

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : MÉCANIQUE DES SOLIDES, GÉNIE MÉCANIQUE, PRODUCTIQUE, TRANSPORT ET GÉNIE CIVIL

Spécialité : Mécanique

Présentée et soutenue publiquement par

Abderrazak CHILALI

Le 27 juin 2017

Étude expérimentale et modélisation de la durabilité des biocomposites à fibres de lin

Thèse dirigée par **M. Rezak AYAD**

JURY

Mme Delphine RETRAINT,	Professeur,	Université de Technologie de Troyes,	Président
M. Laurent GUILLAUMAT,	Professeur,	Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers,	Rapporteur
M. Patrick PERRÉ,	Professeur,	École Centrale Paris,	Rapporteur
M. Kamel KHELLIL,	MCF,	Université de Technologie de Compiègne,	Examineur
M. Rezak Ayad,	Professeur,	Université de Reims Champagne-Ardenne,	Directeur
M. Hocine KEBIR,	MCF-HDR,	Université de Technologie de Compiègne,	Co-Directeur
M. Mustapha ASSARAR,	MCF-HDR,	Université de Reims Champagne-Ardenne,	Co-Encadrant
M. Wajdi ZOUARI,	MCF,	Université de Reims Champagne-Ardenne,	Co-Encadrant





UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

THÈSE

Étude expérimentale et modélisation de la durabilité des biocomposites à fibres de lin

Présentée par : **Abderrazak CHILALI**

Directeur de thèse : **Rezak AYAD**

Co-Directeur de thèse : **Hocine KEBIR**

Co-encadrants de thèse : **Mustapha ASSARAR A & Wajdi ZOUARI**



Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux



Institut Universitaire de Technologie de Troyes



Université de Technologie de Compiègne

Production scientifique

En plus de ce mémoire de thèse, ces travaux ont conduit aux publications et communications suivantes :

Chilali A., Zouari W., Assarar M., Kebir H., Ayad R. Effect of water ageing on the load-unload cyclic behaviour of flax fibre-reinforced thermoplastic and thermosetting composites. *Composite Structures*, DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.03.077>, 2017.

Chilali A., Assarar M., Zouari W., Kebir H., Ayad R. Effect of geometric dimensions and fibre orientation on 3D moisture diffusion in flax fibre reinforced thermoplastic and thermosetting composites. *Composites Part A* 2017; 95: 75–68.

Chilali A., Zouari W., Assarar M., Kebir H., Ayad R. Analysis of the mechanical behaviour of flax and glass fabrics reinforced thermoplastic and thermoset resins. *Journal of Reinforced Plastics & Composites* 2016; 35: 1217–1232.

Chilali A., Zouari W., Assarar M., Kebir H., Ayad R., Numerical analysis of the hygro-elastic behavior of flax fibre-reinforced epoxy composites. 20th International Conference on Composite Structures (ICCS20), Paris, 4–7 September 2017.

Chilali A., Zouari W., Assarar M., Kebir H., Ayad R., Effect of water ageing on the mechanical properties of twill flax fabrics reinforced thermoplastic and thermosetting resin. *Mechanics of Composites*, Porto, 11–14 juillet 2016.

Chilali A., Assarar M., Zouari W., Kebir H., Ayad R. Etude du comportement mécanique de composites bio-dégradables. Conférence EuroMaghrébine des BioComposites, Marrakech, 28–29 mars 2016.

Remerciements

Cette étude doctorale a été effectuée au sein du Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux (LISM), à l'Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA), en codirection avec le Laboratoire Roberval de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC). L'ensemble des travaux associés ont été réalisés au département de Génie Mécanique et Productique (GMP), de l'Institut Universitaire de Technologie de Troyes.

Je voudrais avant tout adresser mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse, Madame Delphine RETRAINT pour m'avoir fait l'honneur de le présider, Monsieur Kamel KHELLIL pour avoir bien voulu y participer, et Messieurs Laurent GUILLAUMAT et Patrick PERRÉ pour avoir accepté de juger et de rapporter mes travaux, j'ai pu ainsi tirer bénéfice de leur expertise.

Je ne peux m'empêcher d'exprimer également toute ma reconnaissance à l'ensemble de mon équipe d'encadrement. Je commence par mon directeur de thèse, Monsieur Rezak AYAD, Professeur des Universités à l'URCA, pour m'avoir fait confiance, pour son regard objectif et constructif apporté à mes travaux de thèse. Un grand merci également à mon co-directeur de thèse, Monsieur Hocine KEBIR, Maître de conférences à l'Université de Technologie de Compiègne, pour son soutien immuable et indéfectible tout au long de ma thèse. Les mots me manquent pour exprimer sincèrement toute ma profonde reconnaissance à mes encadrants Messieurs Mustapha ASSARAR et Wajdi ZOUARI, Maîtres de conférences à l'URCA. C'est grâce à leur disponibilité permanente et leur aide constante que ce travail a pu aboutir à sa fin.

Je tiens ensuite à remercier vivement Messieurs Hamid SABHI et Stéphane BUET, de l'IFTS de Charleville-Mézières, pour leurs précieuses aide et collaboration en matière de mise en œuvre des biocomposites.

Un grand merci également au directeur de l'IUT, au chef du département GMP et à tout le personnel de l'IUT de Troyes.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Jean-Paul CHOPART, directeur du LISM, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je souhaite également remercier Monsieur El-Hadi SAIDANE, ATER à l'URCA, pour ses aides scientifiques et morales mais aussi pour ses précieux conseils. Un immense merci à mes collègues doctorants Youssef ECH-CHOUDANY et Khouloud CHEOUR pour toutes ces années partagées ensemble au sein du laboratoire.

Enfin, merci à tous les membres de ma petite et grande famille, qui, bien qu'ils ne comprenaient pas forcément les détails de ma thèse, n'ont jamais manqué de me soutenir et de m'encourager.

Résumé

Dans cette étude doctorale, nous proposons d'étudier la durabilité de deux matériaux composites à matrices thermodurcissable et thermoplastique renforcées par des tissus sergé de lin. Nous analysons d'abord la cinétique de diffusion d'eau dans les deux composites par identification de leurs paramètres de diffusion 3D, via une approche d'optimisation basée sur les modèles de Fick et de Langmuir 3D. Nous étudions ensuite l'effet de plusieurs paramètres géométriques et l'orientation des fibres sur la cinétique de diffusion d'eau au sein des deux composites. Nous analysons par la suite l'effet du vieillissement hydrique sur leurs propriétés élastiques et à la rupture. Enfin, nous proposons une analyse numérique par éléments finis de la diffusion d'eau au sein des deux composites et de leur comportement hydro-élastique. Nous estimons ainsi les paramètres de diffusion de la fibre de lin et des matrices à travers une approche numérique inverse, en décrivant la section et l'ondulation des mèches de lin au sein des deux matériaux. Nous montrons en particulier que les composites non vieillis présentent un comportement mécanique proche de l'effet Kaiser. Cependant, les composites vieillis présentent clairement un effet Felicity, ce qui indique la présence significative d'endommagements induits par l'absorption d'eau. Nous affirmons enfin que l'analyse numérique permet d'identifier d'importantes concentrations de contraintes pouvant induire des endommagements microstructuraux au sein des composites étudiés.

Mots-clefs : fibre de lin, biocomposites tissés, durabilité, endommagement, émission acoustique, éléments finis.

Experimental study and modelling of the durability of flax fibre reinforced biocomposites

Abstract

In this thesis work, we study the durability of two twill flax fabrics reinforced thermosetting and thermoplastic composites. Firstly, the diffusion behaviour of these composites is investigated by identifying their 3D Fick's and Langmuir's diffusion parameters using an optimization algorithm. The influence of several geometric parameters and fibre orientation on their 3D moisture diffusion is also studied. Then, we analyse the effect of water ageing on their elastic and failure properties. Finally, a numerical finite element analysis is performed in order to study their diffusive and hydro-mechanical behaviour. The water diffusion parameters of the flax fibre and the used resins are estimated by a numerical inverse analysis exploiting experimental water uptake data. The heterogeneity of the studied composites is considered by modelling the twill weave fabrics undulation of their unit-cell. In particular, the mechanical behaviour of the unaged composites is found to exhibit a Kaiser effect contrary to the aged materials which exhibit a significant Felicity effect synonymous of substantial damage induced by water ageing. Besides, it is found that high mechanical stress concentrations are developed at the fibre-matrix interface, which could cause damage initiation and lead to the final composite failure.

Keywords: flax fibre, fabric biocomposites, durability, damage events, acoustic emission, finite elements.

TABLE DES MATIERES

Introduction	15
Chapitre I Analyse Bibliographique	19
1. Introduction	21
2. La fibre de lin	21
2.1. Généralités	21
2.2. Structure de la fibre de lin	22
2.3. Comportement mécanique de la fibre de lin	25
3. Les matrices.....	28
3.1. Matrices thermodurcissables	29
3.2. Matrices thermoplastiques	29
3.3. Biopolymères.....	30
4. Composites à fibres de lin	33
4.1. Composites à matrices thermodurcissables renforcées par des fibres de lin.....	33
4.2. Composites à matrices thermoplastiques renforcées par des fibres de lin	36
4.3. Composites à matrices biopolymères renforcées par des fibres de lin	37
5. Vieillissement	40
5.1. Généralités	40
5.1.1. Cinétique de diffusion	40
5.1.2. Plastification	41
5.1.3. Gonflement	42
5.1.4. Hydrolyse.....	44
5.2. Vieillissement hydrique des composites à fibres naturelles	44
5.2.1. Comportement de diffusion des fibres naturelles	44
5.2.2. Comportement de diffusion des composites à fibres naturelles.....	49
5.2.3. Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques.....	58
5.3. Analyse par élément finis du comportement hygro-mécanique	60
6. Conclusion	63
Chapitre II Caractérisation Mécanique des Matériaux Etudiés	65
1. Introduction	67
2. Présentation des constituants	67
2.1. Résines.....	67
2.1.1. La résine thermodurcissable	67
2.1.2. La résine thermoplastique	68
2.1.3. Les résines biopolymères	68
2.2. Fibres	70
3. Mise en œuvre des matériaux composites	70

3.1. Infusion sous vide	71
3.2. Film Stacking	73
4. Caractérisation mécanique des matériaux étudiés.....	75
5. Résultat et discussion.....	76
5.1. Analyse du comportement mécanique des résines	76
5.1.1. Caractérisation mécanique des résines Elium et époxyde.....	76
5.1.2. Caractérisation mécanique des mélanges biopolymères	77
5.1.3. Comparaison entre les propriétés en traction des matrices étudiées.....	78
5.2. Analyse du comportement mécanique des composites	79
6. Conclusion	82
Chapitre III Analyse de la Diffusion d'Eau au sein des Composites à Fibres de Lin	85
1. Introduction	87
2. Procédure expérimentale.....	88
2.1. Matériaux de l'étude	88
2.2. Vieillissement des matériaux.....	88
3. Cinétique de diffusion d'eau	90
3.1. Modèle de Fick	90
3.2. Modèle de Langmuir	91
4. Procédure d'optimisation	92
5. Résultats et discussion	93
5.1. Identification des coefficients de diffusion à partir des modèles de Fick et de Langmuir 1D .	93
5.2. Identification des coefficients de diffusion à partir du modèle de Fick 3D.....	98
5.3. Effet du rapport d'aspect	100
5.4. Effet de l'épaisseur	101
5.5. Influence de l'orientation des fibres	104
5.6. Discussion	108
6. Conclusion	109
Chapitre IV Influence du Vieillissement Hydrique sur le Comportement Mécanique des Composites à Fibres de Lin	111
1. Introduction	113
2. Vieillissement des éprouvettes de traction	113
3. Comportement mécanique en traction monotone	114
4. Réversibilité des propriétés mécaniques	120
5. Comportement mécanique en charge-décharge	122
5.1. Procédure expérimentale.....	122
5.2. Comportement mécanique en charge-décharge	122
5.3. Evolution de la perte de rigidité	123
6. Analyse des mécanismes d'endommagement.....	126
6.1. Technique d'émission acoustique	126

6.2. Analyse statistique multivariable	127
6.3. Choix du nombre de classes	129
6.4. Résultats et discussion	130
7. Conclusion	137

Chapitre V Modélisation du Comportement Hydro-Elastique des Composites à Fibres de Lin et de L'effet du Vieillissement sur leur Comportement Mécanique 139

1. Introduction	141
2. Modélisation analytique de l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique des composites lin-Elum et lin-époxyde	142
2.1. Modélisation du comportement élastique endommageable des composites non vieillis	142
2.1.1. Présentation du modèle.....	142
2.1.2. Méthodologie d'identification des paramètres d'endommagement	143
2.1.3. Implémentation du modèle	145
2.1.4. Validation du modèle analytique élastique endommageable	145
2.2. Prise en compte de l'effet du vieillissement	147
2.2.1. Propriétés élastiques et à la rupture.....	147
2.2.2. Paramètres d'endommagement	149
2.2.3. Validation du modèle analytique hydro-élastique endommageable	152
3. Modélisation par éléments finis de la diffusion d'eau.....	153
3.1. Simulation de la diffusion d'eau au sein des matériaux homogènes.....	153
3.2. Simulation de la diffusion d'eau au sein des matériaux hétérogènes	155
3.2.1. Modèle 0/90.....	156
3.2.2. Modèle sinusoïdal	156
3.2.3. Modèle elliptique	158
3.2.4. Identification des coefficients de diffusion de la fibre de lin et des matrices Elum et époxyde	159
4. Modélisation par éléments finis du comportement hydro-élastique des composites lin-Elum et lin-époxyde.....	165
4.1. Estimation des coefficients d'expansion hygroscopique de la fibre de lin et des matrices Elum et époxyde	166
4.1.1. Composite lin-époxyde.....	166
4.1.2. Composite lin-Elum	167
4.2. Estimation des contraintes internes.....	168
5. Conclusion	170

Conclusion 171

Bibliographie..... 175

INTRODUCTION

De nos jours, l'utilisation des composites à fibres naturelles connaît une forte croissance dans divers secteurs industriels tels que l'automobile, le génie civil et la construction navale. Le recours récent à ces composites, qualifiés de matériaux écologiques ou verts, est motivé par le contexte économique et environnemental poussant à lutter contre la raréfaction des énergies fossiles et l'émission de gaz à effet de serre. De plus, ces matériaux constituent une alternative prometteuse aux composites usuels grâce à leurs propriétés mécaniques spécifiques comparables à celles des composites à fibres de verre. Toutefois, plusieurs études ont soulevé des réserves concernant leur durabilité, notamment en milieu humide, ce qui peut freiner leur développement dans certaines applications industrielles. En effet, plusieurs travaux de recherche ont mis en exergue la forte sensibilité des composites à fibres naturelles à l'humidité en raison de la nature hydrophile de leurs renforts. L'influence de cette hygroscopie se situe principalement au niveau de l'interface fibre-matrice, car en présence d'humidité, la fibre naturelle gonfle et se rétracte. Ceci peut générer d'abord un affaiblissement de l'interface fibre-matrice et par la suite une perte des propriétés mécaniques de ce type de composites.

Ces constatations montrent que la durabilité des composites à fibres naturelles est un point critique à analyser, afin de leur garantir une fiabilité et une rentabilité économique leur permettant de devenir compétitifs face aux composites à fibres usuelles. Il s'avère donc nécessaire de se pencher sur cette problématique pour y apporter quelques éléments de réponse. D'abord, l'étude de durabilité des composites à fibres naturelles permet de mieux comprendre les mécanismes de vieillissement et les phénomènes intervenant tout au long de leur cycle de vie. Ensuite, cette étude passe certainement par la caractérisation de leur comportement mécanique en fonction de la durée de vieillissement afin d'appréhender et anticiper leur durée de vie. Ceci permet en particulier d'établir des lois d'évolution de leur comportement mécanique à long terme qui peuvent par la suite alimenter des modèles de dimensionnement de structures en composites à fibres naturelles. Enfin, l'estimation des contraintes mécaniques internes, liées au gonflement différentiel entre les fibres naturelles et la matrice, est une information primordiale nous permettant de mieux évaluer la durabilité des composites à fibres naturelles. C'est à ces trois préoccupations que nous proposons de répondre à travers ce travail doctoral, mené en collaboration avec le laboratoire Roberval de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC).

Ce travail doctoral s'articule autour de cinq chapitres. Une revue bibliographique permettant d'introduire quelques notions nécessaires à la compréhension des résultats de cette étude doctorale est présentée dans le chapitre 1. En particulier, l'accent est mis sur les phénomènes et les mécanismes liés aux vieillissements hydrothermique et hygrothermique des composites à fibres naturelles. Ce chapitre présente également un état de l'art des travaux ayant trait à la modélisation par éléments finis de la diffusion d'eau au sein des matériaux composites.

Le deuxième chapitre présente d'abord les matériaux composites à fibres de lin étudiés ainsi que les procédés de leur mise en œuvre à savoir l'infusion sous vide et le film stacking. Ensuite, une étude comparative de leurs propriétés mécaniques est menée. A l'issue de cette étude, deux composites à matrices thermodurcissable et thermoplastique sont choisis pour la suite l'étude.

Le troisième chapitre est dédié à l'analyse de la diffusion d'eau tridimensionnelle au sein des composites choisis. Leurs paramètres de diffusion sont identifiés en utilisant une démarche d'optimisation basée sur les modèles de Fick et de Langmuir tridimensionnels. En particulier, l'influence de plusieurs paramètres, tels que les dimensions des échantillons et l'orientation des fibres, sur les coefficients de diffusion des deux composites est analysée. Enfin, un schéma illustrant les différents mécanismes de diffusion d'eau au sein des composites à fibres de lin est proposé.

Le quatrième chapitre est consacré à l'analyse de l'effet du vieillissement hydrique sur les propriétés élastiques et à la rupture des composites de l'étude, ainsi que leur évolution en fonction de la durée d'immersion dans l'eau. La réversibilité de ces propriétés est également étudiée en effectuant un cycle absorption-séchage. En outre, une classification non-supervisée des signaux d'émission acoustique, enregistrés au cours des essais de traction, à l'aide de la méthode des k-moyennes est menée.

Le cinquième et dernier chapitre vise à modéliser par éléments finis le comportement diffusif et hydro-mécanique des matériaux de l'étude. Leur hétérogénéité est prise en compte en considérant une modélisation de leur architecture géométrique. Les paramètres de diffusion et de gonflement des constituants (fibre de lin et matrice) sont estimés par une approche numérique inverse qui exploite les résultats expérimentaux d'absorption d'eau. En outre, les contraintes internes induites par le gonflement différentiel entre les fibres de lin et les matrices sont également estimées.

Enfin, les résultats obtenus sont synthétisés dans la conclusion générale, qui propose aussi un certain nombre de perspectives.

CHAPITRE I

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

Ce chapitre dresse une synthèse bibliographique mettant en exergue, entre autres, des éléments d'information scientifiques qui viendront en appui à la compréhension et à l'interprétation des résultats obtenus tout au long de cette étude doctorale. La synthèse est ainsi déclinée en quatre parties :

- La première partie décrit la structure microstructurale de la fibre de lin à différentes échelles, sa composition chimique et son comportement mécanique.
- La deuxième partie présente les matrices généralement associées aux fibres de lin, à savoir les résines thermodurcissables, thermoplastiques et biopolymères. Les caractéristiques physiques et thermomécaniques de quelques polymères sont aussi présentées. Quant aux principaux polymères issus de ressources renouvelables, ils sont présentés et classifiés selon leur mode de synthèse, l'origine et la nature de leurs matières premières.
- La troisième partie vise à décrire via une étude bibliographique non exhaustive le comportement mécanique des composites à matrices thermodurcissables, thermoplastiques et biosourcées (biopolymères), renforcées par des fibres de lin.
- La dernière partie du chapitre décrit les phénomènes et les mécanismes mis en jeu dans le vieillissement hydrothermique ou hygrothermique des fibres naturelles et de leurs composites. Après une introduction des notions générales du vieillissement, la cinétique d'absorption d'eau des composites à fibres naturelles ainsi que son impact sur leur comportement mécanique sont également abordés. Pour clore cette partie, une revue bibliographique est proposée sur les travaux ayant trait à la modélisation par éléments finis de la diffusion d'eau au sein des composites à fibres naturelles et synthétiques et des contraintes internes qui y sont associées.

2. La fibre de lin

2.1. Généralités

Le lin est une fibre naturelle destinée à des applications multiples et innovantes, variant du textile aux industries de l'aéronautique et de l'automobile. Le lin est produit dans plusieurs pays du monde comme la Chine, la Russie, la Pologne, la Lituanie et notamment en France. La production mondiale annuelle de lin dépasse 200000 tonnes, dont 2/3 en Europe sur 110000 hectares, et notamment en France avec plus de 75 000 hectares. Les fibres de lin sont choisies comme renfort des matériaux de la présente étude doctorale, principalement en raison de leur disponibilité et de leurs caractéristiques physiques et mécaniques prometteuses [1]. A cela, s'ajoute la nécessité de prendre en compte l'impact

environnemental des matériaux composites au cours de leur cycle de vie et la possibilité aussi de valoriser les ressources agricoles [2].

Les fibres de lin sont extraites des tiges de lin dont la hauteur peut atteindre 1,20 m pour un diamètre de 1 à 3 mm. Elles sont extraites via les procédés suivants :

- Le rouissage : pour éliminer l'écorce (figure 1.1a);
- Le teillage : pour extraire les morceaux de bois du xylème contenus à l'intérieur des tiges ;
- Le peignage : pour aligner les faisceaux en les divisant en fibres techniques (figure 1.1b).

2.2. Structure de la fibre de lin

Il est possible de décrire la fibre de lin à différentes échelles comme le montre la figure 1.2. Ces fibres sont le plus souvent assemblées en faisceaux et sont situées à l'extérieur de la tige. Chaque faisceau renferme une dizaine de fibres de longueur et de diamètre variant de 4 à 77 μm et de 5 à 6 μm , respectivement [3]. La cellule élémentaire de la fibre de lin a généralement une forme hexagonale comportant une partie centrale creuse (le lumen). Entre les fibres qui composent un même faisceau, nous trouvons la lamelle mitoyenne, une interface constituée principalement de pectines qui permet de coller fortement les fibres adjacentes entre elles via leurs parois cellulaires externes.

Les fibres de lin sont composées principalement de cellulose, d'hémicellulose, de pectine et de lignine [4]. A l'échelle microscopique, la fibre de lin peut être assimilée à un matériau composite, dont la cellulose joue le rôle du renfort dans les parois cellulaires [5]. La matrice est principalement constituée d'hémicellulose, de pectine et de lignine [3, 6]. La cellulose est un homopolymère constitué par une chaîne de motifs de glucose reliés par des liaisons glucosidiques [3]. Dans une fibre de lin, la cellulose détient le pourcentage le plus élevé par rapport aux autres constituants (tableau 1.1). Les hémicelluloses sont des polysaccharides constitués en majorité de xylose et autres glucides [7]. Elles possèdent des propriétés hydrophiles provoquant des gonflements et des retraits hygroscopiques importants dans les fibres végétales [8]. Les pectines sont des polymères polysaccharides acides, car elles sont principalement composées d'acides galacturoniques [9]. Les pectines permettent d'assurer la cohésion entre les fibres via les lamelles mitoyennes. Elles constituent aussi une matrice enrobant les microfibrilles de cellulose dans la paroi secondaire de la fibre. Les lignines sont des polymères hydrocarbonés et font partie des composés phénoliques [9]. Leurs propriétés mécaniques varient avec le taux d'humidité et la température [10].



(a)



(b)

Figure 1.1: a) Tiges de lin rouies sous forme de balle et b) mèches de lin prélevées en sortie de peignage

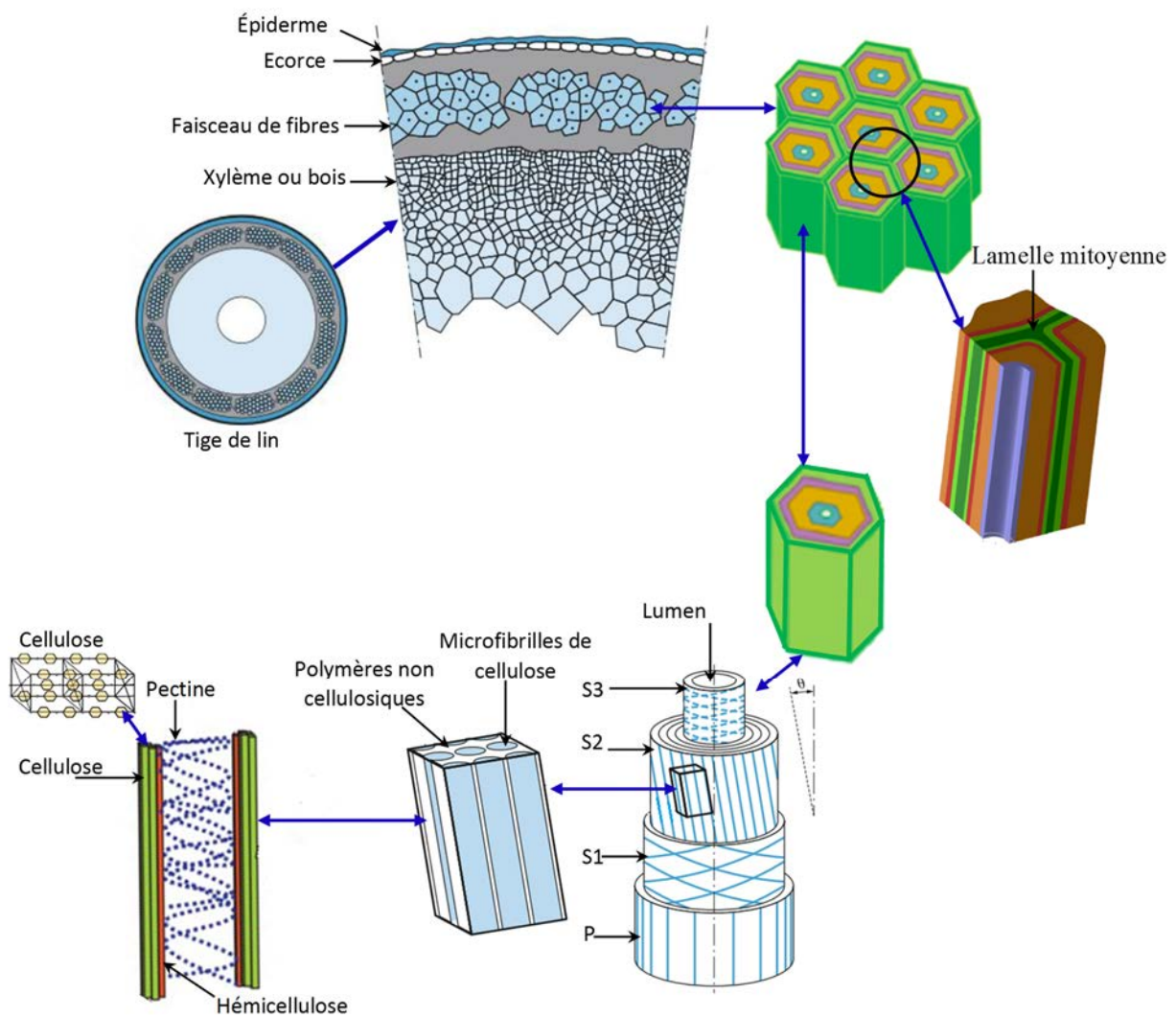


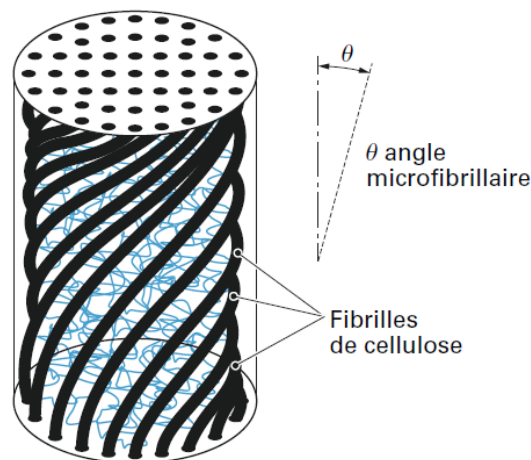
Figure 1.2: Structure de la fibre de lin de la tige aux microfibrilles de cellulose [3, 7, 11, 12]

Tableau 1.1: Composition chimique de la fibre de lin.

Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Lignine (%)	Référence
64,1	16,7	1,8	2,0	[13]
67	11	-	2,0	[14]
73,8	13,7	-	2,9	[15]

La fibre de lin peut être décrite comme étant un élément dans un faisceau et se compose généralement de trois parties cylindriques concentriques comme illustré dans la figure 1.2. En partant de l'extérieur au centre de la fibre, nous distinguons la première paroi primaire (P), suivie de trois parois secondaires (S1, S2 et S3) et d'une partie creuse appelée lumen. Ce dernier contribue à la circulation de l'eau et sa taille permet de déterminer la qualité et le degré de maturité de la fibre [16]. La paroi primaire, très élastique, peut se déformer lors de la phase de croissance de la cellule élémentaire de lin [3]. Elle renferme principalement des pectines [17], mais elle contient aussi quelques microfibrilles de cellulose (de 8 à 14% [3, 18]) orientées d'une manière aléatoire [19].

Avec une épaisseur de l'ordre de 10 μm [16], la paroi secondaire est la paroi interne qui constitue le volume le plus important de la fibre. Elle se présente sous forme d'empilement de trois sous-couches appelées S1, S2 et S3. Celles-ci se distinguent par leurs épaisseurs et leurs organisations internes [20]. Chaque sous-couche est constituée de microfibrilles de cellulose immergées dans une matrice amorphe de pectines, liées par une interface constituée d'hémicellulose (figure 1.2). Etant la plus épaisse, la sous-couche S2 conditionne le comportement de la fibre de lin [21]. Cette sous-couche est constituée de fibrilles de cellulose qui sont orientées en hélice suivant un angle nommé angle microfibrillaire (figure 1.3).

**Figure 1.3: Orientation des fibrilles de cellulose dans une fibre végétale [3, 18]**

2.3. Comportement mécanique de la fibre de lin

La fibre de lin est très prisée dans le textile, mais aussi dans l'industrie automobile grâce à ses propriétés mécaniques spécifiques comparables à celles des fibres de verre (tableau 1.2). Toutefois, la fibre de lin présente plusieurs inconvénients qui peuvent réduire son utilisation. Un de ces inconvénients est la grande dispersion de leurs propriétés mécaniques qui dépend, entre autres, de la variété de la plante et de son origine (figure 1.4). Les propriétés mécaniques en traction de plusieurs variétés de fibres de lin sont résumées dans le tableau 1.3. D'autres paramètres peuvent aussi influencer le comportement mécanique de la fibre de lin comme la maturité de la plante, la zone de prélèvement de la fibre dans la plante, les méthodes d'extraction des fibres, le pourcentage d'eau absorbée dans la fibre et la présence de défauts transversaux naturels ou provoqués lors de l'extraction mécanique des fibres de lin.

Tableau 1.2: Propriétés physiques et mécaniques de quelques fibres végétales comparées à celles de la fibre de verre

Fibre	Masse volumique (Kg/m ³)	Module élastique (GPa)	Module élastique spécifique (E/ ρ)	Résistance à la traction (MPa)	Résistance spécifique à la traction (σ/ρ)	Déformation à la rupture (%)	Référence
Lin	1,54	12-85	45-47	500-2000	230-867	1,0-4,0	[6, 18, 22, 23]
Chanvre	1,47	60-70	40-43	454-1200	303-800	2,0-4,0	[22, 23]
Jute	1,3	15-35	12-23	393-773	208-570	1,5-1,8	[23, 24]
Kenaf	1,45	53	--	393-800	--	1,6	[22, 23]
Sisal	1,5	9,4-22	7-15	511-635	334-500	2,0-2,5	[23]
Alfa	1,4	18,2-24,9	--	187,6-944	--	1,5-2,4	[25]
Verre E	2,54	72-73	28-29	2000-3400	920-1000	4,6-4,8	[18, 23]

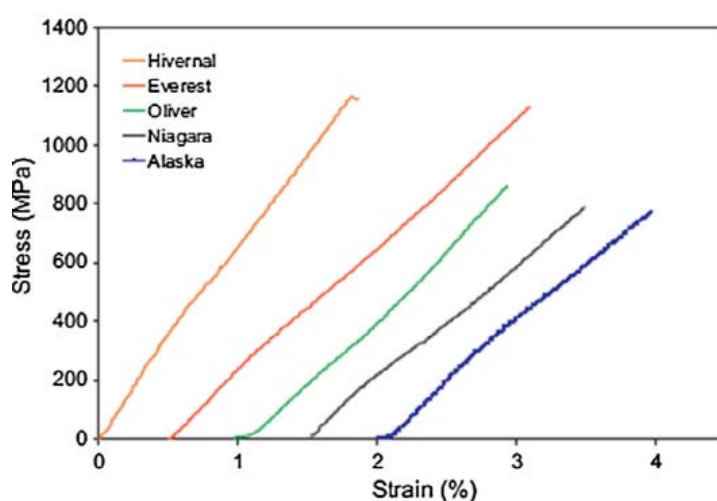


Figure 1.4: Courbes de traction de quelques variétés de fibres de lin [26]

Tableau 1.3: Propriétés mécaniques en traction de quelques variétés de fibres de lin [23]

Variété	Diamètre (μm)	Résistance à la traction (MPa)	Module élastique (GPa)	Déformation à la rupture (%)
Hivernal	12,9 ± 3,3	1111 ± 544	71,7 ± 23,3	1,7 ± 0,6
Everest	21,2 ± 6,6	863 ± 447	48,0 ± 20,3	2,1 ± 0,8
Oliver	13,7 ± 3,7	899 ± 461	55,5 ± 20,9	1,7 ± 0,8
Niagara	15,6 ± 2,3	741 ± 400	45,6 ± 16,7	1,7 ± 0,6
Alaska	15,8 ± 4,1	733 ± 271	49,5 ± 3,2	1,7 ± 0,6

Une courbe typique contrainte-déformation d'une fibre de lin lors d'un essai de traction est présentée sur la figure 1.5. Contrairement à la fibre de verre qui a un comportement élastique quasi-linéaire, la fibre de lin présente un comportement globalement non linéaire. Comme le montre la figure 1.2, une fibre de lin est assimilable à un empilement de plis renforcés par des microfibrilles de cellulose. Lors d'un essai de traction, le comportement de la fibre est principalement influencé par deux paramètres : la réorientation vers l'axe de la sollicitation des microfibrilles de cellulose et leur glissement les unes par rapport aux autres [3, 6]. Page et al. [27] ont proposé une autre explication de la non-linéarité comportementale en traction de la fibre de lin. Il s'agit de la torsion des parois cellulaires, qui serait provoquée par les contraintes de cisaillement induites lors d'un essai de traction (figure 1.6). La contrainte correspondant au point d'inflexion de la courbe dépend principalement des propriétés élastiques des parois, de l'angle microfibrillaire et de l'épaisseur des parois [16]. Une autre explication du comportement non linéaire de la fibre de lin a été proposée par Nilsson et Gustafsson [19]. Celui-ci serait dû selon ces auteurs à des mouvements de dislocations supposées être créées par la torsion de la fibre lors de sa croissance et intervenant le long des microfibrilles. Cette déformation plastique provoque des réorganisations locales de la fibre susceptible d'augmenter sa rigidité au cours de l'essai de traction. Quant au mode de rupture d'une fibre de lin, c'est la teneur en cellulose et l'angle microfibrillaire qui contrôlent principalement la rupture finale de la fibre [28, 29] qui se produit soit par l'éclatement de la matrice, soit par l'initiation de fissures traversant les fibrilles quand la matrice pecto-hémicellulosique devient fragile [16]. Selon certains auteurs [4, 30], l'initiation de la rupture en traction est préférentielle dans les zones présentant des défauts comme notamment les plissements (kink bands) comme le montre la figure 1.7.

D'une façon plus détaillée, la courbe contrainte-déformation d'une fibre de lin peut être divisée en trois zones [31] (figure 1.5):

- Zone 1 : elle est caractérisée par une déformation allant de 0 à 0,3% et illustre la première partie linéaire, reflétant le comportement élastique global de la fibre ;
- Zone 2 : Elle est souvent associée au comportement élasto-visco-plastique de la fibre de lin, dû essentiellement à l'alignement des microfibrilles de cellulose avec l'axe de chargement. Ceci

- conduit ensuite à la réorganisation des parties amorphes des parois cellulaires de la fibre [4, 31] ;
- Zone 3 : elle s'étend jusqu'à la rupture de la fibre de lin et correspond à la réponse élastique des microfibrilles une fois alignées avec l'axe [4]. Il convient de noter que le module d'Young de la fibre de lin est souvent calculé par la pente de cette dernière partie linéaire [6].

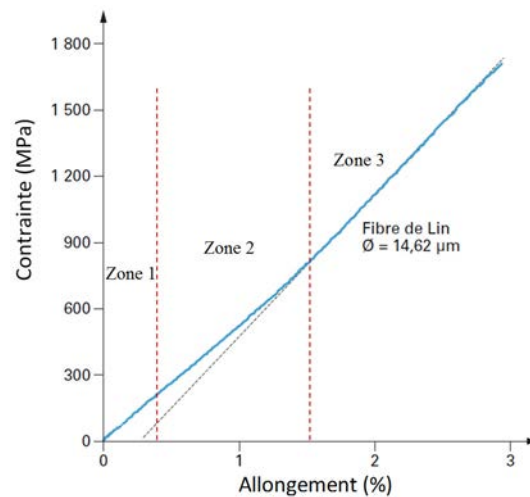


Figure 1.5: Courbe typique contrainte-déformation d'une fibre unitaire de lin (adaptée de [3])



Figure 1.6: Torsion des parois cellulaires d'une fibre naturelle lors d'un essai de traction [27]

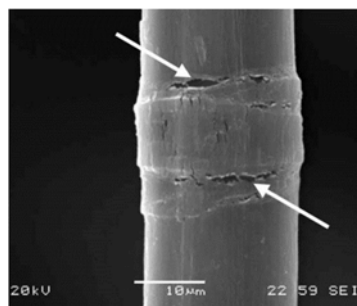


Figure 1.7: Essai de traction sur une fibre de lin suivi par un microscope électronique à balayage. Début des fissures dans la zone de plissement (kink band) [30]

Des essais de fatigue cyclique (figure 1.8a) et en charge-décharge (figure 1.8c) ont été également effectués sur des fibres élémentaires de lin par Baley [6]. Les tests de fatigue ont montré que le module d'Young augmente de 60 à 80% du premier au dernier cycle (figure 1.8b). Un comportement similaire a été observé en charge-décharge (figure 1.8d). Selon Baley [6], l'augmentation de la rigidité ne peut être due qu'à une éventuelle réorganisation de la structure cellulaire interne liée principalement à la diminution de l'angle d'inclinaison des microfibrilles de cellulose et leur tendance à s'orienter suivant l'axe de la fibre de lin. De surcroît, ces essais ont également confirmé que le comportement de la fibre de lin est élasto-plastique.

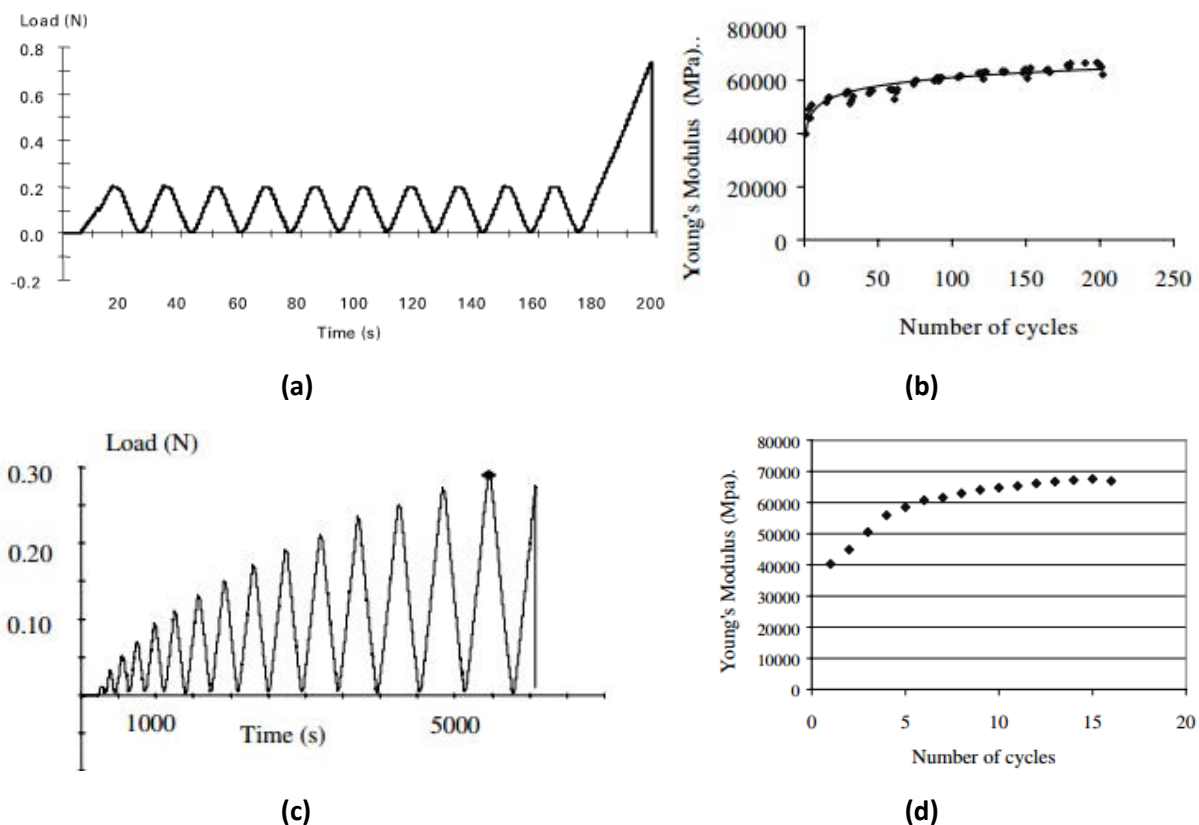


Figure 1.8: a) Test de fatigue en traction sur une fibre de lin, b) évolution du module d'Young en fonction du nombre de cycles, c) Test de charge-décharge en traction sur une fibre de lin et d) évolution du module d'Young en fonction du nombre de cycles [6]

3. Les matrices

La matrice possède généralement des propriétés mécaniques relativement faibles par rapport au renfort. Néanmoins, celle-ci doit avoir une déformabilité suffisante pour transmettre les sollicitations mécaniques au renfort tout en protégeant ce dernier des agressions chimiques externes. En outre, la matrice joue un rôle important dans les performances mécaniques du composite grâce à sa fonction principale qui est de garder les renforts sous la forme et la géométrie voulues. La matrice doit aussi

avoir une masse volumique faible pour conférer des propriétés mécaniques spécifiques élevées aux matériaux composites [9]. De plus, en raison de l'importance du paramètre température lors de la mise en œuvre des composites [9], le choix de la matrice devient ainsi important notamment pour les composites à renfort végétal. Ceci est dû au fait que la cellulose se dégrade entièrement à 250°C [11]. Par conséquent, une courte exposition de la fibre végétale à plus de 200°C génère des endommagements sévères au sein des parois [9].

Deux grandes familles de polymères existent à l'heure actuelle sur le marché à savoir : les thermodurcissables et les thermoplastiques. Il existe aussi les biopolymères qui sont des polymères, d'origine naturelle totalement ou partiellement biodégradables, c'est à dire issus de ressources renouvelables.

3.1. Matrices thermodurcissables

Les matrices thermodurcissables sont souvent élaborées à partir d'une réaction chimique par réticulation et formation de réseau tridimensionnel [32]. Lors de leur mise en forme, les macro-chaînes se lient entre elles par réaction chimique irréversible grâce aux différents adjuvants présents [33]. Ainsi, une fois polymérisés, les thermodurcissables ont une structure réticulée et ne peuvent pas être refondus et recyclés. De plus, pour une température d'utilisation qui dépasse la température de transition vitreuse, les thermodurcissables restent solides mais se dégradent à cause de la rupture des liaisons créées lors de la réticulation. Parmi les résines thermodurcissables, nous citons : les résines polyesters, les phénoliques, les mélamines, les silicones, les polyuréthanes et les époxydes. Le tableau 1.4 résume les propriétés physiques et mécaniques des principaux polymères thermodurcissables.

3.2. Matrices thermoplastiques

Contrairement aux résines thermodurcissables, une résine thermoplastique peut subir plusieurs recyclages, ce qui permet d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques. Les résines thermoplastiques sont constituées de chaînes linéaires flexibles [34] et peuvent être ramollies à plusieurs reprises leur permettant ainsi d'être recyclées [32]. Après la mise en œuvre d'un matériau thermoplastique, les liaisons entre ses macromolécules sont des liaisons physiques faibles de type Van Der Waals, et cette transformation est ainsi réversible [35]. Les catégories de polymères thermoplastiques regroupent, entre autres, les polyoléfines, le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le polycarbonate, les polyamides et les polymères acryliques et vinyliques.

Nous présentons dans le tableau 1.5 les caractéristiques de quelques polymères thermoplastiques. Le tableau 1.6 montre également une comparaison entre les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques.

Tableau 1.4: Caractéristiques physiques et mécaniques de quelques polymères thermodurcissables [36]

Polymère	Polyesters	Résines phénoliques	Epoxyde
Masse volumique (kg/m ³)	1200	1200	1100-1500
Contrainte à la rupture (MPa)	50-80	40	60-80
Module d'élasticité (GPa)	2,8-3,5	----	3-5
Température de fléchissement sous charge (°C)	60-100	120	290

Tableau 1.5: Caractéristiques physiques et mécaniques de quelques polymères thermoplastiques [36]

Polymère	Polypropylène	Polyamide
Masse volumique (kg/m ³)	900	1140
Contrainte à la rupture (MPa)	20-35	60-85
Module d'élasticité (GPa)	1,1-1,4	1,2-2,5
Température de fléchissement sous charge (°C)	50-60	65-100

Tableau 1.6: Comparaison entre les thermodurcissables et les thermoplastiques [35]

Matrice	Thermodurcissable	Thermoplastique
Etat de base	Liquide visqueux à polymériser	Solide prêt à l'emploi
Stockage	Réduit	Illimité
Mouillabilité des renforts	Aisée	Difficile
Cycle	Long (polymérisation)	Court
Tenue au choc	Limitée	Assez bonne
Tenue thermique	Bonne	Réduite
Chutes et déchets	Perdus ou utilisés en charges	Recyclables
Conditions de travail	Emanations de solvants	Propreté

3.3. Biopolymères

Il existe une très grande variété de polymères issus de ressources renouvelables, parmi lesquels nous citons les polyesters tels que le Polyacide lactique (PLA), le poly-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV) et le poly-butylène succinate (PBS). Selon leur mode de synthèse, l'origine et la nature de leurs matières premières, une classification des polymères biodégradables en quatre grandes catégories est présentée sur la figure 1.9 [37, 38]. Il est important de noter ici qu'une confusion est faite fréquemment entre les termes biosourcé et biodégradable. En effet, un polymère biodégradable n'est pas forcément biosourcé et vice versa [7]. L'adjectif biodégradable se dit d'une substance qui peut, sous l'action d'organismes vivants, se décomposer en éléments divers dépourvus

d'effet dommageable sur le milieu naturel [39]. Le terme biosourcé caractérise tout ce qui est directement ou indirectement issu de la biomasse [7].

Le PLA est synthétisé à partir d'acide lactique obtenu par fermentation de sucres ou d'amidon. Les PHA (poly-hydroxyalkanoates), dont il existe une très grande variété (PHB, PHBV, PHBHHx, etc.), sont produits naturellement par fermentation bactériale de sucre et de lipides [40]. Le problème est que ces biopolymères sont souvent assez coûteux économiquement et présentent parfois de faibles caractéristiques mécaniques et thermiques. A titre d'exemple, le PLA a un module d'Young comparable à celui de la résine époxyde, mais son inconvénient majeur est sa fragilité [41]. En l'occurrence, le PHA a des propriétés mécaniques (notamment la résistance à la traction) moins bonnes que le PLA, mais il présente de bonnes propriétés barrières, essentiellement à l'eau, à l'oxygène, et aux gaz en général [42]. Les besoins en matériaux barrières trouvent leur place surtout dans le domaine de l'emballage ou de la protection de contenus en général. Donc, le PLA permet d'améliorer la résistance à la traction du PHA, et le PHA peut améliorer les propriétés barrières du PLA. Le PBS quant à lui, est connu par sa grande ductilité et sa faible rigidité et résistance. Ainsi, il peut à son tour améliorer la ductilité du PLA et du PHA.

Ceci dit, une des solutions pour avoir un compromis entre les caractéristiques morphologiques, chimiques, thermiques et mécaniques de ces biopolymères est d'en faire des mélanges, ce qui constitue une solution nettement moins coûteuse que de chercher à développer de nouveaux biopolymères. A cet effet, plusieurs travaux se sont intéressés à l'étude de la miscibilité des mélanges PLA/PHB [43, 44]. L'effet de la masse moléculaire sur la miscibilité [45, 46] et sur la cristallinité du PHB a été également étudié [47]. Il a été conclu que la miscibilité de ces mélanges augmente si la masse moléculaire de l'un des deux partenaires de mélange est faible [48, 49]. Le mode de préparation de ce type de mélange a une influence sur sa miscibilité [50]. Les propriétés mécaniques des mélanges PLA/PHB, et même leur aptitude à être étiré [51], ont été étudiées sans traitement [50, 52] et en utilisant le polyéthylène glycol (PEG) [53] et le Lapol 108 [54] comme plastifiants. Le dioctylphthalate, le dioctyladipate, tryacetyl glycérol, le polyadipate, le dodecanol, l'acide laurique, le tributyrin, le trilaurin et le di-n-butylphthalate ont été utilisés comme des plastifiants du PHB [55] et le glycidyl méthacrylate (GMA) [54] et le PEG [56] comme agents de comptabilisation. Les additifs à basse masse moléculaire (ester de citrate, lactique oligomérique) ont été utilisés comme des plastifiants du PLA [57]. L'effet des plastifiants PEG et de Lotader (terpolymère statistique d'éthylène, d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle et permet d'améliorer l'adhésion entre les biopolymères) sur les caractéristiques mécaniques de mélanges PLA/PHBV a été également mis en évidence [58]. Ce dernier mélange est souvent immiscible [59, 60], et ses propriétés thermomécaniques ont été

largement étudiées [61]. D'autres mélanges de PLA avec d'autres copolymères de PHA à l'exemple du PHBHHx [61] et du P(3 HB-co- 4 HB) [62], et même des mélanges ternaires ou à 3 éléments (PLA/PHBV/PBS) [63] ont été réalisés et étudiés. Les résultats reportés montrent que les propriétés thermomécaniques des mélanges sont équilibrées et sont comprises entre celles des constituants qui les composent (figure 1.10).

Dans ce travail, nous avons opté en ce qui nous concerne pour les trois types de résines : thermodurcissable, thermoplastique et biopolymère. D'abord, le choix de la résine thermodurcissable est celui de l'époxyde pour ses propriétés mécaniques intéressantes en comparaison des autres résines. Le composite à base de cette résine associée aux fibres de lin a été pris comme référence ou base de comparaison avec les autres matériaux de l'étude. Concernant le choix de la résine thermoplastique, nous avons opté pour une résine acrylique, commercialisée par Arkema sous le nom commercial Elium 150. Le principal avantage de celle-ci est son état liquide lui permettant d'être mise en œuvre à l'aide de procédés utilisés pour les résines thermodurcissables, comme l'infusion sous-vide ou le moulage par transfert de résine (Resin Transfer Moulding). Finalement, deux mélanges ternaires à base de biopolymères PLA, PHBV et PBS ont été utilisés comme matrices pour élaborer des composites à fibres de lin. Ces biopolymères ont été choisis en raison principalement de leurs propriétés mécaniques intéressantes et complémentaires.

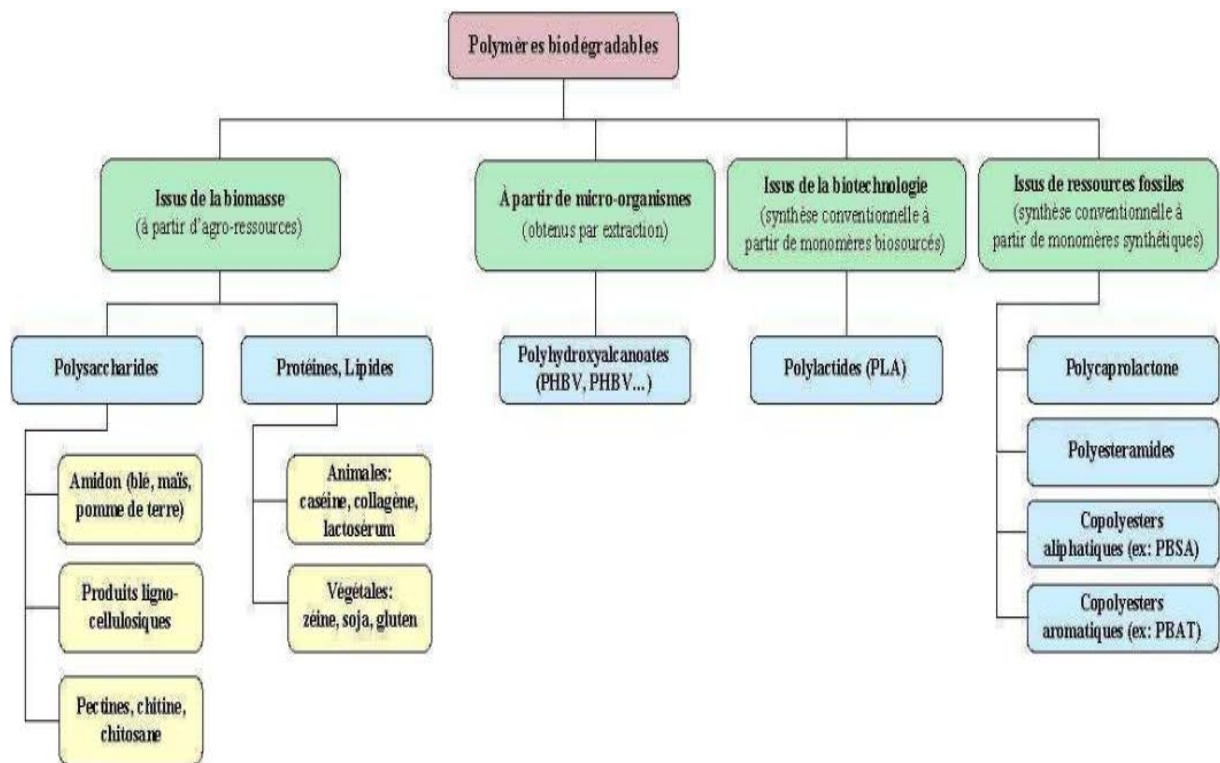


Figure 1.9: Classification des polymères biodégradables [38]

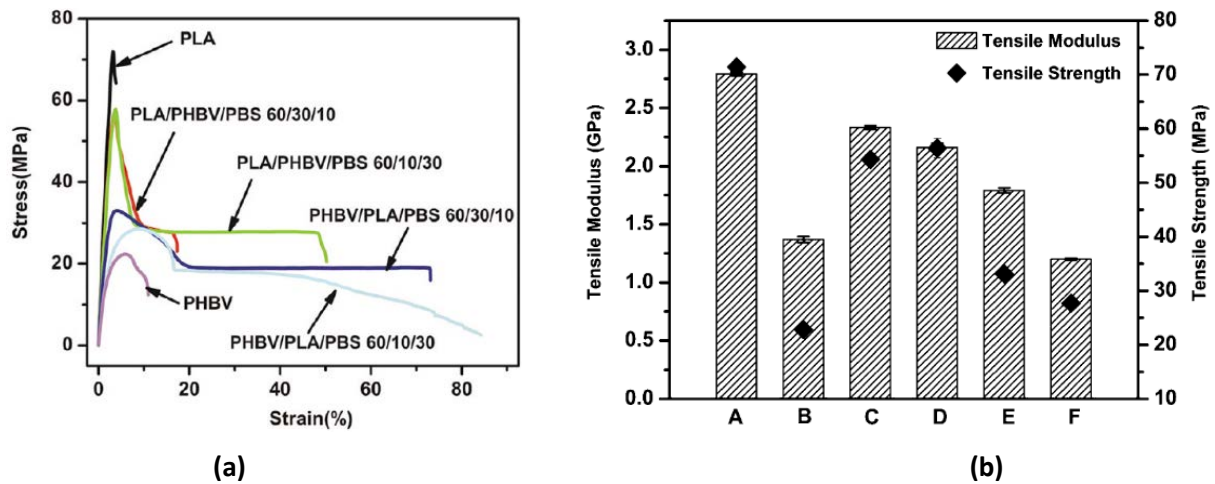


Figure 1.10: a) Courbes de traction et b) modules d'Young du PLA pur, du PHBV pur et de différents mélanges ternaires. (A) PLA pur; (B) PHBV pur; (C) PLA/PHBV/PBS 60/30/10; (D) PLA/PHBV/PBS 60/10/30; (E) PHBV/PLA/PBS 60/30/10; (F) PHBV/PLA/PBS 60/10/30 [63]

4. Composites à fibres de lin

Grâce à leur compétitivité par rapport aux fibres de verre en terme de propriétés mécaniques, les fibres de lin sont très présentes dans les composites à matrices thermodurcissables [4, 64-77], thermoplastiques [78-85] ou biopolymères [86-107].

4.1. Composites à matrices thermodurcissables renforcées par des fibres de lin

De nos jours, les matrices thermodurcissables sont les plus utilisées pour élaborer des matériaux composites à renfort végétal, le plus souvent tissé (UD, sergé, taffetas, etc.). Ces matrices sont employées sous toutes leurs formes notamment liquides car elle favorise l'imprégnation des fibres à température ambiante. D'une manière non exhaustive, nous recensons de nombreuses études qui se sont intéressées à la caractérisation mécanique de composites à matrices thermodurcissables renforcées par des fibres de lin [4, 64-77]. Ces composites ont été caractérisés à travers plusieurs types de sollicitation : traction [4, 64, 68, 70], flexion [70], cisaillement [68, 74], charge-décharge [70], compression [74], résilience [73], fluage [70] et fatigue [75, 77, 81]. Plusieurs paramètres influençant leur comportement mécanique ont été aussi analysés comme le taux de fibres [4, 68, 70, 71, 77], le titrage et le grammage des fibres de lin [69-71], la zone de prélèvement des fibres dans la tige de lin [4], la température d'essai [68, 70], la pression de mise en œuvre [68] et les traitements chimiques appliqués aux fibres [69, 71, 77].

Le comportement mécanique en traction d'un composite quasi-unidirectionnel en lin-époxyde a été étudié par Assarar et al. [64]. Ces auteurs ont remarqué que lorsqu'il est sollicité suivant la direction des fibres, le composite présente un comportement globalement non linéaire (figure 1.11). La courbe

de traction révèle une première partie linéaire au début de l'essai et une deuxième qui représente 70 % de la courbe de traction s'étalant jusqu'à la rupture finale du composite. Ces deux parties linéaires sont liées par une 3^{ème} partie, cette fois-ci non linéaire, qui représente le « genou » de la courbe de traction. Ce comportement est interprété comme une éventuelle réorientation des microfibrilles de cellulose au sein des fibres de lin. Un comportement non linéaire en traction et en cisaillement du composite UD lin-époxyde a été également observé par Gning et al. [68]. Cette non linéarité du comportement demeure observée quel que soit la température à laquelle les essais sont réalisés (figure 1.12). De plus, les propriétés de traction et de cisaillement sont meilleures lorsque les températures d'essais sont inférieures à celle de la transition vitreuse de la résine. Il convient de noter que cette bilinéarité est caractéristique des composites à matrices thermodurcissables renforcées par des fibres longues de lin [67-70]. Cela est conforme au comportement en traction de la fibre de lin seule.

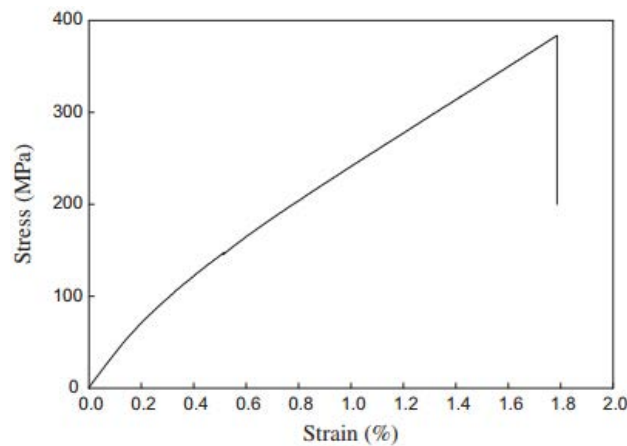


Figure 1.11: Courbe de traction d'un UD lin-époxyde chargé suivant la direction des fibres [64]

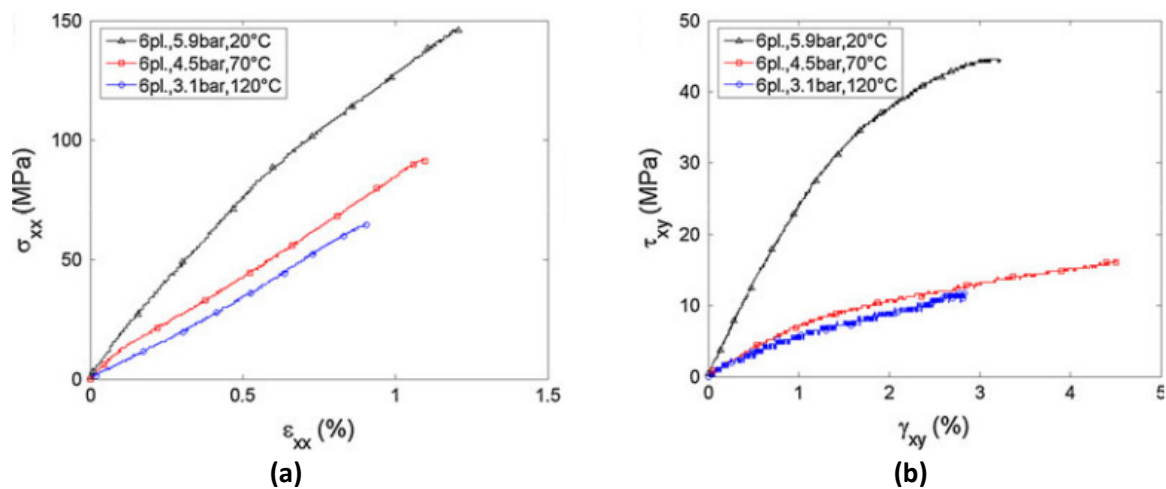


Figure 1.12: Courbe typique de composites UD lin-époxyde chargés a) en traction et b) en cisaillement [68]

L'influence de la teneur en fibres sur les propriétés mécaniques en traction des composites UD lin-époxyde a été analysée par Charlet et al. [4]. L'effet de la zone de prélèvement des fibres sur la tige de lin a été également étudié. Les résultats obtenus ont montré que le module d'Young ainsi que la résistance à la traction augmentent linéairement avec le taux de fibres alors que la déformation à la rupture garde une valeur pratiquement constante (figure 1.13). De plus, les valeurs les plus élevées des propriétés mécaniques sont celles qui correspondent aux composites renforcés par des fibres prélevées au milieu des tiges de lin. Ceci a été expliqué par le fait que les fibres de lin prélevées au milieu des tiges présentent les teneurs les plus élevées en cellulose et en polymères non cellulodiques, ce qui favorise par conséquent le transfert de charge d'une microfibrille à une autre.

Des composites lin-époxyde et verre-époxyde de type $[0/90]_{3s}$ et $[\pm 45]_{3s}$ ayant une fraction volumique d'environ 43% ont été testés en fatigue traction-traction par Liang et al. [75] en contrôlant la charge. Les courbes contraintes spécifiques en fonction du nombre de cycles (SS-N) montrent que l'endurance en fatigue des composites lin-époxyde $[0/90]_{3s}$ est inférieure à celle du verre-époxyde $[0/90]_{3s}$ (figure 1.14a). Par contre, la pente du lin-époxyde est plus faible que celle du verre-époxyde, indiquant ainsi une diminution du niveau de charge moins importante avec la durée de vie. De plus, la prolongation des courbes (SS-N) des deux composites montre qu'elles peuvent se croiser pour des contraintes inférieures à 24 MPa, ce qui signifie que le lin-époxyde résiste mieux que le verre-époxyde pour des faibles contraintes spécifiques. Un phénomène inverse est observé pour le lin-époxyde $[\pm 45]_{3s}$ et le verre-époxyde $[\pm 45]_{3s}$ (figure 1.14b). La perte totale de rigidité des composites lin-époxyde et verre-époxyde $[\pm 45]_{3s}$ est de 15-20% et 50-70%, respectivement. Cela indique que les composites renforcés par des fibres de lin résiste mieux que les composites renforcés par des fibres de verre dans la plage de vie étudiée.

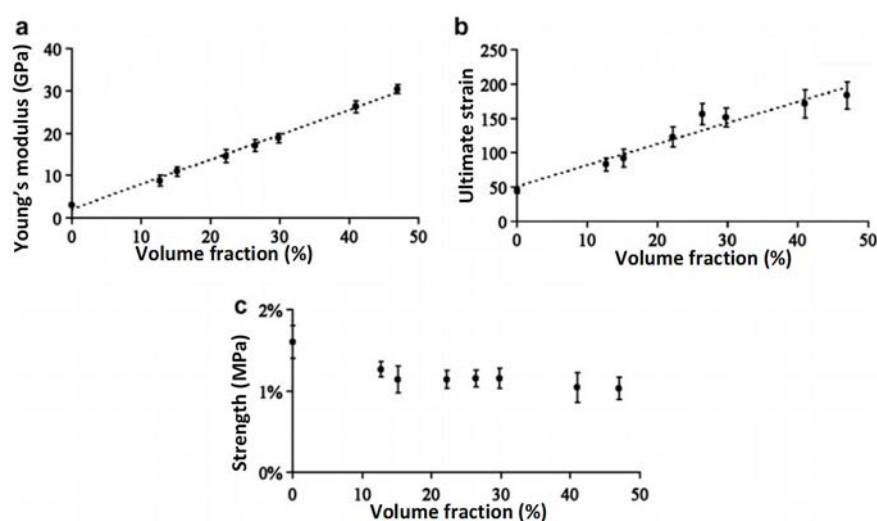


Figure 1.13: Influence de la fraction volumique des fibres sur les propriétés mécaniques des composites UD lin-époxyde: a) module d'Young, b) résistance à la traction et c) déformation à la rupture [4]

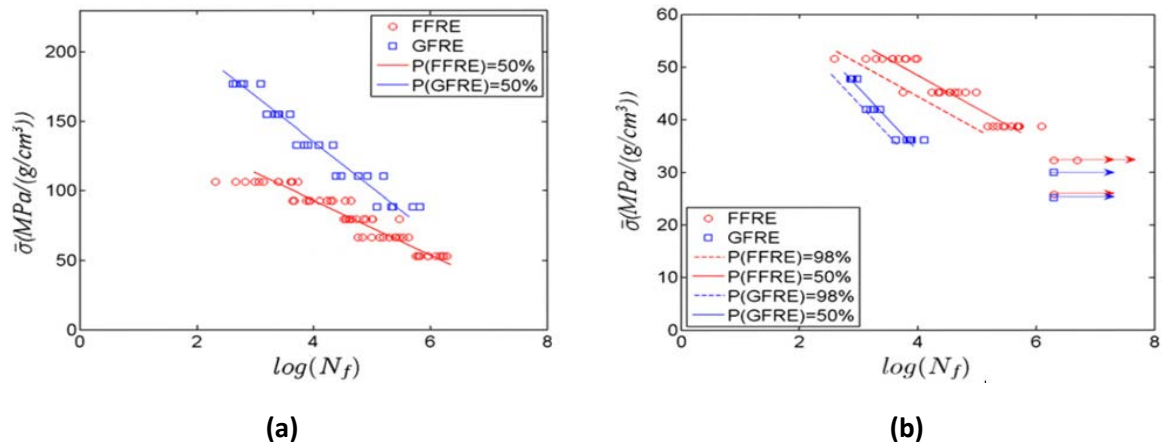


Figure 1.14: Courbes S-N spécifiques des composites multicouches lin-époxyde et verre-époxyde pour un schéma d'empilement a) $[0/90]_{3s}$ et b) $[\pm 45]_{3s} [75]$

4.2. Composites à matrices thermoplastiques renforcées par des fibres de lin

L'amélioration des caractéristiques mécaniques des résines thermoplastiques permet d'accroître leur utilisation dans les structures composites à renfort végétal. Cependant, leur développement dans le domaine des composites reste limité en raison de la nécessité de transformations à hautes températures de produits solides [36]. Néanmoins, le caractère recyclable de composites à matrices thermoplastiques renforcées par des fibres de lin a incité de nombreux auteurs à s'intéresser à la caractérisation de leur comportement mécanique [78, 79, 80-85, 108-117]. A cet effet et afin d'étudier leur aptitude pour être utilisés dans des applications structurales, plusieurs matériaux à matrices thermoplastiques ont été caractérisés en traction [81-85, 108-112], en flexion [80-82, 85, 112, 113], en charge-décharge [83, 84, 112] et même au choc [80, 81].

Par ailleurs, en raison de la nature granulaire des résines thermoplastiques, le renfort utilisé est souvent constitué de fibres courtes dont la longueur est de l'ordre de quelques millimètres [108, 109, 111, 114, 115, 117]. Ceci peut éventuellement limiter l'utilisation de ce type de matériaux notamment pour des applications structurales. Cependant, la nouvelle résine thermoplastique liquide (Elium 150), récemment commercialisée par Arkema, a permis d'élaborer des matériaux composites à fibres longues naturelles ou usuelles selon des procédés identiques à ceux utilisés pour les résines thermodurcissables. A cet effet, Monti et al. [83, 84, 112] ont étudié le comportement mécanique et les endommagements microstructuraux qui peuvent apparaître au sein des composites à matrice Elium renforcée par des fibres longues (UD) de lin. Leur comportement mécanique en traction monotone et en charge-décharge est présenté sur la figure 1.15. Les résultats obtenus montrent que le comportement de ces composites est non linéaire contrairement aux composites classiques verre-époxyde, qui possèdent un comportement linéaire jusqu'à la rupture (figure 1.15). Les courbes de

charge-décharge révèlent aussi que la rigidité initiale de chaque cycle diminue pour les premiers cycles, synonyme de la présence d'endommagement. A partir du quatrième cycle, la rigidité augmente avec le nombre de cycles en dépassant de près de 10% la rigidité initiale du premier cycle, et ce malgré l'augmentation de la déformation plastique permanente. D'autre part, les observations microscopiques effectuées sur des échantillons non testés et sur les faciès de rupture ont révélé l'existence de plusieurs mécanismes d'endommagement [83]. D'abord, les faisceaux de fibres ne sont pas bien liés à la matrice ce qui confirme l'existence de couches de matière organique qui entourent les fibres de lin. Après sollicitation du matériau, des décohésions interfaciales apparaissent entre les faisceaux de fibres et la matrice et entre les fibres unitaires à l'intérieur des faisceaux. Des microfissurations de la matrice et des arrachements de fibres ont été également observés. De plus, il s'avère aussi que les fibres de lin arrachées sont endommagées par des fissurations transversales en particulier au niveau des zones de plissement (kink band).

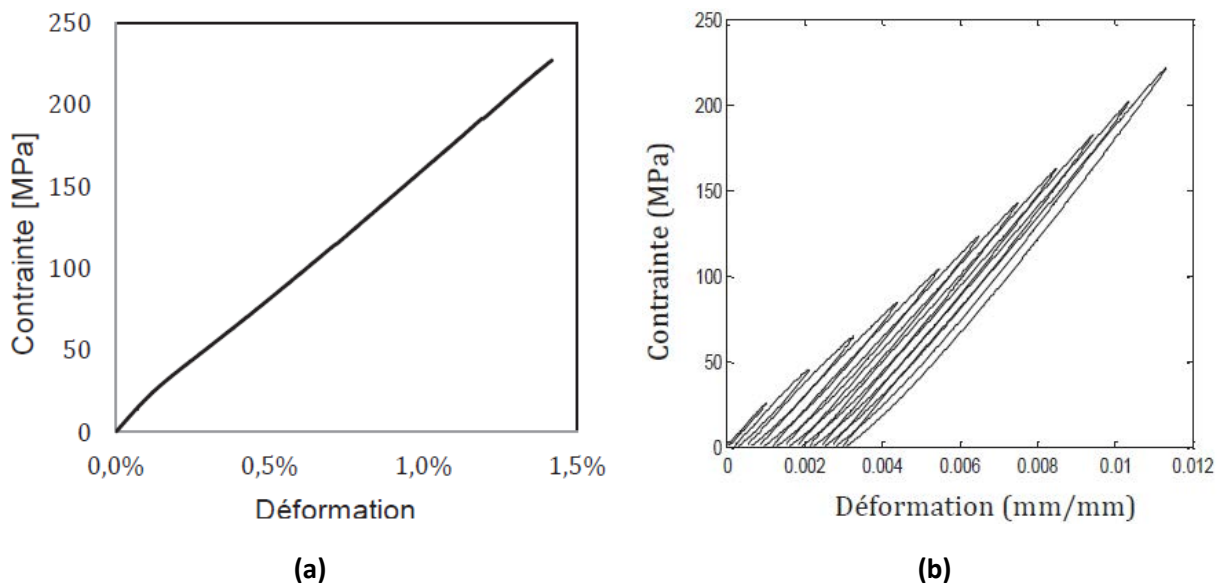


Figure 1.15: Comportement a) en traction axiale et b) en charge-décharge en traction du composite unidirectionnel lin-Elium [84]

4.3. Composites à matrices biopolymères renforcées par des fibres de lin

Dans l'objectif de trouver une alternative intéressante aux composites issus de ressources fossiles (à base de résines thermodurcissables ou thermoplastiques), plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude des composites à base de biopolymères renforcés par des fibres de lin [86-107]. En plus de leur recyclabilité, ces matériaux sont aussi biodégradables et biosourcés. Les premiers travaux portant sur l'étude de ces biocomposites se sont focalisés principalement sur l'influence de plusieurs paramètres à savoir la teneur en fibre [87, 86, 88, 118, 119, 120, 121], le traitement physique ou chimique utilisé

[89-93], l'ajout d'agents de compatibilité ou plastifiants [90-98, 101, 102, 122, 123], le procédé et les conditions de mise en œuvre [86, 88, 92, 93, 99], les conditions environnementales [100] et le recyclage [87]. D'autres travaux se sont également intéressés à la caractérisation interfaciale fibre-matrice à l'échelle microscopique, en utilisant des tests de déchaussement et d'arrachement [89, 101, 122-125], mais aussi nanoscopique en utilisant la microscopie à force atomique [101]. D'autres travaux ont porté sur la biodégradabilité [88, 90, 103] et le vieillissement [104-106] de ces matériaux. De nouveaux indicateurs de performance, permettant d'évaluer les propriétés mécaniques et environnementales des biocomposites, ont été proposés afin de justifier le choix de ces matériaux par rapport aux composites classiques [107].

Pour avoir une idée sur le comportement mécanique de ce type de matériaux, nous détaillons à titre d'exemple l'étude réalisée par Nassiopoulos et Njuguna [100]. Dans ce travail, les performances thermomécaniques des biocomposites à matrice PLA renforcée par des fibres longues de lin ont été analysées. L'étude a été réalisée sous différents modes de chargement et différentes conditions environnementales. Selon les auteurs, une résistance à la traction de 72 MPa et une rigidité de 13 GPa indiquent que le lin-PLA peut être utilisé dans des applications structurales. Par rapport au composite lin-époxyde, le lin-PLA montre plus de rigidité et moins de résistance à la traction (figure 1.16). D'autre part, Nassiopoulos et Njuguna [100] ont montré que les propriétés du composite lin-PLA sont énormément affectées par le changement de température. Ainsi, à 50°C, la rigidité est réduite de moitié pour atteindre une valeur de 5 GPa à 110°C, et la résistance ultime est significativement réduite (15,5 MPa à 110°C), alors que l'allongement à la rupture augmente. De plus, la vitesse de déformation a un effet sur le comportement visqueux du matériau. La rigidité et la résistance à la traction augmentent avec la vitesse de déformation, tandis que l'allongement à la rupture diminue.

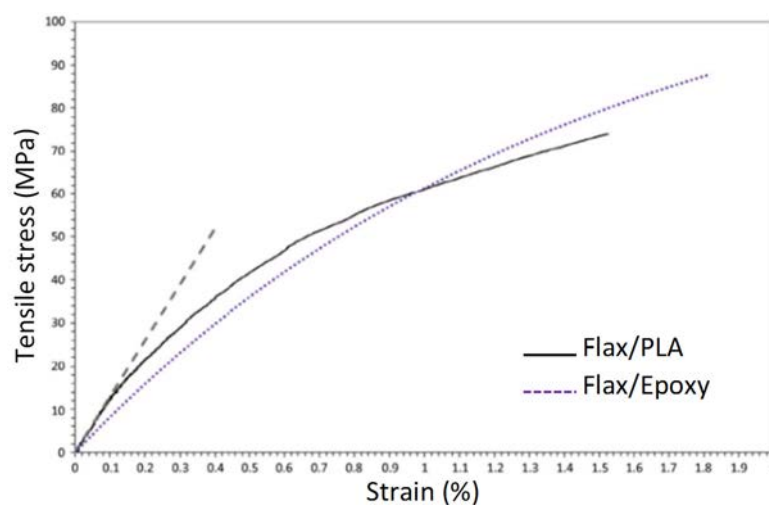


Figure 1.16: Courbes de traction des composites lin-PLA et lin-époxyde [100]

Nous résumons dans le tableau 1.7 les caractéristiques mécaniques en traction de quelques matériaux composites à base de matrices thermodurcissables, thermoplastiques ou biopolymères renforcées par des fibres longues de lin.

Tableau 1.7: caractéristiques mécaniques en traction de quelques matériaux composites à base de matrices thermodurcissable, thermoplastique ou biopolymère renforcées par des fibres longues de lin.

Matrice	Matériau	Procédé de fabrication	Taux de fibres (%)	Propriétés mécaniques en traction	Réf
Thermodurcissable	Lin (UD)-époxyde	Moulage par compression à température ambiante	20,1 (en volume)	$E=16,7 \pm 3,7$ $\sigma_{max}=127\pm14$ $\epsilon_r=0,9\pm0,2$	[4]
	Lin (tissu)-époxyde	Infusion sous vide	39,1 (en masse)	$E=8,96\pm0,19$ $\sigma_{max}=126,93\pm6,34$ -	[67]
	Lin (UD)-époxyde	Moulage au contact	43,9 $\pm$ 1,5 (en volume)	$E=22,8\pm1,0$ $\sigma_{max}=318\pm12$ $\epsilon_r=1,65\pm0,05$	[74]
	Lin (UD)-polyester	Infusion sous vide	26,9 $\pm$ 0,1 (en volume)	- $\sigma_{max}=236,30\pm12,00$ -	[76]
	Lin (sergé)-époxyde	Moulage par transfert de résine (RTM)	50,0 (en volume)	$E=7,60\pm0,40$ $\sigma_{max}=90,00\pm4,80$ $\epsilon_r=1,85\pm0,20$	[100]
Thermoplastique	Lin (UD)-polypropylène	Moulage par thermo-compression	17,4 (en volume)	$E=11,16\pm5,07$ $\sigma_{max}=89,90\pm25,30$ $\epsilon_r=1,80\pm0,54$	[82]
	Lin (UD)-Elium	Infusion sous vide	35,0-40,0 (en volume)	$E=23,30\pm1,16$ $\sigma_{max}=225,00\pm8,85$ -	[83]
	Lin (UD)-polypropylène	Film stacking	49,0 (en volume)	$E=32,90\pm1,40$ $\sigma_{max}=266,00\pm13,00$ $\epsilon_r=1,18\pm0,04$	[110]
	Lin (UD)-polyamide 11	Film stacking	50,0 (en volume)	$E=30,00\pm2,10$ $\sigma_{max}=258,00\pm12,00$ $\epsilon_r=1,05\pm0,07$	[110]
Biopolymère	Lin (fibres longues)-PLA	Moulage par thermo-compression	30,0 (en masse)	$E=8,30\pm0,60$ $\sigma_{max}=53,00\pm3,10$ $\epsilon_r=1,00\pm0,20$	[95]
	Lin (fibres longues)-PLA	Moulage par thermo-compression	40,0 (en masse)	$E=7,30\pm0,50$ $\sigma_{max}=44,00\pm7,20$ $\epsilon_r=0,90\pm0,20$	[95]
	Lin (sergé)-PLA	Moulage par thermo-compression	40,0 (en volume)	$E=13,00\pm0,90$ $\sigma_{max}=72,20\pm2,00$ $\epsilon_r=1,50\pm0,08$	[100]

E : Module de traction, σ_{max} : Contrainte maximale à la traction et ϵ_r : Déformation à la rupture.

5. Vieillissement

5.1. Généralités

La notion du vieillissement des matériaux composites est généralement évoquée lorsqu'il s'agit de mécanismes d'évolution dans le temps de leur composition [126]. Cette modification peut être due à une instabilité propre au matériau suite à une interaction avec l'environnement extérieur [127, 128]. La température et l'humidité sont les principaux facteurs qui affectent la pérennité des propriétés mécaniques des matériaux composites au cours du temps [129]. Nous évoquerons aussi d'autres paramètres à savoir l'oxygène, les produits chimiques en contact avec le matériau et les efforts appliqués (fluage, fatigue, etc.) [126]. Dans la suite de cette étude bibliographique, nous nous intéresserons particulièrement au comportement diffusif des composites à fibres naturelles en présence de l'eau ou de l'humidité. L'évolution de leurs propriétés mécaniques au cours du temps de vieillissement sera aussi mise en exergue. Mais avant de détailler cette partie, il convient de définir quelques notions nécessaires pour comprendre et analyser les phénomènes physiques et chimiques qui peuvent avoir lieu au sein des matériaux composites vieillissants.

5.1.1. Cinétique de diffusion

Les polymères immergés dans l'eau ou exposés à un environnement humide ont généralement tendance à absorber des molécules d'eau à travers les surfaces qui sont en contact direct avec cet environnement. Les molécules d'eau occupent ensuite l'espace entre les réseaux macromoléculaires et conduisent à une augmentation de la masse du matériau au cours du temps. La cinétique d'absorption d'eau dépend de la nature du polymère, des caractéristiques de l'eau (son pH et sa salinité) et d'autres paramètres thermodynamiques [31]. Dans le cas où la diffusion d'eau n'entraîne pas d'endommagement, l'absorption d'eau tend vers un équilibre qui se manifeste par un plateau de saturation correspondant à une égalité des potentiels chimiques de l'eau dans le polymère et dans le milieu environnant [7].

Le comportement diffusif des matériaux polymères et composites est souvent basé sur le modèle de Fick. Toutefois, leur comportement de diffusion est parfois décrit par des modèles de diffusion non-Fickiens (figure 1.17). La courbe F de la figure 1.17 est associée à un comportement Fickien montrant une évolution linéaire de la masse en fonction de la racine carrée du temps, suivie d'un palier de saturation. La partie linéaire de cette courbe renseigne sur la diffusivité des molécules d'eau qui dépend de la vitesse de pénétration de l'eau dans le matériau. Le palier de saturation présente la masse d'eau absorbée par le matériau lorsque le temps de vieillissement tend à l'infini.

Les courbes A et B de la figure 1.17 présentent les anomalies de diffusion et sont liées aux matériaux polymères présentant un comportement de diffusion sans plateau de saturation. La courbe A est associée à un comportement pseudo-Fickien alors que la courbe B est caractérisée par la présence de deux paliers de saturation. Ces deux courbes peuvent être prédites par le modèle de Langmuir. Plus de détails sur la formulation analytique des deux modèles de Fick et de Langmuir sont reportés dans le chapitre 3.

Les courbes C et D de la figure 1.17 présentent des comportements diffusifs typiques pour certains polymères. La courbe C montre une augmentation rapide de la masse d'eau absorbée causée par des endommagements mécaniques. La courbe D se manifeste par un effet inverse montrant une perte de masse d'eau absorbée en raison d'endommagements chimiques.

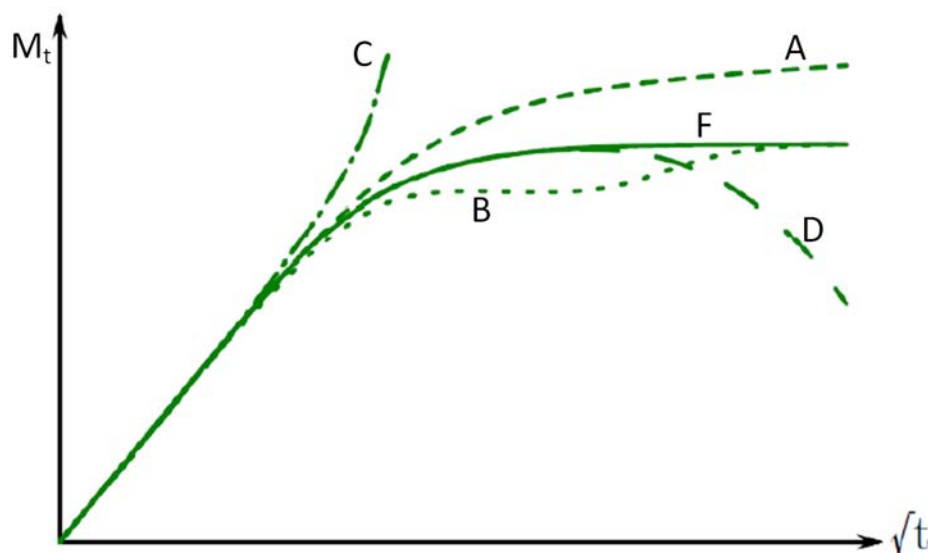


Figure 1.17: Courbes gravimétriques d'absorption d'eau [31]. (F) comportement de Fick, (A) comportement de pseudo-Fick, (B) diffusion en deux paliers, (D) diffusion avec endommagement chimique, (C) diffusion avec endommagement mécanique

5.1.2. Plastification

L'absorption d'eau par les composites à fibres naturelles a de nombreuses conséquences parmi lesquelles la plastification. Les molécules d'eau se fixent sur les groupes hydrophiles des chaînes macromoléculaires de la matrice et conduisent à une augmentation de la mobilité moléculaire (figure 1.18). Ce phénomène se traduit par un comportement plus ductile du matériau et une diminution de la température de transition vitreuse [127, 130]. Le polymère vieilli dans l'eau possède une température de transition vitreuse T_g comprise entre celle du même polymère non vieilli T_{gp} et celle de

l'eau T_{gw} : $T_{gw} \leq T_g \leq T_{gp}$ sachant que la température de transition vitreuse de l'eau varie généralement autour de -150°C [130].

Le phénomène de plastification croît avec la concentration d'eau dans le polymère. De plus, à une concentration d'eau constante, l'effet de plastification est d'autant plus important que les polymères possèdent une température de transition vitreuse T_{gp} élevée.

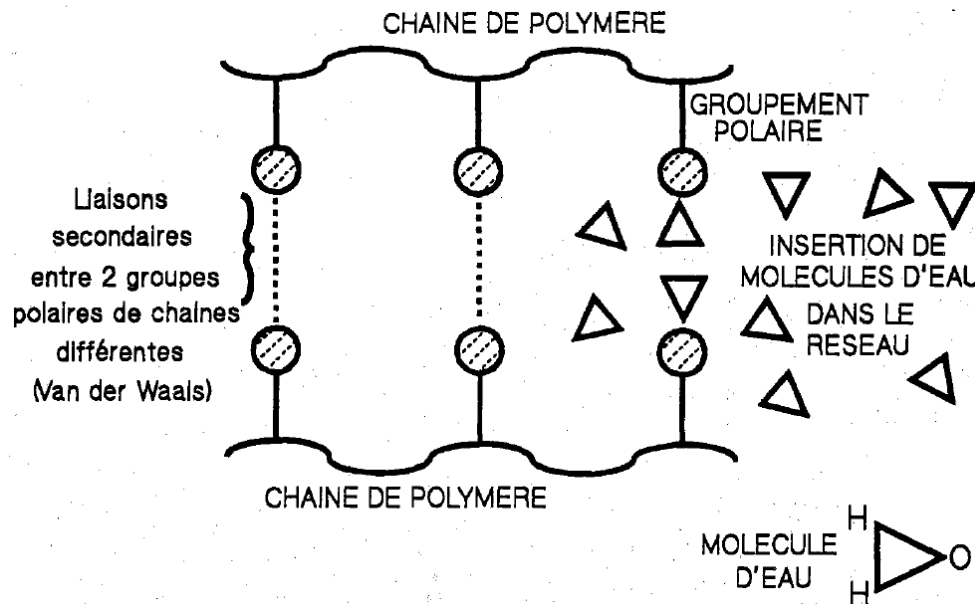


Figure 1.18: Schéma de la plastification [131]

5.1.3. Gonflement

Le gonflement d'un composite est la variation de son volume suite à une prise de masse directement liée à l'absorption d'eau. Au cours de leur diffusion au sein du polymère, les molécules d'eau s'insèrent progressivement entre les chaînes moléculaires, en remplissant le volume libre qui se présente sous la forme de petites cavités entre les mailles du réseau. Ces cavités sont dépendantes de l'état thermodynamique du réseau. Les molécules d'eau viennent ensuite se loger et remplir ces interstices en fonction de leur taille [7]. Ce remplissage se traduit par un écartement des chaînes macromoléculaires et génère ainsi, à l'échelle macroscopique, un gonflement du polymère ou du composite [31] (figure 1.19).

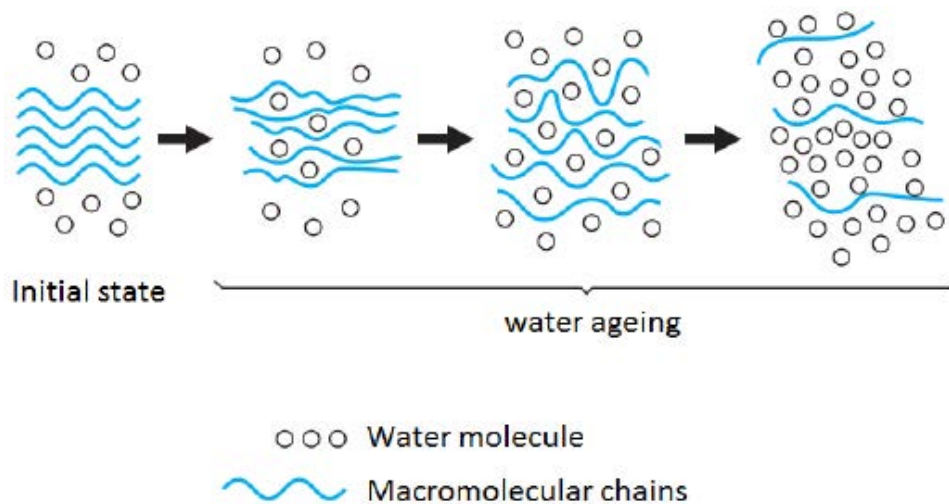


Figure 1.19: Représentation schématique de la pénétration d'eau dans le polymère [31]

Il est généralement observé que le début d'absorption d'eau n'entraîne pas un gonflement important du matériau vieilli (figure 1.20) [7, 16, 34]. Ceci est expliqué par le fait que l'eau commence par remplir les cavités entre les chaînes du polymère sans entraîner de gonflement. Par la suite, la prise de masse entraîne une augmentation du volume total du matériau via divers phénomènes comme les liaisons hydrogènes et la plastification. Le gonflement réel du matériau est donc toujours inférieur au gonflement théorique. Cela signifie que la prise totale de volume est plus faible que le volume total d'eau absorbé au cours du vieillissement (figure 1.20). La cinétique de gonflement est généralement modélisée en utilisant l'analogie avec la dilatation thermique et en s'appuyant sur la variation de concentration en eau.

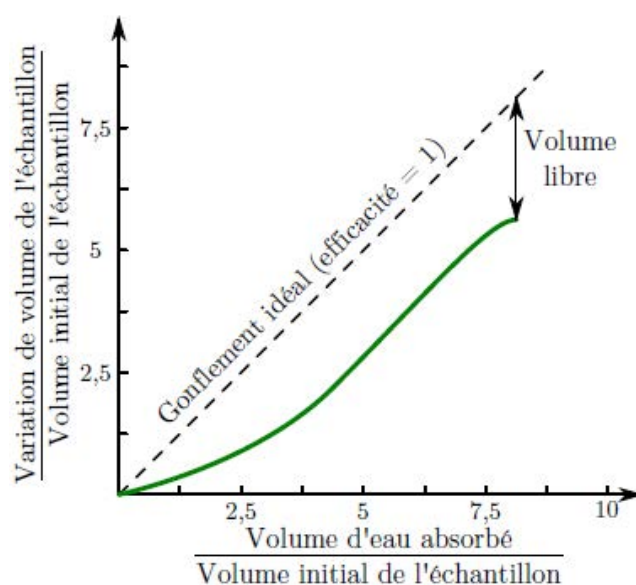
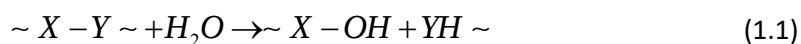


Figure 1.20: Exemple de cinétique de gonflement avec seuil [7]

5.1.4. Hydrolyse

La diffusion d'eau dans les matériaux polymériques provoque aussi d'autres phénomènes d'ordre chimique connus sous le nom « hydrolyse ». En présence des molécules d'eau, le mécanisme d'hydrolyse induit une coupure des chaînes moléculaires du polymère, conduisant ainsi à la formation de deux chaînes brisées : un ion hydrogène lié à l'une des extrémités de la chaîne et un ion hydroxyde à l'autre extrémité, comme l'illustre l'équation chimique suivante :



Les espèces les plus susceptibles d'être hydrolysés sont les groupes esters, les groupes amides ainsi que les groupes époxydes [132]. L'incidence de ce type d'endommagement sur la dégradation des polymères peut être mesurée soit par une diminution de la masse moléculaire [7], une diminution de la température de transition vitreuse ou une perte irréversible des propriétés mécaniques [133].

5.2. Vieillessement hydrique des composites à fibres naturelles

5.2.1. Comportement de diffusion des fibres naturelles

Grâce à leur forte cristallinité, les fibres de verre diminuent le taux d'absorption d'eau dans les composites. En revanche, les fibres naturelles montrent une forte sensibilité aux molécules d'eau en les piégeant entre leurs microfibrilles [9]. Dans un milieu humide, les différents polymères constituant les fibres naturelles se comportent différemment en fonction de leurs propriétés hydrophiles, liées à la présence des groupements hydroxyles et des groupes oxygénés qui attirent les molécules d'eau grâce aux liaisons hydrogènes [134]. L'hémicellulose et la pectine sont les principaux constituants responsables de l'absorption d'eau [135, 136]. Bien que la cellulose amorphe et la lignine soient aussi hydrophiles [7], une teneur élevée en hémicelluloses provoque une sorption d'humidité et une biodégradation importantes [129]. La morphologie des fibres naturelles liée à leurs parties creuses diminue leur densité apparente ce qui augmente aussi leur pouvoir hygroscopique [129]. En s'infiltrant dans les fibres, l'eau réduit la cohésion entre les microfibrilles et agit comme un plastifiant [6, 21] en transformant la matrice pectique, initialement fragile, en un gel pratiquement fluide [137]. De plus, la teneur en humidité de la fibre naturelle influence son degré de cristallinité et de gonflement [129]. Cependant, sa structure anisotrope rend son gonflement dans le sens axial ou transverse différent. En effet, le gonflement dans le sens transverse peut atteindre 25% entre l'état sec et la saturation. En revanche, le gonflement axial reste négligeable et n'excède pas 3% [7, 138] (tableau 1.8).

Tableau 1.8: Comportement de quelques fibres naturelles sous conditions humides [7].

Fibre	Absorption à 20°, 65% HR (%)	Absorption massique maximale (%)	Gonflement transverse maximale (%)	Gonflement axial maximale (%)
Lin	7-12	50-55	20-25	0,05-0,2
Jute	8,5-17	25-35	20-22	0,37
Sisal	10-22	30-45	18-20	
Coton	7-25	45-50	7-20	1,1-2,8

Le comportement de diffusion mettant en exergue la nature hydrophile des fibres naturelles a été étudié dans plusieurs travaux [9, 139-147]. La plupart de ces contributions ont utilisé des modèles physiques appliqués aux polymères pour décrire les courbes d'absorption d'eau des fibres naturelles, à l'instar des lois de Fick et de Langmuir. A titre d'exemple, Celino et al. [139] ont utilisé ces deux modèles pour décrire le comportement diffusif de quatre fibres naturelles exposées à deux conditions de vieillissement (figure 1.21 et 1.22). Les quatre fibres étudiées ont montré un comportement diffusif quasi-similaire. D'autre part, il apparaît que le modèle de Langmuir décrit correctement le comportement des fibres immergées dans l'eau (figure 1.22) tandis que celui Fick est mieux adapté au vieillissement en humidité relative (figure 1.22). Les coefficients de diffusion ainsi que la masse à saturation des quatre fibres sont reportés dans le tableau 1.9. En immersion totale, le coefficient de diffusion de la fibre de sisal est pratiquement deux fois plus grand que celui des autres fibres. D'après Celino et al. [139], ce constat est lié à une présence plus importante de constituants amorphes dans la fibre de sisal. Il s'avère aussi que les conditions de vieillissement influent considérablement sur le comportement diffusif des fibres naturelles. En effet, la masse à saturation de la fibre de lin est de 12% dans le cas du vieillissement en l'humidité relative comparativement à 62,5% dans le cas d'immersion totale dans l'eau. De plus, le coefficient de diffusion de la fibre de lin vieillie en humidité relative est 160 fois plus grand que celui calculé en immersion totale (tableau 1.9). Selon Celino et al. [139], cette différence peut être justifiée par la géométrie des échantillons. En effet, le volume libre au sein des fibres naturelles est rempli par l'eau liquide durant l'immersion dans l'eau et par la vapeur lorsque les fibres sont exposées à l'humidité relative. Comme la vapeur pourrait être libérée facilement à cause de l'état gazeux des molécules d'eau, le gain de masse est moins important dans le cas du vieillissement à l'humidité relative.

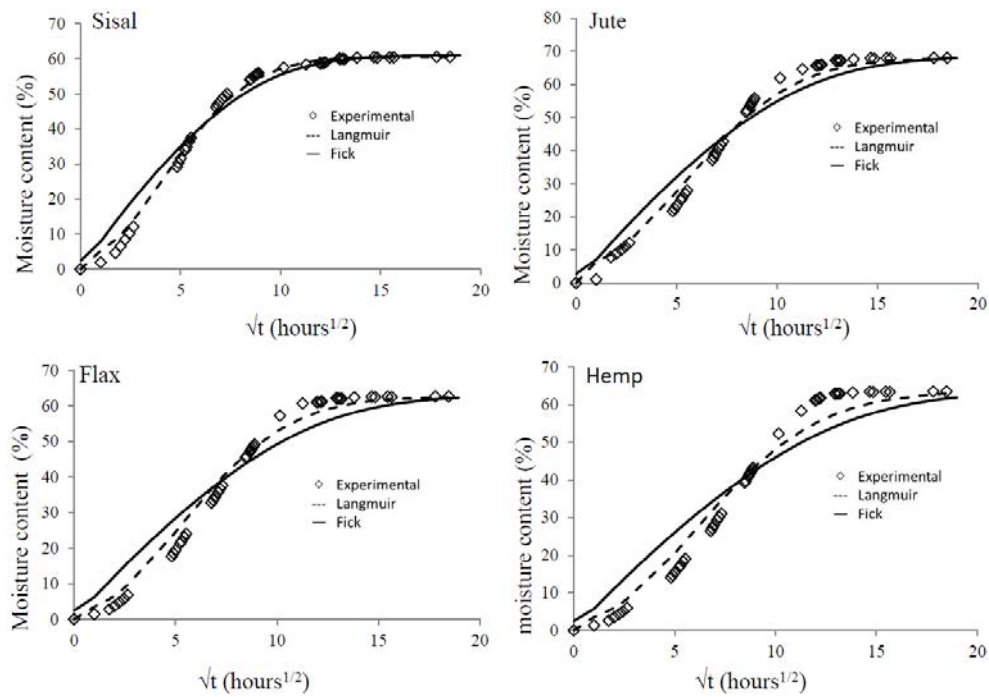


Figure 1.21: Courbes d'absorption des fibres de lin, sisal, jute et chanvre immergées dans l'eau [139]

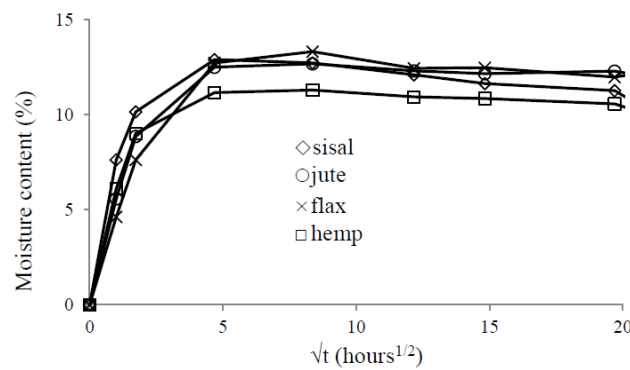


Figure 1.22: Courbes d'absorption des fibres de lin, sisal, jute et chanvre soumises à un vieillissement hygrothermique (80% HR à 23°C) [139]

Tableau 1.9: Paramètres de diffusion de quelques fibres naturelles [139]

Modèle	Paramètres	Sisal	Jute	Lin	Chanvre
Immersion totale dans l'eau à température ambiante					
Fick	D (mm ² /s)	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$
	M_{∞}	60,6	67,8	62,5	63,0
Langmuir	D (mm ² /s)	$9,10 \cdot 10^{-6}$	$5,90 \cdot 10^{-6}$	$6,80 \cdot 10^{-6}$	$5,60 \cdot 10^{-6}$
	β (s ⁻¹)	$8,25 \cdot 10^{-6}$	$4,95 \cdot 10^{-6}$	$5,75 \cdot 10^{-6}$	$4,25 \cdot 10^{-6}$
	M_{∞} (%)	60,6	67,8	62,5	63,0
Vieillissement en humidité relative 80%					
Fick	D (mm ² /s)	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$4,02 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$
	M_{∞} (%)	11,2	12,3	12,0	10,5

D : coefficient de diffusion, β : probabilité que les molécules d'eau liées deviennent mobiles, M_{∞} est la masse à saturation.

Dans un autre travail, Gouanvé et al. [147] ont étudié le comportement diffusif des fibres de lin exposées à un vieillissement hygrothermique à 25°C. Le modèle de Fick exprimé dans un repère cylindrique a été utilisé pour décrire les courbes de sorption des fibres de lin. En variant le taux d'humidité relative, les auteurs ont constaté que la diffusivité des fibres de lin augmente pour des faibles taux d'humidité puis diminue pour des taux d'humidité relative élevés. Cela est dû à l'immobilisation des molécules d'eau absorbées par agrégation. Dans une autre étude, Roudier [9] a analysé le comportement diffusif de la fibre de lin conditionnée en humidité relative à 33, 50 et 75%. Il a constaté que la masse à saturation croît avec l'humidité (figure 1.23a). D'autre part, le coefficient de diffusion de la fibre de lin évolue d'une manière quasi-linéaire avec l'humidité relative (figure 1.23b).

Stamboulis et al. [143] ont étudié l'effet du traitement thermique (Duralin) des fibres de lin sur leurs propriétés de diffusion en humidité relative de 66%. Ils ont trouvé que le comportement diffusif des fibres non traitées suit la loi de Fick avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $4,04 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$ (figure 1.24a). D'autre part, le traitement des fibres induit une diminution du coefficient de diffusion (figure 1.24a) et de la masse à saturation (figure 1.24b).

Contrairement aux travaux cités précédemment et qui ont rapporté des coefficients de diffusion de l'ordre de $10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$ pour des fibres naturelles assujetties à l'humidité, Mannan et Talukder [144] ont trouvé un coefficient de diffusion des fibres de jute d'environ $3,37 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$, soit une différence de plus de 3 décades. Ces fibres ont été vieilles dans un milieu humide à 51% HR. La courbe de sorption présente un comportement Fickien avec une masse à saturation atteignant 11,7% (Figure 1.25). Le même ordre de grandeur a été rapporté par Gouanvé et al. [147] qui ont obtenu un coefficient de diffusion de l'ordre de $6,50 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$ pour des fibres de lin soumises à un conditionnement humide.

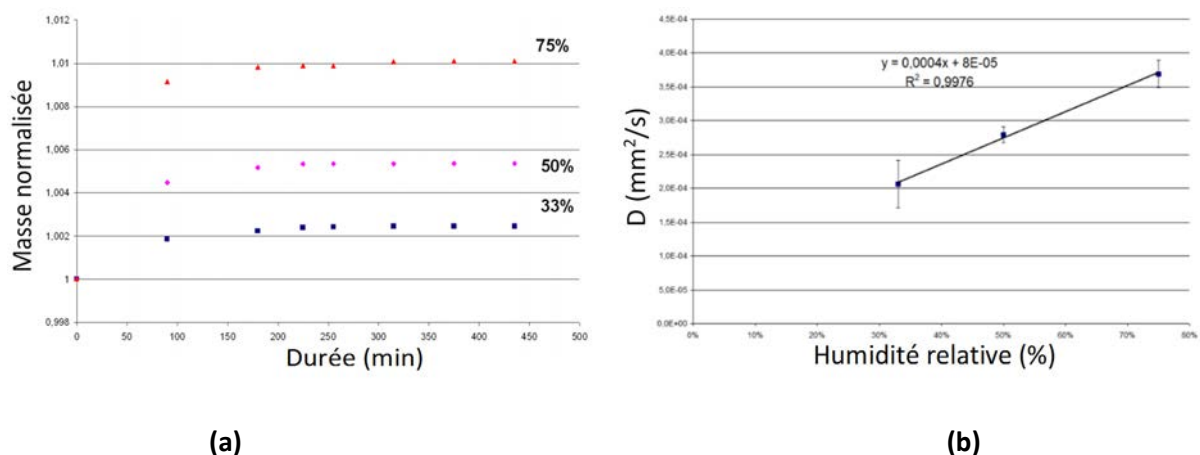


Figure 1.23: a) Masse normalisée des échantillons et b) coefficient de diffusion pour différentes humidités relatives [9].

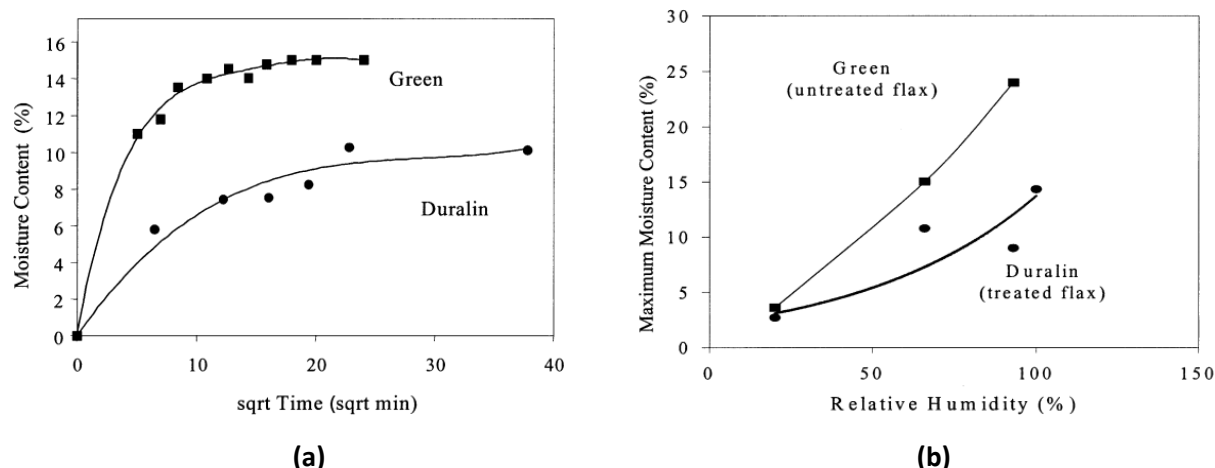


Figure 1.24: a) Courbes de sorption des fibres de lin non traitées (Green) et traitées thermiquement (Duralin) pour une humidité relative de 66%. b) Masse à saturation des fibres de lin conditionnées à différentes humidités relatives [143]

L'effet de plusieurs traitements chimiques sur le comportement d'absorption des fibres d'alfa complètement immergées dans l'eau a été investigué par Bessadok et al. [145]. Tous les traitements chimiques ont conduit à une diminution de la sorption d'eau par les fibres d'alfa notamment avec le traitement par styrène (tableau 1.10). Les mêmes traitements chimiques ont été effectués afin d'améliorer les propriétés de diffusion des fibres naturelles d'agave [146]. Comme notre choix s'est porté sur la fibre de lin, nous récapitulons dans le tableau 1.11 ses paramètres de diffusion d'eau lorsqu'elle est soumise à différentes conditions de vieillissement.

Tableau 1.10: Masses à saturation des fibres d'alfa traitées et non traitées [146].

	Non traitée	MA	AC	AA	S
$M_{\infty}(\%)$	140	14,8	64,9	63,6	11,8

MA : anhydride maléique, AC : acétylation, AA : acide acrylique, S : styrène.

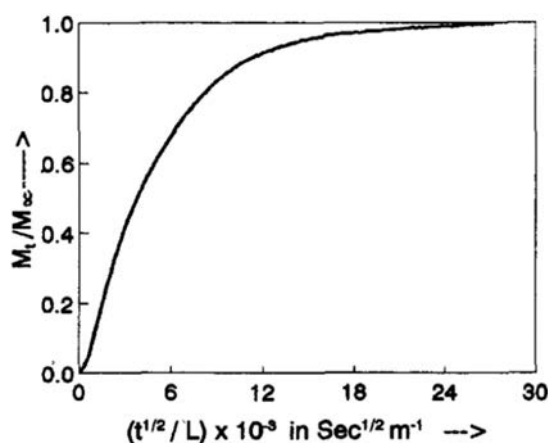


Figure 1.25: Courbe de sorption de la fibre de jute soumise à une humidité relative de 51% [144]

Tableau 1.11: Paramètres de diffusion de la fibre de lin assujettie à différentes conditions de vieillissement.

Conditions de vieillissement	Modèle de diffusion	Paramètres de Diffusion	Références
Immersion dans l'eau à température ambiante	Fick et Langmuir	D (Fick)= $1,19 \times 10^{-6}$ D (Lang)= $6,80 \times 10^{-6}$ $M_{\infty}=62,5$	[139]
Humidité relative de 80% à 23°C	Fick	$D=2,00 \times 10^{-4}$	[139]
Humidité relative de 33 % à température ambiante	Fick	$D=2,06 \times 10^{-4}$	[9]
Humidité relative de 50% à température ambiante	Fick	$D=2,79 \times 10^{-4}$	[9]
Humidité relative de 75% à température ambiante	Fick	$D=3,69 \times 10^{-4}$	[9]
Vapeur d'eau à différentes pression et à 25°C	Fick	$D=6,50 \times 10^{-7}$	[147]
Humidité relative de 20% à 35°C	Fick	$M_{\infty}=3,61$	[143]
Humidité relative de 66% 35°C	Fick	$D=4,04 \times 10^{-4}$ $M_{\infty}=15,03$	[143]
Humidité relative de 93% 35°C	Fick	$M_{\infty}=24,00$	[143]
Humidité relative de 100% 35°C	Fick	$D=1,93 \times 10^{-4}$ $M_{\infty}=42,58$	[143]

D : est le coefficient de diffusion en mm^2/s et M_{∞} est la masse à saturation en %.

5.2.2. Comportement de diffusion des composites à fibres naturelles

Dans le cas d'un matériau homogène comme la matrice polymère, la cinétique de diffusion d'eau est régie par des phénomènes de plastification, de gonflement et d'hydrolyse. Dans ce cas, l'eau absorbée par le polymère est partagée entre molécules libres et autres liées [148]. Les molécules d'eau libres se déplacent à travers les défauts tels que les porosités et les microfissures matricielles. Ces microfissures apparaissent lors de la mise en œuvre ou lors de la diffusion d'eau, en raison du gonflement de la matrice et des contraintes internes ainsi créés. Les molécules d'eau liées sont des molécules attachées aux groupements hydroxyles des polymères [129] (figure 1.26a). Néanmoins, les phénomènes associés au vieillissement hydrothermique ou hygrothermique des matériaux composites à fibres naturelles sont beaucoup plus complexes. En effet, la présence du renfort induit de nouveaux phénomènes qui se situent essentiellement à l'interface fibre-matrice et intra-fibre (figure 1.26b) [149]. Les molécules d'eau absorbées établissent des interactions chimiques intermoléculaires avec la surface des fibres naturelles via des liaisons hydrogène, réduisant ainsi l'adhérence entre les fibres et la matrice (figure 1.26c) [150]. L'interface fibre-matrice est également affaiblie par la dégradation des pectines, d'hémicelluloses et des parties amorphes de cellulose (figure 1.26c) [151]. Une autre explication de la décohésion fibre-matrice, moins répandue dans la littérature, a été proposée par et

Joseph et al. [152] et concerne le phénomène d'osmose. Le gradient de concentration entre les fibres et la matrice peut en effet initier des sites ou des poches de pression osmotique (pression hydrostatique) [152] où un flux d'eau s'établit au travers des surfaces des fibres afin de rétablir l'équilibre des potentiels chimiques [131]. En outre, le gonflement différentiel entre les parois cellulaires de la fibre peut induire des fissurations et des dégradations de cette dernière (split, peeling) (figure 1.26d) [151].

D'une manière générale, les composites à fibres naturelles sont sensibles à l'humidité, ce qui induit une perte de leur fonctionnalité [129]. Cet aspect doit être pris en considération dans le cas des composites destinés à être utilisés dans un environnement humide. A cet effet, plusieurs travaux de recherche se sont attachés à étudier la cinétique du processus de diffusion d'eau de ces matériaux dans un milieu humide [152-159]. Il convient de noter que la manière dont les composites à fibres naturelles absorbent l'eau dépend de plusieurs facteurs tels que la température, la fraction volumique des fibres, l'orientation du renfort, la nature des fibres, la nature de la matrice, la surface des parties exposées à l'humidité, le traitement chimique des fibres et même le procédé de fabrication [129, 152]. Dans ce qui suit, nous détaillons l'influence de quelques paramètres sur le comportement diffusif des composites à fibres naturelles.

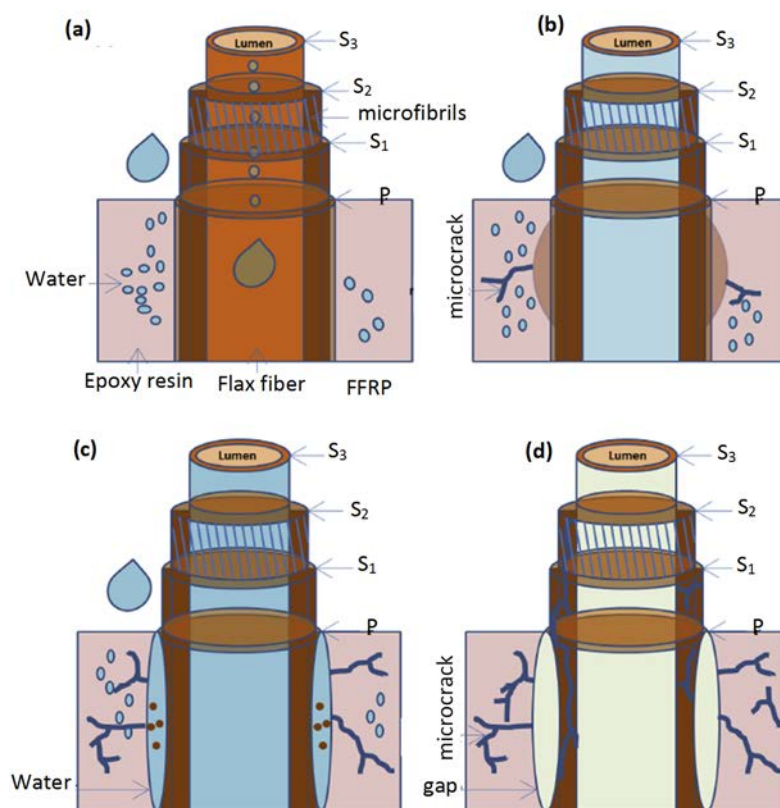


Figure 1.26: Mécanismes de vieillissement hydrothermique des composites à fibres naturelles : a) molécules d'eau liées, b) diffusion d'eau à travers l'interface fibre-matrice et intra-fibre, c) réduction de l'adhérence entre les fibres et la matrice et d) dégradation de l'interface fibre-matrice [151]

Influence de la fraction volumique des fibres

Quant à l'effet de la teneur en fibres sur le processus d'absorption des composites à fibres naturelles, il a été rapporté que la fraction volumique des fibres influe considérablement sur leur cinétique de diffusion [104, 153-160]. Ce constat est confirmé par Lee et Wang [156] sur des biocomposites PLA-Bambou et PBS-Bambou. Les deux auteurs ont en effet observé une augmentation de la quantité d'eau absorbée par ces biocomposites et une accélération de leur diffusivité à mesure que la teneur en fibres de bambou augmente. Ils ont attribué cela à une forte hydrophilie des fibres de bambou. La cinétique d'absorption d'eau des matériaux composites chanvre-polyester ayant plusieurs fractions volumiques des fibres 0, 10, 15, 21 et 26% a été étudiée par Dhakal et al [154]. Les tests de sorption ont été conduits par immersion dans l'eau déminéralisée à une température de 25 et 100°C sur des éprouvettes de flexion et de traction. Pour les deux températures d'immersion appliquées, les résultats montrent que la prise d'eau augmente avec la fraction volumique des fibres en raison de la teneur élevée en cellulose (figure 1.27). Cette tendance a été aussi observée par Joseph et al. [152] sur des composites à base de polypropylène renforcé par des fibres de sisal qui furent vieillis par immersion totale dans l'eau distillée (figure 1.28). Selon ces auteurs, l'augmentation linéaire de la masse à saturation en fonction du taux de fibre est expliquée par l'augmentation de la teneur en cellulose qui entraîne par conséquent plus d'absorption d'eau.

Dans un autre travail, Adhikary et al. [155] ont investigué la cinétique d'absorption d'eau et le gonflement de l'épaisseur de composites à base de résines thermoplastiques recyclées ou non recyclées (le polypropylène et le polyéthylène) renforcées par des fibres (sous forme de poudre) de bois de pin. L'effet de plusieurs teneurs en poudre de bois a été étudié (0, 30, 40 et 50% en masse). Il a été montré que les composites à base de polypropylène non-recyclé ou recyclé ayant une teneur de 50% absorbent plus d'eau que les autres matériaux. De plus, leurs résultats montrent que la prise d'eau et le gonflement suivant l'épaisseur augmentent avec la fraction volumique des fibres de bois. Les composites fabriqués à partir des thermoplastiques recyclés ont montré aussi des résultats similaires. Concernant le mécanisme de diffusion d'eau au sein des matériaux étudiés, Adhikary et al. [5] ont conclu qu'il s'agit d'une diffusion Fickienne et que ses paramètres, à savoir le coefficient de diffusion et la masse à saturation, varient en fonction de la fraction volumique des fibres et le type et l'état (vierge ou recyclée) de la matrice. Arbelaiz et al. [157] ont analysé l'impact de la fraction volumique des fibres courtes de lin sur la cinétique de diffusion des composites lin-polypropylène vieillis par immersion totale dans l'eau à 23°C. Encore une fois, les résultats obtenus montrent la proportionnalité entre les paramètres de diffusion et le taux de fibres des composites lignocellulosiques (figure 1.29). Cette tendance d'évolution des paramètres de diffusion est en complète concordance avec les résultats trouvés par Espert et al. [153], Tajvidi et al. [158] et un peu plus tôt par Klason et al. [159].

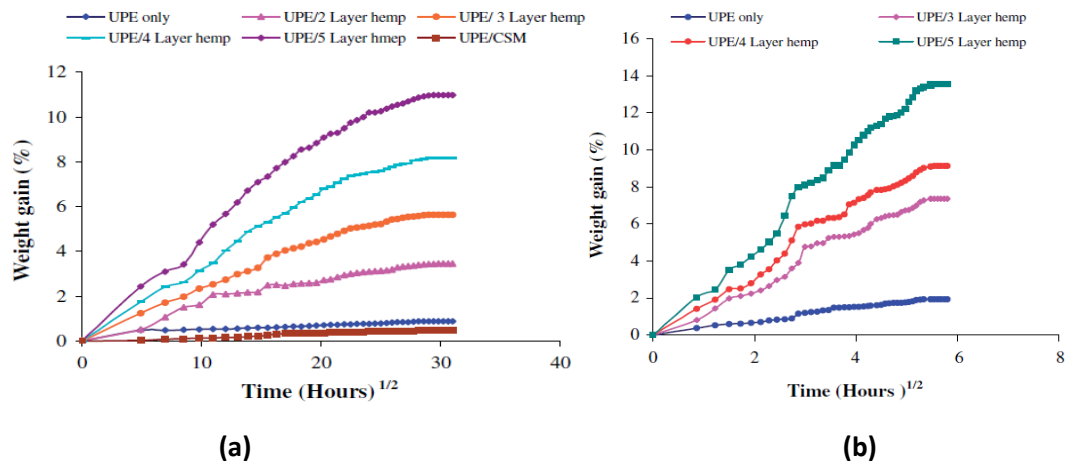


Figure 1.27: Courbes d'absorption d'eau des composites chanvre-polyester pour différents teneurs en fibres et des composites à fibres de verre (UPE/CSM) : a) à 25°C et b) à 100°C [154]

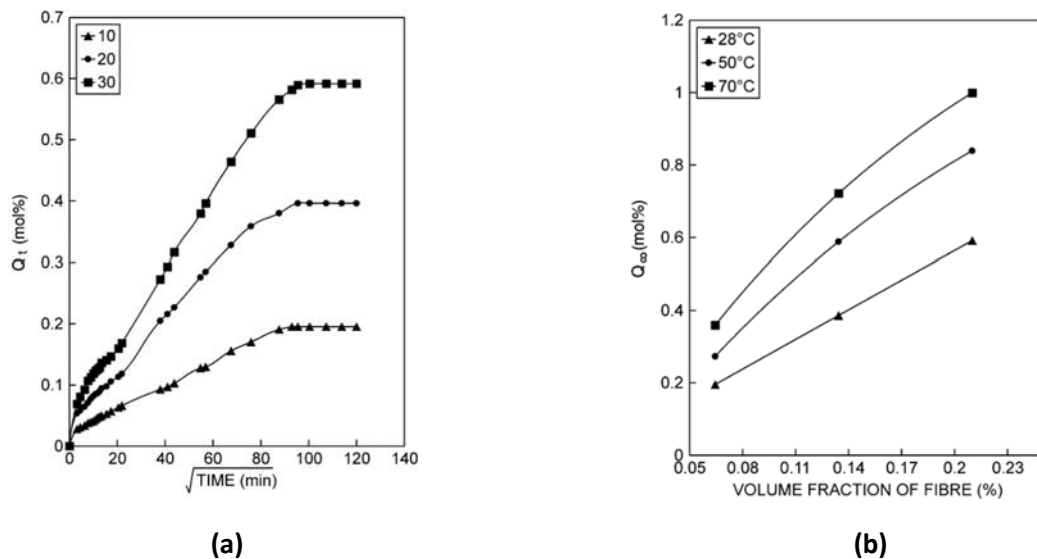


Figure 1.28: a) Courbes d'absorption d'eau des composites sisal-polypropylène pour différents teneurs en fibres et b) leurs masses à saturation en fonction de la fraction volumique des fibres [152]

Le tableau 1.12 résume l'influence de la fraction volumique des fibres sur le coefficient de diffusion et la masse à saturation de quelques matériaux composites à fibres naturelles, comparés à un composite renforcé par des fibres de verre. Il est intéressant de noter que, contrairement aux composites à fibres naturelles qui voient leurs paramètres de diffusion augmenter avec le taux de fibres, cette tendance est plutôt inversée pour les composites à fibres de verre ou à fibres synthétiques en général en raison de leur nature hydrophobe qui joue le rôle d'écran pour les molécules d'eau (tableau 1.12). A travers ces études, il apparaît que le processus d'absorption d'eau s'accélère en augmentant la fraction volumique des fibres. Par conséquent, pour qu'un composite à fibres naturelles soit utilisé dans un environnement extérieur, sa teneur en fibres doit être optimisée afin de minimiser l'absorption d'humidité et augmenter sa durabilité.

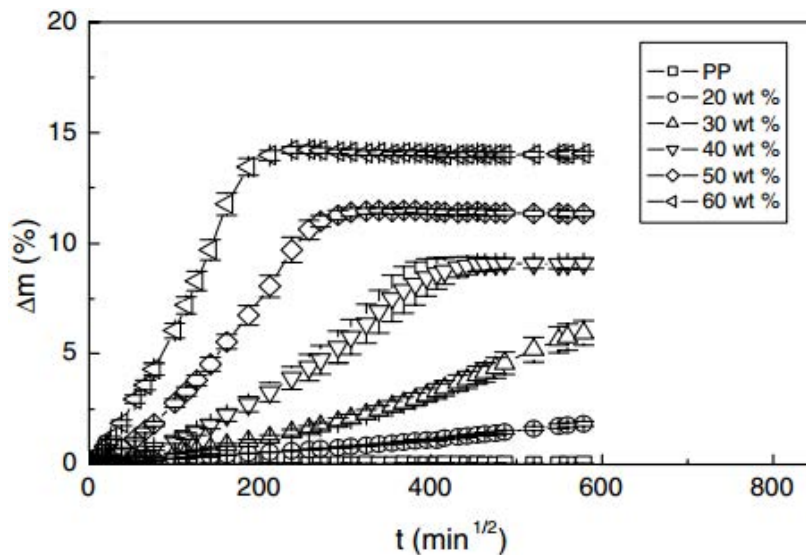


Figure 1.29: Absorption d'eau des composites à fibres courtes lin-polypropylène en fonction de la racine carrée du temps d'immersion pour différentes teneurs en fibres [157]

Tableau 1.12: Influence de la fraction volumique des fibres sur les paramètres de diffusion de quelques matériaux à fibres naturelles comparés à un matériau à fibres de verre.

Matrice	Fibre	Teneur en fibre (%)	D (mm ² /s)	M_{∞} (%)	Conditions de vieillissement	Référence
Polyester	Verre	25	$12,00 \cdot 10^{-5}$	3,60	Immersion dans l'eau à 23°C	[161]
		65	$1,10 \cdot 10^{-5}$	3,50		
		0	$5,71 \cdot 10^{-3}$	0,88		
Polyester	Chanvre	10	$1,55 \cdot 10^{-3}$	3,44	Immersion dans l'eau à 25°C	[154]
		15	$3,61 \cdot 10^{-3}$	5,64		
		21	$3,84 \cdot 10^{-3}$	8,16		
		26	$4,36 \cdot 10^{-3}$	10,97		
PP	Sisal	10	$1,45 \cdot 10^{-8}$	-	Immersion dans l'eau à 28°C	[152]
		20	$1,97 \cdot 10^{-8}$	-		
		30	$3,62 \cdot 10^{-8}$	-		
PP	Lin	30	$1,52 \cdot 10^{-7}$	5,92	Immersion dans l'eau à 23°C	[157]
		40	$4,73 \cdot 10^{-7}$	9,09		
		50	$9,72 \cdot 10^{-7}$	11,36		
		60	$17,45 \cdot 10^{-7}$	13,96		

Influence de température

L'influence de la température sur le comportement diffusif des composites à fibres naturelles a été également étudiée par certains auteurs [152-154, 161-165]. Espert et al. [153] ont analysé l'effet de la température sur le vieillissement hydrothermique de composites à base de polypropylène renforcé par quatre types de fibres naturelles. Trois températures (23, 50 et 70°C) ont été considérées. En particulier, ces auteurs ont trouvé que les coefficients de diffusion varient en fonction de la température en suivant la loi d'Arrhenius (figure 1.30). Dhakal et al. [154] ont trouvé que la cinétique d'absorption d'eau des composites chanvre-polyester immergés dans l'eau à une température de 25°C obéit à la loi de Fick. En passant à la température d'ébullition, le comportement est devenu non-Fickien (figure 1.27). De plus, la masse à saturation et le coefficient de diffusion croissent avec la température. Ce changement de comportement diffusif a été attribué au développement de microfissures au sein des composites conduisant à accélérer le processus de diffusion. Un effet similaire a été rapporté par Scida et al. [162] sur des composites lin-époxyde exposés à un vieillissement hygrothermique de 90% HR à 20 °C et 40 °C (figure 1.31). De ces résultats, il apparaît qu'à température ambiante, l'absorption d'eau dans les composites à renfort naturel peut être prédite correctement par le modèle de Fick. Pour des températures plus élevées, l'apparition précoce et accélérée d'endommagements, dus à des mécanismes physiques comme le gonflement ou chimiques tels que l'hydrolyse (rupture des chaînes moléculaires), peut entraîner un processus d'absorption plus complexe [163-165]. L'effet de la température sur les paramètres de diffusion de quelques matériaux composites à fibres naturelles est résumé dans le tableau 1.13.

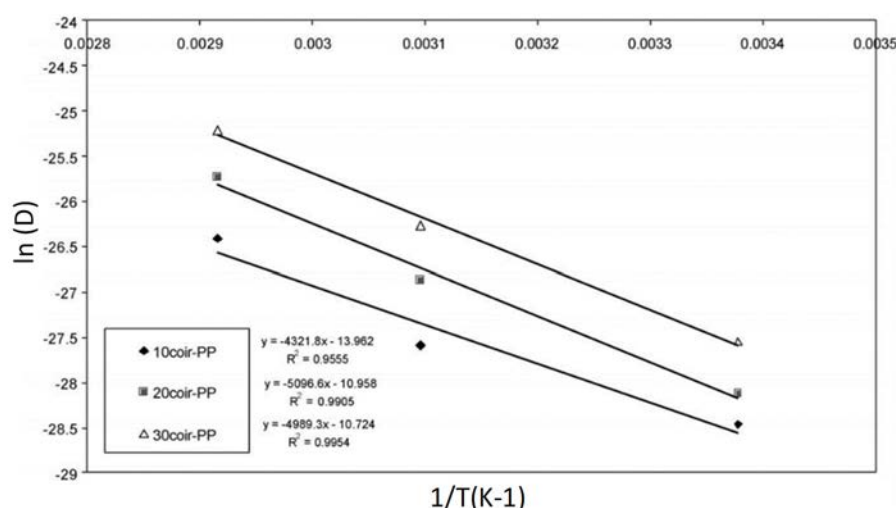


Figure 1.30: Variation des coefficients de diffusion selon la loi d'Arrhenius pour les composites fibres de coco-polypropylène [153]

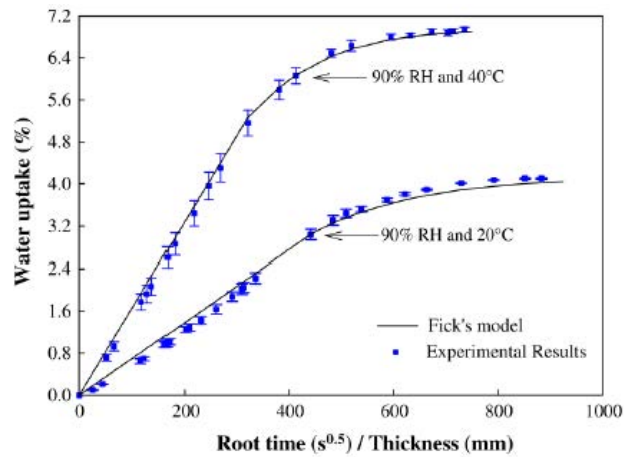


Figure 1.31: Courbes d'absorption des composites lin-époxyde soumis à un vieillissement hygrothermique de 90% HR à 20 °C et 40 °C [162]

Tableau 1.13: Influence de la température du vieillissement sur les paramètres de diffusion de quelques matériaux à fibres naturelles comparés à un matériau à fibre de verre.

Matrice	Fibre	Taux de fibres	T (°C)	D (mm ² /s)	M _∞ (%)	Conditionnement	Réf
Polyester	Verre	65%	23	1,10 10 ⁻⁵	3,50	Immersion dans l'eau	[161]
			50	4,50 10 ⁻⁵	3,75		
PP	Coco	30%	23	10,90 10 ⁻⁷	-	Immersion dans l'eau	[153]
			50	39,30 10 ⁻⁷	-		
			70	111,8 10 ⁻⁷	-		
Polyester	Chanvre	26%	25	4,36 10 ⁻³	10,97	Immersion dans l'eau	[154]
			100	67,00 10 ⁻³	13,53		
PP	Sisal	30%	28	3,62 10 ⁻⁸	-	Immersion dans l'eau	[152]
			50	5,58 10 ⁻⁸	-		
			70	6,86 10 ⁻⁸	-		
Epoxyde	Lin	44%	20	5,55 10 ⁻⁷	4,10	90% HR	[162]
			40	10,97 10 ⁻⁷	6,94		

T : Température de conditionnement

Influence des traitements chimiques et physiques de la fibre naturelle

La nature hydrophile des fibres naturelles et leur faible adhérence avec les matrices polymères laisse des vides autour des fibres conduisant ainsi à une absorption d'eau plus élevée, ce qui entraîne des changements dimensionnels et une perte des propriétés mécaniques [166]. Afin de palier à ce problème, quelques auteurs ont analysé l'effet des traitements chimiques et physiques de la fibre sur le comportement diffusif des composites à renfort naturel [129, 155, 156, 167, 168, 169, 170, 171]. Des traitements au silane (Si) et au styrène (S) ont été appliqués sur des fibres de lin par Alix et al. [167] afin d'améliorer la résistance à l'humidité des composites lin-polyester vieillis par immersion dans l'eau distillée à 20 °C. Après traitement, l'effet barrière contre les molécules d'eau a augmenté (figure 1.32). Ceci a été expliqué par la réduction de la solubilité et la diffusivité de l'eau dans les composites à fibres

traitées. La présence des molécules de styrène augmente la résistance à l'humidité des fibres traitées et leur compatibilité avec la matrice. Dans le cas des composites traités au silane, la réduction de la diffusivité de l'eau est liée beaucoup plus à l'amélioration de la qualité de l'interface fibre-matrice [168]. Ceci signifie que la surface des fibres a été modifiée en réduisant la taille des pores des parois cellulaires et en désactivant les fonctionnalités des groupements hydroxyles [169].

D'autres travaux ont montré que l'ajout des agents de couplage rend l'absorption d'eau plus difficile grâce à l'amélioration de l'adhérence interfaciale entre les matrices polymères et les fibres naturelles, en induisant moins d'hydrophilie [152, 156]. La modification des fibres naturelles par le procédé d'alcalisation peut aussi réduire l'absorption d'humidité [129]. L'hydroxyde de potassium (KOH) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH) sont fréquemment utilisés pour éliminer les groupes hydroxyles de la cellulose et diminuer ses liaisons hydrogène aux molécules d'eau. Ils permettent de dissoudre également les hémicelluloses (la partie la plus hydrophile de la fibre naturelle [129]), réduisant ainsi la capacité des fibres à absorber l'humidité [1].

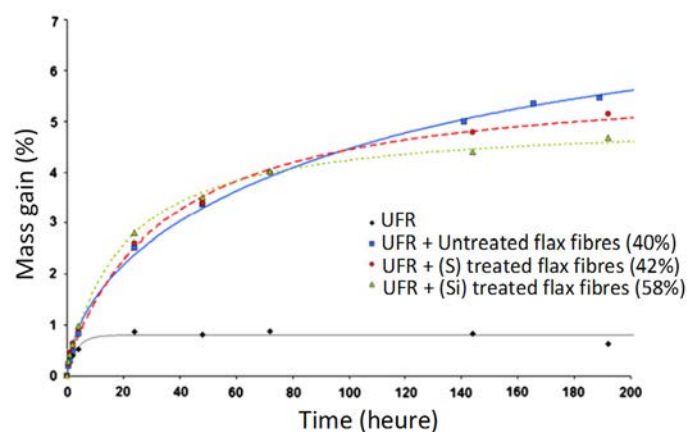


Figure 1.32: Courbes d'absorption des composites lin-polyester traités et non traités soumis à un vieillissement par immersion dans l'eau distillée à 20 °C [167]

Autres facteurs influençant la diffusion

En plus des paramètres détaillés ci-avant, d'autres facteurs, comme la nature du solvant et le procédé de fabrication, peuvent aussi affecter le processus de diffusion des composites à fibres naturelles. L'effet de la nature du solvant sur le comportement de diffusion du composite jute-polyester a été analysé par Akil et al. [172]. Il s'agit d'un vieillissement par immersion totale dans l'eau distillée, dans l'eau de mer et dans une solution acide à température ambiante. Les courbes d'absorption d'eau ont montré que le matériau étudié suit un comportement pseudo-Fickien qui n'atteint jamais l'équilibre. Les auteurs ont constaté que le coefficient de diffusion ainsi que la teneur

maximale en eau dans le cas des éprouvettes immergées dans l'eau distillée sont supérieurs à ceux des éprouvettes immergées dans la solution acide et l'eau de mer en raison de la présence des molécules de sel (tableau 1.14).

Le procédé de fabrication peut aussi influencer sur la cinétique d'absorption d'eau [104, 160]. Par exemple, Sreekumar et al. [160] ont montré que pour les composites sisal-polyester, la masse d'eau absorbée par les composites fabriqués par RTM (Resin Transfer Moulding) est plus faible que celle des composites élaborés par moulage en compression. Le procédé RTM entraîne moins de porosités et de contraintes internes. Par ailleurs, Le Duigou et al. [104] ont constaté que la cinétique de diffusion d'eau n'est pas notablement influencée par le procédé de fabrication (injection, film stacking) des biocomposites lin-PLA totalement immergés dans l'eau de mer (figure 1.33). Pour une teneur en fibres globalement identique, la prise d'eau du composite fabriqué par film stacking atteint la saturation plus rapidement que le composite fabriqué par injection. Ceci peut être dû au fait que les bords des échantillons composites fabriqués par film stacking ont été découpés par usinage, ce qui signifie qu'il y a des fibres directement exposées à l'eau. Ainsi, les molécules d'eau peuvent diffuser par capillarité. Par contre, les échantillons injectés sont complètement recouverts d'une mince couche de PLA qui agit comme une barrière à l'eau et protège les fibres.

Tableau 1.14: Influence de la nature du solvant sur les paramètres de diffusion du composite jute-polyester [172].

	Eau distillée	Eau salée	Solution acide
D (mm ² /s)	$6,54 \times 10^{-6}$	$4,84 \times 10^{-6}$	$5,93 \times 10^{-6}$
M_{∞} (%)	10,71	10,25	10,34

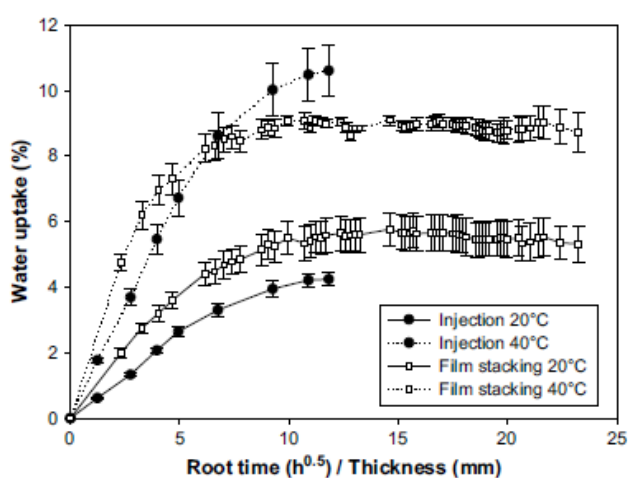


Figure 1.33: Comportement d'absorption à 20 et 40°C des biocomposites lin-PLA fabriqués par injection et film stacking [104]

Pour ce qui nous concerne, nous étudierons dans le chapitre 3 l'influence de plusieurs paramètres géométriques sur la cinétique de diffusion à l'instar de l'épaisseur, l'angle d'orientation des fibres de lin et les dimensions des échantillons composites.

5.2.3. Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques

Plusieurs travaux de recherche se sont intéressés à l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques des composites à fibres naturelles dans des milieux humides [7, 40, 64, 104, 106, 148, 152-154, 162, 170, 172-175]. Ils ont montré que ces matériaux perdent progressivement leurs propriétés élastiques et à la rupture lorsqu'ils sont exposés à un environnement humide, ce qui réduit sensiblement leur durabilité. Cette perte des propriétés mécaniques a souvent été liée aux molécules d'eau qui se diffusent à l'intérieur de ces matériaux via l'interface fibre-matrice, les porosités, les microfissures et les microcavités présentes entre les chaînes moléculaires des polymères [26]. Elle peut également être liée aux molécules d'eau qui se diffusent à travers les fibres elles-mêmes [104, 106, 170, 173, 176, 177] à cause d'abord de leur constitution chimique contenant de nombreux groupements hydroxyles (-OH), et ensuite de leur morphologie tubulaire contenant une partie creuse au milieu (lumen) [149]. Par conséquent, les molécules d'eau peuvent agir comme agent plastifiant de la matrice et même des fibres végétales [172]. Elles peuvent également engendrer un gonflement des fibres et un changement dimensionnel des composites [129, 172]. La différence de gonflement entre les fibres et la matrice entraîne une concentration très élevée des contraintes au niveau de l'interface fibre-matrice, ce qui conduit à des microfissurations et à l'hydrolyse de la matrice [7, 170, 175, 178], à une décohésion interfaciale [7, 104, 106, 148, 152, 154, 173-175] et à un délaminage entre les plis des composites [129, 154].

Le tableau 1.15 récapitule l'influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés mécaniques de plusieurs matériaux composites à fibres naturelles. D'après ce tableau, il s'avère que le nombre des travaux concernant l'effet du vieillissement hygrothermique sur l'endommagement mécanique, dû à la perte de rigidité durant les essais cycliques de charge-décharge, est limité. A cet effet, nous nous sommes intéressés (chapitre 4 de la présente étude) à l'analyse de l'impact du vieillissement dans l'eau sur la perte de rigidité des composites à fibres de lin au cours des cycles de charge-décharge. L'activité acoustique enregistrée durant ces essais sera également analysée afin d'étudier l'avènement et l'évolution des endommagements microstructuraux au cours des cycles de chargement.

Tableau 1.15: Effet du vieillissement hygrothermique sur les propriétés mécaniques de quelques composites à fibres naturelles.

Matériau	Architecture/ Procédé de fabrication	Conditions de Vieillessement	Modèle de diffusion	Tests mécaniques effectués	Evolution des propriétés mécaniques	Réf
Jute-Polyester	Fibres longues (roving)/Pultrusion	Immersion dans l'eau distillée, l'eau de mer et dans une solution acide Température ambiante	Comportement pseudo-Fickien	Flexion et compression	-Diminution du module et de la résistance à la flexion et de compression -Augmentation de la déformation à la rupture en flexion et en compression	[172]
Lin-PLA	Fibres courtes et mats de fibres/injection et film stacking	Immersion dans l'eau de mer Température de 4, 20, 40, 60 et 80 °C	Comportement Fickien	Traction	-Diminution du module et de la résistance à la traction -Augmentation de la déformation à la rupture en traction	[104]
Lin-PLA	Fibres courtes /injection	Immersion dans l'eau de mer Température varie entre 8 et 19 °C	Comportement Fickien	Traction et charge-décharge en traction	-Diminution du module et de la résistance à la traction -Augmentation de la déformation à la rupture et de l'endommagement mécanique	[106]
Fibre de lin	-	Immersion dans l'eau déminéralisée à 23 °C	-	Nanoindentation	Diminution du module de rigidité et de la dureté	[173]
Sisal, coco, Luffa, cellulose-PP	Fibres courtes /Compression à chaud	Immersion dans L'eau distillée Température 23, 50 et 70°C	Comportement Fickien	Traction	Diminution du module, de la résistance et de la déformation à la rupture en traction	[153]
Kenaf-Polyester	Fibres courtes /Moulage au contact	Immersion dans l'eau de robinet à 25 et 50 °C	Comportement Fickien	Flexion	Diminution du module et de la résistance à la flexion	[174]
Chanvre-Polyester	Mats de fibres/Moulage en contact et par compression	Immersion dans l'eau à température ambiante et à 100°C	Comportement Fickien à température ambiante et non Fickien à 100°C	Traction et flexion	-Diminution de module et de résistance en traction et en flexion -Augmentation de la déformation à la rupture de traction et de flexion	[154]
Lin-Epoxyde	Tissu UD/Compression à chaud	Immersion dans l'eau à température ambiante	Comportement Fickien	Traction	-Diminution du module et de la résistance à la traction -Augmentation de la déformation à la rupture en traction	[64]
Lin-Epoxyde	Tissu UD/Compression à chaud	Humidité relative de 90% Température de 20 et 40°C	Comportement Fickien	Traction	-Diminution du module et de la résistance à la traction -Augmentation de la déformation à la rupture en traction	[162]

Bambou- Vinyl ester	Fibre unitaire de bambou (130 mm) enchâssée dans la résine	Humidité relative de 40, 50, 60, 70, 80 et 90% Température de 20°C	-	Test de déchaussement de la microgoutte	Diminution de la résistance interfaciale au cisaillement	[148]
Bambou- PP	Fibres courtes/ Mélange et compression à chaud	Immersion dans l'eau à 25°C	Comportement Fickien	Traction et flexion	Diminution du module et de la résistance à la traction et à la flexion	[170]
Sisal- PP	Fibres courtes/ Mélange et compression à chaud	Immersion dans l'eau distillée à 28, 50 et 70°C	Comportement Fickien	Traction	Diminution du module et de la résistance à la traction	[152]
Lin-PLA	Fibres courtes/ Injection	Immersion dans l'eau à 20, 35 et 50°C	Comportement Fickien et pseudo- Fickien	Tests dynamiques, Traction	-Diminution du module élastique dynamique -Diminution de la résistance à la traction et diminution de la déformation à la rupture	[175]

5.3. Analyse par élément finis du comportement hygro-mécanique

La caractérisation expérimentale permet effectivement de suivre l'évolution des propriétés mécaniques des composites à fibres de lin au cours de leur vieillissement dans un milieu humide. Elle permet aussi la détermination des mécanismes de dégradation dus à la diffusion d'eau au sein de ces composites. Néanmoins, vu la taille réduite des fibres de lin et la variabilité de leurs propriétés physiques, diffusives et mécaniques, la caractérisation expérimentale n'est pas toujours évidente notamment lorsqu'il s'agit de déterminer leurs propriétés diffusives, leur gonflement et particulièrement les contraintes internes qui peuvent être ainsi générées au sein des composites. A cet effet, la modélisation par éléments finis prend sa place pour prédire, en se rapprochant au mieux des conditions réelles d'utilisation, le comportement diffusif et hygro-mécanique des composites à fibres de lin et de leurs constituants. L'outil « modélisation » pourraient ainsi enrichir un espace d'interprétation laissé parfois orphelin par l'expérimentation.

Dans la littérature, de nombreux auteurs ont modélisé le comportement diffusif des matériaux composites notamment à fibres usuelles en utilisant la méthode des éléments finis. La loi de diffusion la plus généralement utilisée est basée sur le modèle de Fick 3D [179, 180, 181] et 2D [180, 182-184]. La loi de Langmuir est rarement utilisée [185-187]. De plus, contrairement aux études basées sur l'hypothèse d'un matériau homogène [179-181, 184, 188], d'autres travaux se sont rapprochés beaucoup plus de la réalité en modélisant les fibres et la matrice [182, 183, 185, 189-192], et même l'interphase entre les fibres et la matrice pour mieux refléter l'hétérogénéité du matériau composite [189, 190, 193]. Toutefois, les composites concernés par ce type d'analyse numérique sont souvent

des polymères renforcés par des fibres usuelles [179-186, 188-200], et peu d'études se sont intéressées aux composites à renfort naturel [187, 201, 202].

Généralement, l'absorption d'eau est accompagnée par un gonflement des matériaux composites, ce qui provoque la création de contraintes internes dues au gonflement différentiel entre la matrice et les fibres. En effet, dans le cas des composites à fibres synthétiques, les renforts hydrophobes empêchent la résine hydrophile de gonfler, ce qui crée des contraintes internes [189]. Dans le cas des composites à fibres naturelles, les renforts sont généralement plus hydrophiles que la matrice, ce qui peut générer des contraintes internes plus accentuées que celles engendrées dans le cas des composites à fibres synthétiques. Ces contraintes internes peuvent ensuite être responsables d'un endommagement du matériau composite qui perd en conséquence une partie de ses propriétés mécaniques initiales [192]. A cet effet, plusieurs travaux se sont intéressés à la modélisation numérique par éléments finis de l'effet de l'absorption d'eau sur l'état de contraintes internes et des endommagements qui peuvent avoir lieu à l'intérieur des matériaux composites à fibres synthétiques [185, 188, 189 190-192, 194]. D'autres études se sont intéressées à la modélisation analytique et numérique multiéchelles du comportement mécanique des composites soumis à des sollicitations hygro-mécaniques [185, 195-198, 193].

Le tableau 1.16 résume plusieurs travaux ayant trait avec la modélisation du comportement diffusif des composites à fibres synthétiques et naturelles. A ce propos et eu égard au faible nombre de travaux sur les composites à renfort naturel, nous nous sommes attachés (chapitre 5 de la présente étude) à modéliser le comportement diffusif des composites à fibres de lin ainsi que les contraintes internes qui peuvent être générées, en tenant compte de l'hétérogénéité des matériaux.

Tableau 1.16: Résumé de plusieurs étude de modélisation du comportement hygro-élastique des composites à fibres synthétiques et naturelles.

Fibre	Résine	Architecture /géométrie	Modèle de diffusion	Conditions de Vieillessement	Contraintes internes maximales	Références
Carbone	Epoxyde	Distributions aléatoires et régulières (hexagonale) de fibres UD	Fick (2D)	Humidité relative de 50 et 85% Température de 40 et 85°C	30 MPa	[189, 190]
Verre	Epoxyde	Distributions aléatoires et régulières de fibres UD + Prise en compte de l'interphase	Fick (2D)	Immersion à 70°C dans l'eau déminéralisée	18 MPa	[191]
Verre	Epoxyde	Distributions aléatoires et régulières de fibres UD	Fick (2D)	Humidité + chargement en traction sous des conditions isothermiques	50 MPa	[192]

Carbone , verre	Epoxyde	Arrangements réguliers (périodiques) et aléatoires	Fick et Langmuir (2D)	Immersion dans l'eau de mer à température ambiante autour de 23.5°C	110 MPa	[185]
Verre	Polyester	Matériau homogène (plaque de fine épaisseur	Fick (2D)	Immersion à 25°C et 85°C dans l'eau distillée	300 MPa	[188]
Verre	Epoxyde	Distributions aléatoires (sans contact entre les fibres UD) et réelle	Fick et Langmuir (2D)	Immersion à 70°C dans l'eau déminéralisée	-	[182]
Verre	Epoxyde	Distributions aléatoires et régulières des fibres UD	Fick (2D)	Immersion à 70°C dans l'eau déminéralisée	-	[183]
Carbone	Epoxyde	Distribution réelle des fibres UD	Fick (2D)	Immersion dans l'eau douce et de mer Température de 50°C	Dépasse 200 MPa	[193]
Verre	Epoxyde, polyester, ester vinylique	Matériau homogène	Fick (3D)	Humidité relative de 80% Température de 50°C	-	[179]
Verre	Epoxyde	Matériau homogène	Fick (2D et 3D)	Immersion dans l'eau Humidité relative de 50 et 96% Température de 20 et 40°C	-	[180]
Verre, carbone	Polymère	Matériau homogène	Fick (2D)	Immersion dans l'eau distillée et l'eau de mer artificielle Température de 71°C	-	[184]
Verre	Polyester	Matériau homogène	Fick (1D+ processus de relaxation des polymères	Immersion dans l'eau Humidité relative de 50 et 96% Température de 20 et 40°C	-	[181]
-	Epoxyde	Matériau homogène	Langmuir (2D)	Immersion dans l'eau Température de 20, 40, 60 and 70°C		[186]
Lin (fibres courtes)	PLA	Matériau homogène	Fick et Langmuir (2D)	Immersion dans l'eau Température de 20, 35, 50°C	-	[187]
Lin (fibres longues)	Polyester	Distributions réelles des fibres UD	Fick (2D)	Immersion dans l'eau Température de 20, 50, 70°C	-	[201]
Fibre de lin	Polyester	Géométrie sous forme d'assemblage de cylindres concentriques et une géométrie réelle pour la fibre de lin. Matériau homogène pour le composite	Fick (2D)	Humidité relative de 33, 50 et 75% Température ambiante (19-22°C)	-	[202]

6. Conclusion

Il ressort de cette revue bibliographique non exhaustive de nombreux avantages associés à l'utilisation de la fibre de lin comme renfort des matrices thermodurcissables, thermoplastiques ou biopolymères. Ces fibres possèdent les propriétés mécaniques les plus élevées parmi les autres fibres végétales et des propriétés spécifiques comparables à celles du verre, qui est le renfort composite le plus couramment utilisé.

Les travaux pléthoriques associés à la caractérisation mécanique des composites à fibres de lin ont pour la plupart trait à l'étude de l'influence de plusieurs paramètres comme la teneur en fibres, les traitements physiques ou chimiques, l'ajout d'agents comptabilisants ou plastifiants, le procédé et les conditions de mise en œuvre ou le recyclage. D'autres auteurs ont focalisé leurs études sur la caractérisation microscopique, voire nanoscopique, de l'adhérence et de l'interface fibre-matrice. Ces travaux ont unanimement montré l'intérêt des composites à fibres de lin dans divers domaines d'applications, notamment celui de l'automobile, grâce particulièrement à leurs propriétés mécaniques spécifiques intéressantes. A cela s'ajoute l'aspect environnemental et écologique de ces matériaux. Toutefois, leur faible résistance à l'humidité reste la principale entrave au développement de ces nouveaux matériaux. En effet, les travaux qui ont été menés jusqu'ici sur le vieillissement humide de ces matériaux montrent des pertes considérables de leurs propriétés mécaniques en raison principalement de la nature hydrophile des fibres de lin.

D'autre part, les études relatives à la modélisation numérique par éléments finis de la diffusion d'eau ont mis en exergue l'ampleur des contraintes internes engendrées par la prise d'eau et le gonflement différentiel entre les fibres et la matrice. Ceci peut induire ainsi des endommagements microstructuraux et une chute des propriétés mécaniques de ces matériaux composites. Il est à noter cependant qu'en matière de modélisation par éléments finis de la diffusion d'eau et des contraintes internes engendrées, la littérature a essentiellement concerné les composites à fibres usuelles. Très peu de travaux existent en effet la modélisation appliquée aux composites à renforts naturels.

CHAPITRE II

CARACTERISATION MECANIQUE DES MATERIAUX ETUDIES

1. Introduction

Les composites à fibres naturelles ont une rigidité spécifique comparable à celle des composites à fibres de verre [23, 203, 204]. Cet avantage a motivé plusieurs travaux de recherche à étudier leurs propriétés mécaniques [104, 162, 175, 203-209]. Par ailleurs, ces composites sont généralement associés à des résines thermodurcissables [162, 203-205, 210] ou des résines thermoplastiques [206-208, 211, 212]. Des biopolymères issus de ressources renouvelables ont été aussi récemment utilisés comme matrices de composites à fibres de lin [104, 106, 173, 175, 187, 209, 213, 214]. Les composites à matrices thermodurcissables renforcées par des fibres naturelles sont généralement prisés en raison de leurs propriétés mécaniques relativement élevées, tandis que ceux à matrices thermoplastiques sont principalement exploités pour leur recyclabilité. Quant aux composites à base de biopolymères, ils sont utilisés du fait de leur biodégradabilité et leurs propriétés mécaniques comparables aux autres composites à fibres naturelles. Toutefois, le choix entre ces trois catégories de composites exige une analyse plus approfondie de leur comportement mécanique.

C'est dans ce contexte que se situe l'objectif de ce chapitre. Il s'agit de mener une étude comparative en termes des propriétés mécaniques de ces matériaux composites. Les résines à base de biopolymères sont proposées dans l'optique de trouver une alternative aux matrices à ressources fossiles et faire face aux enjeux et défis environnementaux actuels. Dans ce qui suit, nous présentons d'abord les matériaux de l'étude et leurs constituants de base (matrices et renfort). Ensuite, une caractérisation statique est menée sur les matériaux proposés afin d'en sélectionner les plus performants en termes de leurs propriétés élastiques et à la rupture. Enfin, les composites sélectionnés seront davantage étudiés en terme de leur vieillissement ainsi que son impact sur leurs propriétés mécaniques en traction monotone et en charge-décharge.

2. Présentation des constituants

2.1. Résines

Pour ces travaux de thèse, nous avons utilisé une résine thermodurcissable, une résine thermoplastique recyclable et deux mélanges de trois biopolymères PLA (Poly acide lactique), PHBV (Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)) et PBS (polybutylene succinate).

2.1.1. La résine thermodurcissable

La résine thermodurcissable utilisée est une résine époxyde de type SR 8100 associée au durcisseur SD 8822. Ces deux produits sont commercialisés par la société SICOMIN. La résine SR 8100 présente les caractéristiques suivantes :

- Hautes performances mécaniques,
- Très faible viscosité,
- Développée spécialement pour l'injection à basse pression et l'infusion,
- Résistance à la température.

Les cycles de polymérisation proposés par le fabricant consistent d'abord à effectuer une réticulation de 24 heures à température ambiante suivie d'une deuxième de 24 heures à 40°C ou de 16 heures à 60°C. Ces cycles de polymérisation permettent d'obtenir une réticulation complète du mélange résine-durcisseur. Le tableau 2.1 résume les propriétés physiques et mécaniques de cette résine pour un cycle de 24 heures suivi de 24 heures à 40°C.

2.1.2. La résine thermoplastique

Récemment commercialisée par la société ARKEMA, l'Elium est une résine thermoplastique liquide à température ambiante. Selon son fournisseur, il s'agit d'une résine acrylique à basse viscosité et dont son nom commercial est « Elium 150 ». Sa polymérisation est initiée en utilisant le peroxyde (Luperox A40FP-EZ9). Cette résine a été choisie dans ces travaux de thèse pour sa nature thermoplastique post-formable et recyclable. De plus, sa mise en œuvre est simple selon des procédés identiques à ceux utilisés avec les résines thermodurcissables, et elle présente des propriétés mécaniques similaires aux résines époxydes. Ses principales propriétés sont les suivantes :

- Se prête à des formes de design complexes,
- S'adapte à des technologies de transformations classiques de résines thermodurcissables (Resin Transfer Moulding, Infusion),
- Exempte de styrène contrairement aux polyesters insaturés,
- Sa transformation à température ambiante.

Les propriétés physiques et mécaniques de l'Elium 150 sont données dans le tableau 2.2.

2.1.3. Les résines biopolymères

Les mélanges de biopolymères réalisés dans ces travaux sont composés de PLA (Poly acide lactique), PHBV (Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)) et PBS (poly butylene succinate). Ces trois matériaux sont commercialisés par la société NATUREPLAST sous les références commerciales PLI005, PHI003 et PBI003. Le PLA est un polymère thermoplastique issu de ressources végétales renouvelables, et il est certifié compostable selon les normes NF EN 13432:2000. Le PHBV est aussi un thermoplastique biodégradable et industriellement compostable selon la norme ASTM D6400. Le biopolyester PBS est un thermoplastique 100 % biodégradable et compostable selon les normes

européennes. Les propriétés physiques, thermiques et mécaniques de ces trois biopolymères sont récapitulées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.1: Propriétés de la résine époxyde (données du fabricant).

Propriétés	Epoxyde SR 8100/ SD 8822	Normes
Masse volumique (kg/m ³)	1158	NF EN ISO 2811-1
Viscosité à 20° (M.Pa.s)	390±100	NF EN ISO 2811-1
Température de Transition vitreuse (°C)	66	ISO 11357-2 : 1900
Module d'Young (MPa)	3000	
Résistance maximale en traction (MPa)	70	NF T51-034
Résistance à la rupture en traction (MPa)	63	
Allongement à la rupture en traction (%)	3,8	

Tableau 2.2: Propriétés de la résine Elium (données du fabricant).

Propriétés	Elium 150 / Luperox A40FPEZ9	Normes
Masse volumique (kg/m ³)	1190	ISO 1183
Température de service maximum en continu (°C)	85	/
Température de fléchissement sous charge (°C)	109	ISO 75/A
Module d'Young (MPa)	3300	
Résistance maximale en traction (MPa)	76	ISO 527
Allongement à la rupture en traction (%)	6	

Tableau 2.3: Propriétés des biopolymères PLA, PHBV et PBS (données du fabricant).

Propriétés	PLA	PHBV	PBS	Normes
Masse volumique (kg/m ³)	1250	1250	1260	ISO 1183
Propriété optique	Transparent	Opaque	Opaque	/
Température de fusion (°C)	170-180	145-150	110-120	/
Température de dégradation (°C)	/	180	/	/
Contrainte de traction à la rupture (MPa)	60	33	30	ISO 527
Module d'Young (GPa)	3,5	2,8-3,5	0,73	ISO 527
Allongement en traction à la rupture (%)	4,2	4,0	330	ISO 527
Module de flexion (GPa)	3,4	3,5-4,1	0,60	ISO 178

2.2. Fibres

Pour les renforts fibreux, notre choix s'est porté sur les fibres de lin en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques alliant rigidité, résistance et légèreté. A cela, s'ajoute le fait qu'elles sont largement disponibles en France.

Les fibres de lin utilisées pour cette étude sont fournies sous formes de tissus à armature sergé 2/2 (figure 2.1). Ce choix de tissu bidirectionnel est motivé par les nombreux avantages qu'offre ce type de renfort à savoir : une meilleure résistance au délaminage, des propriétés mécaniques intéressantes dans le sens transverse, une tolérance à l'endommagement grâce au tissage des fibres et une épaisseur régulière grâce au maintien latéral des fibres. Ce renfort nous a été fourni par le groupe DEPESTELE. Les caractéristiques physiques et mécaniques de ce renfort sont résumées dans le tableau 2.4.

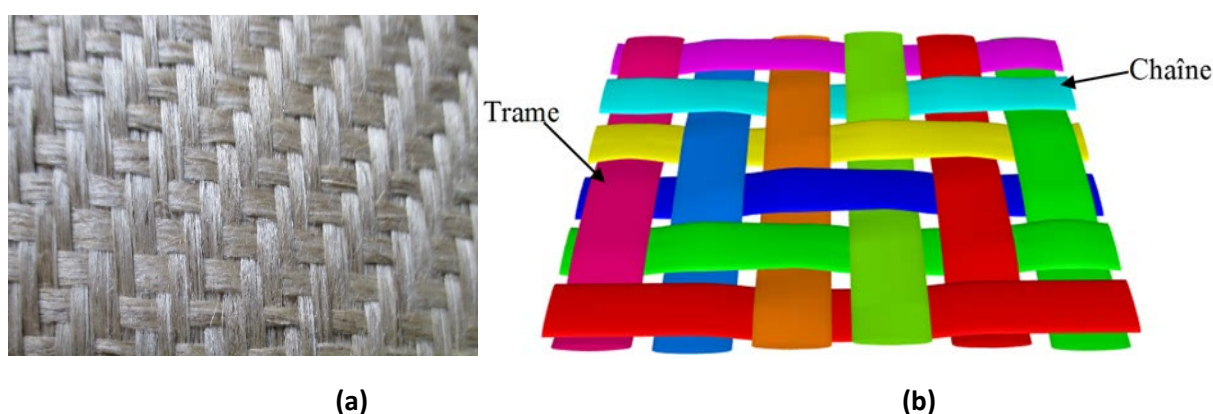


Tableau 2.4: Caractéristiques physiques et mécaniques des renforts de lin.

Caractéristiques physiques			
Masse surfacique (g/m²)		Masse volumique (kg/m³)	Référence
330		1450	Fabricant
Caractéristiques mécaniques			
Module de rigidité (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Référence
12-85	600-2000	1-4	[3]

3. Mise en œuvre des matériaux composites

Deux procédés de mise en œuvre ont été utilisés pour élaborer les matériaux composites de cette étude doctorale. Ces procédés sont : l'infusion sous vide et la technique connue sous le nom de « film

stacking ». La technique de l'infusion sous vide a été utilisée pour fabriquer les composites lin-époxyde et lin-Elum tandis que la technique de « film stacking » a été considérée pour élaborer les biocomposites constitués des mélanges des biopolymères renforcés par des fibres de lin. La mise en œuvre des composites de l'étude est détaillée dans les deux paragraphes suivants.

3.1. Infusion sous vide

L'infusion d'une résine consiste à faire passer celle-ci à travers l'épaisseur d'un empilement de tissus secs. L'écoulement de la résine est engendré par une dépression créée à l'aide d'une pompe à vide. La préforme composée de tissus de lin est drapée sur un moule rigide et étanche. Ensuite, un tissu d'arrachage est placé sur cette préforme pour faciliter son démoulage après durcissement. Enfin, un tissu drainant et un tissu micro-perforé sont déposés au-dessus du tissu d'arrachage afin d'améliorer la répartition de la résine et favoriser son écoulement. L'étanchéité de la préforme est assurée par une bâche à vide qui recouvre l'ensemble (figure 2.2). L'aspiration de la résine est assurée également par d'autres matériels (raccords, robinets d'arrêt en plastique, serpentin flexible, gaine pour recouvrement du serpentin et tuyaux de différents diamètres).

Les principaux paramètres utilisés lors de l'infusion des composites lin-époxyde et lin-Elum sont résumés dans le tableau 2.5.

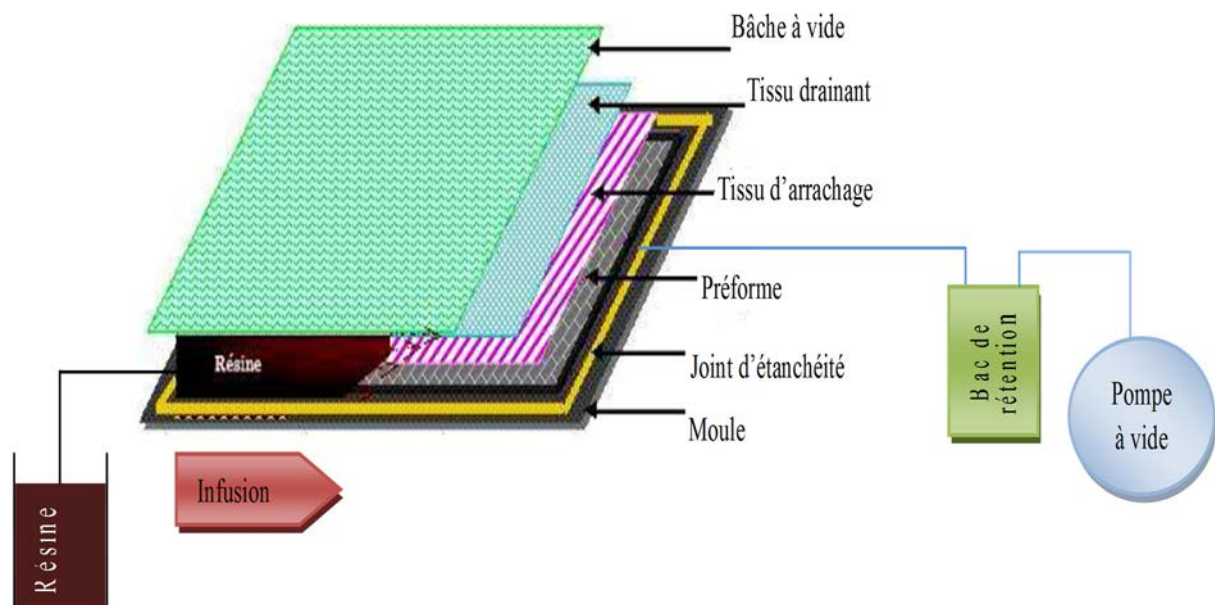


Figure 2.2: Principe de la technique de l'infusion sous vide

Tableau 2.5: Paramètres du procédé d'infusion utilisés dans ce travail.

Nature de la préforme	04 plis de tissus de fibres de lin
Dimensions des plaques infusées	300×400mm
Pression d'aspiration	0,6 bar
Nombre de points d'aspiration	01
Nombre de points d'injection	01
Température du procédé	Température ambiante

Afin de déterminer la fraction volumique des fibres de lin et le taux de porosités des composites lin-Elum et lin-époxyde, des échantillons de forme carrée 20mm×20mm ont été découpés dans les plaques composites. La fraction volumique des fibres V_f et porosité V_p sont obtenues à partir de la masse de l'échantillon M_c , la masse des fibres M_f , les masses volumiques des fibres ρ_f et des matrices ρ_m [162]. V_f et V_p sont déterminées à partir des expressions suivantes :

$$V_f = \frac{1}{1 + \left(\frac{M_c - M_f}{M_f} \right) \left(\frac{\rho_f}{\rho_m} \right)} \quad (2.1)$$

$$V_p = 1 - \frac{M_c}{l^p w^p h^p \rho_m} + \frac{n^p \rho_{fs}}{h^p} \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_f} \right) \quad (2.2)$$

où l^p , w^p et h^p sont les dimensions de l'échantillon composite (longueur, largeur et épaisseur), ρ_{fs} est la densité surfacique du tissu du lin, et n^p est le nombre total de plis.

Le tableau 2.6 résume les fractions volumiques des fibres et le taux de porosités des composites lin-Elum et lin-époxyde.

Tableau 2.6: Fractions volumiques des fibres et des porosités des composites lin-Elum et lin-époxyde.

Matériau	Lin-Elum	Lin-époxyde
V_f (%)	37,10±1,28	32,00±1,13
V_p (%)	4,99±0,32	6,11±0,54

Nous remarquons que la fraction volumique des fibres du composite lin-Elum est supérieure à celle du stratifié lin-époxyde avec également un taux de porosité moins élevé. Ceci est probablement lié à la différence de viscosité entre les résines Elum et époxyde conduisant à des vitesses d'infusion différentes (figure 2.3). En effet, le composite lin-Elum présente un faible temps d'infusion (figure 2.3a) et une grande vitesse d'écoulement (figure 2.3b) en comparaison avec le composite lin-époxyde.

Ceci peut être expliqué par la faible viscosité de la résine Elium par rapport à l'époxyde conformément à la loi de Darcy comme rapporté par Kepnang [215], George [216] et Wang et al. [217]. En outre, les porosités apparaissent pendant l'écoulement de la résine avec un aspect macroscopique lorsque la vitesse d'écoulement est faible [218], et un aspect microscopique pour des vitesses d'écoulement plus élevées [215]. Par conséquent, la résine Elium semble être mieux adaptée au procédé d'infusion sous vide que la résine époxyde.

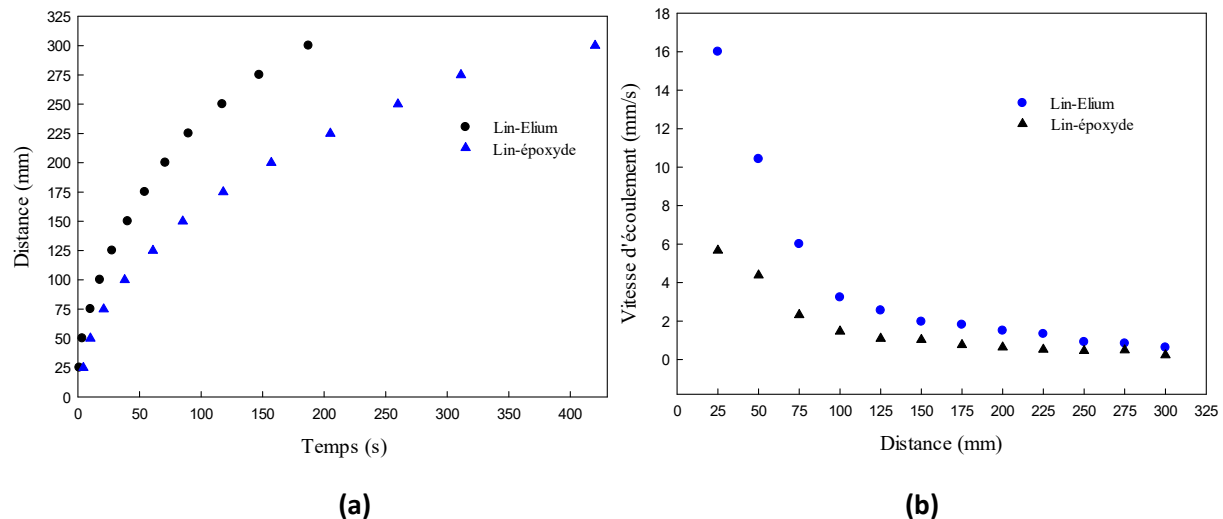


Figure 2.3: Evolution des paramètres d'infusion: a) temps d'infusion et b) vitesse d'infusion

3.2. Film Stacking

Dans cette étude, deux mélanges ternaires A et B à base de biopolymères (PLA, PHBV et PBS) ont été réalisés. Le mélange A est composé de 30% PLA, 60% PHBV et 10% PBS alors que le mélange B est constitué de 60% PLA, 10% PHBV et 30% PBS. Il convient de noter que ces deux mélanges ont été choisis en se basant sur plusieurs travaux de la littérature [43-63]. Comparé à leurs constituants de base, Zhang et al. [63] ont montré que ces deux mélanges présentent un excellent équilibre en termes de propriétés thermomécaniques et dynamiques.

Pour élaborer les mélanges A et B, les trois biopolymères ont été séchés pendant 4h à une température de 70°C puis mélangés et extrudés sous forme de compounds. Ensuite, des films minces composés des deux mélanges ont été réalisés à l'aide d'une extrudeuse de type BX25. Les paramètres de réglage de cette extrudeuse sont donnés dans le tableau 2.7.

Les films réalisés ont été d'abord découpés et déposer d'une manière alternée entre les plis de lin comme illustré sur la figure 2.4. Ensuite, l'empilement global a été pressé à chaud pour obtenir les plaques composites. Il est intéressant de noter que plusieurs essais ont été effectués pour trouver les

paramètres optimaux de la mise en œuvre. La figure 2.5 montre le cycle température-pression appliqué pour élaborer les biocomposites lin-mélange A et lin-mélange B. La fraction volumique des fibres et le taux de porosités des deux biocomposites sont reportés dans le tableau 2.8.

Tableau 2.7: Paramètres de réglage de l'extrudeuse.

Largeur des feuilles extrudées	250 à 300 mm
Températures des zones 1 à 11 (Trémie vers filière)	180-180-180-185-185-185-185-185-190-190-190°C
Vitesse de rotation de la vis	150 tr/min
Réglage tirage	17 Hz
Epaisseur des feuilles extrudées	0,5 mm
Réglage calandre	6 Hz
Température calandre	15°C

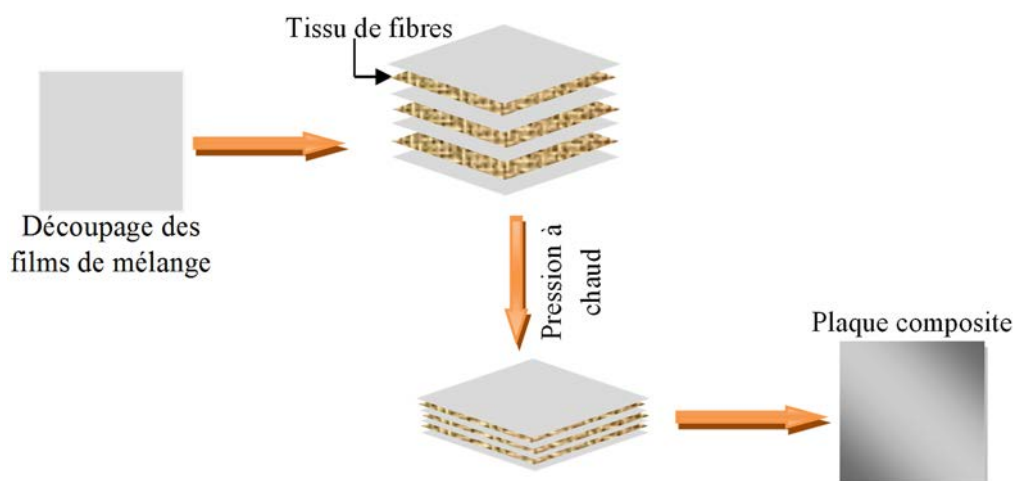


Figure 2.4: Principe de la technique de «film stacking»

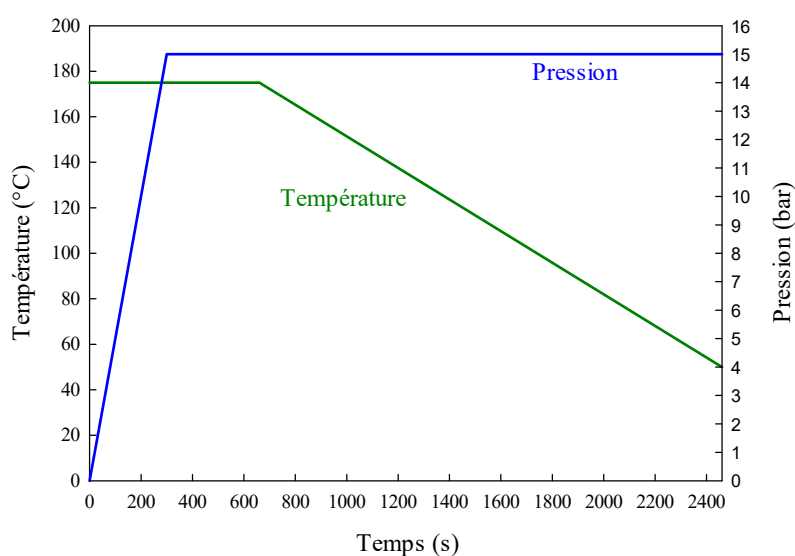


Figure 2.5: Paramètres de mise en œuvre par la technique de «film stacking»

Tableau 2.8: Fractions volumiques des fibres et des porosités des biocomposites.

Matériau	Lin-Mélange A	Lin-Mélange B
V_f (%)	46,27±1,08	43,27±0,99
V_p (%)	3,87±1,53	3,27±1,64

4. Caractérisation mécanique des matériaux étudiés

Afin de caractériser les matériaux présentés précédemment, des essais de traction ont été réalisés à température ambiante selon la norme ASTM D3039-76 en utilisant une machine universelle de traction de type Instron. Cette machine est dotée de deux extensomètres pour mesurer les déformations longitudinale et transversale (figure 2.6).

Pour caractériser les matrices Elium et époxyde, le procédé par coulée de résine (resin casting) a été utilisé pour élaborer des échantillons en forme haltère (figure 2.7b). S'agissant des biopolymères PLA, PHBV et PBS, des éprouvettes de mêmes dimensions ont été fabriquées par injection. Enfin, les éprouvettes composées des mélanges A et B ont été découpées à partir des films extrudés.

Pour caractériser les matériaux composites de l'étude, des éprouvettes de forme rectangulaire ont été découpées, selon la norme ASTM D3039-76, en utilisant une tronçonneuse à disque diamanté (figure 2.7a). Il convient de noter que toutes les plaques composites ont été fabriquées avec 4 couches afin d'obtenir une épaisseur nominale d'environ 3 mm.

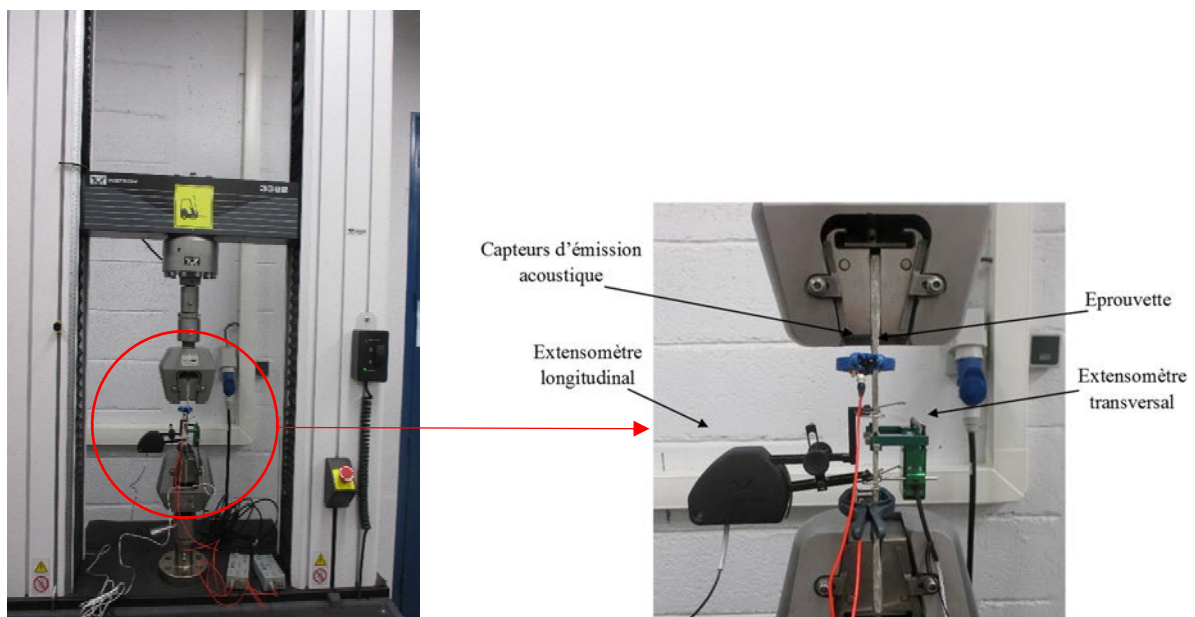


Figure 2.6: Dispositif d'essais de traction

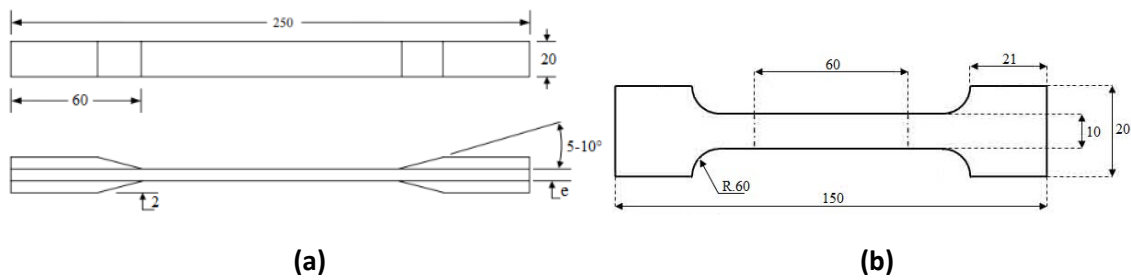


Figure 2.7: Géométries et dimensions des éprouvettes de traction pour caractériser: a) les composites et b) les résines

5. Résultat et discussion

5.1. Analyse du comportement mécanique des résines

5.1.1. Caractérisation mécanique des résines Elium et époxyde

La figure 2.8 présente les courbes contrainte-déformation des résines époxyde et Elium. Nous remarquons que l'Elium présente un comportement ductile avec une déformation à la rupture d'environ 2,5 %. Cependant, le comportement de l'époxyde est quasi fragile avec une déformation à la rupture d'environ 1,12%. Par ailleurs, le comportement mécanique des deux résines se caractérise par deux zones distinctes. Dans la partie [O-A], la contrainte varie d'une manière linéaire en fonction de la déformation jusqu'à un seuil défini par la limite d'élasticité. Ce seuil correspond à environ 7 MPa pour l'Elium et 10 MPa pour l'époxyde. La zone [A-B] est pratiquement non-linéaire jusqu'à la rupture, et elle représente une grande partie du comportement global des deux résines. Les propriétés élastiques et la rupture des deux résines sont résumées dans le tableau 2.9.

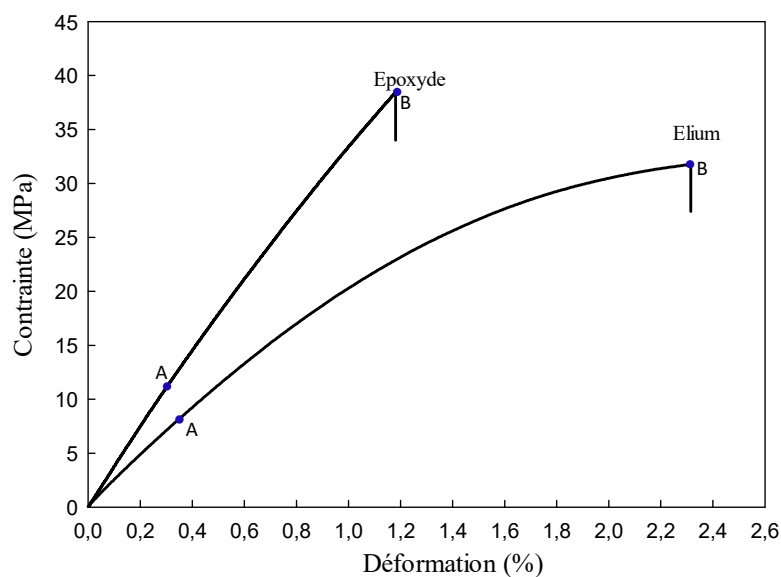


Figure 2.8: Courbes contrainte-déformation des résines Elium et époxyde

Tableau 2.9: Propriétés mécaniques des résines Elium et époxyde.

Résine	E (GPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_r (%)
Elium	2,90±0,24	33,45±2,58	2,39±0,11
Epoxyde	3,62±0,15	38,89±3,63	1,12±0,08

5.1.2. Caractérisation mécanique des mélanges biopolymères

La figure 2.9 montre les courbes de traction des mélanges A et B et de leurs constituants de base (PLA, PHBV et PBS). Le comportement mécanique du PLA est fragile avec une faible déformation à la rupture. Le même comportement est observé pour le PHBV avec une résistance à la traction plus faible que celle du PLA. Quant au PBS, il présente un comportement ductile avec une déformation à la rupture d'environ 14%.

Les mélanges ternaires A et B montrent un comportement différent des trois biopolymères. En effet, le module et la résistance à la traction du mélange A sont compris entre ceux de ses constituants tandis que sa déformation à la rupture est environ 28% supérieure celle du PBS. Le mélange B montre un équilibre intéressant entre toutes les propriétés mécaniques en comparaison avec celle des biopolymères (PLA, PHBV et PBS). Le module de traction, la résistance maximale à la traction et la déformation à la rupture des polymères PLA, PHBV et PBS et ceux des mélanges A et B sont résumés dans le tableau 2.10.

Nous remarquons que, pour le mélange B où le PLA est la phase principale, l'ajout de 30% de PBS et une petite quantité de PHBV permet d'obtenir une déformation à la rupture dix fois supérieure à celles du PLA et du PHBV. La résistance maximale à la traction du mélange B est légèrement inférieure à celle du PLA et supérieure à celle du PHBV et du PBS. Mise à part la déformation à la rupture, le mélange A présente une résistance maximale à la traction inférieure à celle du mélange B en raison de la présence du PLA en phase minoritaire (30%). D'une manière générale, les deux mélanges ont permis d'améliorer les propriétés mécaniques des biopolymères PLA, PHBV et PBS pris séparément, notamment la déformation à la rupture. En outre, la rigidité des mélanges reste prometteuse dans la mesure où elle est très proche de celle du PLA et du PHBV et clairement plus importante que celle du PBS. La même remarque reste valable également pour la contrainte maximale qui baisse légèrement par rapport à celle du PLA et du PHBV. Toutefois, le comportement global des deux mélanges assure des propriétés équilibrées c'est à dire comprises entre celles de leurs constituants pris séparément.

La différence entre les propriétés mécaniques des mélanges A et B peut être due à plusieurs facteurs tels que la nature et le rapport en poids de chaque constituant du mélange et la morphologie

et la miscibilité des mélanges. Le choix de la matrice principale dans laquelle sont incorporées les autres phases, en d'autres termes la distribution des phases, peut également influencer le comportement mécanique des mélanges.

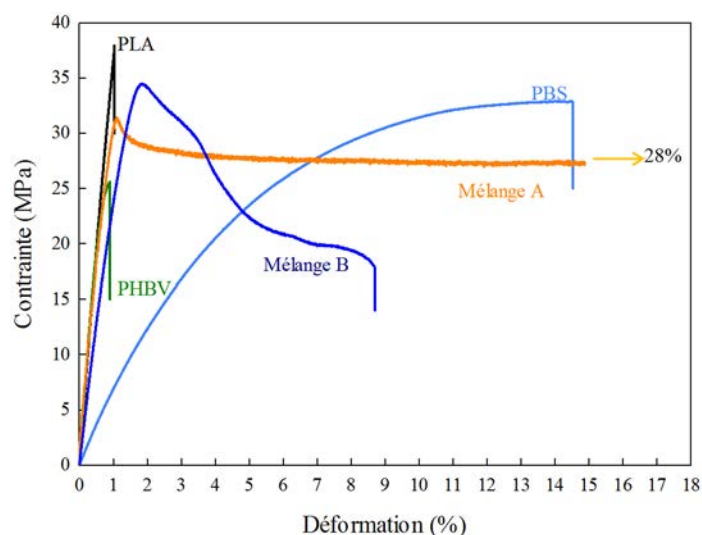


Figure 2.9: Courbes contrainte-déformation des biopolymères de base et de leurs mélanges

Tableau 2.10: Propriétés mécaniques des mélanges et de leurs constituants de base.

	PLA	PBHV	PBS	mélange A	mélange B
E (GPa)	$3,70 \pm 0,15$	$3,75 \pm 0,21$	$0,84 \pm 0,04$	$3,29 \pm 0,52$	$3,19 \pm 0,21$
σ_{max} (MPa)	$38,77 \pm 1,23$	$25,25 \pm 0,44$	$32,34 \pm 0,36$	$28,97 \pm 4,06$	$36,50 \pm 2,73$
ϵ_r (%)	$1,06 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,07$	$13,94 \pm 0,84$	$28,78 \pm 4,46$	$9,16 \pm 0,65$

5.1.3. Comparaison entre les propriétés en traction des matrices étudiées

Nous comparons ici les propriétés mécaniques de toutes les matrices étudiées : époxyde, Elium et les mélanges A et B. Pour cela, nous illustrons sur la figure 2.10 une comparaison de leurs propriétés mécaniques absolues et spécifiques. Nous remarquons que l'époxyde présente de meilleures propriétés mécaniques que la résine Elium. En effet, le module de traction et la résistance à la traction de la résine époxyde sont, respectivement, de l'ordre de 3,60 GPa et 38,98 MPa, comparés à $\sim 2,90$ GPa et 33,45 MPa pour l'Elium. En outre, les propriétés mécaniques absolues des mélanges A et B sont comparables de celles de la résine époxyde. Par contre, leurs propriétés spécifiques restent largement inférieures. Par exemple, le mélange B présente, respectivement, des modules de rigidité absolus et spécifiques d'environ 11% et 22% inférieurs à ceux de la résine époxyde. Les contraintes maximales absolues et spécifiques, quant à elles, suivent la même tendance avec des écarts d'environ 6% et 17%, par rapport à celles de l'époxyde.

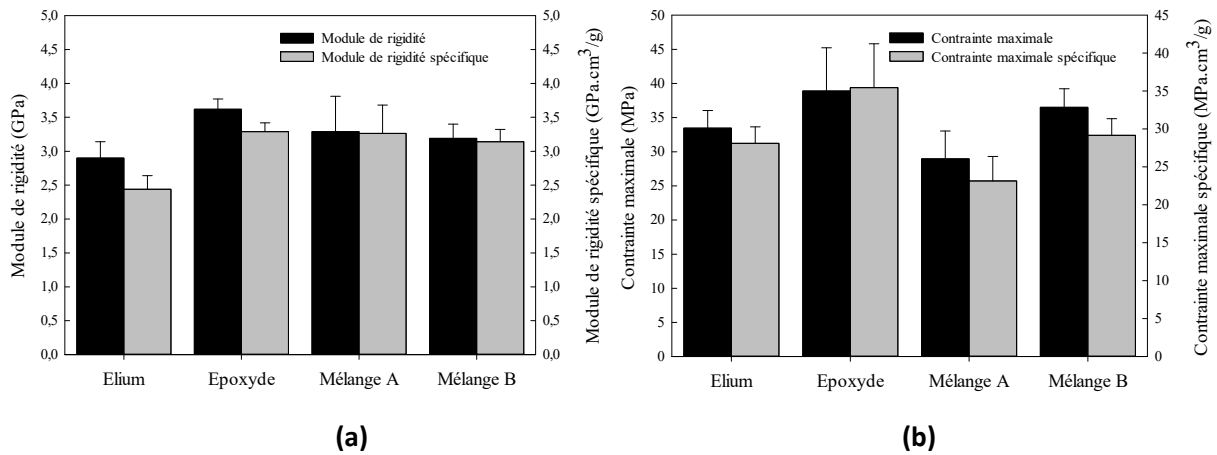


Figure 2.10: Propriétés mécaniques spécifiques et absolues des matrices étudiées. a) module de traction et b) contrainte maximale à la traction

5.2. Analyse du comportement mécanique des composites

Les courbes de traction des matériaux de l'étude sont illustrées sur la figure 2.11. Dans l'ensemble, le comportement mécanique de ces matériaux fait apparaître trois parties distinctes. Ce type de comportement est bien connu, dans la littérature, dans le cas des composites renforcés par des fibres végétales [219, 220]. Une première partie [OA] linéaire associée au domaine élastique et à partir de laquelle le module d'élasticité est déterminé [162, 206]. Ensuite, les courbes contrainte-déformation s'incurvent d'une manière légèrement non linéaire [A-B] pour finir sur une troisième partie [B-C], globalement linéaire, qui s'étend jusqu'à la rupture du composite. La non-linéarité observée dans la zone [A-B] est souvent expliquée par la combinaison de micro-endommagements, la viscoélasticité et la viscoplasticité de ce type de matériaux [213]. Elle est également attribuée à l'endommagement de la matrice [207] et à la réorientation des microfibrilles dans la fibre de lin [6].

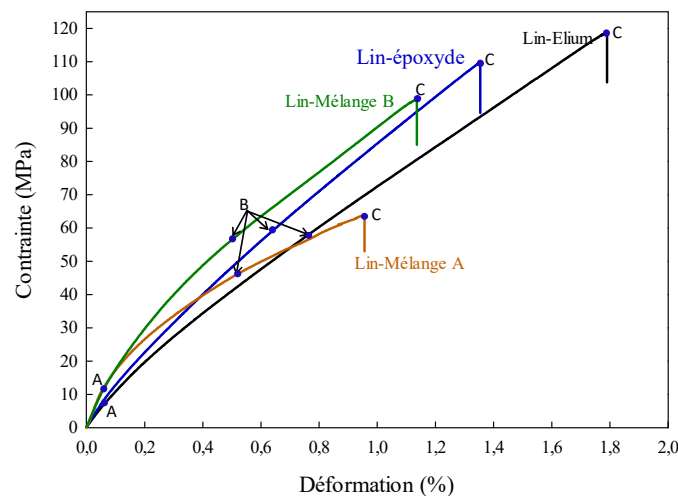


Figure 2.11: Courbes contrainte-déformation sous un chargement de traction monotone dans la direction chaîne des composites de l'étude

D'autre part, la figure 2.11 montre aussi que les composites lin-époxyde et lin-Elium présentent pratiquement le même comportement avec des propriétés mécaniques comparables. Quant aux biocomposites lin-mélange A et lin-mélange B, leurs modules sont nettement plus élevés que celui du composite lin-époxyde. Cela peut s'expliquer par la différence entre la fraction volumique des fibres de lin dans ces deux composites (~45% pour les mélanges A et B contre 32% pour le composite lin-époxyde). Néanmoins, leurs modules tangents chute considérablement avec l'augmentation de la charge appliquée, ce qui influe sur la résistance ultime à la traction des deux biocomposites et en particulier celle du lin-mélange A. Ce résultat est une indication d'une éventuelle mauvaise adhérence et compatibilité entre les fibres de lin et les matrices constituées des mélanges A et B. En effet, les images prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) montrent que les composites lin-époxyde ou lin-Elium présentent essentiellement des mécanismes d'endommagement par fissuration matricielle, arrachements et ruptures des fibres (figure 2.12a et 2.12b). En plus de ces modes d'endommagement, on trouve que dans la plupart des cas, la rupture finale des deux biocomposites semble être principalement entraînée par des mécanismes de décohésion fibres-matrice et délaminage entre les couches du composite (figure 2.12c et 2.12d). La mauvaise adhérence entre les fibres de lin et les mélanges A et B peut être la cause principale du délaminage des biocomposites qui affecte négativement leur résistance à la traction.

Afin de comparer les propriétés mécaniques des matériaux composites de l'étude, nous présentons sur la figure 2.13 leurs propriétés mécaniques absolues et spécifiques. Nous remarquons que les composites lin-époxyde et lin-Elium ont des contraintes à la rupture et des modules de traction comparables bien que la résine époxyde présente des propriétés mécaniques plus élevées que l'Elium. Ceci peut être lié essentiellement à la fraction volumique des fibres de lin dans le composite lin-Elium (37,10%) qui est plus importante que celle du lin-époxyde (32%). Les propriétés mécaniques absolues de ces deux composites restent inférieures à celles des composites à fibres de verre ($E \sim 23$ GPa, $\sigma_{max} \sim 380$ MPa) mais leurs modules spécifiques restent comparables [221].

D'autre part, le module de traction des biocomposites lin-mélange A et lin-mélange B (~20 GPa) est nettement supérieur à celui du composite lin-époxyde (~14 GPa). La même remarque reste valable pour leurs modules spécifiques de traction, avec par exemple une différence de 25 % entre le module du lin-mélange B comparé au lin-époxyde. Au contrario, leurs résistances maximales absolues et spécifiques restent faibles par rapport aux composites lin-époxyde et lin-Elium en raison de la faible adhérence entre les fibres et la matrice. En effet, la résistance maximale du lin-époxyde est d'environ 75 % et 21% supérieure à celle du lin-mélange A et lin-mélange B, respectivement.

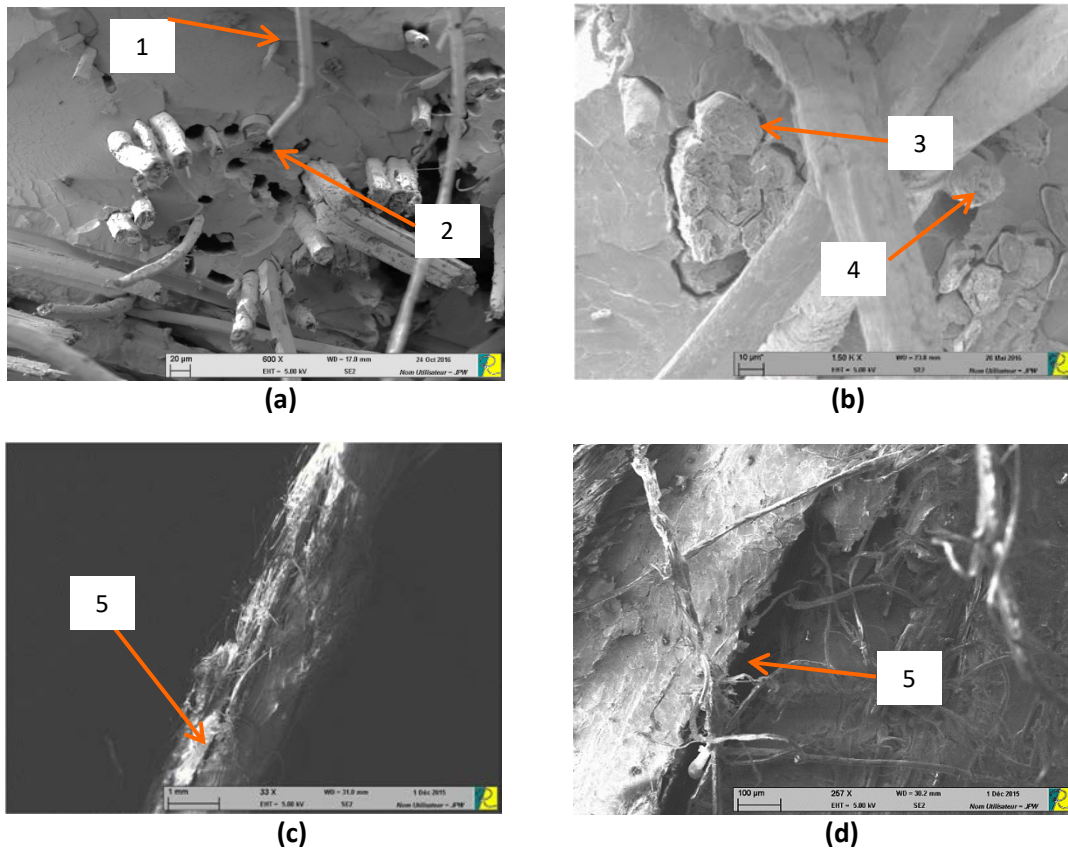


Figure 2.12: Observations microscopique des faciès de rupture des composites a) lin-époxyde, b) lin-Elium, c) lin-mélange A et d) lin-mélange B. (1) Fissuration matricielle, (2) arrachement des fibres, (3) décohésion fibres-matrice, (4) rupture des fibres, (5) délaminage

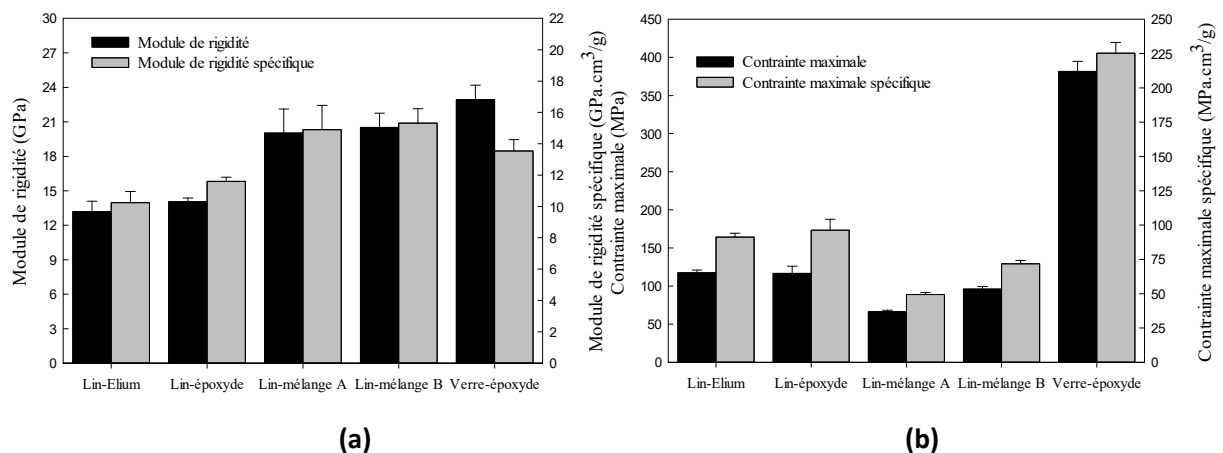


Figure 2.13: Propriétés mécaniques spécifiques et absolues des matériaux composites étudiés: a) module de traction et b) résistance ultime à la traction

A la lumière de ces résultats montrant les performances mécaniques des composites lin-époxyde et lin-Elium en comparaison avec les biocomposites lin-mélange A et lin-mélange B (tableau 2.11), il s'avère d'abord qu'en plus de son caractère thermoplastique recyclable, le composite lin-Elium

présente des propriétés mécaniques en traction très proches de celles du lin-époxyde. Ensuite, les biocomposites lin-mélange A et lin-mélange B montrent une résistance à la traction faible par rapport aux autres composites due probablement à leur mise en œuvre. Par conséquent, il est important d'effectuer une caractérisation rhéologique des mélanges A et B afin d'améliorer leur cohésion et miscibilité avant d'être utilisés comme matrices.

Pour poursuivre notre étude de caractérisation concernant l'impact du vieillissement sur les propriétés mécaniques des composites à fibres de lin, notre choix s'est porté sur les composites lin-époxyde et lin-Elium qui présentent des propriétés mécaniques en traction très proches.

Tableau 2.11: Propriétés mécaniques des matériaux étudiés.

Matériau	Module de rigidité (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Module spécifique (GPa.cm ³ /g)	Contrainte spécifique (MPa.cm ³ /g)
Lin-Elium	13,18±0,92	117,43±3,50	1,73±0,13	10,25±0,71	91,30±7,29
Lin-époxyde	14,05±0,32	116,48±9,59	1,47±0,12	11,61±0,26	96,26±11,70
Lin-mélange A	20,02±1,09	66,32±2,08	0,94±0,17	14,90±0,81	49,37±1,54
Lin-mélange B	20,51±1,24	95,59±6,72	1,15±0,15	15,76±0,95	73,49±5,16

6. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation mécanique d'un ensemble de matériaux composites à fibres de lin afin d'en sélectionner les plus performants. De ce fait, quatre matériaux ont été étudiés. Deux composites constitués de résines thermoplastique ou thermodurcissable renforcés par des tissus sergé de fibres de lin (lin-Elium et lin-époxyde). Les deux autres sont des matériaux biodégradables à base de mélanges de biopolymères renforcés par des tissus sergé de fibres de lin.

Nous avons montré que les biocomposites lin-mélange A et lin-mélange B présentent une résistance à la traction largement faible par rapport à celles des matériaux lin-Elium et lin-époxyde, malgré un taux de fibres plus élevé. Ceci peut être dû à une mauvaise cohésion interfaciale entre les films biopolymères et les tissus de lin, ce qui nécessite une étude rhéologique sur la compatibilité et la miscibilité des mélanges de biopolymères.

Cette étude a également montré que le composite lin-Elium présente un comportement en traction monotone pratiquement équivalent à celui du lin-époxyde avec des propriétés mécaniques intéressantes, notamment en termes de module de traction spécifique. En plus de ses propriétés mécaniques intéressantes, le composite lin-Elium est aussi prisé en raison de sa recyclabilité et son temps de durcissement très court à température ambiante, avec presque le même coût que les composites à base de l'époxyde.

Par conséquent, notre choix s'est porté à présent sur l'étude des composites lin-Elium et lin-époxyde. Le composite lin-époxyde est pris comme matériau de référence pour ses propriétés mécaniques intéressantes et relativement stables. Dans les chapitres suivants, nous étudions en particulier la cinétique de diffusion d'eau au sein de ces matériaux et l'influence du vieillissement hydrique sur leurs propriétés mécaniques.

CHAPITRE III

ANALYSE DE LA DIFFUSION D'EAU AU SEIN DES COMPOSITES A FIBRES DE LIN

1. Introduction

La sensibilité à l'humidité des composites à fibres naturelles est un problème majeur dans différents secteurs, notamment l'automobile et l'industrie marine [104, 106, 143, 222]. En effet, la présence de molécules d'eau dans ces matériaux affecte leurs propriétés mécaniques ce qui peut limiter ainsi leur utilisation. La cinétique d'absorption d'eau des composites à fibres naturelles a été largement étudiée dans la littérature [171-173, 223-226] et plusieurs auteurs ont constaté qu'elle peut être décrite par le modèle de Fick unidimensionnel (1D) [71, 153, 171, 223, 226]. Cependant, le modèle de Fick 3D a été considéré principalement pour identifier les paramètres de diffusion des composites renforcés par des fibres usuelles [227-229]. A titre d'exemple, Pierron et al. [228] ont proposé une nouvelle méthode pour identifier les paramètres de diffusion tridimensionnelle (3D) des composites verre-époxyde. Cette méthode est basée sur un algorithme d'optimisation qui permet de retrouver les relevés expérimentaux à partir de mesures gravimétriques. Récemment, Post et al. [229] ont utilisé la méthode développée par Pierron et al. [228] pour analyser la cinétique de diffusion d'eau dans des échantillons en verre-polyester colmatés. Une approche similaire a été appliquée par Saidane et al. [224] sur des composites lin-époxyde. Ces auteurs ont constaté que la morphologie et l'anisotropie des fibres de lin influent significativement sur la direction de diffusion.

L'identification des paramètres de diffusion est une étape nécessaire pour comprendre la cinétique de diffusion d'eau au sein des composites à fibres naturelles. L'évolution de ces paramètres en fonction de plusieurs paramètres, tels que l'architecture du renfort, les types de fibre et de résine, la température, le traitement des fibres et les conditions de vieillissement, a été mise en évidence par plusieurs travaux de recherche [143, 154, 172, 224, 226]. Néanmoins, les études analysant l'effet des paramètres géométriques dimensionnels et l'orientation des fibres sont limitées et les quelques études trouvées dans la littérature traitent principalement le cas des composites à fibres usuelles [230, 231].

Dans le présent chapitre, nous analysons le processus de diffusion d'eau dans les composites lin-époxyde et lin-Elum vieillis dans l'eau du robinet et l'eau salée. A ce propos, des échantillons colmatés et non colmatés ont été immergés dans l'eau afin de déterminer, via une démarche d'optimisation, leurs paramètres de diffusion à l'aide des modèles de Fick et de Langmuir. En particulier, l'effet de l'orientation des fibres et des dimensions des échantillons composites sur leurs paramètres de diffusion sont examinés.

2. Procédure expérimentale

2.1. Matériaux de l'étude

Des plaques lin-époxyde et lin-Elium d'épaisseur 3, 4, 6, 8 et 10 mm ont été fabriquées en utilisant la technique d'infusion sous vide. Le tableau 3.1 présente la fraction volumique des fibres de lin et le taux de porosité de plaques fabriquées. Ces fractions volumiques ont été calculées selon la démarche décrite au paragraphe 3.1 du chapitre 2. Il apparaît que le nombre de couches n'affecte pas d'une manière considérable ces deux taux. De plus, les taux de porosité obtenus peuvent être expliqués par le fait que les tissus de lin n'ont pas été séchés avant la mise en œuvre des composites afin d'éviter une éventuelle baisse de leurs propriétés mécaniques [232]. Toutefois, ces taux restent comparables à ceux rapportés dans la littérature [83, 233, 234].

Tableau 3.1: Taux de fibres et taux de porosité des composites lin-Epoxyde et lin-Elium.

Epaisseur (mm)	Lin-époxyde		Lin-Elium	
	Taux de fibres (V_f %)	Taux de porosité (V_p %)	Taux de fibres (V_f %)	Taux de porosité (V_p %)
3	32,00 ± 1,13	6,11 ± 0,54	37,10 ± 1,28	4,99 ± 0,32
4	31,42 ± 1,05	6,02 ± 0,31	37,07 ± 1,09	5,04 ± 0,27
6	31,98 ± 1,17	5,92 ± 0,65	36,95 ± 1,17	4,89 ± 0,51
8	31,87 ± 0,95	6,13 ± 0,24	37,12 ± 1,11	4,95 ± 0,42
10	31,67 ± 1,07	5,97 ± 0,77	37,15 ± 1,31	5,11 ± 0,29

2.2. Vieillissement des matériaux

L'absorption d'eau par un matériau dans des conditions réelles de son utilisation se traduit souvent par des phénomènes de diffusion très lente. De ce fait, il est nécessaire de réaliser des vieillissements accélérés pour caractériser la cinétique de sorption et son impact sur les propriétés du matériau. Dans le présent travail, un vieillissement hydrique a été considéré afin d'identifier les paramètres de diffusion tridimensionnels et leur évolution en fonction de divers paramètres tels que les dimensions planes de l'échantillon, son épaisseur et l'orientation des fibres (figure 3.1). Le vieillissement considéré dans ce chapitre se caractérise par une immersion totale des échantillons dans l'eau du robinet ou l'eau salée (37 g/litre) à température ambiante.

Pour identifier les coefficients de diffusion des matériaux lin-époxyde et lin-Elium suivant leurs directions principales 1, 2 et 3 (1 est la direction chaîne, 2 est la direction trame et 3 est la direction suivant l'épaisseur), des échantillons de dimensions 20×20×3 mm³ ont été polis puis colmatés à l'aide d'une peinture étanche (figures 3.1c, 3.1d et 3.1e). Par exemple, pour déterminer le coefficient de

diffusion d'eau suivant le sens chaîne, seules les deux surfaces perpendiculaires à cette direction ne sont pas colmatées (figure 3.1d). Il convient de noter que l'étanchéité de la peinture appliquée a été vérifiée sur trois échantillons complètement colmatés et totalement immergés dans l'eau. Le suivi de l'absorption d'eau de ces échantillons a montré que leur teneur maximal en eau après saturation n'excède pas 0,21%.

Pour étudier l'influence du rapport d'aspect l/h sur les paramètres de diffusion d'eau, des échantillons non colmatés de 3 mm d'épaisseur et de surfaces planes de dimensions 20×20, 50×50, 100×100 et 180×180 mm² ont été élaborés (figure 3.1a). L'effet de l'épaisseur a été analysé en considérant des échantillons colmatés de dimensions 20×20 mm² avec cinq épaisseurs : 3, 4, 6, 8 et 10 mm (figure 3.1e). L'influence de l'orientation des fibres sur les paramètres de diffusion d'eau a été analysée en considérant des échantillons non colmatés de dimensions 20×20×3 mm³ avec quatre orientations des fibres 0, 15, 30 et 45° par rapport à la direction de référence x (figure 3.1b). Enfin, l'effet de la longueur des échantillons sur leurs paramètres de diffusion a été investigué en considérant des échantillons colmatés ayant trois longueurs 20, 40 et 80 mm et une largeur fixe de 20 mm, afin de privilégier la diffusion d'eau uniquement dans la direction chaîne (figure 3.1d).

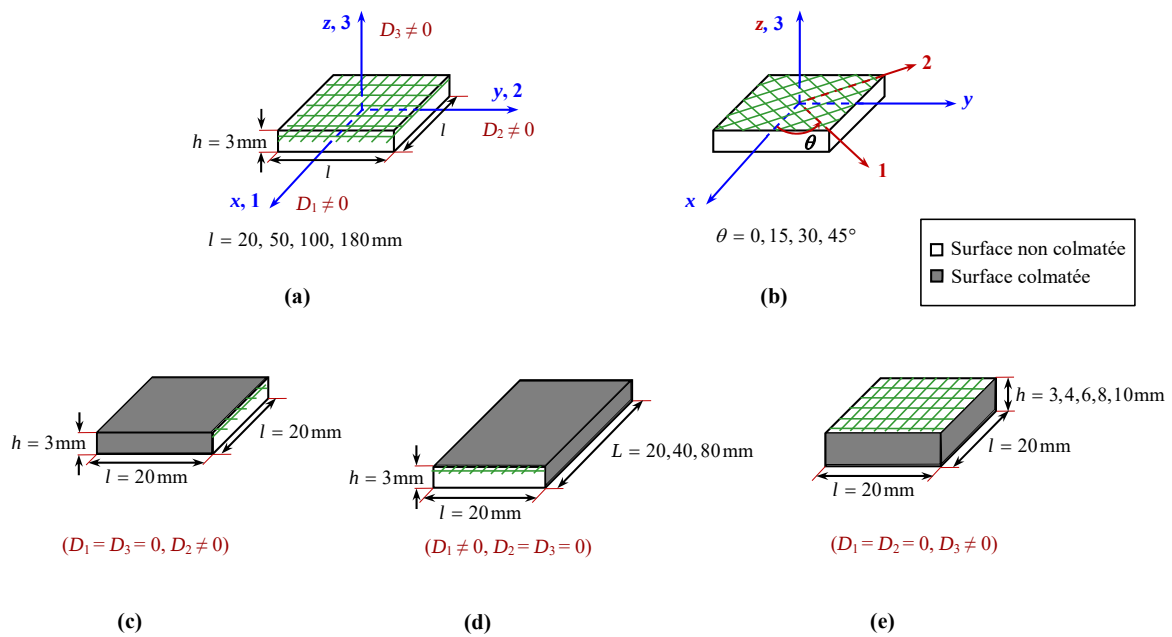


Figure 3.1: Illustration de la diffusion d'eau suivant les directions principales dans un stratifié

Pour suivre la sorption d'eau dans les différents échantillons, la méthode de gravimétrie a été utilisée. Elle consiste à suivre la masse absorbée au cours du temps jusqu'à la saturation en eau. De ce fait, les échantillons ont été sortis de l'eau puis légèrement essuyés à l'aide d'un papier absorbant pour éliminer la pellicule d'eau présente en surface. Ensuite, les échantillons ont été pesés et à nouveau

immergés dans l'eau. Une balance dotée d'une précision de 1 mg a été utilisée pour déterminer la teneur en eau. Les mesures de masse permettent ensuite de déterminer le pourcentage d'eau absorbée par chaque échantillon, noté M_t , à l'aide de la formule suivante :

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100(\%), \quad (3.1)$$

où W_0 est la masse de l'échantillon non vieilli (à $t = 0$) et W_t est la masse de l'échantillon vieilli à l'instant t .

3. Cinétique de diffusion d'eau

Dans la littérature, plusieurs modèles analytiques ont été proposés pour prédire la cinétique de diffusion d'eau dans les matériaux composites. Les modèles les plus employés sont ceux de Fick et de Langmuir. Le modèle de Fick a été souvent utilisé pour décrire la diffusion d'eau au sein des composites à fibres naturelles [153, 154, 224] tandis que le modèle de Langmuir a été considéré principalement pour prédire les anomalies de diffusion des composites traditionnels. Dans le cadre de ce travail, les modèles 3D de Fick et de Langmuir ont été adoptés pour décrire la cinétique de diffusion d'eau au sein des composites lin-époxyde et lin-Elium.

3.1. Modèle de Fick

L'équation différentielle de la diffusion permettant de prédire la concentration d'humidité en fonction du temps et de l'espace est donnée par la 2^{ème} loi de Fick [235] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \text{div}(\mathbf{D} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C) = 0 \quad (3.2)$$

où C est la concentration d'humidité et $\mathbf{D}$ est le tenseur de diffusion supposé symétrique.

Dans le cas d'un matériau anisotrope, la deuxième loi de Fick s'exprime comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{xx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{yy} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_{zz} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + 2D_{xy} \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial y} + 2D_{xz} \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial z} + 2D_{yz} \frac{\partial^2 C}{\partial y \partial z}, \quad (3.3)$$

où D_{xx} , D_{yy} et D_{zz} sont les coefficients de diffusion suivant les directions x , y et z , respectivement. D_{xy} est la contribution de l'humidité dans la direction x due à un gradient de concentration dans la direction y . Cette définition est également valable pour les coefficients D_{xz} et D_{yz} .

Dans le cas où les directions principales 1, 2 et 3 du stratifié coïncident avec les directions de référence x , y et z (figure 3.2a), l'équation (3.3) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_3 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (3.4)$$

où D_1 , D_2 et D_3 sont les coefficients de diffusion dans les directions principales du stratifié.

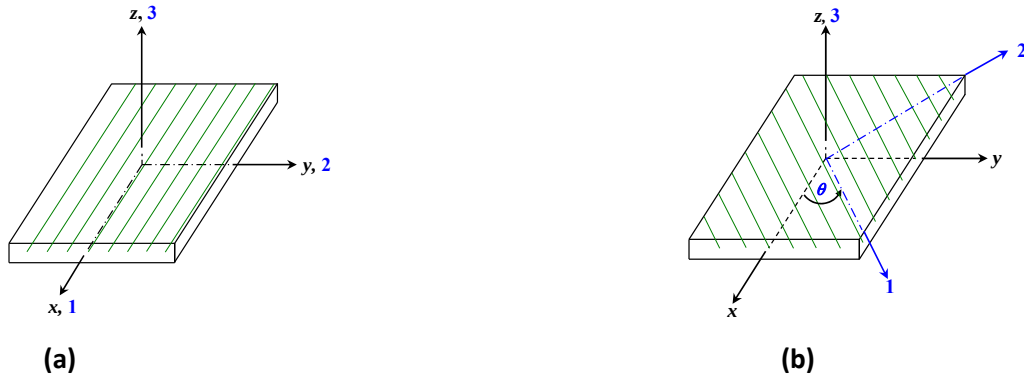


Figure 3.2: a) Axes du stratifié coïncidant avec les axes de référence et b) axes du stratifié faisant un angle θ avec les axes de référence

La solution analytique de l'équation (3.4) peut s'écrire sous la forme suivante [235, 236]:

$$\frac{M_t}{M^\infty} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2} \right)^3 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\exp \left(-\pi^2 t \left(D_1 \left(\frac{2i+1}{L} \right)^2 + D_2 \left(\frac{2j+1}{l} \right)^2 + D_3 \left(\frac{2k+1}{h} \right)^2 \right) \right)}{((2i+1)(2j+1)(2k+1))^2} \quad (3.5)$$

où M_t et M^∞ sont, respectivement, les prises de masse à l'instant t et à saturation de l'échantillon.

Dans le cas d'un stratifié où les fibres sont orientées d'un angle θ par rapport à la direction de référence x (figure 3.2b), l'identification des coefficients D_{xx} , D_{yy} , D_{zz} et D_{xy} n'est pas possible à partir de la solution analytique (3.5) puisque celle-ci est exprimée dans les axes du stratifié. En revanche, ces coefficients peuvent être déduits à partir de D_1 , D_2 et D_3 à l'aide des expressions suivantes :

$$\begin{cases} D_{xx} = D_1 \cos^2(\theta) + D_2 \sin^2(\theta) \\ D_{xy} = (D_1 - D_2) \sin(\theta) \cos(\theta) \\ D_{yy} = D_1 \sin^2(\theta) + D_2 \cos^2(\theta) \\ D_{zz} = D_3 \end{cases} \quad (3.6)$$

3.2. Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est basé sur les lois de Fick mais avec la prise en compte de deux paramètres supplémentaires γ et β . Le premier paramètre γ représente la probabilité que les molécules d'eau libres soient liées aux réseaux moléculaires des polymères (probabilité de piégeage), et inversement β est la probabilité que les molécules liées deviennent libres (probabilité de libération). Dans ce cas, l'équation différentielle permettant de prédire la cinétique d'absorption d'eau dans un matériau composite, dont les directions principales 1, 2 et 3 coïncident avec les directions de référence (x, y, z), est donnée par les expressions suivantes [237] :

$$\begin{aligned}\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + D_2 \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + D_3 \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \\ \frac{\partial N}{\partial t} &= \gamma n - \beta N\end{aligned}\quad (3.7)$$

où n est la phase représentant les molécules d'eau libre qui diffusent et N représente les molécules d'eau liées par interaction au réseau polymère.

Une solution approchée de l'équation (3.7) est donnée par la relation suivante [237] :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} e^{-\gamma t} f(t) + \frac{\beta}{\gamma + \beta} (e^{-\beta t} - e^{-\gamma t}) + (1 - e^{-\beta t}) \quad (3.8)$$

où $f(t)$ est la solution analytique de l'équation de Fick donnée par l'expression 3.5.

4. Procédure d'optimisation

L'identification des paramètres des modèles de Fick et de Langmuir a été menée en minimisant la fonction objectif q représentant les écarts entre la teneur en humidité prédite par les modèles analytiques de Fick ou de Langmuir et les mesures expérimentales :

$$q = \sum_{k=1}^n (M_A(t_k) - M_E(t_k))^2 \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (3.9)$$

où $M_A(t_k)$ est la prise d'eau prédite par les équations (3.5) ou (3.8) et $M_E(t_k)$ représente les mesures expérimentales.

Pour le modèle de Fick, les variables d'optimisation sont les coefficients de diffusion D_1 , D_2 et D_3 . A ceux-là, s'ajoutent les deux probabilités γ et β dans le cas du modèle de Langmuir.

Pour simplifier le problème d'optimisation et travailler avec des paramètres adimensionnés, la fonction objectif q ainsi que toutes les variables d'optimisation ont été normalisées de manière à ce qu'elles varient entre 0 et 1. La nouvelle fonction objectif normalisée q^{nor} est donnée par l'équation suivante :

$$q^{nor} = \frac{q}{q_0} \quad (3.10)$$

où q_0 est la valeur de la fonction q calculée avec les valeurs initiales des variables d'optimisation.

Il est important de noter que, contrairement au modèle de Fick où le problème d'optimisation n'est pas assujéti à des contraintes, le problème d'optimisation avec le modèle de Langmuir est soumis aux contraintes suivantes [237] :

$$\beta \ll \frac{D_3 \pi^2}{h^2} \text{ et } \gamma \ll \frac{D_3 \pi^2}{h^2} \quad (3.11)$$

Dans le présent travail, la méthode des simplex développée par Nelder et Mead [238] a été adoptée, par l'intermédiaire de la fonction "*fminsearch*" du logiciel MATLAB. Cette méthode est généralement utilisée pour des problèmes d'optimisation sans contraintes. Pour surmonter cette difficulté une fonction de pénalité extérieure est utilisée dans le cas du modèle de Langmuir. Cette fonction permet de transformer un problème avec contraintes en un problème sans contraintes tout en respectant les contraintes imposées. Dans ce cas, la fonction objectif est égale à :

$$q^{nor} + \rho \max(0, \beta - \frac{D_3 \pi^2}{h^2}, \gamma - \frac{D_3 \pi^2}{h^2}) \quad (3.12)$$

avec ρ est un réel positif à ajuster, appelé facteur de pénalisation.

5. Résultats et discussion

5.1. Identification des coefficients de diffusion à partir des modèles de Fick et de Langmuir 1D

L'objectif de cette partie est de déterminer les paramètres de diffusion des composites lin-époxyde et lin-Elium à partir des échantillons colmatés de dimensions $20 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$ (figure 3.1). Nous rappelons que pour chaque direction privilégiée, seulement un paramètre peut être identifié dans le cas du modèle de Fick (D_i) et trois paramètres pour le modèle de Langmuir (D_i , γ_i et β_i avec $i = 1, 2, 3$). De ce fait, la procédure d'optimisation a été appliquée en utilisant les équations (3.5) et (3.12) réduites à un seul coefficient de diffusion.

Les figures 3.3 et 3.4 illustrent l'évolution de l'absorption d'eau des composites lin-époxyde et lin-Elium en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement suivant l'épaisseur et les directions chaîne et trame. Les paramètres de diffusion des modèles de Fick et de Langmuir déterminés à partir de la procédure d'optimisation sont reportés dans les tableaux 3.2 et 3.3. Les résultats obtenus montrent que les courbes de sorption des deux composites présentent deux zones différentes. Dans la première partie, la masse d'eau absorbée M_t augmente d'une manière proportionnelle avec la racine carrée du temps d'immersion. Cette zone est quasi-linéaire pour des valeurs de M_t inférieures à 65-75 % de la masse à saturation. La deuxième zone est non-linéaire jusqu'à la saturation, signifiant que la prise de masse augmente progressivement jusqu'à l'apparition d'un plateau d'équilibre. Pour les deux matériaux, ce plateau est atteint au bout de 30 jours de vieillissement lorsque l'eau se diffuse suivant l'épaisseur et 65 jours lorsque celle-ci se diffuse suivant la direction des fibres.

D'autre part, les figures 3.3 et 3.4 montrent que les modèles de Fick et de Langmuir décrivent correctement le comportement diffusif des deux matériaux composites et sont quasiment superposées. Cela est dû au fait que les valeurs de la probabilité γ sont négligeables par rapport à celles

de β (tableau 3.3). A titre d'exemple, dans le cas du composite lin-époxyde, la probabilité β est 900 à 1200 fois supérieure à γ .

Il apparaît aussi que les coefficients de diffusion et les masses à saturation des composites lin-Elium sont plus faibles de 4% à 11%, comparés à ceux du composite lin-époxyde, bien que la fraction volumique des fibres de lin de ce dernier soit plus élevée de 4%. Cette différence est essentiellement liée au taux de porosité du composite lin-époxyde, qui est plus élevé d'environ 22% par rapport au composite lin-Elium. En effet, des travaux menés par Newman et al. [66] sur des composites lin-époxyde ont montré que le coefficient de diffusion augmente d'une manière exponentielle avec le taux de porosité.

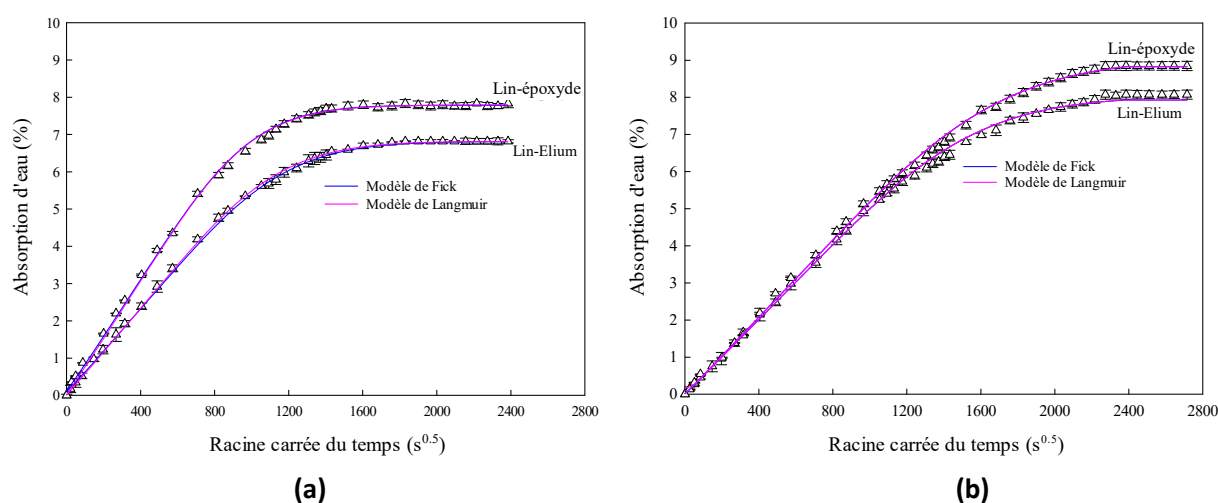


Figure 3.3: Évolution de l'absorption d'eau du robinet des composites lin-époxyde et lin-Elium en fonction de la racine carrée du temps: a) diffusion suivant l'épaisseur, b) diffusion suivant les directions chaîne et trame (1 et 2)

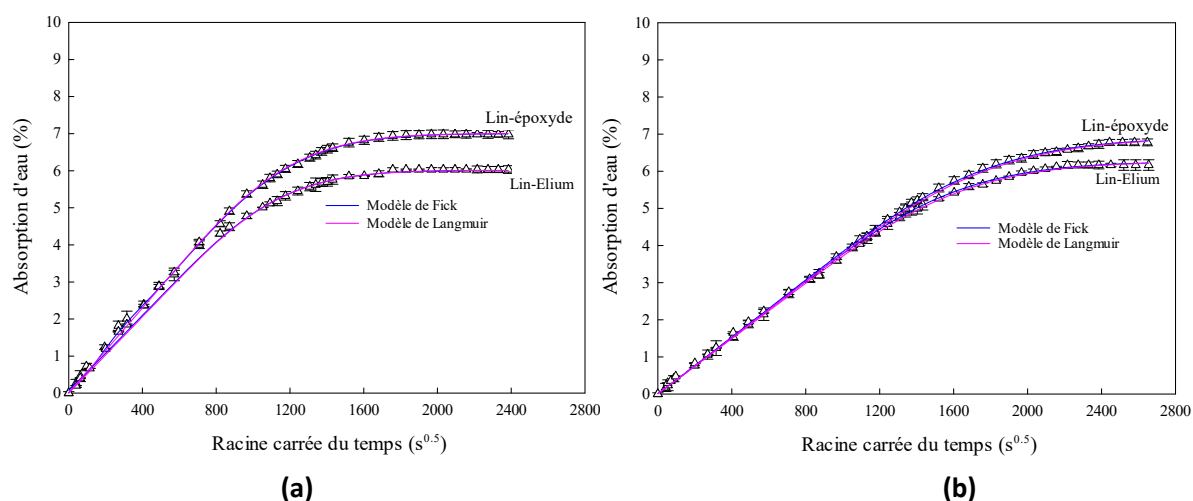


Figure 3.4: Évolution de l'absorption d'eau salée des composites lin-époxyde et lin-Elium en fonction de la racine carrée du temps: a) diffusion suivant l'épaisseur, a) diffusion suivant les directions chaîne et trame (1 et 2)

Nous remarquons également que les paramètres de diffusion des composites lin-époxyde et lin-Elium sont quasi-identiques suivant les sens chaîne et trame (tableau 3.2) ce qui montre que le renfort de lin est bien équilibré. Par ailleurs, le coefficient de diffusion suivant l'épaisseur (D_3) est 16 à 22 fois inférieur à D_1 et D_2 . En effet, lorsque la diffusion se fait suivant la direction des fibres, l'eau s'infiltre essentiellement par capillarité à travers les microfissures présentes au niveau des interfaces fibre-matrice. Ceci favorise l'absorption d'eau par les constituants hydrophiles de la fibre de lin et la partie creuse du lumen conduisant ainsi à l'augmentation de la cinétique de diffusion suivant la direction des fibres. Ces explications sont globalement confirmées par des observations microscopiques sur des échantillons lin-époxyde et lin-Elium vieillis pendant 30 jours (figure 3.5).

Ces échantillons de dimensions 20×20×3 mm³ ont été découpés à partir des plaques lin-époxyde et lin-Elium. Ensuite, ils ont été polis à l'aide d'une polisseuse à double disque en utilisant des papiers abrasifs de taille granulométrique 600 puis 1200. Après 30 jours d'immersion dans l'eau, les échantillons ont été séchés dans une enceinte climatique à 40 °C pour éliminer les molécules d'eau et faciliter les observations au microscope à balayage électronique. La tension utilisée lors des observations microscopiques est de 5 kV avec un détecteur de type "SE2 In lens".

En particulier, les figures 3.5a et 3.5c montrent que la partie creuse (lumen) de la fibre de lin n'est pas complètement remplie de résine ce qui pourrait contribuer à plus d'absorption d'eau. La taille relativement grande du lumen peut être attribuée à une maturité incomplète des parois cellulaires de la fibre de lin en raison des conditions environnementales (baisse de température, sécheresse, etc.). Ces images révèlent aussi que l'interface fibre-matrice est affectée par l'absorption d'eau (figures 3.5a, 3.5c et 3.5e). Ceci peut être lié aux interactions intermoléculaires (liaisons hydrogènes) entre les molécules d'eau et la surface des fibres (cellulose), réduisant ainsi l'adhérence entre les fibres et la matrice [176]. De plus, les figures 3.5b, 3.5d et 3.5f montrent la présence de plusieurs micro-fissures qui augmentent, par capillarité, la quantité d'eau absorbée par les matériaux composites étudiés.

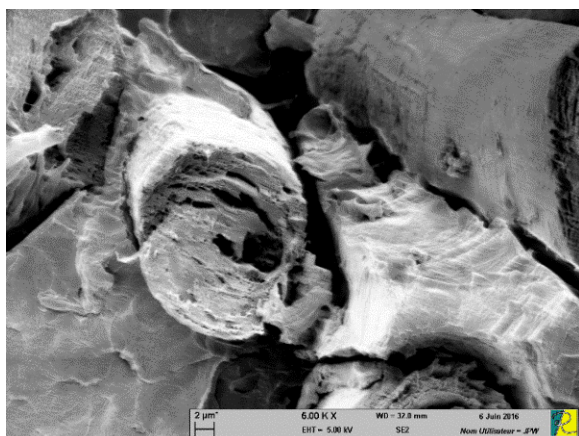
D'autre part, la figure 3.3 et le tableau 3.2 indiquent que les masses à saturation suivant l'épaisseur sont plus faibles de 12 à 13 % par rapport à celles suivant la direction des fibres. Cette différence est essentiellement liée à la morphologie de la fibre de lin et son caractère hydrophile. En effet, des travaux de recherche menés sur des composites renforcés par des fibres synthétiques ont montré que les masses à saturation suivant l'épaisseur et la direction des fibres sont quasi-équivalentes [239, 240]. Dans le cas des composites à fibres de lin, la différence peut être liée au fait que la diffusion suivant la direction des fibres favorise la fixation des molécules d'eau sur la surface de la fibre de lin ce qui affaiblit l'interface fibre-matrice [154, 176]. Ceci engendre ensuite des microfissures et la décohésion fibre-matrice (figures 3.5a, 3.5c et 3.5e) à cause du gonflement des différentes parties hydrophiles de la fibre de lin. Ce processus augmente la capacité de stockage d'eau dans le composite [129].

Tableau 3.2: Paramètres de diffusion des composites lin-époxyde et lin-Elium colmatés déterminés par le modèle de Fick 1D dans les directions principales (1, 2, 3).

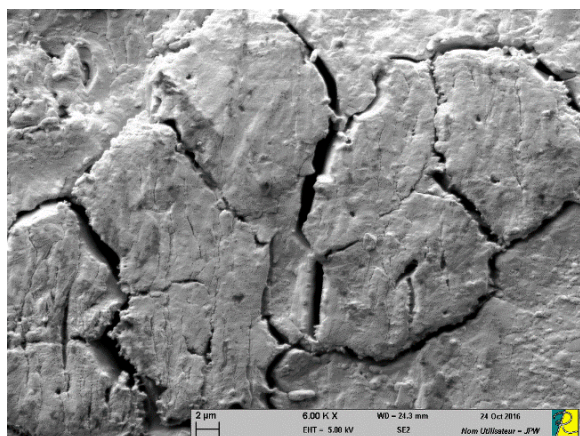
Condition	Matériaux	D_1 (10^{-6} mm ² /s)	D_2 (10^{-6} mm ² /s)	D_3 (10^{-6} mm ² /s)	Masse à saturation M_{∞} (%)		
					M_1	M_2	M_3
Eau du robinet	Lin-époxyde	28,38±0,92	28,11±0,87	1,73±0,03	9,01±0,12	9,00±0,11	7,43±0,11
	Lin-Elium	27,19±0,63	27,14±0,74	1,23±0,02	8,09±0,10	7,98±0,08	6,81±0,09
Eau salée	Lin-époxyde	26,02±0,88	26,01±0,67	1,41±0,04	6,90±0,09	6,90±0,10	6,88±0,11
	Lin-Elium	25,82±0,71	25,84±0,56	1,30±0,02	6,25±0,14	6,30±0,12	6,01±0,10

Tableau 3.3: Paramètres de diffusion des composites lin-époxyde et lin-Elium colmatés déterminés par le modèle de Langmuir 1D dans les directions principales (1, 2, 3).

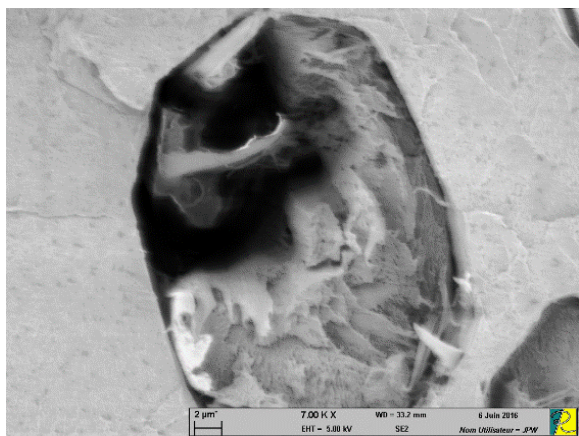
Condition	Matériau	Coefficients de diffusion (mm ² /s)			Masse à saturation M_{∞} (%)			Probabilité β (10^{-6} s ⁻¹)			Probabilité γ (10^{-6} s ⁻¹)		
		$D_1 (\times 10^{-6})$	$D_2 (\times 10^{-6})$	$D_3 (\times 10^{-6})$	M_1	M_2	M_3	β_1	β_2	β_3	γ_1	γ_2	γ_3
Eau du robinet	Lin-époxyde	107,11±3,04	106,17±2,97	6,92±0,09	9,01±0,11	8,97±0,10	7,43±0,10	3,68±0,11	5,15±0,12	7,08±0,14	0,00±0,00	0,02±0,00	0,01±0,00
	Lin-Elium	101,08±2,21	100,15±2,16	4,97±0,08	8,08±0,09	7,99±0,09	6,81±0,09	3,36±0,08	4,87±0,10	0,02±0,01	0,07±0,01	0,07±0,01	0,00±0,00
Eau salée	Lin-époxyde	69,52±1,14	69,74±1,35	4,38±0,03	7,09±0,09	7,07±0,11	7,04±0,09	1,02±0,06	1,05±0,05	0,52±0,01	0,02±0,00	0,02±0,00	0,00±0,00
	Lin-Elium	116,21±3,04	123,04±2,87	5,73±0,04	6,15±0,12	6,15±0,11	6,01±0,11	6,56±0,13	6,98±0,11	5,83±0,09	0,08±0,02	0,09±0,02	0,02±0,00



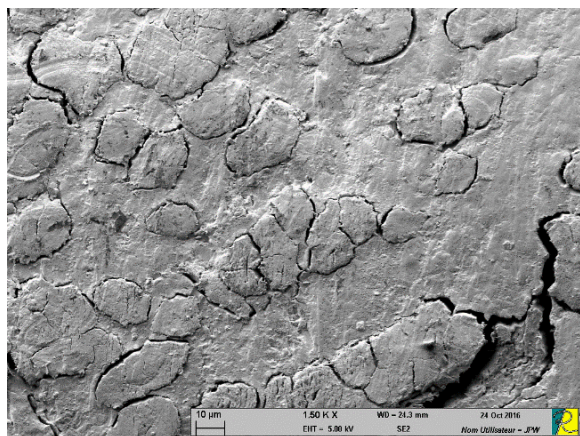
(a)



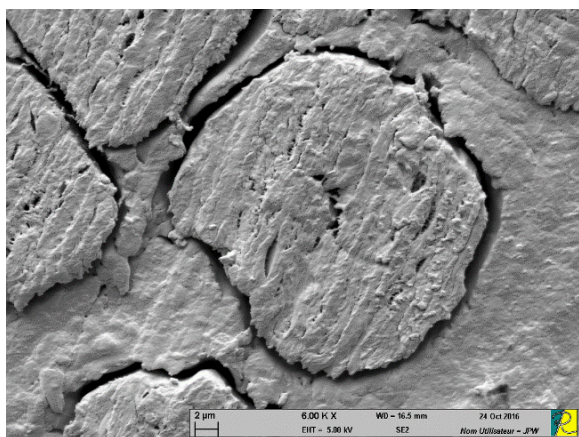
(b)



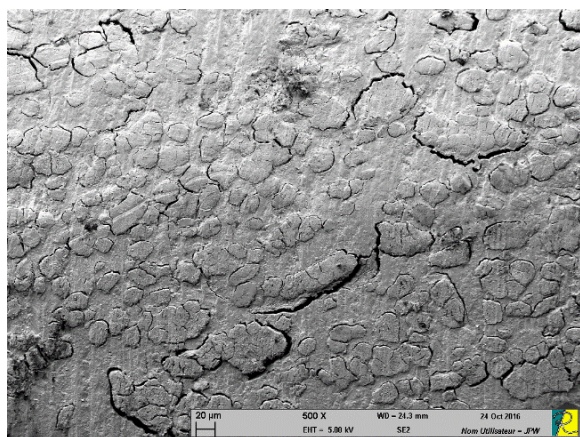
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 3.5: Observations microscopiques des échantillons vieillis en immersion totale dans l'eau pendant 30 jours : a-b-d) lin-Elium et c-e-f) lin-époxyde

Les tableaux 3.2 et 3.3 indiquent également que la salinité de l'eau diminue la cinétique de sorption de 5 à 10% et la masse à saturation de 20% par rapport à l'eau du robinet. Cette diminution est principalement liée à la présence de molécules de sel dans l'interface fibre-matrice, les micro-fissures et les porosités.

Dans la suite de ce chapitre, nous ne présentons que les résultats obtenus avec le modèle de Fick car ils sont équivalents à ceux de Langmuir. En outre, les courbes de sorption des matériaux composites vieillis dans l'eau salée présentent la même tendance que l'eau du robinet. Par conséquent, seuls les résultats du vieillissement dans l'eau du robinet sont présentés.

5.2. Identification des coefficients de diffusion à partir du modèle de Fick 3D

L'objectif de cette partie est de vérifier si les coefficients de diffusion déterminés au paragraphe précédent permettent de prédire la cinétique de diffusion d'eau dans les échantillons non colmatés. De ce fait, les coefficients D_1 , D_2 et D_3 , déterminés au paragraphe 5.1, ont été introduits dans l'équation (3.5) pour prédire la cinétique de sorption d'eau dans les échantillons non colmatés et les résultats sont montrés sur la figure 3.6.

La figure 3.6 montre clairement que ces coefficients de diffusion ne permettent pas de décrire correctement la cinétique de sorption des échantillons non colmatés. Il est donc nécessaire d'utiliser une analyse tridimensionnelle pour déterminer les trois coefficients de diffusion en même temps. Ainsi, la procédure d'optimisation a été appliquée de nouveau, en utilisant l'équation (3.9), pour estimer les coefficients de diffusion D_1 , D_2 et D_3 des échantillons non colmatés.

La figure 3.7 compare les résultats expérimentaux et analytiques ainsi obtenues. Ces résultats montrent que le modèle de Fick 3D décrit convenablement les courbes de sorption d'eau des échantillons non colmatés. Le tableau 3.4 résume les paramètres de diffusion déduits de la procédure d'optimisation en utilisant le modèle de Fick 3D.

Bien que l'armure sergé soit équilibrée, nous constatons une légère différence entre les coefficients de diffusion D_1 et D_2 . Celle-ci peut être liée aux interactions entre les molécules d'eau absorbées dans chaque direction.

Pour mieux comprendre l'effet tridimensionnel de la cinétique de diffusion d'eau dans les matériaux de l'étude, l'influence du rapport d'aspect l/h , de l'épaisseur et de l'orientation des fibres sont considérés dans les paragraphes suivants.

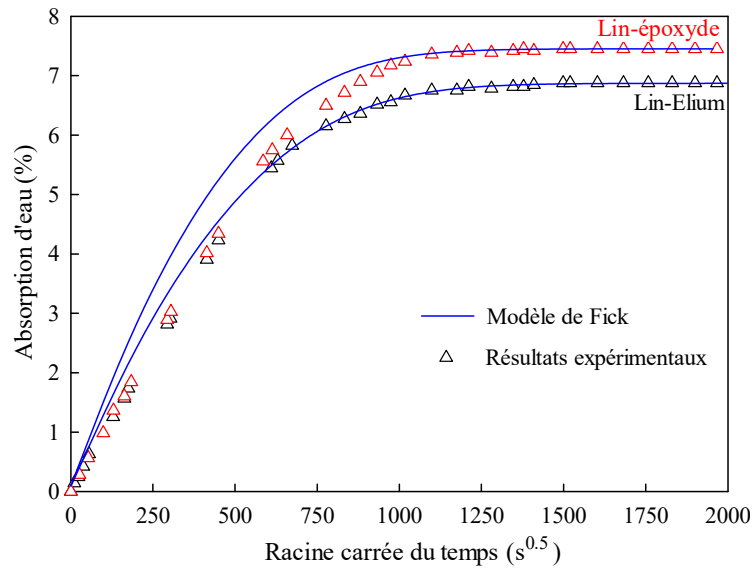


Figure 3.6: Comparaison entre les résultats expérimentaux et analytiques prédits par le modèle de Fick en utilisant les coefficients de diffusion déterminés à partir des échantillons colmatés

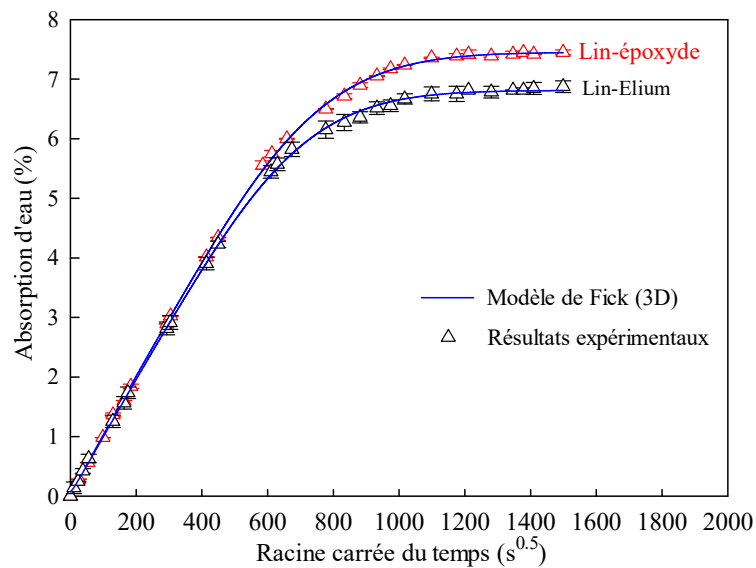


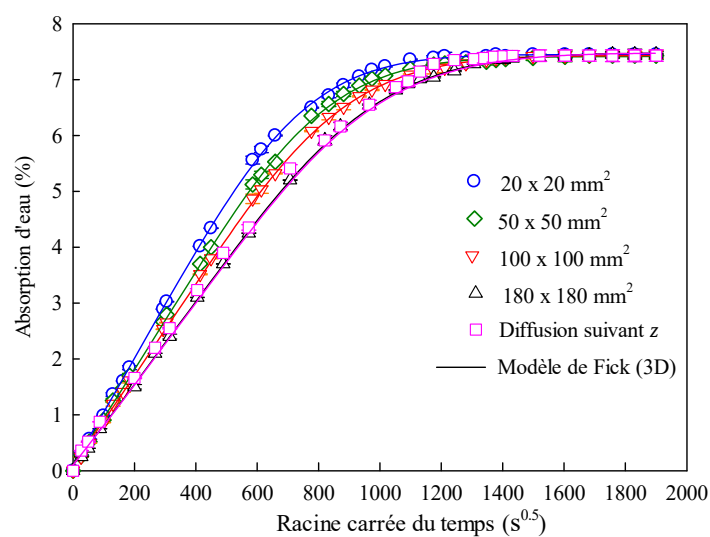
Figure 3.7: Comparaison entre les résultats expérimentaux et analytiques prédits par le modèle de Fick 3D

Tableau 3.4: Paramètres de diffusion d'eau déduits du modèle de Fick 3D.

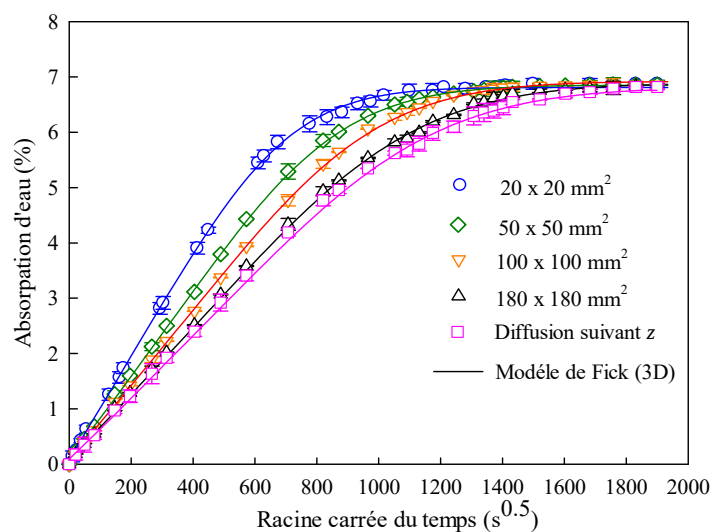
Matériau	D_1 (10^{-6} mm ² /s)	D_2 (10^{-6} mm ² /s)	D_3 (10^{-6} mm ² /s)	M_{∞} (%)	q (10^{-5})
Lin-époxyde	0,93±0,02	0,83±0,03	2,76±0,14	7,45±0,06	2,50
Lin-Elium	0,88±0,03	0,72±0,04	2,72±0,17	6,87±0,11	4,60

5.3. Effet du rapport d'aspect

L'influence du rapport d'aspect l/h sur la cinétique de diffusion d'eau au sein des composites lin-époxyde et lin-Elium est illustrée par l'étude de quatre échantillons non colmatés de 3 mm d'épaisseur et de surfaces planes : 20×20, 50×50, 100×100 et 180×180 mm² (figure 3.1a). La figure 3.8 présente les courbes de sorption d'eau obtenues et le tableau 3.5 résume les paramètres de diffusion déduits de la démarche d'optimisation.



(a)



(b)

Figure 3.8: Évolution de l'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps pour différentes dimensions des échantillons non colmatés : a) lin-époxyde et b) lin-Elium

Il apparaît que le coefficient de diffusion D_3 et la masse à saturation M_∞ des échantillons de dimensions $180 \times 180 \times 3 \text{ mm}^3$ sont quasi-identiques à ceux des échantillons colmatés (tableau 3.5). Ce résultat indique clairement que pour un rapport d'aspect l/h égal à 60, la diffusion ne se fait pratiquement que suivant l'épaisseur du matériau puisque les flux selon les directions chaîne et trame deviennent négligeables. Ceci est dû au fait que les gradients selon ces deux directions ne sont significatifs qu'à proximité des bords. Ce constat est en adéquation avec les données de la norme ASTM qui recommande un rapport l/h supérieur à 100 pour analyser le vieillissement des matériaux composites à renforts synthétiques [241]. Pour les échantillons non colmatés de dimensions $20 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$ et $50 \times 50 \times 3 \text{ mm}^3$, le coefficient de diffusion D_3 est seulement 3 à 5 fois supérieur aux coefficients D_1 et D_2 , ce qui montre que la diffusion suivant les sens chaîne et trame n'est pas négligeable dans ce cas.

Tableau 3.5: Paramètres de diffusion déterminés à partir du modèle de Fick 3D

Matériau	Dimensions (mm)	D_1 ($10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$)	D_2 ($10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$)	D_3 ($10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$)	Masse à saturation M_∞ (%)
Lin-époxyde	20×20×3	0,93±0,02	0,83±0,03	2,76±0,14	7,45±0,06
	50×50×3	0,12±0,01	0,12±0,01	2,47±0,10	7,41±0,07
	100×100×3	0,02±0,01	0,02±0,01	2,18±0,09	7,43±0,07
	180×180×3	0,01±0,01	0,01±0,01	1,76±0,09	7,48±0,09
	20×20×3	Échantillon colmaté ($D_1=D_2=0$)		1,73±0,03	7,43±0,11
Lin-Élium	20×20×3	0,88±0,03	0,72±0,04	2,72±0,17	6,87±0,11
	50×50×3	0,17±0,01	0,14±0,01	2,21±0,12	6,85±0,08
	100×100×3	0,01±0,01	0,01±0,01	1,74±0,10	6,91±0,06
	180×180×3	0,01±0,01	0,01±0,01	1,37±0,01	6,88±0,08
	20×20×3	Échantillon colmaté ($D_1=D_2=0$)		1,23±0,02	6,81±0,09

5.4. Effet de l'épaisseur

L'influence de l'épaisseur sur la cinétique de diffusion d'eau est évaluée par l'étude de plusieurs échantillons ayant une épaisseur qui varie de 3 à 10 mm. Ces échantillons ont été colmatés afin de privilégier la diffusion suivant l'épaisseur (figure 3.1e).

La figure 3.9 montre les courbes d'absorption de ces échantillons et la figure 3.10 illustre l'évolution de leurs paramètres de diffusion en fonction de leur épaisseur. Nous remarquons que la vitesse de

diffusion (pente de la courbe de sorption) augmente lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminue. Par exemple, la vitesse de diffusion des échantillons d'épaisseur 3 mm est plus importante d'environ 50% que celle des échantillons de 10 mm d'épaisseur (figure 3.10a). En revanche, le coefficient de diffusion augmente avec l'épaisseur (figure 3.10b). D'autre part, la masse à saturation diminue d'une manière quasi-linéaire avec l'épaisseur (figure 3.10c). Plusieurs travaux de recherche ont constaté ce comportement sur des matériaux composites à fibres synthétiques [179, 227, 242, 243] et quelques conclusions ont été émises concernant cette diminution. A titre d'exemple, Bunsell [242] a lié ce phénomène au réarrangement moléculaire dans le réseau polymérique qui se produit lorsque l'échantillon est plus épais, ce qui ralentit la diffusion d'eau au sein du composite. Pour les composites à fibres naturelles, les variations de la masse à saturation en fonction de l'épaisseur peuvent être attribuées aussi à la diminution de la vitesse de diffusion (figure 3.10a). En effet, quand la vitesse de diffusion augmente, elle peut entraîner le gonflement de la matrice et en particulier de la fibre de lin, ce qui engendre des microfissures au niveau de la résine et de l'interface fibre-matrice (figure 3.5).

Pour mieux illustrer la corrélation entre la vitesse de diffusion et l'épaisseur, la variation dimensionnelle de l'épaisseur des échantillons les plus minces et les plus épais vieilliss jusqu'à la saturation a été menée. Pour les échantillons de 3 mm d'épaisseur, les mesures ont montré un gonflement de $6,17 \pm 0,15\%$ et $6,05 \pm 0,21\%$ pour les composites lin-époxyde et Lin-Elum, respectivement, comparativement à $5,47 \pm 0,13\%$ et $5,23 \pm 0,24\%$ pour les échantillons de 10 mm d'épaisseur. Ceci montre qu'effectivement l'augmentation de la vitesse de diffusion provoque un gonflement plus important.

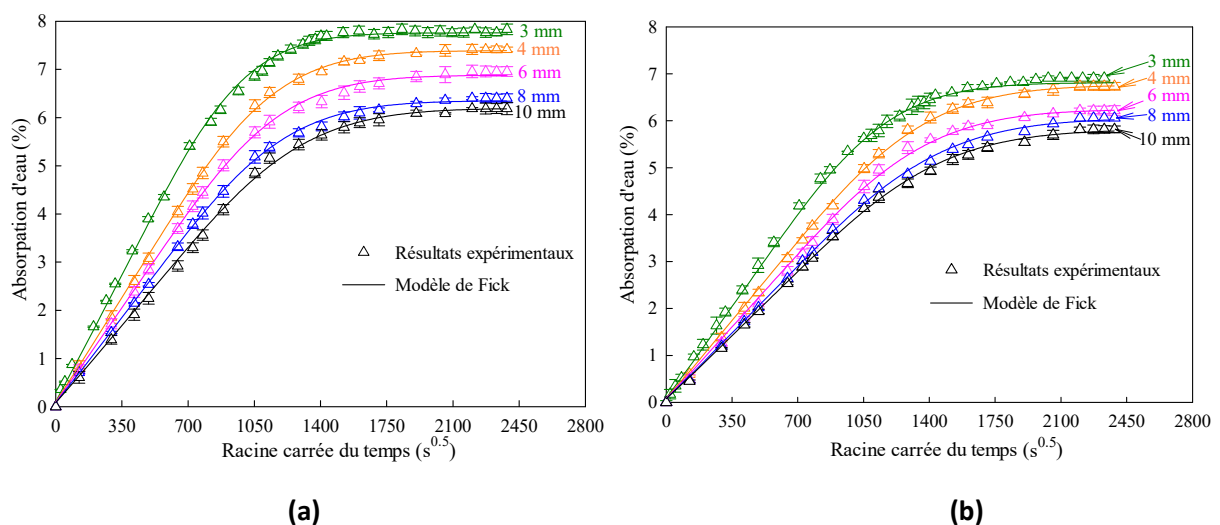
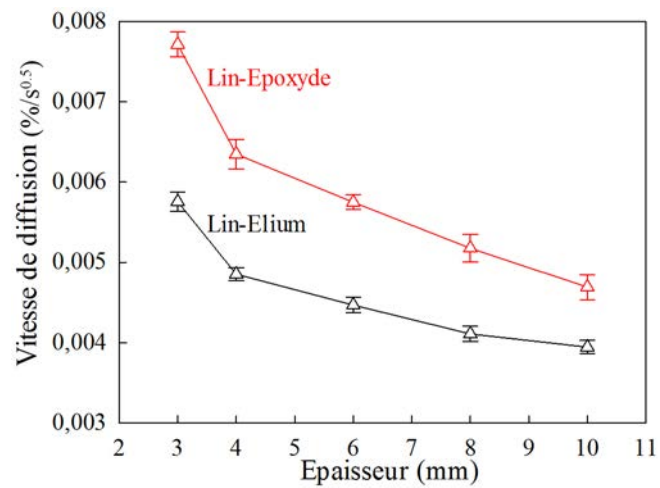
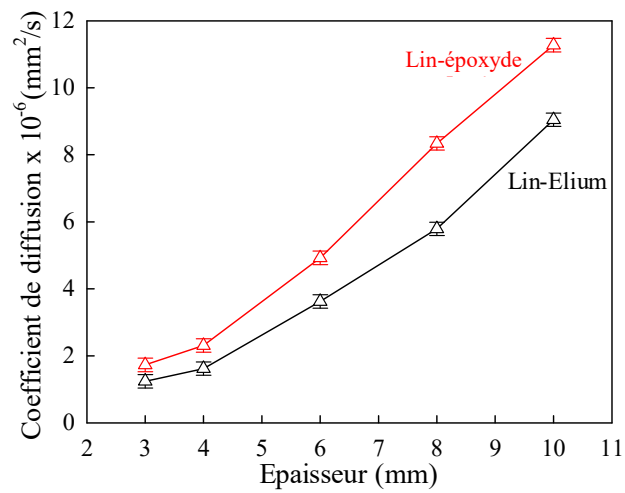


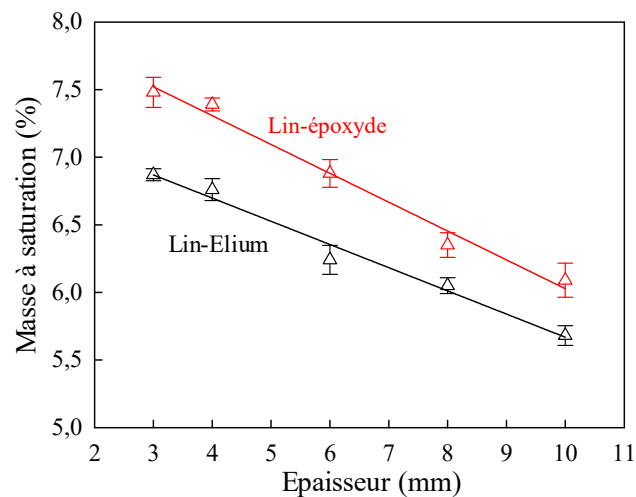
Figure 3.9: Évolution de l'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps pour différentes épaisseurs des échantillons : a) lin-époxyde et b) lin-Elum



(a)



(b)



(c)

Figure 3.10: Évolution des paramètres de diffusion en fonction de l'épaisseur des échantillons : a) vitesse de diffusion, b) coefficient de diffusion, c) masse à saturation

5.5. Influence de l'orientation des fibres

Pour analyser l'effet de l'orientation des fibres sur les paramètres de diffusion, des essais supplémentaires ont été effectués sur des échantillons non colmatés de dimensions $20 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$ avec différentes orientations des fibres : 0, 15, 30 et 45° (figure 3.1b). Pour une orientation θ , les coefficients de diffusion D_{xx} , D_{yy} , D_{zz} et D_{xy} sont calculés en utilisant le système d'équations (3.6) et le tableau 3.6 résume leurs valeurs. Nous remarquons que le coefficient de diffusion D_{xy} augmente avec l'angle d'orientation des fibres et atteint sa valeur maximale à 45° . Toutefois, ce coefficient demeure plus de dix fois inférieur aux autres coefficients de diffusion D_{xx} et D_{yy} .

Afin de vérifier si les coefficients de diffusion globaux (D_{xx} , D_{yy} , D_{zz} et D_{xy}) permettent de prédire correctement le comportement diffusif des échantillons lin-époxyde et lin-Elium, une modélisation par éléments finis a été considérée en utilisant le code commercial ABAQUS. Le problème étant symétrique, seul le huitième de chaque échantillon est modélisé (figure 3.11). L'immersion dans l'eau a été modélisée en appliquant une concentration d'humidité constante sur les trois surfaces externes de chaque échantillon comme expliqué sur la figure 3.11a. L'élément hexaédrique à huit nœuds DC3D8 d'ABAQUS a été utilisé dans la modélisation. La prise d'eau de chaque échantillon modélisé est calculée comme une moyenne arithmétique de toutes les concentrations d'humidité nodales.

Une étude de convergence a montré que l'ensemble des solutions semble converger avec un maillage utilisant 51200 éléments DC3D8. Celui-ci est par conséquent adopté pour toutes les simulations de nos échantillons lin-époxyde et lin-Elium.

Tableau 3.6: Paramètres de diffusion des composites lin-époxyde et lin-Elium pour différentes orientations des fibres.

Matériau	(θ°)	D_{xx} ($10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$)	D_{yy} ($10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$)	D_{zz} ($10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$)	D_{xy} ($10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$)
Lin-époxyde	0	$0,93 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,03$	$2,76 \pm 0,14$	0
	15	$0,92 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,03$	$2,76 \pm 0,14$	$0,02 \pm 0,00$
	30	$0,90 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,03$	$2,76 \pm 0,14$	$0,04 \pm 0,00$
	45	$0,88 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,02$	$2,76 \pm 0,14$	$0,05 \pm 0,00$
Lin-Elium	0	$0,88 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,04$	$2,72 \pm 0,17$	0
	15	$0,87 \pm 0,03$	$0,73 \pm 0,04$	$2,72 \pm 0,17$	$0,04 \pm 0,00$
	30	$0,84 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,04$	$2,72 \pm 0,17$	$0,07 \pm 0,00$
	45	$0,80 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,03$	$2,72 \pm 0,17$	$0,08 \pm 0,00$

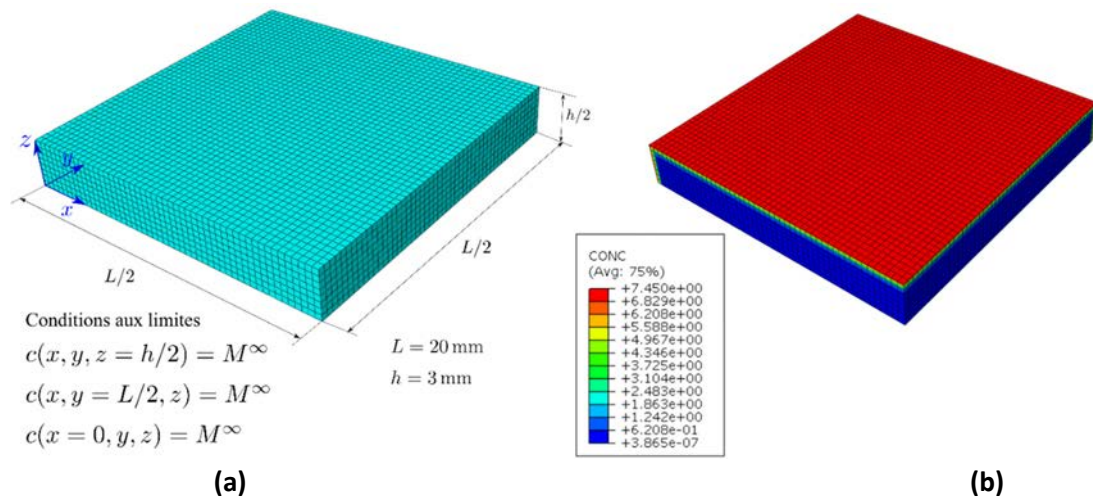


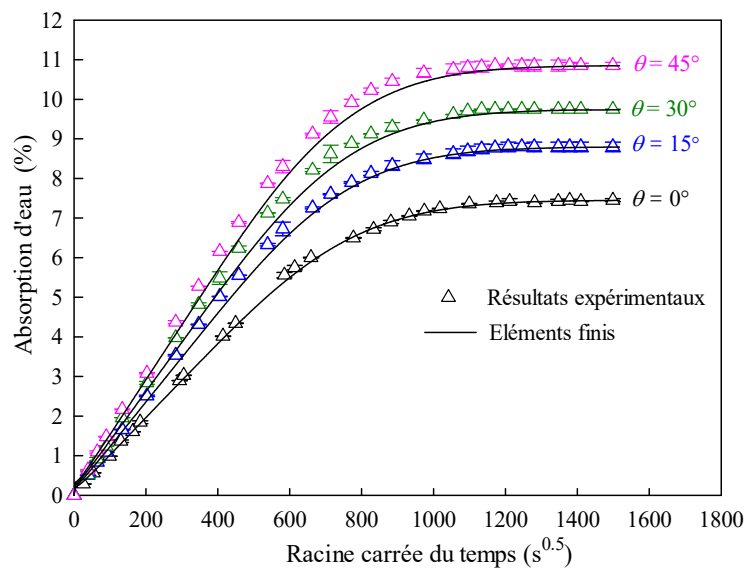
Figure 3.11: Modélisation par éléments finis de la diffusion d'eau dans les composites lin-époxyde et lin-Elium : a) modèle éléments finis adopté avec les conditions aux limites de concentration, b) distribution de la concentration d'humidité au sein de l'échantillon lin-époxyde après une heure d'immersion dans l'eau

La figure 3.12 montre une comparaison entre les courbes d'absorption expérimentales et numériques. Les résultats de cette figure montrent un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux déduits de l'analyse par éléments finis. Il apparaît également que la vitesse de diffusion augmente avec l'orientation des fibres. Cette augmentation est due essentiellement aux effets de bords qui s'accroissent avec l'orientation des fibres. La variation de la vitesse en fonction de l'orientation des fibres justifie la différence observée entre D_1 et D_2 des échantillons non colmatés bien que l'armure sergé soit équilibrée (tableau 3.4). En effet, si ces coefficients de diffusion étaient égaux, la cinétique de diffusion serait la même pour toute orientation des fibres c'est-à-dire $D_{xx}=D_1$, $D_{yy}=D_2$ et $D_{xy}=0$ quelle que soit l'orientation des fibres θ . Or, les courbes de sorption d'eau montrent clairement que la cinétique de diffusion varie en fonction de l'orientation des fibres.

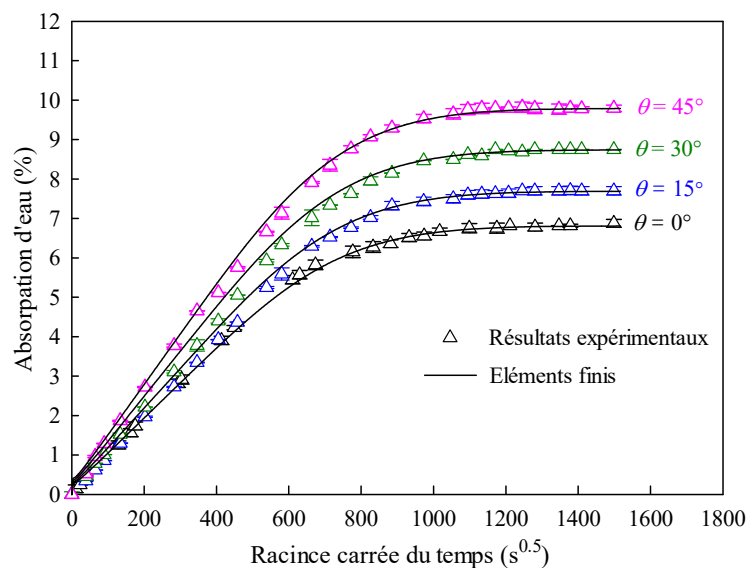
D'autre part, la masse à saturation augmente avec l'orientation des fibres et ceci peut être attribué à l'augmentation de la vitesse de diffusion. Afin de mettre en évidence cet effet, nous présentons sur la figure 3.13 l'évolution de la masse à saturation et la vitesse de diffusion en fonction de l'épaisseur (figure 3.13a), de la longueur (figure 3.13b) et de l'orientation des fibres (figure 3.13c). Il est important de noter que ces courbes ont été normalisées par rapport aux résultats de l'échantillon de dimensions $20 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$.

Ces résultats montrent clairement une forte corrélation entre la vitesse de diffusion et la masse à saturation. En effet, lorsque la vitesse de diffusion diminue de 40%, la masse à saturation décroît aussi d'environ 19% pour les effets de l'épaisseur et de la longueur (figures 3.13a et 3.13b). Par contre, une augmentation de la vitesse de diffusion de 40% engendre une augmentation de 37% de la masse à saturation pour l'effet de l'orientation des fibres (figure 3.13c).

Les résultats de la figure 3.13c montrent aussi que l'effet de la vitesse est plus prononcé lorsque les fibres sont orientées par rapport aux axes de référence du stratifié. Ceci est essentiellement lié aux effets de bords qui accélèrent la cinétique de diffusion d'eau dans le composite, ce qui engendre plus de gonflement de ses dimensions et en particulier son épaisseur. En effet, les variations de l'épaisseur sont d'environ $7,87 \pm 0,21\%$ et $7,61 \pm 0,35\%$ pour les stratifiés lin-époxyde et lin-Elium avec une orientation des fibres de 45° , respectivement, alors qu'elles sont égales à $6,45 \pm 0,32\%$ et $6,13 \pm 0,17\%$ pour une orientation de 0° .

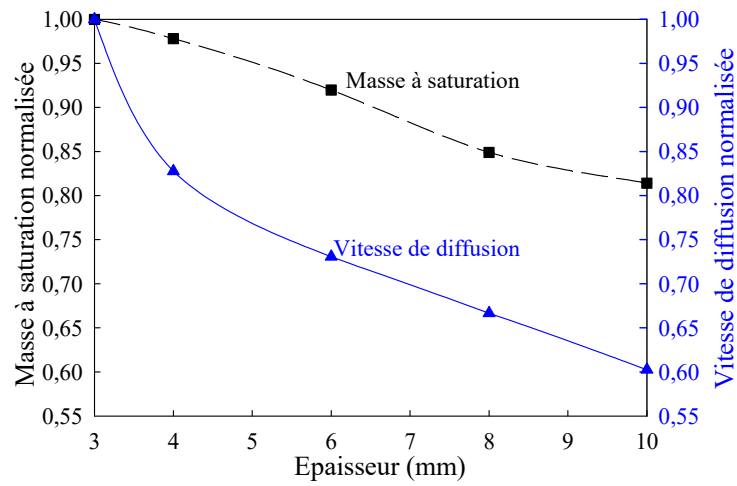


(a)

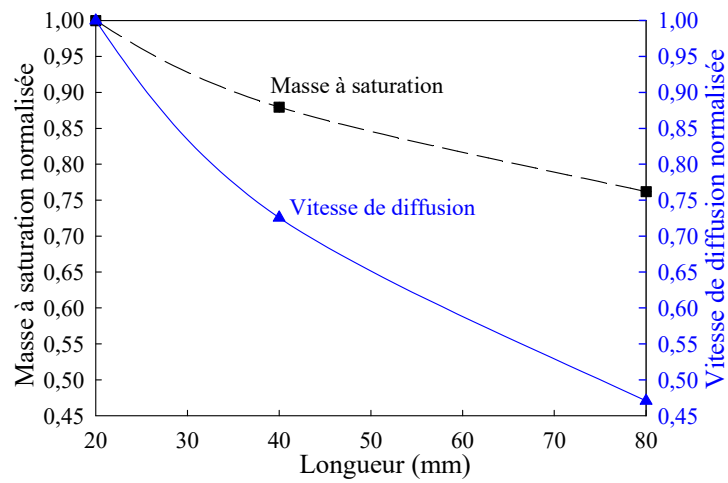


(b)

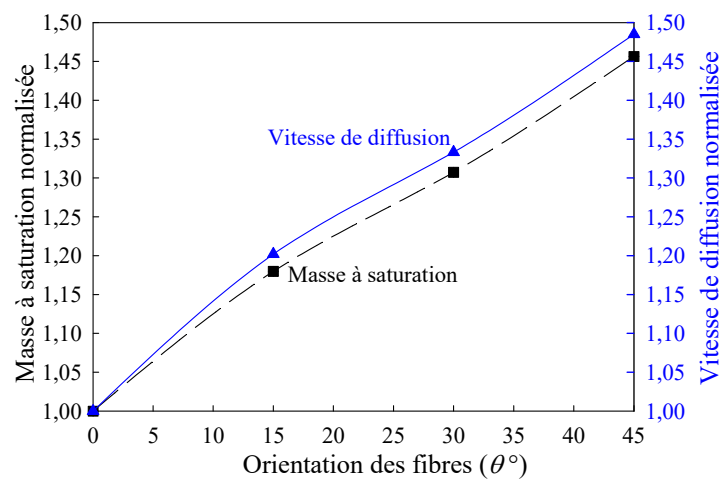
Figure 3.12: Évolution de l'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps pour différentes orientations des fibres: a) lin-époxyde et b) lin-Elium



(a)



(b)



(c)

Figure 3.13: Évolution de la masse à saturation et de la vitesse de diffusion en fonction de divers paramètres : a) épaisseur, b) longueur et d) orientation des fibres

5.6. Discussion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que les mécanismes de diffusion dans les composites à fibres de lin sont complexes et fortement influencés par le caractère hydrophile de la fibre de lin. Néanmoins, l'analyse de ces résultats permet de proposer un schéma illustrant les différents mécanismes de diffusion d'eau dans les composites lin-époxyde et lin-Elium.

Diffusion suivant l'épaisseur : l'eau s'infiltré tout d'abord dans les porosités et par capillarité au niveau des microfissures présentes dans la résine (figure 3.14a). Ensuite, l'eau atteint l'interface fibre-matrice (figure 3.14b) et s'infiltré après dans les différents composants hydrophiles de la fibre de lin. Ce processus conduit au remplissage des parties du lumen initialement non atteintes par la résine lors de la mise en œuvre du composite (figure 3.14c). Il est important de souligner que ce mode de diffusion (perpendiculaire aux fibres) induit une cinétique de diffusion plus lente que celle suivant la direction des fibres.

Diffusion suivant la direction des fibres : l'eau s'infiltré directement par capillarité à travers les microfissures présentes au niveau des interfaces fibre-matrice et la partie du lumen non couverte par la résine (figure 3.15a), ce qui augmente significativement la cinétique de diffusion d'eau dans le composite. Par conséquent, cette cinétique favorise davantage le gonflement des fibres de lin (figure 3.15c), ce qui se traduit par des masses à saturation plus importantes que celles du premier mode.

Diffusion d'eau tridimensionnelle : il convient de noter que le processus de diffusion d'eau est gouverné toujours par la plus faible dimension. Dans le cas où la plus petite dimension est l'épaisseur, l'eau se diffuse essentiellement selon le premier mode (figure 3.14) mais aussi suivant la direction des fibres à cause des effets de bords (figure 3.15). Dans le cas où la plus petite dimension est la largeur ou la longueur, la diffusion se fait principalement suivant le deuxième mode (figure 3.15) et se trouve influencée par les effets de bords suivant l'épaisseur (figure 3.14).

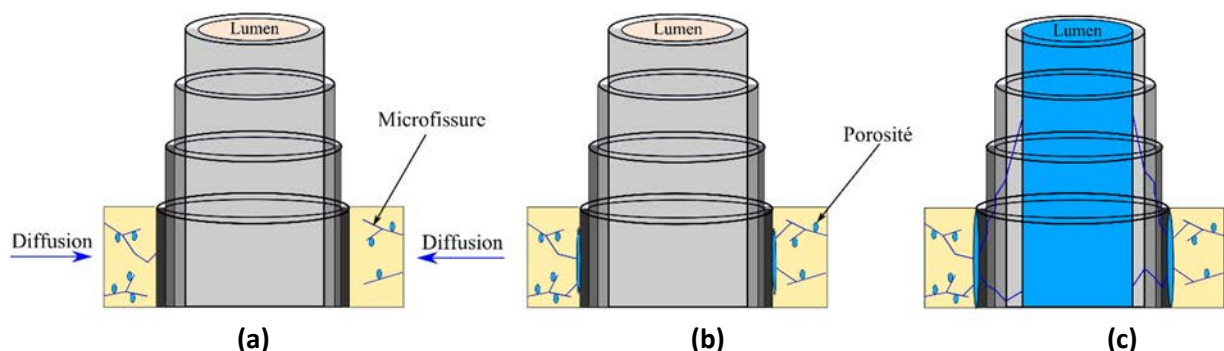


Figure 3.14: Mécanismes de diffusion d'eau suivant l'épaisseur du composite : a) diffusion par capillarité au niveau des microfissures, b) à travers l'interface fibre-matrice et c) dans les différents composants hydrophiles de la fibre de lin

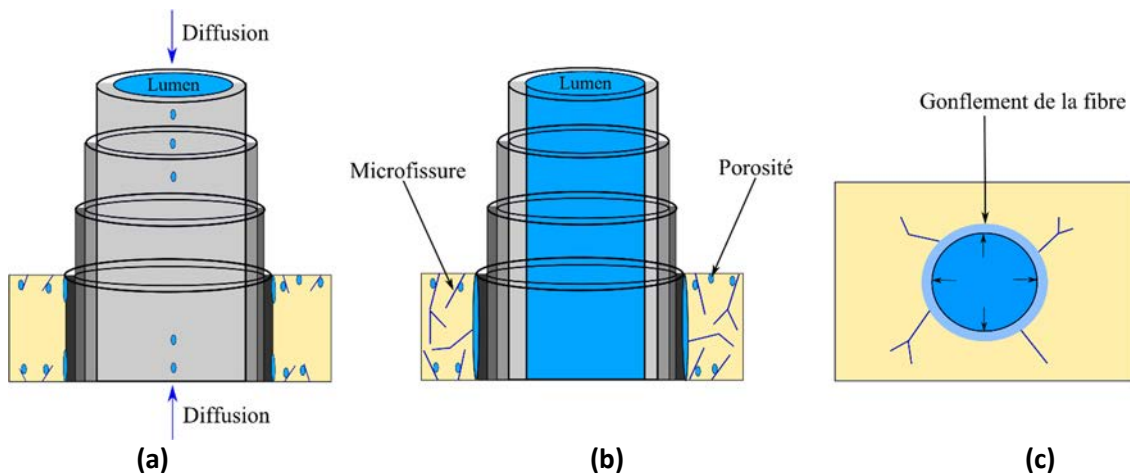


Figure 3.15: Mécanismes de diffusion d'eau suivant la direction des fibres : a et b) diffusion à travers le lumen de la fibre de lin et l'interface fibre-matrice et c) gonflement radial de la fibre de lin

6. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude de la cinétique d'absorption d'eau des composites lin-époxyde et lin-Elium vieillies dans l'eau du robinet et l'eau salée à température ambiante. Des échantillons composites colmatés et non colmatés ont été immergés dans l'eau afin de déterminer, par l'intermédiaire d'une démarche d'optimisation, leurs paramètres de diffusion 1D et 3D en se basant sur les modèles de Fick et de Langmuir. De plus, l'effet de plusieurs paramètres géométriques et l'effet de l'orientation des fibres sur les paramètres de diffusion des deux composites ont été étudiés.

Dans l'ensemble, plusieurs conclusions peuvent être tirées de ce chapitre. Tout d'abord, la capacité de prise d'eau du composite lin-Elium est inférieure à celle du lin-époxyde. Ceci peut s'expliquer par la teneur en porosité plus élevée du composite lin-époxyde par rapport à celle du lin-Elium. Ensuite, il apparaît que les dimensions de l'échantillon et l'orientation des fibres affectent considérablement la masse à saturation, la direction et la vitesse de diffusion. De plus, nous avons montré que le processus de diffusion d'eau est très complexe ce qui nécessite une analyse 3D de ce problème. Enfin, un schéma illustratif a été proposé pour mieux comprendre la diffusion d'eau 3D dans les composites à fibres de lin.

CHAPITRE IV
INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYDRIQUE SUR LE COMPORTEMENT
MECANIQUE DES COMPOSITES A FIBRES DE LIN

1. Introduction

Comme nous l'avons constaté au chapitre précédent, les composites à fibres naturelles sont très sensibles à l'humidité du milieu environnant ce qui pourrait constituer une entrave majeure à leur développement. Cette sensibilité à l'eau rend nécessaire la connaissance et l'appréhension de leur comportement mécanique sous l'action de l'humidité. La perte progressive des propriétés élastiques et à la rupture de ces composites exposés à un environnement humide a fait l'unanimité de plusieurs travaux de recherche qui se sont intéressés à leur durabilité. Cette perte des propriétés mécaniques a été souvent liée à l'hydrophilie des fibres naturelles et aux molécules d'eau qui se diffusent à l'intérieur de ces matériaux via l'interface fibre-matrice, les porosités, les microfissures et les microcavités présentes entre les chaînes moléculaires des polymères. Ceci montre que le choix et l'emploi des composites à fibres naturelles nécessitent d'anticiper l'évolution de leurs propriétés mécaniques en fonction du temps.

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'objectif principal de ce chapitre. Il vise à étudier l'influence du vieillissement hydrique sur le comportement mécanique des composites lin-Elum et lin-époxyde afin d'établir un lien entre l'état de diffusion d'eau et l'évolution de leurs propriétés mécaniques. Pour ce faire, l'impact du vieillissement hydrique sur le module de Young, la contrainte maximale et la déformation à la rupture des matériaux étudiés est évalué. L'évolution des propriétés mécaniques de cisaillement (module et contrainte de cisaillement) est également étudiée. En outre, et afin d'évaluer l'évolution de l'endommagement au sein des matériaux étudiés, des essais de charge-décharge en traction sont effectués après différentes périodes d'immersion. En parallèle, le suivi et la classification des mécanismes d'endommagement sont réalisés à l'aide de la technique d'émission acoustique et des observations microscopiques.

2. Vieillissement des éprouvettes de traction

Pour analyser l'effet du vieillissement hydrique sur les propriétés mécaniques des composites lin-époxyde et lin-Elum, des essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes non colmatées vieilles dans l'eau du robinet. Les figures 4.1a et 4.1b montrent l'évolution de la masse d'eau absorbée en fonction de la racine carrée du temps d'immersion des éprouvettes orientées à 0 et 45°, respectivement.

Comme expliqué dans le chapitre 3, le comportement diffusif des composites lin-Elum et lin-époxyde peut être décrit par le modèle de Fick. Les coefficients de diffusion D_{xx} , D_{yy} , D_{xy} et D_{zz} des éprouvettes composites orientées à 45° sont calculés en fonction des coefficients de diffusion principaux D_1 , D_2 et D_3 en utilisant les relations 3.6 du chapitre 3 (tableau 4.1). En particulier, nous

remarquons que, pour les éprouvettes orientées à 0°, les coefficients de diffusion suivant la direction de l'épaisseur sont environ 3 et 20 fois supérieurs à ceux des directions chaîne et trame, respectivement. Pour les éprouvettes orientées à 45°, la diffusion d'eau reste aussi privilégiée suivant l'épaisseur des éprouvettes.

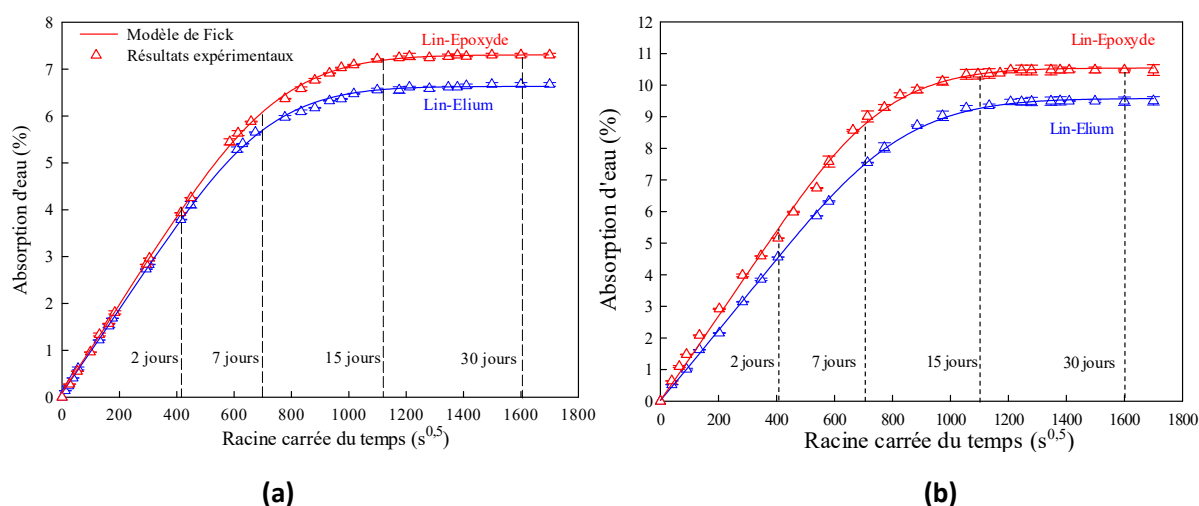


Figure 4.1: Évolution de l'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps des éprouvettes orientées à a) 0° et b) 45°

Tableau 4.1: Paramètres de diffusion des éprouvettes orientées à 0 et 45° déterminés par le modèle de Fick 3D.

Matériau	Orientation des fibres	D_{xx} ($10^{-6} \times \text{mm}^2/\text{s}$)	D_{yy} ($10^{-6} \times \text{mm}^2/\text{s}$)	D_{xy} ($10^{-6} \times \text{mm}^2/\text{s}$)	D_{zz} ($10^{-6} \times \text{mm}^2/\text{s}$)	$M_{\infty}(\%)$
Lin-Elium	0°	0,77±0,03	0,10±0,02	0	3,12±0,19	6,63±0,02
Lin-époxyde		0,81±0,04	0,11±0,03	0	2,76±0,15	7,31±0,02
Lin-Elium	45°	0,43±0,02	0,43±0,02	0,33±0,01	3,12±0,19	9,46±0,08
Lin-époxyde		0,46±0,03	0,46±0,03	0,35±0,01	2,76±0,15	10,38±0,11

3. Comportement mécanique en traction monotone

Pour analyser l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques des composites lin-époxyde et lin-Elum, des essais de traction ont été effectués sur les matériaux vieillis et non vieillis selon la procédure expérimentale expliquée au paragraphe 4 du chapitre 2. Nous montrons sur les figures 4.2 et 4.3 les courbes contrainte-déformation des matériaux non vieillis et vieillis à saturation (30 jours d'immersion dans l'eau). Le comportement mécanique des deux stratifiés suivant la direction longitudinale présente trois zones distinctes (figure 4.2). Une première zone linéaire [O-A] associée

souvent au domaine élastique du composite et permet de déterminer son module d'Young. Ensuite, les courbes contrainte-déformation s'incurvent d'une manière non linéaire (partie [A-B]) avant d'entamer une troisième partie [B-C], globalement linéaire, qui s'étend jusqu'à la rupture du composite. Le comportement observé au niveau des parties [A-B] et [B-C] est souvent attribué aux différents mécanismes qui se produisent à l'échelle de la fibre unitaire de lin [6, 11, 19, 27, 244]. Des phénomènes comme l'alignement des microfibrilles avec l'axe de la fibre unitaire lors d'un chargement axial [6, 19], le réarrangement des parties amorphes des parois cellulaires [11] et la réponse élastique des microfibrilles alignées [11] peuvent expliquer ces deux comportements. Il apparaît aussi que l'absorption d'eau affecte sensiblement la rigidité des composites vieillis au niveau des trois zones [O-A], [A-B] et [B-C].

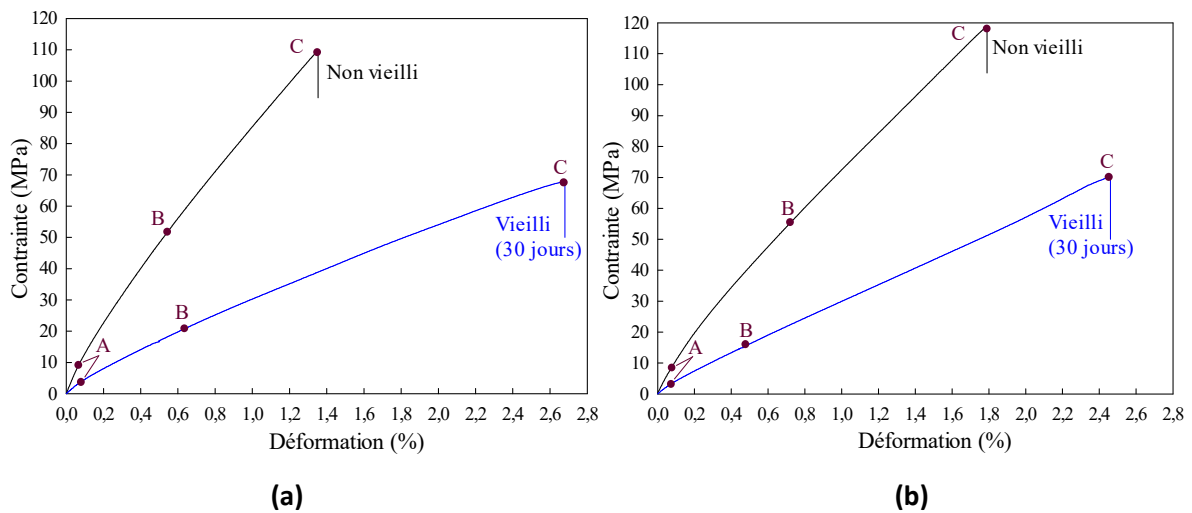


Figure 4.2: Courbes contrainte-déformation déduites des essais de traction effectués sur des stratifiés sollicités dans la direction longitudinale : a) lin-époxyde et b) lin-Elum

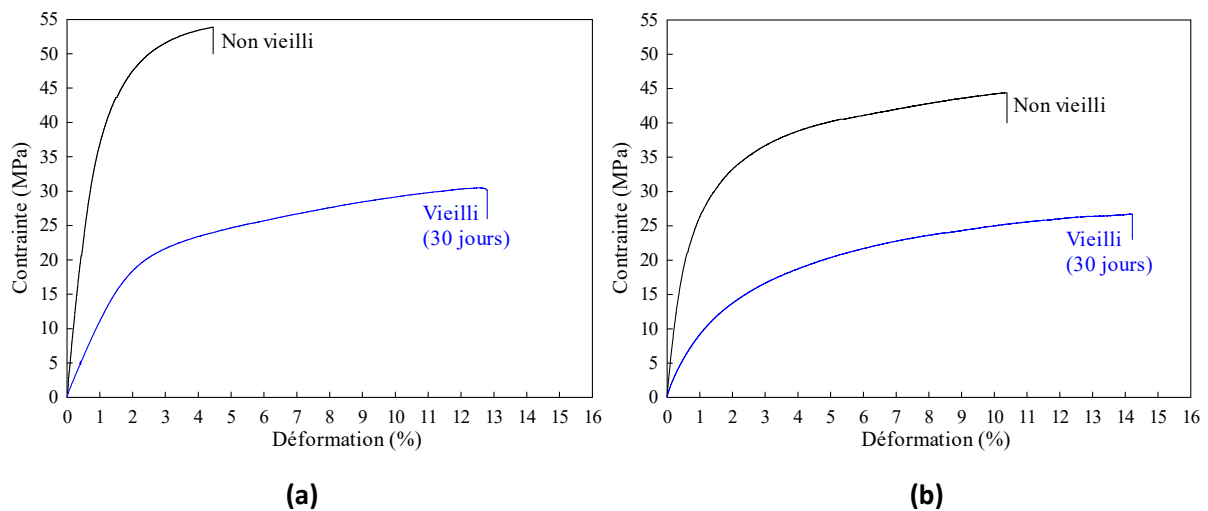


Figure 4.3: Courbes contrainte-déformation déduites des essais de traction effectués sur des stratifiés orientés à 45° par rapport à la direction longitudinale : a) lin-époxyde et b) lin-Elum

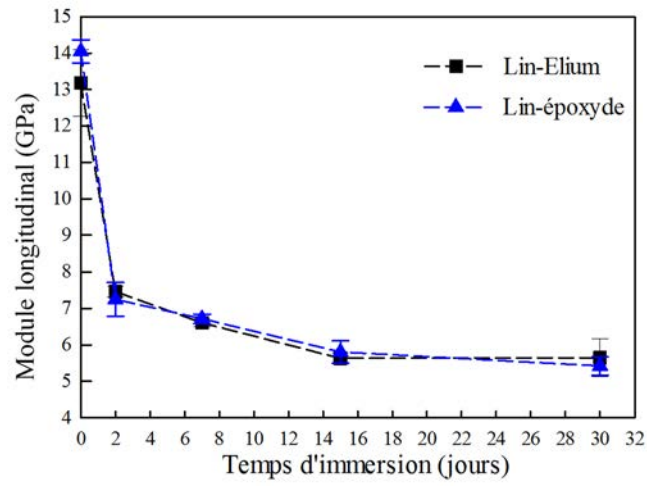
Dans le cas des composites sollicités à 45° par rapport à la direction des fibres (figure 4.3), nous retrouvons le comportement classique généralement observé avec les composites à matrices polymères : d'abord, un comportement élastique linéaire pour lequel la déformation maximale est d'environ 1 % et ensuite, une partie non linéaire étendue jusqu'à la rupture finale du matériau. Cette dernière partie semble plus importante dans le cas des composites vieillis avec une déformation maximale qui atteint environ 13% pour lin-époxyde et 14% pour lin-Elium.

Pour illustrer l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques des composites lin-époxyde et lin-Elium, nous présentons sur les figures 4.4 et 4.5 leur évolution en fonction de la durée d'immersion dans l'eau. Il apparaît clairement que l'absorption d'eau entraîne des variations considérables des propriétés élastiques et à la rupture de ces matériaux. En effet, après seulement deux jours de vieillissement, soit 4 % d'absorption d'eau, les modules longitudinaux des stratifiés lin-époxyde et lin-Elium chutent d'environ 45 % par rapport aux composites non-vieillis (figure 4.4a). Ensuite, ils décroissent progressivement pour atteindre 58 % des modules initiaux après 30 jours de vieillissement. La contrainte maximale des deux stratifiés suit la même tendance que celle du module longitudinal, enregistrant une baisse de l'ordre de 42 % au bout de 30 jours d'immersion dans l'eau (figure 4.4b). De plus, la déformation maximale croît avec le vieillissement et atteint 2,8 % pour le composite lin-époxyde à saturation soit 100 % d'augmentation par rapport au même stratifié non-vieilli (figure 4.4c).

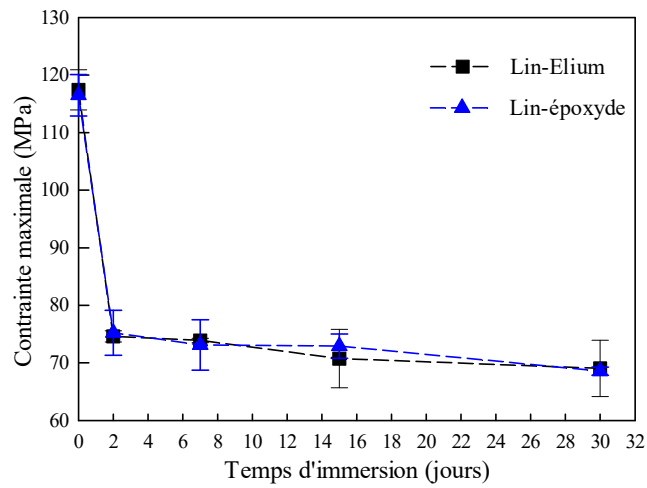
Il convient de noter que plusieurs travaux de recherche ont constaté ces mêmes évolutions sur d'autres matériaux composites à fibres végétales comme le lin, le chanvre, le jute, le sisal et le bambou [104, 106, 148, 152, 154, 171, 172]. A titre d'exemple, Le Duigou et al. [104] ont rapporté une baisse d'environ 40 % du module d'Young et de la contrainte maximale des composites à matrice acide polylactique (PLA) renforcée par des fibres de lin dès les premiers jours d'immersion dans l'eau de mer à 20°C.

Dans le cas des composites orientés à 45°, leurs propriétés mécaniques suivent globalement la même tendance que celles des stratifiés orientés à 0° (figure 4.5). Suivant le matériau et la durée d'immersion, le module cisaillement et la contrainte maximale diminuent d'environ 20 à 58 % par rapport aux stratifiés non vieillis. La déformation maximale du composite lin-époxyde semble être plus affectée par l'absorption d'eau et enregistre une augmentation d'environ 82% après seulement deux jours de vieillissement et 278 % à la saturation.

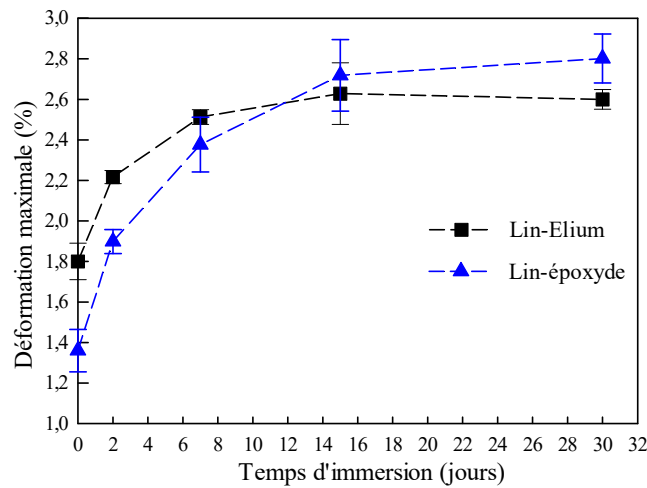
La diminution des modules de l'ingénieur et des contraintes à la rupture des composites lin-époxyde et lin-Elium en fonction du vieillissement hydrique est due d'une part à la dégradation de la fibre de lin et d'autre part à l'affaiblissement de l'interface à l'échelle de la fibre élémentaire et du composite (interface fibre-matrice).



(a)

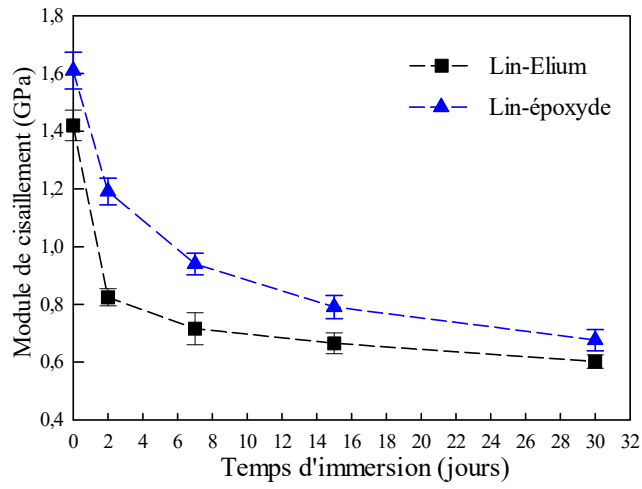


(b)

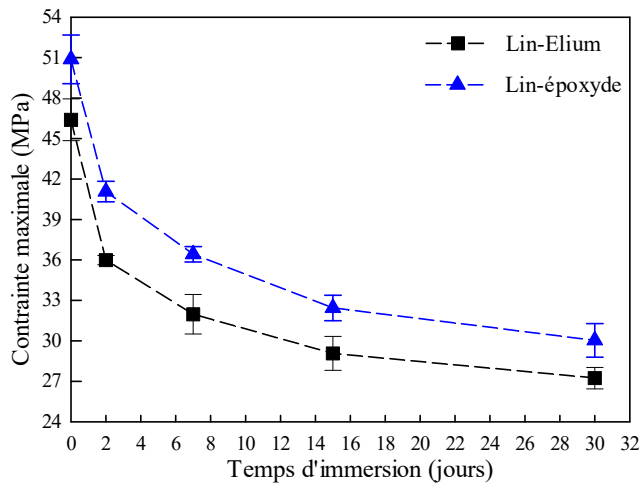


(c)

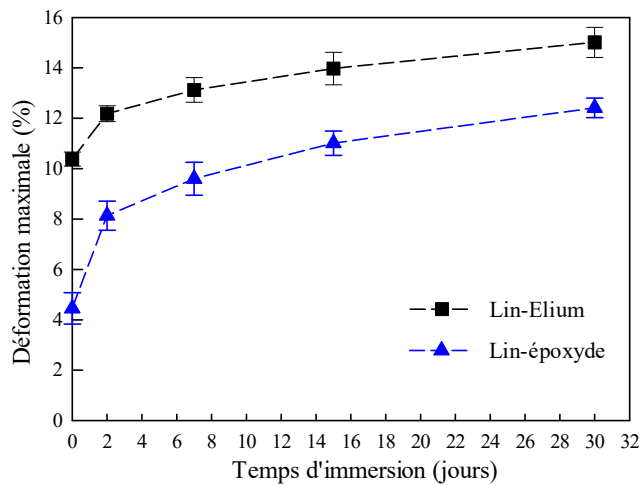
Figure 4.4: Evolution des propriétés élastiques et à la rupture des stratifiés orientés à 0° en fonction du temps d'immersion dans l'eau : a) modules longitudinal, b) contrainte maximale et c) déformation maximale



(a)



(b)



(c)

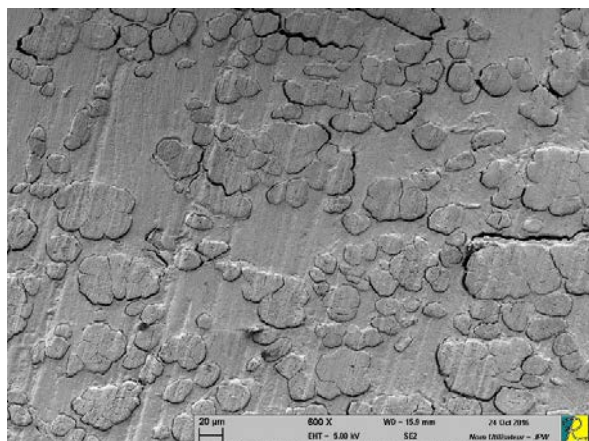
Figure 4.5: Evolution des propriétés élastiques et à la rupture des stratifiés orientés à 0° en fonction du temps d'immersion dans l'eau : a) module de cisaillement, b) contrainte maximale en cisaillement et c) déformation maximale

En effet, la structure multicouche de la fibre de lin offre plusieurs interfaces et zones de transition entre ses constituants. Ainsi, l'eau peut affecter directement les composantes qui lui sont sensibles et affaiblir les différentes interfaces intra-fibre [106, 171, 245-249]. De surcroît, les fibres unitaires de lin ne sont pas toutes parfaitement séparées et peuvent être assemblées en faisceau au cœur duquel la résine peut avoir du mal à s'infiltrer durant le processus de mise en œuvre (figures 4.6a et 4.6b). Ainsi, l'eau absorbée par les pectines peut affaiblir l'interface entre ces fibres unitaires en engendrant des microfissures au niveau des lamelles mitoyennes, ce qui influe sur les propriétés mécaniques du renfort et en conséquence celles des composites [139].

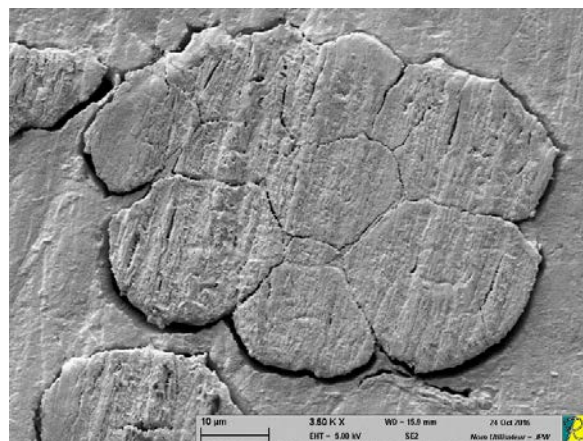
L'absorption d'eau par la fibre de lin entraîne également des variations de son volume ce qui provoque des concentrations de contraintes au niveau de l'interface fibre-matrice (figures 4.6c et 4.6d) entraînant ainsi l'apparition de microfissures et le délaminage entre les plis du composite [129, 154, 250]. Cette dégradation engendre ainsi un mauvais transfert de charge entre la fibre et la matrice et en conséquence une baisse des propriétés mécaniques du composite [250].

S'agissant de la déformation à la rupture, son augmentation avec le temps d'immersion est essentiellement engendrée par des phénomènes de plastification liés à la présence d'eau dans le composite [101, 104, 106, 172]. En effet, les molécules d'eau absorbées peuvent se fixer sur les groupements hydroxyles et agissent comme plastifiant, ce qui rend le matériau plus ductile [135, 154]. De plus, l'augmentation significative de la déformation à la rupture est due aussi à la ductilité des fibres de lin en raison de la détérioration des chaînes moléculaires de cellulose [172]. Methacanon et al. [135] ont attribué également l'augmentation de la déformation maximale au rôle lubrifiant des molécules d'eau. Selon ces auteurs, les fibres de lin glissent les unes par rapport aux autres au cours de l'essai de traction. Ainsi, les surfaces de contact entre les fibres sont lubrifiées par les molécules d'eau absorbées ce qui produit plus d'allongement.

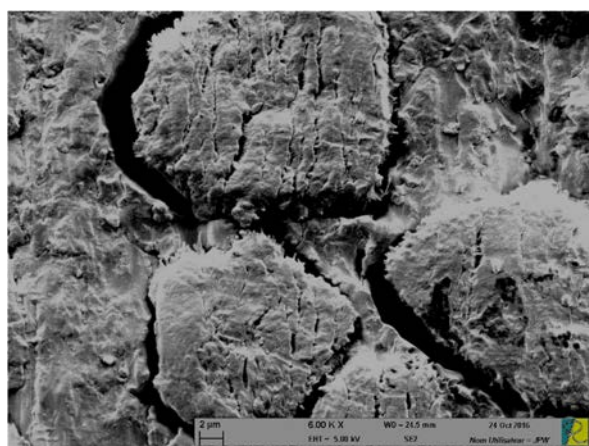
D'autre part, la différence observée entre les composites lin-Elium et lin-époxyde peut être expliquée par une plastification plus prononcée du composite lin-époxyde du fait qu'il absorbe une quantité d'eau d'environ 8 % plus élevée que le composite lin-Elium. Ce surplus de molécules d'eau absorbées peut favoriser plus de plastification ce qui conduit à une mobilité des chaînes moléculaires amorphes [152, 251, 252]. En effet, l'insertion d'eau dans le réseau polymérique engendre souvent une rupture des liaisons hydrogène à cause des molécules d'eau qui viennent s'insérer entre les chaînes moléculaires du polymère. Ceci génère une modification de son volume libre et sa température de transition vitreuse [253-256]. Ceci, se manifeste macroscopiquement par un assouplissement du matériau [131, 253, 257].



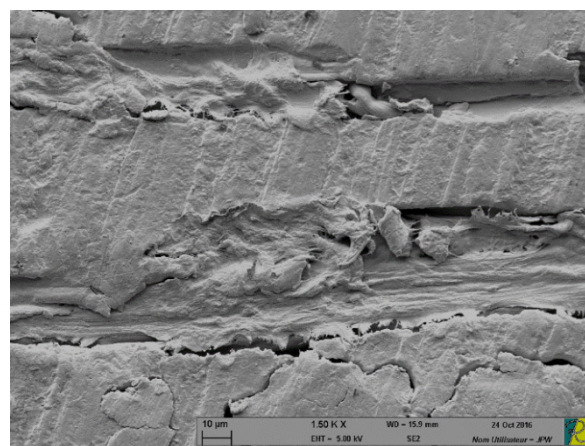
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4.6: Observations microscopiques du composite lin-époxyde vieilli pendant 30 jours

4. Réversibilité des propriétés mécaniques

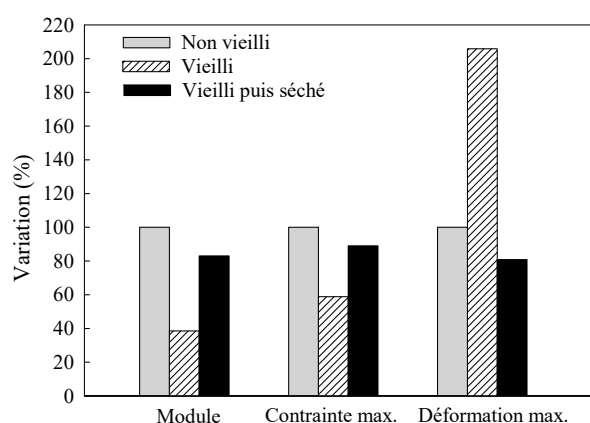
Afin d'étudier la réversibilité des propriétés mécaniques des composites vieillis puis séchés, des éprouvettes lin-époxyde et lin-Elum ont été vieillis jusqu'à la saturation puis séchées et testées en traction monotone suivant la direction longitudinale. Pour éliminer la quantité d'eau absorbée durant le processus de vieillissement, l'opération de séchage a été effectuée à la même température que celle du vieillissement jusqu'à ce que les éprouvettes atteignent leur masse initiale (masse avant vieillissement).

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.2 et la figure 4.7. Après le séchage, les deux matériaux récupèrent une grande partie de leurs propriétés initiales. En effet, le module longitudinal et la contrainte maximale des composites vieillis puis séchés est d'environ 11 à 17 % inférieurs à ceux des matériaux non vieillis. S'agissant de la déformation maximale, les deux composites enregistrent,

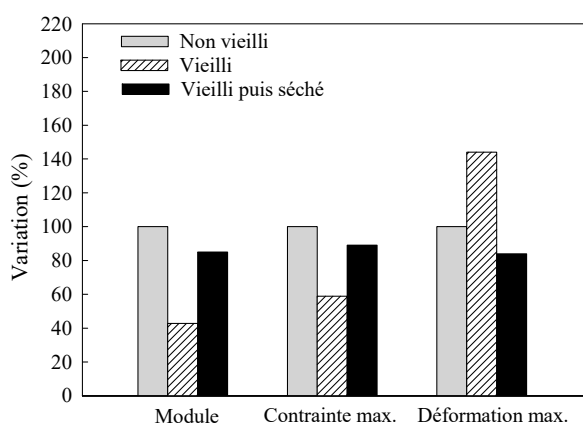
après séchage, une diminution d'environ 17 à 20 % par rapport aux matériaux non vieillis. Cette irréversibilité des propriétés mécaniques a été aussi constatée par Le Duigou et al. [104, 106] et Li et Xue [151] sur d'autres composites à matrices thermoplastique et thermodurcissable renforcées par des fibres lin. La réversibilité partielle des propriétés mécaniques montre qu'en plus des phénomènes de plastification, qui est la partie dominante correspondant à la réversibilité [104, 106, 251], le vieillissement engendre également d'autres modes d'endommagement irréversibles. Ces modes sont liés essentiellement au gonflement des fibres qui engendre des microfissures notamment au niveau de la matrice, l'interface fibre-matrice et les interfaces intra-fibre [104, 106, 175]. Le caractère hydrophile de la fibre de lin peut favoriser d'autres endommagements irréversibles au niveau des constituants qui la composent [104].

Tableau 4.2: Propriétés élastiques et à la rupture des matériaux non vieillis, vieillis puis séchés.

Stratifié	Conditionnement	E_L et E_T (GPa)	Contrainte max. (MPa)	Déformation max. (%)
Lin-époxyde	Non vieilli	14,05±0,32	116,48±9,59	1,36±0,10
	Vieilli	5,42±0,25	68,57±4,88	2,80±0,12
	Vieilli puis séché	11,70±0,56	103,66±0,70	1,10±0,07
Lin-Elium	Non vieilli	13,18±0,92	117,43±3,50	1,80±0,05
	Vieilli	5,65±0,52	69,05±4,88	2,60±0,05
	Vieilli puis séché	11,18±0,97	105,68±2,74	1,50±0,06



(a)



(b)

Figure 4.7: Propriétés mécaniques des composites non vieillis, vieillis et vieillis puis séchés : a) lin-époxyde et b) lin-Elium

5. Comportement mécanique en charge-décharge

5.1. Procédure expérimentale

Dans cette partie du travail, nous analysons l'effet du vieillissement sur le comportement en charge-décharge des composites lin-époxyde et lin-Elium. Comme aucune méthode standard n'existe pour ce type d'essai, un nombre suffisant de cycles doit être choisi pour couvrir les différentes phases qui décrivent le comportement du matériau [258]. Ainsi, des essais de charge-décharge ont été effectués sur les composites non vieillis et vieillis, suivant la direction longitudinale, avec une vitesse de 2mm/min. L'objectif de ces essais est de distinguer les différentes phases du comportement mécanique des composites (élasticité, plasticité, viscosité, endommagement, etc.). Ces essais consistent à effectuer des chargements à des niveaux de contrainte croissants. Ensuite, chaque cycle de chargement est suivi d'une décharge à la même vitesse (figure 4.8). Les boucles de décharge sont réalisées de manière à éviter d'imposer des sollicitations en compression au matériau.

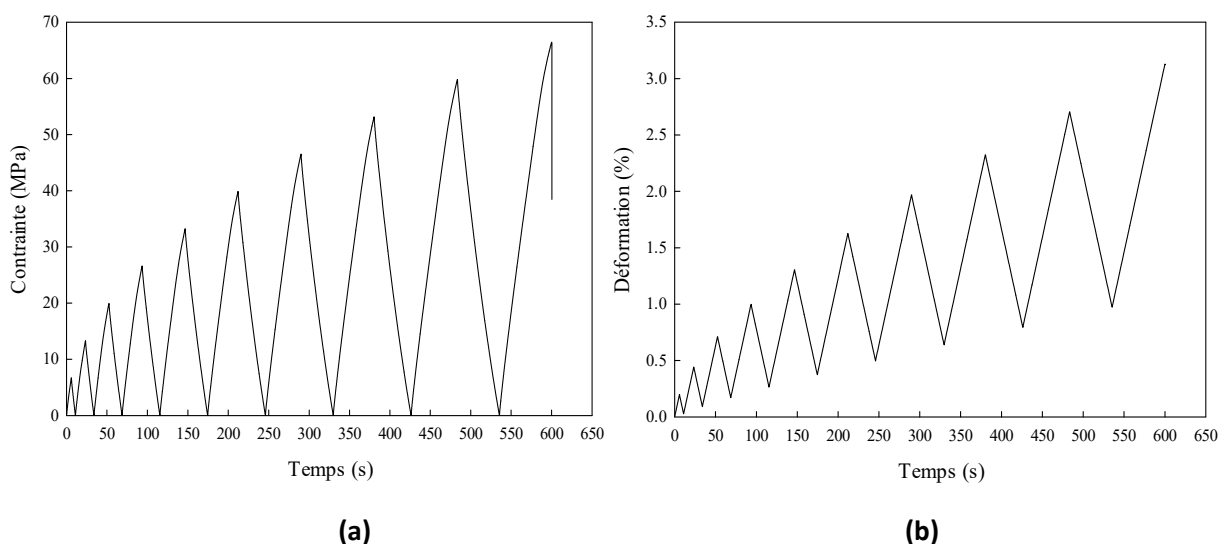


Figure 4.8: Exemple d'évolution de : a) la contrainte axiale et b) la déformation au cours des cycles de charge-décharge

5.2. Comportement mécanique en charge-décharge

La figure 4.9 montre l'évolution du comportement mécanique en charge-décharge des composites non vieillis et vieillis à saturation. Il apparaît clairement que l'aire engendrée par les boucles d'hystérésis croît avec la charge imposée. De plus, des déformations résiduelles apparaissent progressivement à la fin de chaque cycle. D'autre part, les contraintes à la rupture en traction monotone sont légèrement inférieures à celles mesurées en charge-décharge (2 à 3 %). Cette

différence peut être liée au cumul d'endommagement en traction monotone qui est plus prononcé qu'en charge-décharge. En effet, durant les essais de charge-décharge, les microfissures créées se referment après chaque cycle de décharge ce qui limite leur propagation dans le matériau. Par contre, ces microfissures continuent à s'ouvrir et à se propager de manière continue en traction monotone [259].

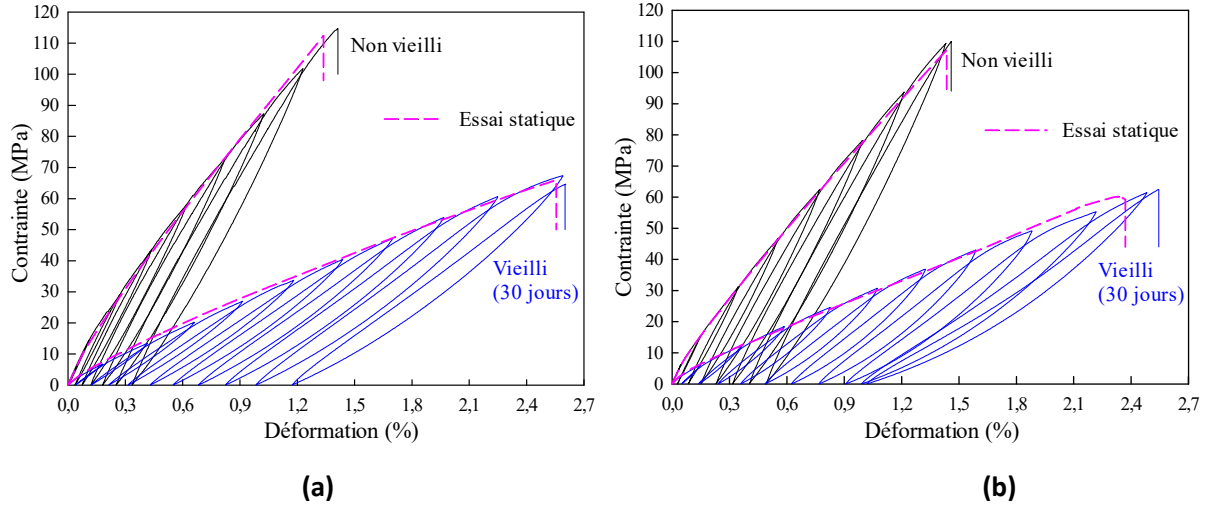


Figure 4.9: Courbes contrainte-déformation déduites des essais de charge décharge : a) lin-époxyde et b) lin-Elum

5.3. Evolution de la perte de rigidité

Pour distinguer les différentes parties du comportement mécanique des composites lin-époxyde et lin-Elum au cours des essais de charge-décharge, leur perte de rigidité P_r est suivie en calculant, pour chaque cycle de charge-décharge, le rapport suivant :

$$P_r = \frac{E_{11}^i}{E_{11}^0} \quad (4.1)$$

où E_{11}^i est le module longitudinal après le $i^{\text{ème}}$ cycle et E_{11}^0 est le module initial. E_{11}^i est calculé comme étant le rapport entre la contrainte σ_{11}^i et la déformation ε_{11}^{ei} équivalente, comme illustré sur la figure 4.10.

L'évolution de la perte de rigidité en fonction du niveau de contrainte est présentée sur la figure 4.11 pour les composites non vieillis et vieillis à saturation. Il convient de noter que ces valeurs ont été normalisées par rapport à celles obtenus en statique. Cette évolution fait apparaître les trois zones distinguées en traction monotone (figure 4.2). La perte de rigidité est quasi-nulle dans la partie [O-A]

qui correspond au domaine élastique du matériau. Ensuite, celle-ci évolue linéairement dans les parties [A-B] et [B-C] qui apparaissent à des niveaux de contrainte inférieurs dans le cas des stratifiés vieillis. D'autre part, la perte de rigidité des composites vieillis dans ces deux dernières zones semble être plus importante que celle des stratifiés non-vieillis, avec une perte plus prononcée dans le cas du stratifié lin-époxyde.

Pour illustrer l'effet du vieillissement sur la perte de rigidité des composites lin-époxyde et lin-Elium dans les zones [A-B] et [B-C], nous présentons sur la figure 4.12 l'évolution du module d'élasticité longitudinal normalisé en fonction du temps d'immersion dans l'eau pour des niveaux de contraintes de 30 et 70 %. Il est important de noter que ce module a été normalisé par rapport à celui du matériau non vieilli pour le même niveau de contrainte. Nous remarquons que la perte de rigidité des deux composites augmente avec le temps de vieillissement dans l'eau dans les deux zones. Par ailleurs, cette baisse de rigidité est plus importante pour le composite lin-époxyde et atteint environ 8 % au bout de 30 jours de vieillissement. Ceci est dû principalement aux phénomènes de plastification de la résine époxyde par rapport à l'Elium.

La perte de rigidité observée dans les deux zones [A-B] et [B-C] peut s'expliquer par l'apparition de plusieurs mécanismes d'endommagement au cours des essais de charge-décharge tels que la fissuration de la matrice, la décohésion fibre-matrice et la rupture des fibres [22, 16, 260-262]. L'augmentation de la perte de rigidité avec le temps de vieillissement est due aux dégradations engendrées par l'eau à différentes échelles du composite [152, 153, 246, 253, 263]. Il convient de noter que l'endommagement et les phénomènes de plastification engendrés par l'absorption d'eau s'accompagnent par une augmentation de l'énergie dissipée.

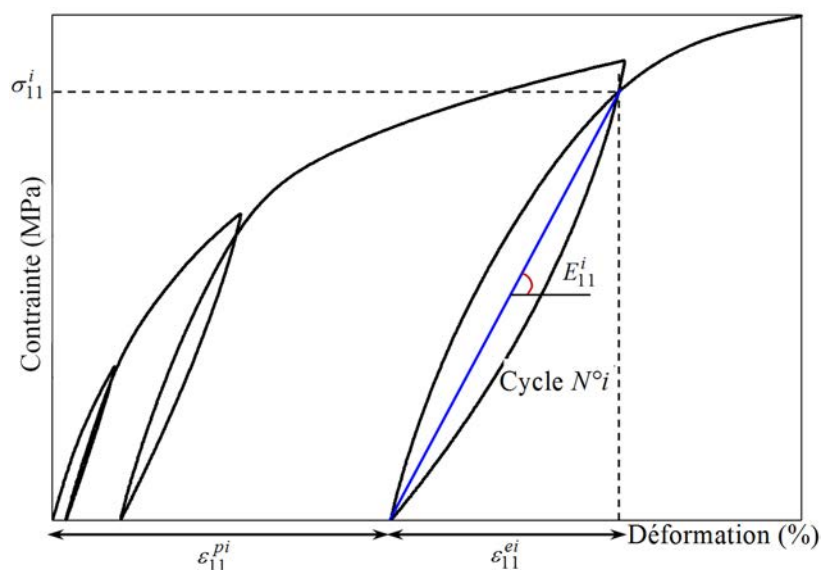


Figure 4.10: Calcul du module longitudinal du $i^{\text{ème}}$ cycle

Dans l'optique de discriminer ces mécanismes d'endommagement ainsi que leur évolution en fonction des cycles de charge décharge et du temps de vieillissement, nous avons analysé les signaux d'émission acoustique enregistrés au cours de ces essais. Cette étude sera développée dans la partie suivante.

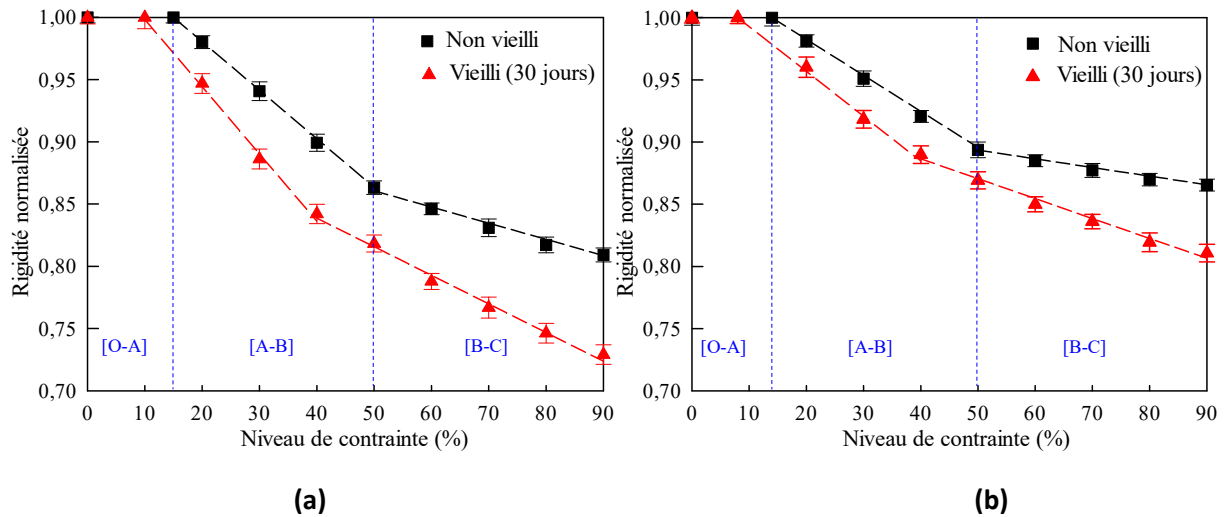


Figure 4.11: Evolution de la rigidité en fonction du niveau de contrainte pour les composites vieillis et non-vieillis : a) lin-époxyde, b) lin-Elium

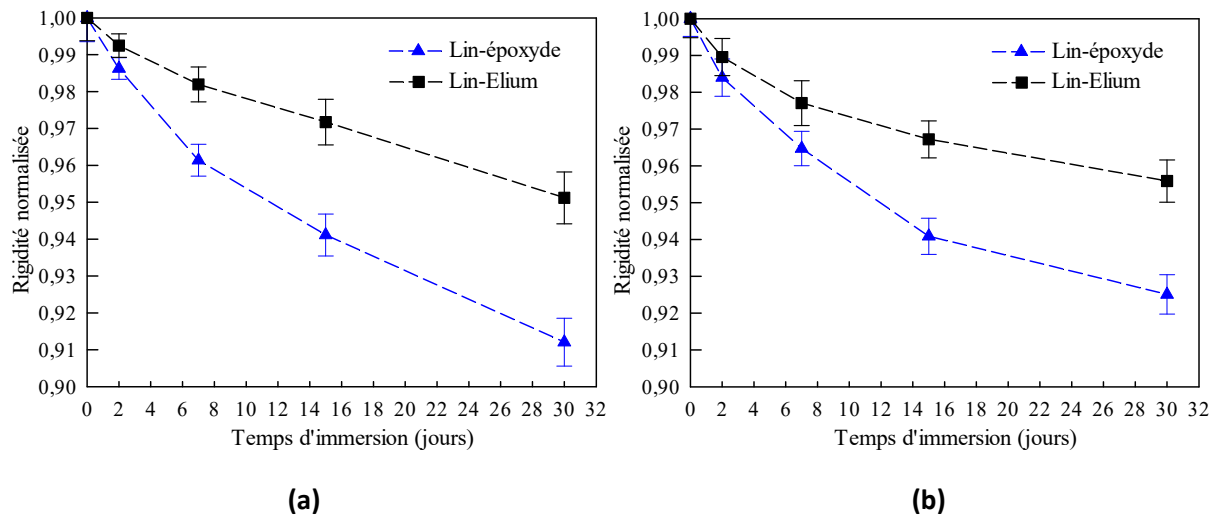


Figure 4.12: Evolution de la rigidité en fonction du temps d'immersion dans l'eau des composites lin-époxyde et lin-Elium : a) zone [A-B] (niveau de contrainte à 30%), b) zone [B-C] (niveau de contrainte à 70%)

6. Analyse des mécanismes d'endommagement

6.1. Technique d'émission acoustique

La technique d'émission acoustique (EA) est une méthode de contrôle non destructif essentiellement utilisée pour l'étude des mécanismes d'endommagement des matériaux soumis à une sollicitation mécanique. Lorsqu'un matériau est mis sous contrainte, divers mécanismes d'endommagement s'y créent entraînant ainsi la création d'ondes élastiques transitoires de nature et de fréquence diverses. Elles se propagent ensuite au sein du matériau pour atteindre la surface et être recueillies par des capteurs piézo-électriques sous forme de signaux d'émission acoustique ou de salves d'allure sinusoïdale amortie.

Les principaux paramètres enregistrés en temps réel sont les suivants (figure 4.13) :

- L'amplitude : c'est l'amplitude maximale du signal exprimée en décibels,
- La durée : elle correspond au temps qui sépare le premier et le dernier dépassement de seuil. Elle s'exprime en microsecondes,
- L'énergie : elle correspond au contenu spectral du signal,
- Le nombre de coups : il correspond au nombre de pics qui dépassent le seuil pendant la durée de la salve,
- Le temps de montée : il est exprimé en microsecondes et il correspond au temps qui sépare le premier dépassement de seuil et l'amplitude maximale du signal.
- le nombre de coups au pic : il correspond au nombre de pics qui dépassent le seuil entre le premier dépassement et l'amplitude maximale.

D'autre part, un réglage est effectué sur les paramètres d'acquisition de salves. Ces paramètres sont : les PDT (Peak Definition Time), HDT (Hit Definition Time) et HLT (Hit Lockout Time). Ces paramètres constituent des fenêtres temporelles qui régissent la manière avec laquelle seront calculés les paramètres des signaux et dépendent en particulier des propriétés du matériau [264]. Les valeurs de ces trois paramètres utilisés dans nos travaux de thèse sont : 30, 200 et 300, respectivement. Pour éliminer les signaux provenant des bruits, le paramètre « seuil » est fixé à 32 dB.

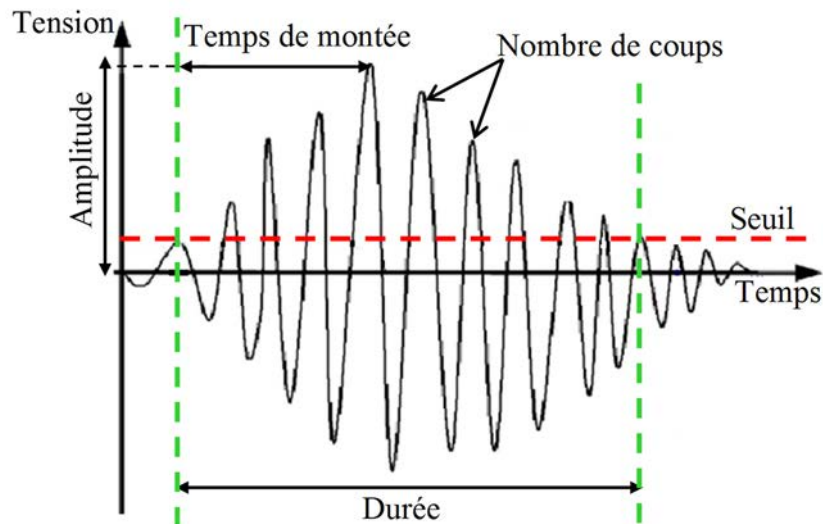


Figure 4.13: Principaux paramètres mesurés en temps réel sur une salve d'émission acoustique

6.2. Analyse statistique multivariable

La technique d'émission acoustique a été utilisée pour étudier l'endommagement des matériaux composites à fibres usuelles [265-268] ou naturelles [258, 269-272]. Les travaux menés sur les composites à fibres naturelles exploitent généralement les paramètres temporels des signaux acoustiques et en particulier leur amplitude [271-273]. En l'occurrence, les amplitudes comprises entre 40 et 60 dB sont couramment attribuées à la fissuration de la matrice [258, 270, 272, 274, 275]. La décohésion fibre-matrice est souvent corrélée à des signaux d'amplitude comprise entre 45 et 70 dB [258, 271, 274]. La rupture des fibres est généralement observée à des amplitudes supérieures à 60 dB [270-272, 274, 275].

En plus de l'amplitude, certains travaux ont considéré d'autres paramètres comme la durée, l'énergie, le nombre de coups et le temps de montée pour mieux discriminer les mécanismes d'endommagement de ces matériaux [258, 275-277]. Au-delà d'une simple combinaison entre les descripteurs, plusieurs méthodes de classification non supervisées et supervisées ont été également adoptées pour séparer les signaux d'EA selon des groupes mathématiquement semblables [83, 258, 275, 278, 279]. Ces méthodes permettent ainsi d'identifier à partir des signaux collectés au cours de l'essai des classes de signaux présentant des paramètres proches pouvant provenir des mêmes mécanismes d'endommagement.

La classification supervisée des signaux acoustiques se fait généralement en les comparant avec ceux d'une base de données. Les classes de cette dernière sont supposées connues et chacune d'elles est associée à un mécanisme d'endommagement bien défini. Dans le cas des matériaux composites, l'élaboration d'une base de données peut être effectuée en considérant des essais mécaniques

spécifiques sur des matériaux dont les mécanismes d'endommagement sont préalablement connus. Toutefois, la fiabilité de ces méthodes supervisées est fortement liée à la qualité de la base de données. En effet, cette dernière doit être la plus représentative possible des mécanismes d'endommagement qui sont susceptibles de se produire dans le matériau au cours des différents scénarios d'endommagement (fissuration de la matrice, décohésion fibre-matrice, délaminage, rupture de fibres, etc.).

Dans le cas où il est difficile de constituer une base de données reflétant les différents mécanismes d'endommagement d'un matériau donné, les méthodes non supervisées s'avèrent plus appropriées pour classer les données d'EA. Selon les descripteurs considérés, ces méthodes consistent à classer les signaux enregistrés en plusieurs groupes homogènes [83, 280]. Parmi ces méthodes, nous citons la méthode K-means [281] et la méthode de coalescence floue (Fuzzy C-means FCM) [280] et beaucoup d'autres méthodes [282-287]. Le nombre de groupes ou de classes est généralement déterminé en évaluant la qualité du partitionnement à l'aide d'indicateurs communément utilisés dans la littérature [88].

Pour identifier les différents mécanismes d'endommagement des composites lin-époxyde et lin-Elium ainsi que leur évolution en fonction du vieillissement, une classification non supervisée a été appliquée dans le présent travail en développant un algorithme basé sur la méthode des k-moyens [281] dans le logiciel MATLAB. Cette démarche a été menée d'abord en considérant les descripteurs temporels les plus utilisés dans la littérature : l'amplitude, le nombre de coups, l'énergie, la durée et le temps de montée. Ensuite, l'Analyse en Composante Principale (ACP) a été considérée afin d'éliminer les paramètres les moins pertinents.

La figure 4.14 illustre les résultats déduits de l'analyse ACP des signaux d'EA des composites lin-époxyde et lin-Elium vieillis et non vieillis. Ces résultats montrent que l'amplitude, la durée, le nombre de coups, le temps de montée et le nombre de coups aux pics sont les paramètres qui offrent le plus d'informations pour classer les signaux acoustiques enregistrés (figures 4.14a et 4.14b). En effet, ces cinq paramètres totalisent plus de 83 % dans le plan porté par les deux composantes principales à fort poids (figure 4.14c). De ce fait, la classification a été appliquée en utilisant ces cinq paramètres.

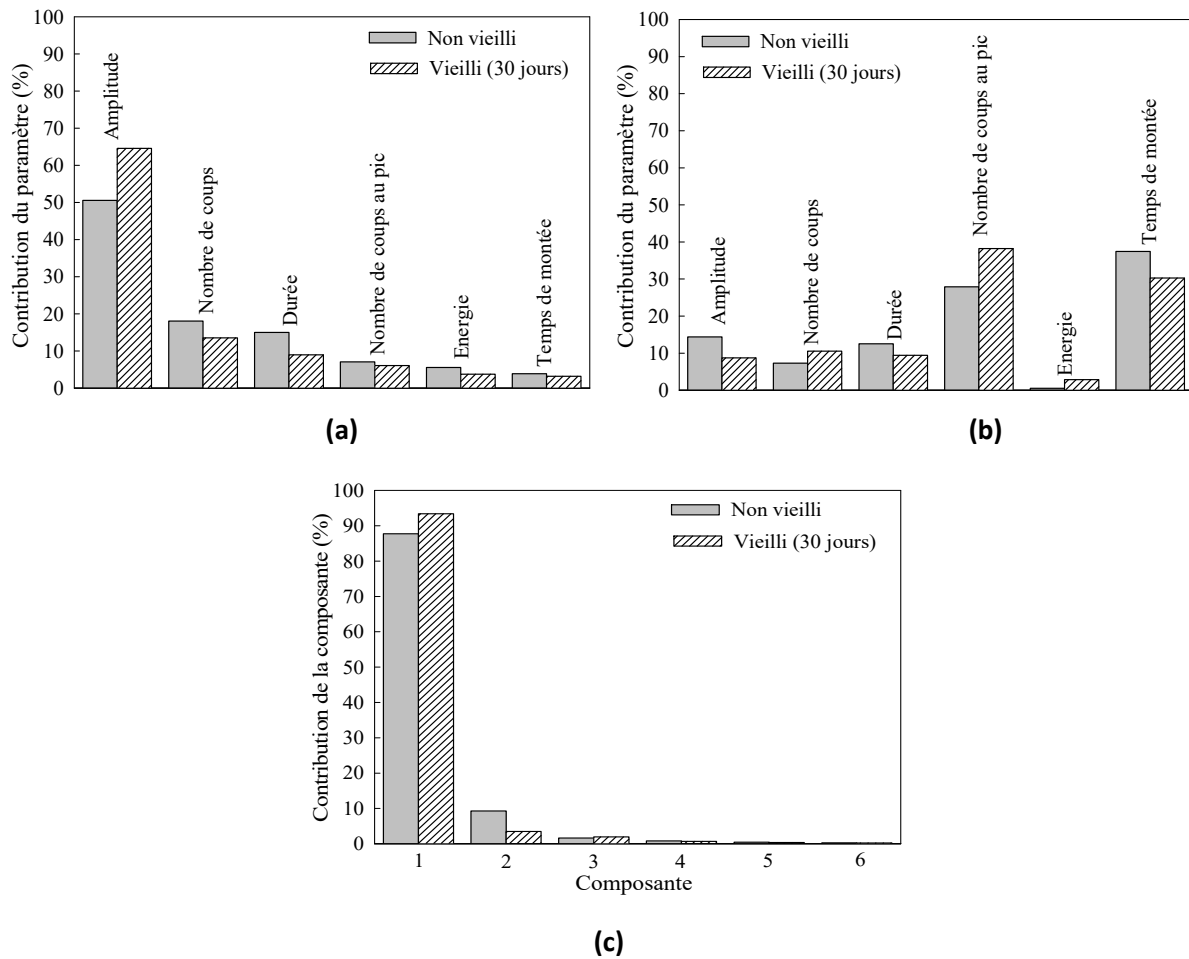


Figure 4.14: Résultats de l'analyse en composantes principales (ACP) des composites non vieillis et vieillis : a) contribution des descripteurs suivant la composante N°1, b) contribution des descripteurs suivant la composante N°2 et c) contribution des composantes

6.3. Choix du nombre de classes

Le choix du nombre de classes lors d'une classification non-supervisée des signaux d'EA reste une étape délicate à cause de la complexité des modes d'endommagement au sein des matériaux composites. Dans la littérature, quelques méthodes ont été développées pour identifier le nombre de classes dans un ensemble de données [289-292]. Ces méthodes expriment généralement, via des critères bien définis, un compromis entre la minimisation des distances intra-classes et la maximisation des distances inter-classes. Parmi les critères les plus utilisés, nous citons l'indice de Davies et Bouldin [289], l'indice de "Silhouette" proposé par Rousseeuw [290], l'indice de Calinski-Harabasz [291], l'indice de Ratkowsky-Lance [292] et l'indice de Dunn [293].

Pour optimiser le nombre de classes des signaux acoustiques enregistrés au cours des essais de charge-décharge, nous considérons dans cette étude l'indice de Silhouette défini par l'expression suivante [290] :

$$S_i = \frac{b_i - a_i}{\max\{a_i, b_i\}}, \text{ avec } S_i \in [-1, 1] \quad (4.2)$$

où a_i représente la distance moyenne qui sépare un signal i des autres signaux de la classe à laquelle il appartient et b_i représente la distance moyenne entre un signal i et ceux de la classe la plus proche.

Un signal i est affecté à la bonne classe k si son indice S_i tend vers 1. Dans ce cas, la distance qui le sépare de la classe la plus proche est très supérieure à celle qui le sépare des signaux de la classe k . En revanche, une valeur négative de l'indice S_i indique que le signal n'est pas attribué à la classe appropriée.

Les résultats obtenus à partir de cette procédure sont reportés sur la figure 4.15. D'une manière générale, cette démarche fait apparaître un maximum autour de 0,74 pour une partition des signaux d'EA en trois classes.

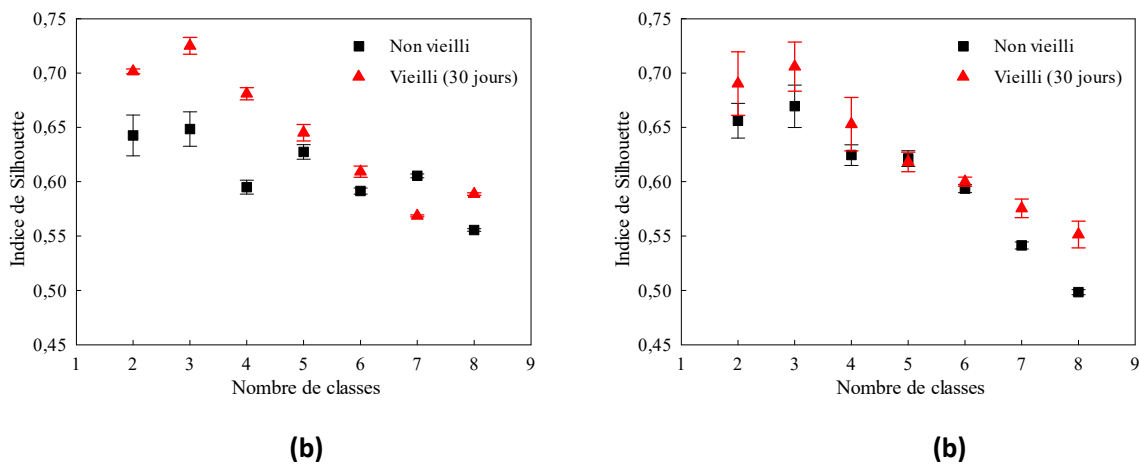


Figure 4.15: Optimisation du nombre de classes des composites non vieillis et vieillis via l'indice de Silhouette : a) lin-époxyde et b) lin-Elum

6.4. Résultats et discussion

En considérant trois classes, les figures 4.16 et 4.17 montrent les résultats déduits de la classification des signaux d'EA des composites non vieillis et vieillis à saturation (30 jours d'immersion). La figure 4.16 présente la distribution de l'amplitude des classes obtenues en fonction du temps de l'essai charge-décharge et la figure 4.17 illustre leur chronologie d'apparition. Ces résultats montrent que l'activité acoustique dans la partie [O-A] reste négligeable par rapport à celle détectée dans les zones [A-B] et [B-C]. En effet, les signaux émis dans ces deux dernières parties capitalisent plus de 95 % du nombre de salves cumulé.

D'autre part, les signaux de la première et la deuxième classe des composites non vieillis apparaissent clairement dans la partie [A-B] avant de s'accélérer dans la zone [B-C]. Ces deux classes représentent, respectivement, environ 50 et 30 % de l'activité acoustique globale (figures 4.17a et 4.17c). Quant à la troisième classe, sa détection est principalement enregistrée dans la zone [B-C] mais

le nombre de ses signaux reste faible et ne dépasse pas 20 % de l'activité acoustique globale (figures 4.17a et 4.17c).

De plus, l'évolution de l'activité acoustique en fonction du temps de l'essai des composites lin-époxyde et lin-Elum peut être caractérisée par le rapport "Felicity" comme le montre la figure 4.18. L'effet Felicity traduit la détection de l'activité acoustique lorsqu'un matériau est soumis à une charge P_2 inférieure à la valeur maximale du niveau de sollicitation précédemment atteint P_1 [294]. L'activité acoustique des composites non vieillis met en évidence l'effet dit "Kaiser" jusqu'à des niveaux de contrainte d'environ 50%. L'effet Kaiser se traduit par une activité acoustique nulle ou très faible tant que la sollicitation qui suit un cycle de charge-décharge ne dépasse pas la valeur maximale de la charge appliquée précédemment ($P_2/P_1 \geq 1$). Dans la littérature, l'effet Kaiser est souvent attribué au processus d'endommagement du matériau qui présente des défauts mineurs ou insignifiants [258, 295].

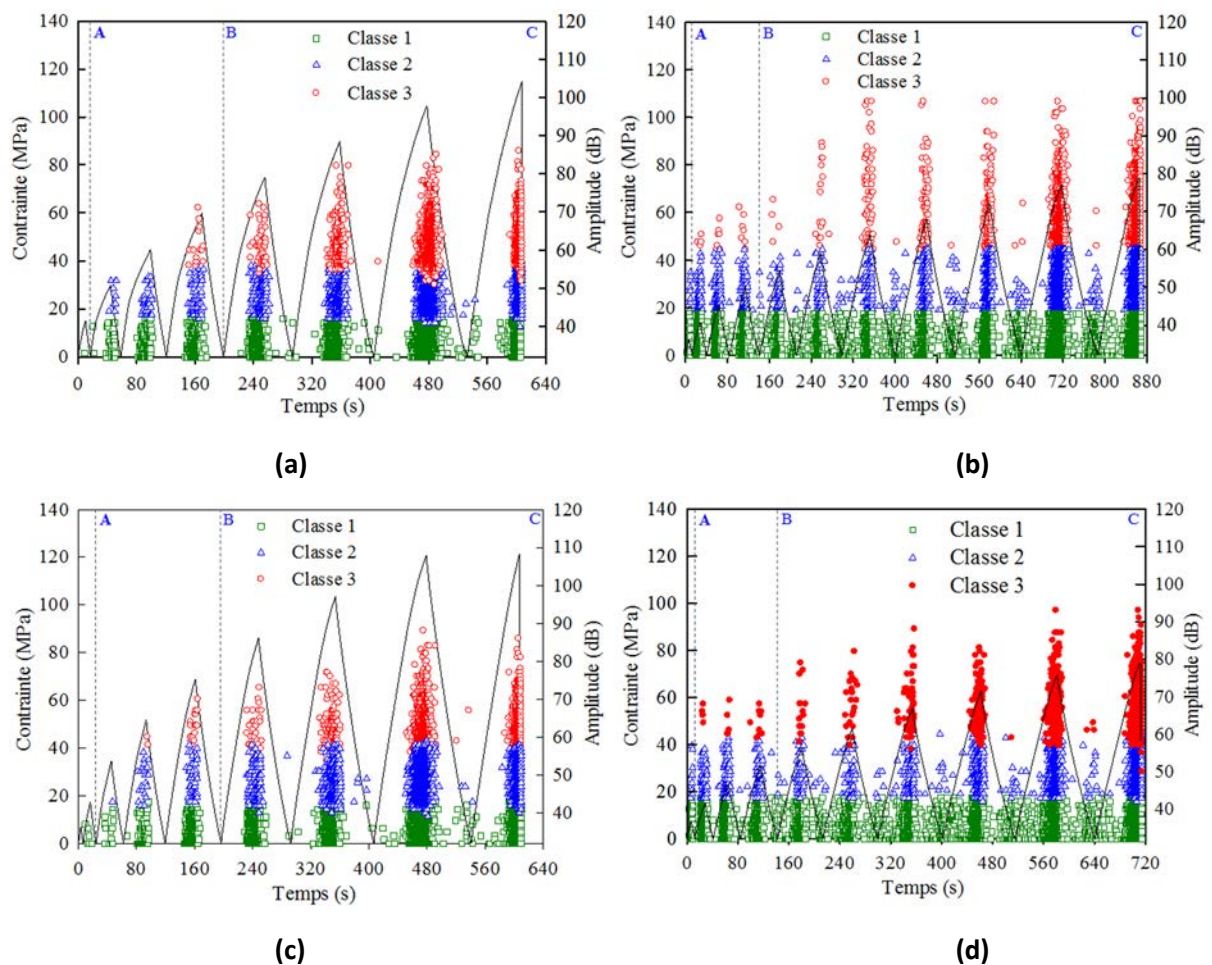


Figure 4.16: Distribution de l'amplitude des signaux d'EA en fonction du temps de l'essai : a) lin-époxyde non-vieilli, b) Lin-époxyde vieilli, c) lin-Elum non-vieilli et d) lin-Elum vieilli

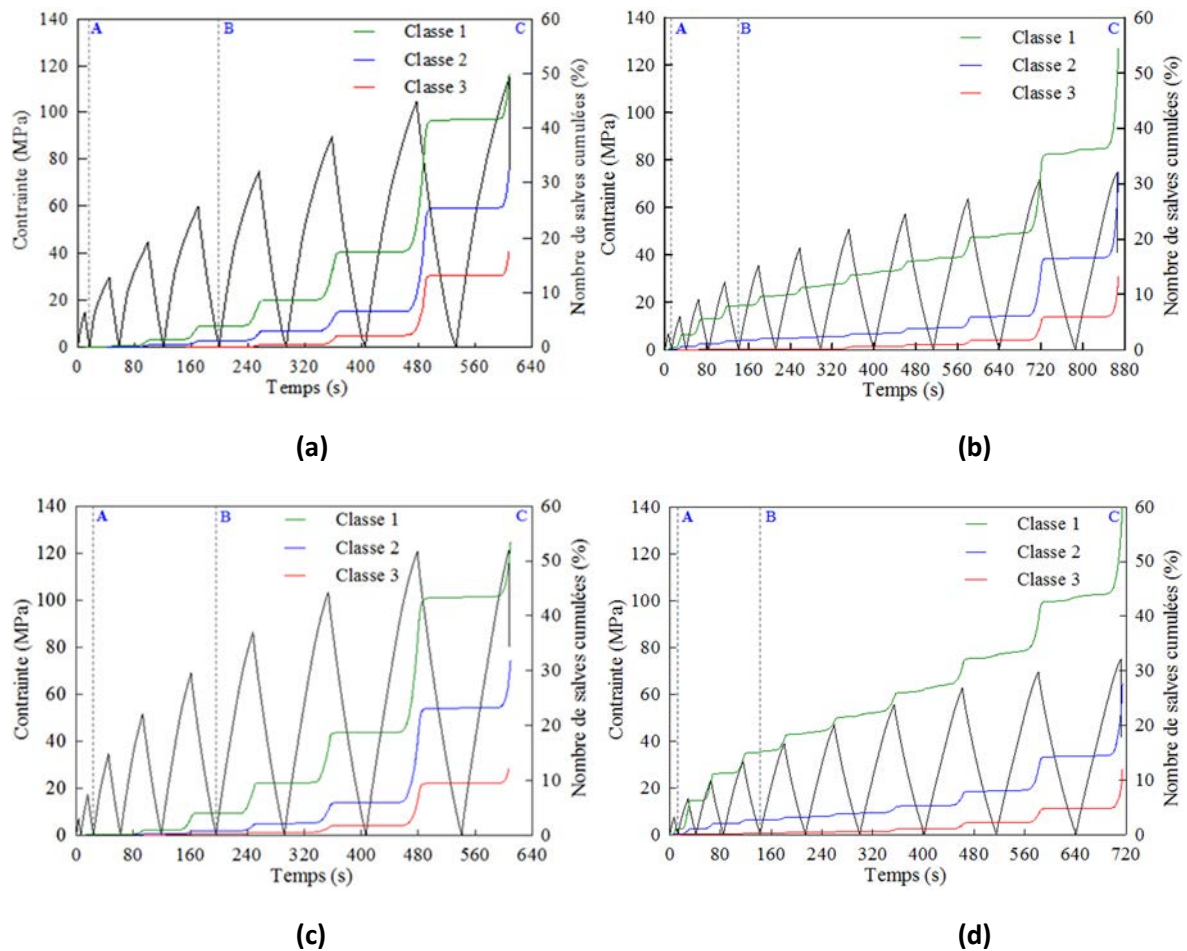


Figure 4.17: Evolution du nombre de salves cumulé en fonction du temps de l'essai : a) lin-époxyde non-vieilli, b) Lin-époxyde vieilli, c) lin-Elum non-vieilli et d) lin-Elum vieilli

S'agissant des composites vieillis, les signaux de la première classe enregistrent une légère augmentation par rapport aux matériaux non-vieillis. Cette augmentation provient essentiellement du nombre de signaux supplémentaires qui apparaissent lors de la décharge et le début du chargement suivant (figure 4.18). Contrairement aux composites non-vieillis, les matériaux vieillis présentent un rapport Felicity inférieur à 100 % dès les premiers cycles de charge-décharge et qui diminue au cours des essais pour se stabiliser autour de 18 % (figure 4.18). Un rapport Felicity inférieur à 100% caractérise généralement un état de santé indésirable de point de vue mécanique et indique la présence d'endommagements précoces au sein du matériau [258, 296, 297]. Dans notre cas, ces endommagements sont essentiellement liés à la diffusion d'eau dans les composites lin-époxyde et lin-Elum. En effet, l'absorption d'eau engendre des contraintes internes dues au gonflement différentiel entre la fibre de lin et la matrice ce qui favorise des endommagements microstructuraux comme la fissuration de la matrice, le déchaussement des fibres et le délaminage [176, 298, 299].

De surcroît, les molécules d'eau absorbées peuvent aussi entraîner des frottements plus importants au niveau de l'interface fibre-matrice et au sein des différentes couches qui composent la fibre de lin. Ces frottements peuvent être à l'origine de l'activité acoustique observée dans la partie [O-A] et durant les opérations de décharge.

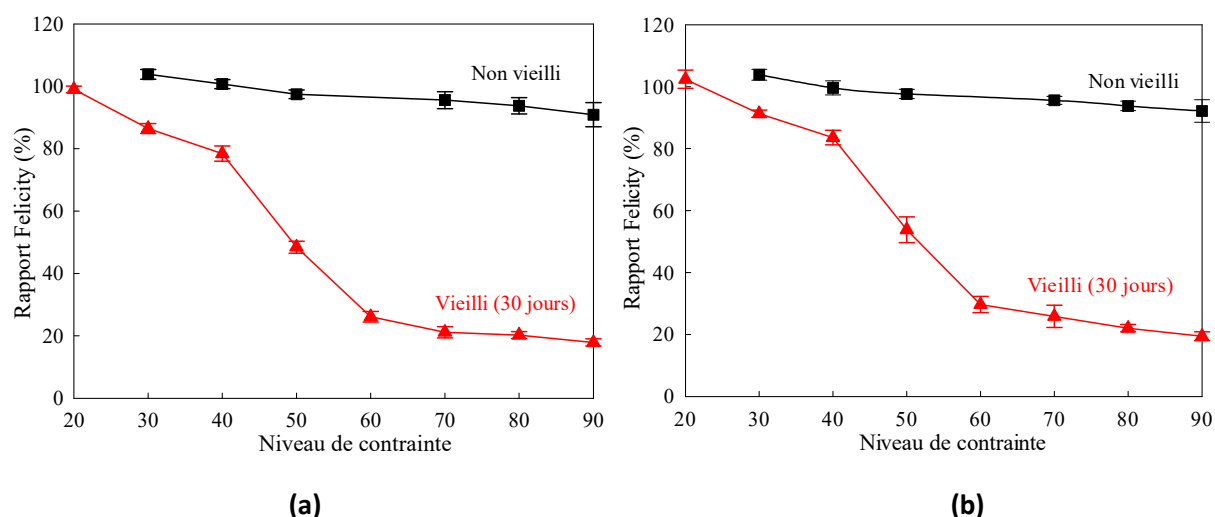


Figure 4.18: Evolution du rapport Felicity en fonction du niveau de contrainte des composites non vieillis et vieillis : a) lin-époxyde et b) lin-Elum

Pour associer les trois classes obtenues aux mécanismes d'endommagement correspondants, les caractéristiques des vecteurs de forme de chaque signal ont été considérées et comparées aux résultats de la littérature analysant les mécanismes d'endommagement typiques des composites à fibres naturelles (tableau 4.3). D'autre part, des observations microscopiques ont été aussi effectuées à différentes phases des essais de charge-décharge pour consolider cet étiquetage des classes. Il convient de noter que ces étiquetages ne sont pas universels en raison de la dépendance des signaux d'EA de divers paramètres comme la géométrie de l'échantillon et les propriétés du matériau. Une analyse quantitative des signaux acoustiques nécessite une modélisation de la propagation du signal source d'une manière indépendante du milieu dans lequel il se propage. Cette analyse est difficilement réalisable dans le cas des matériaux composites à fibres usuelles et notamment ceux à fibres naturelles. Dans notre cas, il s'agit bien évidemment d'une analyse qualitative qui a pour but de suivre l'évolution des trois classes identifiées ainsi que les modes d'endommagement qui leurs sont associés en fonction des phases [O-A], [A-B] et [B-C] de l'essai charge-décharge et du vieillissement. En synthétisant les différentes analyses effectuées précédemment, il est possible de proposer une attribution des mécanismes d'endommagement aux trois classes obtenues.

Tableau 4.3: Correspondance entre l'amplitude des signaux acoustiques et les mécanismes d'endommagement des composites à fibres naturelles selon la littérature.

Mécanisme d'endommagement	Matériau	Plage de variation d'amplitude (dB)	Références
Fissuration matricielle	Lin (fibres longues)-LPET	[40-50]	[274]
	Lin (UD)-Epoxyde	[20-40]	[270]
	Coques de maïs-polyéthylène	<25	[272]
	Basalte-polypropylène	[21-45]	[275]
	Fibre courte de bouleau-Polyéthylène	[35-45]	[258]
Décohésion entre les fibres élémentaires	Faisceau de fibre de lin	[20-35]	[271, 300]
Fissuration transverse des fibres élémentaires	Faisceau de fibre de lin	[35-60]	[271, 301]
Frottement matrice-matrice	Fibre courte de bouleau-Polyéthylène	[40-55]	[258]
Décohésion fibre-matrice	Lin (fibres longues)-LPET	[45-60]	[274]
	Lin (UD et 0/9)-MaterBi	[20-35]	[271]
	Fibre courte de bouleau-Polyéthylène	[45-60]	[258]
Frottement matrice-fibres	Fibre courte de bouleau-Polyéthylène	[55-85]	[258]
Délaminage	Basalte- polypropylène	[35-45]	[275]
Arrachement des fibres	Lin (fibres longues)-LPET	[60-80]	[274]
	Lin (UD et 0/9)-MaterBi	[35-55]	[271]
	Coques de maïs-polyéthylène	[26-40]	[272]
	Basalte-polypropylène	[45-60]	[275]
Rupture des fibres	Lin (fibres longues)-LPET	[80-96]	[272]
	Lin (UD)-Epoxyde	>55	[270]
	Faisceau de fibre de lin	[60-80]	[271, 301]
	Lin (UD et 0/9)-MaterBi	>55	[171]
	Coques de maïs-polyéthylène	>41	[272]
	Basalte-polypropylène	>60	[275]

Les signaux de la première classe apparaissent dans la zone [O-A] pour les composites vieillis et au début de la partie [A-B] pour les matériaux non-vieillis (figure 4.17). De plus, l'évolution du rapport Felicity des composites vieillis, dans ces deux zones, indique une diminution d'environ 20 % par rapport aux matériaux non-vieillis (figure 4.18). La comparaison entre le pourcentage du nombre de salves cumulées des matériaux non-vieillis et vieillis, dans les zones [O-A] et [A-B], montre que l'effet Felicity est essentiellement engendré par l'augmentation du nombre de signaux de la première classe. Ceci est synonyme de mécanismes d'endommagement précoces liés à la diffusion d'eau et qui peuvent être

attribués qu'à la première classe. De surcroît, les observations microscopiques effectuées sur des échantillons vieillis et non testés ont montré de nombreuses microfissures au niveau de l'interface fibre-matrice (figure 4.19a) et entre les fibres constituant un même faisceau (figure 4.19b). Compte tenu de ces analyses, les signaux acoustiques de la première classe peuvent être attribués à la fissuration matricielle (figure 4.19c), aux frottements au niveau des interfaces fibre-matrice (figure 4.19a) et entre les fibres constituant le faisceau (figure 4.19b). Cette hypothèse semble être confirmée par les résultats de la figure 4.20. En effet, les amplitudes des signaux induits par les matériaux non vieillis sont centrées autour de valeurs plus faibles que celles des composites vieillis. Ces différences sont principalement liées aux frottements qui génèrent des signaux avec des amplitudes légèrement supérieures à celles de la fissuration matricielle expliquant ainsi le décalage observé au niveau de la densité des amplitudes des signaux d'EA entre les composites non-vieillis et vieillis. Il convient de noter ici que le calcul de la densité de probabilité de la variable amplitude des salves acoustiques a été effectué à l'aide d'une méthode d'estimation par noyau connue en anglais sous le nom « Kernel Density Estimate » [302]. D'une façon globale, cette méthode est une généralisation de la méthode d'estimation par histogramme en considérant plusieurs courbes gaussiennes. La densité totale est estimée par la moyenne des courbes gaussiennes construites dans la plage de variation de l'amplitude.

S'agissant des signaux de la deuxième classe, leur augmentation est principalement observée dans la dernière partie [B-C] et représente environ 30 % des signaux enregistrés dans cette zone. De plus, leur détection coïncide avec une légère diminution du rapport Felicity (3%) pour les composites non-vieillis et une chute d'environ 40 % de ce rapport pour les composites vieillis. Ceci est dû à l'apparition d'autres modes d'endommagement, en plus de ceux de la première classe, et leur amplification avec le vieillissement. D'autre part, l'intervalle d'amplitude des signaux de cette classe semble correspondre à des gammes souvent attribuées dans la littérature à la décohésion de l'interface fibre-matrice (tableau 4.3). En effet, les observations microscopiques présentées dans la figure 4.21 révèlent ce mécanisme d'endommagement mais aussi de nombreuses ruptures entre les lamelles mitoyennes reliant les fibres d'un même faisceau. Ainsi, les signaux de cette classe peuvent être affectés principalement à la décohésion fibre-matrice (figure 4.21).

Les signaux de la troisième classe présentent de hautes amplitudes et leur augmentation significative survient généralement vers la fin de l'essai. Nous pouvons ainsi supposer que les signaux de cette classe sont principalement associés au déchaussement des fibres de lin (figures 22a, 22b et 22c) ainsi qu'aux différents modes de leur rupture (figures 22d, 22e et 22f).

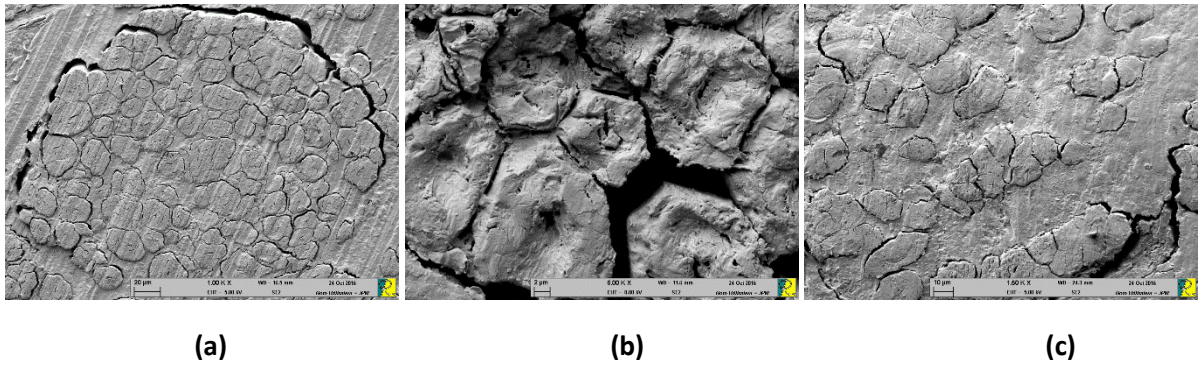


Figure 4.19: Mécanismes d'endommagement associés à la première classe : (a) microfissures à l'interface fibre-matrice, (b) microfissures dans les faisceaux de fibres et c) fissuration de la matrice

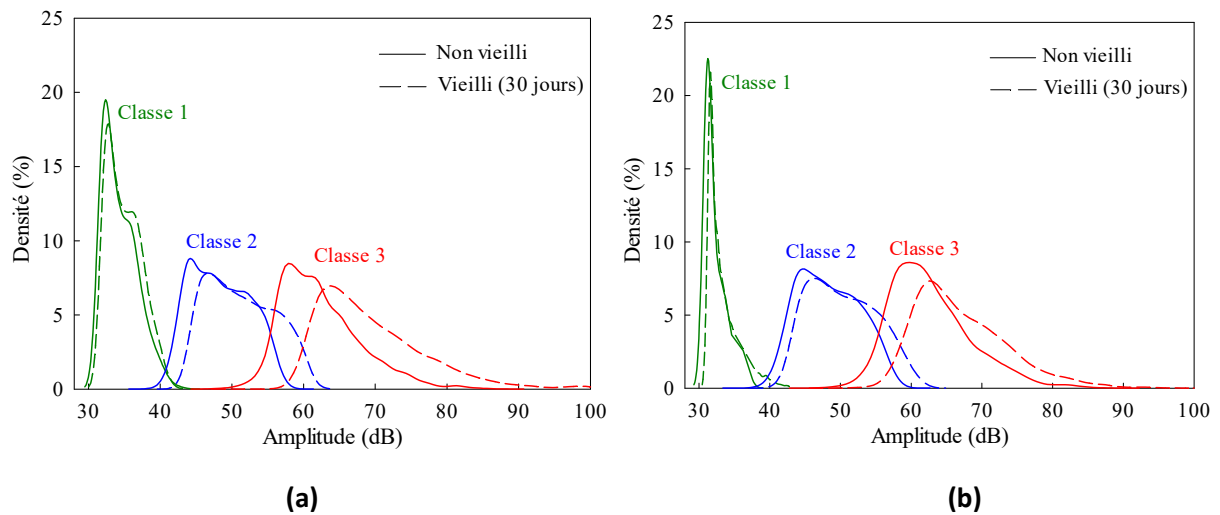


Figure 4.20: Densité des signaux acoustiques détectés dans la zone 2 pour la classe 1 et dans la zone 3 pour les classes 2 et 3 en fonction de l'amplitude: a) lin-époxyde et b) lin-Elium

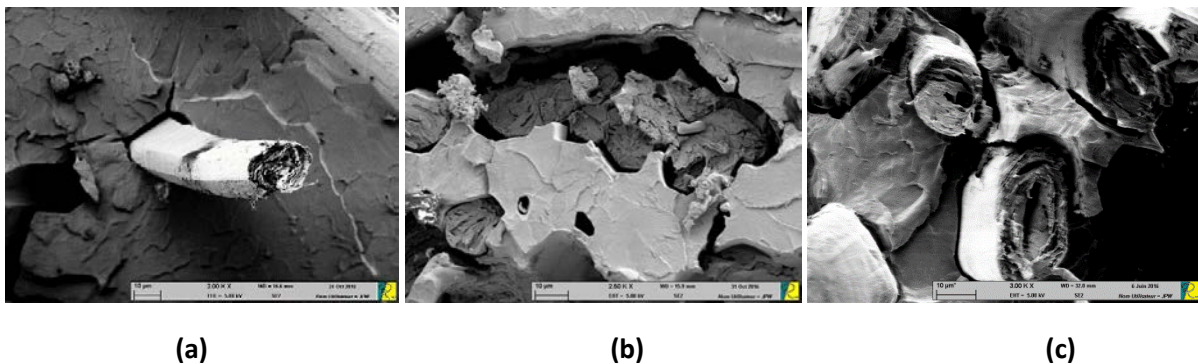


Figure 4.21: Mécanismes d'endommagement associés à la deuxième classe : a) décohésion fibre-matrice b) décohésion entre les fibres au sein d'un même faisceau et c) décohésion entre les parois cellulaires des fibres

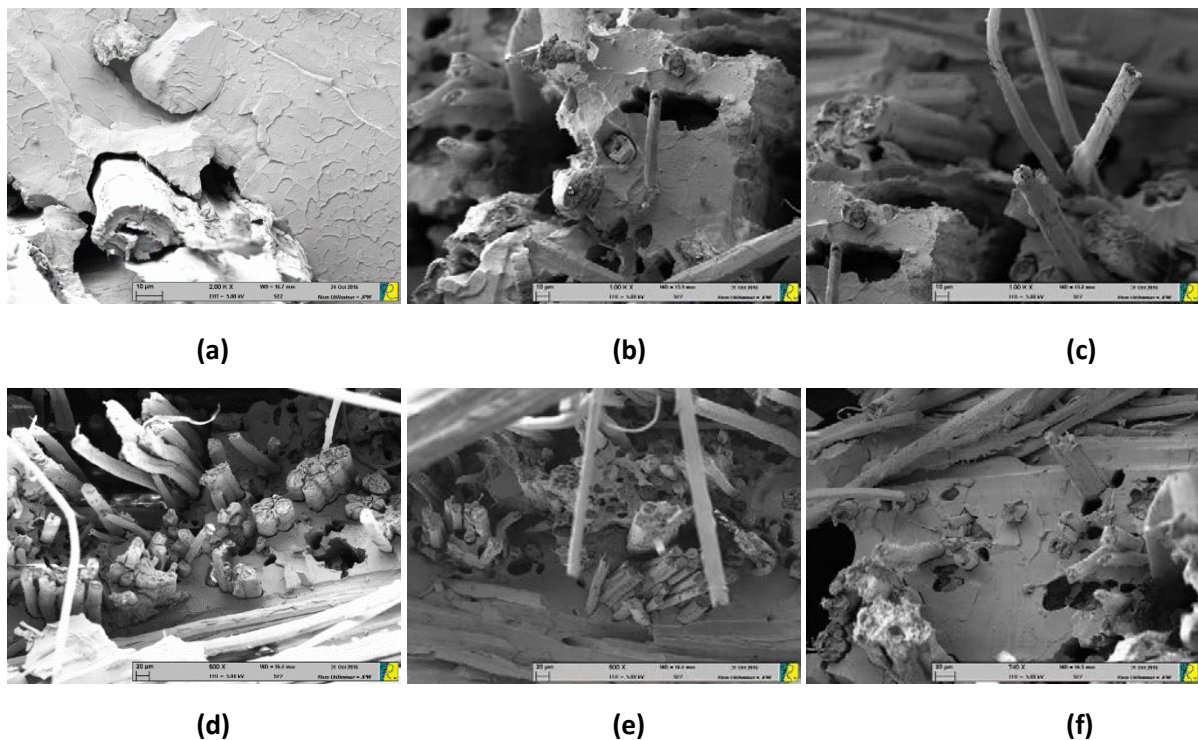


Figure 4.22: Mécanismes d'endommagement associés à la deuxième classe : (a-c) arrachement de fibres et (d-f) rupture de fibres

7. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet du vieillissement hydrique sur le comportement mécanique des composites lin-époxyde et lin-Elium en effectuant des tests de traction monotone et cycliques en charge-décharge. Comme prévu, le vieillissement induit une diminution des modules élastiques et de la contrainte maximale et une augmentation de la déformation à la rupture. Cette variation est principalement due aux endommagements induits par la dégradation des fibres de lin et à la décohésion de l'interface fibre-matrice. Les essais de charge-décharge ont mis en évidence une perte de rigidité plus accentuée avec le vieillissement à cause des endommagements microstructuraux et aux phénomènes de plastification provoqués par l'absorption d'eau.

Les résultats obtenus ont montré que les composites non vieillis présentent un comportement mécanique proche de l'effet Kaiser notamment pour les premiers cycles de chargement. Cependant, les composites vieillis présentent clairement un effet Felicity, ce qui indique la présence significative d'endommagements induits par l'absorption d'eau.

CHAPITRE V
MODELISATION DU COMPORTEMENT HYDRO-ELASTIQUE DES COMPOSITES A
FIBRES DE LIN ET DE L'EFFET DU VIEILLISSEMENT SUR LEUR COMPORTEMENT
MECANIQUE

1. Introduction

La caractérisation expérimentale menée dans les chapitres précédents nous a permis de suivre globalement l'évolution des propriétés mécaniques des composites lin-époxyde et lin-Elium tout au long de leur vieillissement dans l'eau. Elle nous a permis également, en étudiant le processus de diffusion d'eau au sein de ces matériaux, d'identifier leurs paramètres de diffusion. Toutefois, la prédiction des propriétés élastiques à tout instant t de leur vieillissement n'est pas une tâche facile d'un point de vue expérimental. En outre, l'identification des paramètres de diffusion des constituants de ces matériaux, en l'occurrence la fibre de lin et les matrices époxyde et Elium n'est pas évidente. L'identification expérimentale des contraintes internes, qui peuvent être engendrées au sein de ces composites par le vieillissement, constituent aussi une tâche assez complexe, d'où l'intérêt de développer une modélisation analytique ou numérique qui permet de prédire l'évolution de leur comportement mécanique au cours du vieillissement ainsi que leur comportement diffusif et hydro-mécanique.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce chapitre 5. Il est divisé en trois parties :

La première partie vise à prédire, via une modélisation analytique, le comportement mécanique des composites lin-Elium et lin-époxyde tout au long de leur vieillissement hydrique. Ceci permet aussi d'estimer leurs rigidités, leurs contraintes maximales en traction et leurs déformations à la rupture en fonction de la durée du vieillissement.

La deuxième partie concerne une modélisation par la méthode des éléments finis de la diffusion d'eau au sein des composites étudiés. A cet effet, l'hétérogénéité des composites est prise en compte en modélisant l'ondulation de la cellule de base du renfort tissé. Trois géométries sont considérées : 0/90, ondulation sinusoïdale et ondulation elliptique. Les paramètres de diffusion de la fibre de lin et des matrices époxyde et Elium sont estimés numériquement par une approche inverse qui exploite les courbes expérimentales d'absorption d'eau.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous présentons une modélisation numérique du comportement hydro-élastique des composites étudiés en se basant sur le schéma de résolution des problèmes de couplage température-déplacement disponible dans le logiciel d'analyse par éléments finis ABAQUS. Les contraintes internes induites par le gonflement différentiel entre le renfort et les matrices sont ainsi estimées.

2. Modélisation analytique de l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique des composites lin-Elium et lin-époxyde

Dans cette partie, nous nous intéressons d'abord à modéliser le comportement élastique endommageable des composites non vieillis. Ensuite, l'effet du vieillissement sur leurs propriétés élastiques et à la rupture est considéré. L'évolution de l'endommagement au cours du vieillissement est également prise en compte.

2.1. Modélisation du comportement élastique endommageable des composites non vieillis

2.1.1. Présentation du modèle

Dans cette section, nous présentons un modèle analytique unidimensionnel (1D) afin d'identifier le comportement élastique endommageable des composites lin-époxyde et lin-Elium non vieillis sollicités en traction suivant la direction chaîne.

Nous introduisons une variable interne d'endommagement d pour traduire la perte de rigidité des matériaux étudiés comme suit [303] :

- Si $d=0$: le matériau se trouve dans un état sain non endommagé,
- Si $0<d<1$: le matériau est endommagé, et l'état d'endommagement est représenté par la valeur de d ,
- Si $d=1$: le matériau est rompu.

Dans la direction chaîne, la contrainte σ est liée à la déformation ε par :

$$\sigma = E(1 - d)\varepsilon \quad (5.1)$$

où E est le module de Young du matériau composite non vieilli.

Nous introduisons également la force thermodynamique d'endommagement Y associée à la variable d'endommagement d . Cette force est définie par l'équation suivante [304] :

$$Y = \left(\frac{\sigma^2}{2E(1-d)^2} \right)^{0.5} \quad (5.2)$$

L'évolution de la variable d'endommagement d au cours du chargement en traction est exprimée, en fonction de la force thermodynamique d'endommagement Y , par une loi d'évolution qui peut avoir une forme linéaire, polynomiale ou logarithmique. L'objectif étant de reproduire les résultats expérimentaux.

Les lois d'évolution polynomiale et logarithmique sont données par les expressions suivantes :

$$d = \sum_{k=1}^n \alpha_k (Y - Y_0)^k \quad (5.3)$$

où k est le degré du polynôme.

$$d = \alpha (\ln Y - \ln Y_0) \quad (5.4)$$

Y_0 et α sont des paramètres à identifier expérimentalement et représentent le seuil d'endommagement initial et la pente de la loi d'évolution de l'endommagement, respectivement.

L'évolution de la variable d'endommagement est finalement obtenue à partir de la fonction polynomiale ou logarithmique $f(Y)$, comme le montre le système suivant :

$$d = \begin{cases} 0 & \text{si } Y \leq Y_0 \\ f(Y) & \text{si } Y_0 \leq Y \leq Y_f \\ 1 & \text{Autrement} \end{cases} \quad (5.5)$$

$f(Y)$ est donnée par la relation 5.3 ou 5.4 et Y_f est un paramètre à identifier expérimentalement et il représente le seuil d'endommagement critique.

2.1.2. Méthodologie d'identification des paramètres d'endommagement

En plus du module de Young E et de la déformation à la rupture ε_{max} , le modèle analytique doit être alimenté par les paramètres d'endommagement Y_0 , Y_f et α . La procédure d'identification de ces derniers paramètres consiste à calculer d'abord le module d'élasticité tangent en tout point de la courbe contrainte-déformation. Cette courbe perd sa linéarité dès l'apparition des endommagements au cours de l'essai de traction. Cette perte de linéarité est synonyme de perte de rigidité à partir de laquelle nous calculons l'endommagement d . En notant E^i le module tangent en tout point de la courbe contrainte-déformation et E^0 est le module initial, la variable d'endommagement d peut être estimée par la relation suivante :

$$d = 1 - \frac{E^i}{E^0} \quad (5.6)$$

Il convient de préciser que le module d'élasticité initial E^1 est calculé numériquement par la méthode des différences finies à droite ou avancées (DFD) et que le module final E^n est calculé par la méthode des différences finies à gauche ou retardées (DFG) (figure 5.1). E^1 et E^n sont donc déterminés par :

$$E^1 = \frac{\sigma_2}{h} \text{ et } E^n = \frac{\sigma_n - \sigma_{n-1}}{h} \quad (5.7)$$

où h est une constante non nulle appelée pas, et n est le nombre total de points considérés sur la courbe contrainte-déformation (figure 5.1).

Entre le premier et le dernier point de la courbe contrainte-déformation, la méthode des différences finies centrées (DFC) est utilisée :

$$E^k = \frac{\sigma_{k+1} - \sigma_{k-1}}{2h}, \quad 2 \leq k \leq n-1 \quad (5.8)$$

La variable d'endommagement d peut ainsi être déterminée et tracée en fonction de la déformation ε ou de la contrainte σ . Nous calculons ensuite et nous traçons la variable d'endommagement d en fonction de la force thermodynamique qui la génère en utilisant l'équation (5.2). La variation de la variable d'endommagement d des composites lin-Elium et lin-époxyde non vieillis en fonction de la force thermodynamique d'endommagement Y est donnée sur la figure 5.2a. L'allure de ces courbes est fortement non-linéaire. Pour linéariser la relation entre d et Y , il est possible d'utiliser l'opérateur logarithme népérien comme le montre la figure 5.2b. A partir de cette figure, une fonction approximative équivalente représentée par une évolution logarithmique de l'endommagement d peut être proposée (équation (5.4)). Ainsi, à cette étape, le modèle élastique endommageable est complètement identifié en déterminant les constantes E , ε_{max} , Y_0 , Y_f et α .

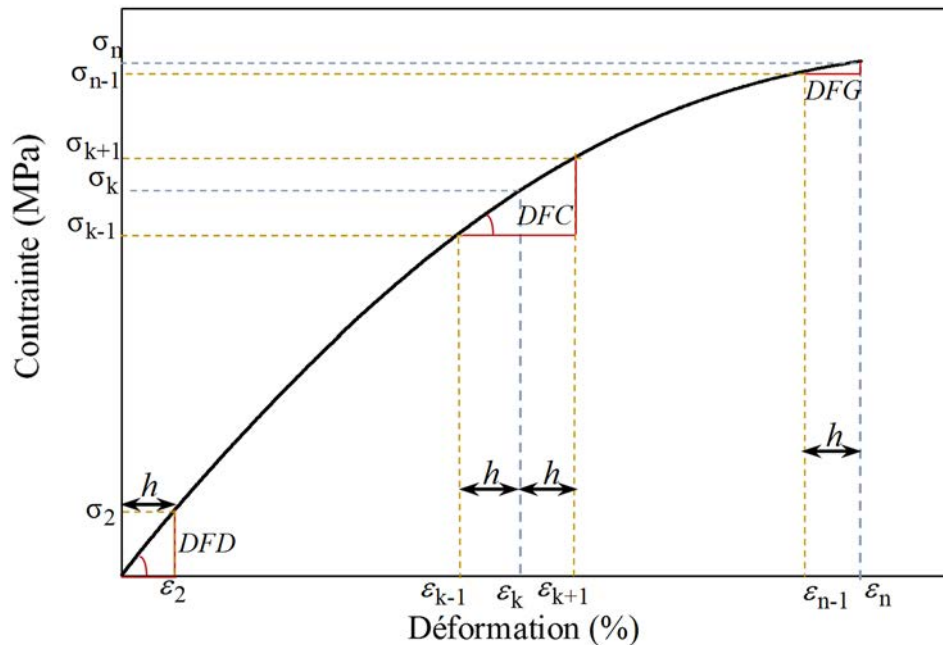


Figure 5.1: Détermination du module tangent en utilisant la méthode des différences finies à droite (DFD), à gauche (DFG) et centrées (DFC)

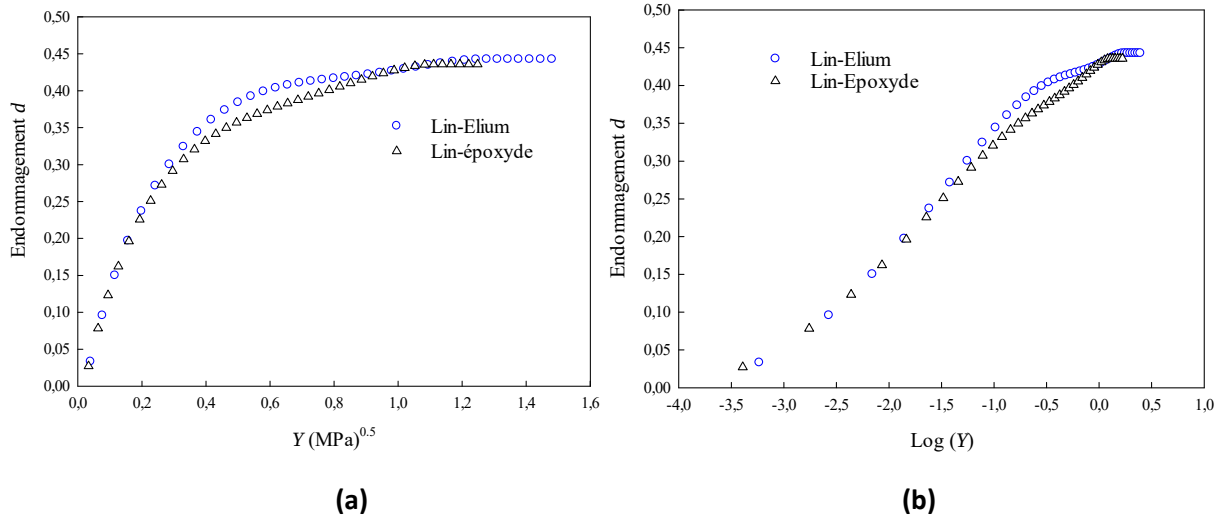


Figure 5.2: Evolution de la variable d'endommagement d des composites non vieillis en fonction (a) de la force thermodynamique d'endommagement Y et (b) du logarithme népérien de cette force

2.1.3. Implémentation du modèle

La figure 5.3 présente l'organigramme de la démarche explicite adoptée afin d'implémenter le modèle analytique élastique endommageable proposé sur un intervalle de chargement $[n, n+1]$. Nous supposons que les états initiaux $\varepsilon(n)$, $\sigma(n)$ et $d(n)$ sont connus, ainsi que l'incrément de la déformation $\Delta\varepsilon$, et nous recherchons les états finaux $\varepsilon(n+1)$, $\sigma(n+1)$ et $d(n+1)$. Pour cela, nous avons besoin de connaître la déformation à la rupture ε_{max} et les paramètres d'endommagement Y_0 , Y_f et α qui régissent l'évolution logarithmique de l'endommagement au cours du chargement des matériaux non vieillis. Ensuite, la force thermodynamique $Y(n)$ associée à l'endommagement est calculée en utilisant l'équation (5.2). Cette dernière servira pour calculer la variable d'endommagement $d(n+1)$ via l'équation (5.5). Ensuite, la contrainte $\sigma(n+1)$ peut être calculée par l'équation (5.1) en utilisant la déformation $\varepsilon(n+1)$ et l'endommagement $d(n+1)$.

2.1.4. Validation du modèle analytique élastique endommageable

Afin de vérifier la validité du modèle analytique élastique endommageable proposé, nous présentons sur la figure 5.4 une comparaison entre les courbes de traction expérimentales et analytiques des composites lin-époxyde et lin-Elium non vieillis. Nous remarquons que, la discrétisation du problème avec un nombre de points N élevé ($N = \varepsilon_{max} / \Delta\varepsilon = 500$), permet au modèle analytique développé de converger et prédire correctement le comportement mécanique en traction des deux composites non vieillis.

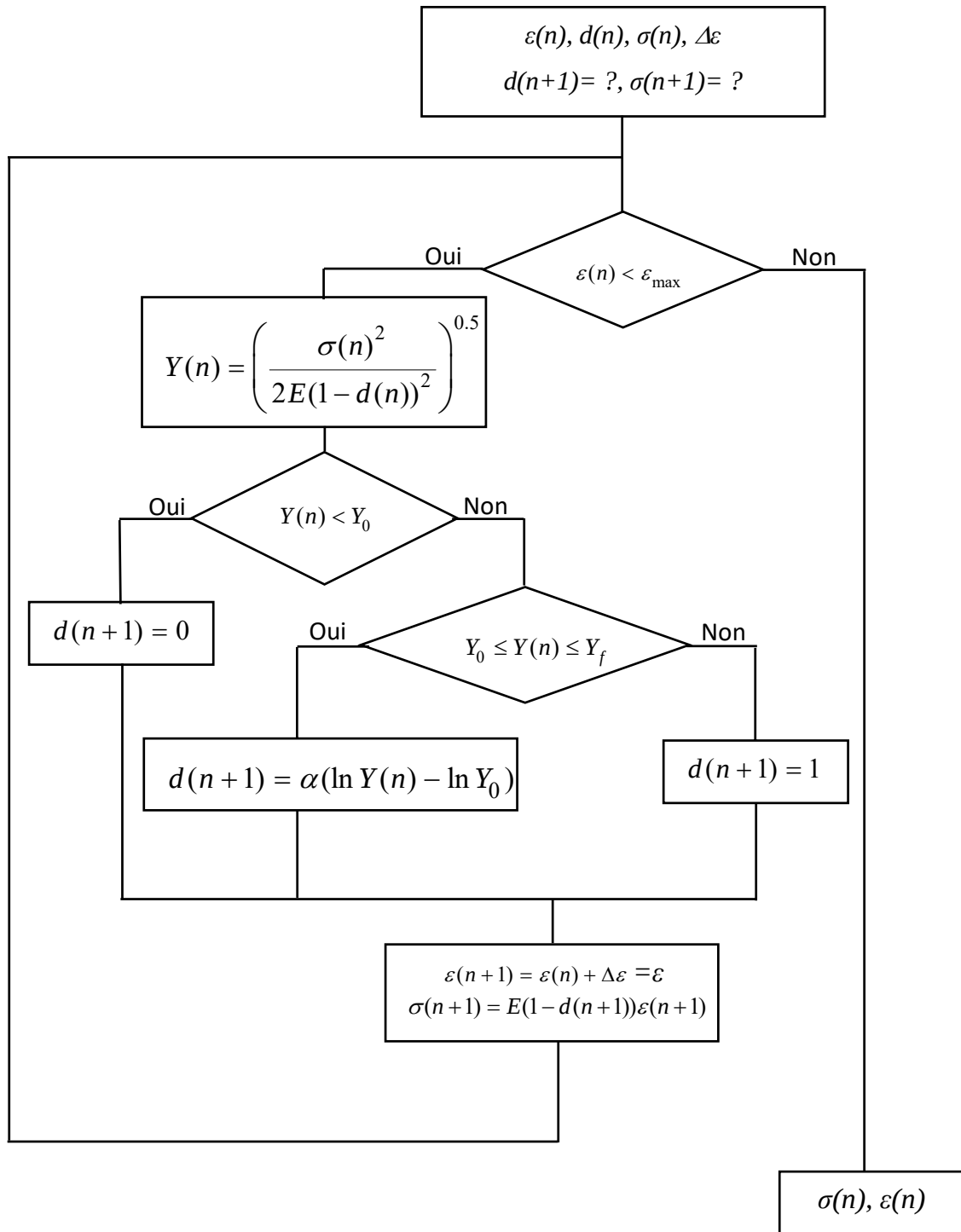


Figure 5.3: Organigramme d'implémentation du modèle analytique élastique endommageable

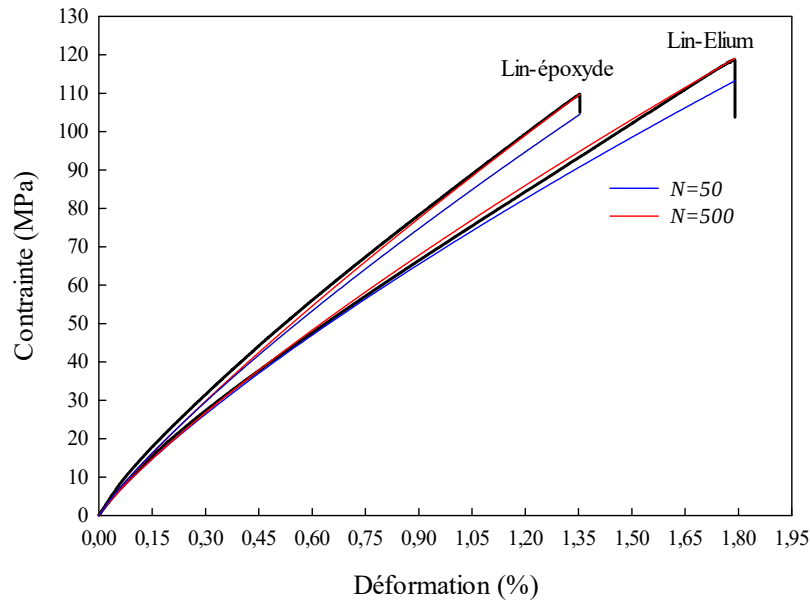


Figure 5.4: Comparaison entre les courbes de traction expérimentales et analytiques des composites lin-Elium lin-époxyde non vieillis

2.2. Prise en compte de l'effet du vieillissement

Dans cette section, l'effet du vieillissement hydrique sur les propriétés mécaniques en traction (module de rigidité, contrainte maximale en traction et déformation à la rupture) des composites lin-Elium et lin-époxyde est pris en compte. A cet effet, les paramètres du modèle élastique endommageable de la section 2.1 sont identifiés après chaque période de vieillissement afin de déterminer leur évolution en fonction du temps d'immersion.

2.2.1. Propriétés élastiques et à la rupture

La caractérisation mécanique des matériaux lin-Elium et lin-époxyde vieillis a montré une diminution importante de leurs modules de rigidité et leurs contraintes maximales en traction, suivie d'une stabilisation après un certain temps de vieillissement. Un comportement inverse a été observé pour la déformation à la rupture des deux matériaux avec une augmentation puis une stabilisation. Ces différentes observations nous ont amenés à proposer une modélisation analytique de l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques de ces composites.

D'abord, l'influence du vieillissement sur l'évolution du module de rigidité et de la contrainte maximale en traction peut être décrite par la relation suivante :

$$P = A \exp(-Bt) + C \quad (5.9)$$

P représente le module de rigidité, la contrainte maximale ou la déformation à la rupture en traction tandis que A , B et C sont les paramètres du modèle à identifier à partir des essais expérimentaux.

Pour l'identification des paramètres de ces deux modèles, un programme d'optimisation a été développé sur MATLAB. Ce programme consiste à minimiser l'écart quadratique entre les données expérimentales et les propriétés prédites par les modèles proposés. Les tableaux 5.1, 5.2 et 5.3 résument les paramètres ainsi identifiés et les figures 5.5, 5.6 et 5.7 montrent une comparaison entre les résultats expérimentaux et analytiques.

A travers les résultats obtenus, nous remarquons une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et analytiques et ce pour toutes les propriétés mécaniques étudiées. De plus, à l'aide de ces modèles, nous pouvons envisager l'estimation des propriétés mécaniques des deux composites après n'importe quelle période de vieillissement.

Tableau 5.1: Paramètres A , B et C du module de traction.

Conditionnement	Matériaux	A (GPa)	B (s^{-1})	C (GPa)
Eau de robinet	Lin-Elium	7,23	$8,83 \times 10^{-6}$	5,93
	Lin-époxyde	8,07	$1,05 \times 10^{-5}$	5,96

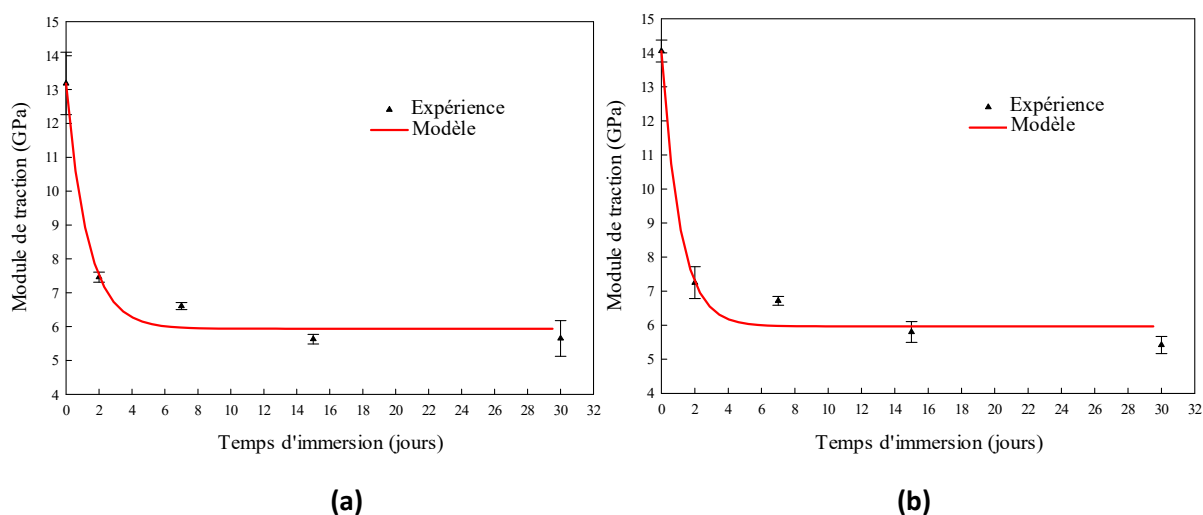


Figure 5.5: Comparaison entre les résultats expérimentaux et analytiques du module de traction des composites : (a) lin-Elium et (b) lin-époxyde

Tableau 5.2: Paramètres A , B et C de la contrainte maximale en traction.

Conditionnement	Matériaux	A (MPa)	B (s^{-1})	C (MPa)
Eau de robinet	Lin-Elium	46,20	$1,51 \times 10^{-5}$	71,22
	Lin-époxyde	44,94	$1,44 \times 10^{-5}$	71,52

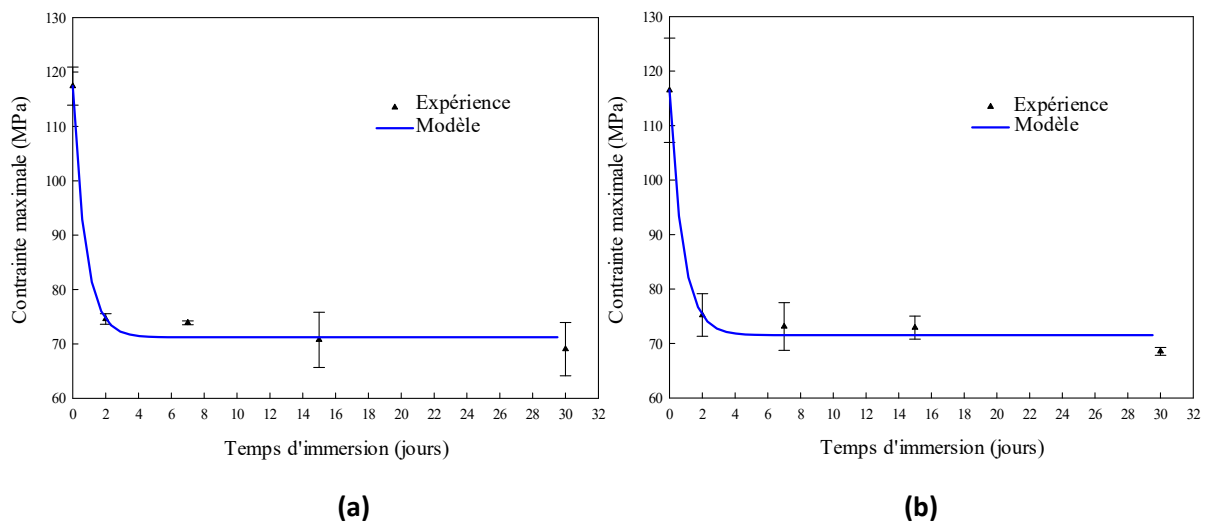


Figure 5.6: Comparaison entre les résultats expérimentaux et analytiques de la contrainte maximale en traction des composites : (a) lin-Elium et (b) lin-époxyde

Tableau 5.3: Paramètres A , B et C de la déformation à la rupture.

Conditionnement	Matériaux	A (%)	B (s^{-1})	C (%)
Eau de robinet	Lin-Elium	-0,80	$2,99 \times 10^{-6}$	2,61
	Lin-Epoxyde	-1,44	$2,22 \times 10^{-6}$	2,80

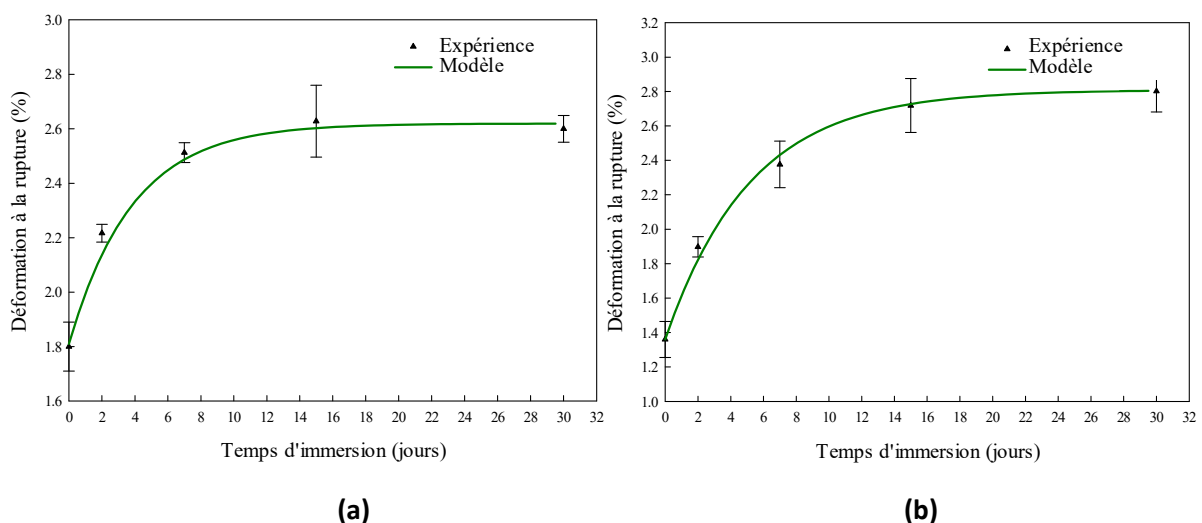


Figure 5.7: Comparaison entre les résultats expérimentaux et analytiques de la déformation à la rupture des composites : (a) lin-Elium et (b) lin-époxyde

2.2.2. Paramètres d'endommagement

Afin de suivre l'évolution des paramètres d'endommagement α , Y_0 et Y_f en fonction du temps du vieillissement, nous procédons avec la même démarche d'optimisation décrite dans le paragraphe

2.2.1 en minimisant l'écart quadratique entre les données expérimentales et les valeurs prédites par l'équation (5.4) et ce après chaque période d'immersion dans l'eau.

Le tableau 5.4 récapitule les paramètres d'endommagement identifiés pour les deux matériaux lin-Elium et lin-époxyde non vieillis et après quatre périodes d'immersion dans l'eau de robinet.

Tableau 5.4: Paramètres α , Y_0 et Y_f identifiés pour prédire l'évolution logarithmique de l'endommagement en fonction du vieillissement.

Matériau	Paramètres	Non vieilli	02 jours	07 jours	15 jours	30 jours
Lin-Elium	α	0,097	0,108	0,114	0,117	0,122
	Y_0	0,008	0,009	0,010	0,012	0,012
	Y_f	1,504	1,538	1,640	1,724	1,745
Lin-époxyde	α	0,085	0,095	0,102	0,106	0,111
	Y_0	0,008	0,009	0,010	0,011	0,011
	Y_f	1,265	1,437	1,640	1,892	1,982

L'évolution des paramètres α , Y_0 et Y_f en fonction du temps de vieillissement pour les composites lin-Elium et lin-époxyde est illustrée par les figures 5.8, 5.9 et 5.10, respectivement. Ces évolutions peuvent être modélisées aussi par une loi exponentielle donnée par l'équation (5.8). Les paramètres optimaux A , B et C qui permettent de reproduire au mieux l'évolution logarithmique de l'endommagement sont résumés dans le tableau 5.5.

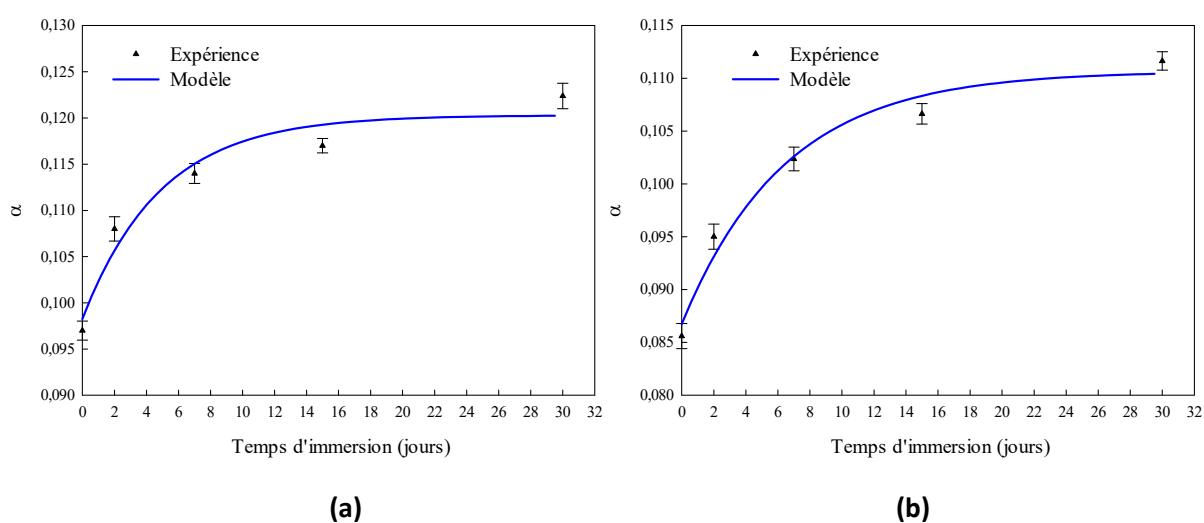


Figure 5.8: Variation du paramètre α en fonction du temps de vieillissement des composites : a) lin-Elium et b) lin-époxyde

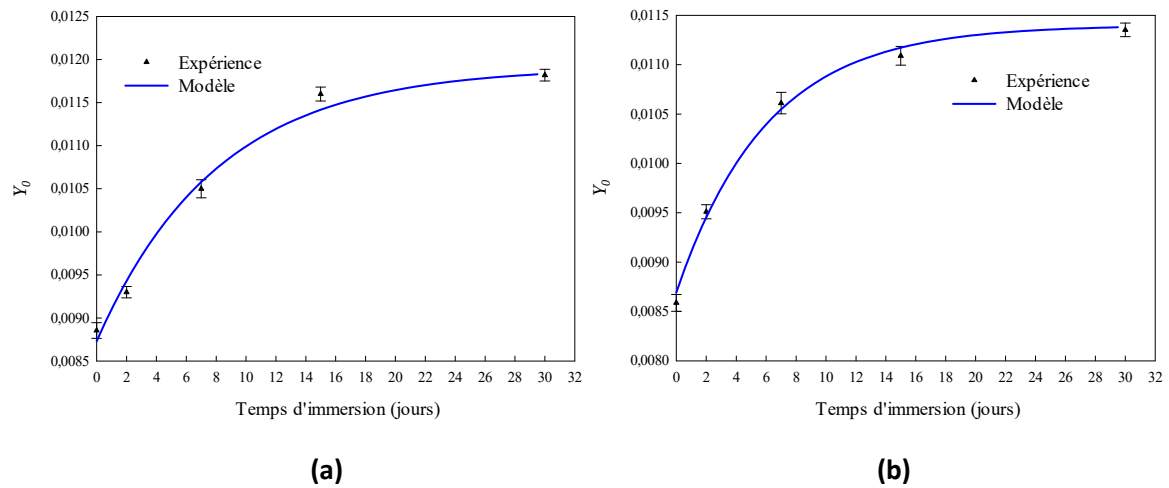


Figure 5.9: Variation du paramètre Y_0 en fonction du temps de vieillissement des composites : a) lin-Elum et b) lin-époxyde

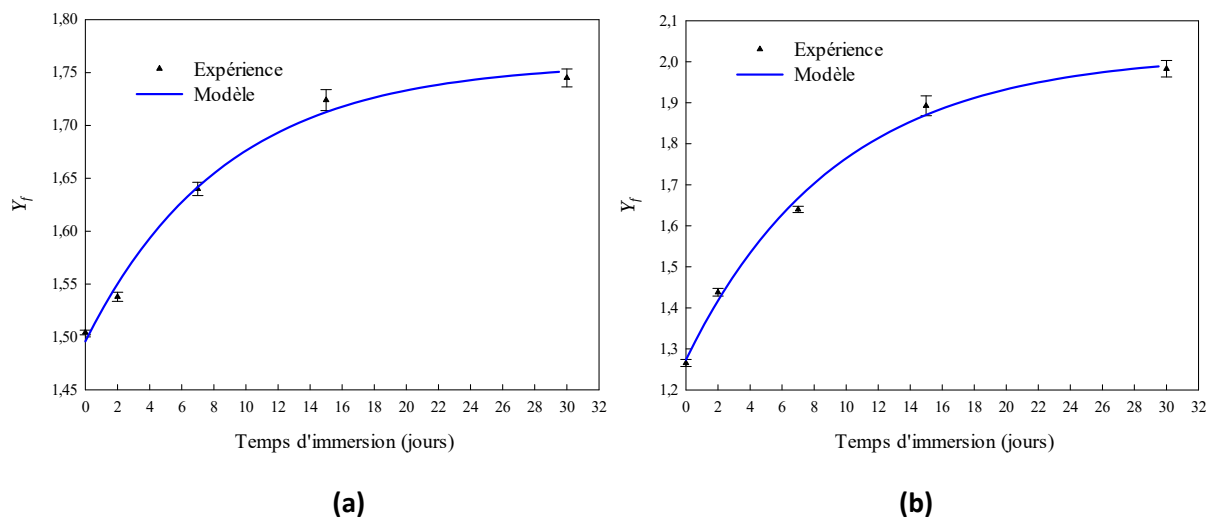


Figure 5.10: Variation du paramètre Y_f en fonction du temps de vieillissement des composites : a) lin-Elum et b) lin-époxyde

Tableau 5.5: Paramètres A, B et C pour prédire l'évolution logarithmique de l'endommagement.

Matériau	Paramètre	A (%)	B (s ⁻¹)	C (%)
Lin-Elum	α	$-2,203 \times 10^{-2}$	$2,368 \times 10^{-6}$	0,120
	Y_0	$-3,179 \times 10^{-3}$	$1,438 \times 10^{-6}$	0,012
	Y_f	$-2,636 \times 10^{-1}$	$1,333 \times 10^{-6}$	1,759
Lin-Epoxyde	α	$-2,395 \times 10^{-2}$	$1,798 \times 10^{-6}$	0,111
	Y_0	$-2,708 \times 10^{-3}$	$1,910 \times 10^{-6}$	0,011
	Y_f	$-7,469 \times 10^{-1}$	$1,239 \times 10^{-6}$	2,020

2.2.3. Validation du modèle analytique hydro-élastique endommageable

Pour implémenter le modèle analytique hydro-élastique endommageable, la démarche présentée dans la section 2.1.3 a été appliquée (figure 5.3). Toutefois, pour prendre en considération l'effet du vieillissement, nous calculons pour chaque temps d'immersion t les paramètres élastiques et à la rupture E et ε_{max} ainsi que les paramètres d'endommagement α , Y_0 et Y_f . Ceci est effectué en utilisant les expressions analytiques exponentielles permettant de prédire leur évolution en fonction du temps d'immersion.

Nous vérifions dans cette section la validité du modèle hydro-élastique endommageable en comparant ces résultats aux courbes expérimentales issues des essais de traction suivant la direction chaîne après différentes périodes d'immersion. La figure 5.11 montre une comparaison entre les courbes de traction expérimentales et analytiques des composites lin-Elium et lin-époxyde non vieillis et après deux, sept et 30 jours de vieillissement. Les prédictions du modèle analytique sont globalement en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'écart entre les courbes analytiques et expérimentales du composite lin-Elium est plus prononcé que celui du composite lin-époxyde notamment après vieillissement. Cette différence peut être liée au comportement du composite lin-Elium qui présente une baisse apparente de rigidité suivie d'une rigidification à la fin d'essai de traction, contrairement au composite lin-époxyde qui perd progressivement sa rigidité au cours du chargement. A cet effet, le modèle proposé doit être adapté afin de bien prédire le comportement du composite lin-Elium au cours de son vieillissement hydrique.

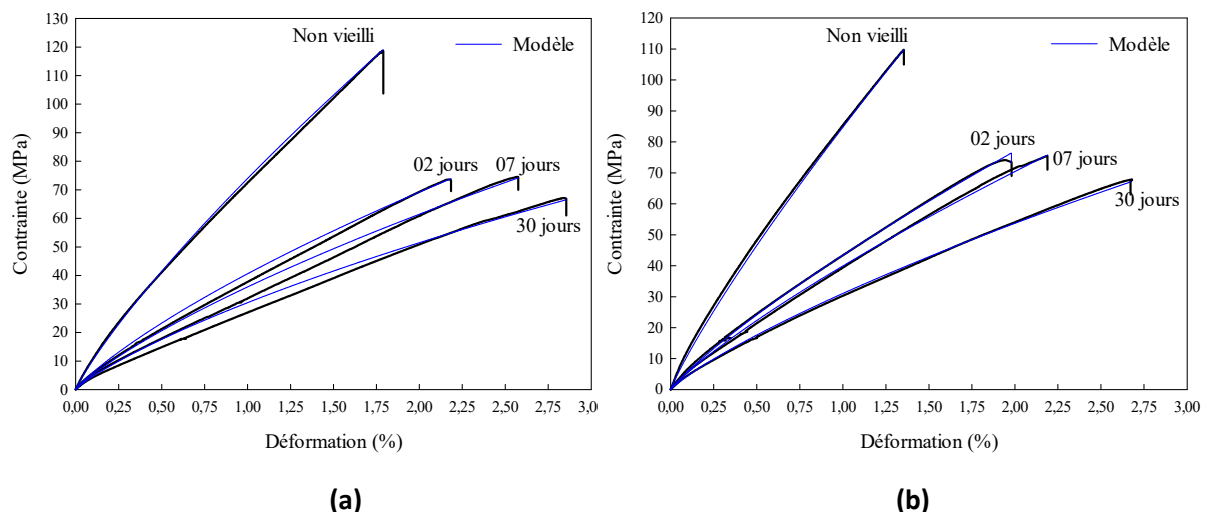


Figure 5.11: Comparaison entre les courbes de traction expérimentales et analytiques des composites a) lin-Elium et b) lin-époxyde non vieillis et après deux, sept et 30 jours de vieillissement

3. Modélisation par éléments finis de la diffusion d'eau

Le but de cette partie est de présenter une modélisation numérique par la méthode des éléments finis du processus de diffusion d'eau à travers l'épaisseur des composites lin-Elium et lin-époxyde. Cette étude est limitée aux cas où les bords des échantillons sont colmatés de manière à ne privilégier que la diffusion suivant l'épaisseur. Ce choix est motivé par le fait que la cinétique de diffusion d'eau des échantillons colmatés est très proche de celle des échantillons non colmatés.

Pour ce faire, nous considérons d'abord une modélisation macroscopique de la diffusion d'eau qui suppose que la structure est homogène. Dans ce cas, l'échantillon composite est modélisé en se basant sur ses paramètres de diffusion déterminés à partir des courbes d'absorption expérimentales (voir chapitre 3). Dans un deuxième temps, les propriétés diffusives de la fibre de lin et des matrices Elium et époxyde sont estimées par une approche inverse en considérant les matériaux étudiés comme étant hétérogènes.

3.1. Simulation de la diffusion d'eau au sein des matériaux homogènes

Pour simuler la diffusion d'eau au sein des matériaux lin-Elium et lin-époxyde supposés homogènes, le code commercial ABAQUS est utilisé. Ce logiciel est doté d'une analyse de type « mass diffusion » qui permet de suivre l'évolution de la diffusion d'eau dans l'espace temporel (temps d'immersion) et dimensionnel (dimensions de l'échantillon). La diffusion d'eau est modélisée par la loi de Fick déjà implantée dans ABAQUS. De plus, le coefficient de diffusion D_1 est négligeable devant D_3 car la diffusion suit principalement la direction de l'épaisseur.

Les échantillons étudiés présentent des dimensions de $20 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$. Une modélisation plane de la diffusion d'eau suivant l'épaisseur est considérée dans cette partie ce qui nous amène à étudier seulement la section droite ($20 \times 3 \text{ mm}^2$) de chaque échantillon. En raison de ses deux plans de symétrie, seul un quart de l'échantillon est considéré pour la simulation comme indiqué sur la figure 5.12. Les deux frontières du domaine correspondant aux plans de symétrie sont affectées d'une condition d'absence de flux de diffusion.

Il convient de noter que, vu l'aspect transitoire du processus de diffusion de l'humidité [181], une analyse en mode transitoire a été effectuée en utilisant l'élément quadrilatère à 4 nœuds DC2D4 d'ABAQUS. De plus, l'absorption d'eau du composite est calculée à partir de la moyenne arithmétique des concentrations d'humidité nodales. Une comparaison entre les résultats numériques issus de trois maillages réguliers et ceux obtenus expérimentalement par des mesures gravimétriques est présentée sur la figure 5.13. Un bon accord est obtenu entre les résultats expérimentaux et ceux du maillage utilisant 900 éléments DC2D4. Au début de la simulation, le petit décalage observé par rapport à la

courbe expérimentale est dû aux conditions aux limites imposées. En effet, au début de la simulation, les surfaces externes sont saturées en eau ce qui signifie que la teneur totale en eau avant le début de l'analyse n'est pas nulle. Ce décalage diminue avec le raffinement du maillage et les courbes de sorption numériques convergent vers les courbes expérimentales.

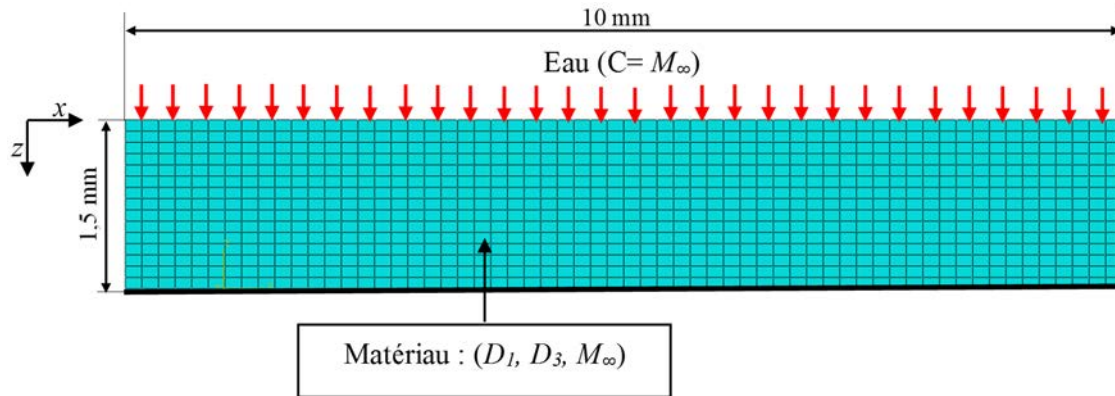


Figure 5.12: Modélisation plane de la diffusion d'eau dans un échantillon de dimensions 20×20×3 mm³

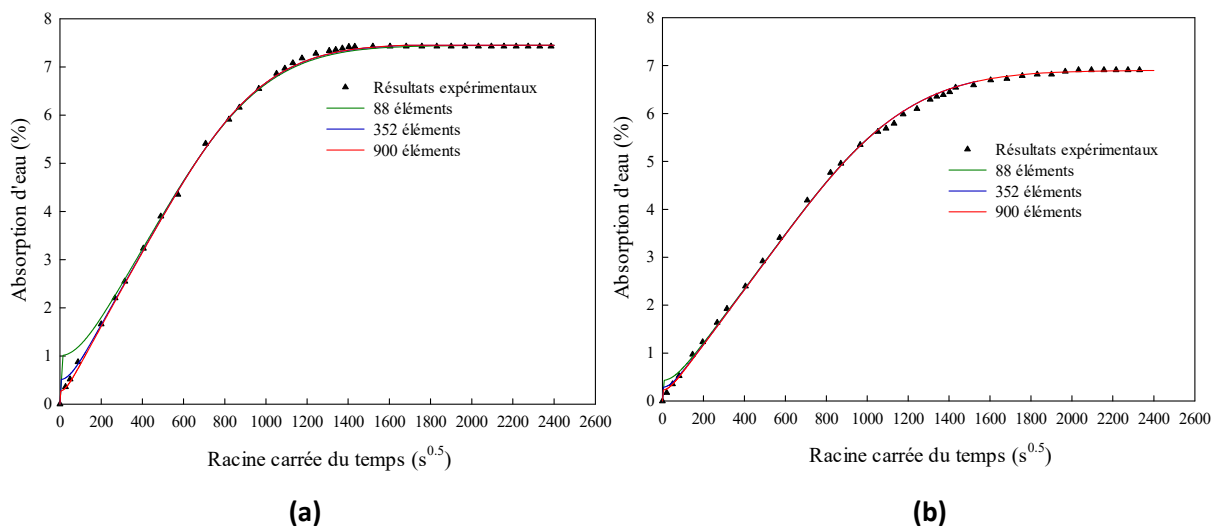


Figure 5.13: Comparaison entre les courbes de sorption expérimentales et numériques des composites a) lin-époxyde et b) lin-Elium en les supposant homogènes

La figure 5.14 montre la distribution de la concentration d'humidité au cours du vieillissement au sein du composite lin-époxyde. Nous remarquons qu'après un mois de vieillissement, tous les nœuds du maillage sont saturés en eau. La figure 5.15 montre les profils de la concentration d'humidité suivant l'épaisseur des composites lin-Elium et lin-époxyde pour cinq durées de vieillissement. Nous remarquons qu'à l'état initial, seules les surfaces extérieures sont saturées ($z=0$ et $z=3$ mm). Au cours du vieillissement, l'eau pénètre de plus en plus au cœur des matériaux, et finit par les saturer.

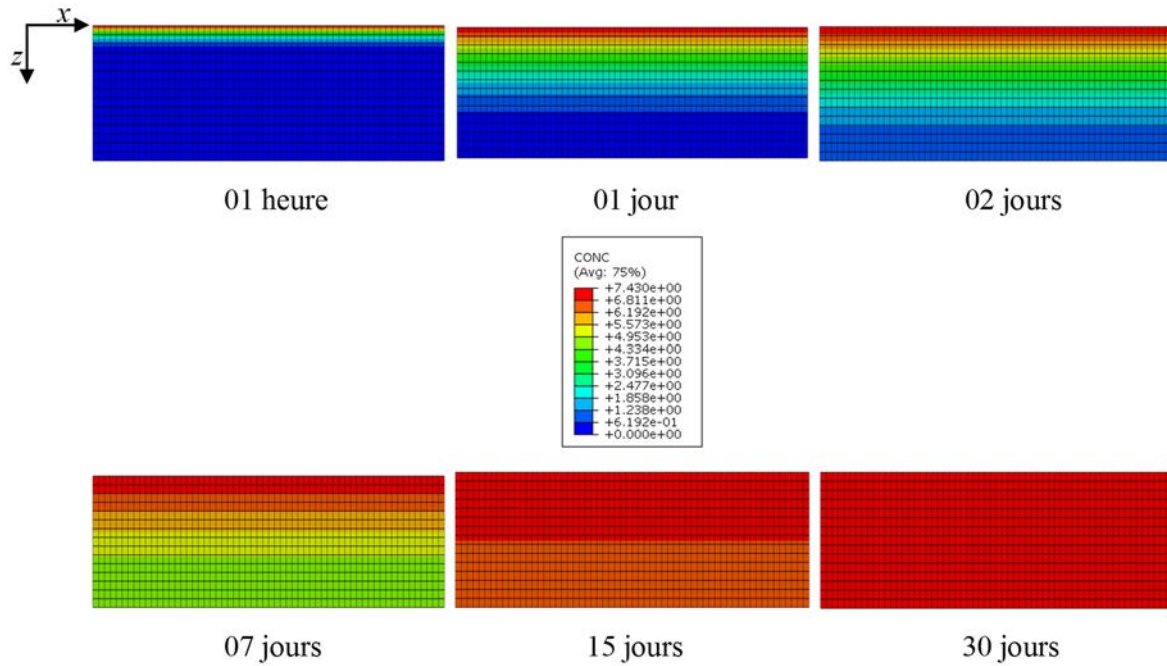


Figure 5.14: Distribution de la concentration d'humidité à différentes durées de vieillissement au sein du composite lin-époxyde

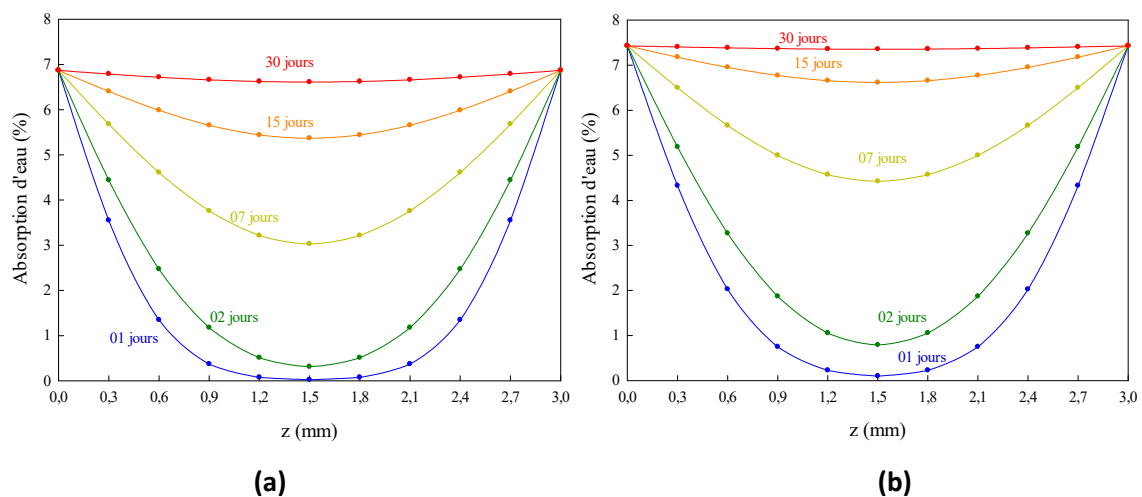


Figure 5.15: Profils de la concentration d'humidité à travers l'épaisseur pour différentes durées de vieillissement des composites : a) lin-Elium et b) lin-époxyde

3.2. Simulation de la diffusion d'eau au sein des matériaux hétérogènes

Dans cette partie, nous modélisons la matrice et le renfort afin d'estimer leurs propriétés diffusives. Pour ce faire, nous nous basons sur les propriétés de diffusion des composites lin-Elium et lin-époxyde ainsi que celles des résines prises. Les composites étudiés sont donc modélisés de telle manière à reproduire au mieux l'armure sergé 2/2 à base de fibres de lin. A cet effet, trois modèles géométriques sont proposés : un modèle 0/90, un modèle sinusoïdal et un modèle elliptique. Puisque le tissu sergé

2/2 est équilibré, les mèches dans le sens chaîne et trame sont considérées identiques. Il convient de préciser que les échantillons modélisés dans ce cas présentent aussi des dimensions de 20×20×3 mm³.

3.2.1. Modèle 0/90

D’abord, il est important de noter que les échantillons composites étudiés sont constitués de quatre plis. Comme un quart de chaque échantillon est modélisé grâce à la symétrie du problème, seulement deux plis sont considérés. Le modèle 0/90 considère un pli du composite comme un stratifié constitué de l’empilement de deux couches orthogonales à fibres unidirectionnelles orientées à 0° et à 90° (figure 5.16).

La section droite de la mèche est approchée par une forme elliptique définie par les dimensions des deux axes de l’ellipse, notées a pour le grand axe et h pour le petit axe (figure 5.17). La surface de la section droite de la mèche est donnée par celle d’une ellipse ($S = \pi \frac{ah}{4}$).

Pour les trois modèles géométriques, la largeur de la mèche a est prise égale à 2,50 mm tandis que son épaisseur h est calculée pour chaque modèle de sorte que la fraction volumique des fibres, équivalente dans le cas 2D à leur fraction surfacique, soit égale à 32% et 37% pour les composites lin-époxyde et lin-Elium, respectivement.

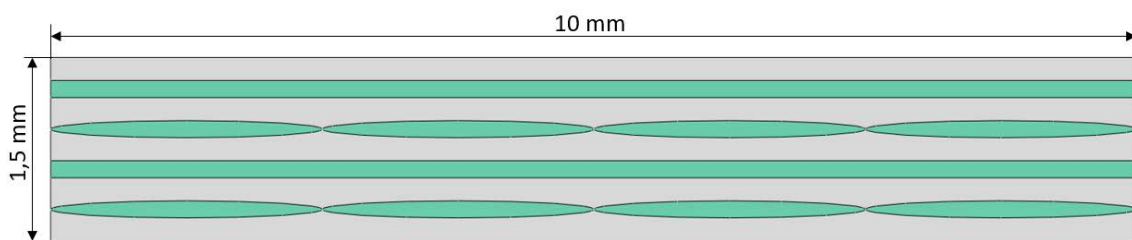


Figure 5.16: Modélisation 0/90 du quart de l'échantillon composite vieilli

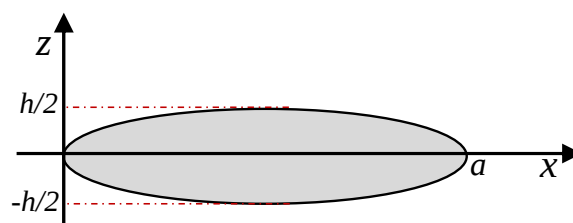


Figure 5.17: Section elliptique d'une mèche

3.2.2. Modèle sinusoïdal

Comme son nom l'indique, ce modèle est basé sur des fonctions sinusoïdales. La ligne moyenne d'ondulation des mèches est définie par l'équation suivante [305] :

$$H(x) = \begin{cases} \frac{h}{2} \sin\left(\frac{\pi}{a}(x+a)\right) & x \in \left[0, \frac{a}{2}\right] \cup \left[\frac{3a}{2}, \frac{5a}{2}\right] \cup \left[\frac{7a}{2}, 4a\right] \\ \frac{h}{2} & x \in \left[\frac{a}{2}, \frac{3a}{2}\right] \\ -\frac{h}{2} & x \in \left[\frac{5a}{2}, \frac{7a}{2}\right] \end{cases} \quad (5.10)$$

La figure 5.18 présente une modélisation géométrique sinusoïdale du quart de l'échantillon vieilli. Ceci correspond à la cellule de base d'un tissu sergé 2/2. En effet, la longueur du quart de l'échantillon modélisé (10 mm) est équivalente à une séquence d'entrecroisement des mèches où une mèche longitudinale de chaîne passe alternativement sur puis sous deux mèches transversales de trame.

Pour ce modèle sinusoïdal, la géométrie de la section droite de la mèche est approchée par deux fonctions sinusoïdales de la forme suivante [306] :

$$z = \frac{h}{2} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad (5.11)$$

où a et h représentent la largeur et l'épaisseur de la mèche qui correspondent, respectivement, à l'amplitude et à la demi-période de la sinusoïde (figure 5.19).

La surface de la section droite de la mèche peut être calculée via l'intégrale suivante :

$$S = 2 \int_0^a \frac{h}{2} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) dx = \frac{2ah}{\pi} \quad (5.12)$$

Le périmètre P de la sinusoïde est calculé à l'aide l'intégrale suivante :

$$P = 2 \int_0^a \sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2} dx = 2 \int_0^a \sqrt{1 + \frac{h^2 \pi^2}{4a^2} \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)} dx \quad (5.13)$$

C'est une intégrale elliptique qui ne peut pas être calculée directement. Néanmoins, elle peut être approchée numériquement par la méthode des Trapèzes ou la méthode de Simpson.

Les deux entités surface et périmètre de la section de la mèche permettent de calculer la surface totale du renfort fibreux afin de déterminer l'épaisseur h de la mèche qui permet de retrouver les fractions volumiques des fibres de lin des matériaux lin-époxyde et lin-Elium.

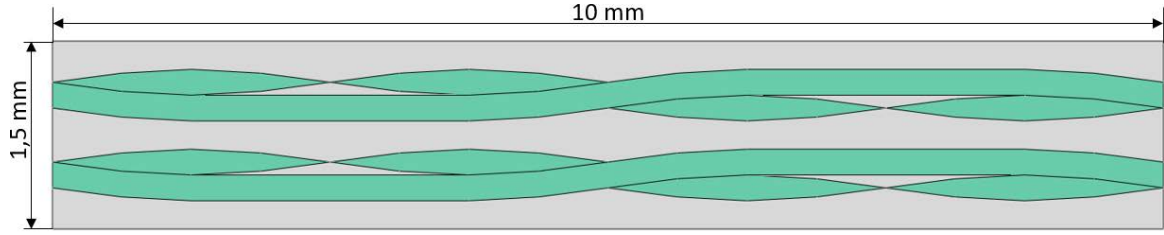


Figure 5.18: Modélisation sinusoïdale du quart de l'échantillon composite vieilli

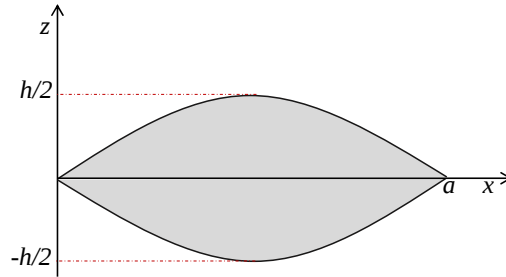


Figure 5.19: Section sinusoïdale d'une mèche

3.2.3. Modèle elliptique

La figure 5.20 présente une modélisation géométrique elliptique du quart de l'échantillon vieilli. Dans ce cas, la ligne moyenne de l'ondulation est définie par les relations suivantes [305, 307] :

$$H(x) = \begin{cases} -\frac{h}{2a} \sqrt{a^2 - 4 \left(x - \frac{a}{2}\right)^2} & \left(0 \leq x \leq \frac{a}{2}\right) \\ -\frac{h}{2} & \left(\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{3a}{2}\right) \\ -\frac{h}{2a} \sqrt{a^2 - 4 \left(x - \frac{3a}{2}\right)^2} & \left(\frac{3a}{2} \leq x \leq 2a\right) \\ \frac{h}{2a} \sqrt{a^2 - 4 \left(x - \frac{5a}{2}\right)^2} & \left(2a \leq x \leq \frac{5a}{2}\right) \\ \frac{h}{2} & \left(\frac{5a}{2} \leq x \leq \frac{7a}{2}\right) \\ \frac{h}{2a} \sqrt{a^2 - 4 \left(x - \frac{7a}{2}\right)^2} & \left(\frac{7a}{2} \leq x \leq 4a\right) \end{cases} \quad (5.14)$$

La section droite de la mèche est aussi elliptique (figure 5.17) et son périmètre peut être approché par l'équation suivante [308] :

$$P \approx \pi \left(\frac{a}{2} + \frac{h}{2} \right) + \frac{\pi}{4} \left(\frac{a}{2} - \frac{h}{2} \right)^2 / \left(\frac{a}{2} + \frac{h}{2} \right) \quad (5.15)$$

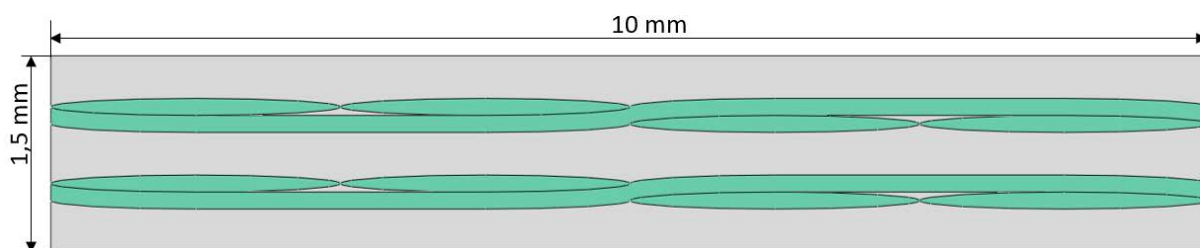


Figure 5.20: Modélisation elliptique du quart de l'échantillon composite vieilli

3.2.4. Identification des coefficients de diffusion de la fibre de lin et des matrices Elium et époxyde

Nous rappelons ici que les propriétés de diffusion des composites lin-époxyde et lin-Elium et celles des résines pures époxyde et Elium sont connues. Nous cherchons donc à identifier celles du renfort fibreux (mèches de fibres de lin) en utilisant les modèles 0/90, sinusoïdal et elliptique (figures 5.16, 5.18, 5.20).

La figure 5.21 montre les courbes d'absorption d'eau des résines Elium et époxyde obtenues sur des échantillons d'épaisseur 3 mm ayant des bords colmatés. En appliquant le modèle 1D de Fick, les coefficients de diffusion optimaux des résines Elium et époxyde sont, respectivement, égaux à : $D_{Elium}=1,13 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ et $D_{époxyde}=1,45 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$.

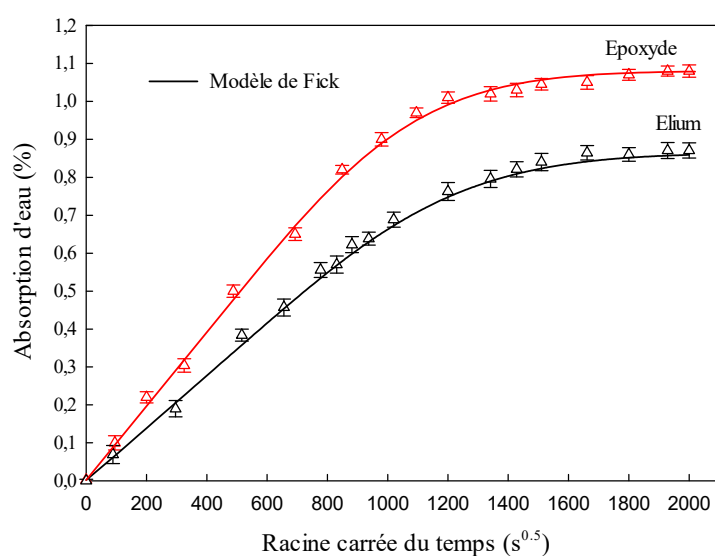


Figure 5.21: Courbes d'absorption des résines Elium et époxyde

En guise de première approche, nous utilisons le modèle d'homogénéisation de Halpin-Tsai [309] pour estimer le coefficient de diffusion du renfort de lin connaissant ceux des résines et des composites de l'étude. Ce modèle est très souvent appliqué à des composites à fibres synthétiques [179, 309, 310]. Nous nous intéressons à la diffusivité transverse car la diffusion se fait principalement suivant l'épaisseur de l'échantillon dans notre cas.

Le coefficient de diffusion transverse du composite lin-Elium ou lin-époxyde selon Halpin-Tsai [309] est donné par l'expression suivante :

$$D_t = D_r \frac{1 + \eta V_f}{1 - \eta V_f}, \quad \eta = \frac{(D_f / D_r) - 1}{(D_f / D_r) + 1} \quad (5.16)$$

D_r et D_f sont les coefficients de diffusion de la résine et de la fibre de lin, respectivement.

L'application de ce dernier modèle nous permet d'estimer le coefficient de diffusion de la fibre de lin D_f à partir de ceux des composites lin-époxyde et lin-Elium et des résines pures. Le tableau 5.6 récapitule le coefficient de diffusion de la fibre de lin dans les deux composites lin-Elium et lin-époxyde.

Tableau 5.6: Coefficients de diffusion de la fibre de lin.

Matériau	Coefficient de Diffusion ($\times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$)
Lin-époxyde	1,66
Lin-Elium	1,21

Nous remarquons que le coefficient de diffusion de la fibre de lin est différent pour les deux composites lin-époxyde et lin-Elium qui présentent eux-mêmes des comportements diffusifs différents. Ceci montre clairement que les propriétés diffusives des fibres de lin dépendent de celles de la résine dans laquelle elles sont immergées.

Afin de vérifier la validité de ces valeurs, une simulation numérique a été effectuée sur ABAQUS en utilisant les trois modèles géométriques présentés précédemment. Les courbes numériques d'absorption d'eau sont ensuite tracées et comparées avec les résultats expérimentaux. Il convient de noter que la masse à saturation de la fibre de lin utilisée dans les simulations numériques est de 62,5% [139] alors que celle des résines Elium et époxyde est de 0,86% et 1,08%, respectivement. Un maillage utilisant 3500 éléments triangulaires à 3 nœuds DC2D3 a été utilisé dans cette partie de l'étude en raison de la géométrie elliptique des sections droites des mèches de lin (figure 5.22b).

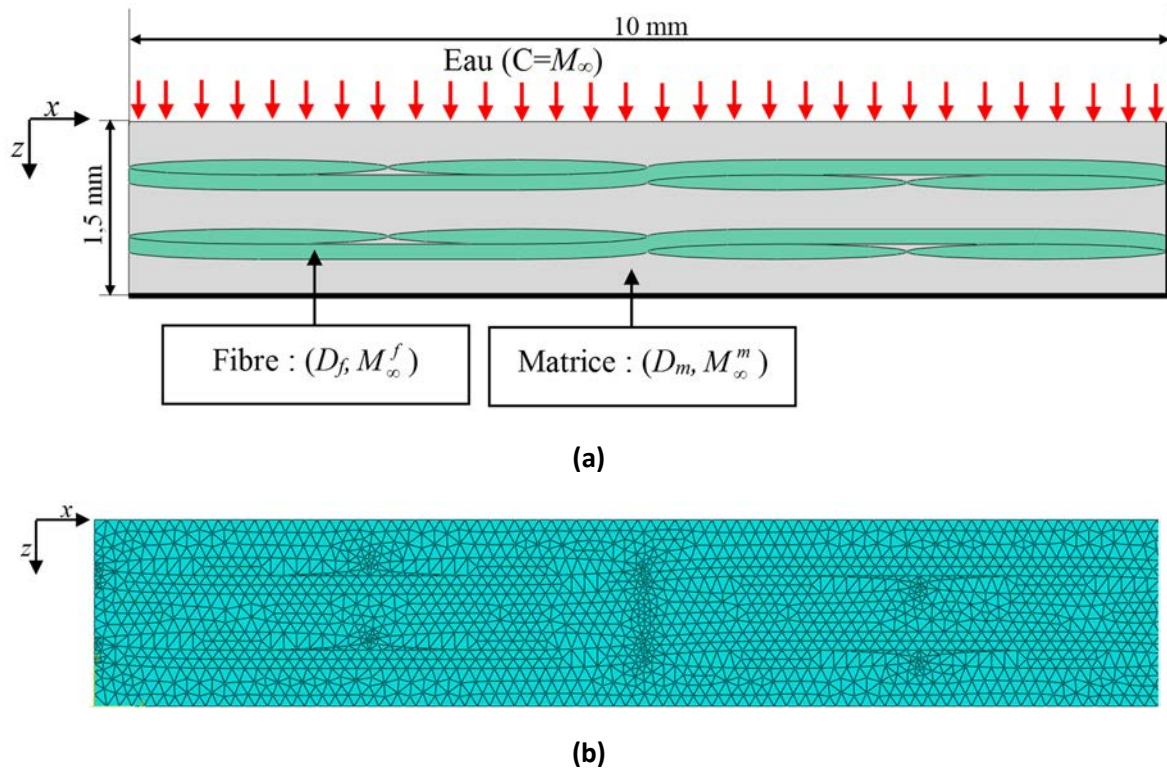


Figure 5.22: Modélisation de la diffusion d'eau dans un matériau hétérogène utilisant le modèle elliptique : a) conditions aux limites et b) maillage avec 3500 éléments DC2D3

La figure 5.23 présente une comparaison de la distribution d'humidité après sept jours de vieillissement au sein du composite lin-époxyde homogène (figure 5.23a) et hétérogène en considérant les trois modèles géométriques : 0/90 (figure 5.23b), sinusoïdal (figure 5.23c) et elliptique (figure 5.23d). Il apparaît que le gradient de concentration d'eau au sein du modèle homogène est différent de ceux des modèles hétérogènes avec une vitesse de diffusion d'eau plus élevée. Nous remarquons aussi que la comparaison de la distribution d'humidité au sein des modèles hétérogènes est difficile. Pour cela, il est plus intéressant de comparer les courbes de sorption numériques de tous les modèles considérés aux courbes expérimentales (figure 5.24). Il s'avère clairement que les courbes expérimentales ne sont pas bien décrites par les modèles hétérogènes en les alimentant avec les coefficients de diffusion des résines pures et celui de la fibre de lin prédit par la loi d'homogénéisation de Halpin-Tsai [309] (tableau 5.6). De plus, les modèles avec une ondulation sinusoïdale et elliptique du renfort sont légèrement plus précis que le modèle 0/90. Ceci est lié au fait que la géométrie elliptique ou sinusoïdale de la mèche représente mieux l'armature sergé 2/2 que le schéma approximatif 0/90.

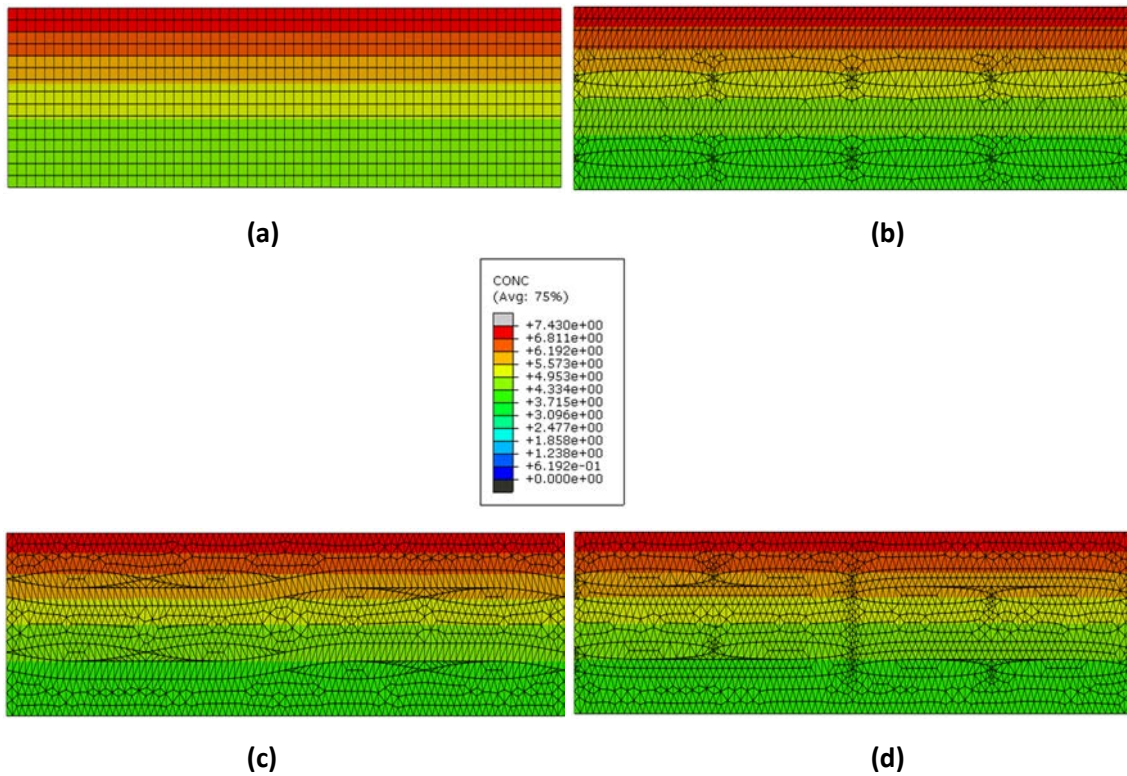


Figure 5.23: Distribution de la concentration d'humidité au sein du composite lin-époxyde après 7 jours de vieillissement : a) matériau homogène, b) schéma 0/90, c) schéma sinusoïdal et d) schéma elliptique

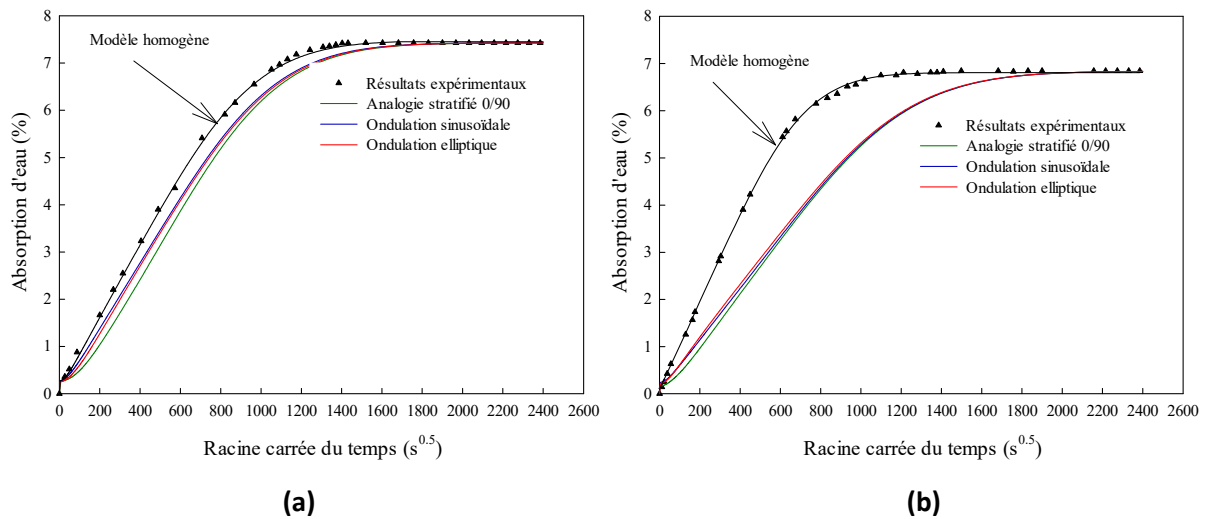


Figure 5.24: Comparaison entre les courbes de sorption expérimentales et numériques des composites a) lin-époxyde et b) lin-Elium

Pour la suite de l'étude, nous considérons la géométrie elliptique de l'ondulation de la mèche car elle donne des résultats équivalents au schéma sinusoïdal et engendre moins de temps pour générer la géométrie de l'échantillon composite, notamment les sections transversales des mèches. En effet,

une section transversale sinusoïdale est générée à l'aide un script python en créant plusieurs points qui décrivent sa forme. Ces points sont ensuite liés par des splines. Au contraire, une section transversale elliptique est générée sous python avec une fonction ayant comme argument les deux rayons de l'ellipse.

Pour améliorer les résultats numériques de la figure 5.24, trois combinaisons des coefficients de diffusion des résines Elium et époxyde et de la fibre de lin sont testées. Dans la première, nous fixons le coefficient de diffusion de chaque résine ($D_{Elium}=1,13\times10^{-6}\text{mm}^2/\text{s}$ et $D_{époxyde}=1,45\times10^{-6}\text{mm}^2/\text{s}$) et nous faisons varier celui de la fibre de lin. Pour la deuxième combinaison, nous varions le coefficient de diffusion de chaque résine tout en gardant constant celui de la fibre de lin ($D_f=1,21\times10^{-6}\text{mm}^2/\text{s}$ et $1,66\times10^{-6}\text{mm}^2/\text{s}$ pour les composites lin-Elium et lin-époxyde, respectivement). Pour la troisième combinaison, les coefficients de diffusion de la fibre de lin et de chaque résine varient simultanément en respectant les coefficients de diffusion initiaux des composites lin-époxyde et lin-Elium ($D=1,24\times10^{-6}\text{mm}^2/\text{s}$ et $1,73\times10^{-6}\text{mm}^2/\text{s}$ pour les composites lin-Elium et lin-époxyde, respectivement).

La figure 5.25 montre une comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques en appliquant la première combinaison. Cette solution permet de mieux décrire le comportement diffusif des deux matériaux et notamment celui du lin-époxyde.

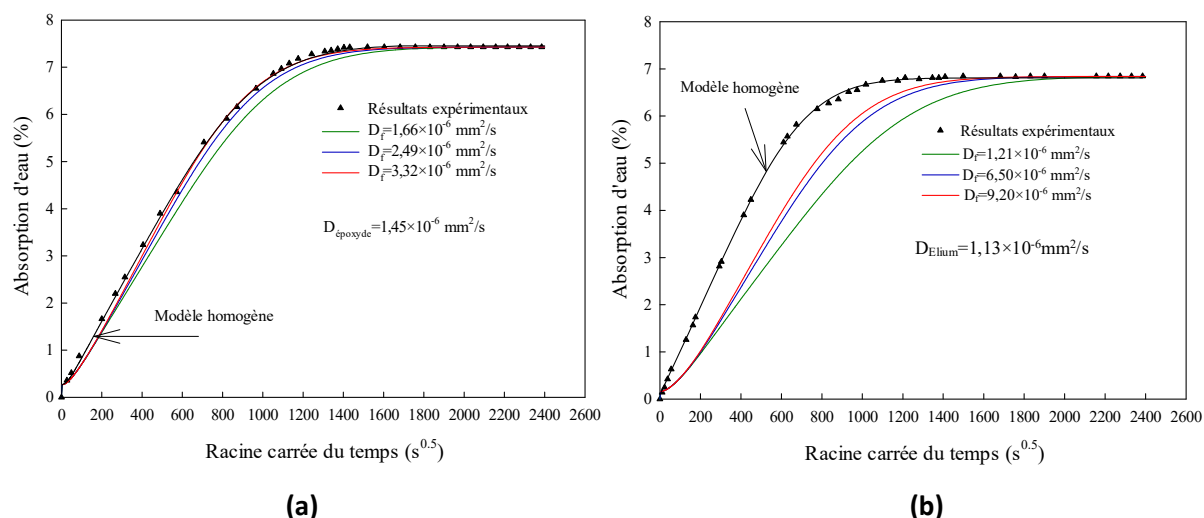


Figure 5.25: Courbes de sorption numériques obtenues en variant le coefficient de diffusion de la fibre de lin : a) lin-époxyde et b) lin-Elium

La figure 5.26 montre les résultats de la deuxième combinaison. La variation du coefficient de diffusion de chaque résine permet d'améliorer la prédiction des comportements d'absorption des deux composites.

La figure 5.27 présente les résultats de la troisième combinaison. Contrairement aux deux premières solutions, la variation simultanée des coefficients de diffusion des résines et de la fibre de lin permet de prédire plus précisément le comportement d'absorption des composites lin-époxyde et lin-Elium (figure 5.27). Ces résultats montrent clairement que les coefficients de diffusion des résines pures doivent être adaptés afin de prédire correctement le comportement diffusif des composites lin-époxyde et lin-Elium. Cette tendance a été déjà rapportée dans la littérature sur des composites à fibres synthétiques [182, 311].

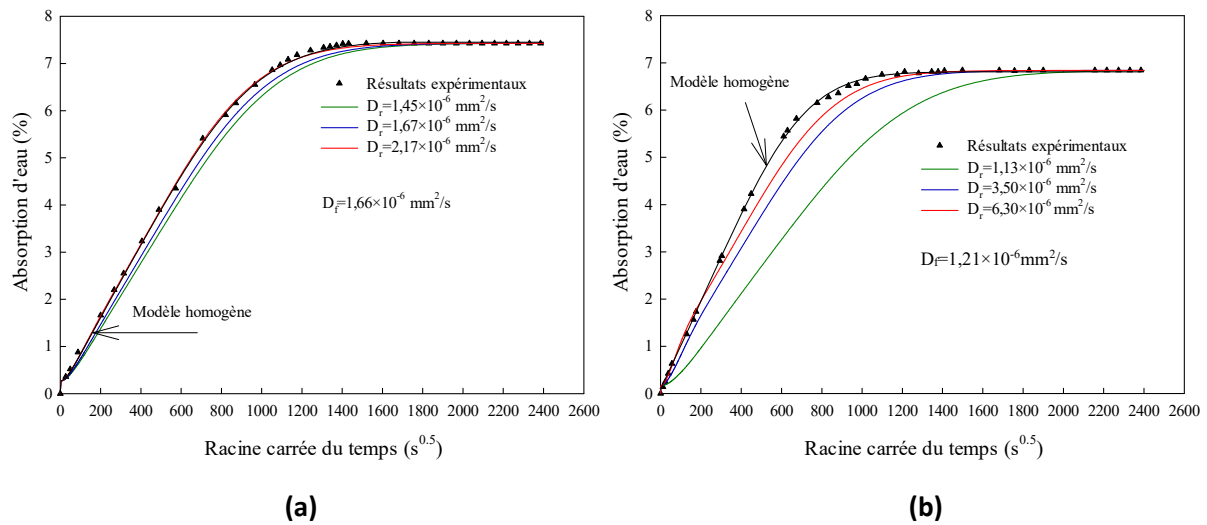


Figure 5.26: Courbes de sorption numériques obtenues en variant le coefficient de diffusion de la résine : a) lin-époxyde et b) lin-Elium

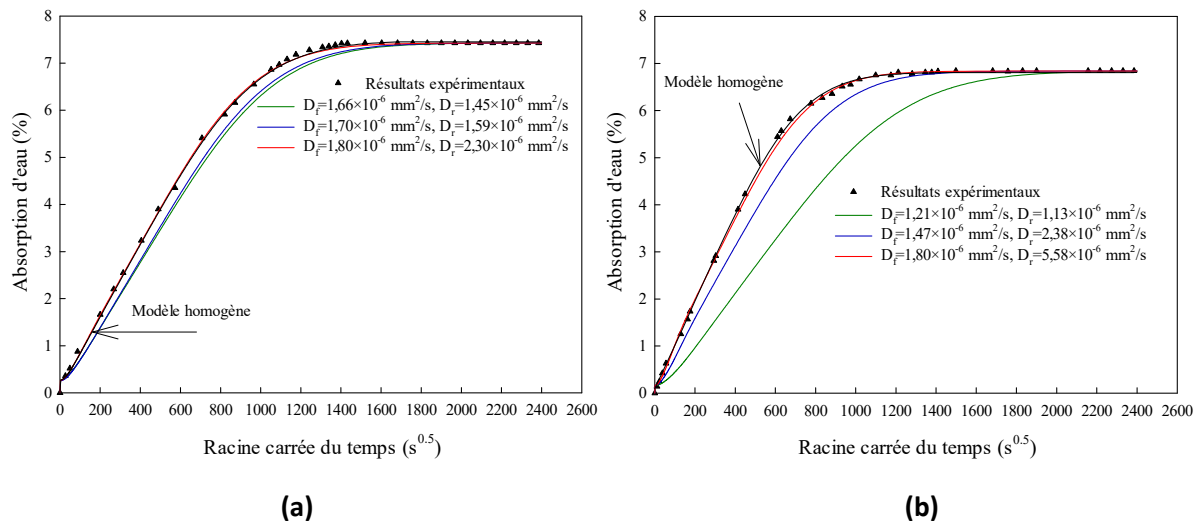


Figure 5.27: Courbes de sorption numériques obtenues en variant les coefficients de diffusion de la résine et du renfort en même temps : a) lin-époxyde et b) lin-Elium

4. Modélisation par éléments finis du comportement hydro-élastique des composites lin-Elium et lin-époxyde

Les résultats présentés jusqu'ici sont obtenus en effectuant dans le logiciel ABAQUS une analyse de type « Mass Diffusion ». Ceci nous a permis de prédire la cinétique de diffusion d'eau au sein des composites de l'étude, et d'estimer les coefficients de diffusion du renfort et des matrices à partir de ceux des composites. Comme le logiciel ABAQUS ne dispose pas de procédure de calcul couplé mécanique-diffusion, nous considérons l'analogie thermo-mécanique (coupled temperature-displacement) pour estimer les contraintes internes liées au gonflement différentiel entre le renfort et les matrices. Ceci est effectué en assimilant la température à la concentration d'humidité.

L'équation de la chaleur dans le cas 1D est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (5.17)$$

où k est la conductivité thermique, ρ est la masse volumique du matériau et c_p est la chaleur spécifique massique du matériau.

Par analogie entre l'équation de la chaleur et celle de la diffusion de Fick, le coefficient de diffusion D est donné par l'équation suivante :

$$D = \frac{k}{\rho c_p} \quad (5.18)$$

Pour chaque constituant du composite (résine et renfort), les paramètres k et c_p sont fixés de manière à trouver la valeur exacte de son coefficient de diffusion. Les coefficients de diffusion considérés dans cette partie sont ceux obtenus en appliquant la troisième combinaison de la section 3.2.4 (variation simultanée de D_f et D_r , voir figure 5.27).

Pour simuler le comportement hydro-élastique des matériaux lin-Elium et lin-époxyde, l'élément triangulaire à trois nœuds CPE3T d'ABAQUS est considéré (CPE3T : 3-node plane strain thermally coupled triangle, linear displacement and temperature). La figure 5.28 montre le maillage raffiné utilisé.

Le tableau 5.7 présente les propriétés des mèches de lin et des résines époxyde et Elium utilisées pour simuler le comportement hydro-élastique des composites lin-époxyde et lin-Elium. Les propriétés mécaniques des mèches ont été calculées à partir de celles de leurs constituants [305]. En plus des paramètres présentés dans le tableau 5.7, un autre paramètre est nécessaire pour pouvoir effectuer une analyse thermo-mécanique. Il s'agit du coefficient de dilatation thermique du renfort et des

matrices Elium et époxyde. Par analogie thermique-diffusion, ce paramètre correspond au coefficient d'expansion hygroscopique. Dans la section suivante, nous présentons une approche numérique permettant d'estimer les coefficients d'expansion hygroscopique de la fibre de lin et des matrices Elium et époxyde.

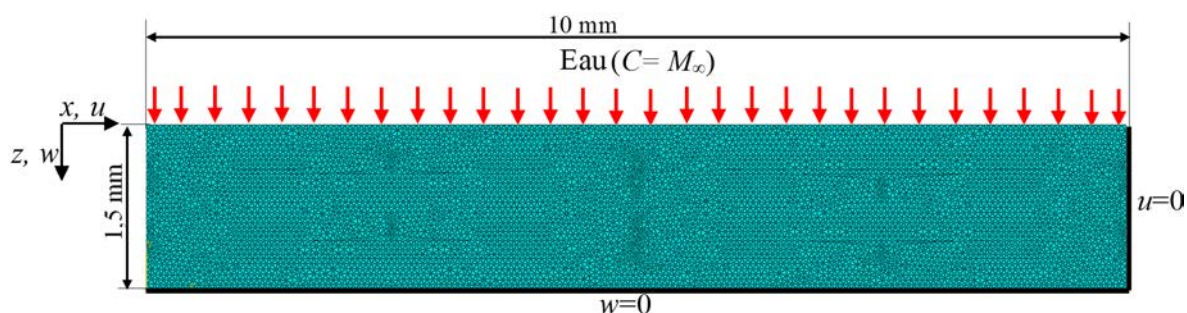


Figure 5.28: Maillage de l'échantillon composite en utilisant 12500 éléments triangulaires CPE3T

Tableau 5.7: Propriétés des mèches de lin [305] et des résines.

	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	G_{12} (GPa)	G_{23} (GPa)	ν_{12}	ν_{23}	ρ (kg/m ³)	K (W/m.K)	c_p (J/kg.K)
Mèche de lin	30,40	4,80	1,70	1,70	0,25	0,39	1450	9,4	1
Résine Epoxyde	3,60	3,60	1,38	1,38	0,40	0,40	1158	9,59	1
Résine Elium	2,90	2,90	1,10	1,10	0,40	0,40	1190	23,9	1

4.1. Estimation des coefficients d'expansion hygroscopique de la fibre de lin et des matrices Elium et époxyde

4.1.1. Composite lin-époxyde

D'après Péret [33], un coefficient d'expansion hygroscopique de la résine époxyde égal à 0,0025 semble être cohérent avec les coefficients donnés dans la littérature. Le coefficient d'expansion hygroscopique de la fibre de lin est ensuite estimé numériquement par approche inverse connaissant celui de l'époxyde et le gonflement suivant l'épaisseur du composite lin-époxyde vieilli jusqu'à la saturation. Ce dernier est égal à 6,17% comme détaillé dans la section 3.4 du chapitre 3. Il convient de noter que le gonflement suivant l'épaisseur du composite est calculé numériquement à partir de la moyenne des déplacements de tous les nœuds situés sur les bords en contact avec l'eau (figure 5.29). En variant le coefficient d'expansion de la fibre de lin, le gonflement du composite suit une tendance quasi-linéaire comme le montre la figure 5.30. Par interpolation linéaire, le coefficient d'expansion

hygroscopique de la fibre de lin qui donne un gonflement de 6,17 % du composite lin-époxyde est de 0,0184. Pour cette valeur, le champ de déplacement suivant l'épaisseur est présenté sur la figure 5.29.

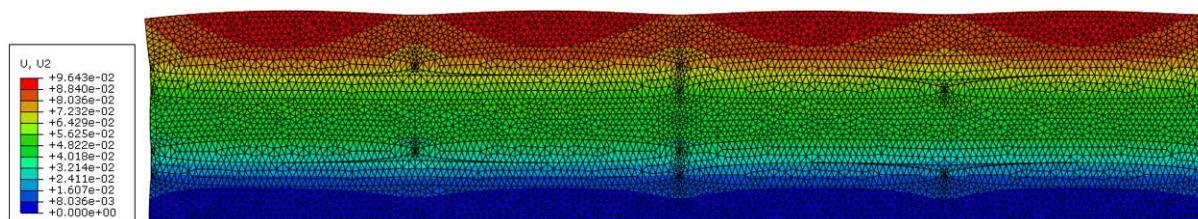


Figure 5.29: Gonflement du composite lin-époxyde obtenu avec $\beta_r=0,0025$ et $\beta_f=0,0184$

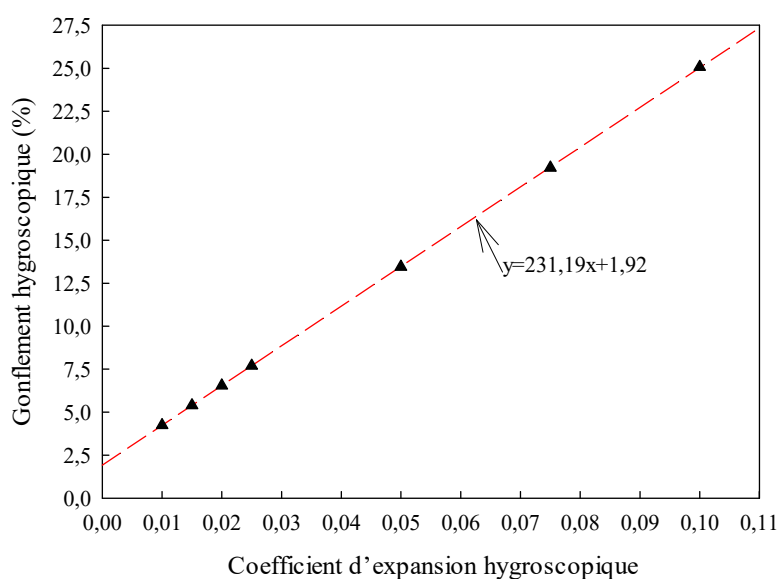


Figure 5.30: Variation du gonflement suivant l'épaisseur du composite lin-époxyde en fonction du coefficient d'expansion hygroscopique des fibres de lin.

4.1.2. Composite lin-Elium

Comme l'Elum est une résine très récemment utilisée dans le domaine des matériaux composites, ses caractéristiques diffusives restent méconnues. L'objectif ici est d'estimer numériquement son coefficient d'expansion hygroscopique connaissant celui de la fibre de lin (déterminé précédemment) et le gonflement à la saturation suivant l'épaisseur du composite lin-Elum. De la même manière que le composite lin-époxyde, le gonflement du lin-Elum montre une tendance parfaitement linéaire en fonction du coefficient d'expansion de l'Elum (figure 5.31). Par interpolation linéaire, le coefficient d'expansion hygroscopique de la résine Elum qui donne le gonflement de 6,05% du composite lin-Elum (voir section 3.4 du chapitre 3) est de 0,0015 (figure 5.32).

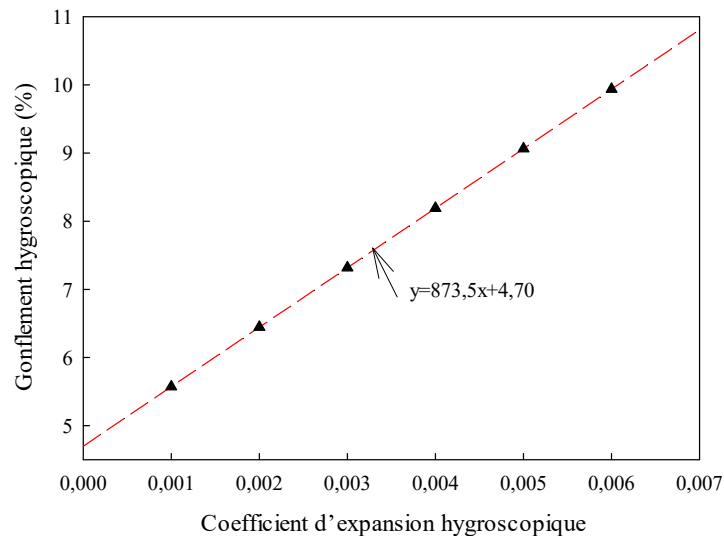


Figure 5.31: Variation du gonflement suivant l'épaisseur du composite lin-Elium en fonction du coefficient d'expansion hygroscopique de la résine Elium

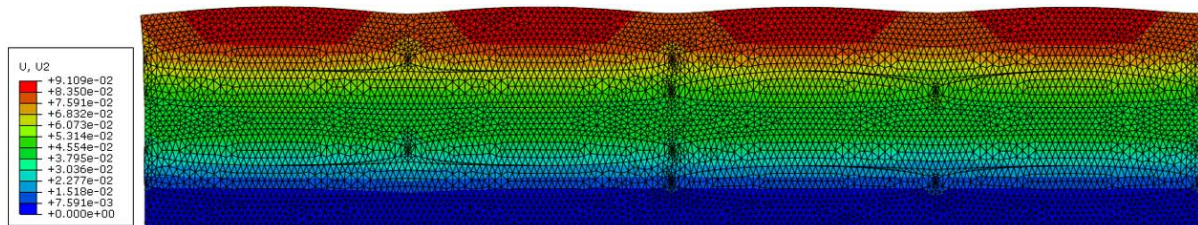


Figure 5.32: Gonflement du composite lin-Elium obtenu avec $\beta_r=0,0015$ et $\beta_f=0,0184$

4.2. Estimation des contraintes internes

L'objectif de cette partie est d'estimer les contraintes internes qui peuvent être générées par la diffusion d'eau au sein des deux composites lin-Elium et lin-époxyde. La figure 5.33 présente l'évolution des contraintes moyennes de Von Mises en fonction du temps de vieillissement au niveau des interfaces fibre-matrice (figure 5.33a) et fibre-fibre (figure 5.33b) des matériaux de l'étude. Pour le composite lin-époxyde, la moyenne des contraintes internes au niveau de l'interface fibre-matrice augmente quasi-linéairement puis se stabilise autour de 70 MPa. Les contraintes internes entre les fibres de lin atteignent leur maximum après quatre jours de vieillissement puis se stabilisent autour de 52 MPa à la saturation en eau. Cet état de contraintes est dû à un effet de structure lié au gonflement différentiel entre les fibres et la matrice suffisant pour conduire à des fissurations de la matrice et même des fibres et les interfaces qui les séparent. Les contraintes internes se produisent également en raison de la différence des coefficients de dilatation hygroscopique entre la fibre de lin et la matrice époxyde [192]. Il convient de noter que les mêmes résultats ont été obtenus avec des maillages plus raffinés.

Un comportement similaire est également observé pour le composite lin-Elium avec des contraintes moyennes plus faibles. En effet, lors de la saturation de ce composite, les contraintes internes moyennes au niveau de l'interface fibre-matrice et fibre-fibre sont 40 % à 50 % plus faibles que celles du composite lin-époxyde. Ceci est lié au fait que le composite lin-Elium absorbe légèrement moins d'eau que le lin-époxyde et que la résine Elium possède un coefficient de gonflement inférieur à celui de la résine époxyde.

Pour avoir plus d'informations sur l'état de contraintes locales au sein des composites de l'étude, nous présentons sur la figure 5.34 la distribution des contraintes de Von au centre des échantillons composites suivant l'épaisseur (à la saturation). La valeur moyenne des contraintes est également affichée sur la figure. Une concentration significative des contraintes peut être observée pour les deux composites avec des pics pouvant atteindre environ 200 MPa. Ces contraintes maximales dépassent largement la résistance à la traction des matrices époxyde et Elium, ce qui peut conduire à l'amorçage de l'endommagement par fissuration matricielle, par délaminage et par dégradation des fibres de lin (fibre peeling) [193]. Le composite lin-Elium montre une valeur moyenne des contraintes 10 % plus faible que celle du lin-époxyde. Néanmoins, ces valeurs moyennes restent supérieures à la résistance maximale en traction des matrices considérées.

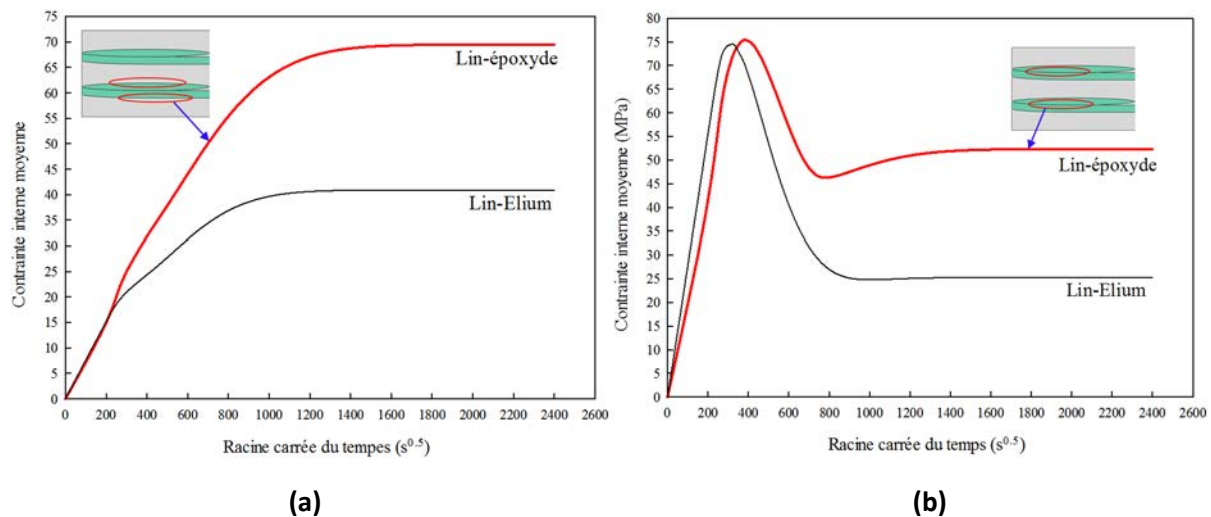


Figure 5.33: Evolution des contraintes moyennes de Von Mises au niveau de l'interface a) fibre-matrice et b) fibre-fibre en fonction du temps de vieillissement pour les deux composites lin-Elium et lin-époxyde

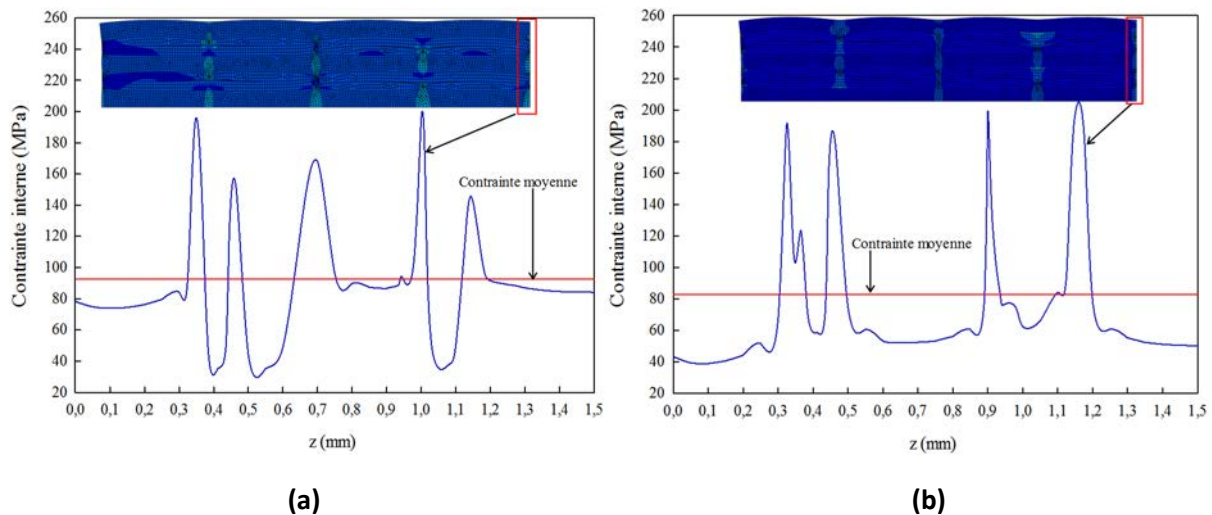


Figure 5.34: Distribution des contraintes de Von Mises au centre suivant l'épaisseur (à la saturation) des composites: a) lin-époxyde et b) lin-Elium

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté un modèle analytique 1D permettant de prédire le comportement mécanique en traction des composites lin-Elium et lin-époxyde au cours de leur vieillissement dans l'eau. Ensuite, le comportement diffusif des deux composites a été modélisé par la méthode des éléments finis en deux dimensions. A cet effet, l'hétérogénéité des composites a été prise en considération en décrivant la section et l'ondulation des mèches de lin par trois modèles géométriques 0/90, sinusoïdal et elliptique. A l'issue de cette analyse numérique, les paramètres de diffusion des de la fibre de lin et des matrices Elium et époxyde ont été estimés numériquement par une approche inverse. Enfin, le comportement hydro-élastique des composites étudiés a été aussi modélisé par la méthode des éléments finis en utilisant le même schéma de résolution d'un problème de couplage température-déplacement d'Abaqus. Les contraintes internes induites par le gonflement différentiel entre les fibres de lin et les matrices Elium ou époxyde ont été ainsi estimées. Les résultats obtenus ont révélé que les contraintes locales sont si importantes qu'elles peuvent provoquer des endommagements microstructuraux et affectent ainsi la durabilité des composites de l'étude.

CONCLUSION

Ce travail doctoral constitue une contribution à la compréhension du comportement diffusif et hydro-mécanique des composites à fibres de lin. Dans un premier temps, une caractérisation mécanique a été menée sur quatre matériaux à fibres de lin, ayant une architecture de type sergé, associées à quatre matrices polymériques (thermodurcissable, thermoplastique et deux mélanges à base de biopolymères). L'objectif est d'en sélectionner les composites les plus performants en termes de propriétés mécaniques. Les matériaux ainsi choisis ont fait par la suite l'objet d'une étude approfondie de la cinétique de diffusion d'eau au sein de leurs structures, et de l'impact de plusieurs paramètres géométriques sur leur comportement diffusif. L'évolution de leurs propriétés mécaniques avec le vieillissement hydrique a été également évaluée en effectuant des essais de traction monotone et de charge-décharge, suivis qualitativement à l'aide de la technique d'émission acoustique combinée à des observations microscopiques. Finalement, une analyse par éléments finis a été menée dans l'objectif de modéliser leur comportement diffusif et hydro-mécanique.

L'étude bibliographique menée au chapitre 1 a montré que la nature hydrophile des composites à fibres naturelles peut induire des variations considérables de leurs propriétés mécaniques en raison essentiellement de la dégradation de l'interface fibre-matrice. De surcroît, l'état de l'art sur la modélisation par éléments finis de la diffusion d'eau au sein des matériaux composites a révélé que d'importantes contraintes mécaniques internes peuvent être générées par la prise d'eau et le gonflement différentiel entre les fibres et la matrice.

La caractérisation mécanique des quatre composites à fibres de lin présentés au chapitre 2 a montré que les biocomposites lin-mélange A et lin-mélange B présentent une résistance à la traction nettement plus faible que celles des composites lin-Elium et lin-époxyde. Ce résultat est essentiellement attribué à la mauvaise interface entre les films biopolymères et les tissus de lin, liée à un problème de mise en œuvre de ces matériaux. Le composite lin-Elium a été conduit pour la suite de l'étude en raison de ses propriétés mécaniques intéressantes et son caractère recyclable. En guise de comparaison, le composite lin-époxyde, largement étudié dans la littérature, a été considéré comme matériau de référence.

Les travaux de vieillissement hydrique des composites lin-Elium et lin-époxyde, présentés dans le chapitre 3, ont montré que la diffusion d'eau au sein de ces deux matériaux est fortement influencée par la direction de diffusion, les dimensions de l'échantillon et l'orientation des fibres. Nous avons

également vérifié que la salinité d'eau a pour effet d'abaisser à la fois la cinétique de sorption et le niveau de saturation des deux composites par rapport à l'eau du robinet. Cette baisse est essentiellement liée à l'accumulation des particules de sel au niveau de la surface du composite ce qui ralentit la cinétique d'absorption d'eau. Les résultats de cette étude ont également révélé que les mécanismes de diffusion dans les composites à fibres de lin sont complexes et fortement influencés par le caractère hydrophile de la fibre de lin. Néanmoins, l'analyse des résultats du chapitre 3 a permis de proposer un schéma illustrant les différents mécanismes de diffusion d'eau dans les composites lin-époxyde et lin-Elium.

L'analyse menée au chapitre 4 a montré que l'absorption d'eau entraîne de fortes variations des propriétés élastiques et à la rupture des composites lin-époxyde et lin-Elium. Ces variations sont dues d'une part, à la dégradation de la fibre de lin et d'autre part, à l'affaiblissement de l'interface à l'échelle de la fibre élémentaire et du composite. Les essais de charge-décharge ont mis en évidence une perte de rigidité plus accentuée des composites vieillissants à cause des endommagements microstructuraux et des phénomènes de plastification engendrés par la diffusion d'eau. D'autre part, l'analyse des signaux d'émission acoustique des composites non-vieillis a mis en évidence l'effet Kaiser jusqu'à des niveaux de contrainte d'environ 50 %. En revanche, les signaux acoustiques ont révélé l'effet Felicity dès les premiers cycles de charge-décharge indiquant ainsi la présence de divers endommagements précoces liés au vieillissement.

L'analyse par éléments finis du comportement diffusif et hydro-mécanique des composites lin-époxyde et lin-Elium a fait l'objet du chapitre 5. D'abord, la diffusion d'eau au sein de ces matériaux a été modélisée en décrivant la section et l'ondulation des mèches d'une cellule de base par trois modèles géométriques [0/90], sinusoïdal et elliptique. Lors de cette analyse, les paramètres de diffusion de la fibre de lin et des matrices Elium et époxyde ont été estimés par une approche numérique inverse. Ensuite, les contraintes internes induites par le gonflement différentiel entre les fibres de lin et les matrices ont été également prédites en considérant un coulage température-déplacement. Les résultats obtenus ont mis en évidence d'importantes concentrations de contraintes au sein des deux composites qui peuvent engendrer des endommagements microstructuraux et affecter ainsi leurs propriétés mécaniques.

L'étude menée dans ce travail a montré aussi que le composite lin-Elium a des propriétés mécaniques comparables à celles du composite lin-Epoxyde. En terme de durabilité, l'absorption d'eau semble affecter d'une manière équivalente les propriétés élastiques et à la rupture de ces deux matériaux. Le prix de l'Elium est d'environ 22 % plus cher que la résine époxyde utilisée dans le présent travail. Cependant, la nature thermoplastique de la résine Elium resterait son principal atout pour

remplacer les résines époxydes, utilisées actuellement pour élaborer des composites avec la technique d'infusion. Par ailleurs, il nous paraît nécessaire d'étudier l'aptitude des composites à base d'Elium au recyclage ainsi que son impact sur l'évolution de leurs propriétés mécaniques.

Ce travail de thèse ouvre plusieurs perspectives, dont certaines pourraient faire l'objet de développement à court et moyen termes. Nous en citons quelques-unes :

- Une étude rhéologique sur la compatibilité et la miscibilité des mélanges de biopolymères A et B afin d'améliorer leur cohésion interfaciale avec les fibres de lin.
- Une étude de la recyclabilité du composite lin-Elium et de son impact sur ses propriétés mécaniques.
- Une caractérisation des propriétés mécaniques en fatigue du composite lin-Elium.
- Une modélisation 3D de la diffusion d'eau en prenant en compte l'architecture sérgé des composites de l'étude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Dittenber DB, GangaRao HV. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A* 2012, 43(8): 1419-1429.
- [2] Berreur L, Maillard BD, Nösperger. L'industrie française des matériaux composites. Technical report, Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, 2002.
- [3] Baley C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'ingénieur*, réf : am5130, 10 janvier 2013.
- [4] Charlet K, Baley C, Morvan C, Jernot JP, Gomina M, Bréard J. Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites. *Composites Part A* 2007, 38: 1912–1921.
- [5] Maya JJ, Thomas S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 2008; 71: 343–364.
- [6] Baley C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A* 2002, 33: 939-948.
- [7] Regazzi A. Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [8] Faruk O, Bledzki AK, Fink HP, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progress in Polymer Science* 2012, 37: 1552-1596.
- [9] Roudier A. Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont II, 2012.
- [10] Cousins WJ. Elastic modulus of lignin as related to moisture content. *Wood Science and Technology* 1976; 10(1): 9-17.
- [11] Lefeuvre A, Le Duigou A, Bourmaud A, Kervoelen A, Morvan C, Baley C. Analysis of the role of the main constitutive polysaccharides in the flax fibre mechanical behaviour. *Industrial Crops and Products* 2015; 76: 1039–1048.
- [12] Lefeuvre A, Bourmaud A, Morvan C, Baley C. Elementary flax fibre tensile properties: Correlation between stress–strain behaviour and fibre composition. *Industrial Crops and Products* 2014, 52: 762-769.
- [13] Batra SK. Other long vegetable fibers. In: Lewin M, Pearce EM, editors. *Handbook of fibre science and technology. Fibre chemistry*. New York: Marcel Dekker 1998; 4: 505-575.
- [14] Lilholt H, Toftegaard H, Thomsen AB, Schmidt AS. Natural composites based on cellulosic fibres and polypropylene matrix. Their processing and characterization. *Proceedings of ICCM 12*, Paris, July 1999.
- [15] Khalil A, Rozman HD, Ahmad NN, Ismail H. Acetylated plant-fiber reinforced polyester composites: a study of mechanical, hydrothermal, and aging characteristics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2000; 39(4): 757-781.
- [16] Charlet K. Contribution à l'étude de composites unidirectionnels renforcées par des fibres de lin : relation entre la microstructure de la fibre et ses propriétés mécaniques. Thèse de doctorat, Université de Caen / Basse-Normandie, 2008.
- [17] Brett CT, Waldron KW. *Physiology and biochemistry of plant cell walls*, Springer, 1996.
- [18] Baley C. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'ingénieur*, réf : am 5130, 1 avril 2005.

- [19] Nilsson T, Gustafsson PJ. Influence of dislocations and plasticity on the tensile behavior of flax and hemp fibres. *Composites: Part A* 2007; 38: 1722-1728.
- [20] Preston RD. *The physical biology of plant cell walls*, Chapman et Hall, Londres, 1974.
- [21] Baley C., Morvan C., Grohens Y. Influence of the absorbed water on the tensile strength of flax fibers. *Macromolecular Symposia* 2005; 222: 195-202.
- [22] Nabi Saheb D, Jog JP. Natural fiber polymer composites: a review. *Adv Polym Technol* 1999;18:351-363.
- [23] Yan L, Chouw N, Jayaraman K. Flax fibre and its composites—a review. *Composites Part B* 2014; 56: 296-317.
- [24] Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics. *Composites Science and Ttechnology* 2003; 63:1259-1264.
- [25] El-Abbassi FE, Assarar M, Ayad R, Lamdouar N. Effect of alkali treatment on Alfa fibre as reinforcement for polypropylene based eco-composites: Mechanical behaviour and water ageing. *Composite Structures* 2006; 133: 451-457.
- [26] Pillin I, Kervoelen A, Bourmaud A, Goimard J, Montrelay N, Baley C. Could oleaginous flax fibres be used as reinforcement for polymers?. *Industrial Crops and Products* 2011; 34(3): 1556-1563.
- [27] Page DH, El-Hosseiny F, Winkler K. Behaviour of single wood fibres under axial tensile strain. *Nature* 1971, 229: 252-253.
- [28] McLaughlin EC, Tait RA. Fracture mechanism of plant fibres. *Journal of Materials Science* 1980; 15, 89-95.
- [29] Gassan J, Chate A, Bledzki AK. Calculation of elastic properties of natural fibres. *Journal of materials science* 2001; 36: 3715-3720.
- [30] Baley C. Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibre. *Journal of materials science* 2004, 39 (1): 331-334.
- [31] Testoni GA. In situ long-term durability analysis of biocomposites in the marine environment. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.
- [32] Bouzouita S. Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites a renfort naturel. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2011.
- [33] Péret T. Etude du comportement des matériaux composites soumis à des chargements mécaniques en milieu humide. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2015.
- [34] Durier AL. Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères. Thèse de doctorat, Arts et Métiers ParisTech, 2008.
- [35] Aucher J. Etude comparative du comportement de composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable. Thèse de doctorat, INSA de Rouen, 2009.
- [36] Berthelot JM. Mécanique des matériaux et structures composite. Chapitre 2, 2010.
- [37] Averous L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science* 2004; 44(3): 231-274.
- [38] Thibaut G. Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA). Thèse de doctorat, MINES ParisTech, 2013.
- [39] Vocabulaire de l'environnement (liste de termes, expressions et définitions adoptées), 2012.

- [40] Nanda M.R, Misra M, Mohanty AK. The Effects of Process Engineering on the Performance of PLA and PHBV Blends. *Macromolecular Materials* 2011, 296: 719-728.
- [41] Boufarguine M, Guinault A, Miquelard-Garnier G, Sollogoub C. PLA/PHBV Films with Improved Mechanical and Gas Barrier Properties. *Macromolecular Materials* 2013; 298, 1065-1073.
- [42] Reti C. Procédés d'élaboration de matériaux biosourcés à propriétés retard au feu améliorées. Thèse de doctorat, Université Lille 1 sciences et technologies, 2009.
- [43] Koyama N, Doi Y. Miscibility of binary blends of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly[(S)-lactic acid]. *Polymer* 1995, 38(7): 1589-1593.
- [44] Blumm E, Owen AJ. Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(L-lactic acid). *Polymer* 1995; 36(21): 4077-4081.
- [45] Ohkoshi I, Abe H, Doi Y. Miscibility, and solid-state structures for blends of poly[(S)-lactic] with atactic poly[(R, S)-3-hydroxybutyrate]. *Polymer* 2000; 41: 5985-5992.
- [46] Kikkawa Y, Suzuki T, Kanosato M, Doi Y, Abe H. Effect of Phase Structure on Enzymatic Degradation in Poly(Llactide)/Atactic Poly(3-hydroxybutyrate) Blends with Different Miscibility. *Biomacromolecules* 2009; 10, 1013-1018.
- [47] Sun X, Tokuda A, Oji Y, Nakatani T, Tsuji H, Ozaki Y, Yan S, Takahashi I. Effects of Molar Mass of Poly(Llactide acid) on the Crystallization of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] in Their Ultrathin Blend Films. *Macromolecules* 2012; 45: 2485-2493.
- [48] Dobrzynski P, Kowalczyk M. Miscibility and Mechanical Properties of Blends of (L)-Lactide Copolymers with Atactic Poly(3-hydroxybutyrate). *Macromolecules* 2002; 35: 8472-8477.
- [49] Focarete ML, Ceccorulli G, Scandola M. Further Evidence of Crystallinity-Induced Biodegradation of Synthetic Atactic Poly(3-hydroxybutyrate) by PHB-Depolymerase A from *Pseudomonas lemoignei*. Blends of Atactic Poly(3-hydroxybutyrate) with Crystalline Polyesters. *Macromolecules* 1998; 31: 8485-8492.
- [50] Zhang L, Xiong C, Deng X. Miscibility, crystallization and morphology of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) blends. *Polymer* 1996; 37(2): 235-241.
- [51] Park JW, Doi Y, Iwata T. Uniaxial Drawing and Mechanical Properties of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]/Poly(L-lactic acid) Blends. *Biomacromolecules* 2004; 5: 1557-1566.
- [52] Zhang M, Thomas N. Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties. *Advances in Polymer Technology* 2011; 30(2): 67-79.
- [53] Yoon JS, Lee WS, Kim KS, Chin IJ, Kim MN, Kim C. Effet of poly(ethylene glycol)-block-poly(L-lactide) on the Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] /Poly(L-lactic acid) Blends. *European polymer journal* 2000; 36: 435-442.
- [54] Abdelwahab MA, Flynn A, Chiou BS, Imam S, Orts W, Chiellini E. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. *Polymer Degradation and Stability* 2012; 97: 1822-1828.
- [55] Baltieri RC, Innocentini LH, Bartoli J. Study of the influence of palsticizers on the thermal and mechanical properties of poly Poly(3-hydroxybutyrate) compounds. *Macromolecular Symposia* 2003; 197: 33-44.
- [56] Chieng BW, Ibrahim NA, Yunus W, Hussein MZ. Plasticized Poly(lactic acid) with Low Molecular Weight Poly(ethylene glycol): Mechanical, Thermal, and Morphology Properties. *Journal of applied polymer science* 2013; 130(6): 4576-4580.

- [57] Labrecque LV, Kumar RA, Davé V, Gross RA, McCarthy SP. Citrate Esters as Plasticizers for Poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* 1997; 66: 1507–1513, 1997.
- [58] Wang S, Ma P, Wang R, Wang S, Zhang Y. Mechanical, thermal and degradation properties of poly(d,lactide)/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/poly(ethyleneglycol) blend. *Polymer Degradation and Stability* 2008; 93: 1364–1369, 2008.
- [59] Ferreira BMP, Zavaglia CAC, Duek EAR. Films of PLLA/PHBV: Thermal, Morphological, and Mechanical Characterization. *Journal of applied polymer science* 2002; 86: 2898–2906.
- [60] Modi S, Koelling K, Vodovotz Y. Miscibility of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalerate) with High Molecular Weight Poly(lactic acid) Blends Determined by Thermal Analysis. *Journal of applied polymer science* 2012; 124: 3074–3081.
- [61] Noda I, Satkowski MM, Dowrey AE, Marcott C. Polymer Alloys of Nodax Copolymers and Poly(lactic acid). *Macromolecular bioscience* 2004; 4: 269–275.
- [62] Han L, Han C, Zhang H, Chen S, Dong L. Morphology and Properties of Biodegradable and Biosourced Polylactide Blends with Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Polymer composites* 2012; 33(6), 850-859.
- [63] Zhang K, Mohanty AK, Misra M. Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide, Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(butylene succinate) with Balanced Properties. *ACS applied materials & interfaces* 2012; 4: 3091–3101.
- [64] Assarar M, Scida D, El Mahi A, Poilâne C, Ayad R. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax–fibres and glass–fibres. *Materials and Design* 2011, 32: 788-795.
- [65] Cicala G, Cristaldi G, Recca G, Ziegmann G, El-Sabbagh A, Dickert M. Properties and performances of various hybrid glass/natural fibre composites for curved pipes. *Materials and Design* 2009; 30: 2538-2542.
- [66] Newman RH. Auto-accelerative water damage in an epoxy composite reinforced with plain-weave flax fabric. *Composites: Part A* 2009; 40: 1615-1620.
- [67] Liu Q, Hughes M. The fracture behaviour and toughness of woven flax fibre reinforced epoxy composites. *Composites: Part A* 2008; 39: 1644-1652.
- [68] Gning PB, Liang S, Guillaumat L, Pui WJ. Influence of process and test parameters on the mechanical properties of flax/epoxy composites using response surface methodology. *Journal of materials science* 2011; 46: 6801-6811.
- [69] Bella GD, Fiore V, Valenza A. Effect of areal weight and chemical treatment on the mechanical properties of bidirectional flax fabrics reinforced composites. *Materials and Design* 2010; 31: 4098-4103.
- [70] Poilâne C, Vivet A, Momayez L, Doudou BB, Ayachi M, Chen J. Propriétés mécaniques de préimprégnés lin/époxyde. *Comptes Rendus des JNC 16*, Toulouse, 2009.
- [71] Cherif ZE, Poilâne C, Falher T, Vivet A, Ouail N, Ben Doudou B, Chen J. Influence of Textile Treatment on Mechanical and Sorption Properties of Flax/Epoxy Composites. *Polymer Composites* 2013; 34: 1761-1773.
- [72] Baley C, Bréard J, Montrelay N. Analyse du comportement en traction de plis unidirectionnels lin/époxy-Relation entre les propriétés des fibres et celles des plis. In: *Proceedings of JNC 14 Conference*, Compiègne, March, 2005.
- [73] Liang S, Guillaumat L, Gning PB. Impact behaviour of flax/epoxy composite plates. *International Journal of Impact Engineering* 2015; 80: 56-64.

- [74] Liang S, Gning PB, Guillaumat L. Quasi-static behaviour and damage assessment of flax/epoxy composites. *Materials & Design* 2015; 67: 344-353.
- [75] Liang S, Gning PB, Guillaumat L. Properties evolution of flax/epoxy composites under fatigue loading. *International Journal of Fatigue* 2014; 63: 36-45.
- [76] Shah DU, Schubel PJ, Clifford MJ, Licence P. Fatigue life evaluation of aligned plant fibre composites through S–N curves and constant-life diagrams. *Composites Science and Technology* 2013; 74: 139-149.
- [77] Gassan J. A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of natural fibre composites. *Composites Part A* 2002; 33: 369-74.
- [78] Zafeiropoulos NE, Williams DR, Baillie CA, Matthews FL. Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. part i: Development and investigation of surface treatments, *Composites Part A* 2002; 33(8):1083-1093.
- [79] Zafeiropoulos NE, Baillie CA, Hodgkinson JM. Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part ii: The effect of surface treatments on the interface. *Composites Part A* 2002; 33(9): 1185-1190.
- [80] Oksman K, Mathew AP, Langstrom R, Nystrom R, Joseph K. The influence of fibre microstructure on fibre breakage and mechanical properties of natural fibre reinforced polypropylene. *Composites Science and Technology* 2009; 69: 1847-1853.
- [81] John MJ, Anandjiwala RD. Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites. *Composites: Part A* 2009; 40: 442-448.
- [82] Van de Velde K, Kiekens P. Effect of material and process parameters on the mechanical properties of unidirectional and multidirectional flax/polypropylene composites. *Composite structures* 2003; 62(3): 443-448.
- [83] Monti A, El Mahi A, Jendli Z, Guillaumat L, Mechanical behaviour and damage mechanisms analysis of a flax-fibre reinforced composite by acoustic emission, *Composites: Part A* 2016; 90: 100-110.
- [84] Monti A, El Mahi A, Jendli Z, Guillaumat L, Analyse par émission acoustique des mécanismes d'endommagement d'un composite stratifié à fibres naturelles, Le 13e Congrès Français d'Acoustique, 11-15 avril 2016.
- [85] Li X, Tabil LG, Panigrahi S, Cramer WJ. The influence of fiber content on properties of injection molded flax fiber-HDPE biocomposites. *Canadian Biosystems Engineering* 2009; 8(148): 1-10.
- [86] Garkhail SK, Meurs E, Van de Beld T, Peijs T. Thermoplastic composites based on biopolymers and natural fibres. 12th International conference on composite materials, July 1999.
- [87] Le Duigou A, I. Pillin, Bourmaud A, Davies P, Baley C. Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(L-lactide) composites. *Composites: Part A* 2008; 39: 1471-1478.
- [88] Barkoulaa NM, Garkhaila SK, Peijs T. Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate. *Industrial Crops and Products* 2010; 31: 34-42.
- [89] Lee SG, Choi SS, Park WH, Cho D. Characterization of surface modified flax fibers and their biocomposites with PHB. *Macromolecular symposia* 2003; 197: 89-99.
- [90] Shanks RA, Hodzic A, Ridderhof D. Composites of Poly(lactic acid) with Flax Fibers Modified by Interstitial Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* 2006; 99: 2305-2313.

- [91] Aydin M, Tozlu H, Kemaloglu S, Aytac A, Ozkoc G. Effect of alkali treatment on the properties of short flax fiberpoly(lactic acid) eco composites. *Journal of polymer and environment* 2010; 19(1), 11-17.
- [92] Zini E, Focarete ML, Noda I, Scandola M. Bio-composite of bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) reinforced with vegetable fibers. *Composites Science and Technology* 2007; 67: 2085-2094.
- [93] Zini E, Baiardo M, Armelao L, Scandola M. Biodegradable Polyesters Reinforced with Surface Modified Vegetable Fibers. *Macromolecular Bioscience* 2004; 4: 286-295.
- [94] Wong S, Shanks R, Hodzic A. Properties of Poly(3-hydroxybutyric acid) Composites with Flax Fibres Modified by Plasticiser Absorption. *Macromol. Mater* 2002; 287: 647-655.
- [95] Oksman K, Skrifvars M, Selin JF. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology* 2003; 63: 1317-1324.
- [96] Shanks RA, Hodzic A, Wong S. Thermoplastic Biopolyester Natural Fiber Composites. *Journal of applied polymer science* 2004; 91: 2114-2121.
- [97] Wong S, Shanks R, Hodzic A. Interfacial improvements in poly(3-hydroxybutyrate)-flax fibre composites with hydrogen bonding additives. *Composites Science and Technology* 2004; 64: 1321-1330.
- [98] Riedel U, Nickel J. Natural fibre-reinforced biopolymers as construction materials –new discoveries. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 1999; 272: 34-40.
- [99] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Macroscopic analysis of interfacial properties of flax/PLLA biocomposites. *Composites: Composites Science and Technology* 2010; 70: 1612-1620.
- [100] Nassiopoulous E, Njuguna J. Thermo-mechanical performance of poly(lactic acid)/flax fibre-reinforced biocomposites. *Materials & Design* 2014; 66: 473-485.
- [101] Le Duigou A, Bourmaud A., Balnoisa E, Davies P, Baley C. Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle. *Industrial Crops and Products* 2012; 39: 31-39.
- [102] Le Duigou A, Bourmaud A, Davies P, Baley C. Influence of bio-based treatments on flax/PLLA interfacial bonding properties. 16th International Conference on Composite Structures, Porto, 2011.
- [103] Kumar R, Yakubu MK, Anandjiwala RD. Biodegradation of flax fiber reinforced poly lactic acid. *Express Polymer Letters* 2010; 4:(7): 423-430.
- [104] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2009; 94(7): 1151-1162.
- [105] Le Duigou A, Deux JM, Davies P, Baley C. Protection of Flax/PLLA Biocomposites from Seawater Ageing by External Layers of PLLA. *International Journal of Polymer Science* 2011.
- [106] Le Duigou A, Bourmaud A, Davies P, Baley C. Long term immersion in natural sea water of Flax/PLA biocomposite. *Ocean Engineering* 2014; 90, 140-148.
- [107] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Replacement of Glass/Unsaturated Polyester Composites By Flax/PLLA Biocomposites: Is It Justified?. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 2011; 5: 1-17.
- [108] Li X, Panigrahi S, Tabil LG. A study on flax fiber-reinforced polyethylene biocomposites. *Applied Engineering in Agriculture* 2009; 25: 525-31.

- [109] Siaotong BAC, Tabil LG, Panigrahi SA, Crerar WJ. Determination of optimum extrusion parameters in compounding flax fibre reinforced polyethylene composites. American society of agricultural and biological engineers, 2006.
- [110] Gourier C, Bourmaud A, Le Duigou A, Baley C. Influence of PA11 and PP thermoplastic polymers on recycling stability of unidirectional flax fibre reinforced biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2017; 136, 1-9.
- [111] Stelescu MD, Airinei A, Manaila E, Craciun G, Fifere N, Varganici C. Property correlations for composites based on ethylene propylene diene rubber reinforced with flax fibers. *Polymer Testing* 2017; 59: 75-83.
- [112] Monti A, El Mahi A, Guillaumat L, Jendli Z. Elaboration et étude d'une structure sandwich bio-sourcée. Des constituants à la structure. *Comptes Rendus des JNC 19 – Lyon*, 29-30 juin et 01 juillet 2015.
- [113] Kim SH, Park CH. Direct impregnation of thermoplastic melt into flax textile reinforcement for semi-structural composite parts. *Industrial Crops and Products* 2017; 95: 651-663.
- [114] Doumbia AS, Castro M, Jouannet D, Kervoëlen A, Falher T, Cauret L, Bourmaud A. Flax/polypropylene composites for lightened structures: Multiscale analysis of process and fibre parameters. *Materials & Design* 2015; 87, 331-341.
- [115] Ausias G, Bourmaud A, Coroller G, Baley C. Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites. *Polymer degradation and stability* 2013; 98(6): 1216-1224.
- [116] Malkapuram R, Kumar V, Yuvraj SN. Recent development in natural fibre reinforced polypropylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2008; 28: 1169-1189.
- [117] Joseph PV, Joseph K, Thomas S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 1999; 59(11): 1625-1640.
- [118] Bodros E, Phillin I, Montrelay N, Baley C. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?. *Composites science and technology* 2007; 67: 462-470.
- [119] Bax B, Mussig J. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites", *Composites Science and Technology* 2008; 68: 1601-1607.
- [120] Roussière F, Baley C, Godard G, Burr D. Compressive and Tensile Behaviours of PLLA Matrix Composites Reinforced with Randomly Dispersed Flax Fibres. *Applied Composite Materials* 2012; 19: 171-188.
- [121] Bocz K, Szolnoki B, Marosi A, Tábi T, Przybylak MW, Marosi G. Flax fibre reinforced PLA/TPS biocomposites flame retarded with multifunctional additive system. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 106: 63-73.
- [122] Wong S, Shanks RA, Hodzic A. Effect of additives on the interfacial strength of poly(L-lactic acid) and poly(3- hydroxy butyric acid)-flax fibre composites. *Composites Science and Technology* 2007; 67: 2478-2484.
- [123] Le Duigou A, Bourmaud A, Davies P, Baley C. Study of adherence mechanism between flax fibre and PLLA matrix- Influence of low environmental impact water treatment. *Comptes Rendus des JNC 17-Poitiers*, 2011.
- [124] Le Duigou A, Deux JM, Davies P, Baley C. PLLA/Flax Mat/Balsa Bio-Sandwich Manufacture and Mechanical Properties. *Appl Compos Mater* 2011; 18: 421-438.

- [125] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Interfacial bonding of Flax fibre/Poly (l-lactide) bio-composites. *Composites Science and technology* 2010; 70(2), 231-239.
- [126] Simar A. Impact du vieillissement humide sur le comportement d'un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM : Mise en évidence d'un couplage entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice. Thèse de doctorat, l'école nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique, 2014.
- [127] Fayolle B, Verdu J. Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'Ingénieur* 2005.
- [128] Colin X, Verdu J. Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites. *Composites Science and Technology* 2005; 65: 411-419.
- [129] Azwa ZN, Yousif BF, Manalo AC, Karunasena W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials and Design* 2013; 47: 424-442.
- [130] Van Krevelen D. *Properties of polymers*. Elsevier, 2009.
- [131] Castaing P. Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin : délaminage d'origine osmotique. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 1992.
- [132] Verdu J. Action de l'eau sur les plastiques. *Techniques de l'ingénieur*, AM(3165), 2000.
- [133] Abeysinghe H, Edwards W, Pritchard G, Swampillai G. Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions. *Polymer* 1982; 23(12): 1785-1790.
- [134] Bismarck A, Aranberri-Askargorta I, Springer J, Lampke T, Wielage B, Stamboulis A, Shenderovich I, Limbach HH. Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers, Surface properties and the water uptake behavior. *Polymer Composites* 2002; 23(5): 872–894.
- [135] Methacanon P, Weerawatsophon U, Sumransin N, Prahsarn C, Bergado DT. Properties and potential application of the selected natural fibers as limited life geotextiles. *Carbohydrate Polymers* 2010; 82: 1090-1096.
- [136] Avramidis S. The basics of sorption. International Conference of COST Action E8, Mechanical Performance of wood and wood products, Copenhagen, Denmark, 16-17 juin 1997.
- [137] Girault R, Bert F, Rihouey C, Jauneau A, Morvan C, Jarvis M. Galactans and cellulose in flax fibres : putative contributions to tensile strength. *Int J Bio Macromol* 1997; 21: 179-188.
- [138] Madsen B, Hoffmeyer P, Lilholt H. Hemp yarn reinforced composites—III. Moisture content and dimensional changes. *Composites Part A* 2012; 43(11): 2151-2160.
- [139] Céline A, Fréour S, Jacquemin F, Casari P. Characterization and modeling of the moisture diffusion behavior of natural fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 2013; 130: 297-306.
- [140] Céline A, Gonçalves O, Jacquemin F, Fréour S. Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy. *Carbohydrate polymers* 2014; 101: 163-170.
- [141] Sikame Tagne NR, Njeugna E, Fogue M, Drean JY, Nzeukou A, Fokwa D. Study of water absorption in *Raffia vinifera* Fibres from Bandjoun. *The Scientific World Journal* 2014; 2014.
- [142] Roudier A, Charlet K, Moreno F, Toussaint E, Généau-Sbartai C, Commereuc S, Verney V, Béakou A. Caractérisation des propriétés biochimiques et hygroscopiques d'une fibre de lin. *Matériaux & Techniques* 2012, 100(5): 525-535.
- [143] Stamboulis A, Baillie CA, Peijs T. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Composites Part A* 2001; 32(8): 1105-1115.

- [144] Mannan KM, Talukder MAI. Characterization of raw, delignified and bleached jute fibres by study of absorption of moisture and some mechanical properties. *Polymer* 1997; 38(10): 2493-2500.
- [145] Bessadok A, Marais S, Gouanvé F, Colasse L, Zimmerlin I, Roudesli S, Métayer M. Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibres on water-sorption properties. *Composites Science and Technology* 2007; 67: 685-697.
- [146] Bessadok A, Langevin D, Gouanvé F, Chappey C, Roudesli S, Marais S. Study of water sorption on modified Agave fibres. *Carbohydrate Polymers* 2009; 76(1): 74-85.
- [147] Gouanvé F, Marais S, Bessadok A, Langevin D, Métayer M. Kinetics of water sorption in flax and PET fibers. *European Polymer Journal* 2007; 43(2): 586-598.
- [148] Chen H, Miao M, Ding X. Influence of moisture absorption on the interfacial strength of bamboo/vinyl ester composites. *Composites: part A* 2009; 40: 2013-2019.
- [149] Hill C, Norton A, Newman G. The water vapor sorption behavior of natural fibers. *Applied Polymer Science*, 112: 1524–1537, 2009.
- [150] Wang W, Sain M, Coope PA. Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. *Composites science and technology* 2006; 66: 379-386.
- [151] Li Y., Xue B. Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites. *Polymer Degradation and Stability* 2016; 126: 144-158.
- [152] Joseph PV, Rabello MS, Mattoso LHC, Joseph K, Thomas S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 2002; 62:1357-1372.
- [153] Espert A, Vilaplana F, Karlsson S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites: Part A* 2004; 35: 1267–1276.
- [154] Dhakal HN, Zhang ZY, Richardson MOW. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science Technology* 2007; 67: 1674-1683.
- [155] Adhikary KB, Pang S, Staiger MP. Long-term moisture absorption and thickness swelling behaviour of recycled thermoplastics reinforced with *Pinus radiata* sawdust. *Chemical Engineering Journal* 2008, 142: 190-198.
- [156] Lee SH, Wang S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites Part A* 2006; 37(1): 80-91.
- [157] Arbelaiz A, Fernández B, Ramos J, Retegi A, Llano-Ponte R, Mondragon I. Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. *Composites Science and Technology* 2005; 65(10): 1582-1592.
- [158] Tajvidi M, Ebrahimi G. Water uptake and mechanical characteristics of natural filler-polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2003; 88: 941-946.
- [159] Klason C, Kubat J, Stromvall HE. The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1. Filling without processing aids or coupling agents. *International Journal of Polymeric Materials* 1984; 10: 159-87.
- [160] Sreekumar PA, Joseph K, Unnikrishnan G, Thomas SA. Comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. *Composites Science and Technology* 2007; 67(3–4): 453-61.

- [161] Loos A, Springer G, Sanders B, Tung R. Moisture Absorption of Polyester-E Glass Composites. *Journal of Composite Materials* 1980; 14(2): 142-154.
- [162] Scida D, Assarar M, Poilâne C, Ayad R. Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax-fibre reinforced epoxy composite. *Composite Part B* 2013; 48: 51-58.
- [163] Chow CPL, Xing XS, Li RKY. Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 2007; 67(2): 306-313.
- [164] Zhou J, Lucas JP. The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. *Composites Science and Technology* 1995; 53(1): 57-64.
- [165] Bonniau P, Bunsell AR. A comparative study of water absorption theories applied to glass/epoxy composites. *Journal of Composite Materials* 1981; 15(3): 272-293.
- [166] Hamid MRY, Ab Ghani MH, Ahmad S. Effect of antioxidants and fire retardants as mineral fillers on the physical and mechanical properties of high loading hybrid biocomposites reinforced with rice husks and sawdust. *Industrial Crops and Products* 2012; 40: 96-102.
- [167] Alix S, Lebrun L, Morvan C, Marais S. Study of water behaviour of chemically treated flax fibres-based composites: A way to approach the hydric interface. *Composites Science and Technology* 2011; 71: 893-899.
- [168] Alix S, Philippe E, Bessadok A, Lebrun L, Morvan C, Marais S. Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres. *Bioresource Technology* 2009; 100(20): 4742-4749.
- [169] Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Militz H, Mai C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review. *Composites Part A* 2010; 41: 806-819.
- [170] Thwe MM, Liao K. Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo–glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Composites: Part A* 2002; 33:43-52.
- [171] Hu RH, Sun MY, Lim JK. Moisture absorption, tensile strength and microstructure evolution of short jute fiber/polylactide composite in hygrothermal environment. *Materials & Design* 2010; 31: 3167-3173.
- [172] Akil HM, Cheng LW, Mohd Ishak ZA, Abu Bakar A, Abd Rahman MA. Water absorption study on pultruded jute fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science Technology* 2009; 69: 1942-1948.
- [173] Le Duigou A, Bourmaud A, Baley C. In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing. *Industrial Crops and Products* 2015; 70: 204-210.
- [174] Osman E, Vakhguel A, Sbarski I, Mutasher S. Water absorption behavior and its effect on the mechanical properties of kenaf natural fiber unsaturated polyester composites. In: *Proceedings of ICCM-18 Conference, Korea, August 2011.*
- [175] Regazzi A, Corn S, Ienny P, Bénézet JC, Bergeret A. Reversible and irreversible changes in physical and mechanical properties of biocomposites during hydrothermal aging. *Industrial Crops and Products* 2016; 84: 358-365.
- [176] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites. *Composites Part A* 2013; 48: 121-128.
- [177] Wang W, Sain M, Coope PA. Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. *Composites Science and Technology* 2006; 66: 379-386.
- [178] Placet V. Influence de traitements hygrothermiques sur les propriétés mécaniques de composites à fibres végétales. In *Comptes Rendus des JNC 16, Toulouse, 2009.*

- [179] Kumosa L, Benedikt B, Armentrout D, Kumosa M. Moisture Absorption Properties of Unidirectional Glass/Polymer Composites Used in Composite (Non-Ceramic) Insulators. *Composites: Part A* 2004; 35(9): 1049-1063.
- [180] Mercier J, Bunsell A, Castaing P, Renard J. Characterisation and modelling of aging of composites. *Composites: Part A* 2008; 39: 428-438.
- [181] Jiang X, Kolstein H, Bijlaard FSK. Moisture diffusion in glass–fiber-reinforced polymer composite bridge under hot/wet environment. *Composites: Part B* 2013; 45: 407-416.
- [182] Joliff Y, Belec L, Chailan JF. Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass/fibre composite due to the interphase area: Experimental, analytical and numerical approach. *Composite Structures* 2013; 97: 296-303.
- [183] Joliff Y, Belec L, Heman MB, Chailan JF. Experimental, analytical and numerical study of water diffusion in unidirectional composite materials–Interphase impact. *Computational Materials Science* 2012; 64: 141–145.
- [184] Bhatti IS, Yan Z. Comparative Hygrothermal Ageing Analysis of Glass and Carbon Fiber Polymer Composites: Numerical and Experimental Study. 12th International Bhurban Conference on Applied Sciences and Technology 2015; 28-33.
- [185] Peret T, Clement A, Freour S, Jacquemin F. Numerical transient hygro-elastic analyses of reinforced Fickian and non-Fickian polymers, *Composite Structures* 2014; 116: 395-403.
- [186] Leger R, Roy A, Grandidier JC. Non-classical water diffusion in an industrial adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2010; 30(8): 744-753.
- [187] Regazzi A, Léger R, Corn S, Ienny P. Modeling of hydrothermal aging of short flax fiber reinforced composites. *Composites: Part A* 2016; 90: 559-566.
- [188] Ouled Ahmed RBA, Chatti S, Ben Daly H. Modeling of Hygrothermal Damage of Composite Materials, *Mechanics of advanced composite structures* 2016; 3(2): 137-144.
- [189] Vaddadi P, Nakamura T, Singh RP. Transient hygrothermal stresses in fiber reinforced composites: a heterogeneous characterization approach. *Composite Part A* 2003; 34:719-730.
- [190] Vaddadi P, Nakamura T, Singh RP. Inverse analysis for transient moisture diffusion through fiber-reinforced composites. *Acta Materialia* 2003, 51: 177-193.
- [191] Joliff Y, Rekik W, Belec L, Chailan JF. Study of the moisture/stress effects on glass fibre/epoxy composite and the impact of the interphase area. *Composite Structures* 2014; 108: 876-885.
- [192] Abhilash AS, Joshi SP, Mukherjee A, Mishnaevsky L. Micromechanics of diffusion-induced damage evolution in reinforced polymers. *Composites Science and Technology* 2011; 71: 333-342.
- [193] Meng M, Rizvi MJ, Le HR, Grove SM. Multi-scale modelling of moisture diffusion coupled with stress distribution in CFRP laminated composites. *Composite Structures* 2016; 138: 295-304.
- [194] Perreux D, Suri C. A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes; *Composite Science and Technology* 1997, 57: 1403-1413.
- [195] Youssef G, Fréour S, Jacquemin F. Stress-dependent moisture diffusion in composite materials. *Journal of Composite Materials* 2009; 43: 1621-1637.
- [196] Youssef G, Jacquemin F, Fréour S. Radial Pressure and thickness effects on the moisture diffusion in hollow composite cylinders. *Polymer Composites* 2011; 32(6): 960-966.

- [197] Derrien K, Gilormini P. The effect of moisture-induced swelling on the absorption capacity of transversely isotropic elastic polymer-matrix composites. *International Journal of Solids and Structures* 2009; 46: 1547-1553.
- [198] Aboudi J, Williams TO. A coupled micro-macromechanical analysis of hygrothermoelastic composites. *International Journal of Solids and Structures* 2000; 37: 4149-4179.
- [199] Cross WM, Johnson F, Mathison J, Griswold C, Kellar JJ, Kjerengtroen L. The effect of interphase curing on interphase properties and formation. *Journal of Adhesion* 2002; 78: 571-590.
- [200] Johnson FJ, Cross WM, Boyles DA, Kellar JJ. Complete system monitoring of polymer matrix composites. *Composites Part A* 2000; 31: 959-968.
- [201] Testoni GA. In situ long-term durability analysis of biocomposites in the marine environment. Thèse de doctorat, Mines Paris Tech, 2015.
- [202] Roudier A. Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal–Clermont-Ferrand, 2012.
- [203] Oksman K. High quality flax fibre composites manufactured by the resin transfer moulding process. *Journal of reinforced plastics and composites* 2001; 20: 621-627.
- [204] Baets J, Plastria D, Ivens J, Verpoest I. Determination of the optimal flax fibre preparation for use in unidirectional flax–epoxy composites. *Journal of reinforced plastics and composites* 2014; 33(5): 493-502.
- [205] Muralidhar BA, Giridev VR, Raghunathan K. Flexural and impact properties of flax woven, knitted and sequentially stacked knitted/woven preform reinforced epoxy composites. *Journal of reinforced plastics and composites* 2012; 31(6): 397-388.
- [206] Hoang TQT, Lagattu F, Brillaud J. Natural fiber-reinforced recycled polypropylene: microstructural and mechanical properties. *Journal of reinforced plastics and composites* 2010; 29: 209-217.
- [207] Gehring F, Bouchart V, Dinzart F, Chevrier P. Microstructure, mechanical behaviour, damage mechanisms of polypropylene/short hemp fibre composites: Experimental investigations. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2012; 31(22): 1576-1585.
- [208] Arrakhiz FZ, Elachaby M, Bouhfid R, Vaudreuil S, Essassi M, Qaiss A. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. *Materials and Design* 2012; 35: 318-322.
- [209] Zandvliet C, Bandyopadhyay NR, Ray D. Proposition of an Accelerated Ageing Method for Natural Fibre/Polylactic Acid Composite. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D* 2015; 96(2): 151-158.
- [210] Muralidhar BA. Tensile and compressive properties of flax-plain weave preform reinforced epoxy composites. *Journal of reinforced plastics and composites* 2013; 32(3): 207-213.
- [211] Assarar M, Scida D, Zouari W, Saidane EH, Ayad R. Acoustic emission characterization of damage in short hemp-fiber reinforced polypropylene composites. *Polymer Composites* 2016; 37(4):1101-1112.
- [212] El-Abbassi FE, Assarar M, Ayad R, Lamdouar N. Effect of alkali treatment on Alfa fibre as reinforcement for polypropylene based eco-composites: Mechanical behaviour and water ageing. *Composite Structures* 2015; 133:451-457.
- [213] Varna J, Rozite L, Joffe R, Pupurs A. Non-linear behaviour of PLA based flax composites. *Plastics, Rubber and Composites* 2012; 41: 49-60.

- [214] Regazzi A, Corn S, Ienny P, Bergeret A. Coupled hydro-mechanical aging of short flax fiber reinforced composites. *Polymer Degradation and Stability* 2016; 130: 300-306.
- [215] Kepnang AN. Contribution à l'étude des variabilités des propriétés des stratifiés fabriqués par infusion de résine liquide. *Thèse de doctorat*, l'Université Toulouse, 2011.
- [216] George A. Optimization of resin infusion processing for composite materials: simulation and characterization strategies. PhD, University of Stuttgart, Germany, 2011.
- [217] Wang P, Drapier S, Molimard J, Vautrin A, Minni JC. Numerical and experimental analyses of resin infusion manufacturing processes of composite materials. *Composite Materials* 2012; 46: 1617-1631.
- [218] Ledru Y, Bernhart G, Piquet R, Schmidt F, Michela L. Coupled viscomechanical and diffusion void growth modelling during composite curing. *Composites Science and Technology* 2010; 70: 2139-2145.
- [219] Shah DU, Schubel JP, Clifford MJ, Licence P. The tensile behavior of off-axis loaded plant fiber composites: An insight on the nonlinear stress-strain response. *Polymer Composites* 2012; 33(9): 1494-1504.
- [220] Shah DU. Damage in biocomposites: Stiffness evolution of aligned plant fibre composites during monotonic and cyclic fatigue loading. *Composites: Part A* 2016; 83: 160-168.
- [221] Chilali A, Zouari W, Assarar M, Kebir H, Ayad R. Analysis of the mechanical behaviour of flax and glass fabrics-reinforced thermoplastic and thermoset resins. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2016; 35(16): 1217-1232.
- [222] Mokhothua TH, Johna MJ. Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 2015; 131: 337-354.
- [223] Cherif ZE, Poilâne C, Vivet A, Ben Doudou B, Chen J. About optimal architecture of plant fibre textile composite for mechanical and sorption properties. *Composite Structures* 2016; 140: 240-251.
- [224] Saidane EH, Scida D, Assarar M, Ayad R. Assessment of 3D Moisture Diffusion Parameters on Flax/Epoxy Composites. *Composites Part A* 2016; 80: 53-60.
- [225] Gautier L, Mortaigne B, Bellenger V, Verdu J. Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix. *Polymer* 2000; 41(7): 2481-2490.
- [226] Doan TTL, Brodowsky H, Mader E. Jute fibre/polypropylene composites II. Thermal, hydrothermal and dynamic mechanical behaviour. *Composites Science and Technology* 2007; 67: 2707-2714.
- [227] Arnold JC, Alston SM, Korkees F. An assessment of methods to determine the directional moisture diffusion coefficients of composite materials. *Composites Part A* 2013; 55:120-128.
- [228] Pierron F, Poirette Y, Vautrin A. A Novel Procedure for Identification of 3D Moisture Diffusion Parameters on Thick Composites: Theory, Validation and Experimental Results. *Journal of Composite Materials* 2002; 36 (19): 2219-2243.
- [229] Post NL, Riebel F, Zhou A, Keller T, Case SW, Lesko JJ. Investigation of 3D Moisture Diffusion Coefficients and Damage in a Pultruded E-glass/Polyester Structural Composite. *Journal of Composite Materials* 2009; 43 (1): 75-96.
- [230] Boukhoulda BF, Adda-Bedia E, Madani K. The effect of fiber orientation angle in composite materials on moisture absorption and material degradation after hygrothermal ageing. *Composite Structures* 2006; 74: 406-418.

- [231] Neumann S, Marom G. Prediction of moisture diffusion parameters in composite materials under stress. *Journal of Composite Materials* 1987; 21, 0068-0013.
- [232] Hermann A, Nickel J, Riedel U. Construction materials based upon biologically renewable resources – from components to finished parts. *Polymer Degradation and Stability* 1998; 59:251-261.
- [233] Madsen B, Lilholt H. Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites—an evaluation of the influence of porosity. *Composites Science and Technology* 2003; 63: 1265-1272.
- [234] Poilâne C, Cherif ZE, Richard F, Vivet A, Ben Doudou B, Chen J. Polymer reinforced by flax fibres as a viscoelastoplastic material. *Composite Structures* 2014; 112: 100-112.
- [235] Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon, 1975.
- [236] De Wilde WP, Frolkovic P. The modelling of moisture absorption in epoxies: effects at the boundaries. *Composites* 1994; 25 (2): 119-127.
- [237] Carter HG, Kibler KG. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins, *Journal of composite materials* 1978; 12: 118.
- [238] Nelder JA, Mead R. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal* 1965; 7: 308-313.
- [239] Beringhier M, Simar A, Gigliotti M, Grandidier JC, Ammar-Khodja I. Identification of the orthotropic diffusion properties of RTM textile composites for aircraft applications. *Composite structures* 2016; 137: 33-43.
- [240] Humeau C, Davies P, Jacquemin F, Grandidier JC, Ammar-Khodja I. Moisture diffusion under hydrostatic pressure in composites. *Materials and Design* 2016; 96: 90-98.
- [241] ASTM standard D5229/D5229M-92. Standard test methodology for moisture absorption properties and equilibrium conditioning of polymer matrix composite materials. American Society for Testing and Materials 2004.
- [242] Bunsell AR. Hydrothermal aging of composite materials. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 1995 ; 50 (1): 61-67.
- [243] Asaoka K, Hirano S. Diffusion coefficient of water through dental composite resin. *Biomaterials* 2003; 24: 975-979.
- [244] Gourier C, Le Duigou A, Bourmaud A, Baley C. Mechanical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles. *Composites Part A* 2014; 64: 159-166.
- [245] Morvana C, Andème-Onzighia C, Giraulta R, Himmelsbach DS. Building flax fibres: more than one brick in the walls. *Plant Physiology and Biochemistry* 2003; 41: 935-944.
- [246] Shubhra QTH, Alam AKMM, Beg MDH. Mechanical and degradation characteristics of natural silk fiber reinforced gelatin composites. *Materials Letters* 2011; 65:333-336.
- [247] Mussig J, Fisher H, Graupner N, Drieling A. Testing methods for measuring physical and mechanical fibre properties (plant and animal fibres), *Industrial Application of Natural Fibres: Strcture, Properties and Technical Application*. John Wiley & Sons 2010; 13: 269-309.
- [248] Bledzki AK, Mamun AA, Lucka-Gabor M, Gutowski VS. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Express Polymer Letters* 2008; 2(6):413-422.
- [249] Bourmaud A, Morvan C, Baley C. Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber. *Industrial Crops and Products* 2010; 32(3): 662-667.

- [250] Wang W, Sain M, Cooper PA. Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions. *Polymer Degradation and Stability* 2005; 90:540-545.
- [251] Foulc MP, Bergeret A, Ferry L, Ienny P, Crespy A. Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites. *Polymer Degradation and Stability* 2005; 89(3): 461-470.
- [252] Stamboulis A, Baillie CA, Garkhail SK, Van Melick HGH, Peijs T. Environmental durability of flax fibres and their composites based on polypropylene matrix. *Applied Composite Materials* 2000; 7(5):273-294.
- [253] Chateauminois A. Comportement viscoélastique et tenue en fatigue statique de composites verre-époxyde : influence du vieillissement hygrothermique. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard : Lyon, décembre 1991.
- [254] De'neve B, Shanahan MER. Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. *Polymer* 1993; 34(24): 5099-5105.
- [255] Ivanova KI, Pethrick RA, Affrosman S. Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy. *Polymer* 2000; 41(18): 6787-6796.
- [256] Moy P, Karasz FE. Epoxy-Water interactions. *Polymer Engineering & Science* 1980; 20(4):315-319.
- [257] Pays MF, Tuyauteries composites : matériaux de base, méthodes de fabrication, résistance à l'hydrolyse. Données bibliographiques et état de l'art 1996.
- [258] Bravo A, Toubal L, Koffi D, Erchiqui F. Characterization of tensile damage for a short birch fiber-reinforced polyethylene composite with acoustic emission. *International Journal of Material Science* 2013; 3: 79-89.
- [259] Elouaer A. Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renfort en fibres végétales. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2011.
- [260] Facca AG, Kortschot MT, Yan N. Predicting the tensile strength of natural fibre reinforced thermoplastics. *Composites Science and Technology* 2007; 67: 2454-2466.
- [261] Facca AG., Kortschot MT, Yan N. Predicting the elastic modulus of natural fibre reinforced thermoplastics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2006; 37(10): 1660-1671.
- [262] Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoo N, Trada M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering* 2011; 42(4): 856-873.
- [263] Yan L, Chouw N, Jayaraman K. Effect of UV and water spraying on the mechanical properties of flax fabric reinforced polymer composites used for civil engineering applications. *Materials and Design* 2015; 71: 17-25.
- [264] Huguet S. Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.
- [265] Barré S, Benzeggagh ML. On the use of acoustic emission to investigate damage mechanisms in glass-fibre-reinforced polypropylene. *Composites Science and Technology* 1994; 52: 369-376.
- [266] Kotsikos G, Evans JT, Gibson AG, Hale J. Use of acoustic emission to characterize corrosion fatigue damage accumulation in glass fiber reinforced polyester laminates. *Polymer Composites* 1999; 20(5): 689-696.

- [267] Kim ST, Lee YT. Characteristics of damage and fracture process of carbon fiber reinforced plastic under loading-unloading test by using AE method. *Materials Science and Engineering* 1997; 234-236: 322-326.
- [268] Margueres PH, Meraghni F, Benzeggagh ML. Comparison of stiffness measurements and damage investigation techniques for a fatigued and post-impact fatigued GFRP composite obtained by RTM process. *Composites Part A* 2000; 31: 151-163.
- [269] De Rosa IM, Santulli C, Sarasini F. Acoustic emission for monitoring the mechanical behaviour of natural fibre composites: a literature review. *Compos Part A* 2009; 40:1456-1469.
- [270] Kersani M, Lomov SV, Van Vuure AW, Bouabdallah A, Verpoest I. Damage in flax epoxy quasi unidirectional woven laminates under quasi static tension. *Composite Materials* 2015; 49:403-413.
- [271] Romhany G, Kocsis JK, Czigány T. Tensile fracture and failure behavior of thermoplastic starch with unidirectional and cross-ply flax fiber reinforcements. *Macromolecular Materials and Engineering* 2003; 288: 699-707.
- [272] Dogossy G, Czigány T. Failure mode characterization in maize hull filled polyethylene composites by acoustic emission. *Polymer Testing* 2006; 25: 353-357.
- [273] Acha BA, Marcovich NE, Kocsis JK. Biodegradable jute cloth reinforced thermoplastic copolyester composites: fracture and failure behavior. *Plastics, rubber and composites* 2006; 35(2): 73–82.
- [274] Aslan M. Investigation of damage mechanism of flax fibre LPET commingled composites by acoustic emission. *Composites Part B* 2013; 54: 289-297.
- [275] Czigány T. Special Manufacturing and Characteristics of Basalt Fiber Reinforced Hybrid Polypropylene Composites: Mechanical Properties and Acoustic Emission Study. *Composites science and technology* 2006; 16: 3210-3220.
- [276] Park JM, Son TQ, Jung JG, Hwang BS. Interfacial evaluation of single Ramie and Kenaf fiber/epoxy resin composites using micromechanical test and nondestructive acoustic emission. *Composite Interfaces* 2006; 13(2-3):105-129.
- [277] Park JM, Kim PG, Jang JH, Wang Z, Hwang BS, DeVries KL. Interfacial evaluation and durability of modified Jute fibers/polypropylene (PP) composites using micromechanical test and acoustic emission. *Composite Part B* 2008; 39(6):1042-1061.
- [278] Godin N, Huguet S, Gaertner R. Clustering of acoustic emission signals collected during tensile tests on unidirectional glass/polyester composite using supervised and unsupervised classifiers. *NDT & E International* 2004; 37: 253-264.
- [279] Godin N, Huguet S, Gaertner R. Integration of the Kohonen's self-organising map and k-means algorithm for the segmentation of the AE data collected during tensile tests on cross-ply composites. *NDT & E International* 2005; 38(4): 299-309.
- [280] Marec A, Thomas JH, El Guerjouma R. Damage characterization of polymer-based composite materials: Multivariable analysis and wavelet transform for clustering acoustic emission data. *Mechanical Systems and Signal Processing* 2008, 22: 1441-1464.
- [281] Likas A, Vlassis N, Verbeek J. The global k-means clustering algorithm. *Pattern Recognition* 2003; 36:451-461.
- [282] Dubes R, Jain AK. Clustering techniques: the user's dilemma. *Pattern Recognition* 1976; 8: 247-260.
- [283] Hattori K, Takahashi M. A new nearest-neighbor rule in the pattern classification problem. *Pattern Recognition* 1999; 32: 425-432.

- [284] De Oliveira R, Ramos CA, Marques AT. Applications of the wavelet transform to the modal analysis of clustered AE waveforms. *Smart Structures and Systems* 2006.
- [285] Lelu A. Clusters and Factors: neural algorithms for a novel representation of huge and highly multidimensional datasets. In *New Approaches in Classification and Data Analysis*. Springer 1994.
- [286] Kohonen T. Self-Organized Formation of Topologically Feature Maps. *Biological cybernetics* 1982; 43(1), 59-69.
- [287] Prudent Y, Ennaji A. A new learning algorithm for incremental self-organizing maps. *European Symposium on Artificial Neural Networks* 2005; 7-12.
- [288] Sause MGR, Gribov A, Unwin AR, Horn S. Pattern recognition approach to identify natural clusters of acoustic emission signals. *Pattern Recognition Letters* 2012; 33 :17-23.
- [289] Davies DL, Bouldin DW. A cluster separation measure, *IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell* 2000, 1(4): 224-222.
- [290] Rousseeuw PJ. Silhouettes: A graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. *Journal of Computational and Applied Mathematics* 1987; 20: 53-65.
- [291] Calinski T, Harabasz J. A dendrite method for cluster analysis. *Communications in Statistics* 1974; 3: 1:1-27.
- [292] Ratkowsky DA, Lance GN. A criterion for determining the number of groups in a classification. *Australian Computer Journal* 1978; 10: 115-117.
- [293] Dunn J. Well Separated clusters and optimal fuzzy partitions. *Journal of Cybernetics* 1974; 4: 95-104.
- [294] Kumar CS, Arumugam V, Santulli C. Characterization of indentation damage resistance of hybrid composite laminates using acoustic emission monitoring. *Composites Part B* 2017; 111: 165-178.
- [295] Choia NS, Kimb TW, Rhee KY. Kaiser effects in acoustic emission from composites during thermal cyclic-loading. *NDT&E International* 2005; 38: 268-274.
- [296] Neighbour GB, Mcenaney B. An investigation of acoustic emission from an irradiated nuclear graphite. *Journal of Nuclear Materials* 1995; 223:305-311.
- [297] Papargyris AD, Cooke R, Papargyri S, Botis A. The acoustics behaviour of bricks in relation to their mechanical behavior. *Construction and Building Materials* 2001; 15:361-369.
- [298] Céline A, Fréour S, Jacquemin F, Casari P. The hygroscopic behavior of plant fibers: a review. *Frontiers in Chemistry* 2014; 1: 1-12.
- [299] Michel AT, Billington SL. Characterization of poly-hydroxybutyrate films and hemp fiber reinforced composites exposed to accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability* 2012; 97:870-878.
- [300] Romhány G, Karger-Kocsis J, Czigany T. Tensile Fracture and Failure Behavior of Technical Flax Fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 2003; 90: 3638-3645.
- [301] De Rosa IM, Santulli C, Sarasini F, Valente M. Effect of Loading-Unloading Cycles on Impact-Damaged Jute/Glass Hybrid Laminates. *Polymer Composites* 2009; 30(12): 1879-1887.
- [302] Beardah CC, Baxter MJ. Matlab routines for kernel density estimation and the graphical representation of archaeological data. *Anelecta Prehistorica Leidensia* 1995; 28.
- [303] Kachanov LM. *Introduction to continuum damage mechanics*. Springer; 1986.

- [304] Johnson AF. Modelling fabric reinforced composites under impact loads. *Composites: Part A* 2001; 32: 1197-1206.
- [305] Saidane EH. Etude de l'effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement mécanique d'éco-composites à renfort hybride. Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2015.
- [306] Scida D, Aboura Z, Benzeggagh ML, Bocherens E. Prediction of the elastic behaviour of hybrid and non-hybrid woven composites. *Composites Science and Technology* 1997; 57, 1727-1740.
- [307] Scida D, Bourmaud A, Baley C. Influence of the scattering of flax fibres properties on flax/epoxy woven ply stiffness. *Materials & Design* 2017; 122(15): 136-145.
- [308] Villarino MB. Ramanujan's inverse elliptic arc approximation. *Ramanujan Journal* 2014; 34(2):157-161.
- [309] Dana HR, Perronnet A, Fréour S, Casari P, Jacquemin F. Identification des paramètres de diffusion d'humidité des matériaux composites à matrices organiques. JNC17; Poitiers, 2011.
- [310] Shen CH, Springer GS. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *Journal of Composite Materials* 1976; 10: 2-20.
- [311] Woo M, Piggott MR. Water absorption of resins and composites: IV water transport in fiber reinforced plastics, *Journal of Composites, Technology and Research* 1988; 10(1): 20-24.

Résumé en français

Dans cette étude doctorale, nous proposons d'étudier la durabilité de deux matériaux composites à matrices thermodurcissable et thermoplastique renforcées par des tissus sergé de lin. Nous analysons d'abord la cinétique de diffusion d'eau dans les deux composites par identification de leurs paramètres de diffusion 3D, via une approche d'optimisation basée sur les modèles de Fick et de Langmuir 3D. Nous étudions ensuite l'effet de plusieurs paramètres géométriques et l'orientation des fibres sur la cinétique de diffusion d'eau au sein des deux composites. Nous analysons par la suite l'effet du vieillissement hydrique sur leurs propriétés élastiques et à la rupture. Enfin, nous proposons une analyse numérique par éléments finis de la diffusion d'eau au sein des deux composites et de leur comportement hydro-élastique. Nous estimons ainsi les paramètres de diffusion de la fibre de lin et des matrices à travers une approche numérique inverse, en décrivant la section et l'ondulation des mèches de lin au sein des deux matériaux. Nous montrons en particulier que les composites non vieillis présentent un comportement mécanique proche de l'effet Kaiser. Cependant, les composites vieillis présentent clairement un effet Felicity, ce qui indique la présence significative d'endommagements induits par l'absorption d'eau. Nous affirmons enfin que l'analyse numérique permet d'identifier d'importantes concentrations de contraintes pouvant induire des endommagements microstructuraux au sein des composites étudiés.

Mots-clés en français : fibre de lin, biocomposites tissés, durabilité, endommagement, émission acoustique, éléments finis

Experimental study and modelling of the durability of flax fibre reinforced biocomposites

Résumé en anglais

In this thesis work, we study the durability of two twill flax fabrics reinforced thermosetting and thermoplastic composites. Firstly, the diffusion behaviour of these composites is investigated by identifying their 3D Fick's and Langmuir's diffusion parameters using an optimization algorithm. The influence of several geometric parameters and fibre orientation on their 3D moisture diffusion is also studied. Then, we analyse the effect of water ageing on their elastic and failure properties. Finally, a numerical finite element analysis is performed in order to study their diffusive and hydro-mechanical behaviour. The water diffusion parameters of the flax fibre and the used resins are estimated by a numerical inverse analysis exploiting experimental water uptake data. The heterogeneity of the studied composites is considered by modelling the twill weave fabrics undulation of their unit-cell. In particular, the mechanical behaviour of the unaged composites is found to exhibit a Kaiser effect contrary to the aged materials which exhibit a significant Felicity effect synonymous of substantial damage induced by water ageing. Besides, it is found that high mechanical stress concentrations are developed at the fibre-matrix interface, which could cause damage initiation and lead to the final composite failure.

Mots-clés en anglais : flax fibre, fabric biocomposites, durability, damage events, acoustic emission, finite elements

Discipline : MÉCANIQUE DES SOLIDES, GÉNIE MÉCANIQUE, PRODUCTIQUE, TRANSPORT ET GÉNIE CIVIL

Spécialité : Mécanique

Université de Reims Champagne-Ardenne

Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux

UFR Sciences Exactes et Naturelles

Moulin de la Housse

BP 1039

51687 REIMS Cedex 2

