiante estimée à $20^\circ C$ et à pression atmosphérique. L'étude du comportement mécanique a été réalisé via différents types d'essais :

- Traction monotone suivant 3 orientations des fils de chaîne à savoir 0° , 45° et 90° . Afin de vérifier les bonnes répétabilité et reproductibilité de l'essai, au moins 3 échantillons de chaque configuration du matériau ont été testés. La vitesse de déplacement du mors mobile a été fixée à 2 mm / min pour avoir une vitesse de déformation de l'ordre de $10^{-4} s^{-1}$, qui est la vitesse de déformation standard pour le domaine quasi-statique.
- Fluage / recouvrance selon les 3 orientations. L'essai est composé d'une charge jusqu'à un niveau de contrainte choisi (σ_1), d'un palier de maintien, d'une décharge à contrainte nulle suivi d'un dernier maintien. 2 niveaux de contrainte σ_1 ont été testés pour chaque orientation. Le premier niveau de contrainte est fixé à 75 % de la contrainte maximale apparente à la rupture. Le deuxième niveau est déterminé en fonction de la limite apparente d'élasticité. Ces essais ont été pilotés en vitesse de contrainte. Cette dernière a été fixée à 6 MPa/s dans le but de limiter le temps de chargement et de déchargement. La durée des paliers est de 15 min.
- Relaxation / effacement selon les 3 orientations. Selon le même principe que les essais de fluage / recouvrance, l'essai est composé d'une première charge ε_1 , d'un palier de maintien, d'une décharge à ε_2 suivi d'un maintien. 2 niveaux de déformation ε_1 pour chaque orientation ont été testés. Le premier niveau de déformation est fixé à 75 % de la déformation maximale apparente à la rupture. Le deuxième niveau est déterminé en fonction de la déformation qui correspond à la limite d'élasticité. Ces essais ont été pilotés à l'extensomètre. Une vitesse de déformation de $10^{-3} s^{-1}$ a été choisie pour la même raison qu'en fluage. De plus, la durée des paliers est identique.
- Chargement répétitif progressif (CRP) : il s'agit d'un essai charge - décharge en augmentant progressivement le niveau de chargement jusqu'à rupture de l'éprouvette. Les niveaux de chargement étant fixés au préalable, dans notre cas, on a choisi d'imposer 7 niveaux de chargement. La vitesse de contrainte dans ce cas a été fixée à 5 MPa/s pour avoir une vitesse de déformation du même ordre de grandeur que celle fixée en traction.

2.5.3.2 Constituants du composite

Les essais de traction sur les éprouvettes en matrice époxy, en renfort tissu et en renfort fils de lin ont été réalisés sur une machine électro-mécanique MTS Criterion, modèle 43 de la société MTS (fig. 2.14). Cette machine est équipée d'une cellule de force et de mors spécifiques pour chaque essai. Pour les essais sur les éprouvettes en matrice époxy et celles en renfort tissu, la machine est équipée d'une cellule de force de 5 kN, tandis que pour les essais sur les éprouvettes en renfort fil, la machine est équipée d'une cellule de force de 500 N. L'asservissement de la machine est piloté par le logiciel MTS TestSuite TW développée par la même société. Au cours de l'essai, la force appliquée et le déplacement de la traverse sont obtenus en fonction du temps, l'acquisition des données est faite à une fréquence de 100 Hz afin d'enregistrer le maximum de valeurs au cours de l'essai. Ces essais ont été réalisés à température ambiante et à pression atmosphérique. Les vitesses d'essai pour les différents constituants du composite sont données dans le tableau (tab. 2.4).



FIGURE 2.13 – présentation de la machine INSTRON



FIGURE 2.14 – présentation de la machine MTS

TABLEAU 2.4 – vitesses d’essai pour les différents constituants du composite

matériau testé	vitesse		
renfort fil	10 %/min	Longueur 100 mm	10 mm/min
		Longueur 150 mm	15 mm/min
		Longueur 200 mm	20 mm/min
renfort tissu	50 mm/min		
matrice epoxy	1 mm/min ($10^{-4} s^{-1}$)		

2.5.4 Essai de vieillissement

Des essais de vieillissement sur des éprouvettes en composite, en renfort tissu et en renfort fil sont réalisés afin de déterminer l’effet du vieillissement à humidité relative contrôlée sur le comportement en traction des éprouvettes. Pour ce faire, les éprouvettes sont conditionnées 18 semaines après saturation de leur masse dans différentes atmosphères de conditionnement. Ensuite, un essai de traction est effectué. Pour les éprouvettes en composite, deux orientations de fil sont testées : 0° et 90° . Cet essai vise à examiner la présence ou non d’effet de dégradation du renfort lin après 18 semaines de conditionnement post saturation. Au moins 3 échantillons de chaque orientation des fils sont testés pour s’assurer de la bonne reproductibilité des essais. Pour les éprouvettes en renfort tissu et en renfort fil, seul l’effet du vieillissement après 18 semaines de conditionnement post saturation à $HR = 97\%$ est étudié.

2.5.5 Mesure des déformations

La mesure de déformation des éprouvettes en 100 % matrice époxy et de celles en composite est réalisée à l’aide d’un extensomètre à couteau. Cette méthode consiste à enregistrer le déplacement l des couteaux fixés sur l’éprouvette. La déformation est alors obtenue par la relation (éq. 2.2) où l_0 est la longueur initiale de l’extensomètre. Pour les éprouvettes en époxy, la longueur initiale de l’extensomètre est de 25 mm, alors que pour celle en composite, la longueur initiale est de 50 mm.

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (2.2)$$

La déformation des composites est aussi calculée par corrélation d’images numériques. Cette méthode permet de mesurer un champ de déformation. Le principe est de calculer le déplacement de points caractéristiques entre deux images prises à des intervalles de temps réguliers. Dans ce but, un motif aléatoire appelé « mouchetis » est peint sur les éprouvettes (fig. 2.15a). Le dépouillement est réalisé à l’aide du logiciel 7D développé par le professeur Pierre Vacher du Laboratoire SYMME de l’Université de Savoie (Vacher (2012)). L’acquisition des images est réalisée à l’aide d’une caméra Panasonic Lumix GX8 équipée d’un objectif Leica Panasonic H-X025 (fig. 2.15b). Deux sources lumineuses sont placées de part et d’autre de l’éprouvette afin d’éviter la projection de zones d’ombre. La synchronisation entre la machine et la caméra est assurée par un dispositif Arduino développé au laboratoire par Dr. Olivier Mareschal et M. Régis Quercioli.

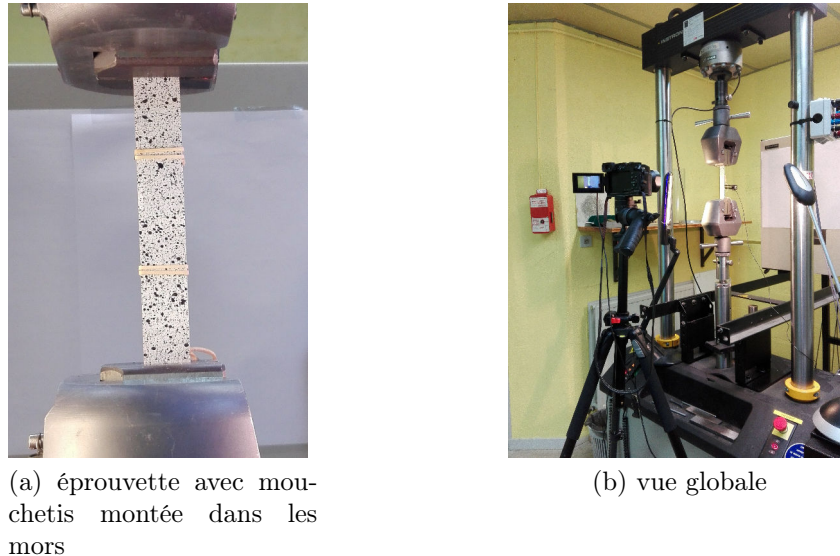


FIGURE 2.15 – dispositif pour la corrélation d'image

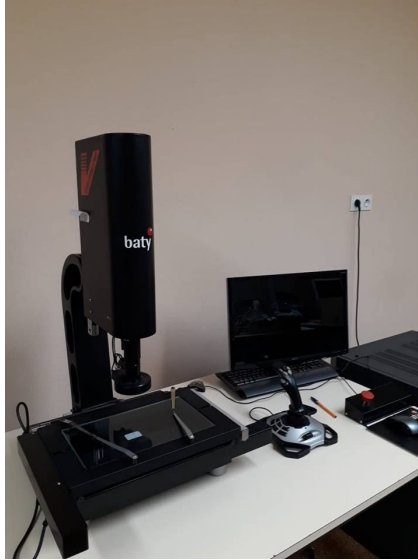
2.5.6 Mesure du diamètre apparent des fils

Une méthode optique est utilisée pour déterminer le diamètre apparent des fils. La mesure est réalisée à l'aide d'une machine Baty Venture 2512 CN de précision de l'ordre de 1 micromètre (fig. 2.16a). Cette méthode consiste à éclairer par transmission le fil, fixé sur une plaque en verre avec des pinces comme le montre la figure (fig. 2.16b). Ensuite, à l'aide d'une caméra, on enregistre l'image et on mesure l'épaisseur du profil projeté à des endroits, préalablement repérés, avant et après conditionnement. Cette distance est assimilée à un diamètre apparent ce qui permet de déterminer le taux de gonflement moyen pour chaque éprouvette fil (en calculant la moyenne du taux de gonflement de chaque section). La section des fibres est considérée comme cylindrique ce qui permet de calculer la contrainte au sein des fils lors des essais de traction. Au moins 10 mesures du diamètre apparent sont effectuées sur fil.

2.5.7 Calcul de la fraction volumique des fibres et des porosités dans le composite

Les porosités sont des cavités remplies d'air à l'intérieur d'un matériau continu. Généralement généré lors de la phase d'élaboration, il s'agit d'un composant le plus souvent inévitable dans les matériaux composites. En raison de leur hydrophilie, les fibres végétales sont relativement plus difficiles à imprégner que les fibres synthétiques. La présence de porosité dans les composites réduit considérablement les propriétés mécaniques et modifie notablement leur comportement hygroscopique. Ainsi, son existence en tant que troisième phase ne doit pas être ignorée, et le taux de porosité v_p doit être pris en compte lors de l'analyse des performances mécaniques des composites renforcés par des fibres végétales.

Les fractions volumiques des composants des stratifiés composites à savoir fibre v_l , matrice



(a) vue globale de machine



(b) détail de la fixation et de l'éclairage du fil

FIGURE 2.16 – présentation de la machine pour mesure du diamètre apparent

v_m , et porosités v_p , sont calculées à l'aide des relations (éq. 2.5, 2.8 et 2.9) respectivement.

$$v_l = \frac{V_l}{V_c} \quad (2.3)$$

$$= \frac{m_l}{\rho_l \cdot V_c} \quad (2.4)$$

$$= \frac{n_l \cdot \rho_l^s \cdot L \cdot l}{\rho_l \cdot V_c} \quad (2.5)$$

$$v_m = \frac{V_m}{V_c} \quad (2.6)$$

$$= \frac{m_m}{\rho_m \cdot V_c} \quad (2.7)$$

$$= \frac{m_c - m_l}{\rho_m \cdot V_c} \quad (2.8)$$

$$v_p = 1 - v_l - v_m \quad (2.9)$$

Dans les expressions ci-dessus, L et l sont la longueur et largeur de la plaque. V_l , V_m , et V_c représentent respectivement le volume du renfort, de la matrice et du composite. m_l , m_m , m_c sont les masses du renfort en lin, de la matrice et des plaques en composite. La densité des fibres de lin, de la matrice et la densité surfacique (ou grammage du renfort) sont notées

TABLEAU 2.5 – fraction volumique des composants des plaques en composites

N° de la plaque	Fraction volumique du renfort (%)	Fraction volumique de la matrice (%)	Fraction volumique des porosités (%)
1	58,87	35,81	5,32
2	55,71	40,03	4,26
3	55,80	39,90	4,29
4	54,24	41,99	3,77
5	56,24	39,32	4,44
6	53,01	43,62	3,37
7	50,53	46,93	2,54
8	51,86	45,16	2,98
9	53,50	42,97	3,53
10	54,83	41,20	3,97
11	54,79	41,25	3,96
12	53,83	42,54	3,64
13	53,12	43,48	3,40
14	55,65	40,10	4,24
15	53,66	42,76	3,58
16	52,69	44,06	3,26
17	54,32	41,88	3,80
18	54,06	42,22	3,71
19	53,97	42,34	3,68

ρ_l , ρ_m , ρ_i^s , respectivement. n_l est le nombre de pli. Ces données sont obtenues à partir des mesures (ou des données du fabricant). Les fractions de renfort, de matrice et de porosité ont été calculées en combinant les paramètres d'entrée de base selon la méthode présentée ci-dessus.

Les mesures de l'épaisseur des plaques ont montré que les faces supérieure et inférieure ne sont pas parallèles. En effet, la surface supérieure est légèrement incurvée. Afin d'en tenir compte dans le calcul du volume, la forme de celle-ci est reconstruite à partir de mesures d'épaisseurs à plusieurs endroits de la plaque (au moins 108 points). On rappelle que les plaques sont de dimensions $330 \times 250 \text{ mm}^2$. Elle est ensuite modélisée via une fonction polynomiale $f(x, y)$ d'ordre 2. Le volume est donc obtenu par intégration entre les deux surfaces supérieure et inférieure de la plaque à l'aide d'un programme MATLAB®. On donne dans le tableau (tab. 2.5) les fractions volumiques du renfort en lin, de la matrice et des porosités calculées pour toutes les plaques utilisées durant cette étude.

Un tableau récapitulatif des essais réalisés et des éprouvettes (nombre, dimensions) utilisées pour l'étude de chaque humidité relative (6 humidités relatives : 0, (*étuvé*) 8, 45, 75, 97 et 100 (*immersion*) %) est présenté ci-dessous (tab. 2.6).

TABLEAU 2.6 – récapitulatif des éprouvettes utilisées pour chaque humidité relative durant cette étude

	Essai	Nombre d'éprouvettes	Dimensions des éprouvettes	Utilisation
Composite	Sorption 1D	2	$100 \times 100 \text{ mm}^2$	Chapitre 3
	Suivi de masse	Au moins 3	$30 \times 30 \text{ mm}^2$	Chapitre 3 + Chapitre 4
		Au moins 3	$70 \times 70 \text{ mm}^2$	
	Traction	3 (orientation 0°)	Rectangulaire $20 \times 200 \text{ mm}^2$	Chapitre 4 + Chapitre 5
		3 (orientation 45°)		
		3 (orientation 90°)		
	Fluage / recouvrance	2 (1 pour chaque niveau de contrainte) \times 3 orientations (0° , 45° , 90°)		
		2 (1 pour chaque niveau de déformation) \times 3 orientations (0° , 45° , 90°)		
	Relaxation / effacement	2 (1 pour chaque niveau de déformation) \times 3 orientations (0° , 45° , 90°)		
CRP	1 (orientation 0°)			
Traction après vieillissement (18 semaines)	3 (orientation 0°)			
	3 (orientation 90°)			
Matrice epoxy	Sorption 1D	2	$100 \times 100 \text{ mm}^2$	Chapitre 3
	Traction	3	Forme en haltère $5 \times 30 \text{ mm}^2$ (dimensions utiles)	Chapitre 4
	Fluage / recouvrance	2 (1 pour chaque niveau de contrainte)		
	Relaxation / effacement	2 (1 pour chaque niveau de déformation)		
	CRP	1		
Renfort tissu	Traction	Au moins 4	$25 \times 80 \text{ mm}^2$ (dimensions utiles)	Chapitre 4
Renfort fil	Traction	10	100 mm^2	Chapitre 4
		10	150 mm^2	
		10	200 mm^2	

Chapitre 3

Etude expérimentale du comportement hygroscopique

3.1 Comportement de sorption unidirectionnelle

3.1.1 Comportement de sorption de la résine

L'essai de sorption a été effectué sur des éprouvettes de résine époxy pure conditionnées dans l'ensemble des atmosphères étudiées ($HR = 8\%$, 45% , 75% , 97% et immersion dans l'eau $HR = 100\%$). La figure (fig. 3.1) permet de juger de la bonne reproductibilité des essais de sorption sur les éprouvettes de résine époxy pour deux HR. Les autres courbes sont fournies en annexe.

Cependant, les courbes de sorption obtenues sont le résultat d'une compétition entre l'absorption d'eau de la résine époxy et du joint en silicone. Une étude de la reprise en eau a également été effectuée sur des éprouvettes de silicone seul. Cette étude a été réalisée sur des éprouvettes dont la surface d'absorption et la masse étaient similaires à celles des joints ayant servis au scellage des bords des éprouvettes d'époxy. La teneur d'eau maximale absorbée par le silicone augmente avec l'humidité relative, celle-ci varie de $0,15\%$ pour une $HR = 8\%$ à $1,40\%$ dans le cas de l'immersion dans l'eau ($HR = 100\%$). De plus, pour le conditionnement à $HR = 8\%$, les graphiques de sorption de la figure (fig. 3.2) montrent que les teneurs en eau du silicone et des éprouvettes époxy scellés sont du même ordre de grandeur. Une compétition entre ces deux phénomènes (l'absorption d'eau par l'époxy et par le silicone) pourrait expliquer la dispersion constatée sur les courbes de sorption à $HR = 8\%$.

La comparaison des cinétiques de sorption unidirectionnelle des éprouvettes en époxy est fournie sur la figure (fig. 3.3). Quelle que soit l'atmosphère de conditionnement, l'absorption d'eau de la résine époxy se caractérise par l'absence de plateau de saturation. En effet, même après un suivi gravimétrique de presque une année, la reprise en eau des éprouvettes en époxy ne s'est pas stabilisée (fig. 3.3). La teneur en eau maximale absorbée par la résine pendant la durée de cette étude augmente avec l'humidité de l'atmosphère. En effet, pour un conditionnement à $HR = 8\%$, la teneur en eau maximale dans la résine époxy est de l'ordre de $0,002$ soit $0,2\%$. Celle-ci passe à $0,03$ soit $3,0\%$ lorsque les éprouvettes de résine sont

CHAPITRE 3. ETUDE EXPÉRIMENTALE DU COMPORTEMENT HYGROSCOPIQUE

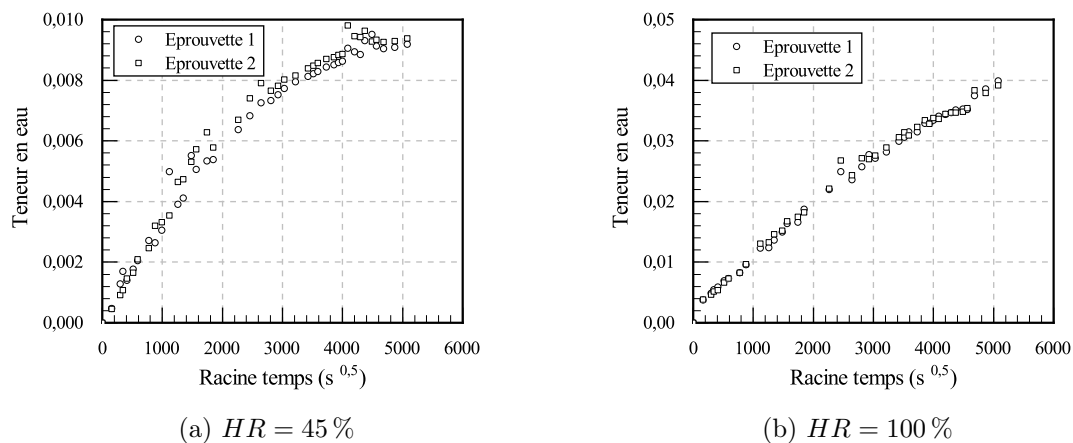


FIGURE 3.1 – reproductibilité des essais de sorption unidirectionnelle de la résine époxy

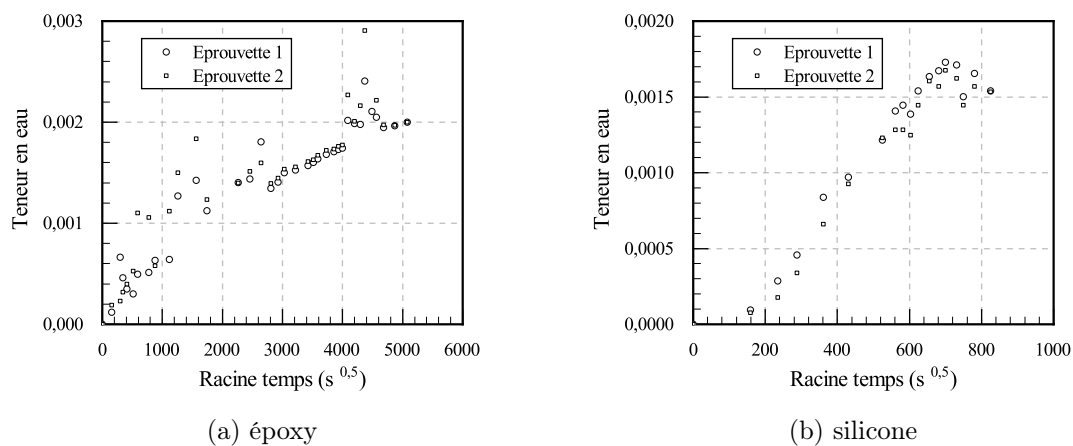


FIGURE 3.2 – courbe de sorption à $HR = 8\%$

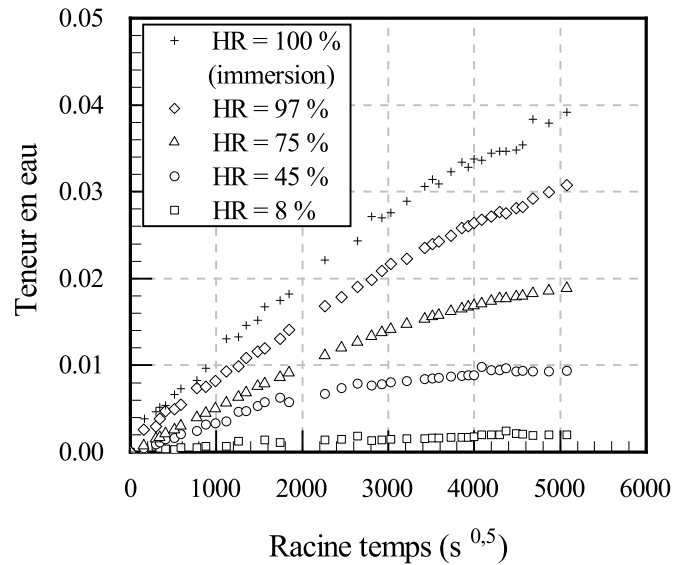


FIGURE 3.3 – comparaison des courbes de sorption unidirectionnelle de l'époxy à différentes HR

conditionnées dans une atmosphère à $HR = 97\%$.

Les cinétiques et les mécanismes de diffusion peuvent être déduits de l'équation 3.1, obtenue par modification de l'équation 1.2.

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln(k) + n \cdot \ln(t) \quad (3.1)$$

Dans l'équation (éq. 3.1), le paramètre n indique le type de mécanisme de transport de l'eau (Fickienne ou anormale par exemple) alors que le paramètre k traduit l'interaction entre le matériau et l'espèce diffusante, c'est à dire l'eau présente dans les atmosphères humides ou dans le liquide d'immersion. Les paramètres n et k ont été déterminés par régression linéaire à partir des données expérimentales. Un exemple de détermination de ces paramètres est proposé sur la figure (fig. 3.4). Les valeurs des paramètres n et k pour l'ensemble des conditionnements sont réunies dans le tableau (tab. 3.1). Les valeurs du paramètre k du tableau (tab. 3.1) indique une différence significative entre l'interaction entre l'époxy et les molécules d'eau présentes dans une atmosphère humide ($HR = 8, 45, 75, 97\%$) et avec les molécules d'eau présentes sous forme liquide (immersion). La valeur de ce dernier est donc directement liée à la concentration d'eau présente dans l'atmosphère, plus la concentration est importante plus la valeur de k est élevée, indiquant une interaction plus forte entre l'eau et le matériau. De plus, le tableau (tab. 3.1) montre également que la valeur du paramètre k dans le cas de l'immersion est de 3 à 10 fois supérieure à ceux obtenues avec des atmosphères humides. Ceci peut être expliqué par la plus faible interaction entre un gaz et un solide que celle d'un liquide avec un solide. Dans le cas de l'immersion, l'absorption est réalisée à travers une interface liquide-solide favorisant les mécanismes d'absorption comparée aux interfaces

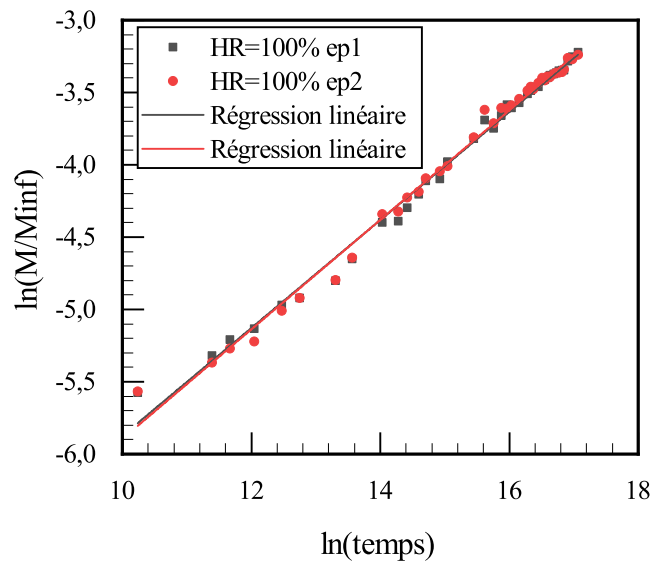


FIGURE 3.4 – détermination des cinétiques de diffusion de l'époxy en fonction de l'humidité relative $HR = 100\%$ (immersion) (temps en seconde)

TABLEAU 3.1 – constantes de diffusion de l'époxy en fonction de l'humidité relative

	exposant n	paramètre k ($\times 10^6$)
$HR = 8\%$	$0,33 \pm 0,01$	$7,7 \pm 0,9$
$HR = 45\%$	$0,455 \pm 0,025$	$6,3 \pm 2$
$HR = 75\%$	$0,485 \pm 0,005$	$5,8 \pm 0,1$
$HR = 97\%$	$0,43 \pm 0,05$	$24,8 \pm 1,6$
$HR = 100\%$ (immersion)	$0,374 \pm 0,004$	$65,4 \pm 2$

gaz-solide rencontrées dans le cas des atmosphères humides.

Quel que soit le milieu de sorption utilisé, la valeur du paramètre n est inférieure à 0,5. Celui-ci est compris entre $0,33 \pm 0,01$ pour $HR = 8\%$ et $0,485 \pm 0,005$ pour $HR = 75\%$. La diffusion d'eau dans la résine époxy peut donc être considérée comme pseudo-fickienne durant laquelle il ne semble pas avoir de plateau de saturation. Les courbes d'absorption d'eau peuvent être décomposées en deux phases. En effet, les parties linéaires des courbes de sorption pour toutes les HR sont suivies par une phase d'absorption plus lente qui ne semble pas conduire à un plateau de saturation.

Comme les hypothèses de Fick ne sont pas respectées, cette diffusion pseudo-fickienne devrait être modélisée par une loi de sorption non-fickienne. La loi de type Langmuir a été choisie puisqu'elle permet de traiter les cas de sorption pour lesquels aucun plateau de saturation n'est présent (Durier (2008)). Cependant, afin de faciliter la détermination des

TABLEAU 3.2 – propriétés de sorption de l'époxy pour les différents HR étudiées

Modèle	Paramètres	HR = 8 %	HR = 45 %	HR = 75 %	HR = 97 %	HR = 100 % (immersion)
Fick	Coefficient de diffusion $D (\times 10^{-8}) (m^2 \cdot s^{-1})$	7,15	9,43	5,20	4,56	4,89
	Teneur en eau à saturation $M_{\infty} (\%)$	0,19	0,89	1,90	3,07	3,85
Langmuir	Coefficient de diffusion $D (\times 10^{-8}) (m^2 \cdot s^{-1})$	$14,1 \pm 0,01$	$9,01 \pm 0,5$	$4,83 \pm 0,89$	$5,66 \pm 0,14$	$5,37 \pm 0,17$
	Teneur en eau à saturation $M_{\infty} (\%)$	$0,19 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,02$	$1,93 \pm 0,55$	$3,02 \pm 0,01$	$3,71 \pm 0,1$
	$\beta (s^{-1}) (\times 10^{-7})$	0,48	141,0	12,6	97,0	18,0
	$\gamma (s^{-1}) (\times 10^{-10})$	6,0	15,0	28,1	32,3	0,61

paramètres de la loi de Langmuir (éq. 1.7 à 1.9), une modélisation de type Fick a été appliquée à notre résine époxy. L'ensemble des résultats est synthétisé dans le tableau (tab. 3.2). Les résultats indiquent que le coefficient de diffusion augmente lorsque l'humidité de l'atmosphère est réduite. En effet, le coefficient de diffusion de l'eau dans la résine époxy, selon Langmuir, est de $9,01 \cdot 10^{-8} \pm 0,5 \cdot 10^{-8} m^2 \cdot s^{-1}$ pour un conditionnement dans une humidité relative de 45 % alors que celui-ci tombe à seulement $2,88 \cdot 10^{-8} \pm 0,14 \cdot 10^{-8} m^2 \cdot s^{-1}$ pour une sorption réalisée à $HR = 97 \%$. Les paramètres moyens d'absorption obtenus par la loi de Fick pour toutes les HR confirment également cette observation. La valeur plus élevée du coefficient de diffusion pour les faibles HR traduit une diffusion plus rapide de l'eau dans la résine époxy lorsque la concentration d'eau dans l'atmosphère est plus faible.

La diffusion de Langmuir suppose la présence de deux formes d'eau (l'eau libre et l'eau liée). Cependant, les valeurs des paramètres β et γ indiquent que majoritairement une seule forme d'eau est responsable de la diffusion dans cette résine époxy. En effet, quelle que soit la valeur de HR, le paramètre γ est plus faible d'au minimum deux ordres de grandeur par rapport à la valeur du paramètre β . Cette conclusion permet d'expliquer que même si les diffusions de type Langmuir permettent de mieux décrire les courbes de sorption expérimentales, les diffusions selon la loi de Fick sont également proche des données expérimentales (fig. 3.5a et 3.5b).

3.1.2 Comportement de sorption du composite

Les cinétiques de sorption ont été analysées pour l'ensemble des atmosphères de conditionnement ($HR = 8, 45, 75, 97, 100 \%$). Les résultats présentent une bonne reproductibilité. On note cependant une dispersion de la teneur en eau à saturation pour les forts taux d'humidité ($HR = 97 \text{ et } 100 \%$). La figure (fig. 3.6a) présente la meilleure répétabilité de sorption obtenue pour $HR = 75 \%$. La plus forte dispersion a été observée pour $HR = 97 \%$ (fig. 3.6b).

La comparaison des cinétiques de sorption est fournie sur la figure (fig. 3.7). Deux phases semblent apparaître sur l'ensemble de ces courbes quelle que soit l'atmosphère de condition-

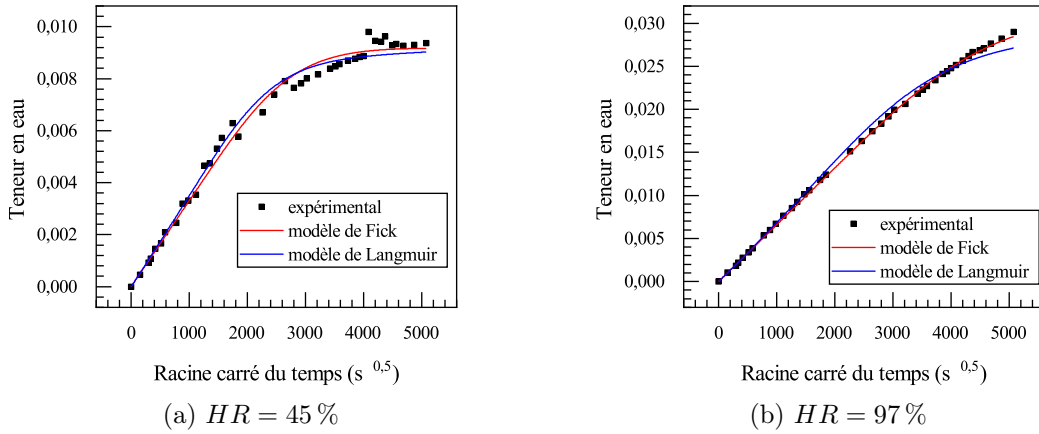


FIGURE 3.5 – comparaison des modèles de Fick et Langmuir avec la courbe expérimentale pour l'époxy

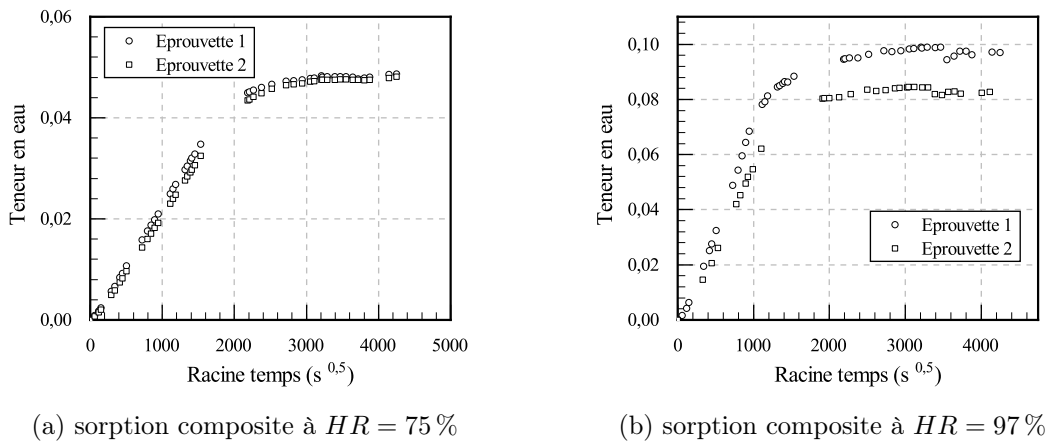


FIGURE 3.6 – reproductibilité des essais de sorption unidirectionnelle du composite

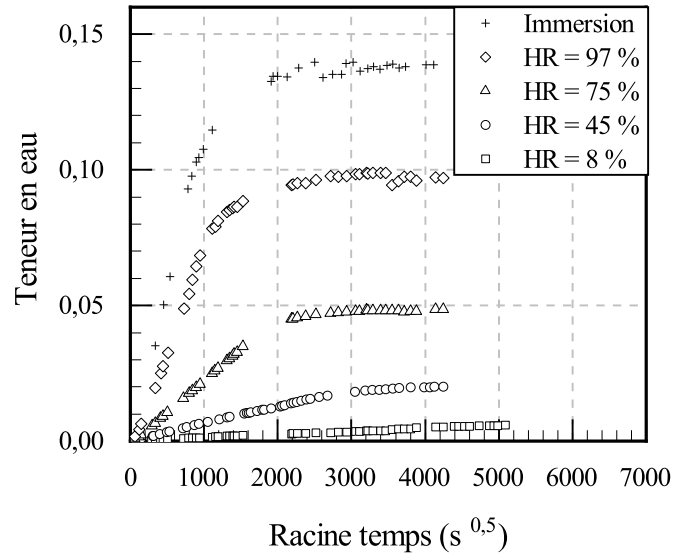


FIGURE 3.7 – comparaison des courbes de sorption 1D du composite à différentes HR

nement (fig. 3.7). En effet, l'absorption d'eau augmente rapidement avec la racine carrée du temps (phase 1) et s'approche progressivement d'un plateau d'équilibre ou de saturation pendant lequel la teneur en eau n'évolue plus (phase 2). Comme attendu, la valeur de la teneur en eau à saturation augmente avec l'augmentation de l'humidité relative du milieu de conditionnement. En effet la teneur en eau à saturation est de moins de 1 % pour $HR = 8\%$ et de près de 14 % pour l'immersion dans l'eau où on suppose que $HR = 100\%$. De plus, le temps nécessaire pour atteindre ce plateau est réduit.

Les résultats (fig. 3.7) semblent indiquer que pendant la première phase de diffusion la teneur en eau augmente linéairement avec la racine du temps de conditionnement. Cette évolution et la présence d'un plateau de saturation sur les courbes (fig. 3.7) montrent que les diffusions pourraient être considérées comme fickienne. Afin de valider cette hypothèse, les cinétiques et les mécanismes de diffusion sont déduits tout comme pour l'époxy à partir de l'équation (éq. 3.1).

La figure (fig. 3.8) présente les résultats obtenus pour un conditionnement ($HR = 45\%$). Les valeurs moyennes des paramètres n et k sont fournies dans le tableau (tab. 3.3), pour l'ensemble des milieux de conditionnement.

La valeur du paramètre k , dans le cas des composites, augmente avec l'humidité relative de l'atmosphère ($HR = 8, 45, 75, 97\%$). Les évolutions des valeurs du paramètre k du tableau (tab. 3.3) sont similaires à celles observées sur l'époxy (tab. 3.1). Les résultats indiquent également une différence significative entre l'interaction entre les composites renforcés par un tissu quasi-unidirectionnel de fils de lin et les molécules d'eau présentes dans une atmosphère humide ($HR = 8, 45, 75, 97\%$) et entre les composites et les molécules d'eau présentes

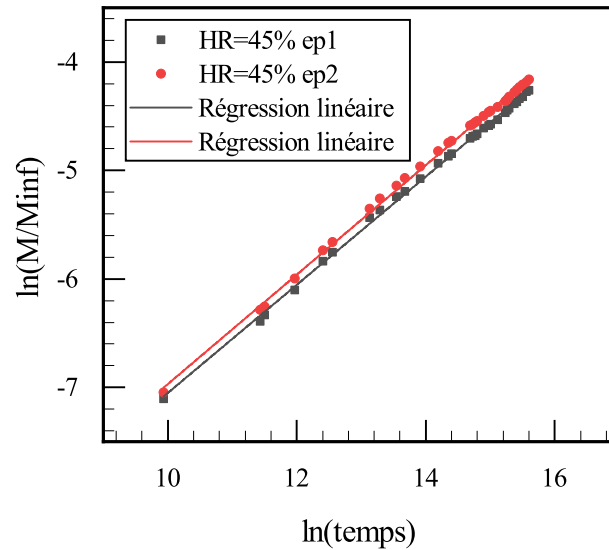


FIGURE 3.8 – détermination des cinétiques de diffusion du composite en fonction de l’humidité relative $HR = 45\%$ (temps en seconde)

TABLEAU 3.3 – constantes de diffusion en fonction de l’humidité relative du composite

	exposant n	paramètre k ($\times 10^6$)
$HR = 8\%$	$0,45 \pm 0,02$	$3,8 \pm 2$
$HR = 45\%$	$0,5 \pm 0,02$	$6,0 \pm 2$
$HR = 75\%$	$0,57 \pm 0,02$	$6,9 \pm 2$
$HR = 97\%$	$0,60 \pm 0,02$	$9,3 \pm 2$
$HR = 100\%$ (immersion)	$0,53 \pm 0,02$	69 ± 2

sous forme liquide (immersion). Pour les composites, la valeur du paramètre k obtenue par immersion est supérieure d'un ordre de grandeur à celles obtenues avec des atmosphères humides.

Les résultats obtenus sur l'époxy et sur les composites confirment l'hypothèse que l'interaction entre les molécules d'eau et les matériaux dépend de la concentration en eau de l'atmosphère et de la nature de l'interface entre le matériau et les molécules d'eau. L'absorption est favorisée par la présence d'une interface liquide-solide et par une forte concentration en molécules d'eau dans l'atmosphère.

On constate également que les courbes de sorption des composites présentent un plateau de saturation quelle que soit l'atmosphère de conditionnement. De plus, une augmentation de la valeur de l'exposant n avec l'humidité relative est observée. Les valeurs obtenues sont proches de la valeur 0,5 caractéristique d'une diffusion fickienne. Les données expérimentales de diffusion ont donc été modélisées par la loi de Fick (éq. 1.5). En revanche, pour $HR = 75$ et 97% , n s'écarte légèrement de la valeur 0,5. Cette augmentation du paramètre n remet potentiellement en question la validité des hypothèses de Fick donc le choix de la loi de Fick. Une modélisation par une loi de Langmuir (éq. 1.7 à 1.9) a ainsi été réalisée afin de comparer l'efficacité des deux modèles.

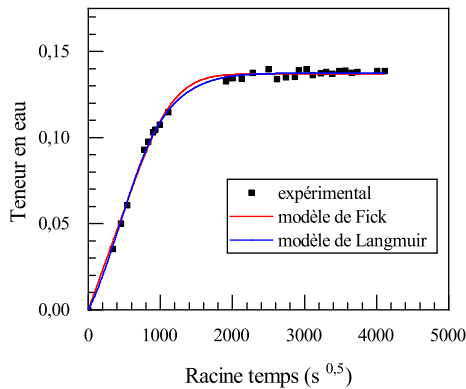
Les propriétés de sorption à savoir le coefficient de diffusion D et la teneur en eau à saturation M_∞ ont été déterminées et données dans le tableau (tab. 3.4). Ces résultats, quel que soit le modèle utilisé, indiquent que la diffusion de l'eau dans les composites lin / époxy est plus rapide que dans l'époxy pour les atmosphères à fortes concentration en eau ($HR = 75, 97, \text{ et } 100\%$ (*immersion*)). En effet, le coefficient de diffusion D des composites est supérieur à celui de l'époxy. Néanmoins, pour les faibles et moyennes concentrations en eau ($HR = 8, \text{ et } 45\%$), les coefficients de diffusion du composite et de l'époxy sont du même ordre de grandeur. La diffusion de l'eau est facilitée par la nature hydrophile du lin et permet d'atteindre un plateau de saturation. Ces résultats montrent également que l'influence de l'atmosphère de conditionnement est plus forte sur la diffusion de l'eau au sein des composites lin / époxy. En effet, la diminution de la concentration en eau de l'atmosphère réduit considérablement la valeur du coefficient de diffusion D du composite et le temps pour atteindre le plateau de saturation est augmenté (tab. 3.4 et fig. 3.7).

Ces modèles de Fick et de Langmuir ont été confrontés à la courbe de sorption expérimentale afin de valider les deux modèles (fig. 3.9). Les résultats de ces deux modèles sont acceptables et permettent de décrire de façon satisfaisante les données expérimentales pour l'ensemble des atmosphères. Le modèle de Langmuir permet cependant de mieux décrire l'initiation de la sorption pendant les premiers instants.

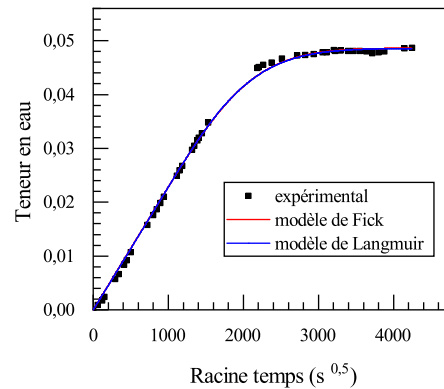
On note également une augmentation des paramètres β et γ avec l'augmentation de l'humidité relative de conditionnement (tab. 3.4). L'augmentation des valeurs de ces deux paramètres indique une probabilité plus importante pour les molécules d'eau de se lier et de se libérer. En d'autres termes, la mobilité des molécules d'eau absorbées par le composite dépend de la concentration d'eau dans l'atmosphère. Plus celle-ci est importante, plus les molécules d'eau absorbées sont mobiles.

TABLEAU 3.4 – propriétés de sorption 1D du composite pour les différents HR étudiées

Modèle	Paramètres	$HR = 8\%$	$HR = 45\%$	$HR = 75\%$	$HR = 97\%$	$HR = 100\%$ (immersion)
Fick	Coefficient de diffusion $D (\times 10^{-7}) (m^2.s^{-1})$	$0,14 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,02$	$1,45 \pm 0,10$	$3,50 \pm 0,30$	$5,40 \pm 0,20$
	Teneur en eau à saturation $M_{\infty} (\%)$	$0,9 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,7$	$13,1 \pm 0,6$
Langmuir	Coefficient de diffusion $D (\times 10^{-7}) (m^2.s^{-1})$	$0,30 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,02$	$1,60 \pm 0,10$	$3,30 \pm 0,30$	$7,30 \pm 0,20$
	Teneur en eau à saturation $M_{\infty} (\%)$	$0,7 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,7$	$13,7 \pm 0,6$
	$\beta (s^{-1})$	$5,10 \cdot 10^{-8}$	$6,19 \cdot 10^{-8}$	$2,19 \cdot 10^{-7}$	$8,77 \cdot 10^{-7}$	$8,75 \cdot 10^{-7}$
	$\gamma (s^{-1})$	$5,06 \cdot 10^{-8}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$4,00 \cdot 10^{-9}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	$5,87 \cdot 10^{-7}$

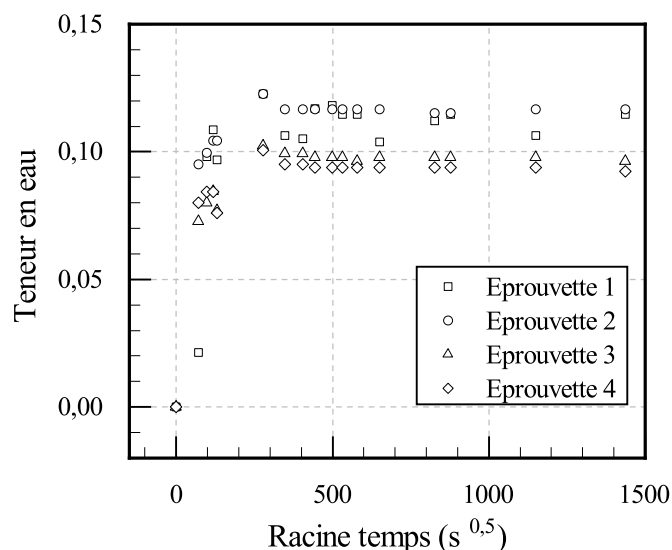


(a) $HR = 100\%$ (immersion)



(b) $HR = 75\%$

FIGURE 3.9 – comparaison des modèles de Fick et Langmuir avec la courbe de sorption 1D expérimentale pour le composite

FIGURE 3.10 – sorption 3D fils à $HR = 97\%$

3.2 Comportement de sorption 3D

3.2.1 Comportement de sorption 3D du renfort fil et du renfort tissu

Dans cette partie, les comportements de sorption du renfort tissu et du renfort fil ont été analysés uniquement pour $HR = 97\%$. Aucune préparation des échantillons permettant une diffusion unidirectionnelle n'a été réalisée. Pour rappel, les éprouvettes ont été étuvées avant conditionnement (103°C , 24h). Une longueur de $1,5\text{m}$ a été choisie pour l'étude du comportement de sorption du renfort fil. Pour la sorption du renfort tissu, les éprouvettes sont semblables à celles utilisées pour les essais mécaniques. L'analyse de la sorption des fils (fig. 3.10) et des tissus (fig. 3.11) montre que la teneur en eau maximale est du même ordre de grandeur à l'échelle du renfort fil et du renfort tissu ($M_\infty = 10\%$ environ). Cependant, on constate que le temps nécessaire pour atteindre la saturation est plus élevé à l'échelle du tissu (95h pour le renfort tissu et 21h pour le renfort fil). Cette différence peut être expliquée par la présence de la résine sur les extrémités des éprouvettes en renfort tissu qui ralentit l'absorption de l'eau. Cette hypothèse a été validée par des mesures complémentaires sur un tissu non imprégné et un autre imprégné. Ces essais ont prouvé qu'en effet la teneur en eau à saturation est similaire alors que le temps pour atteindre la saturation est plus important pour les tissus imprégnés. Les tableaux (tab. 3.5 et 3.6) donnent la teneur en eau et le temps nécessaire pour atteindre la saturation du renfort fil élémentaire et renfort tissu respectivement. On remarque que la teneur en eau absorbée pour les fils est légèrement supérieure à celle des tissus conditionnées dans la même atmosphère.

Comme mentionné dans l'introduction de ce manuscrit de thèse, l'absorption d'eau par les fibres de lin est accompagnée par un gonflement radial, caractérisé par le coefficient d'expan-

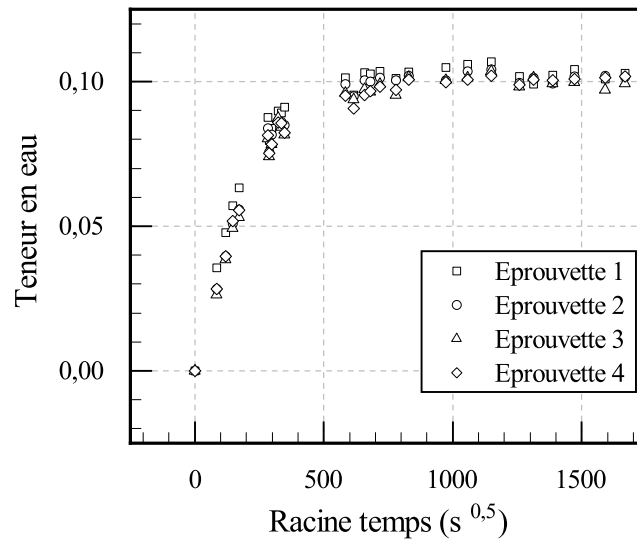


FIGURE 3.11 – sorption 3D tissu à $HR = 97\%$

TABLEAU 3.5 – influence de l’humidité sur le temps et la teneur en eau à saturation des renforts fils

	Teneur en eau à saturation (%)	Temps pour saturation
$HR = 8\%$	$1,7 \pm 0,8$	$98 \pm 1 h$
$HR = 45\%$	$4,6 \pm 1,9$	$50 \pm 3 h$
$HR = 75\%$	$7,1 \pm 2,9$	$36 \pm 2 h$
$HR = 97\%$	$10,9 \pm 3,4$	$21 \pm 2 h$

TABLEAU 3.6 – influence de l’humidité sur le temps et la teneur en eau à saturation des tissus

	Teneur en eau à saturation (%)	Temps pour saturation
$HR = 8\%$	$1,05 \pm 0,05$	14 j
$HR = 45\%$	$2,8 \pm 0,2$	10 j
$HR = 75\%$	$4,7 \pm 0,1$	9 j
$HR = 97\%$	9 ± 1	4 j
$HR = 100\%$ (immersion dans l’eau)	$13 \pm 1,5$	1 j

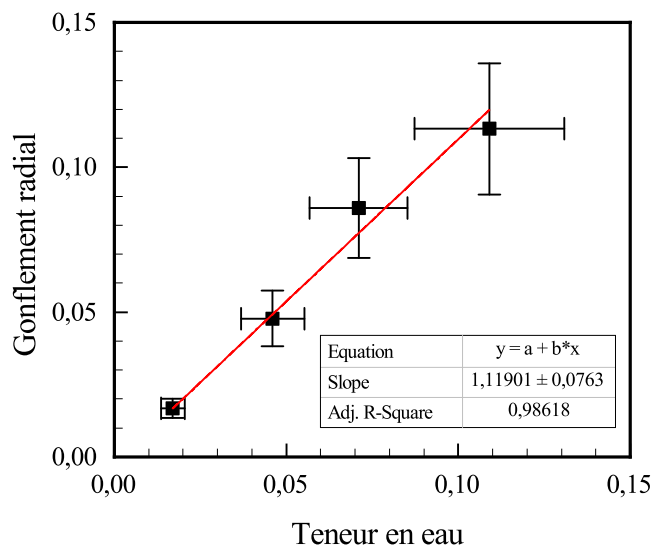


FIGURE 3.12 – détermination du coefficient de gonflement pour les fils

sion hygroscopique noté β_r . Peu de travaux dans la littérature s'intéressent à la détermination expérimentale de ce coefficient. Le Duigou et al. (2017) ont mesuré ce coefficient pour des fibres de lin. Cependant, nos composites sont renforcés avec des fils de lin. Les mécanismes de gonflement peuvent être différents. Par exemple, une détorsion des fils peut apparaître. C'est pour cette raison que le gonflement des fils de lin a été étudié. Pour ce faire, l'évolution du gonflement radial en fonction de la teneur en eau est tracée sur la figure (fig. 3.12). Chaque point de la figure (fig. 3.12) correspond aux moyennes du gonflement radial et de la teneur en eau obtenues sur au minimum 30 fils, et les barres représentent les écart-types. La droite de régression linéaire permet d'évaluer le coefficient d'expansion hygroscopique. Pour les fils étudiés, on a mesuré un $\beta_r = 1,11 \pm 0,07$. Cette valeur est supérieure à celle classiquement admise ($\beta_r = 0,6$) (Marklund et Varna (2009); Srubar et al. (2012)) et pratiquement égale à celle mesurée par Le Duigou et al. (2017) sur les fibres lin ($\beta_r = 1,14$). La détermination de cette valeur est essentielle pour la modélisation du couplage hygromécanique.

3.2.2 Comportement de sorption 3D de la résine

Les essais de sorption unidirectionnelle ont été appliqués sur des éprouvettes rectangulaires scellées pour obtenir les paramètres de diffusion et d'absorption de l'eau dans l'époxy en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère de conditionnement. Les résultats ont été présentés dans la section 3.1.1.

Afin de caractériser l'influence de la teneur en eau sur le comportement mécanique de la résine époxy, des éprouvettes de traction ont également été conditionnées sous différentes HR. La préparation de ces éprouvettes est décrite au paragraphe 2.3.2. Un suivi gravimétrique de ces échantillons a été effectué. Ce suivi permet, au moment de l'essai mécanique, de carac-

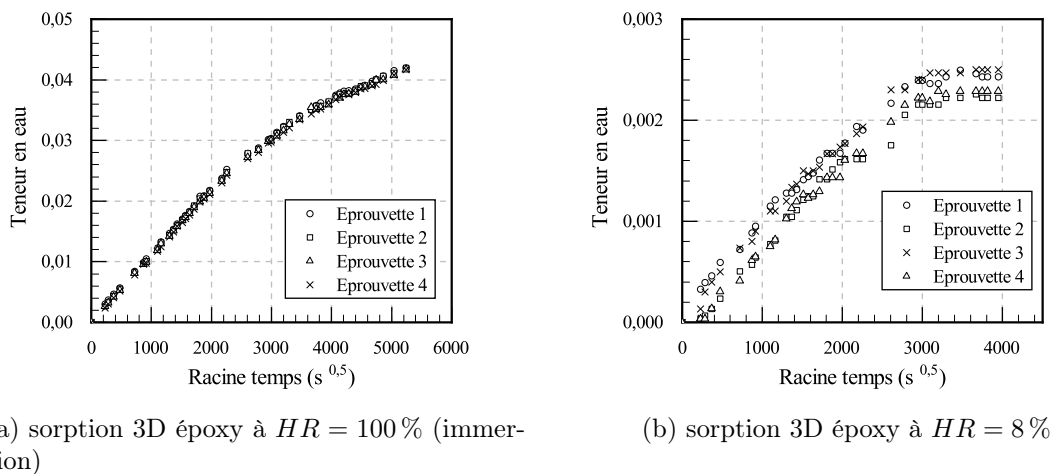


FIGURE 3.13 – reproductibilité des essais de sorption 3D

tériser la teneur en eau des éprouvettes, en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère de conditionnement. Les surfaces d'échange sont donc orientées selon les trois directions de l'espace. Cette section présente donc le comportement de sorption 3D de la résine.

Comme le montre la figure (fig. 3.13), ces essais sont caractérisés par une bonne reproductibilité. On note toutefois que les courbes de reprise en masse des éprouvettes conditionnées à $HR = 8\%$ sont plus dispersées (fig. 3.13b). La faible teneur en eau ($< 0,25\%$) est probablement responsable de cette dispersion physique. En effet, lorsque l'humidité relative augmente, les teneurs en eau augmentent et les courbes présentent moins de dispersion (fig. 3.13a).

La comparaison des courbes de reprise en eau (sorption 3D) pour l'ensemble des atmosphères de conditionnement est illustrée par la figure (fig. 3.14). La reprise en eau des éprouvettes de traction en époxy pour les humidités relatives moyennes ($HR = 45\%$) et élevées ($HR = 75\%$ et 97%) et immersion dans l'eau ($HR = 100\%$) ne présente pas de plateau de saturation, conformément aux courbes de sorption 1D (section 3.1.1). Seules les éprouvettes conditionnées à $HR = 8\%$ présentent un plateau de saturation (M_∞ proche de $0,25\%$). Les teneurs en eau maximales en fonction de HR après un temps de conditionnement équivalent à 5000 s^{-1} pour la sorption 3D sont comparables à celles obtenues en sorption 1D et sont résumées dans le tableau (tab. 3.7).

3.2.3 Comportement de sorption 3D du composite

Les essais expérimentaux du chapitre 4 ont été effectués lorsque la saturation en eau des éprouvettes a été obtenue. Un suivi de masse a donc été réalisé sur des éprouvettes sans préparation des bords afin de garantir une diffusion dans les trois directions. Ces essais ont été réalisés afin d'accélérer la diffusion d'eau dans les composites et pour que les mécanismes de diffusion mis en jeu soient fidèles à ceux des éprouvettes utilisées lors des essais mécaniques. Les courbes présentant la plus forte dispersion et la meilleure répétabilité sont fournies sur

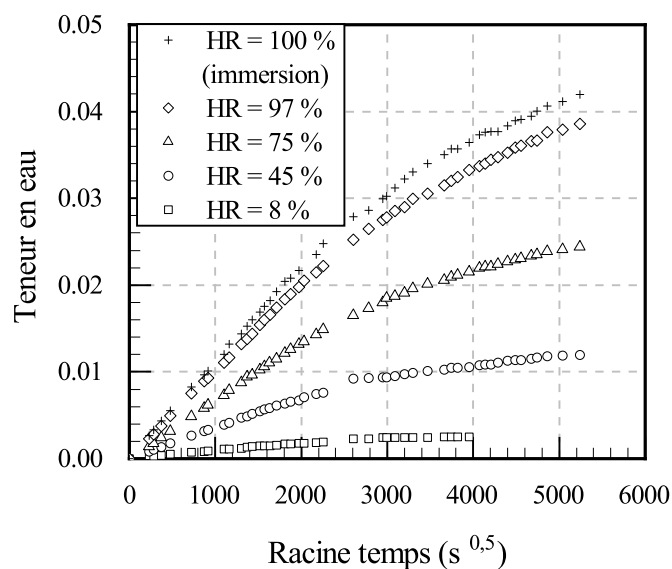


FIGURE 3.14 – comparaison des courbes de sorption 3D de l'époxy

TABLEAU 3.7 – influence de l'humidité sur la teneur en eau au moment des essais mécaniques sur époxy

	Teneur en eau à saturation (%)	Durée de conditionnement
$HR = 8\%$	$0,24 \pm 0,02$	26 semaines (saturation)
$HR = 45\%$	$1,20 \pm 0,02$	45 semaines
$HR = 75\%$	$2,38 \pm 0,02$	45 semaines
$HR = 97\%$	$3,81 \pm 0,03$	45 semaines
$HR = 100\%$ (immersion)	$4,18 \pm 0,02$	45 semaines

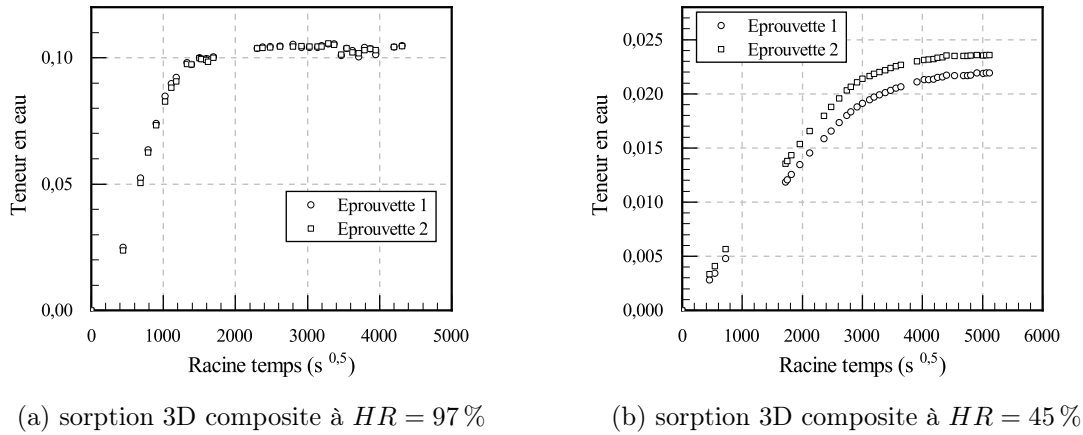


FIGURE 3.15 – reproductibilité des essais de sorption 3D

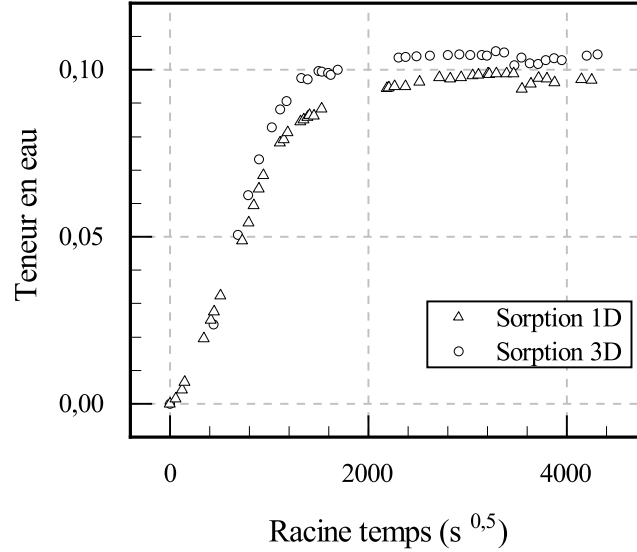
TABLEAU 3.8 – influence de l’humidité sur le temps et la teneur en eau à saturation des composites

	Teneur en eau à saturation (%)	Temps pour saturation
$HR = 8\%$	$0,63 \pm 0,03$	47 semaines
$HR = 45\%$	$2,4 \pm 0,1$	38 semaines
$HR = 75\%$	$4,9 \pm 0,2$	15 semaines
$HR = 97\%$	$10,5 \pm 0,01$	10 semaines
$HR = 100\%$ (immersion dans l’eau)	$14,4 \pm 0,1$	7 semaines

la figure (fig. 3.15). On présente dans le tableau (tab. 3.8) les teneurs en eau à saturation et le temps nécessaire pour atteindre la saturation pour les humidités relatives étudiées ainsi que pour l’immersion dans l’eau ($HR = 100\%$). Ces résultats montrent que la teneur en eau à saturation est du même ordre de grandeur que celle obtenue lors des essais de sorption unidirectionnelle. Ainsi, cette dernière dépend de la capacité d’absorption du matériau mais ne dépend pas des directions de diffusion. Cependant, le temps de diffusion nécessaire pour atteindre cette saturation est plus faible pour la diffusion 3D (fig. 3.16) car le joint de silicone ralentit la diffusion de l’eau par la diminution des surfaces d’échanges et en inhibant la diffusion le long du fil.

Détermination du coefficient de gonflement des composites

Comme il a déjà été mentionné dans la section 1.1.3.2, la détermination du coefficient de gonflement est très importante pour la prise en compte du couplage hygromécanique lors de la modélisation du comportement des composites renforcés par des fibres naturelles. Cependant, selon la connaissance de l’auteur, le coefficient de gonflement des composites


 FIGURE 3.16 – comparaison sorption 1D et sorption 3D $HR = 97\%$

lin / époxy n'a pas encore été évalué expérimentalement dans la littérature. Dans ce paragraphe, les coefficients de gonflement dans les trois directions longitudinale, transversale et suivant l'épaisseur (transversale) ont été déterminés expérimentalement. Pour ce faire, on a mesuré après étuvage et après conditionnement jusqu'à saturation les dimensions (longueur, largeur et épaisseur) de 5 éprouvettes : 3 éprouvettes de dimensions théoriques $30 \times 30 \text{ mm}^2$, et 2 éprouvettes de dimensions théoriques $70 \times 70 \text{ mm}^2$. Pour des raisons évidentes de précision, les dimensions ont été mesurées au même point avant et après conditionnement pour déterminer de manière exacte la variation de dimension. Pour les éprouvettes $30 \times 30 \text{ mm}^2$, 2 mesures suivant la longueur, 2 mesures suivant la largeur et 1 mesure suivant l'épaisseur ont été réalisées. Pour les éprouvettes $70 \times 70 \text{ mm}^2$, 3 mesures suivant la longueur, 3 mesures suivant la largeur et 4 mesures suivant l'épaisseur ont été faites. Les déformations (ou gonflement) longitudinale, transversale, et suivant l'épaisseur sont calculées à partir des équations (éq. 3.2, 3.3 et 3.4) respectivement.

$$\varepsilon_L = \frac{L_{\text{après saturation}} - L_{\text{après étuvage}}}{L_{\text{après étuvage}}} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_T = \frac{l_{\text{après saturation}} - l_{\text{après étuvage}}}{l_{\text{après étuvage}}} \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_{T'} = \frac{e_{\text{après saturation}} - e_{\text{après étuvage}}}{e_{\text{après étuvage}}} \quad (3.4)$$

Le coefficient de gonflement est la pente de la courbe de tendance linéaire du gonflement (ou déformation) en fonction de la teneur en eau. Les coefficients de gonflement longitudinal β_L , transversal β_T , et suivant l'épaisseur $\beta_{T'}$ sont déterminés et présentés sur les figures

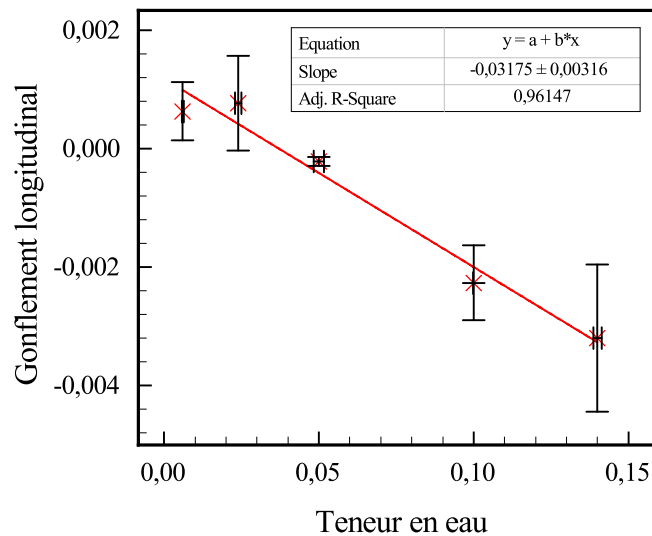


FIGURE 3.17 – détermination du coefficient de gonflement hygroscopique longitudinal

(fig. 3.17, 3.18, et 3.19) respectivement. Les points sur les courbes représentent la moyenne des gonflements obtenue pour toutes les mesures et la teneur en eau est la moyenne mesurée lors des essais de sorption pour chaque HR. On a trouvé que le coefficient de gonflement suivant l'épaisseur est $\beta_{T'} = 0,89$. Cette valeur est inférieure celle du gonflement radial trouvée pour les fils de lin ($\beta_r = 1,11$). Cette baisse du coefficient de gonflement peut être attribuée à la présence de l'époxy qui joue le rôle de barrière et empêche les fils de lin de gonfler. Ce gonflement différentiel induit l'apparition de contraintes interfaciales. Le coefficient de gonflement transversal est de l'ordre de $\beta_T = 0,083$. Cette stabilité dimensionnelle peut être attribuée un effet bloquant des fils de trame. Par contre, on trouve un coefficient de gonflement longitudinal négatif ($\beta_L = -0,03$). Ceci signifie que l'augmentation de la teneur en eau entraîne un rétrécissement du composite suivant la direction des fils de chaîne. Cependant, on a constaté que le gonflement (ou déformation) longitudinal pour les éprouvettes conditionnées à $HR = 8\%$ et à $HR = 45\%$ est positif mais proche de zéro. Comme la teneur en eau absorbée lors du conditionnement à $HR = 8\%$ et à $HR = 45\%$ est faible et inférieure à 3% , le gonflement des fils de lin et ainsi des éprouvettes en composite reste très faible. Des erreurs de mesure peuvent être à l'origine de ce résultat.

3.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, le comportement hydrique (diffusion 1D et 3D) des composites et de leurs constituants à différentes échelles (fils, tissu et résine époxy) a été analysé en fonction de l'humidité relative.

L'analyse de la sorption unidirectionnelle des composites et de la résine époxy dans des

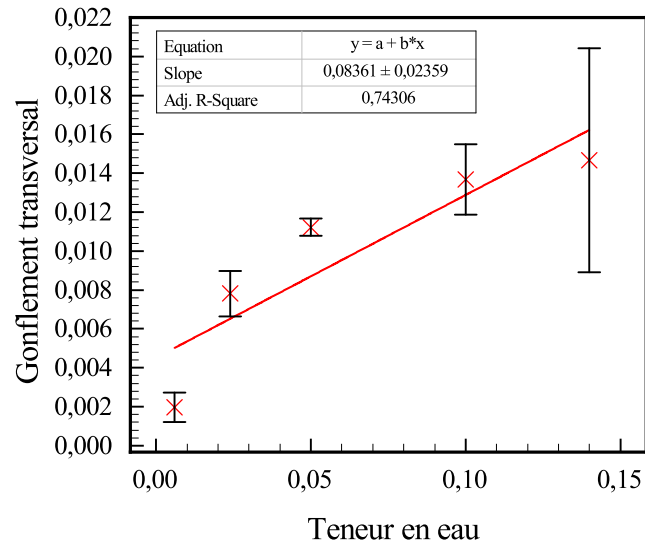


FIGURE 3.18 – détermination du coefficient de gonflement hygroscopique transversal

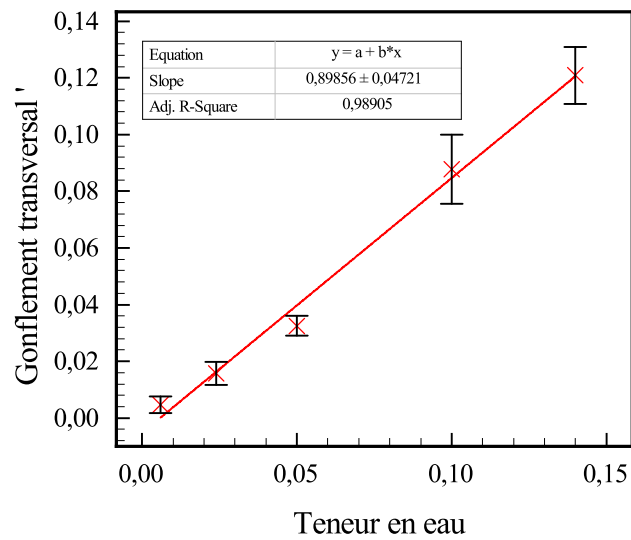


FIGURE 3.19 – détermination du coefficient de gonflement hygroscopique transversal ' (suivant l'épaisseur)

atmosphères à différentes HR a été menée. Le paramètre n caractérisant le mode de transport de l'eau dans les matériaux a été déterminé. Cette étude a mis en évidence une différence dans le comportement de diffusion en fonction de HR pour les matériaux étudiés.

Pour l'ensemble des essais conduits sur l'époxy, ce paramètre est différent de 0,5. De plus, le comportement de diffusion de la résine est caractérisé par l'absence de plateau de saturation. Les diffusions d'eau en fonction de HR pour la résine époxy ne peuvent donc pas être considérées comme fickienne. Par conséquent, les courbes de sorption ont été analysées en considérant une loi de diffusion de type Langmuir.

Le comportement de diffusion de la résine époxy est caractérisé par une diminution du coefficient de diffusion D ce qui indique que plus l'atmosphère est chargée en molécules d'eau, plus la diffusion est lente. Une étude plus approfondie est nécessaire pour mieux comprendre ce phénomène. Cependant, la teneur en eau maximale de la matrice augmente avec l'HR pour le temps de conditionnement explorée dans cette étude.

L'étude du comportement de diffusion unidirectionnelle des composites a mis en évidence la présence d'un plateau de saturation sur l'ensemble des courbes de sorption. De plus, on a trouvé que le paramètre n est proche de 0,5 pour la plupart des HR. La diffusion des molécules d'eau dans les composites est considérée comme fickienne. Une loi de diffusion de Fick a alors permis de modéliser l'absorption d'eau dans les composites lin / époxy. Cependant, pour $HR = 75$ et 97% , on a remarqué que n s'écarte légèrement de la valeur 0,5. La modélisation par une loi de Fick est remise en question pour ces HR. C'est pour cette raison qu'une modélisation par une loi de Langmuir a été réalisée. Les résultats de ces deux modèles ont été confrontés afin de comparer leur efficacité. La loi de Fick semble suffisante pour décrire la diffusion d'eau dans les composites quelle que soit l'HR.

Pour les matériaux composites, l'augmentation de l'humidité relative de l'atmosphère de conditionnement engendre l'augmentation du coefficient de diffusion D . Ceci traduit une accélération de la diffusion lorsque l'HR de conditionnement augmente. De plus, la teneur en eau à saturation (M_∞) croît avec l'HR.

Le suivi de la reprise en eau en considérant des diffusions 3D (sorption 3D) a également été mené pour les matériaux composites et pour les renforts à l'échelle du fil et du tissu et pour la résine. Ces études ont permis de montrer que les comportements de diffusion aux différentes échelles sont gouvernés par les capacités d'absorption du lin. En effet, la teneur en eau à saturation des composites, des renforts à l'échelle du fil et à l'échelle du tissu sont similaires. Seul le temps nécessaire pour atteindre la saturation est différent en fonction des échelles considérées. Ce phénomène peut être expliqué par la faible teneur en eau de la résine époxy comparée celle du lin et par la diffusion lente de l'eau dans l'époxy. Ces études ont permis également de déterminer expérimentalement le coefficient d'hygro-expansion radial du fil de lin β_r et des coefficients d'hygro-expansion du composite suivant les 3 directions principales (β_L , β_T et $\beta_{T'}$). Cette étude a montré que le coefficient d'hygro-expansion radial du fil de lin β_r est égale à $\beta_r = 1,11 \pm 0,07$. Cette valeur est supérieure à celle classiquement admise par la littérature. Cette étude a également montré que le coefficient d'hygro-expansion du composite suivant la direction T' , $\beta_{T'} = 0,89$ (correspondant aux variations dimensionnelles de l'épaisseur), était inférieur au coefficient déterminé pour le gonflement radial du fil de lin ($\beta_{T'} = 0,89$). Néanmoins, le coefficient de gonflement suivant la direction des fibres est négatif

($\beta_L = -0,03$) traduisant une diminution de la longueur des composites quand la teneur en eau augmente. De même dans la direction T , le coefficient d'hygro-expansion mesuré indique très peu de variation dimensionnelle du composite avec l'augmentation de la teneur en eau ($\beta_T = 0,083$). Ces tendances ont été attribuées d'une part à la présence de la résine agissant comme une barrière limitant le gonflement des fils et à la présence des fils de trame bloquant les déformations hygroscopiques suivant la largeur.

Chapitre 4

Etude expérimentale multi-échelle du couplage hygro-mécanique des composites lin / époxy

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, une analyse multi-échelle de l'influence de la teneur en eau sur le comportement mécanique d'un composite lin / époxy est réalisée. L'analyse du couplage hygro-mécanique a donc été menée à l'échelle du renfort, de la matrice et du composite. Des éprouvettes de renfort fil élémentaire et de renfort tissu de lin, de résine 100 % époxy et de composites ont été conditionnées à différentes humidités relatives contrôlées ($HR = 8, 45, 75, \text{ et } 97\%$) et en immersion dans l'eau. La première partie présente l'analyse de l'influence de l'humidité relative, et de la teneur en eau, sur le comportement en traction du renfort en lin à différentes échelles (tissu et fil élémentaire constituant le tissu). Le comportement en traction de la matrice en fonction du conditionnement est présenté dans une seconde partie (atmosphère humide à différentes HR et en immersion). La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du couplage hygro-mécanique dans les composites lin / époxy. Pour ce faire, des éprouvettes en composite renforcé par un tissu quasi-unidirectionnel de fils de lin ont été conditionnées à humidité relative constante et en immersion dans l'eau jusqu'à stabilisation de leur masse.

4.2 Comportement mécanique du renfort lin à différentes échelles

4.2.1 Comportement mécanique du renfort fil

Le comportement mécanique des éprouvettes en renfort fil conditionnées jusqu'à stabilisation de leur masse à différentes humidités relatives est étudié. Des éprouvettes de différentes longueurs utiles : 100 mm , 150 mm , et 200 mm (environ 10 fils par longueur) sont soumises à

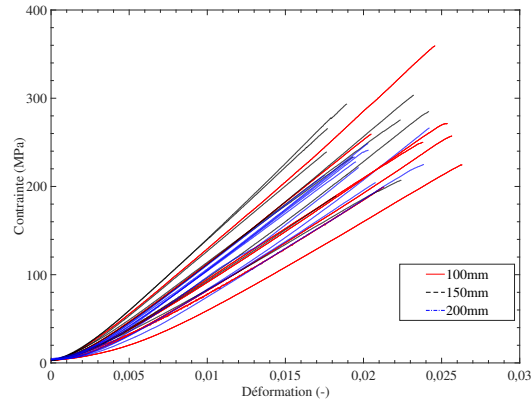


FIGURE 4.1 – reproductibilité des essais mécaniques de traction sur les fils à $HR = 45\%$

des essais de traction. Le comportement en traction des fils étuvés pendant 24 h est également étudié. Les résultats obtenus pour cette condition serviront de points de référence des essais.

Comparaison des courbes de traction

Dans le but d'étudier l'influence de la longueur du fil sur son comportement mécanique et de vérifier la reproductibilité des essais, des échantillons en renfort fil élémentaire ont été conditionnés à humidité relative contrôlée jusqu'à stabilisation de leur masse et testés en traction. La reproductibilité des essais des fils conditionnée à $HR = 45\%$ est présentée sur la figure (fig. 4.1). On observe une forte dispersion des courbes contrainte-déformation pour des éprouvettes ayant la même longueur utile. Cette dispersion a déjà été observée pour des essais de traction réalisés sur des fils de lin (Fehri (2018)). Compte tenu de cette dispersion, la longueur des échantillons n'a pas d'effet détectable sur le comportement en traction des renforts fil de lin.

Comparaison des propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés mécaniques des fils, à savoir leur module, leur contrainte maximale ainsi que leur déformation maximale à rupture, en fonction de la teneur en eau, est étudiée pour les différentes longueurs utiles (100 mm, 150 mm et 200 mm). Le module est déterminé en calculant la pente de la courbe contrainte-déformation entre 20 et 80% de la contrainte maximale à la rupture. Sur les graphiques des figures (fig. 4.2 à 4.4), chaque point correspond à la moyenne et les barres correspondent aux écart-types des mesures sur 30 fils au minimum. On observe une chute non linéaire du module quand la teneur en eau au sein des fils augmente, indépendamment de la longueur (fig. 4.2). Cette chute du module est accompagnée d'une augmentation non linéaire de la déformation maximale à la rupture (fig. 4.3). En prenant en compte la dispersion des résultats (schématisée par les barres sur les figures), cette augmentation est surtout visible pour les longueurs de 100 mm et de 200 mm. La teneur en eau au sein des éprouvettes en fil ne semble pas avoir une influence sur la contrainte maximale à rupture (fig. 4.4).

4.2. COMPORTEMENT MÉCANIQUE DU RENFORT LIN À DIFFÉRENTES ÉCHELLES

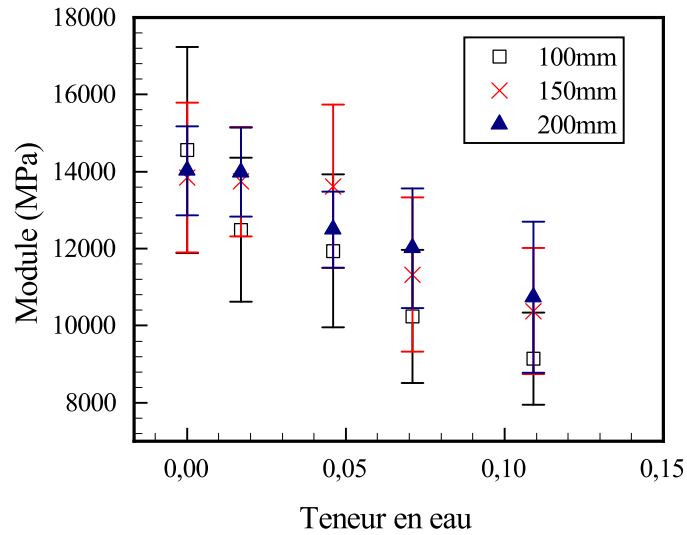


FIGURE 4.2 – évolution du module en fonction de la teneur en eau pour les fils de lin

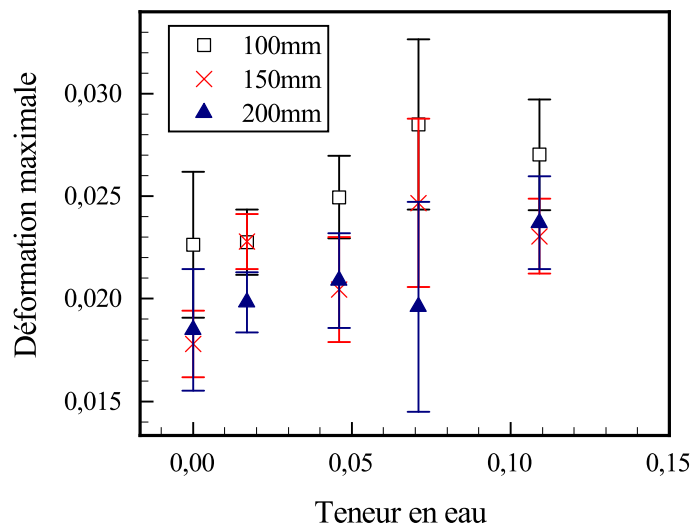


FIGURE 4.3 – évolution de la déformation maximale en fonction de la teneur en eau pour les fils de lin

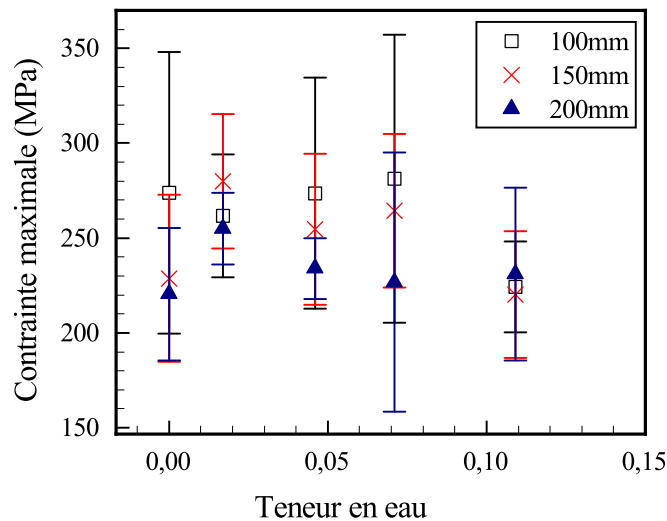


FIGURE 4.4 – évolution de la contrainte maximale en fonction de la teneur en eau pour les fils de lin

4.2.2 Comportement mécanique du renfort tissu

Dans cette partie, le comportement en traction des renforts tissu conditionnés à différentes humidités relatives et en immersion est analysé. Des éprouvettes étuvées pendant 24 h ont également été testées et serviront de points de référence.

Relation entre la teneur en eau et l'humidité relative

On rappelle que les humidités relatives contrôlées sont obtenues par le biais de solutions salines saturées. Chaque solution placée dans une enceinte fermée à $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ permet de réguler l'atmosphère de l'enceinte à humidité relative contrôlée. La teneur en eau à saturation de chaque échantillon conditionné à HR constante est mesurée et présentée sur la figure (fig. 4.5). Clairement visible sur la figure (fig. 4.5), certaines teneurs en eau ne peuvent pas être atteintes en utilisant la méthode habituelle consistant à conditionner à HR contrôlée les échantillons jusqu'à stabilisation de masse. En effet, une teneur en eau des tissus de lin comprise entre 2,7 % et 4,7 %, et entre 6 % et 8 % n'est pas atteignable avec les solutions salines disponibles. Une méthode permettant d'obtenir ces teneurs en eau dites intermédiaires est alors nécessaire afin d'étudier l'effet de la teneur en eau sur le comportement mécanique des échantillons en renfort tissu de lin. L'exploitation de l'étude de sorption d'eau des tissus à $HR = 97\%$ (chapitre 3) a permis de mettre en place un protocole permettant d'obtenir ces teneurs en eau intermédiaires. Cette méthode est décrite dans le paragraphe suivant.

Méthode pour obtenir des teneurs en eau intermédiaires

Cette méthode consiste à conditionner les échantillons de tissu à $HR = 97\%$ et à surveiller

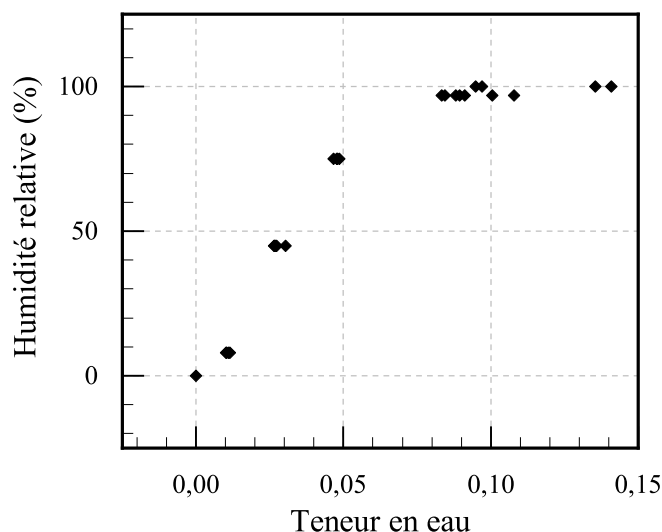


FIGURE 4.5 – effet de l’humidité relative sur la teneur en eau absorbée par les tissus de fils de lin

l’évolution de leur masse au cours du temps. Lorsque la teneur en eau requise est atteinte (avant saturation), le tissu est testé en traction. Cette méthode est établie afin de combler les écarts observés dans la figure (fig. 4.5). Les échantillons de tissu atteignent le plus haut niveau de teneur en eau lorsqu’ils sont conditionnés à humidité relative de 97 % et lorsqu’ils sont immergés dans l’eau. Cependant, dans le cas de l’immersion, certains problèmes peuvent être rencontrés notamment la quantité d’eau à enlever de la surface et la courte durée pour atteindre la saturation. Ceci rend plus approprié l’utilisation de la chambre à $HR = 97\%$ pour développer la méthode proposée. Les courbes de sorption de quatre échantillons conditionnés jusqu’à saturation à $HR = 97\%$ sont présentés sur la figure (fig. 3.11). La durée nécessaire pour atteindre la teneur en eau requise est donc estimée en utilisant cette courbe de sorption. Par exemple, pour atteindre une teneur en eau de 4%, le tissu doit être conditionné pendant environ 11 heures.

Validation de la méthode adoptée

Afin de valider cette méthode, cinq échantillons de tissu sont conditionnés à $HR = 97\%$, et cinq autres à $HR = 75\%$. Les échantillons à $HR = 75\%$ sont conditionnés jusqu’à saturation de leur masse. La teneur en eau massique de ces spécimens est donc de 4,75%. Ces échantillons sont appelés échantillons saturés. Les échantillons à $HR = 97\%$ sont conditionnés jusqu’à atteindre la teneur en eau de ceux conditionnés jusqu’à saturation à $HR = 75\%$. En d’autres termes, les échantillons de tissu à $HR = 97\%$ sont testés lorsque leur teneur en eau atteint 4,75%. Ces spécimens sont appelés échantillons prématurées car leur teneur en eau ne correspond pas à celle du palier de saturation. Chaque éprouvette est ensuite soumise à un essai de traction. La comparaison des comportements en traction des éprouvettes prématurées

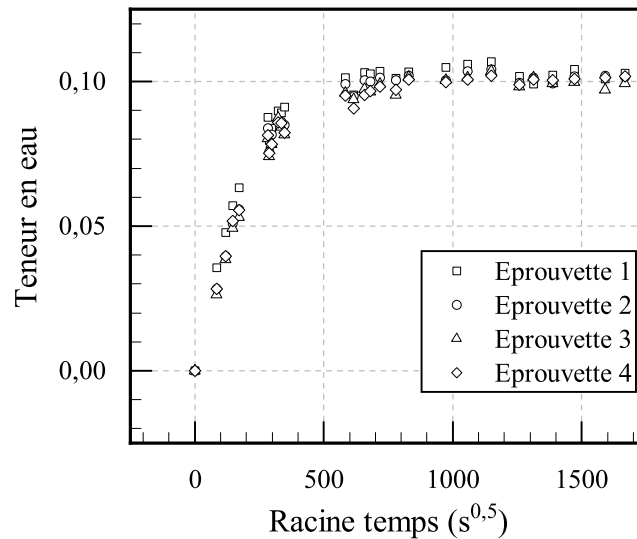


FIGURE 4.6 – courbe de sorption de renforts tissus conditionnés à $HR = 97\%$

($HR = 97\%$) et saturés (à $HR = 75\%$) avec la même teneur en eau montre que les courbes de traction des deux groupes ne sont pas distinguables (fig. 4.7). Ainsi, la teneur en eau à saturation et le temps nécessaire pour atteindre la saturation sont contrôlés par l'humidité relative. Cependant, quelle que soit l'atmosphère de conditionnement, les échantillons ayant la même teneur en eau ont le même comportement. Ainsi, en prenant en compte la reproductibilité des essais de traction du tissu pour une HR donnée, la méthode proposée pour explorer les écarts de teneur en eau est validée. On pourra alors accéder à des teneurs en eau qui étaient inaccessibles avec la méthode de conditionnement jusqu'à saturation. Ceci nous permettra d'étudier de près l'effet de la teneur en eau sur le comportement mécanique du renfort tissu.

Variabilité des courbes de traction

Habituellement, quand on étudie le comportement mécanique des renforts végétaux notamment les fibres et les fils de lin, un grand nombre d'échantillons sont nécessaires pour réduire l'impact de la variabilité des courbes de traction et ainsi obtenir un comportement moyen représentatif (Belaadi et al. (2016)). Comme cette étude se concentre sur l'étude des propriétés mécaniques à l'échelle du renfort tissu, les hétérogénéités devraient être moins marquées. La variabilité des courbes de traction pour les éprouvettes conditionnées jusqu'à saturation à $HR = 97\%$ et pour les éprouvettes conditionnées jusqu'à saturation à $HR = 45\%$ est présentée sur la figure (fig. 4.8a) et (fig. 4.8b), respectivement. Comme la variation entre la courbe limite inférieure et la courbe limite supérieure observée pour les échantillons conditionnés jusqu'à saturation à $HR = 97\%$ est la plus petite, ce cas pourrait être considéré comme le plus reproductible. Inversement, les courbes de traction les moins reproductibles sont obtenues pour les échantillons conditionnés jusqu'à saturation à $HR = 45\%$. Par consé-

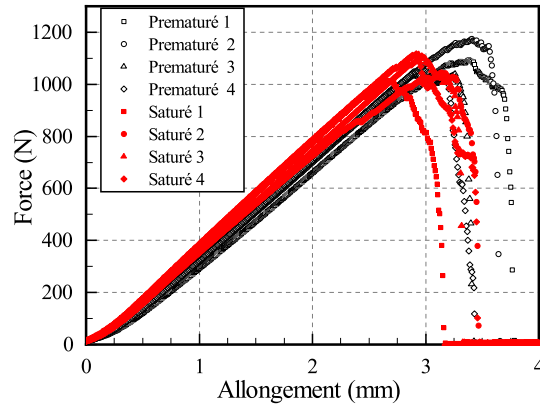


FIGURE 4.7 – validation de la méthode proposée pour les renforts lin

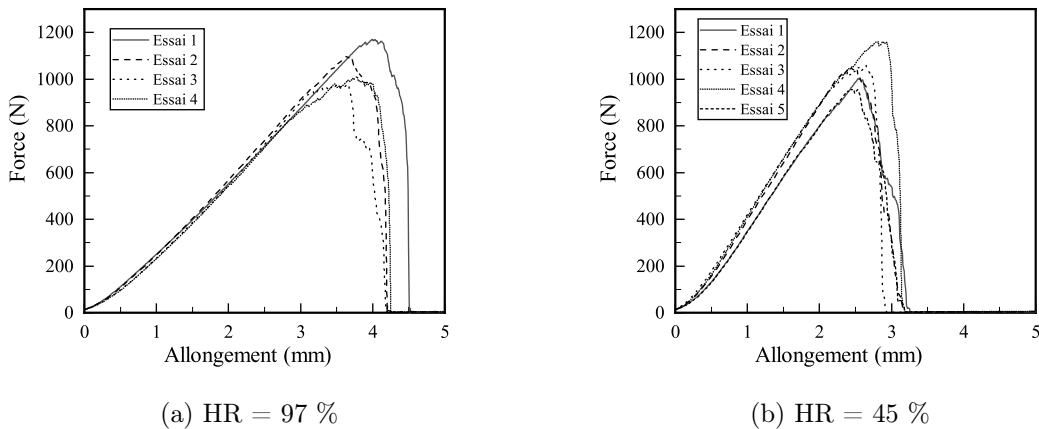


FIGURE 4.8 – reproductibilité des essais sur les tissus de lin

quent, on peut facilement remarquer que les essais de traction sont caractérisés par une bonne reproductibilité, ce qui justifie le nombre d'échantillons testés par HR (au moins 4) dans cette étude.

Evolution des propriétés mécaniques en fonction de l'humidité relative

Les courbes de force-allongement représentatives pour chaque condition d'essai sont représentées sur la figure (fig. 4.9). Comme prévu, conditionner les tissus de lin à diverses HR constantes a une forte influence sur leur comportement. En effet, l'augmentation de l'HR de l'atmosphère de conditionnement induit une augmentation de l'allongement maximal et une diminution de la pente de la courbe force-allongement et donc un adoucissement du renfort tissu.

Pour chaque essai de traction, trois caractéristiques principales sont calculées : la raideur

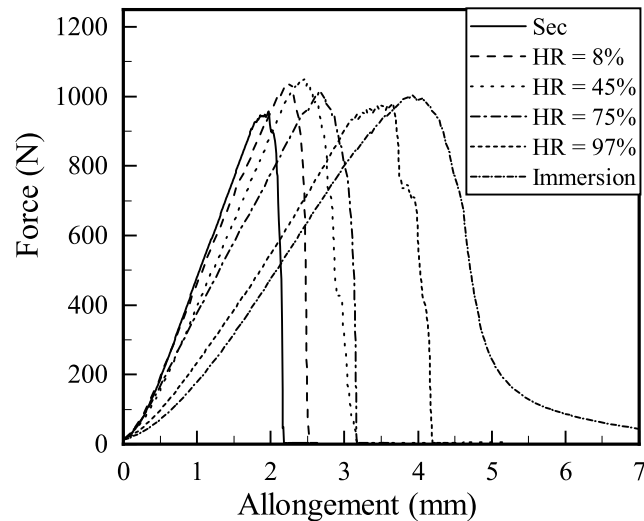


FIGURE 4.9 – comparaison des courbes de traction du renfort tissu de lin en fonction de HR

que l'on désignera par rigidité dans ce qui suit, l'allongement à la force maximale et la force maximale. Dans ce qui suit, l'allongement à la force maximale est appelé allongement maximal. Notons que la rigidité (ou raideur) est calculée en fonction de la pente de la première partie linéaire de la courbe force-allongement, entre 10% et 40% de l'allongement à la charge maximale. Les propriétés (rigidité, allongement maximal et force maximale) sont normalisées par les propriétés obtenues pour les échantillons étuvés ($HR = 0\%$) et reportées sur la figure (fig. 4.10). Les barres d'erreur correspondent aux valeurs minimales et maximales obtenues pour tous les échantillons testés pour chaque condition. Les résultats montrent la forte influence de l'humidité relative de conditionnement sur la rigidité et sur l'allongement maximal. En effet, une diminution de la rigidité et une augmentation de l'allongement sont observées lorsque HR augmente. Cependant, aucun effet significatif de l'humidité relative sur la force maximale n'est détecté.

Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la teneur en eau

La teneur en eau des tissus de lin dépend du type de conditionnement, immersion dans l'eau ou atmosphère à différentes HR, ainsi que de la durée d'exposition. Pour aller plus loin, le comportement des tissus a été relié à sa teneur en eau. Cette partie présente donc l'influence de la teneur en eau sur les propriétés des tissus de lin (fig. 4.11). Pour cela, les résultats des essais de traction réalisés sur les éprouvettes conditionnées jusqu'à saturation sont exploités en plus de ceux des éprouvettes conditionnées à $HR = 97\%$ et testées prématurément (permettant ainsi d'obtenir des teneurs en eau qui n'ont pas pu être atteintes lorsque les échantillons ont été conditionnés jusqu'à saturation).

L'influence de la teneur en eau sur l'allongement maximal est tracée sur la figure (fig. 4.11a). Chaque point de la figure (fig. 4.11a) correspond à l'allongement maximal à rupture mesuré

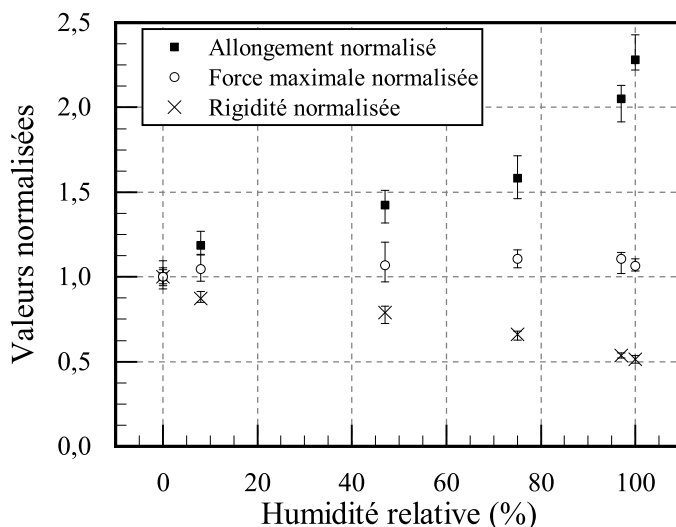
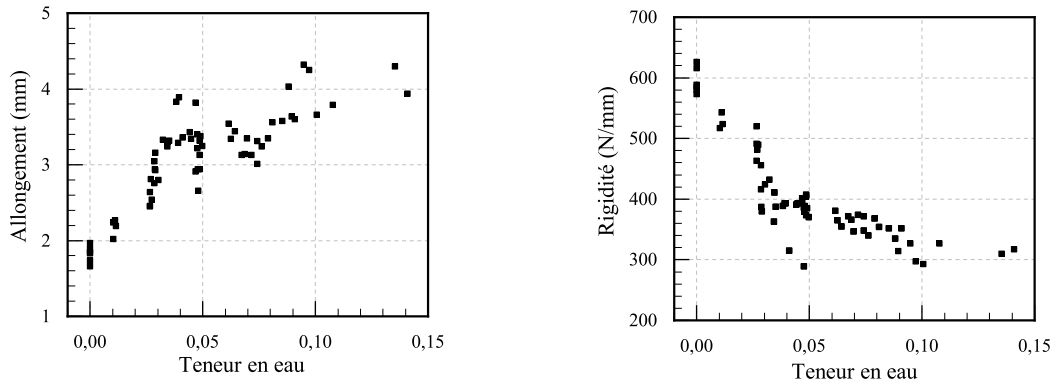


FIGURE 4.10 – évolution des propriétés mécaniques du renfort tissu lin en fonction de HR*
 * Pour l’immersion, on suppose que $HR = 100\%$

à partir d’un essai de traction réalisé sur un tissu. Comme on pouvait s’y attendre, l’allongement maximal du renfort en tissu de lin augmente lorsque la teneur en eau absorbée est plus élevée. Son évolution en fonction de la teneur en eau semble être non linéaire. En effet, pour une teneur en eau de 3 %, l’allongement des tissus est multiplié par 1,5 par rapport à l’allongement des tissus étuvés. Pour une teneur en eau de 10 %, l’allongement n’est multiplié que par 1,8.

L’étude de l’effet de la teneur en eau sur la rigidité des échantillons représentés sur la figure (fig. 4.11b) confirme les résultats présentés dans le paragraphe précédent. Analogiquement à la figure (fig. 4.11a), chaque point de la figure (fig. 4.11b) représente la rigidité d’un échantillon de tissu soumis à un essai de traction. On constate que lorsque la teneur en eau absorbée augmente, la rigidité des tissus diminue. L’évolution de la rigidité avec la teneur est non linéaire. La perte de rigidité est d’environ 33 % avec une teneur en eau de 3 % et d’environ 50 % avec une teneur en eau de 10 % par rapport aux tissus étuvés. Ces résultats confirment que les molécules d’eau agissent comme un agent assouplissant des tissus de lin et qu’il y a des effets de seuil.

Parmi tous les essais effectués dans cette étude, deux types de comportement de traction différents peuvent être observés. La figure (fig. 4.12) montre des courbes force-allongement représentatives obtenues pour les deux cas. Ces changements de comportement peuvent être observés à l’aide du module tangent. Ce dernier est calculé pour chaque échantillon et correspond à la dérivée de la force par rapport à l’allongement. Le comportement de certains échantillons semble être linéaire jusqu’à la première rupture de fil. Dans ce cas, la courbe de traction présente une région linéaire unique, comme représentée sur la figure (fig 4.12a). De plus, la courbe dérivée reste pratiquement constante jusqu’à la rupture du premier fil. Pour



(a) évolution de l'allongement maximal du renfort avec la teneur en eau

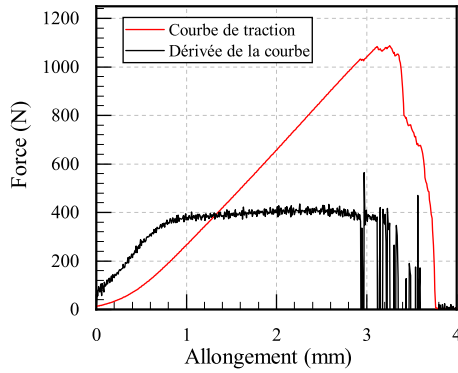
(b) évolution de la rigidité du renfort avec la teneur en eau

FIGURE 4.11 – évolution des propriétés mécaniques du renfort tissu lin en fonction de la teneur en eau

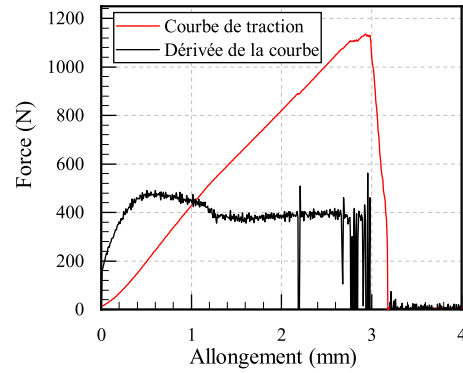
d'autres échantillons, le comportement montre deux régions linéaires distinctes avec une modification de la pente de la courbe force-allongement. Ce changement de comportement est clairement visible sur la courbe du module tangent (courbe dérivée) sur la figure (fig. 4.12b). Dans ce cas, une chute du module tangent est observée et la courbe dérivée présente deux paliers distincts. En ce qui concerne les connaissances de l'auteur, ce phénomène n'a pas encore été signalé.

Des analyses plus approfondies révèlent que la teneur en eau au sein des échantillons est responsable de ce changement de comportement. Le nombre de régions linéaires de chaque tissu testé a été enregistré en fonction de leur teneur en eau. La figure (fig. 4.13) montre le nombre de régions linéaires (désigné par le nombre de pentes) observables sur les courbes de traction réalisées sur les éprouvettes en renfort tissu de lin en fonction de la teneur en eau. L'interaction entre le comportement du tissu de lin et sa teneur en eau n'est pas simple. En effet, tous les échantillons ayant une teneur en eau inférieure à 2,7% ou supérieure à 3,7% montrent une région linéaire unique avant la rupture. Seuls les échantillons dont la teneur en eau est comprise entre 2,7% et 3,7% présentent un comportement à deux régions linéaires quelle que soit l'atmosphère de conditionnement. En effet, ce phénomène de deux régions linéaires a été observé pour certains des échantillons conditionnés jusqu'à saturation à $HR = 45\%$. Il est également apparu pour des échantillons conservés, après étuvage, à l'atmosphère ambiante correspondant en général à une atmosphère de $HR = 50\%$ ainsi que pour des échantillons testés prématurément à une teneur en eau comprise entre 2,7% et 3,7%.

4.2. COMPORTEMENT MÉCANIQUE DU RENFORT LIN À DIFFÉRENTES ÉCHELLES



(a) exemple à une pente



(b) exemple à deux pente

FIGURE 4.12 – phénomène de double pente dans les essais de traction sur tissu de lin

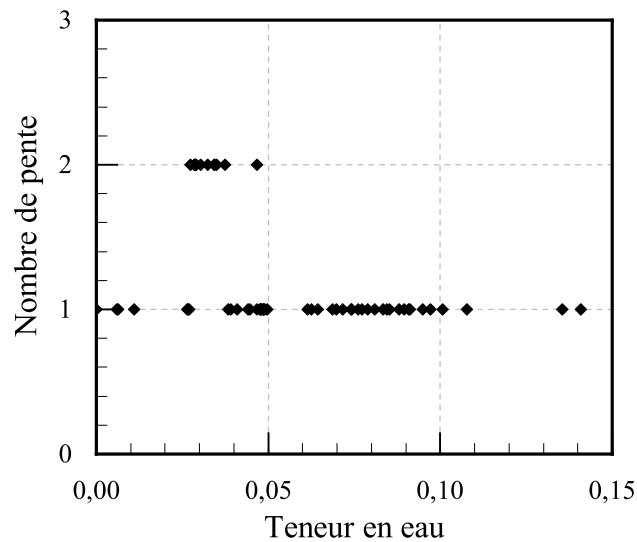


FIGURE 4.13 – apparition de la double pente en fonction de la teneur en eau

4.2.3 Discussion

Les essais expérimentaux ont révélé que l'augmentation de la teneur en eau dans les renforts fils et les renforts tissus de lin est accompagnée d'une élévation de leur allongement maximal et d'une chute de leur rigidité. Il est conclu que les molécules d'eau rendent le renfort en lin plus ductile. Ce phénomène pourrait être expliqué par le gonflement des fibres de lin qui constituent les fils de lin, qui eux constituent le tissu de lin. Comme mentionné dans l'introduction, les fibres de lin ont une forte affinité avec les molécules d'eau en raison de la présence de groupes hydroxyles dans leurs constituants. L'absorption de molécules d'eau induit un gonflement des fibres de lin. En effet, la caractérisation expérimentale du gonflement des fils de lin, proposé dans ce manuscrit, a montré un gonflement radial important des fils de lin (fig. 3.12).

Ce changement pourrait être expliqué à deux échelles différentes. On rappelle que les fils sont obtenus en torsadant des fibres de lin. A l'échelle du fil, Les molécules d'eau absorbées peuvent induire un gonflement et donc un changement partiel ou complet de l'angle de torsion qui pourrait conduire à une modification du comportement. A l'échelle de la fibre, les études numériques réalisées par Zhao et al. (2017), montrent qu'une déformation hygroscopique à l'échelle de la couche S2 provoque une torsion et une flexion de la fibre. Ces mouvements sont suivis d'une modification locale de l'angle microfibrillaire. On peut donc raisonnablement supposer que l'augmentation de l'angle microfibrillaire due au gonflement des fibres est probablement responsable de l'augmentation de l'allongement maximal et de la diminution de la rigidité. Certaines études ont révélé que l'angle microfibrillaire est égal à $\theta = 10^\circ$ (Batra (1998); Bledzki et Gassan (1999); Vallade (1999)). De plus, Astley et Donald (2001) a montré expérimentalement que l'angle microfibrillaire des fibres de lin augmente lorsque les fibres sont immergées dans l'eau ($\theta = 11^\circ$ pour les fibres séchées et $\theta = 15^\circ$ pour les fibres immergées dans l'eau). De plus, le module de Young des fibres de lin diminue lorsque l'angle microfibrillaire augmente (Baley (2002); Bourmaud et al. (2013)). Ces études confirment alors l'hypothèse proposée.

L'émergence d'un comportement à deux régions linéaires lorsque la teneur en eau des échantillons est comprise entre 2,7 % et 3,7 % peut être expliquée par le fait que l'éprouvette pourrait présenter localement des zones hétérogènes de teneur en eau absorbée. En effet, la teneur en eau absorbée peut ne pas être homogène dans toute la zone utile de l'échantillon ce qui provoque l'apparition de zones fortement chargées en molécules d'eau et d'autres plus pauvres. Ces hétérogénéités locales ont été étudiées à l'aide d'un hygromètre de contact. La teneur en eau locale a été mesurée sur des surfaces de $25 \times 25 \text{ mm}^2$ sur un échantillon de tissu non imprégné de $125 \times 125 \text{ mm}^2$. Les échantillons ont été conditionnés à $HR = 45\%$ pour atteindre une teneur en eau à saturation comprise entre 2,7 % et 3,7 %. Une cartographie représentative de la teneur en eau locale est proposée à la figure (fig. 4.14a). Cette cartographie révèle que la teneur en eau n'est pas uniforme au sein du tissu. Après avoir atteint la saturation, les mêmes échantillons ont été conservés 6 semaines supplémentaires dans la même atmosphère de conditionnement ($HR = 45\%$). La cartographie de ces échantillons vieillis 6 semaines après saturation est donnée sur la figure (fig. 4.14b). La comparaison des figures (fig. 4.14a et fig. 4.14b) révèle que les mêmes hétérogénéités sont toujours présentes.

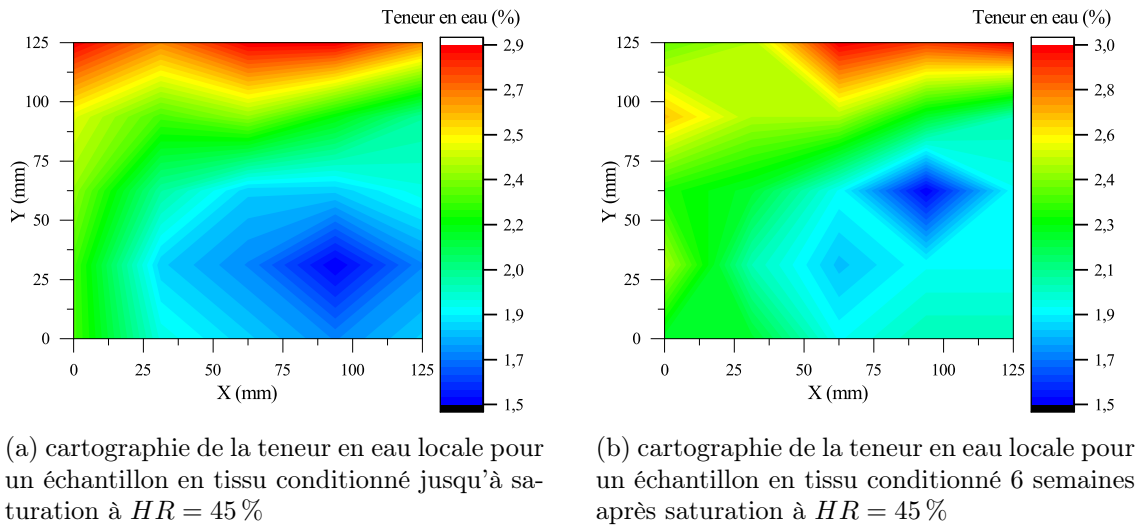


FIGURE 4.14 – hétérogénéités locales de la teneur en eau pour les tissus conditionnés à $HR = 45\%$

La quantité d'eau absorbée par les fils de lin est gouvernée par leur microstructure. Les hétérogénéités de teneur en eau sont donc dues aux hétérogénéités microstructurales. Tous les sites d'absorption d'eau semblent donc être saturés en eau dès que le tissu atteint la saturation. La diffusion de l'eau des zones riches vers les zones pauvres n'est pas possible. En effet, ces derniers ont atteint leur capacité maximale d'absorption, expliquant ainsi la similitude des cartographies (fig. 4.14a et fig. 4.14b). Comme observé sur les figures (fig. 4.11a et fig. 4.11b), une variation importante des propriétés, par rapport à celles de référence (éprouvettes étuvées, $HR = 0\%$), est observée lorsque la teneur en eau demeure inférieure à 3% . Par conséquent, le comportement local d'un tissu avec des teneurs en eau comprises entre $2,7\%$ et $3,7\%$ pourrait varier significativement d'une zone à l'autre. Ces hétérogénéités locales présentent potentiellement des zones de faiblesses locales qui pourraient induire une plasticité locale prématurée dans certaines régions de l'échantillon en tissu de lin. Ceci pourrait expliquer l'apparition du comportement présentant deux régions linéaires distinctes.

Le phénomène de comportement à deux régions linéaires pourrait aussi être provoqué par un couplage entre les explications données ci-dessus

4.3 Comportement en traction de l'époxy

Cette section présente l'influence du conditionnement à humidité relative contrôlée sur le comportement en traction de la matrice époxy. Des éprouvettes en époxy ont donc été conditionnées 45 semaines à humidité relative contrôlée ($HR = 45, 75, 97, \%$) et en immersion ($HR = 100\%$). Seules les éprouvettes conditionnées à $HR = 8\%$ ont atteint un palier de saturation au bout de 26 semaines, et par conséquent leur comportement en traction après conditionnement jusqu'à saturation est identifié. Au moins trois éprouvettes sont testées en

traction afin de vérifier la variabilité. Pour cela, on présente sur la figure (fig. 4.15) les courbes de traction des éprouvettes conditionnées à $HR = 8\%$. On remarque bien que le module de Young et la contrainte maximale varient très peu pour les quatre essais. Cependant, une variation considérable de l’allongement à rupture d’un essai à un autre est détectée. Ceci peut être dû à la présence ou non de défauts au sein des éprouvettes. A titre d’exemple, les porosités sont des sites de concentration de contrainte, ce qui induit une rupture prématurée de l’éprouvette. La présence de ces défauts est quasiment inévitable à cause de la méthode adoptée pour l’élaboration des plaques 100 % époxy (sous-section 2.2.2). Pour cette raison, l’allongement à rupture ne sera pas étudié.

Afin d’étudier l’influence de l’humidité relative sur le comportement en traction de l’époxy, les courbes contrainte-déformation les plus représentatives du comportement en traction pour chaque HR sont superposées sur la même figure (fig. 4.16). Le conditionnement à différentes HR a peu d’influence sur le comportement de la matrice époxy. En effet, les courbes de la figure (fig. 4.16) montrent que la contrainte maximale est significativement affectée par le conditionnement. Par contre, visiblement, l’humidité relative affecte peu le module de Young de cette époxy. Lettieri et Frigione (2012) ont constaté des tendances similaires en étudiant le comportement en traction d’une colle époxy en fonction de l’atmosphère de conditionnement. Ils ont trouvé que l’absorption d’eau conduit à la plastification de la colle, à la réactivation des réactions de réticulation et à l’effacement du vieillissement physique. Dans ce dernier cas, la conséquence d’une exposition à l’eau était équivalente aux effets d’un traitement thermique à la température autour de la T_g .

Les valeurs des propriétés mécaniques de l’époxy (module de Young, contrainte maximale et limite d’élasticité) en fonction du conditionnement sont résumées dans le tableau (tab. 4.1). La limite d’élasticité est identifiée à partir du module tangent. On rappelle que le module tangent est déterminé en calculant la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation. Ce module est constant dans la zone élastique. La limite d’élasticité est donc identifiée à la contrainte à partir de laquelle une chute du module tangent est observée. Le module de Young est calculé à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe entre 0 et 10% de la déformation à contrainte maximale. La contrainte maximale est la contrainte maximale atteinte lors de l’essai de traction.

On observe que la contrainte maximale diminue lorsque l’humidité relative augmente. Le module de Young et la limite d’élasticité présentent des valeurs maximales pour les essais réalisés après un conditionnement à humidité relative contrôlée à $HR = 45\%$. On note une baisse du module de Young et de la limite d’élasticité de 6,6 % et 70 % respectivement pour les éprouvettes étuvées ($HR = 0\%$) par rapport à celles conditionnées à $HR = 45\%$. Par ailleurs, on note une baisse du module de Young et de la limite d’élasticité de 13 % et 62 % pour les éprouvettes immergées dans l’eau ($HR = 100\%$) par rapport à celles conditionnées à $HR = 45\%$. Ceci montre que l’époxy atteint la meilleure rigidité et limite d’élasticité pour une teneur en eau absorbée comprise entre 0,24 et 2,38 % environ. Autrement dit, l’absorption des molécules d’eau augmente la rigidité et la limite d’élasticité de l’époxy jusqu’à une teneur en eau optimale à partir de laquelle les propriétés se dégradent. Cela peut être dû à des phénomènes microstructuraux.

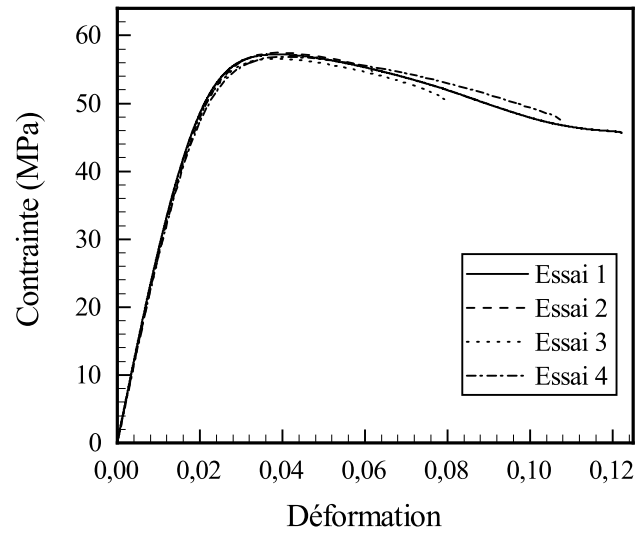


FIGURE 4.15 – variabilité des essais de traction sur l'époxy à $HR = 8\%$

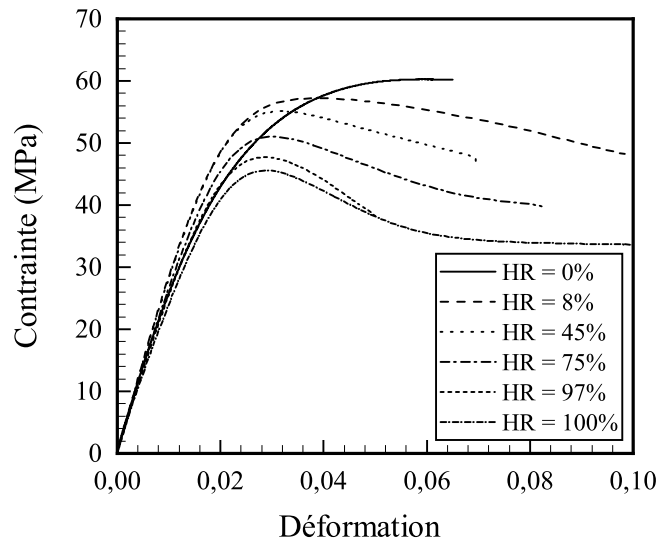


FIGURE 4.16 – comportement en traction de l'époxy en fonction de l'humidité relative

TABLEAU 4.1 – évolution des propriétés mécaniques de l'époxy en fonction de l'atmosphère de conditionnement

atmosphère de conditionnement	Teneur en eau (%)	E (GPa)	σ_Y (MPa)	σ_{max} (MPa)
$HR = 0\%$ (étuvage 24 h)	0*	2,80	10	59
$HR = 8\%$	$0,24 \pm 0,02$	2,93	35	57
$HR = 45\%$	$1,20 \pm 0,02$	3,0	40	54
$HR = 75\%$	$2,38 \pm 0,02$	2,72	25	50
$HR = 97\%$	$3,81 \pm 0,03$	2,66	20	46
$HR = 100\%$ (immersion)	$4,18 \pm 0,02$	2,60	15	45

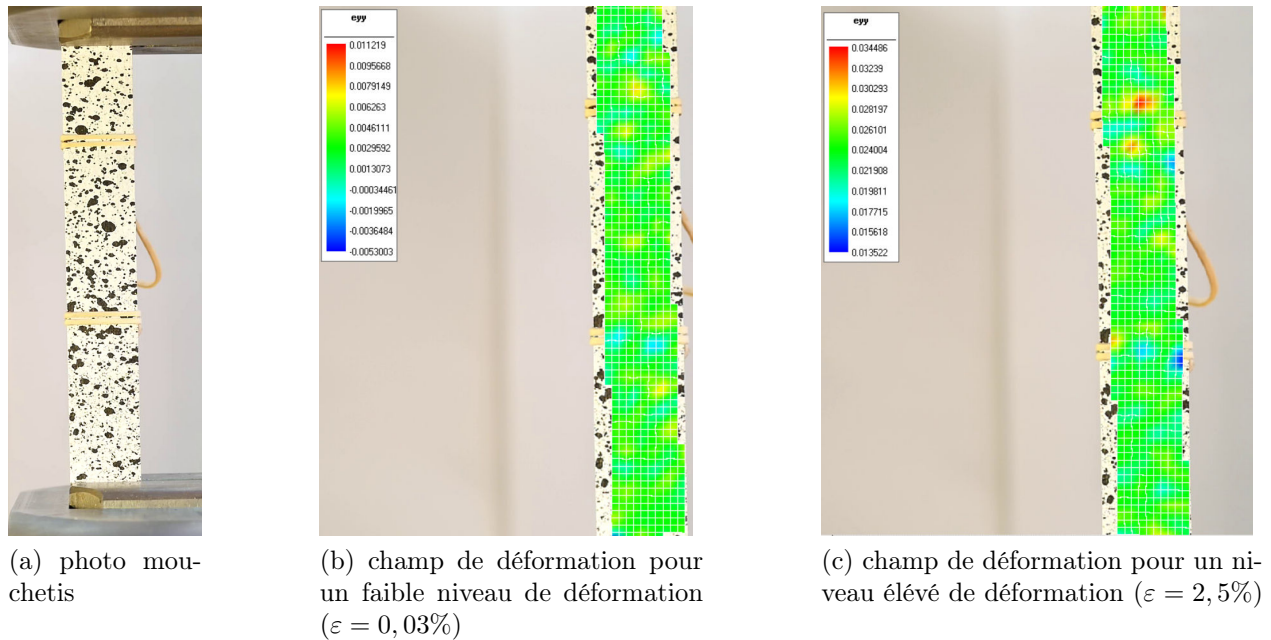
* Supposée nulle après un étuvage pendant 24 h

4.4 Comportement mécanique du composite

Dans cette partie, on se concentre sur l'analyse du comportement hygro-mécanique des composites lin / époxy. Les composites sont conditionnés jusqu'à stabilisation de leur masse dans des enceintes à différentes humidités relatives contrôlées. Ensuite, elles sont soumises à des essais mécaniques de traction suivant les orientations des fils 0° , 45° et 90° par rapport à la direction de chargement. Des essais de CRP (chargement répétitif progressif) sont également réalisés sur des éprouvettes en composite lin / époxy suivant l'orientation 0° . Cette partie débute par la validation des mesures de déformation. La variabilité des essais est ensuite discutée. Cette partie se conclue par l'analyse de l'influence de l'humidité relative sur le comportement des composites.

4.4.1 Validation des mesures de déformation

Les déformations sont mesurées par une méthode sans contact par corrélation d'images et par une mesure par contact par extensomètre. Les déformations mesurées par ces deux méthodes sont comparées afin de les valider. La corrélation d'image nécessite de peindre sur l'éprouvette des motifs aléatoires appelés mouchetis. Les tailles des motifs doivent être différentes tout en restant dans le même ordre de grandeur (fig. 4.17a). Un dispositif Arduino permet de synchroniser l'enregistrement de la vidéo avec le lancement de l'essai. Des photos sont ensuite extraites toutes les $0,1\text{ s}$. A l'aide du logiciel 7D (Vacher (2012)), la zone du mouchetis est découpée en sous-régions de quelques pixels, dont la taille est adaptée aux mouchetis. Le calcul et le suivi du champ de déformation locale de ses régions (contenant les mouchetis) est alors possible. On présente sur les figures (fig. 4.17b et 4.17c) les champs de déformation pour un faible niveau de déformation ($\varepsilon = 0,03\%$) et pour un niveau élevé de déformation ($\varepsilon = 2,5\%$) respectivement. Quel que soit la déformation macroscopique, les champs de déformation obtenus sont homogènes (fig. 4.17b et 4.17c). Les déformations longitudinales et transversales sont alors obtenues en moyennant les déformations locales de

FIGURE 4.17 – champ de déformation ($HR = 97\%$)

la zone d'intérêt. La déformation totale moyenne est calculée chaque 0,1 s. L'évolution de la déformation longitudinale au cours du temps obtenue par l'extensomètre est comparé à celle obtenue par corrélation d'image (fig. 4.18). Une superposition des deux courbes est observée. Les déformations mesurées par extensomètre et par corrélation d'image peuvent donc être utilisées pour déterminer le comportement mécanique.

4.4.2 Reproductibilité des courbes de traction

La variabilité des essais de traction est vérifiée pour les trois orientations des fils 0° , 45° et 90° par rapport à la direction de chargement. La meilleure et la plus mauvaise reproductibilité sont représentées dans la figure (fig. 4.19) pour des fils orientés suivant la direction 0° , figure (fig. 4.20) pour des fils orientés suivant la direction 45° et dans la figure (fig. 4.21) pour des fils orientés suivant la direction 90° . Comme pour les tissus et l'époxy, les essais de traction sur composites sont caractérisés par une bonne reproductibilité quel que soit l'orientation. De plus, on constate également que la plus grande variabilité est observée pour les composites immergés dans l'eau jusqu'à saturation indépendamment de l'orientation des fils.

4.4.3 Comparaison du comportement mécanique en fonction de l'humidité relative

L'influence du conditionnement jusqu'à saturation à humidité relative contrôlée sur le comportement en traction des composites suivant les trois orientations 0° , 45° et 90° est

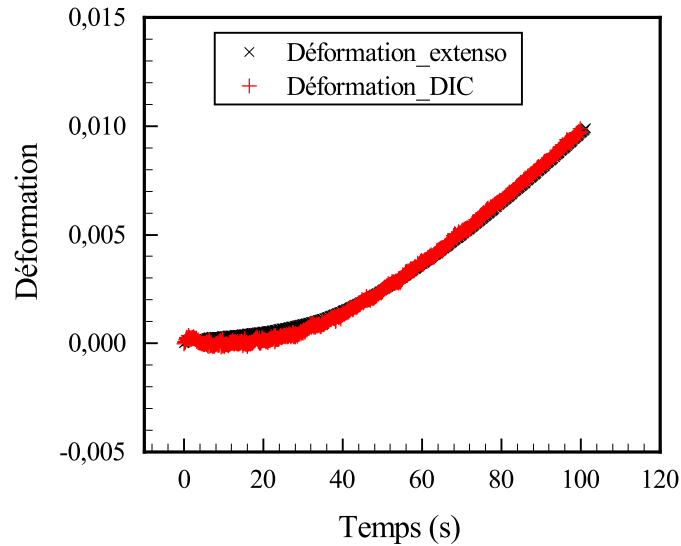
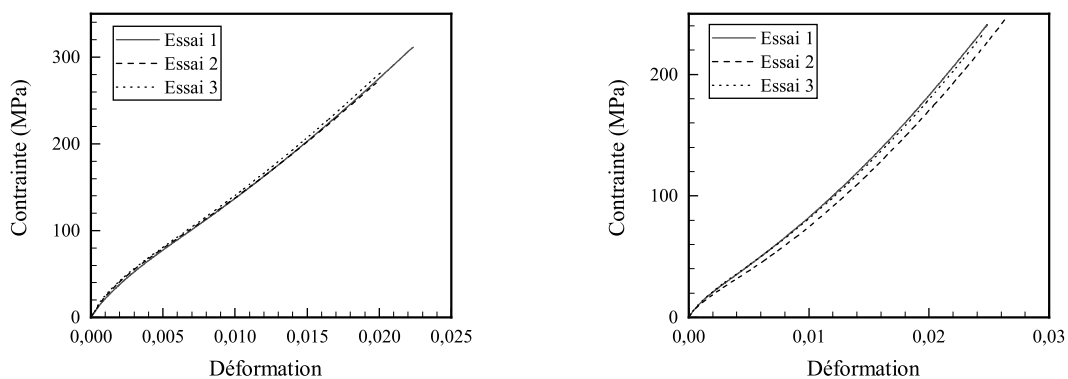


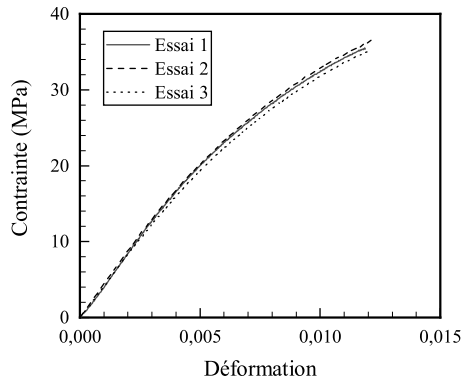
FIGURE 4.18 – validation des déformations mesurées par l’extensomètre et par corrélation d’image pour les composites



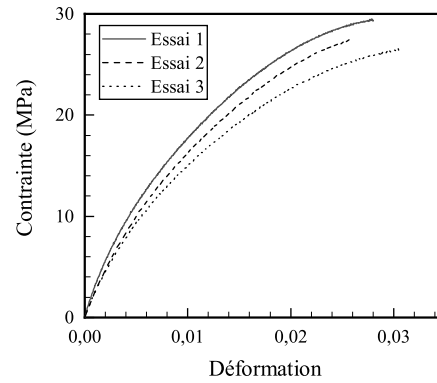
(a) meilleure reproductibilité : $HR = 75\%$

(b) mauvaise reproductibilité : immersion ($HR = 100\%$)

FIGURE 4.19 – reproductibilité des essais de traction sur les composites ayant une orientation de fils 0°

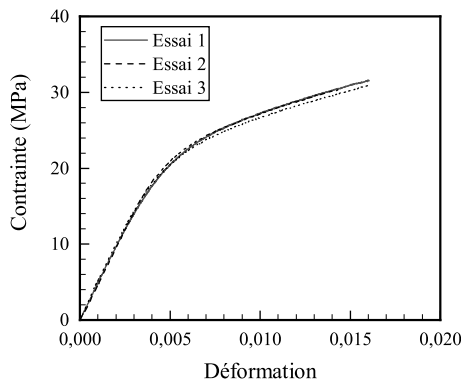


(a) meilleure reproductibilité : $HR = 75\%$

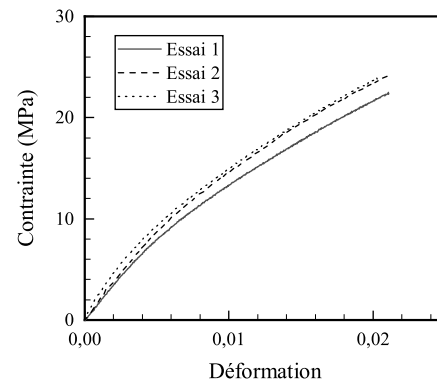


(b) mauvaise reproductibilité : immersion ($HR = 100\%$)

FIGURE 4.20 – reproductibilité des essais sur les composites ayant une orientation de fils 45°



(a) meilleure reproductibilité : $HR = 8\%$



(b) mauvaise reproductibilité : immersion ($HR = 100\%$)

FIGURE 4.21 – reproductibilité des essais sur les composites ayant une orientation de fils 90°

analysée et présentée sur les figures (fig. 4.22), (fig. 4.23) et (fig. 4.24), respectivement. Pour chaque condition d'essai, on choisit de présenter la courbe de traction la plus représentative du comportement mécanique. La forte influence de l'atmosphère de conditionnement est clairement visible sur les courbes contrainte-déformation des composites à orientation de fils de 0° (fig. 4.22). Comme il a déjà été observé pour les renforts en lin (fils et tissus), la rigidité du composite diminue et la déformation apparente à rupture augmente lorsque l'HR augmente. On note que le comportement initial (pente à l'origine) semble très peu affecté pour les faibles HR. On observe surtout un changement progressif de comportement. En effet, la courbe contrainte-déformation des composites étuvés et à $HR = 8$ et 45% présente un seul changement de pente qui se traduit par une baisse de la rigidité du composite. Ce changement est généralement associé au début de la plasticité dans les composites à matrice polymère renforcée par des fibres végétales. A partir de $HR = 75\%$, la baisse de rigidité du composite est toujours observée pour les faibles niveaux de déformation, mais pour les niveaux de déformation élevée, on voit apparaître un deuxième changement de pente qui se traduit par une augmentation de la rigidité apparente. Cette rigidification est plus marquée à mesure que l'HR augmente. Cette rigidification a déjà été observée par Baley (2002) dans ses travaux sur les fibres de lin. Un réarrangement des microfibrilles et une diminution de l'angle microfibrillaire sont proposées comme étant responsables de la rigidification observée sur les fibres de lin à mesure que la contrainte augmente. A l'échelle du composite, les causes de cette rigidification sont encore mal connues. Parmi les hypothèses activement discutées dans la littérature, le réarrangement microfibrillaire semble être la plus prometteuse. Ce phénomène n'est pas observé pour les composites avec de faibles teneurs en eau. En fait, pour les faibles HR, la déformation maximale apparente atteinte par les composites ne dépassent pas $1,2\%$. Ce taux de déformation, relativement faible, ne permettrait pas le réarrangement microfibrillaire.

Les courbes des figures (fig. 4.23 et fig. 4.24) montrent que, comme pour les composites à orientation de fil 0° , le comportement initial (pente à l'origine) des composites pour les orientations de fil à 45° et à 90° est très peu modifié pour les faibles HR. En effet, les courbes contrainte-déformation sont presque confondues pour les faibles déformations. On note toutefois une variabilité à l'initiation de la plasticité apparente. Dans un premier temps l'augmentation de l'HR augmente les propriétés du composite mais à partir d'un certain niveau de HR, quand celle-ci augmente, on constate une baisse du module de Young accompagnée d'une augmentation de la déformation maximale apparente et d'une diminution de la contrainte maximale apparente. L'augmentation de l'humidité relative semble donc améliorer les propriétés jusqu'à un certain seuil puis celles-ci se dégradent. De plus, aucune rigidification n'est observée pour les déformations importantes quelle que soit l'atmosphère de conditionnement. Pour ces modes de sollicitations (orientations des fils à 45° et à 90°), la réponse d'un composite stratifié quasi-unidirectionnel dépend principalement du comportement de la matrice. Les résultats observés sur les composites sont en concordance avec les constatations réalisées sur l'époxy. En effet, la caractérisation du comportement en traction de la matrice époxy (fig. 4.16) fait apparaître les mêmes tendances (évolution de la rigidité présentant un maximum pour une teneur en eau différente de 0% et une baisse de la contrainte maximale). Cependant, l'influence de l'humidité relative est plus marquée sur le comportement

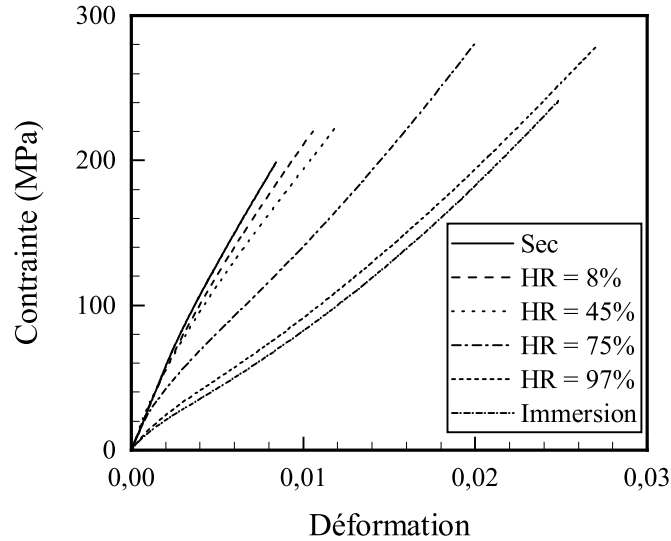


FIGURE 4.22 – Influence de l’atmosphère de conditionnement sur le comportement en traction des composites, orientation 0°

des composites. Les constatations de l’influence de HR sur le comportement des composites à orientation 90° peuvent être le résultat d’une compétition entre au moins deux phénomènes : l’influence de l’humidité relative sur le comportement l’époxy et la présence de fils de lin dans le sens trame dont le comportement dépend fortement de HR (puisque le renfort étudié est un quasi-unidirectionnel qui contient 7 % de fils dans le sens trame).

4.4.4 Identification des paramètres d’élasticité

Le coefficient de Poisson de chaque éprouvette a été déterminé à partir de la courbe de l’évolution de la déformation transversale en fonction de la déformation longitudinale dans le domaine élastique. Le coefficient de Poisson est donc obtenu par régression linéaire. On présente dans la figure (fig. 4.25) un exemple de détermination de ce coefficient.

En se basant sur la théorie des stratifiés composites (Berthelot (2012)), le module E_θ du stratifié sollicité selon un angle θ par rapport la direction des renforts est calculé à partir de l’équation (éq. 4.1)

$$\frac{1}{E_\theta} = \frac{1}{E_{0^\circ}} \cos^4 \theta + \frac{1}{E_{90^\circ}} \sin^4 \theta + \left(\frac{1}{G_{LT}} - \frac{2\nu_{LT}}{E_{0^\circ}} \right) \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \quad (4.1)$$

où G_{LT} correspond au module de cisaillement et ν_{LT} au coefficient de Poisson dans le plan. E_{0° et E_{90° sont les modules longitudinal (0°) et transversal (90°) respectivement.

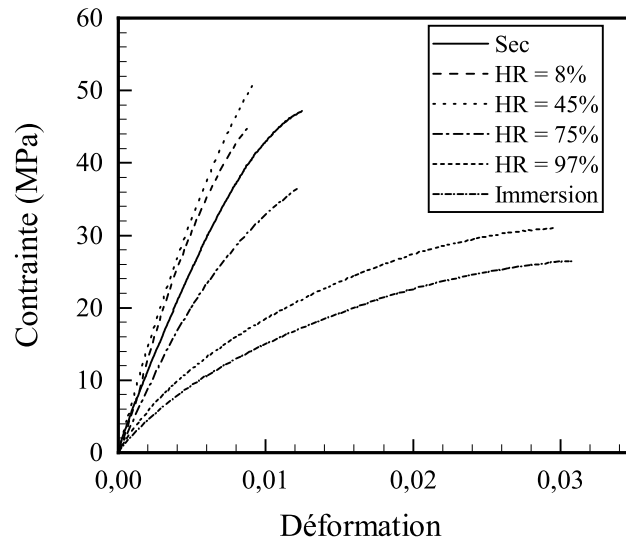


FIGURE 4.23 – Influence de l’atmosphère de conditionnement sur le comportement en traction des composites, orientation 45°

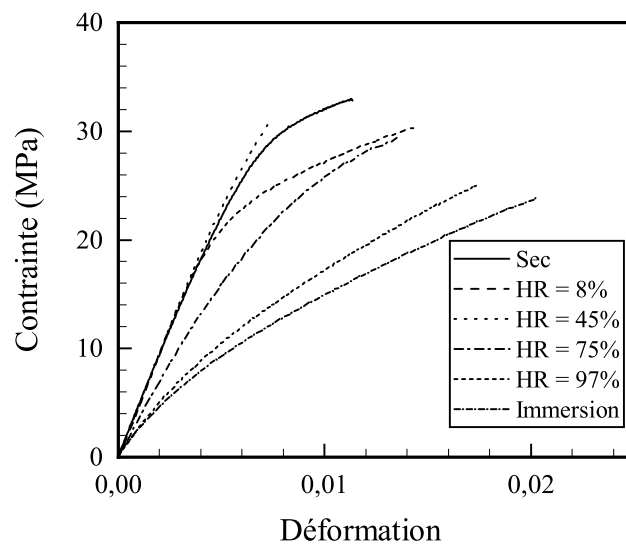


FIGURE 4.24 – Influence de l’atmosphère de conditionnement sur le comportement en traction des composites, orientation 90°

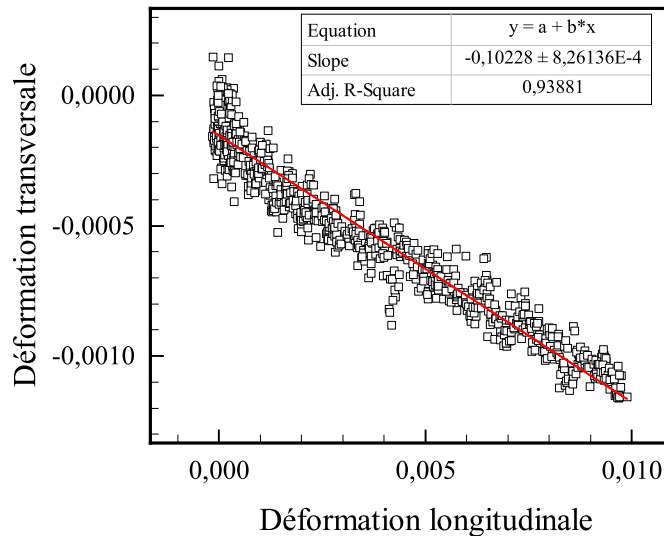


FIGURE 4.25 – détermination du coefficient de Poisson des composites

Le module de cisaillement peut alors être déduit à partir des essais réalisés selon trois orientations (0° , 45° et 90°) selon l'équation (éq. 4.2) et les résultats sont présentés dans le tableau (tab. 4.2).

$$\frac{1}{E_{45^\circ}} = \frac{1}{E_{0^\circ}} \cos^4(45^\circ) + \frac{1}{E_{90^\circ}} \sin^4(45^\circ) + \left(\frac{1}{G_{LT}} - \frac{2\nu_{LT}}{E_{0^\circ}} \right) \sin^2(45^\circ) \cdot \cos^2(45^\circ) \quad (4.2)$$

Afin de déterminer la limite élastique des composites selon l'orientation 0° (σ_{Y0°) et 90° (σ_{Y90°), le module tangent des courbes de traction a été analysé. La limite d'élasticité apparente est évaluée lorsqu'une chute du module tangent est observée (fig. 4.26a). Pour les composites avec orientation de 0° (σ_{Y0°), la valeur ainsi obtenue est ensuite vérifiée à partir des essais de chargement répétitif progressif CRP. On rappelle qu'il s'agit d'un essai charge-décharge qui consiste à appliquer une charge jusqu'à un niveau de contrainte défini, et une fois atteint, on procède à une décharge à contrainte nulle. Le niveau de charge est augmenté pour chaque cycle de charge-décharge jusqu'à rupture de l'éprouvette (fig. 4.26b). Si la charge appliquée est en dessous de la limite d'écoulement, aucune déformation plastique permanente ne peut être détectée, la déformation est réversible. Une fois la limite d'élasticité dépassée, la première déformation plastique apparaît (fig. 4.26c). La limite élastique est donc située au-dessous du niveau de chargement à partir duquel on observe la première déformation plastique et au-dessus du niveau de chargement qui le précède (fig. 4.26d). La limite d'élasticité déterminée par la méthode du module tangent est validée si elle est comprise entre ces deux niveaux de chargement. Un exemple de détermination de la limite d'élasticité pour une éprouvette en composite avec orientation de fils 0° , après étuvage $HR = 0\%$ est donné sur la figure (fig. 4.26). L'allongement apparent à rupture et la contrainte apparente à rupture

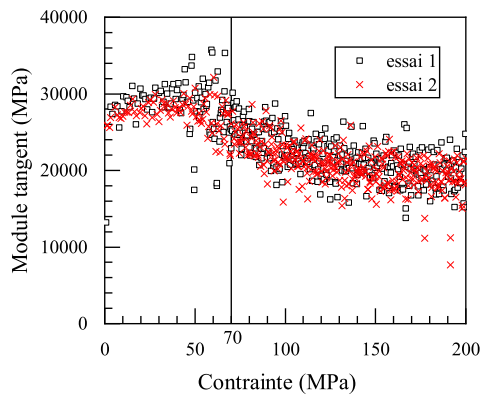
CHAPITRE 4. ETUDE EXPÉRIMENTALE MULTI-ÉCHELLE DU COUPLAGE
HYGRO-MÉCANIQUE DES COMPOSITES LIN / ÉPOXY

TABLEAU 4.2 – tableau récapitulatif de l'évolution des propriétés mécaniques des composites en fonction de l'humidité relative

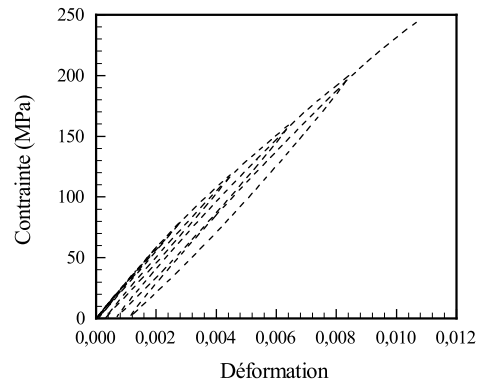
	$RH = 0\%$ (étuvé 24 h)	$RH = 8\%$	$RH = 45\%$	$RH = 75\%$	$RH = 97\%$	$RH = 100\%$ (immersion)
Teneur en eau à saturation (%)	0*	$0,63 \pm 0,03$	$2,4 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,01$	$14,4 \pm 0,1$
E_{0° (GPa)	28,5	29,5	27,7	25,3	14,5	12,0
E_{45° (GPa)	5,1	6,5	6,1	4,3	2,5	2,4
E_{90° (GPa)	4,5	4,8	5,1	3,6	2,3	1,9
$\sigma_{Y 0^\circ}$ (MPa)	70	60	30	20	10	5
$\sigma_{Y 90^\circ}$ (MPa)	23	20	18	14	10	5
ν_{0°	0,140	0,100	0,093	0,094	0,090	0,063
ν_{45°	-0,200	-0,230	-0,237	-0,211	-0,164	-0,150
ν_{90°	0,002	0,009	0,018	0,038	0,052	0,047
G_{LT} (GPa)	1,86	2,63	2,32	1,61	0,90	0,93
$A_{app. \text{ à rupt. } 0^\circ}$ (%)	0,90	0,98	1,29	2,07	2,69	2,52
$A_{app. \text{ à rupt. } 45^\circ}$ (%)	1,20	0,86	1,16	1,19	2,79	2,82
$A_{app. \text{ à rupt. } 90^\circ}$ (%)	1,34	1,57	0,81	1,42	1,67	2,07
$\sigma_{app. \text{ à rupt. } 0^\circ}$ (MPa)	219	212	237	287	277	241
$\sigma_{app. \text{ à rupt. } 45^\circ}$ (MPa)	46	45	51	35	30	27
$\sigma_{app. \text{ à rupt. } 90^\circ}$ (MPa)	32	31	32	30	23	23

* supposée nulle après étuvage pendant 24 h

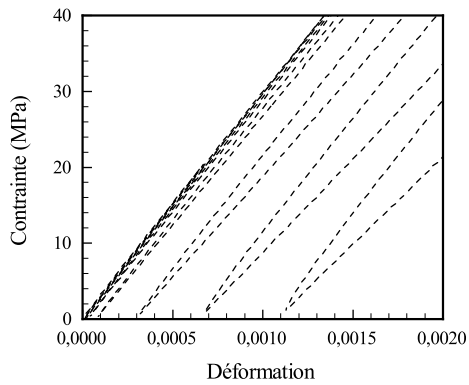
sont déterminés à la rupture de l'éprouvette. L'appellation « apparente » est due au choix de la forme des éprouvettes adoptée qui induit une rupture prématurée. Comme il a déjà été mentionné dans la sous-section 2.3.1, les éprouvettes pour les essais mécaniques sont de forme rectangulaire de $20 \times 200 \text{ mm}^2$. Dans le cas des composites unidirectionnels et quasi-unidirectionnels, il est recommandé de coller des talons sur les extrémités des éprouvettes afin d'assurer une rupture dans la zone utile et d'éviter ainsi une rupture dans les mors. Dans ce cas, une dégradation de l'adhésif après une exposition longue à une humidité relative contrôlée est possible ce qui explique pourquoi cette option n'a pas été adoptée. Les propriétés mécaniques du composite lin / époxy étudié en fonction de l'atmosphère de conditionnement est résumées dans le tableau (tab. 4.2). A titre d'exemple, l'évolution du module de Young des composites selon les 3 directions en fonction de la teneur en eau est proposée sur la figure (fig. 4.27). L'influence de la teneur en eau sur le module de Young des composites n'est pas monotone. En effet, celui-ci semble augmenter avec la teneur en eau jusqu'à un certain seuil (3%) à partir duquel le module de Young se dégrade. Le graphique (fig. 4.27) fait donc apparaître l'existence d'une teneur optimale permettant de maximiser le module de Young. Cette constatation est également valable pour les modules de cisaillement (tab. 4.2). Il existe donc une teneur en eau optimale permettant de maximiser les propriétés élastiques anisotropes du composite lin / époxy étudié dans le cadre de ces travaux.



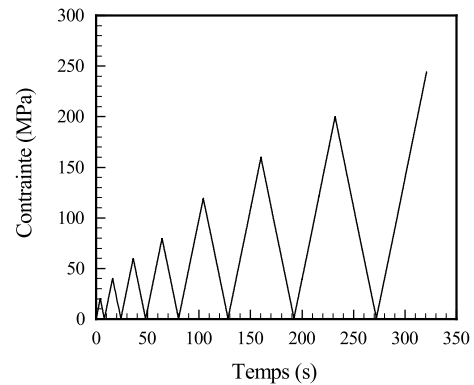
(a) module tangent



(b) courbe de contrainte-déformation du CRP



(c) zoom sur CRP



(d) évolution de la contrainte au cours du temps lors d'un essai de CRP

FIGURE 4.26 – exemple de détermination de la limite d'élasticité des composites (orientation 0° , étuvé 24 h ($HR = 0\%$))

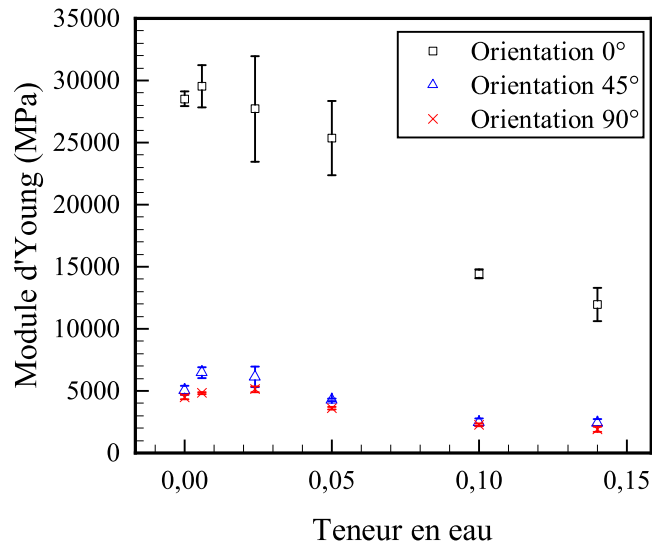


FIGURE 4.27 – évolution du module de Young des composites en fonction de la teneur en eau

4.5 Influence du vieillissement sur le comportement des composites

L'étude de l'influence d'un vieillissement post saturation sur le comportement en traction des composites époxy / tissu quasi-unidirectionnel de fils de lin et du renfort lin à plusieurs échelles est proposée dans cette dernière partie.

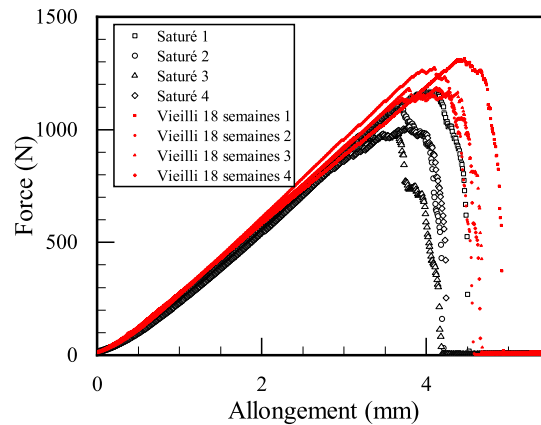
Des fils élémentaires extraits du tissu et des tissus ont alors été conditionnés jusqu'à saturation à $HR = 97\%$ puis vieillis 18 semaines supplémentaires. Pour les composites (orientation 0° et 90°), le vieillissement post saturation a été effectué à différent HR et en immersion. La durée de vieillissement après la saturation pour les composites est identiques à celle des renforts, soit 18 semaines.

L'effet du vieillissement de 18 semaines post saturation à $HR = 97\%$ a été analysé à l'échelle du renfort fil et à celle du renfort tissu. Le tableau de comparaison des propriétés des renforts fils (tab. 4.3) et la comparaison des courbes force-allongement obtenues pour les renforts tissu (fig. 4.28) montrent que le vieillissement de 18 semaines post saturation n'a pas d'effet significatif sur la rigidité des renforts tissu et fil élémentaire. Cependant, on observe une légère augmentation de la force maximale et de l'allongement à rupture pour les éprouvettes en renfort tissu. Si on exclut le fait que cela pourrait être l'effet de la variabilité observée lors des essais de traction, on pourrait attribuer cette augmentation à un phénomène de plastification qui se produit au sein de la fibre de lin lors d'une exposition prolongée à un environnement bien chargé en molécules d'eau.

L'effet du vieillissement de 18 semaines post saturation dans la même atmosphère que celle permettant la saturation sur les composites époxy / tissu quasi UD de fils de lin est analysé.

TABLEAU 4.3 – comparaison des propriétés des renforts fils saturés et vieillis à $HR = 97\%$

	Module (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Déformation maximale
Saturé	10070 ± 1690	225 ± 33	$0,025 \pm 0,003$
Vieilli	10050 ± 1430	213 ± 40	$0,023 \pm 0,003$

FIGURE 4.28 – comparaison des courbes force-allongement des éprouvettes en renforts tissu saturées et vieillis 18 semaines après saturation à $HR = 97\%$

Un exemple de comparaison des courbes de traction de composites saturés et vieillis à $HR = 97\%$ est fourni sur la figure (fig. 4.29). En prenant en compte la dispersion due à la variabilité des essais, ces résultats montrent qu'un vieillissement de 18 semaines après saturation n'a pas d'influence significative sur le comportement en traction des composites indépendamment de l'orientation des fils. L'analyse du vieillissement pour d'autres conditionnements conduit à la même conclusion. Les courbes de comparaison pour les autres HR et pour l'immersion sont présentées en annexe.

Le comportement mécanique des matériaux de cette étude (composites époxy / tissu quasi-UD de fils de lin, les tissus quasi-UD et les fils de lin) n'évolue plus après la saturation. Le comportement mécanique est uniquement régi par la teneur en eau. On note toutefois une faible plastification potentielle des fils de lin pendant le vieillissement.

4.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, une étude expérimentale de l'influence de l'humidité relative (et donc de la teneur en eau) sur le comportement mécanique d'un composite époxy renforcé par un tissu quasi unidirectionnel de fils de lin est proposée. Cette influence a également été analysée sur le comportement des constituants de ce composite à plusieurs échelles (matrice, tissu et fil élémentaire).

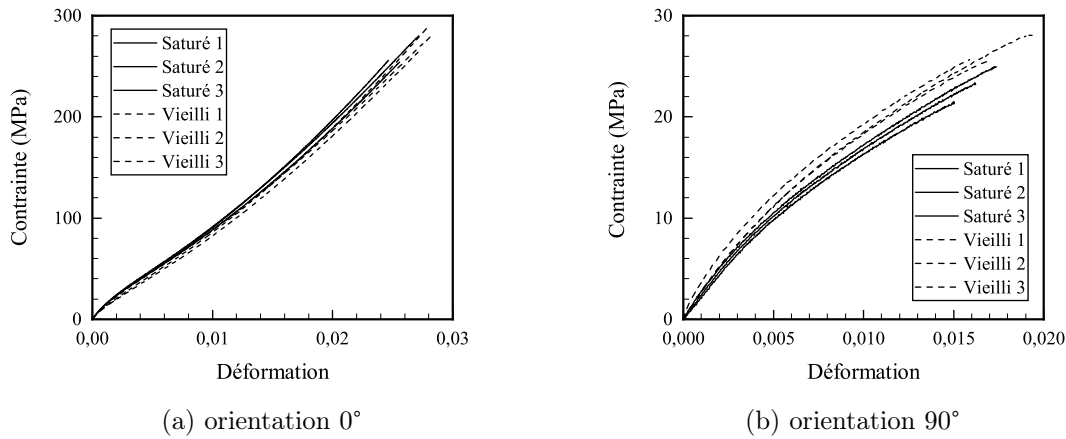


FIGURE 4.29 – comparaison des courbes de traction des composites à saturation et après vieillissement à $HR = 97\%$

A l'échelle du renfort (fil élémentaire et tissu), l'étude a montré une diminution de la rigidité du renfort et une augmentation de l'allongement à rupture avec l'augmentation de l'humidité relative de l'atmosphère de conditionnement. Ces tendances ont été attribuées à la modification de l'angle microfibrillaire induit par le gonflement hygroscopique des fibres. Pour les tissus quasi-unidirectionnel de lin, une variation importante des propriétés a été constatée pour des teneurs en eau inférieures à 3%. Cette étude met également en évidence que le comportement des tissus dépend principalement de la teneur en eau. Ainsi, des tissus conditionnés jusqu'à saturation à une humidité relative donnée présentent le même comportement mécanique que des tissus conditionnés à HR plus élevées mais testés avant saturation quand les teneurs en eau sont identiques. Le comportement en traction des tissus est généralement linéaire jusqu'à la première rupture de fils. Cependant, cette étude pointe également l'émergence d'un comportement des tissus présentant deux régions linéaires pour des teneurs en eau comprises entre 2,7% et 3,7%. Une étude approfondie de la teneur en eau d'un tissu a montré que celle-ci n'était pas homogène et que la reprise en eau pouvait conduire à des zones plus riches en eau que d'autres même après la saturation. Ces hétérogénéités locales présentent potentiellement des zones de faiblesses qui pourraient induire une plasticité locale prématurée dans certaines régions de l'échantillon en tissu de lin. Ceci pourrait expliquer l'apparition du comportement présentant deux régions linéaires distinctes.

Le conditionnement à différentes HR modifie principalement la contrainte maximale de la matrice époxy. En effet, une diminution de la contrainte maximale est observée avec l'augmentation de l'humidité relative. Le module de Young de la résine augmente jusqu'à un certain seuil de teneur en eau compris entre 0,24 et 2,38% puis se dégrade. Cette étude permet de mettre en évidence la présence d'un conditionnement optimal permettant de maximiser le module de Young de la résine. Ce comportement singulier a été attribué à un effet d'effacement du vieillissement physique similaire au traitement thermique à une température autour de la transition vitreuse T_g .

Les observations du comportement des composites dont les fils sont orientés à 45° et à 90° sont en accord avec les constatations effectuées sur la matrice. En effet, le comportement des composites avec l'augmentation de HR est très peu modifié pour les faibles HR. Pour les forts HR, les modifications du comportement à 45° et 90° sont plus marquées. Ces modes de sollicitation favorisent la sollicitation de la matrice, le comportement des composites en fonction de HR est le résultat de la compétition entre le comportement de la matrice et celui des fils de lin, notamment les quelques fils de trame. Concernant, l'influence de l'humidité relative sur le comportement des composites à orientation 0° , on observe surtout un changement progressif de comportement. En effet, la courbe de traction des composites étuvés et à $HR = 8 \text{ et } 45 \%$ présente un seul changement de pente qui se traduit par une baisse de la rigidité du composite. Ce changement est généralement associé au début de la plasticité dans les composites à matrice polymère renforcée par des fibres végétales. A partir de $HR = 75 \%$, la baisse de rigidité du composite est toujours observée pour les faibles niveaux de déformation, mais pour les niveaux de déformation élevées, on voit apparaître un deuxième changement de pente qui se traduit par une augmentation de la rigidité. Le réarrangement microfibrillaire semble être l'explication la plus plausible. L'analyse des propriétés élastiques anisotropes est en accord avec les observations à l'échelle des renforts (fils et tissus). En effet, une diminution des modules d'élasticité (module d'Young dans les 2 directions du plan, module de cisaillement) avec l'augmentation de l'humidité relative est observée. On note toutefois la présence d'une teneur en eau optimale permettant de maximiser les propriétés élastiques des composites lin / époxy.

Chapitre 5

Première approche de modélisation viscoélastique viscoplastique avec prise en compte du couplage hygro-mécanique

5.1 Introduction

Contrairement aux composites à fibres synthétiques (verre, carbone...), les composites renforcés par des fibres végétales longues présentent un comportement fortement non-linéaire. En effet, les courbes de traction monotone sont caractérisées par la présence de plusieurs changements de pente (fig. 4.22). De plus, l'influence des conditions extérieures (UV, humidité, température, ...) a une forte influence sur leur comportement. Les chapitres 3 et 4 ont mis en évidence l'influence de l'humidité relative de l'atmosphère de conditionnement sur le comportement hydrique (ou hygroscopique) et de la teneur en eau sur le comportement mécanique des CRFL (composite renforcé par des fibres de lin) à différentes échelles. La modélisation de leur comportement mécanique et du couplage hygro-mécanique doit encore faire face à certaines limitations et des verrous scientifiques doivent être levés afin de proposer un modèle permettant la prise en compte de l'ensemble des phénomènes physiques.

A l'heure actuelle, les travaux de modélisation du comportement des composites renforcés par des fibres végétales peuvent être classés en plusieurs groupes. Le premier s'intéresse à la modélisation phénoménologique du comportement viscoélastique voire viscoélastoplastique (Marklund et al. (2008); Kontou et al. (2014); Poilâne et al. (2014); Andersons et al. (2015); Chilali et al. (2016); Rubio-López et al. (2016); Richard et al. (2018)). Marklund et al. (2008) ont développé un modèle viscoélastique viscoplastique de composites chanvre / lignine avec prise en compte de l'endommagement. La théorie de Schapery couplée avec le principe de superposition de Boltzman a été utilisée par Kontou et al. (2014) pour modéliser la viscoélasticité non-linéaire viscoplasticité non-linéaire des composites. Poilâne et al. (2014) et Richard et al. (2018) ont proposé un modèle viscoélastoplastique phénoménologique pour étudier les effets non linéaires des phénomènes viscoélastiques et viscoplastiques des composites à fibres végétales. Ces modèles sont souvent limités à un chargement uniaxial. Récemment, Abida et al. (2018) ont proposé un modèle viscoélastique viscoplastique anisotrope. La viscoplasti-

cité orthotrope est décrite par le critère de Hill et par un écrouissage de type Johnson-Cook modifié.

Le second groupe s'intéresse au couplage hygro-mécanique. Ces travaux se limitent souvent au domaine élastique et se limitent à la détermination du coefficient d'hygro-expansion et son influence sur les contraintes résiduelles (Le Duigou et al. (2017); Bosco et al. (2018); Chilali et al. (2018)). La prise en compte, par Le Duigou et al. (2017), du coefficient de gonflement hygroscopique dans un modèle pour évaluer les contraintes résiduelles a permis de mettre en évidence l'importance des contraintes interfaciales résultant du gonflement différentiel des fibres et de la matrice. Chilali et al. (2018) ont également mis en évidence par la méthode d'éléments-finis la forte concentration des contraintes à l'interface fibre / matrice engendrée par les gonflements différentiels.

Cependant, peu de travaux présentent une modélisation du couplage hygromécanique en considérant les composites comme des matériaux viscoélastique viscoplastique. L'objectif de ce chapitre est donc de présenter une première approche de modélisation viscoélastique viscoplastique avec prise en compte d'un couplage hygromécanique. Ce chapitre débutera par une présentation des résultats expérimentaux des différents essais de fluage / recouvrance et relaxation / effacement. Les hypothèses et les équations constitutives seront ensuite présentées et décrites. La stratégie d'identification sera exposée. Le chapitre se terminera par une analyse des résultats obtenus.

5.2 Constatation expérimentale

Le chapitre 4 a montré l'influence de la teneur en eau sur le comportement des composites lin / époxy et de leurs constituants. La détermination des propriétés élastiques anisotropes des composites a montré l'existence d'une teneur en eau optimale permettant de maximiser les propriétés élastiques (tab. 4.2). Afin de compléter l'analyse, on s'intéresse dans cette partie, plus particulièrement ; aux propriétés viscoélastiques et viscoplastiques. Des essais de fluage / recouvrance et de relaxation / effacement ont donc été effectués sur des éprouvettes en époxy et sur des composites quasi UD lin / époxy à différentes orientations pour l'ensemble des HR étudiées (*étuvé*, $HR = 8, 45, 97\%$ et *immersion*). Ces essais sont décrits dans la section 2.5.3. Les résultats pour les éprouvettes composites et époxy sont fournis sur les figures (fig. 5.1 et 5.2) respectivement.

Ces résultats semblent indiquer que l'ajout du lin dans la matrice époxy modifie la capacité de fluage des matériaux. Cette capacité peut être comparée sur les essais réalisés à 75 % de la contrainte maximale des matériaux en normalisant la déformation maximale atteinte en fin de palier de fluage par celle en début du palier.

$$C = \frac{\varepsilon_{fluage}}{\varepsilon_{palier}} = \frac{\varepsilon_{max} - \varepsilon_{palier}}{\varepsilon_{palier}} \quad (5.1)$$

ε_{palier} est la déformation atteinte au début du palier de contrainte

ε_{max} est la déformation maximale atteinte lors de l'essai de fluage (juste avant la recouvrance).

5.2. CONSTATATION EXPÉRIMENTALE

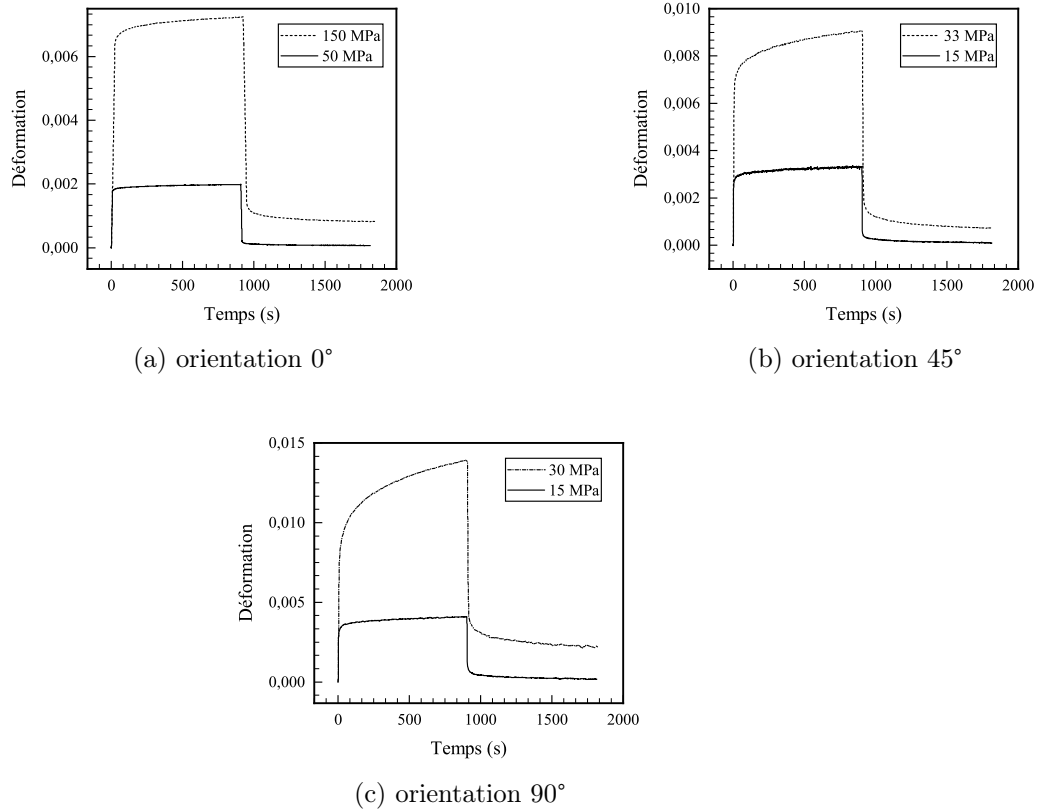


FIGURE 5.1 – fluage / recouvrance composite à $HR = 0\%$

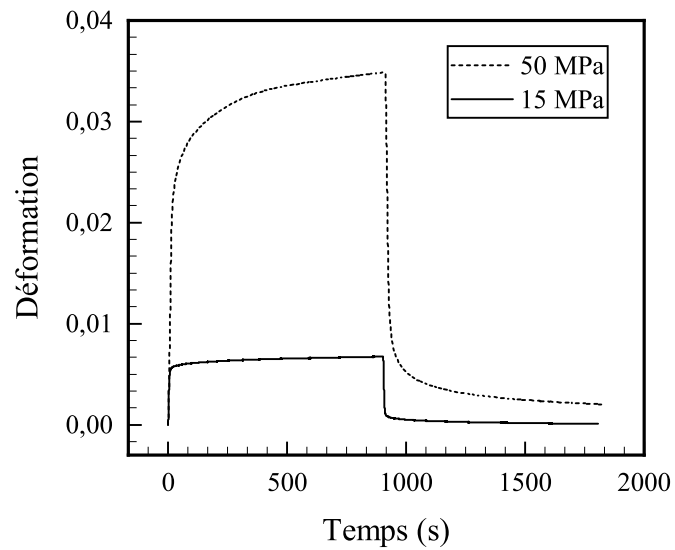


FIGURE 5.2 – fluage / recouvrance de l'époxy après étuvage ($HR = 0\%$)

TABLEAU 5.1 – capacité de fluage pour les échantillons étuvés

Matériau	ε_{max} (%)	ε_{palier} (%)	C (%)
Composite orientation à 0°	0,7	0,6	16
Composite orientation à 45°	0,9	0,6	50
Composite orientation à 90°	1,4	0,8	75
Epoxy	2,0	3,5	75

ε_{fluage} est la déformation obtenue lors du fluage. En d'autres termes, il s'agit de la déformation obtenue lors du maintien à contrainte constante.

Le tableau (tab. 5.1) synthétise les résultats obtenus pour les essais réalisés sur les composites après étuvage (*étuvé*). Pour les essais réalisés sur les composites à orientation 0°, l'augmentation de la déformation pendant le palier de fluage correspond à 16 % de la déformation en début de palier alors que la déformation de fluage est nettement plus importante pour la matrice (75 %). Cette observation est également visible sur les composites avec orientation des fils à 90° pour lesquels le comportement résulte d'un effet combiné entre la matrice et le lin, la matrice jouant un rôle prépondérant.

Ces résultats montrent que l'ajout du lin dans la matrice époxy provoque un effet de blocage de la composante visqueuse. Les déformations de fluage sont donc moindres et le temps nécessaire pour atteindre un régime pseudo-stabilisé semble plus court.

Les essais de relaxation / effacement sont caractérisés par une diminution de la contrainte pendant le premier palier de maintien et d'une augmentation de la contrainte lors du second palier de maintien après annulation de la déformation (anti-relaxation). Les phénomènes de relaxation et d'anti-relaxation sont plus marqués pour les éprouvettes époxy que pour les composites. Ces phénomènes peuvent être expliqués par la viscoélasticité des matériaux. Dans le cas des matériaux polymères et des composites à matrice polymère, cette viscoélasticité peut être expliquée par les réarrangements de la microstructure (mobilités des chaînes macromoléculaires). Les résultats des essais de relaxation / effacement pour les composites selon les 3 orientations et la matrice époxy sont fournis sur les figures (fig. 5.3 et fig. 5.4) respectivement.

Les résultats de l'influence de la teneur en eau sur le comportement en fluage sont présentés uniquement pour les composites dont les fils sont orientés à 0°. Ces essais ont été analysés en déterminant le coefficient C (éq. 5.1). Ce coefficient permet d'évaluer l'augmentation de la déformation lors du fluage par rapport à la déformation élastique obtenue en début de fluage. Ce coefficient a été déterminé uniquement pour les essais de fluage à une contrainte correspondant à 75 % de la contrainte maximale obtenue lors des essais de traction. Le tableau (tab. 5.2) synthétise les résultats obtenus pour les composites. Ces résultats montrent une modification de la capacité de fluage en fonction de l'humidité relative dans laquelle les composites ont été conditionnés. La part de la déformation viscoélastique dans la déformation totale dépend de la teneur en eau. Il semble également exister une teneur en eau pour laquelle les déformations en fluage sont les plus importantes ($RH = 45\%$ soit une teneur en eau de 2,4 %).

5.2. CONSTATATION EXPÉRIMENTALE

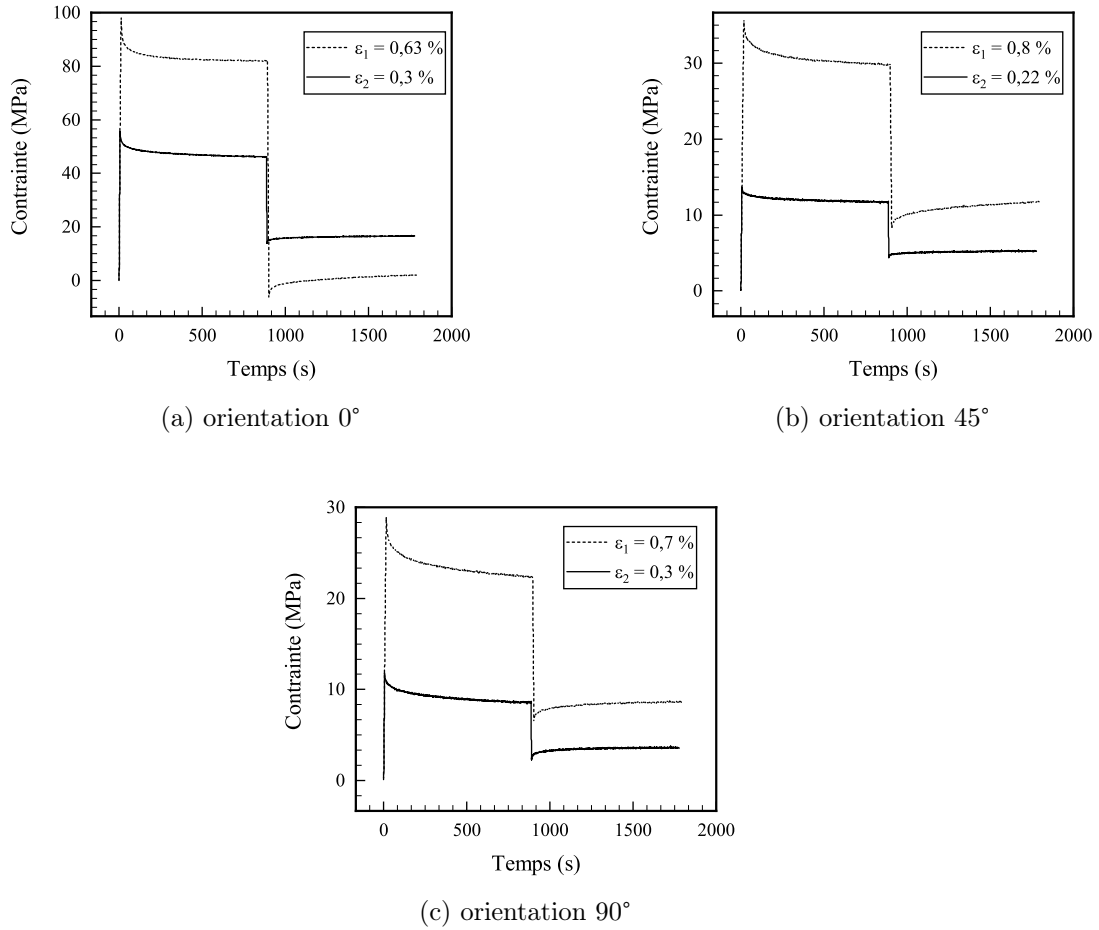


FIGURE 5.3 – relaxation / effacement composite après étuvage ($HR = 0\%$)

TABLEAU 5.2 – capacité de fluage pour les composites selon l'orientation 0° à différent HR

HR	Teneur en eau (%)	ε_{max} (%)	ε_{palier} (%)	C (%)
<i>Sec</i>	0*	0,70	0,60	16
$RH = 8\%$	0,63	0,70	0,60	16
$RH = 45\%$	2,4	0,85	0,70	21
$RH = 75\%$	4,9	1,78	1,5	19
$RH = 97\%$	10,5	2,30	2,00	15
<i>Immersion</i>	14,4	2,10	1,80	16

*supposée nulle suite à un étuvage durant 24 h

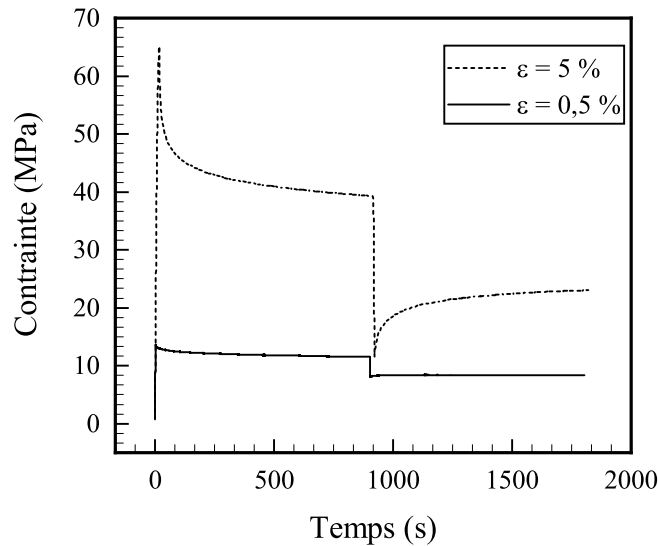


FIGURE 5.4 – relaxation / effacement de l'époxy après étuvage

Le chapitre 4 a mis en évidence la présence d'une teneur en eau optimale permettant de maximiser les propriétés élastiques anisotropes des composites lin / époxy. De plus, la teneur en eau modifie également le comportement plastique apparent de nos matériaux. En effet, le chapitre 4 a également montré une diminution de la limite apparente d'élasticité avec l'augmentation de la teneur en eau.

Cette section a mis également en évidence des modifications des propriétés viscoélastiques. Le conditionnement à différentes HR et par conséquent la teneur en eau à saturation modifie légèrement la capacité de fluage des composites lin / époxy. De plus, l'allure générale des courbes de fluage / recouvrance et relaxation / effacement semble indiquer une modification des temps caractéristiques (temps pour atteindre un régime stabilisé). Les sections suivantes proposent une modélisation d'un couplage hygromécanique permettant de prendre compte de l'évolution des propriétés (élastique, viscoélastique et viscoplastique) en fonction de la teneur en eau.

5.3 Modélisation du comportement viscoélastique viscoplastique avec couplage hygromécanique

5.3.1 Contexte et limitation du modèle

Les essais sur composite, analysés au chapitre 4, ont été effectués après étuvage pendant 24 h (pour retirer l'eau présente dans le composite) et après un conditionnement dans différentes atmosphères (atmosphères humides à différentes HR, et immersion dans l'eau) jusqu'à stabilisation de leur masse. La teneur en eau est alors constante au cours du temps. En

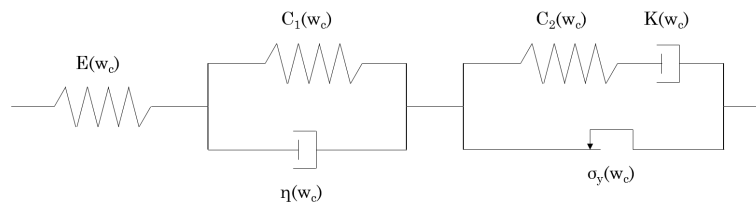


FIGURE 5.5 – schéma du modèle rhéologique adopté

première approximation, nous considérons que la teneur en eau est stable et n'évolue donc pas pendant les essais. De même, les essais de sorption à l'échelle du tissu non imprégné ont montré une hétérogénéité de la teneur en eau qui ne se résorbe pas avec le temps. Nous considérons donc qu'il n'y a pas de phénomènes de diffusion d'eau entre les zones potentiellement riches vers les zones potentiellement pauvres. Tous les sites d'absorption d'eau sont saturés.

Pour résumer, les phénomènes transitoires (transfert et diffusion, gonflement) seront dans un premier temps négligés. Le modèle présenté ci-après permettra de modéliser le comportement viscoélastique viscoplastique après stabilisation de la reprise en eau. Autrement dit, la teneur en eau sera considérée comme homogène et constante dans tout le composite et les contraintes résiduelles dues aux phénomènes de gonflement différentiel seront négligées.

5.3.2 Modèle de comportement et équations constitutives

Les essais expérimentaux (traction monotone, CPR, fluage / recouvrance, relaxation / effacement) ont montré que le comportement du composite lin /époxy était viscoélastique et viscoplastique. Partant de ce constat, le modèle proposé intégrera une composante élastique, viscoélastique et viscoplastique. D'un point de vue rhéologique, le modèle proposé dans cette thèse est l'association d'un ressort d'élasticité linéaire $E(w_c)$, d'un modèle de Kelvin-Voigt constitué d'un amortisseur $\eta(w_c)$ connecté en parallèle avec un ressort linéaire $C_1(w_c)$ et d'un modèle viscoplastique ($K(w_c)$, $C_2(w_c)$ et $\sigma_y(w_c)$) constitué d'un patin connecté en parallèle avec un ressort et un amortisseur (fig. 5.5). La contribution viscoplastique est décrite par un écrouissage cinématique pour laquelle l'évolution de la variable interne X_2 est colinéaire avec la déformation plastique. Le couplage hygromécanique est obtenue par la dépendance à la teneur en eau de l'ensemble de paramètres du modèle selon une loi de type puissance.

La déformation totale ε est partitionnée en une contribution élastique ε_e (déformation réversible et instantanée), une contribution viscoélastique ε_{ve} (déformation réversible dépendant du temps) et une contribution viscoplastique ε_{vp} (déformation irréversible dépendant du temps) selon l'équation (éq. 5.2) :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_{ve} + \varepsilon_{vp} \quad (5.2)$$

Dans le cadre standard de la thermodynamique à variables internes (Halphen et Son Nguyen (1975); Lemaitre et Chaboche (1994)), la description du comportement mécanique nécessite de définir deux potentiels : l'énergie libre ψ pour définir les équations d'état et un

potentiel de dissipation Ω pour définir l'écoulement. Les équations d'état sont alors définies par les équations (éq. 5.3 et 5.4) :

$$\sigma = \rho \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_e} \quad (5.3)$$

$$X_i = \rho \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \alpha_i} \quad (5.4)$$

où α_i et X_i représentent les variables internes permettant de décrire les phénomènes non-élastiques, ρ est la masse volumique et σ correspond à la contrainte de Cauchy.

Les équations régissant les évolutions des variables internes sont données par les équations (éq. 5.5 et 5.6) :

$$\varepsilon_{ve} \dot{+} \varepsilon_{vp} \dot{=} \frac{\partial \Omega}{\partial \sigma} \quad (5.5)$$

$$\dot{\alpha}_i = - \frac{\partial \Omega}{\partial X_i} \quad (5.6)$$

Les formes du potentiel ψ et du pseudo-potential Ω peuvent être proposées sous la forme des équations suivantes :

$$\psi(\varepsilon_e, \alpha_i, w_c) = \frac{1}{2\rho} \cdot E(w_c) \cdot \varepsilon_e^2 + \frac{1}{2\rho} \cdot \sum_{i=1}^2 C_i(w_c) \alpha_i^2 \quad (5.7)$$

$$\Omega(\sigma, X_i, w_c) = \Omega_{ve} + \Omega_{vp} = \frac{1}{2\eta(w_c)} (\sigma - X_1)^2 + \frac{1}{2K(w_c)} \langle f \rangle^2 \quad (5.8)$$

avec

$$f = |\sigma - X_2| - \sigma_y \quad (5.9)$$

où ρ est la masse volumique, $E(w_c)$ est le module de Young, $\sigma_y(w_c)$ la limite d'écoulement initiale, $\eta(w_c)$ et $K(w_c)$ sont les coefficients de viscosité dans le domaine élastique et plastique respectivement. $C_2(w_c)$ correspond au coefficient d'écroûissage cinématique. Le symbole $\langle \bullet \rangle$ correspond au symbole de Macauley tel que $\langle x \rangle = 0$ si $x < 0$ et $\langle x \rangle = x$ si $x \geq 0$. L'ensemble de ces paramètres dépend de la teneur en eau w_c . Les propriétés de ces deux potentiels (non négatif, convexe, nul à l'origine) permettent de satisfaire le second principe de la thermodynamique (Lemaitre et Chaboche (1994)).

Les équations d'état (éq. 5.3 et 5.4) se réduisent donc à

$$\sigma = E(w_c) \cdot \varepsilon_e \quad (5.10)$$

$$X_i = C_i(w_c) \alpha_i \quad (5.11)$$

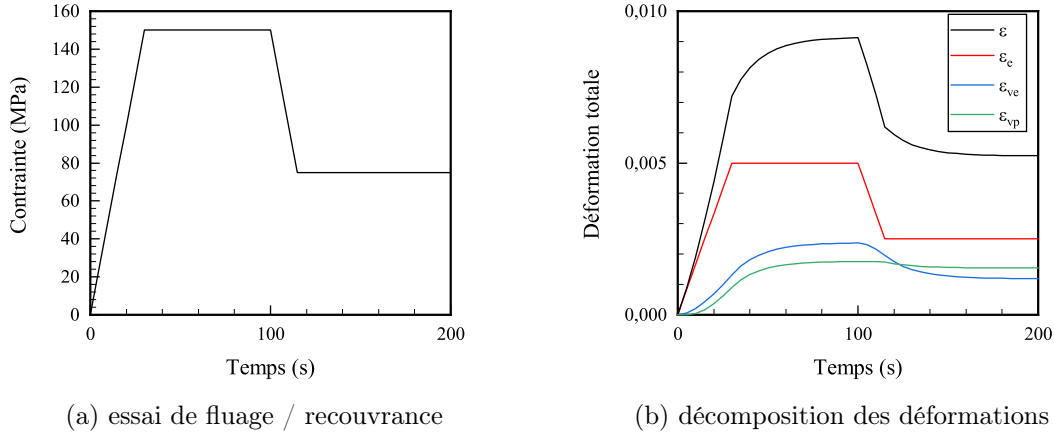


FIGURE 5.6 – modélisation d'un essai de fluage / recouvrance

Sans transfert et diffusion, la teneur en eau est constante. Sous ces hypothèses, les équations d'évolution (éq. 5.5 et 5.6) deviennent :

$$\dot{\varepsilon}_{ve} + \dot{\varepsilon}_{vp} = \frac{1}{\eta(w_c)} (\sigma - X_1) + \frac{\langle f \rangle}{K(w_c)} \text{sign}(\sigma - X_2) \quad (5.12)$$

$$\dot{\alpha}_1 = \frac{1}{\eta(w_c)} (\sigma - X_1) \quad (5.13)$$

$$\dot{\alpha}_2 = \frac{\langle f \rangle}{K(w_c)} \text{sign}(\sigma - X_2) \quad (5.14)$$

L'ensemble des paramètres du modèle ($E(w_c)$, $\eta(w_c)$, $K(w_c)$, $\sigma_y(w_c)$, $C_1(w_c)$ et $C_2(w_c)$) est donc supposé dépendre de la teneur en eau du composite. Les figures (fig. 4.11b et fig. 4.27) nous ont également incités à proposer une dépendance sous la forme d'une fonction puissance de la forme de l'équation (éq. 5.15).

$$f(w_c) = \xi \cdot (w_c + \delta)^n \quad (5.15)$$

En fonction des paramètres (ξ , δ et n), cette fonction permet de décrire de nombreuses évolutions différentes.

L'algorithme constitué de l'ensemble des équations (éq. 5.9 à 5.14) a été résolu en utilisant un schéma de type Runge-Kutta implémenté sous MATLAB® (Shampine et Reichelt (1997)).

La représentation de la décomposition de la déformation (éq. 5.2) suivant les potentiels sélectionnés (éq. 5.7 et éq. 5.8) et les équations d'évolution choisies (éq. 5.12 à 5.14) lors d'un essai de fluage / recouvrance sont fournies sur la figure (fig. 5.6). Ces résultats devraient nous permettre de modéliser de façon satisfaisante les phénomènes physiques les plus importants constatés au paragraphe 5.2.

5.3.3 Identification des paramètres du modèle

Les essais de traction des composites sollicités dans le sens des fibres ont montré une rigidification apparente pour les conditionnements à HR élevée (fig. 4.22). Cependant, les lois constitutives du comportement mécanique des composites lin / époxy, présentées au paragraphe précédent, ne permettent pas reproduire ce phénomène. Les paramètres du modèle ont donc été identifiés par une analyse inverse à partir des données expérimentales composées uniquement des essais de relaxation / effacement et de fluage / recouvrance pour la totalité des atmosphères de conditionnement. La base de données expérimentales est donc composée d'essais de fluage / recouvrance à deux niveaux de contrainte et d'un essai de relaxation / effacement par conditionnement (*étuvé*, $HR = 8, 45, 75, 97\%$ et *immersion*) soit 18 essais au total. L'essai de relaxation / effacement restant servira à la validation de l'identification des paramètres du modèle.

Cette analyse inverse correspond à un problème d'optimisation dont l'objectif est de minimiser l'écart entre les données expérimentales et les résultats numériques. La fonction objectif a été définie selon une méthode des moindres carrés à partir de la réponse expérimentale et calculée selon l'équation (éq. 5.16).

$$g(\Theta) = \sum_{k=1}^m \left[\sum_{i=1}^{N_k} \frac{(\Gamma_c(\Theta, t_i) - \Gamma_m(t_i))^2}{(\Gamma_{max}^k)^2 \cdot N_k} \right] \quad (5.16)$$

où

Θ correspond au vecteur contenant l'ensemble des paramètres du modèle à identifier.

m est le nombre d'essai de la base expérimentale

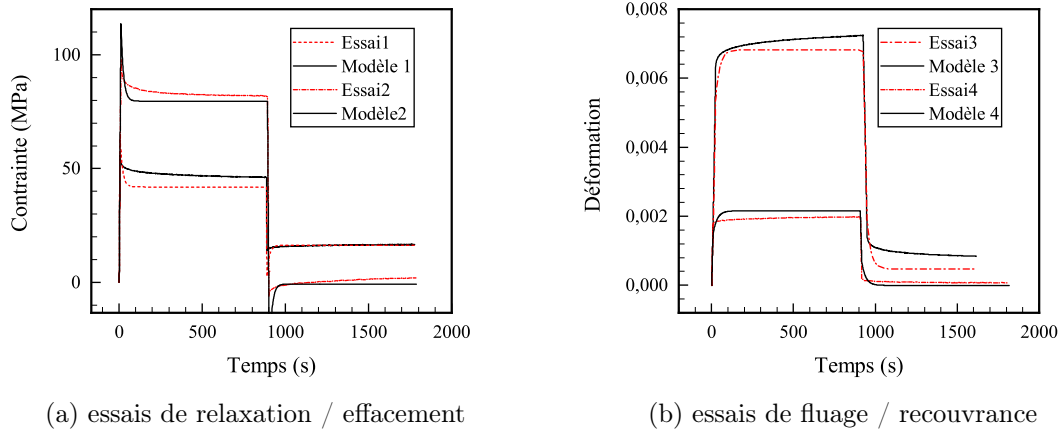
N_k est le nombre de points enregistrés pendant l'essai numéro k

Γ est la grandeur mécanique considérée pour l'essai m et les indices m et c permettent de distinguer les grandeurs mesurées et calculés respectivement. Γ_{max}^k est donc la grandeur maximale mesurée pendant l'essai k .

Γ_{max}^k peut donc être perçu comme un coefficient permettant de traiter des différences relatives en limitant le poids des fortes valeurs. Ce dernier permet également de définir une fonction objectif sans dimension. Il est alors possible de regrouper dans la même base de données les essais de fluage / recouvrance pour lesquels Γ correspond à la déformation et les essais de relaxation / recouvrance pour lesquels Γ correspond à la contrainte.

Le vecteur Θ contient donc l'ensemble des coefficients ξ , δ et n permettant de décrire la dépendance des propriétés du modèle à la teneur en eau, à savoir η et C_1 pour la contribution viscoélastique, K , C_2 et σ_y pour la contribution viscoplastique. Les modules de Young sont extraits des essais expérimentaux (tab. 4.2). Les teneurs en eau des composites après saturation dans les atmosphères à différentes HR sont décrites dans la section 3.2.

Les minimisations ont été effectuées à l'aide des algorithmes disponibles sur MATLAB® et basés sur les algorithmes dits du *simplexe*. Ces méthodes nécessitent de connaître un état initial, c'est à dire qu'il est indispensable de posséder un ensemble de paramètres initiaux admissibles. Afin d'obtenir un état initial pertinent, le problème d'optimisation est décomposé en deux étapes. La première consiste à résoudre un problème auxiliaire en ne considérant que



(a) essais de relaxation / effacement

(b) essais de fluage / recouvrance

FIGURE 5.7 – résultats de l'optimisation auxiliaire sur les composites étuvés

les essais de fluage / recouvrance et relaxation / effacement pour une seule teneur en eau (les essais réalisés après étuvage, $HR = 0\%$). Le résultat de cette optimisation auxiliaire servira dans une seconde étape pour déterminer le comportement hygromécanique couplé sur les 6 teneurs en eau présentées au cours de cette étude. La stabilité des résultats a été vérifiée en réalisant l'optimisation plusieurs fois à partir du même état initial.

Les résultats de l'optimisation auxiliaire, c'est à dire en considérant uniquement les essais réalisés pour les composites étuvés, sont présentés sur la figure (fig. 5.7). Ces résultats présentent un bon accord entre les essais expérimentaux et la modélisation. On note toutefois une surestimation des déformations permanentes obtenues lors du maintien à contrainte nulle après fluage au niveau le plus élevé de contrainte (fig. 5.7b). De même, comme le montre la figure (fig. 5.7a), les phénomènes d'anti-relaxation sont surévalués. Néanmoins, les paramètres optimisés pour les essais sur composites étuvés uniquement fourniront un état initial très pertinent pour la description du modèle hygromécanique couplé présenté au paragraphe suivant.

5.4 Résultats obtenus

Pour rappel, le modèle proposé à la section 5.3 a été identifié à partir d'une base de données constituée de deux essais de fluage / recouvrance à deux paliers de contraintes différents (une correspondant à 75 % de la contrainte de rupture apparente, l'autre étant inférieure à la limite élastique apparente) et d'un essai de relaxation / effacement pour chaque condition (*étuvé*, $HR = 8\%$, $HR = 45\%$, $HR = 75\%$, $HR = 97\%$ et *immersion*) soit un total de 18 essais. La procédure d'identification décrite à la section 5.3.3 a permis de déterminer les paramètres du modèle. Les résultats de cette identification sont fournis sur la figure (fig. 5.8). Pour les HR faibles et modérées (*étuvé*, $HR = 8\%$ et $HR = 45\%$), les résultats montrent un bon accord entre les prédictions du modèle et les données expérimentales quelle que soit la

sollicitation étudiée. En effet, pour les essais de fluage / recouvrance pour les deux paliers ($\sigma = 0,75 \cdot \sigma_{rupture}$ et $\sigma < R_e$), le modèle est capable de reproduire de manière satisfaisante l'évolution de la déformation pendant le premier palier. De même, la déformation permanente prédite par le modèle est conforme à celle observée expérimentalement après le maintien à contrainte nulle pendant 15 min (fig. 5.8). Les phénomènes de relaxation et d'anti-relaxation sont également bien décrits pour ces HR (fig. 5.8). Cependant, pour les composites lin / époxy conditionnés jusqu'à saturation à HR élevée ($HR = 75\%$ et $HR = 97\%$) et en immersion dans l'eau, le modèle décrit convenablement les essais réalisés à contrainte ou relaxation faible mais s'écarte pour les essais de fluage réalisé à 75 % de la contrainte à rupture apparente. Cette différence peut être expliquée par le comportement en traction de ces composites à HR élevée (ou forte teneur en eau). En effet, les courbes de traction (fig. 4.22) font apparaître une augmentation de la rigidité à partir d'un certain niveau de déformation pour les humidités relatives de 75, 97 % et pour l'immersion. Le modèle proposé est caractérisé par un seul temps caractéristique ($\propto \eta$) permettant de décrire les phénomènes élastiques et un seul autre temps caractéristique ($\propto K$) pour les phénomènes plastiques. Cette augmentation de rigidité ne peut donc pas être décrite par ce modèle et explique les écarts constatés pour les fluages à fortes contraintes et pour les relaxations à déformations élevées. Ce mécanisme de rigidification n'est pas visible pour les faibles HR et pour les contraintes et déformations faibles pour les forts HR, expliquant le bon accord observé sur les autres essais.

Les paramètres du modèle ont été validés par comparaison entre les prédictions du modèle et des essais de relaxation / effacement n'ayant pas servis pendant la procédure d'identification. La validation a été réalisée à partir d'un essai par conditionnement. La confrontation prédictions-essais est proposée sur la figure (fig. 5.9). Les mêmes tendances sont observées sur cette comparaison modèle-essai que précédemment, à savoir que le modèle peine à décrire le comportement lors de relaxation à forte déformation pour les HR importantes.

Les paramètres « matériaux » du modèle sont le module de Young $E(w_c)$, la limite d'écoulement initiale $\sigma_y(w_c)$, $C_1(w_c)$ et $C_2(w_c)$ les rigidités dans les domaines viscoélastique et viscoplastique respectivement et $\eta(w_c)$ et $K(w_c)$ sont les coefficients de viscosité dans le domaine viscoélastique et viscoplastique respectivement. Chacun de ses paramètres est déterminé par son équation d'évolution (éq. 5.15). Les modules de Young sont extraits des essais expérimentaux (tab. 4.2). Le modèle est donc complètement défini à partir de 15 coefficients dont les valeurs issues de la procédure d'identification sont données dans le tableau (tab. 5.3).

Les évolutions des propriétés viscoélastiques et viscoplastiques sont tracées sur la figure (fig. 5.10). La viscosité dans le domaine viscoélastique (η) et viscoplastique (K) diminue avec la teneur en eau (fig. 5.10a). Autrement dit, plus la teneur en eau augmente dans le composite plus sa capacité à s'écouler augmente et la dissipation d'énergie est plus faible. De plus, la rigidité dans le domaine viscoélastique (C_1) et dans le domaine viscoplastique (C_2) diminue également avec l'augmentation de la teneur en eau (fig. 5.10b) confirmant les observations effectuées à l'échelle du composite concernant son module de Young mais aussi à l'échelle des fils de lin et des tissus. Conformément aux constatations expérimentales, la modélisation proposée confirme que l'ensemble des propriétés viscoélastiques et viscoplastiques des composites lin / époxy de cette étude se dégrade avec l'augmentation de la teneur en eau.

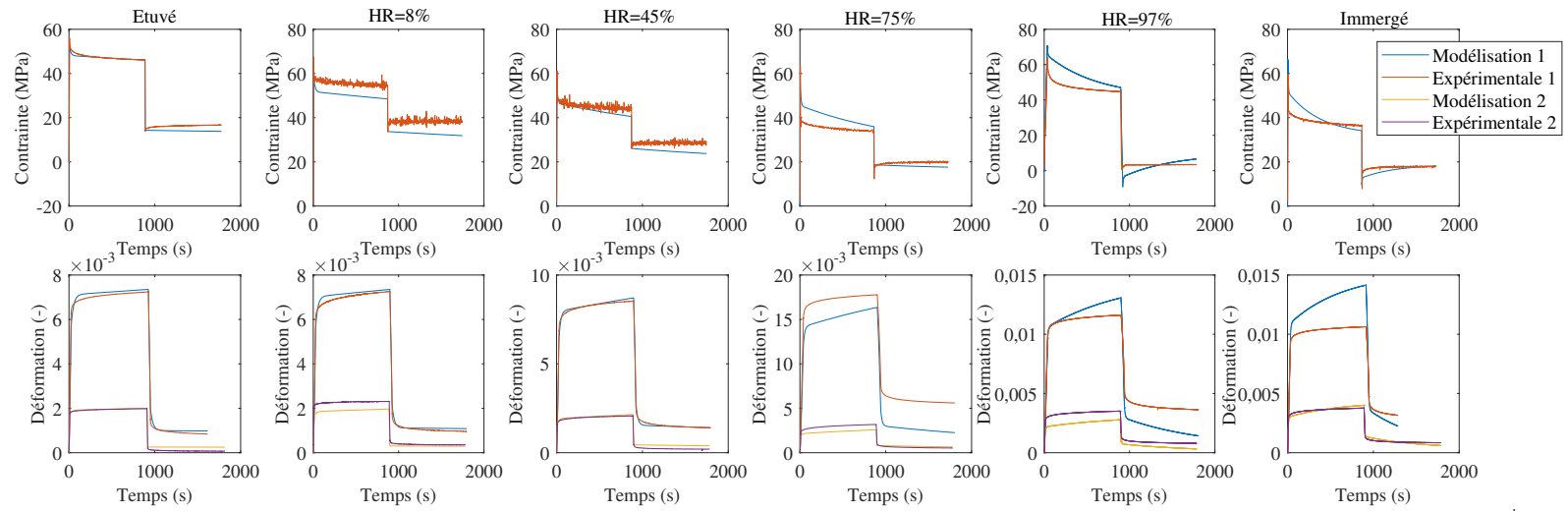


FIGURE 5.8 – confrontation entre les prédictions du modèle et les essais expérimentaux pour l'ensemble des conditionnements

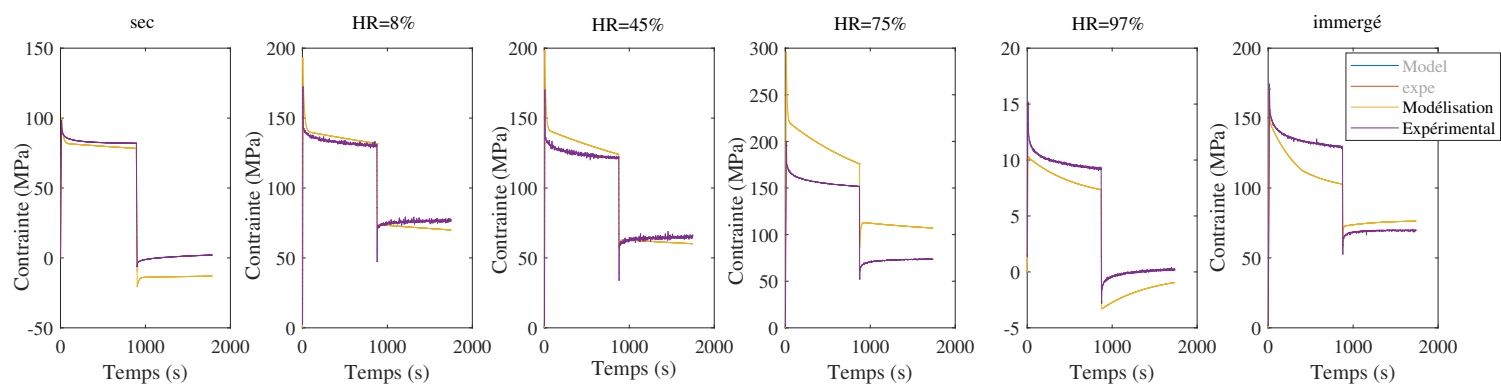
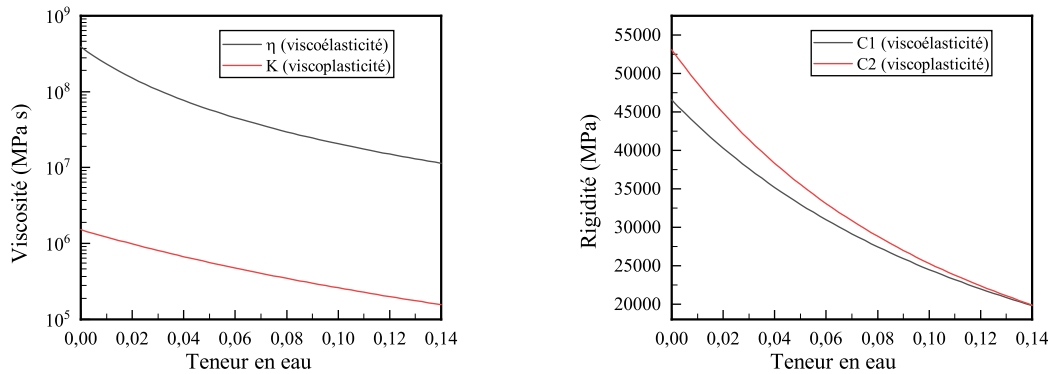


FIGURE 5.9 – Validation de la procédure d'identification

TABLEAU 5.3 – valeurs des coefficients permettant de calculer les paramètres du modèle

$\sigma_y(w_c)$ (MPa)	ξ	2,09	$\eta(w_c)$ (MPa · s)	ξ	202844
	δ	0,25		δ	0,04
	n	-2,13		n	-2,35
$K(w_c)$ (MPa · s)	ξ	2184	$C_1(w_c)$ (MPa)	ξ	3173
	δ	0,15		δ	0,29
	n	-3,45		n	-2,17
$C_2(w_c)$ (MPa)	ξ	2462			
	δ	0,26			
	n	-2,28			



(a) viscosité dans le domaine viscoélastique et viscoplastique

(b) rigidité dans le domaine viscoélastique et viscoplastique

FIGURE 5.10 – évolution des propriétés viscoélastiques et viscoplastiques en fonction de la teneur en eau

5.5 Conclusions et perspectives du chapitre

L'étude expérimentale du comportement en fluage / recouvrance et relaxation / effacement de l'époxy et des composites époxy renforcés par des tissus quasi-unidirectionnel de fils de lin a montré que le renfort de lin diminue la capacité d'écoulement de la matrice époxy. En effet, la déformation retardée (déformation de fluage) et la relaxation des contraintes sont des phénomènes plus marqués dans la matrice. L'étude a également montré que le conditionnement dans différents atmosphères (*étuvé*, $HR = 8\%$, 45% , 75% , 97% et *immersion*) modifie également les propriétés viscoélastiques et viscoplastiques.

Un modèle viscoélastique viscoplastique avec couplage hygromécanique est proposé. Ce modèle est en accord avec l'hypothèse des petites déformations et se limite aux chargements unidirectionnels. Selon le cadre thermodynamique général, la loi de comportement proposée s'appuie sur une décomposition de la déformation totale (composante élastique, viscoélastique et viscoplastique) et sur la définition des potentiels (énergie libre de Gibbs ψ et pseudo-potentiel de dissipation Ω). D'un point de vue rhéologique, le modèle proposé dans cette thèse est l'association d'un ressort d'élasticité linéaire $E(w_c)$, d'un modèle de Kelvin-Voigt constitué d'un amortisseur $\eta(w_c)$ connecté en parallèle avec un ressort linéaire $C_1(w_c)$ et d'un modèle viscoplastique ($K(w_c)$, $C_2(w_c)$ et $\sigma_y(w_c)$) constitué d'un patin connecté en parallèle avec un ressort et un amortisseur. La contribution viscoplastique est décrite par un écrouissage cinématique pour laquelle l'évolution de la variable interne X_2 est colinéaire avec la déformation plastique. Le couplage hygromécanique est obtenue par la dépendance à la teneur en eau de l'ensemble des paramètres du modèle selon une loi de type puissance.

La procédure d'identification sur l'ensemble de la base de données expérimentales composée de deux essais de fluage / recouvrance et d'un essai de relaxation / effacement par atmosphère de conditionnement (*étuvé*, $HR = 8\%$, 45% , 75% , 97% et *immersion*), soit 18 essais, a montré un bon accord entre les prédictions du modèle et les essais expérimentaux. Les résultats de cette identification ont été validés en confrontant les prédictions du modèle à des essais de relaxation différents. Le comportement en fluage et en relaxation des composites lin / époxy étuvés ($HR = 0\%$) et conditionnés à HR faible et modérée ($HR = 8\%$, et 45%) est correctement décrit par ce modèle pour l'ensemble des niveaux de chargement. Cependant, le comportement des composites, conditionnés à HR élevée ($HR = 75\%$, 97%) et en immersion, n'est correctement décrit que pour les faibles niveaux de sollicitation. En effet, pour ces HR, le modèle surestime les déformations en fluage et peine à décrire la relaxation des contraintes pour les niveaux de chargement proches de la rupture. Ce phénomène a été attribué au comportement mécanique particulier des composites lin / époxy mis en évidence au chapitre 4. En effet, la caractérisation du comportement en traction a montré une rigidification dans les courbes contrainte-déformation pour les conditionnements à HR élevée et en immersion avant la rupture. Les phénomènes non-élastiques sont décrits par l'intermédiaire de deux temps caractéristiques, l'un lié aux phénomènes viscoélastiques ($\propto \eta$) et l'autre lié au phénomènes viscoplastiques ($\propto K$). Ces deux temps caractéristiques ne permettent pas de décrire la rigidification et explique l'écart entre les prédictions et les essais expérimentaux. De plus, l'analyse des résultats de la modélisation a également mis en évidence que une augmentation des déformations non-élastiques (viscoélastique et viscoplastique) des composites

lin / époxy avec l'augmentation de la teneur en eau. En effet, l'étude a démontré une diminution des paramètres de viscosité ($\eta(w_t)$ et $K(w_t)$) accompagnée d'une diminution des rigidités associées ($C_1(w_t)$ et $C_2(w_t)$) avec l'augmentation de la teneur en eau.

L'utilisation de plusieurs temps caractéristiques viscoélastique et viscoplastique (série de Prony en viscoélasticité par exemple) ou l'utilisation d'un paramètre de rigidification (augmentation du module de Young, (Richard et al. (2018)) devraient permettre de mieux décrire le comportement des composites sur l'ensemble de la gamme de conditionnement. De même, l'étude de la diffusion d'eau et la caractérisation des coefficients d'hygro-expansion (renfort fil et composites) menées au chapitre 3 et la caractérisation du comportement mécanique des composites de stratification quasi-UD selon 3 orientations (0° , 45° et 90°) permettront d'étendre le modèle aux chargements tridimensionnels avec prise en compte d'un couplage fort de la diffusion d'eau dans les composites.

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'influence du conditionnement à humidité relative contrôlée sur le comportement hygroscopique d'un composite lin / époxy à différentes échelles. Le comportement mécanique et le couplage hygromécanique ont également été caractérisés expérimentalement et ont servi de base au développement d'un modèle viscoélastique viscoplastique avec prise en compte de ce couplage. Pour répondre à cette problématique, des renforts (fils élémentaires et tissus de lin), des composites et des éprouvettes 100 % époxy ont été conditionnés dans des enceintes à différentes humidités relatives contrôlées. Le renfort étudié est un tissu quasi-unidirectionnel de fils de lin et la matrice est une résine époxy.

Les conclusions et faits majeurs issus de cette base expérimentale sont rappelés ci-dessous.

Les courbes de diffusion des composites semblent présenter une allure fickienne dans les deux cas de chargement hydrique (humidité relative et immersion). Par conséquent, des modélisations par une loi de Fick et de Langmuir ont été réalisées afin de comparer leur efficacité. Il a été démontré que la cinétique de diffusion des composites suit bien une loi de Fick.

Contrairement aux composites, les courbes de sorption de l'époxy ne présentent pas de palier de saturation quelle que soit l'atmosphère de conditionnement. Visiblement, la modélisation de la diffusion par une loi de Fick permet de reproduire leur comportement diffusif. Cependant, comme les hypothèses physiques de Fick ne sont pas respectées, une modélisation par une loi de Langmuir est réalisée.

Une étude du comportement hygroscopique des composites lin / époxy a montré que c'est la capacité d'absorption d'eau du lin qui régit leur comportement de diffusion. Ceci est directement lié au caractère hydrophile de ces fibres qui gouverne les phénomènes de diffusion. En effet, le renfort fil élémentaire, le renfort tissu et le composite présentent des capacités maximales d'absorption similaires et nettement supérieures à celle de la résine seule. Cependant, le temps nécessaire pour atteindre la saturation est différent selon l'échelle étudiée. L'époxy joue un rôle de retardant de diffusion des molécules d'eau au sein du composite.

L'étude du gonflement hygroscopique du composite a révélé un gonflement relativement important dans la direction normale (suivant l'épaisseur) des éprouvettes $\beta_{T'} = 0,89$. Ceci a un lien avec la déformation radiale très importante mesurée sur des fils de lin libres de se déformer $\beta_r = 1,11 \pm 0,07$. L'écart observé entre le coefficient d'hygro-expansion suivant l'épaisseur des composites et celui radial des fils a été attribué à un effet de blocage de la matrice. La faible valeur du coefficient d'hygro-expansion transversal ($\beta_T = 0,083$) pourrait être expliqué par la présence de quelques fils dans le sens trame qui empêchent la dilata-

tion suivant la largeur. Un rétrécissement longitudinal faible ($\beta_L = -0,03$) a été également reporté. L'augmentation du diamètre des fils de lin pourrait avoir comme conséquence une légère diminution de leur longueur. Le coefficient de gonflement longitudinal des composites serait alors le résultat d'une compétition entre la dilatation de l'époxy et le rétrécissement des fils de lin.

L'étude du comportement mécanique des renforts à l'échelle du tissu en fonction du taux d'eau absorbé a mis en évidence la présence d'un effet de seuil. A partir d'une teneur en eau de 3 %, l'altération des propriétés est ralentie.

Généralement, le comportement en traction des éprouvettes en tissu est linéaire jusqu'à rupture. Cependant, des courbes de traction présentant deux domaines linéaires ont été détectées. En effet, ce phénomène de double pente a été observé pour les éprouvettes dont la teneur en eau est comprise entre 2,7 et 3,7 %. Ce phénomène a été attribué aux hétérogénéités microstructurales qui engendrent des zones plus riches en eau que d'autres, induisant ainsi une plasticité locale prématurée dans certaines régions de l'échantillon de tissu de lin.

L'analyse du comportement mécanique des composites a démontré l'apparition d'un phénomène de rigidification observable pour les fortes déformations et pour les fortes HR ($HR \geq 75\%$). Ce phénomène pourrait être attribué à un réarrangement microfibrillaire. En effet, la plastification du lin provoquée par l'absorption d'eau permet d'atteindre des niveaux de déformation apparente à rupture relativement élevés laissant ainsi la place au réarrangement microfibrillaire d'avoir lieu.

Les essais mécaniques ont dévoilé l'existence d'une teneur en eau optimale inférieure à 2,4 % permettant de maximiser les propriétés du composite. Ce phénomène a été également observé pour l'époxy pour une teneur en eau comprise entre 0,24 % et 2,38 %. Par contre, l'évolution des propriétés mécaniques des fils de lin, en fonction de la teneur en eau, ne semble pas présenter de maximum lin, probablement, à cause de la forte variabilité de leur comportement.

Une comparaison des courbes de traction des éprouvettes testées après un vieillissement de 18 semaines post saturation avec celles obtenues à saturation n'a révélé aucune évolution du comportement mécanique des matériaux de cette étude (composites lin / époxy, tissus quasi-UD de fils de lin et fils de lin). Par conséquent, le comportement mécanique des matériaux dépend principalement de la teneur en eau absorbée.

L'ensemble de ces données expérimentales montre que le comportement des composites renforcés par des fibres de lin suit un comportement viscoélastique viscoplastique avec un fort couplage hygromécanique. Partant de ce constat, un modèle viscoélastique viscoplastique avec couplage hygromécanique est proposé dans le cadre des chargements unidirectionnels et dans le formalisme général des petites déformations. Le couplage hygromécanique est obtenu via la dépendance à la teneur en eau de l'ensemble des paramètres du modèle selon une loi de type puissance. D'un point de vue rhéologique, le modèle proposé est l'association d'un ressort d'élasticité linéaire, d'un modèle de Kelvin-Voigt (viscoélasticité) et d'un modèle viscoplastique dont la contribution est décrite par un écrouissage cinématique pour laquelle l'évolution de la variable interne est colinéaire avec la déformation plastique. L'identification du modèle à partir des essais de fluage / recouvrance et de relaxation des contraintes à différentes HR a permis d'obtenir les valeurs des différentes variables nécessaires au fonction-

nement du modèle. Ce jeu de variable donne un bon accord entre les prédictions du modèle et les essais expérimentaux. Ainsi, les comportements en fluage / recouvrance et en relaxation des contraintes sont correctement décrits pour les humidités relatives faibles et modérées ($HR \leq 45\%$). Cependant, le modèle montre ces limites pour les forts taux d'humidité où il peine à décrire les essais réalisés à contrainte élevée ou à déformation importante. En effet, le phénomène de rigidification n'a pas été pris en compte dans le modèle et de ce fait, le modèle surestime la composante de viscosité du composite.

Pour conclure, ce travail de thèse a apporté des éléments de réponse sur l'effet du conditionnement dans une atmosphère contrôlée sur le comportement hygroscopique, hygromécanique et rhéologique des composites lin / époxy et de leurs constituants. Ceci a permis de développer un premier modèle viscoélastique viscoplastique qui prend en compte le couplage hygromécanique.

Comme il a déjà été précisé, le modèle proposé est une première approche qui devrait être amélioré. Dans un premier temps, l'ajout d'un paramètre de rigidification dans le modèle, associé à un essai de traction à HR élevée pour l'identifier est un travail à prévoir dans un futur proche. La confrontation des prédictions de ce nouveau modèle avec des essais de traction et de chargements répétitifs progressifs permettra de le valider. Dans un deuxième temps, il serait idéal d'étendre ce modèle aux chargements tridimensionnels avec prise en compte d'un couplage fort en exploitant, d'une part, l'étude hygroscopique et la caractérisation des coefficients d'hygro-expansion (renfort fils et composites) et, d'autre part, le comportement mécanique des composites selon les 3 orientations (0° , 45° et 90°). Ces aspects ont été déjà traités expérimentalement au cours de cette étude et leur intégration dans le modèle est à prévoir. A plus long terme, l'implémentation de ce modèle dans un code de calcul numérique pour faire du dimensionnement des structures permettra de prédire le comportement de structures en composite lin / époxy soumises à des environnements humides.

Bibliographie

- Abida, M., Mars, J., Gehring, F., Vivet, A., et Dammak, F. (2018). Anisotropic elastic-viscoplastic modelling of a quasi-unidirectional flax fibre-reinforced epoxy subjected to low-velocity impact. In M. Haddar, F. Chaari, A. Benamara, M. Chouchane, C. Karra, et N. Aifaoui (Eds.), *Design and Modeling of Mechanical Systems—III* (pp. 171–178). Cham : Springer International Publishing.
- Alix, S., Lebrun, L., Marais, S., Philippe, E., Bourmaud, A., Baley, C., et Morvan, C. (2012). Pectinase treatments on technical fibres of flax : Effects on water sorption and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, *87*, 177–185.
- Alix, S., Lebrun, L., Morvan, C., et Marais, S. (2011). Study of water behaviour of chemically treated flax fibres-based composites : A way to approach the hydric interface. *Composites Science and Technology*, *71*, 893–899.
- Andersons, J., Modniks, J., et Sparniņš, E. (2015). Modeling the nonlinear deformation of flax-fiber-reinforced polymer matrix laminates in active loading. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *34*, 248–256. doi :10.1177/0731684414568043.
- Ashby, M. F. (2008). The CES EduPack Database of Natural and Man-Made Materials. *Cambridge University*, *1*, 1–26.
- Aslan, M., Chinga-Carrasco, G., Sørensen, B. F., et Madsen, B. (2011). Strength variability of single flax fibres. *Journal of Materials Science*, *46*, 6344–6354.
- Assarar, M., Scida, D., El Mahi, A., Poilâne, C., et Ayad, R. (2011). Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials : Flax-fibres and glass-fibres. *Materials and Design*, *32*, 788–795.
- Astley, O. M., et Donald, A. M. (2001). A small-angle X-ray scattering study of the effect of hydration on the microstructure of flax fibers. *Biomacromolecules*, *2*, 672–680.
- Azwa, Z. N., Yousif, B. F., Manalo, A. C., et Karunasena, W. (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials and Design*, *47*, 424–442.
- Baley, C. (2002). Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites - Part A : Applied Science and Manufacturing*, *33*, 939–948.

BIBLIOGRAPHIE

- Baley, C. (2004). Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers. *Journal of Materials Science*, *39*, 331–334.
- Baley, C., Busnel, F., Grohens, Y., et Sire, O. (2006). Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre-polyester resin. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, *37*, 1626–1637.
- Baley, C., Le Duigou, A., Bourmaud, A., et Davies, P. (2012). Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, *43*, 1226–1233.
- Batra, S. K. (1998). Other long vegetable fibers. In M. Lewin, et E. Pearce (Eds.), *Handbook of fibre science and technology. Fibre chemistry* (pp. 505–75). New York : Marcel Dekker.
- Belaadi, A., Bouchak, M., et Aouici, H. (2016). Mechanical properties of vegetal yarn : Statistical approach. *Composites Part B : Engineering*, *106*, 139–153.
- Berreuer, L., De Maillard, B., et Nösperger, S. (2002). L'industrie française des matériaux composites. *Report*, (p. 129). URL : <http://www.industrie.gouv.fr/composites>.
- Berthelot, J. M. (2012). *Matériaux composites Comportement mécanique et analyse des structures*. Lavoisier.
- Berthold, J., Olsson, R. J. O., et Salmén, L. (1998). Water Sorption to Hydroxyl and Carboxylic Acid Groups in Carboxymethylcellulose (CMC) Studied with NIR-spectroscopy. *Cellulose*, *5*, 281–298.
- Bessadok, A., Langevin, D., Gouanvé, F., Chappey, C., Roudesli, S., et Marais, S. (2009). Study of water sorption on modified Agave fibres. *Carbohydrate Polymers*, *76*, 74–85.
- Bessadok, A., Marais, S., Gouanvé, F., Colasse, L., Zimmerlin, I., Roudesli, S., et Métayer, M. (2007). Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibres on water-sorption properties. *Composites Science and Technology*, *67*, 685–697.
- Blanchard, J., Sobey, A., et Blake, J. (2016). Multi-scale investigation into the mechanical behaviour of flax in yarn, cloth and laminate form. *Composites Part B : Engineering*, *84*, 228–235.
- Bledzki, A. K., et Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibre. *Progress Polymer Science*, *24*, 221–274.
- Bosco, E., Peerlings, R., et Geers, M. (2018). Scale effects in the hygro-thermo-mechanical response of fibrous networks. *European Journal of Mechanics, A/Solids*, *71*, 113–121. doi :10.1016/j.euromechsol.2018.03.013.

- Bourmaud, A., Morvan, C., Bouali, A., Placet, V., Perré, P., et Baley, C. (2013). Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. *Industrial Crops and Products*, *44*, 343–351. doi :10.1016/j.indcrop.2012.11.031.
- Burgert, I. (2006). Exploring the micromechanical design of plant cell walls. *American Journal of Botany*, *93*, 1391–1401.
- Carter, H. G., et Kibler, K. G. (1978). Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion in composite resins. *Journal of Composite Materials*, *12*, 118–131.
- Cave, I. D. (1978). Modelling moisture-related mechanical properties of wood Part I : Properties of the wood constituents. *Wood Science and Technology*, *12*, 75–86.
- Céline, A. (2013). *Contribution à l'étude du comportement hygro-mécanique de fibres végétales*. Thèse de doctorat Ecole Centrale de Nantes.
- Céline, A., Fréour, S., Jacquemin, F., et Casari, P. (2014a). The hygroscopic behavior of plant fibers : a review. *Frontiers in Chemistry*, *1*, 1–12.
- Céline, A., Gonçalves, O., Jacquemin, F., et Fréour, S. (2014b). Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, *101*, 163–170.
- Centre du Commerce International (2008). Valeur ajoutée du coton. In *Guide de l'exportateur de coton* chapitre 2. URL : <http://www.guidedecoton.org>.
- Charlet, K. (2008). *Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcés par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques*. Thèse de doctorat Université de Caen/Basse-Normandie.
- Cherif, Z. E. (2013). *Caractérisation et optimisation d'un pré-imprégné industriel fibre/résine époxy pour les matériaux composites*. Thèse de doctorat Université de Caen Normandie.
- Cherif, Z. E., Poilâne, C., Vivet, A., Ben Doudou, B., et Chen, J. (2016). About optimal architecture of plant fibre textile composite for mechanical and sorption properties. *Composite Structures*, *140*, 240–251.
- Chilali, A., Assarar, M., Zouari, W., Kebir, H., et Ayad, R. (2018). Analysis of the hydro-mechanical behaviour of flax fibre-reinforced composites : assessment of hygroscopic expansion and its impact on internal stress. *Composite Structures*, *206*, 177–184. doi :10.1016/j.compstruct.2018.08.037.
- Chilali, A., Zouari, W., Assarar, M., Kebir, H., et Ayad, R. (2016). Analysis of the mechanical behaviour of flax and glass fabrics-reinforced thermoplastic and thermoset resins. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *35*, 1217–1232. doi :10.1177/0731684416645203.

BIBLIOGRAPHIE

- Chow, C., Xing, X., et Li, R. (2007). Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 67, 306–313.
- Clair, B. (2001). *Etude des propriétés mécanique et du retrait au séchage du bois à l'échelle de la paroi cellulaire : essai de compréhension du comportement macroscopique paradoxal du bois de tension à couche gélatineuse*. Thèse de doctorat ENGREF.
- Codispoti, R., Oliveira, D. V., Olivito, R. S., Lourenço, P. B., et Fangueiro, R. (2015). Mechanical performance of natural fiber-reinforced composites for the strengthening of masonry. *Composites Part B : Engineering*, 77, 74–83.
- Comyn, J. (1985). Diffusion and adhesion. *Polymer Permeability*, (pp. 177–215).
- Coniglio, N., Nguyen, K., Kurji, R., et Gamboa, E. (2013). Characterizing water sorption in 100% solids epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76, 1168–1177.
- Davies, G., et Bruce, D. M. (1998). Properties of Flax and Nettle Fibers the Tensile. *Textile Research Journal*, 68, 623–629.
- Dhakal, H. N., Zhang, Z. Y., Reis, P. N. B., Surip, S. N., et Bennett, N. (2012). Evaluation of Water Absorption Damage in Hemp Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites by the Nanoindentation Testing. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 6.
- Dhakal, H. N., Zhang, Z. Y., et Richardson, M. O. (2007). Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, 67, 1674–1683.
- Durier, A.-L. (2008). *Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères*. Thèse de doctorat Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.
- Duval, A., Bourmaud, A., Augier, L., et Baley, C. (2011). Influence of the sampling area of the stem on the mechanical properties of hemp fibers. *Materials Letters*, 65, 797–800.
- El Yagoubi, J., Lubineau, G., Saghir, S., Verdu, J., et Askari, A. (2014). Thermomechanical and hygroelastic properties of an epoxy system under humid and cold-warm cycling conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 99, 146–155.
- Ellis, T., et Karasz, F. (1984). Interaction of epoxy resins with water : the depression of glass transition temperature. *Polymer*, 25, 664 – 669.
- Fakhrul, T., et Islam, M. A. (2013). Degradation behavior of natural fiber reinforced polymer matrix composites. *Procedia Engineering*, 56, 795–800.
- Fehri, M. (2018). *Comportement mécanique et hydrique des composites renforcés par des fibres naturelles et / ou conventionnelles*. Thèse de doctorat Université de Caen Normandie.
- Fehri, M., Ragueh, R. R., Vivet, A., Dammak, F., et Haddar, M. (2017). Improvement of Natural Fiber Composite Materials by Carbon Fibers. *Journal of Renewable Materials*, 5.

- George, J., Bhagawan, S. S., et Thomas, S. (1997). Effects of environment on the properties of low-density polyethylene composites reinforced with pineapple-leaf fibre. *Composites Science and Technology*, 58, 1471–1485.
- Gouanvé, F., Marais, S., Bessadok, A., Langevin, D., et Métayer, M. (2007). Kinetics of water sorption in flax and PET fibers. *European Polymer Journal*, 43, 586–598.
- Gourier, C. (2016). *Contribution à l'étude de matériaux biocomposites à matrice thermoplastique Polyamide-11 et renforcés par des fibres de lin*. Thèse de doctorat Université de Bretagne Sud.
- Gourier, C., Duigou, A. L., Bourmaud, A., et Baley, C. (2014). Mechanical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 64, 159 – 166.
- Goutianos, S., et Peijs, T. (2003). The optimisation of flax fibre yarns for the development of high-performance natural fibre composites. *Advanced Composites Letters*, 12, 237–241.
- Goutianos, S., Peijs, T., Nystrom, B., et Skrifvars, M. (2006). Development of flax fibre based textile reinforcements for composite applications. *Applied Composite Materials*, 13, 199–215.
- Gurunathan, T., Mohanty, S., et Nayak, S. K. (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 77, 1–25.
- Halphen, B., et Son Nguyen, Q. (1975). Sur les matériaux standard généralisés. *Journal de Mécanique*, 14, 39–63. URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00105514>.
- Hatakeyama, H., et Hatakeyama, T. (1998). Interaction between water and hydrophilic polymers. *Thermochimica Acta*, 308, 3–22.
- Hatakeyama, T., Tanaka, M., Kishi, A., et Hatakeyama, H. (2012). Comparison of measurement techniques for the identification of bound water restrained by polymers. *Thermochimica Acta*, 532, 159–163.
- Herman, M. (2008). *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 de doctorat Université du Sud Toulon-Var.
- Hill, C., Nortin, A., et Newman, G. (2009). The Water vapor sorption behavior of natural fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 1524–1537.
- Jacobs, P. M., et Jones, F. R. (1989). Diffusion of moisture into two-phase polymers. *Journal of Materials Science*, 24, 2331–2336.
- Jayaraman, K. (2003). Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation. *Composites Science and Technology*, 63, 367–374.

BIBLIOGRAPHIE

- John, M. J., et Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71, 343–364.
- Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., et Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites : An overview. *Composites Part B : Engineering*, 43, 2883–2892.
- Kontou, E., Spathis, G., et Georgiopoulos, P. (2014). Modeling of nonlinear viscoelasticity-viscoplasticity of bio-based polymer composites. *Polymer Degradation and Stability*, 110, 203–207. doi :10.1016/j.polyimdeggradstab.2014.09.001.
- Lai, M., Botsis, J., Cugnoni, J., et Coric, D. (2012). An experimental-numerical study of moisture absorption in an epoxy. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43, 1053–1060.
- Le Duigou, A., Bourmaud, A., et Baley, C. (2015). In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing. *Industrial Crops and Products*, 70, 190–200.
- Le Duigou, A., Bourmaud, A., Davies, P., et Baley, C. (2014). Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite. *Ocean Engineering*, 90, 140–148.
- Le Duigou, A., Davies, P., et Baley, C. (2009). Seawater ageing of flax / poly (lactic acid) biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1151–1162.
- Le Duigou, A., Merotte, J., Bourmaud, A., Davies, P., Belhouli, K., et Baley, C. (2017). Hygroscopic expansion : A key point to describe natural fibre/polymer matrix interface bond strength. *Composites Science and Technology*, 151, 228–233.
- Lee, J. M., Heitmann, J. A., et Pawlak, J. J. (2007). Technique for the measurement of dimensional changes of natural microfibril materials under variable humidity environments. *Materials Science and Engineering A*, 445-446, 632–640.
- Lefeuvre, A., Bourmaud, A., Morvan, C., et Baley, C. (2014). Elementary flax fibre tensile properties : Correlation between stress-strain behaviour and fibre composition. *Industrial Crops and Products*, 52, 762–769.
- Lemaitre, J., et Chaboche, J. L. (1994). *Mechanics of solid materials*. Cambridge : Cambridge University Press.
- Lettieri, M., et Frigione, M. (2012). Effects of humid environment on thermal and mechanical properties of a cold-curing structural epoxy adhesive. *Construction and Building Materials*, 30, 753 – 760.
- Li, Y., et Xue, B. (2016). Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites. *Polymer Degradation and Stability*, 126, 144–158.
- Lin, Y. C. (2006). Investigation of the moisture-desorption characteristics of epoxy resin. *Journal of Polymer Research*, 13, 369–374.

- Ma, H., Li, Y., et Wang, D. (2014). Investigations of fiber twist on the mechanical properties of sisal fiber yarns and their composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *33*, 687–696.
- Madsen, B. (2004). *Properties of Plant Fibre Yarn Polymer Composites*. Thèse de doctorat Technical University of Denmark.
- Madsen, B., Hoffmeyer, P., et Lillholt, H. (2012). Hemp yarn reinforced composites - III. Moisture content and dimensional changes. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, *43*, 2151–2160.
- Madsen, B., Hoffmeyer, P., Thomsen, A. B., et Lillholt, H. (2007). Hemp yarn reinforced composites - I. Yarn characteristics. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, *38*, 2194–2203.
- Maggana, C., et Pissis, P. (1999). Water Sorption and Diffusion in an Epoxy Resin System. *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, *37*, 1165 – 1182.
- Marklund, E., Eitzenberger, J., et Varna, J. (2008). Nonlinear viscoelastic viscoplastic material model including stiffness degradation for hemp/lignin composites. *Composites Science and Technology*, *68*, 2156–2162.
- Marklund, E., et Varna, J. (2009). Modeling the hygroexpansion of aligned wood fiber composites. *Composites Science and Technology*, *69*, 1108 – 1114.
- Masoodi, R., et Pillai, K. M. (2012). A study on moisture absorption and swelling in bio-based jute-epoxy composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *31*, 285–294.
- Masseteau, B., Michaud, F., Irle, M., Roy, A., et Alise, G. (2014). An evaluation of the effects of moisture content on the modulus of elasticity of a unidirectional flax fiber composite. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, *60*, 32–37.
- Meijer, W., Vertregt, N., Rutgers, B., et van de Waart, M. (1995). The pectin content as a measure of the retting and rettability of flax. *Industrial Crops and Products*, *4*, 273–284.
- Mercier, J., Bunsell, A., Castaing, P., et Renard, J. (2008). Characterisation and modelling of aging of composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, *39*, 428–438.
- Merdas, I., ThomINETTE, F., Tcharkhtchi, A., et Verdu, J. (2002). Factors governing water absorption by composite matrices. *Composites Science and Technology*, *62*, 487–492.
- Mikols, W. J., Seferis, J. C., Apicella, A., et Nicolais, L. (1982). Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies. *Polymer Composites*, *3*, 118–124.
- Mokhothu, T. H., et John, M. J. (2015). Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, *131*, 337–354.

BIBLIOGRAPHIE

- Morton, W., et Hearle, J. (2008). Physical Properties of Textile Fibres (Fourth Edition). In W. Morton, et J. Hearle (Eds.), *Woodhead Publishing Series in Textiles*. Woodhead Publishing.
- Nakamura, K., Hatakeyama, T., et Hatakeyama, H. (1981). Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry. *Textile Research Institute*, .
- Neagu, R. C., et Gamstedt, E. K. (2007). Modelling of effects of ultrastructural morphology on the hygroelastic properties of wood fibres. *Journal of Materials Science*, *42*, 10254–10274.
- Omrani, I., Ahmadi, A., Farhadian, A., Shendi, H. K., Babanejad, N., et Nabid, M. R. (2016). Synthesis of a bio-based plasticizer from oleic acid and its evaluation in PVC formulations. *Polymer Testing*, *56*, 237–244.
- Pejic, B. M., Kostic, M. M., Skundric, P. D., et Praskalo, J. Z. (2008). The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers. *Bioresource Technology*, *99*, 7152–7159.
- Pereira, P. H. F., Rosa, M. D. F., Cioffi, M. O. H., Benini, K. C. C. D. C., Milanese, A. C., Voorwald, H. J. C., Mulinari, D. R., Pereira, P. H. F., Rosa, M. D. F., Cioffi, M. O. H., Benini, K. C. C. D. C., Milanese, A. C., Voorwald, H. J. C., et Mulinari, D. R. (2015). Vegetal fibers in polymeric composites : a review. *Polímeros*, *25*, 9–22.
- Perrier, A. (2016). *Influence du vieillissement hydrique sur le comportement mécanique de l'interface fil / matrice dans les composites chanvre / époxy*. Thèse de doctorat Ecole Nationale supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique.
- Pillin, I., Kervoelen, A., Bourmaud, A., Goimard, J., Montrelay, N., et Baley, C. (2011). Could oleaginous flax fibers be used as reinforcement for polymers? *Industrial Crops and Products*, *34*, 1556–1563.
- Placet, V., Cissé, O., et Lamine Boubakar, M. (2012). Influence of environmental relative humidity on the tensile and rotational behaviour of hemp fibres. *Journal of Materials Science*, *47*, 3435–3446.
- Placet, V., Cissé, O., et Lamine Boubakar, M. (2014). Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I : Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, *56*, 319–327.
- Poilâne, C., Cherif, Z. E., Richard, F., Vivet, A., Ben Doudou, B., et Chen, J. (2014). Polymer reinforced by flax fibres as a viscoelastoplastic material. *Composite Structures*, *112*, 100–112.

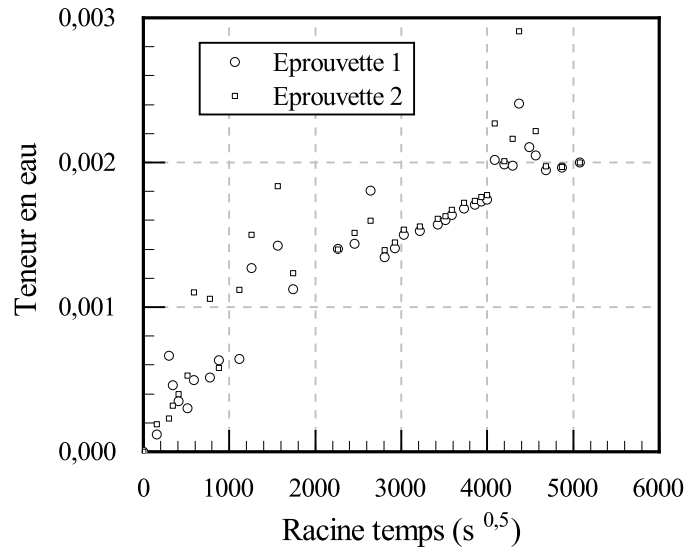
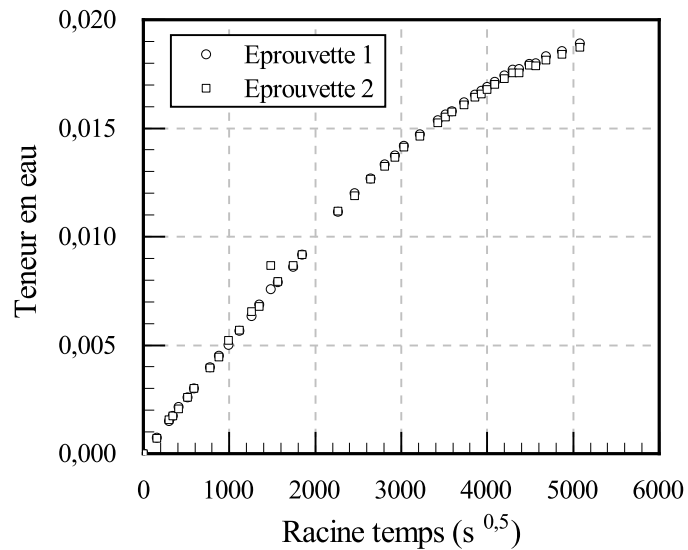
- Rangaraj, S. V., et Smith, L. V. (2000). Effects of Moisture on the Durability of a Wood/Thermoplastic Composite. *Journal of thermoplastic composite materials*, 13, 140–161.
- Reichel, S., et Kaliske, M. (2015). Hygro-mechanically coupled modelling of creep in wooden structures, Part I : Mechanics. *International Journal of Solids and Structures*, 77, 28–44.
- Richard, F., Poilâne, C., Yang, H., Gehring, F., et Renner, E. (2018). A viscoelastoplastic stiffening model for plant fibre unidirectional reinforced composite behaviour under monotonic and cyclic tensile loading. *Composites Science and Technology*, 167, 396–403.
- Rowell, R., Han, J., et Rowell, J. S. (2000). Characterization and factors effecting fiber properties. In E. Follini, A. Leao, et L. Mattoso (Eds.), *Natural Polymers and Agrofibers Composites*. Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, San Carlos, Brazil.
- Rubio-López, A., Hoang, T., et Santiuste, C. (2016). Constitutive model to predict the viscoplastic behaviour of natural fibres based composites. *Composite Structures*, 155, 8–18.
- Saft, S., et Kaliske, M. (2011). Numerical simulation of the ductile failure of mechanically and moisture loaded wooden structures. *Computers and Structures*, 89, 2460–2470.
- Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G., et Wypych, F. (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 34, 982–1021.
- Shah, D. U. (2013). Developing plant fibre composites for structural applications by optimizing composite parameters : A critical review. *Journal of Materials Science*, 48, 6083–6107.
- Shah, D. U., Schubel, P. J., et Clifford, M. J. (2013). Can flax replace E-glass in structural composites? A small wind turbine blade case study. *Composites Part B : Engineering*, 52, 172–181.
- Shampine, L. F., et Reichelt, M. W. (1997). The MATLAB ODE Suite. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 18, 1–22.
- Srubar, W. V., Frank, C. W., et Billington, S. L. (2012). Modeling the kinetics of water transport and hydroexpansion in a lignocellulose-reinforced bacterial copolyester. *Polymer*, 53, 2152 – 2161.
- Stamboulis, A., Baillie, C., et Peijs, T. (2001). Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 32, 1105–1115.
- Stamboulis, A., Baillie, C. A., Garkhail, S. K., Van Melick, H. G., et Peijs, T. (2000). Environmental durability of flax fibres and their composites based on polypropylene matrix. *Applied Composite Materials*, 7, 273–294.

BIBLIOGRAPHIE

- Suddell, B., et Evans, W. (2005). Natural Fiber Composites in Automotive applications. In A. Mohanty, M. Misra, et L. Drzal (Eds.), *Natural Fibers in Biopolymers and their biocomposites* (pp. 231–259). CRC Press.
- Symington, M. C., Banks, W. M., West, O. D., et Pethrick, R. A. (2009). Tensile testing of cellulose based natural fibers for structural composite applications. *Journal of Composite Materials*, *43*, 1083–1108.
- Vacher, P. (2012). URL : <http://int.polytech.univ-smb.fr/index.php?id=1253&L=0>.
- Vallade, J. (1999). *Structure et développement de la plante : Morphogénèse et biologie de la reproduction des Angiospermes*. Paris : Dunod.
- Van Voorn, B., Smit, H., Sinke, R. J., et De Klerk, B. (2001). Natural fibre reinforced sheet moulding compound. *Composites - Part A : Applied Science and Manufacturing*, *32*, 1271–1279.
- Verdu, J. (2013). Action de l'eau sur les plastiques. *Techniques de l'ingénieur*, *33*, 0–8.
- Weidmann, D. (2010). *Aide-mémoire Textiles techniques*. DUNOD.
- Westman, M., Fifield, L., Simmons, K., Laddha, S., et Kafentzis, T. (2010). *Natural Fiber Composites : A Review*. Technical Report March.
- Xiao, G., Delamar, M., et Shanahan, M. (1997). Irreversible interactions between water and dgeba/dda epoxy resin during hygrothermal aging. *Journal of Applied Polymer Science*, *65*, 449–458.
- Yan, L., Chouw, N., et Jayaraman, K. (2014). Flax fibre and its composites - A review. *Composites Part B : Engineering*, *56*, 296–317.
- Zafeiropoulos, N. E., Williams, D. R., Baillie, C. A., et Matthews, F. L. (2002). Engineering and characterization of the interface in flax fibre-polypropylene composite materials - Part I. Development and investigation of surface treatment. *Composites : Part A*, *33*, 1083–1093.
- Zhao, C., Liu, Q., Ren, L., Song, Z., et Wang, J. (2017). A 3D micromechanical study of hygroscopic coiling deformation in Pelargonium seed : from material and mechanics perspective. *Journal of Materials Science*, *52*, 415–430.
- Zhou, J., et Lucas, J. P. (1995). The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, *53*, 57–64.
- Zini, E., et Scandola, M. (2011). Green Composites : An Overview. *Polymer Composites*, *32*, 1905–1915.

Annexes

Sorpton 1D des époxy

FIGURE A.1 – sorption époxy à $HR = 8\%$ FIGURE A.2 – sorption époxy à $HR = 75\%$

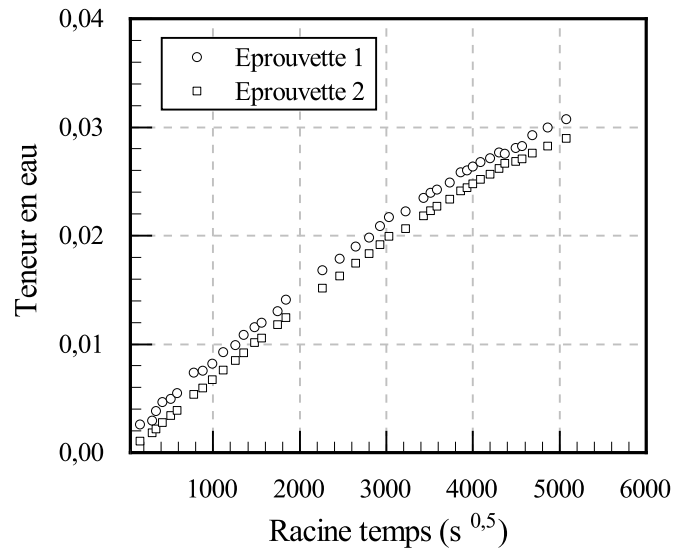


FIGURE A.3 – sorption époxy à HR = 97 %

Sorption 1D des composites

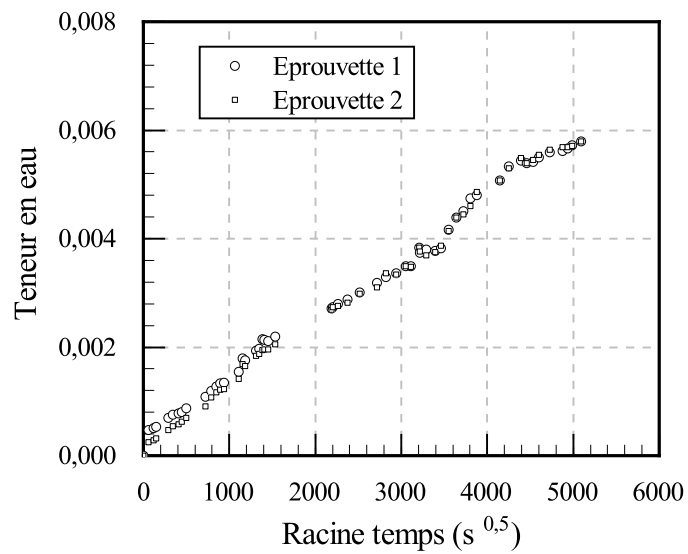


FIGURE A.4 – sorption composite à HR = 8 %

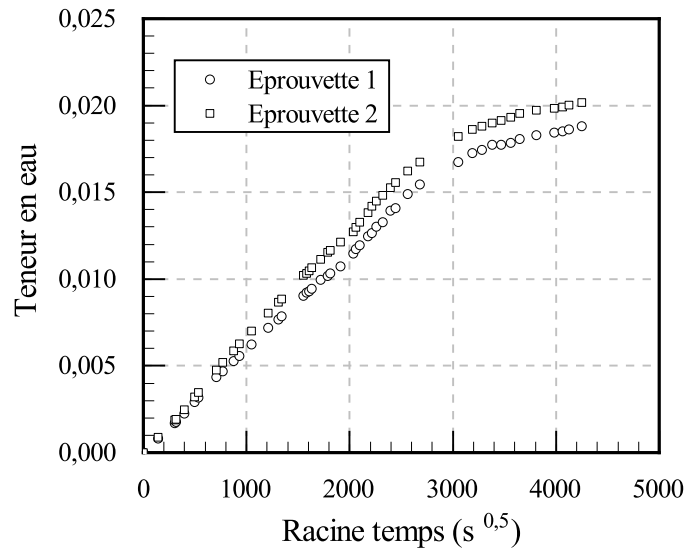
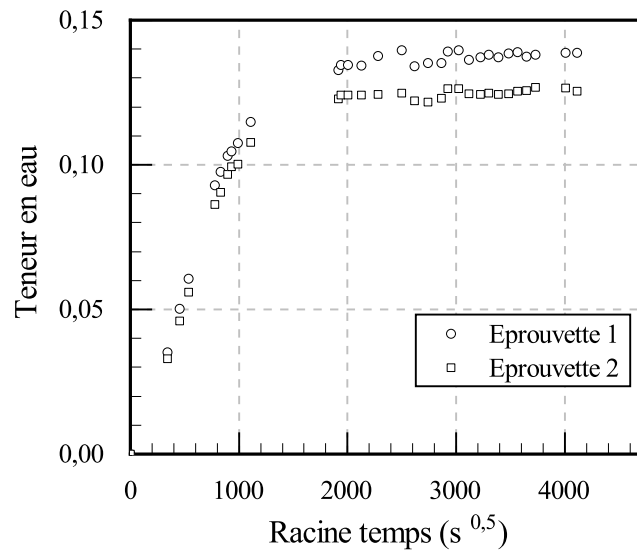


FIGURE A.5 – sorption composite à HR = 45 %

FIGURE A.6 – sorption composite à immersion ($HR = 100\%$)

Validation modèles fick et Langmuir composite

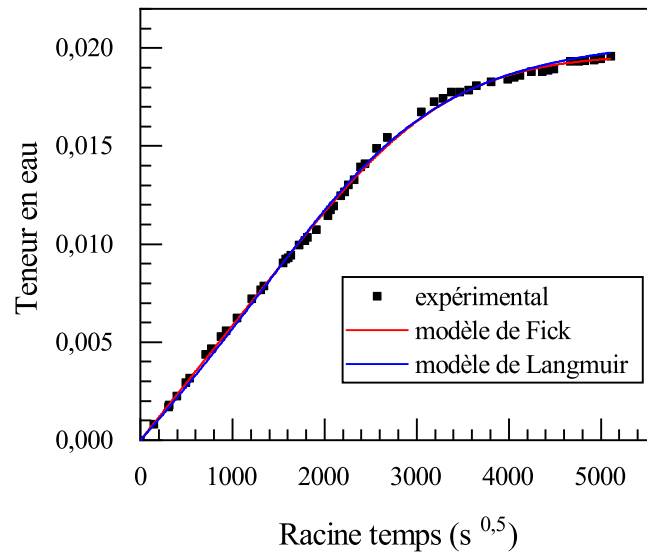


FIGURE A.7 – validation des modèles de Fick et Langmuir $HR = 45\%$

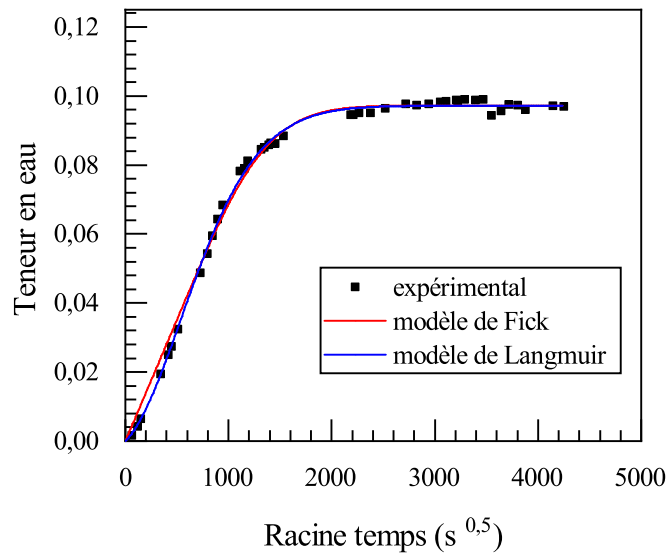
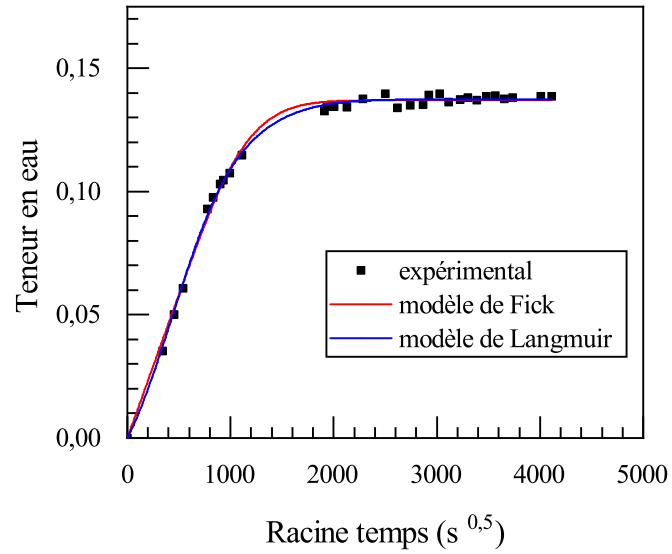
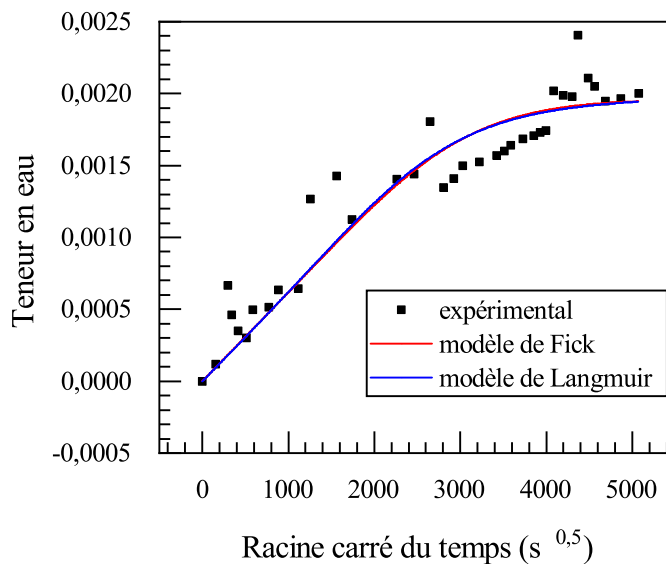


FIGURE A.8 – validation des modèles de Fick et Langmuir $HR = 97\%$

FIGURE A.9 – validation des modèles de Fick et Langmuir composite $HR = 100\%$

Validation modèles fick et Langmuir époxy

FIGURE A.10 – validation des modèles de Fick et Langmuir époxy $HR = 8\%$

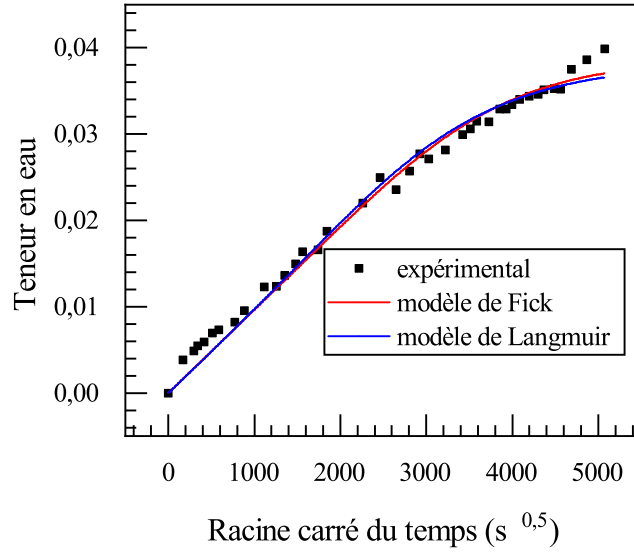


FIGURE A.12 – validation des modèles de Fick et Langmuir époxy $HR = 100\%$

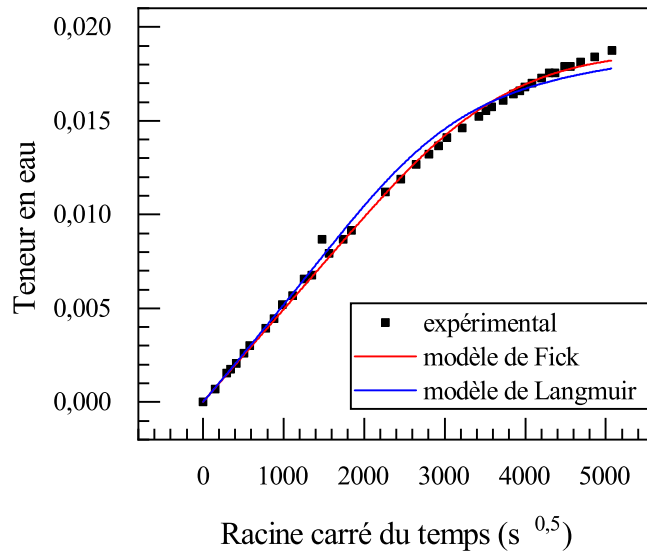
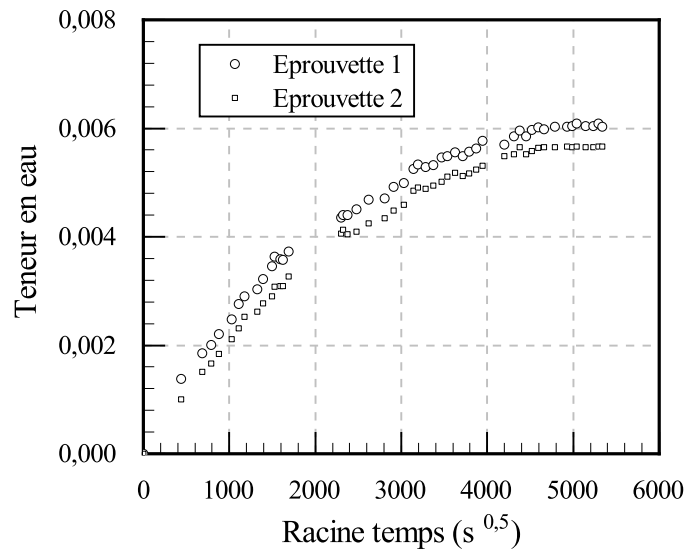
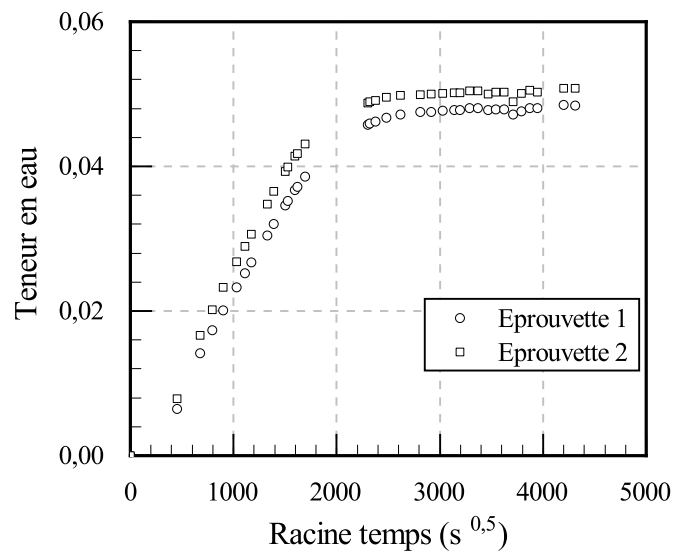


FIGURE A.11 – validation des modèles de Fick et Langmuir époxy $HR = 75\%$

sorption composite 3D

FIGURE A.13 – sorption 3D composite à $HR = 8\%$ FIGURE A.14 – sorption 3D composite à $HR = 75\%$

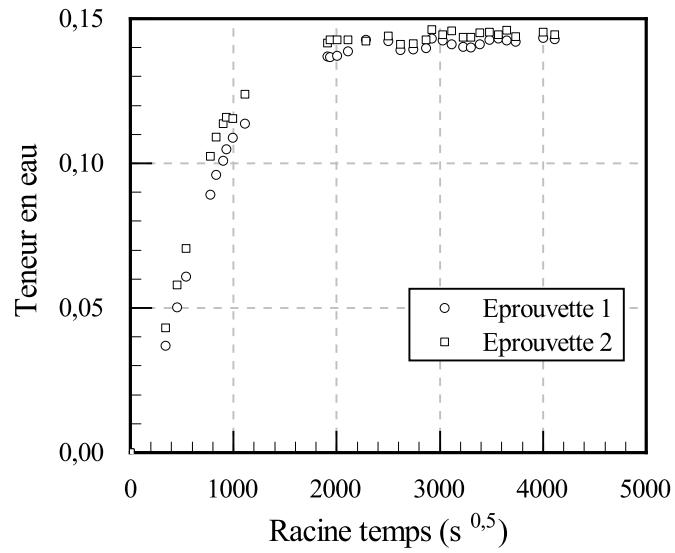


FIGURE A.15 – sorption 3D composite à immersion ($HR = 100\%$)

sorption époxy 3D

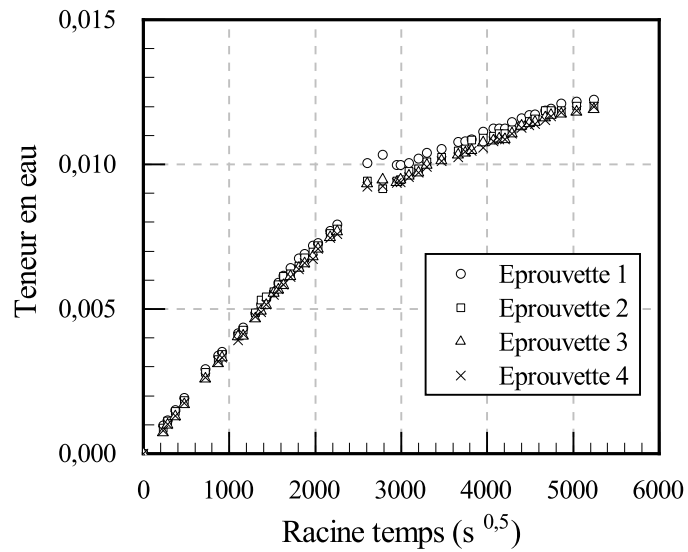


FIGURE A.16 – sorption 3D époxy à $HR = 45\%$

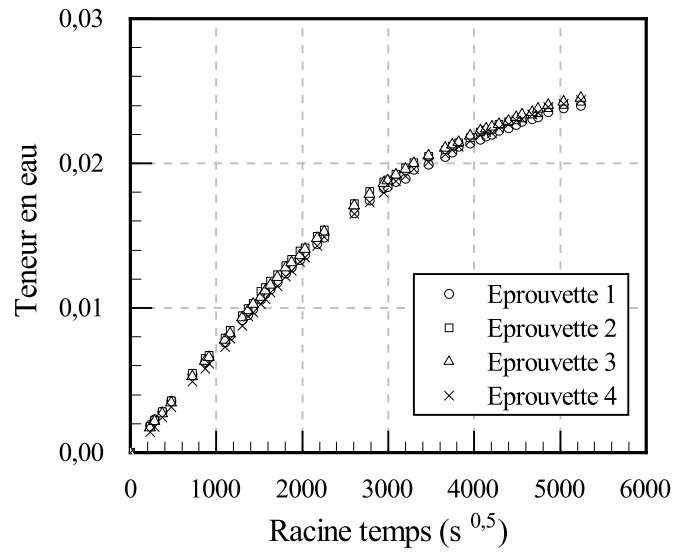


FIGURE A.17 – sorption 3D époxy à HR = 75 %

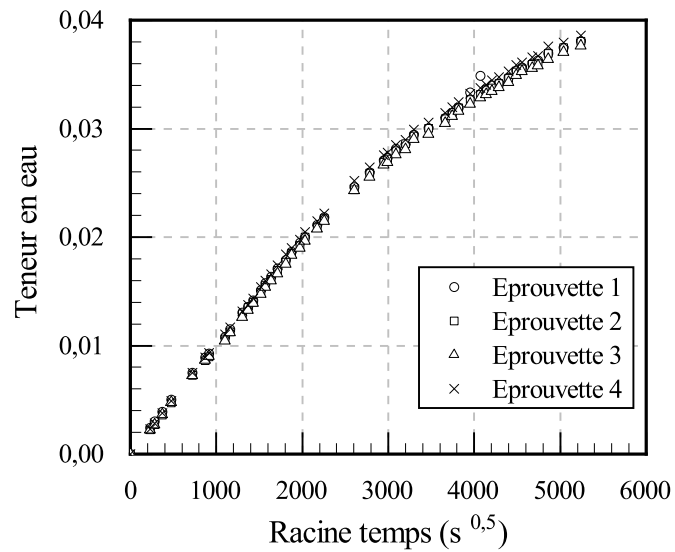


FIGURE A.18 – sorption 3D époxy à HR = 97 %

Reproductibilité des essais à orientation 0°

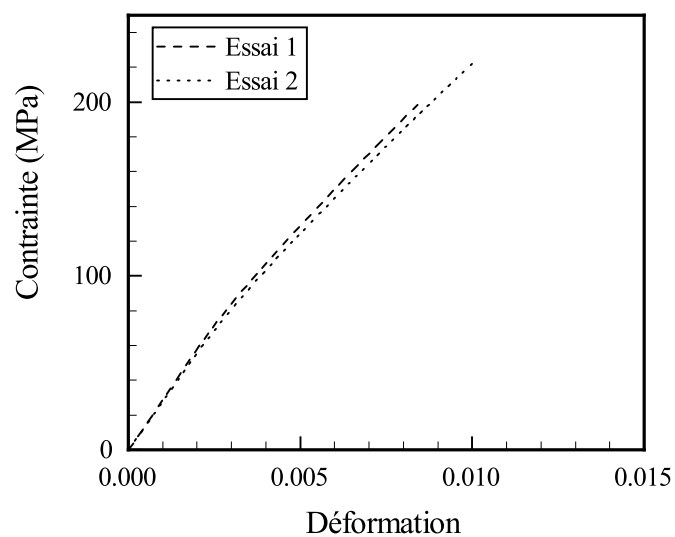


FIGURE A.19 – reproductibilité des essais à sec, orientation = 0°

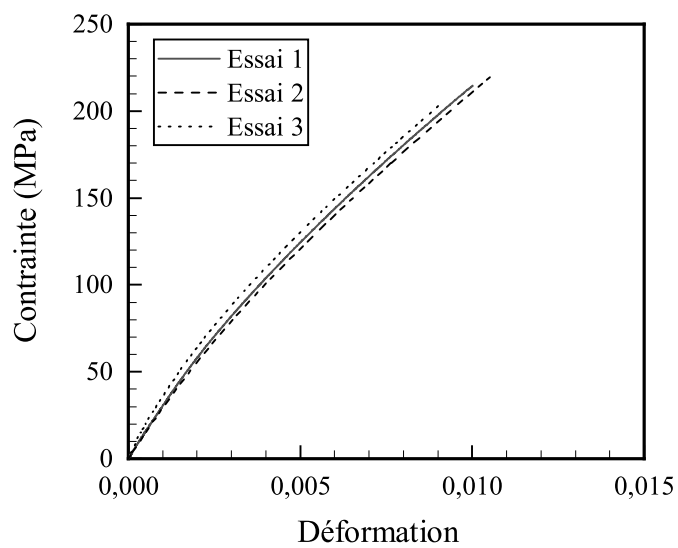


FIGURE A.20 – reproductibilité des essais à HR = 8%, orientation = 0°

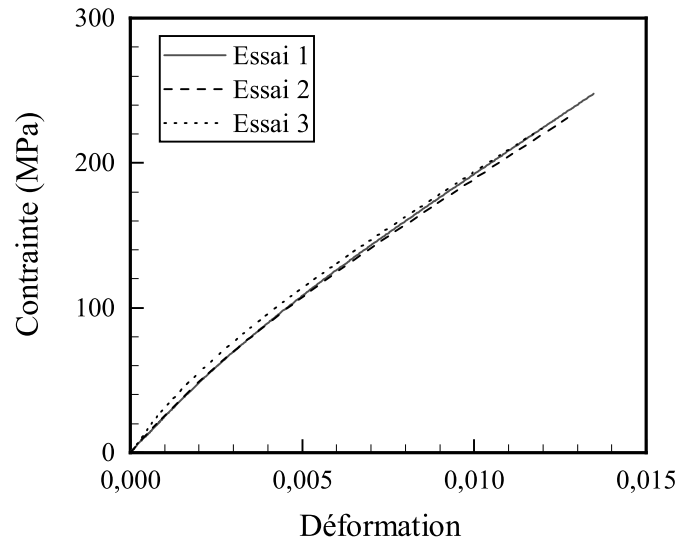


FIGURE A.21 – reproductibilité des essais à HR = 45 %, orientation : 0°

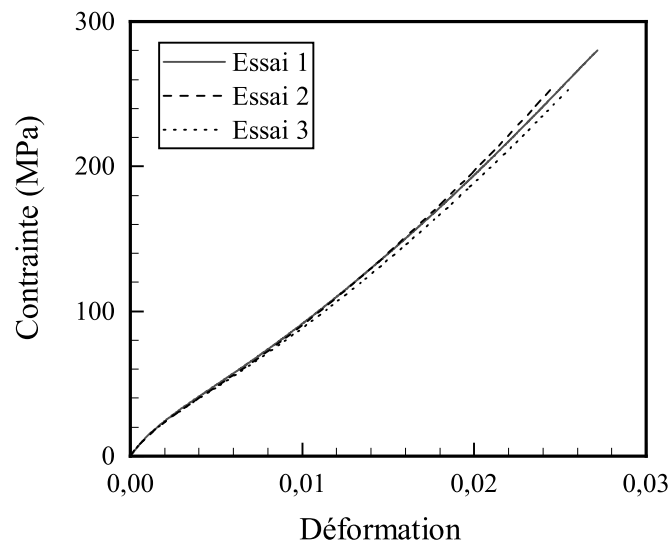


FIGURE A.22 – reproductibilité des essais à HR = 97 %, orientation 0°

Reproductibilité des essais à orientation 45°

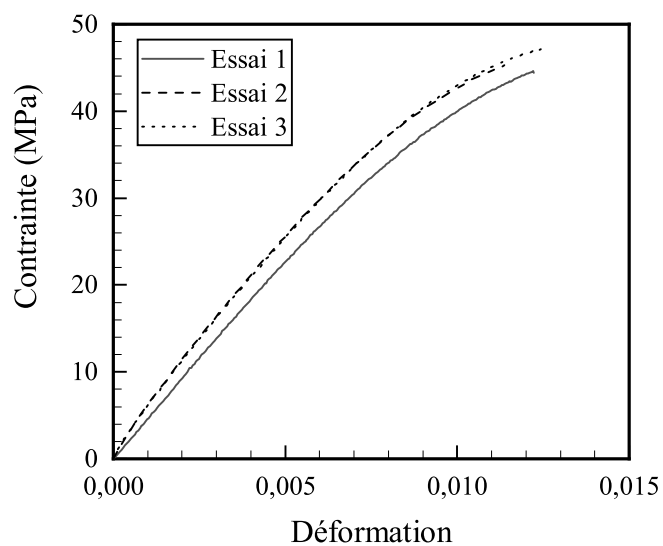


FIGURE A.23 – reproductibilité des essais à sec, orientation 45°

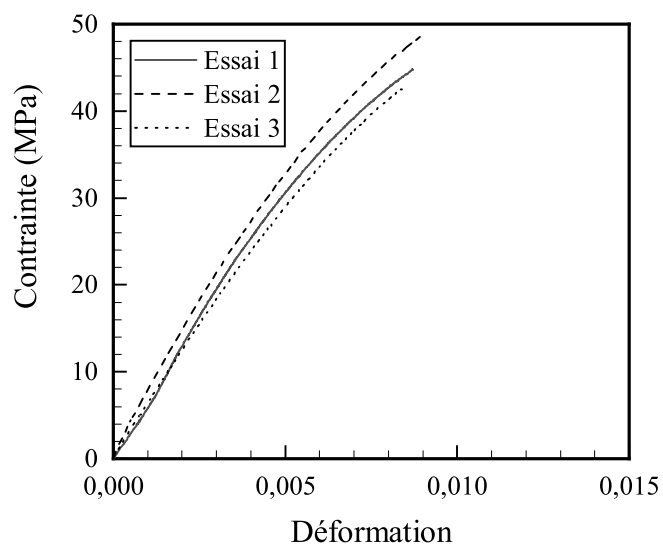


FIGURE A.24 – reproductibilité des essais à HR = 8%, orientation 45°

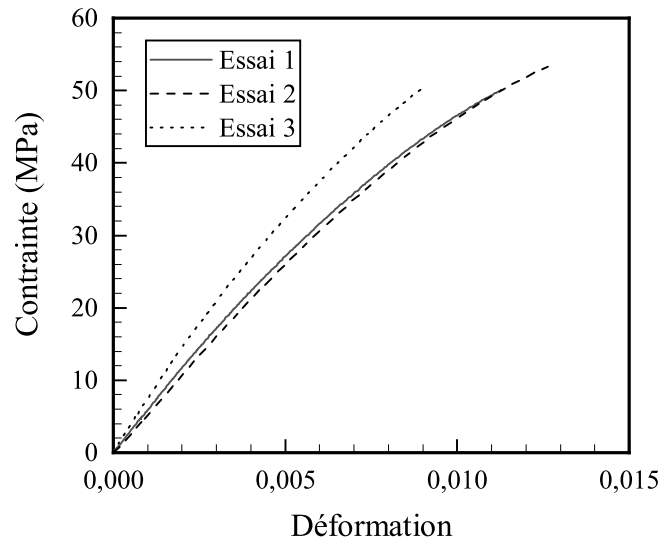


FIGURE A.25 – reproductibilité des essais à HR = 45 %, orientation 45°

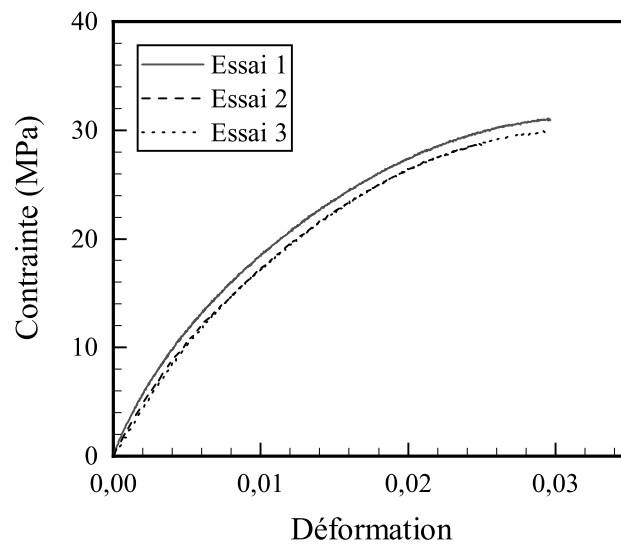


FIGURE A.26 – reproductibilité des essais à HR = 97 %, orientation 45°

Reproductibilité des essais à orientation 90°

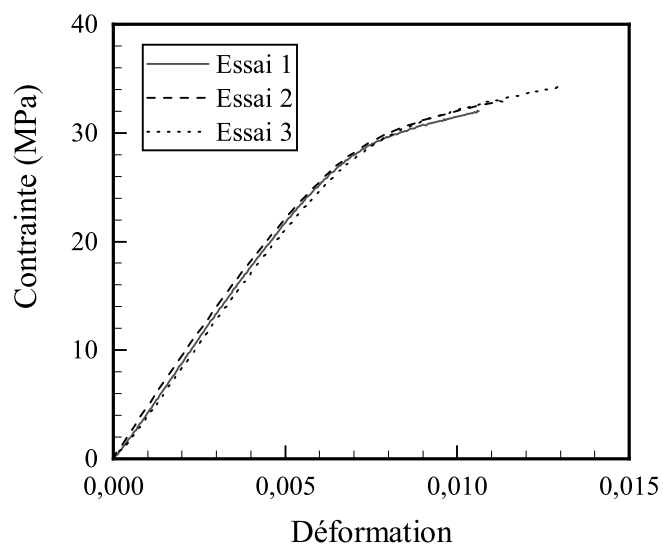


FIGURE A.27 – reproductibilité des essais à sec, orientation 90°

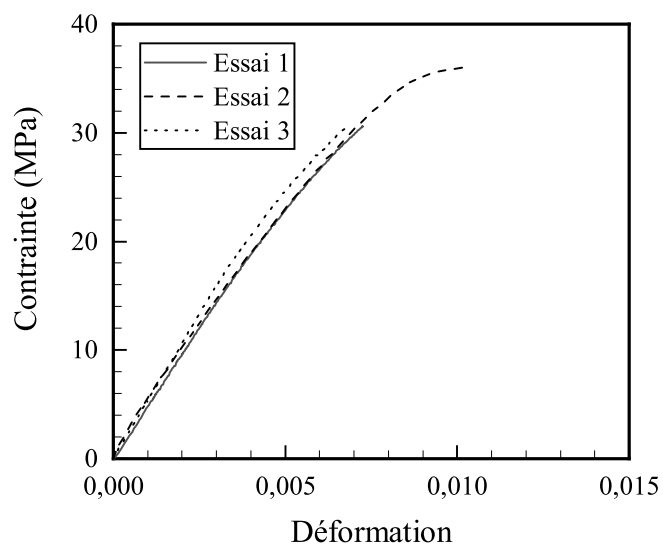


FIGURE A.28 – reproductibilité des essais à HR = 45 %, orientation 90°

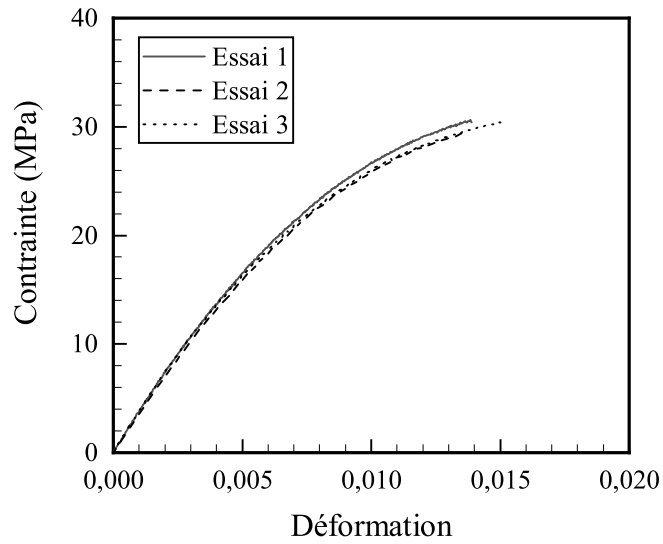


FIGURE A.29 – reproductibilité des essais à HR = 75 %, orientation 90°

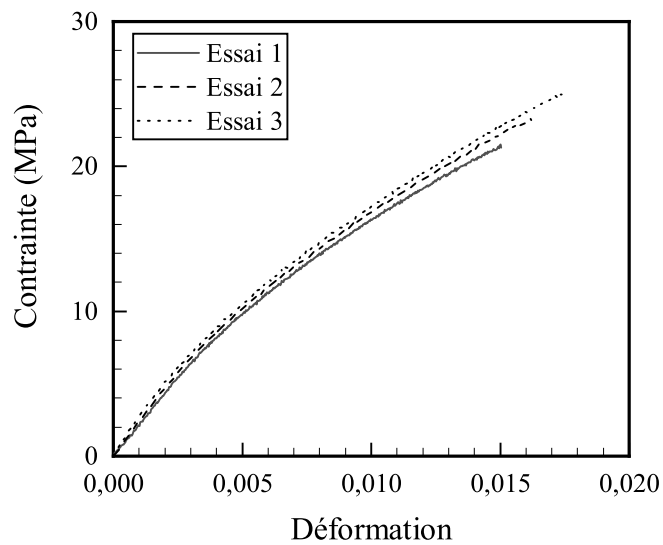
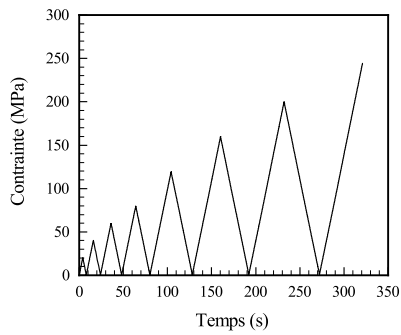
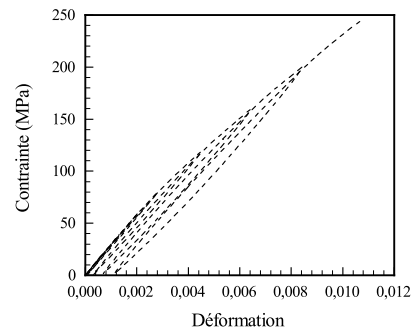


FIGURE A.30 – reproductibilité des essais à HR = 97 %, orientation 90°

Courbes de charge-décharge

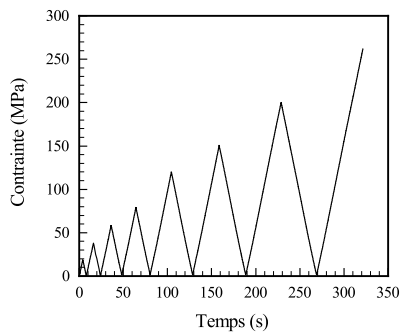


(a) contrainte imposée

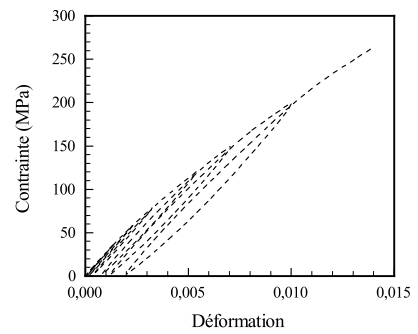


(b) réponse : contrainte-déformation

FIGURE A.31 – chargement répétitif progressif, essai à sec

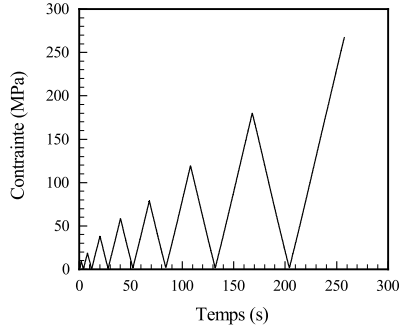


(a) contrainte imposée

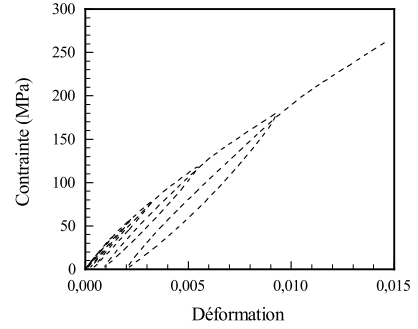


(b) réponse : contrainte-déformation

FIGURE A.32 – chargement répétitif progressif, essai HR = 8 %

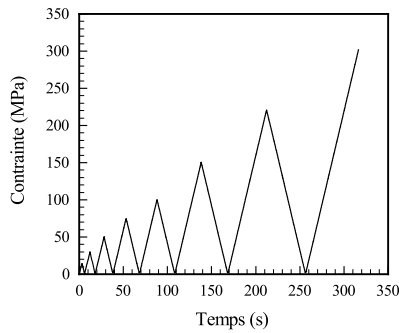


(a) contrainte imposée

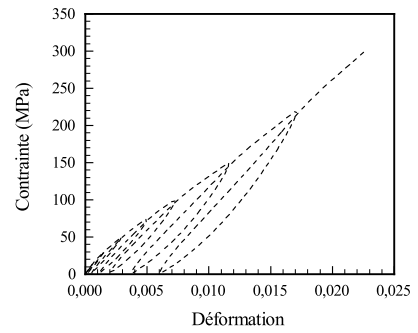


(b) réponse : contrainte-déformation

FIGURE A.33 – chargement répétitif progressif, essai HR = 45 %

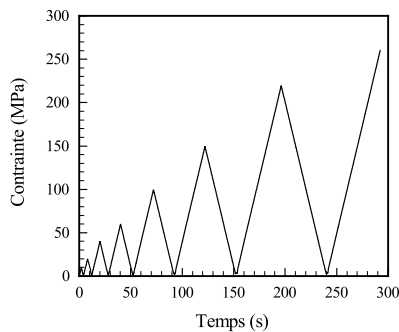


(a) contrainte imposée

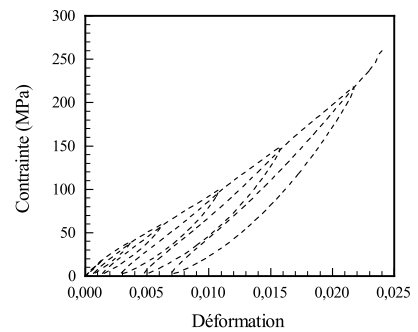


(b) réponse : contrainte-déformation

FIGURE A.34 – chargement répétitif progressif, essai HR = 75 %

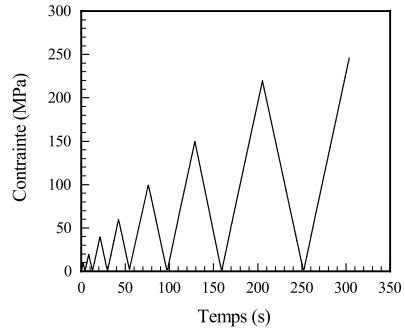


(a) contrainte imposée

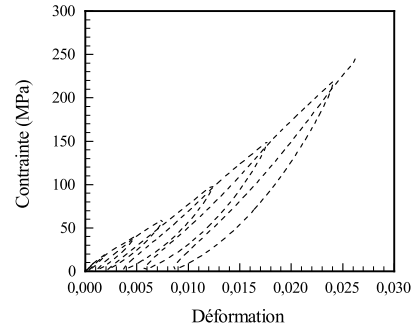


(b) réponse : contrainte-déformation

FIGURE A.35 – chargement répétitif progressif, essai HR = 97 %



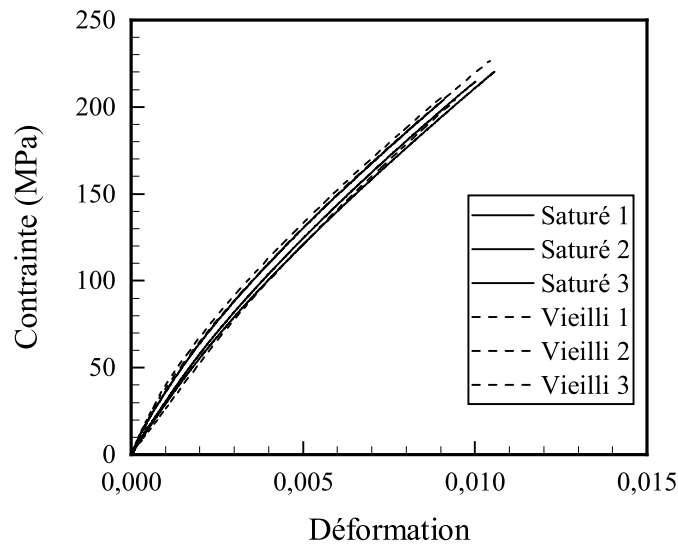
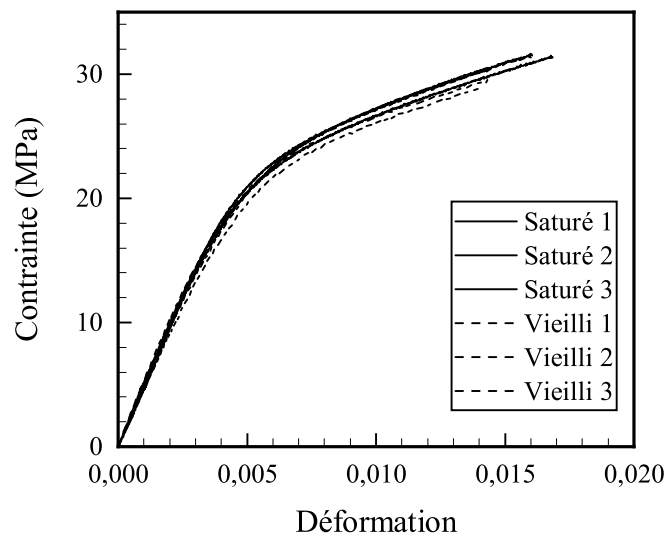
(a) contrainte imposée

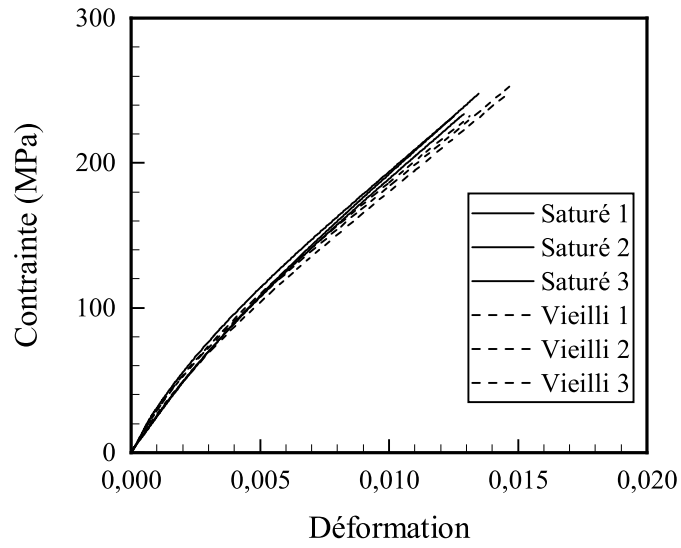


(b) réponse : contrainte-déformation

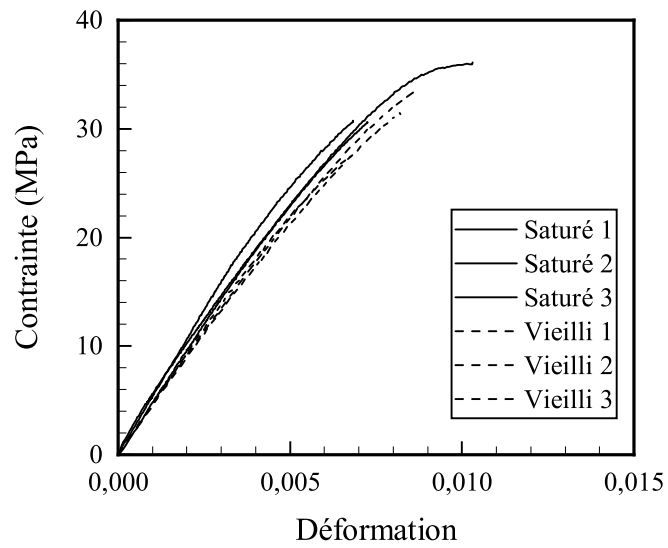
FIGURE A.36 – chargement répétitif progressif, essai à immersion

Essai après vieillissement

(a) orientation 0° (b) orientation 90° FIGURE A.37 – comparaison des courbes de traction à saturation et après vieillissement à $HR = 8\%$

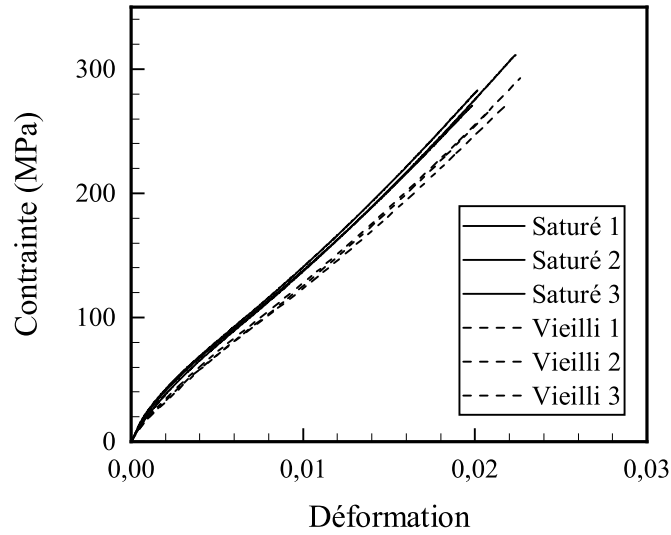


(a) orientation 0°

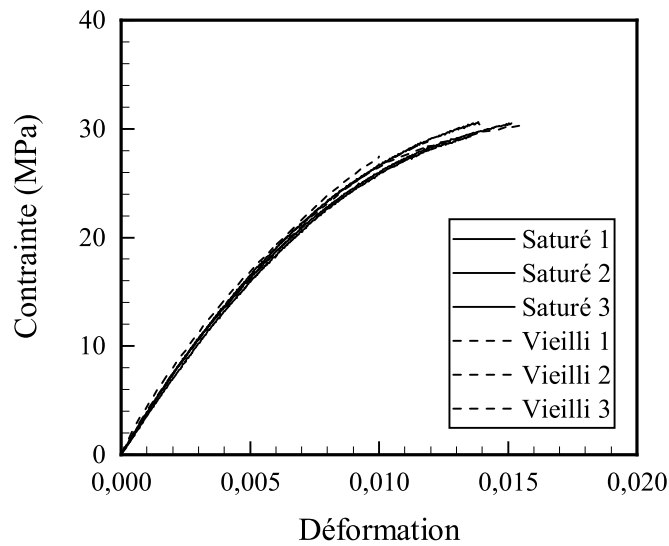


(b) orientation 90°

FIGURE A.38 – comparaison des courbes de traction à saturation et après vieillissement à $HR = 45\%$

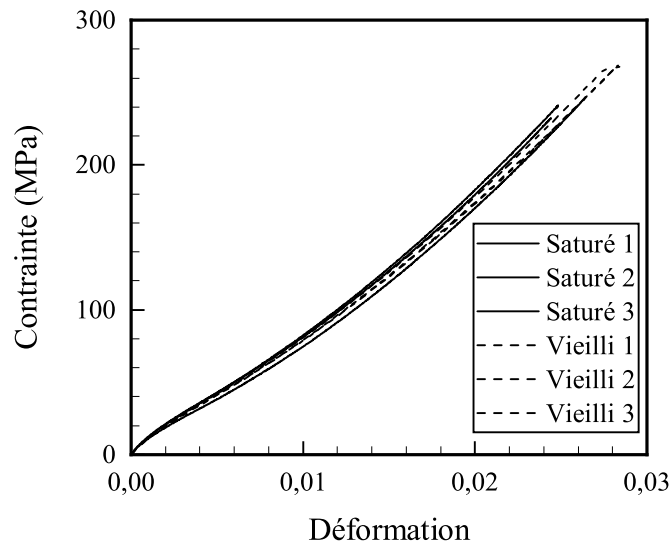


(a) orientation 0°

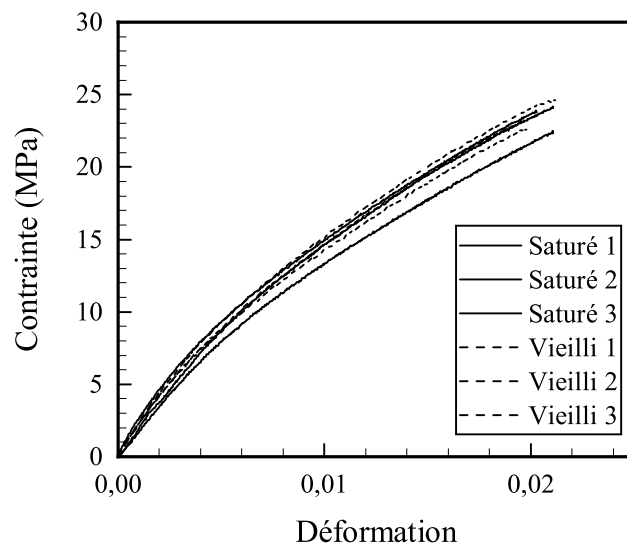


(b) orientation 90°

FIGURE A.39 – comparaison des courbes de traction à saturation et vieilles à $HR = 75\%$



(a) orientation 0°



(b) orientation 90°

FIGURE A.40 – comparaison des courbes de traction à saturation et après vieillissement à immersion