



HAL
open science

Approche du comportement viscoélastique d'une fibre de lin par analyse du recouvrement d'empreintes de nanoindentation

Alain Bourmaud, Vincent Keryvin, Ludovic Charleux, Christophe Baley

► **To cite this version:**

Alain Bourmaud, Vincent Keryvin, Ludovic Charleux, Christophe Baley. Approche du comportement viscoélastique d'une fibre de lin par analyse du recouvrement d'empreintes de nanoindentation. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.164. hal-00597508

HAL Id: hal-00597508

<https://hal.science/hal-00597508>

Submitted on 1 Jun 2011

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

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

Approche du comportement viscoélastique d'une fibre de lin par analyse du recouvrement d'empreintes de nanoindentation

Investigation of the viscoelastic behavior of a flax fiber by analysing the nanoindentation imprint recovery

Alain Bourmaud¹, Vincent Keryvin¹, Ludovic Charleux² et Christophe Balev¹

¹Laboratoire Ingénierie des Matériaux de Bretagne (LIMATB),
Université de Bretagne Sud, Rue de Saint Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France.
alain.bourmaud@univ-ubs.fr, vincent.keryvin@univ-ubs.fr, christophe.balev@univ-ubs.fr

²LARMAUR, Equipe Verres,,
Université de Rennes1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France.
ludovic.charleux@univ-rennes1.fr

Résumé

Les parois végétales de fibres de lin présentent un comportement mécanique complexe qui se rapproche de celui de matériaux visco-élastiques. Nous avons étudié et modélisé ce comportement à partir de données expérimentales obtenues suite à la réalisation d'une empreinte de nanoindentation, d'une part en se servant de la pointe comme capteur du recouvrement de l'empreinte après décharge, et, d'autre part, en imageant l'empreinte de nanoindentation avec la même pointe. L'utilisation d'un modèle de Maxwell à deux branches a permis de modéliser le maintien en fin d'indentation alors que la modélisation de la recouvrance a nécessité l'emploi de trois branches. Nous avons pu observer clairement un recouvrement de l'empreinte au fil du temps et les mesures effectuées avec les deux techniques se sont avérées très cohérentes et complémentaires pour balayer une large gamme de temps.

Abstract

Flax cell walls exhibit a complex mechanical behavior similar to that of viscoelastic materials. In this work, we studied and fitted the experimental data obtained by two different methods. First, we monitored the tip recovery after a nanoindentation experiment and, in a second time, we scanned the indented surface in order to obtain an image of the indented area. The data fitting was done by using a Maxwell model with two and three branches for the end indentation creep and for the recovery period after indentation, respectively. We noticed a significant recovery of the imprint with time. In addition, the measurements obtained with the two methods exhibit an interesting consistency and seem to be very complementary to explore large time range.

Mots Clés : fibre de lin, nanoindentation, viscoélasticité, modélisation.

Keywords : flax fibre, nanoindentation, viscoelasticity, data fitting.

1. Introduction

Les fibres végétales utilisées comme renforts de matériaux composites sont en forte expansion en particulier dans le secteur des transports terrestres ou maritimes. Comparativement aux fibres synthétiques, leur élaboration ne demande que peu d'apport énergétique [1], leur faible densité permet de réduire les impacts environnementaux liés au transport [2] et leur biodégradabilité permet d'offrir des solutions peu impactantes sur l'environnement en fin de vie [3].

Le développement de ces matériaux nécessite une bonne connaissance de ces nouveaux renforts et en particulier de leur comportement mécanique. Les propriétés mécaniques en statique des fibres végétales sont habituellement déterminées par des essais de traction sur fibres élémentaires. De nombreux travaux [4-6] sur différentes variétés de fibres ont permis de mettre en évidence les bonnes propriétés mécaniques spécifiques de ces fibres et en particulier celles des fibres de lin [5, 7]. Ainsi, le module d'Young et la contrainte spécifiques des fibres de lin sont d'environ 38 GPa.cm³/g et 900 MPa.cm³/g contre 29 GPa.cm³/g et 900 MPa.cm³/g pour les fibres de verre.

La courbe contrainte déformation d'une fibre élémentaire de lin se caractérise par une région non linéaire dans sa première partie; ce comportement peut s'expliquer par le glissement des micros fibrilles de cellulose qui s'alignent progressivement avec l'axe de la fibre lors de leur sollicitation [5]. En effet, La paroi cellulaire des fibres de lin est majoritairement constituée de la couche S2 qui est constituée de micros fibrilles de cellulose cristalline arrangées en spirales au sein d'une matrice polysaccharidique amorphe constituée d'hémicelluloses et de pectines [8]. Cette conformation hélicoïdale se caractérise par un angle micro fibrillaire formé par l'inclinaison des fibrilles avec l'axe de la fibre.

La nanoindentation peut également être utilisée pour caractériser le comportement mécanique longitudinal et transverse des fibres végétales [9], Elle présente l'avantage de pouvoir sonder spécifiquement certaines couches de la fibre et donne accès à des informations très locales ou in situ, sur des fibres ayant été incorporées dans une matrice polymère [10]. La littérature présente différents travaux utilisant cette technique pour caractériser des fibres végétales ; elle a été utilisée pour déterminer des propriétés longitudinales de parois végétales de bois [11-12], de bambou [13] ou de soie naturelle [14]. Les valeurs de modules longitudinaux mesurés en nanoindentation sont généralement très faibles par rapport à celles mesurées en traction en raison de l'inclinaison des flancs de l'indenteur lorsque la mesure est effectuée avec une pointe pyramidale de type Berkovich. Lors de l'essai, le matériau est ainsi sollicité selon un axe différent de l'axe de la fibre ce qui fait que le module mesuré prend en compte le module longitudinal de la fibre mais aussi pour une seconde composante son module transverse. Ce module transverse qui est beaucoup plus faible [9] contribue à réduire la raideur mesurée lors des expériences de nanoindentation. Ainsi des mesures effectuées dans des matériaux présentant des degrés d'anisotropie moins prononcés que les fibres végétales ont mis en évidence des modules mesurés en nanoindentation plus proches de ceux déterminés par des méthodes classiques [15].

Les modules d'Young des fibres végétales déterminés en nanoindentation sont généralement obtenus à partir du module réduit grâce à la pente de la partie initiale de la courbe de décharge dans laquelle le comportement des parois végétales est élastique. Dans sa deuxième partie, cette courbe de décharge présente une non linéarité qui montre que le comportement des parois végétales est celui d'un matériau viscoélastique. L'influence du temps sur les paramètres d'indentation a été étudié par Liu et al [16] qui ont simulé l'effet d'un comportement viscoélastique sur les courbes charge et décharge en utilisant le modèle de Burger. Ils ont montré qu'une augmentation du temps de fluage en fin de charge conduisait à une diminution de la dureté en raison de l'ajout de la déformation engendrée par ce fluage à la profondeur maximale d'indentation. Cependant, compte tenu de la structure complexe et des multiples constituants des parois végétales il est difficile de modéliser simplement le comportement viscoélastique des fibres végétales. De surcroît, l'ajout d'une période de fluage durant l'expérience d'indentation peut ajouter une complexité supplémentaire à l'interprétation et à la compréhension des résultats.

Lors de ces travaux nous avons étudié le comportement viscoélastique d'une fibre de lin en analysant le recouvrement d'une empreinte de nanoindentation effectuée dans la couche S2 d'une fibre de lin. Afin d'obtenir des informations sur le recouvrement des empreintes à différents temps, nous avons dans un premier temps suivi l'évolution de ce recouvrement par suivi du déplacement de la pointe ; nous avons complété ces mesures par des images post expérimentales des indents réalisées en mode Scanning Probe Microscopy (SPM).

2. Matériaux et méthodes

2.1 Fibres végétales utilisées

Les fibres naturelles utilisées lors de cette étude sont de diverses origines. Les fibres de lin sont issues de la variété Oliver qui est un lin d'hiver oléagineux. Leur composition chimique a été

déterminée par Alix et al. [17]. La teneur en cellulose de ces fibres est de 77% contre par exemple 84% pour la variété textile Hermès.

Les propriétés mécaniques des fibres élémentaires Oliver ont été mesurées par traction. Leur module d'Young est de $50,1 \pm 27,2$ GPa, leur contrainte à rupture de 802 ± 80 MPa et leur allongement à rupture de $1,75 \pm 0,78\%$. Elles présentent un diamètre moyen en milieu de tige de $17,8 \pm 4,3$ μm .

Après un rouissage au sol, les plantes ont été teillées puis peignées. Les fibres utilisées pour la nanoindentation ont été incluses dans une résine époxy de coulée à basse température. Les échantillons ont ensuite été préparés par une découpe à l'ultra microtome diamant.

2.2 Protocoles expérimentaux

Les échantillons sont positionnés dans l'enceinte fermée d'un nanoindenteur (HYSITRON TI 950) pendant une nuit pour atteindre les conditions d'équilibre thermique et hygrométrique. Une pyramide en diamant de type Berkovich avec un rayon de pointe d'environ 50 nm est utilisée. Préalablement à toute indentation, on repère une section de cellule de lin via le microscope optique de l'appareil. Ensuite, après déplacement d'une platine sous l'indenteur, la surface est balayée via la pointe en mode contact (imagerie SPM) pour s'assurer de sa qualité (rugosité, défaut de forme, défauts matériau...).

2.2.1 *Evolution du recouvrement d'une empreinte de nanoindentation par suivi du déplacement de la pointe*

Une première technique de mesure du recouvrement de l'empreinte a été effectuée via la mesure in situ de la profondeur par la pointe diamant dans une paroi de la couche S2. Le protocole utilisé est le suivant :

1. Mesure de la dérive thermique pendant 60 s (typiquement 0,05 nm/s)
2. Application d'une charge de 600 μN en 10 s
3. Maintien de la charge pendant 60 s
4. Retrait de la charge en 10 s (profondeur résiduelle d'environ 170 nm, h_f)
5. Maintien d'une charge de 2 μN pendant 600 s

Durant l'étape 3, l'augmentation de la profondeur maximale de l'empreinte, corrigée de la dérive thermique mesurée en 1, est enregistrée. Durant l'étape 5, la diminution de la profondeur maximale de l'empreinte, également corrigée de la dérive thermique mesurée en 1, est enregistrée.

2.2.2 *Imagerie d'une empreinte de nanoindentation en mode Scanning Probe Microscopy (SPM)*

Une seconde technique a consisté, après les mêmes phases 1 à 4 que précédemment, à acquérir les images de la surface de l'échantillon autour de l'empreinte de façon continue jusqu'à une heure après la décharge de la phase 4. Ceci est effectué avec la même pointe que celle qui a servi à la création de l'empreinte, ce qui évite d'avoir à déplacer la table sous la tête AFM ou pire à déplacer l'échantillon sous un autre AFM. Dans les deux cas, le temps d'acquisition de la première image sera nettement supérieur (respectivement 15 min et 30 min) sans parler des problèmes de repositionnement ou de tout autre problème manipulateur.

Compte tenu des dimensions des empreintes, la taille de l'image balayée est de $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ (256 x 256 pixels). Quant à la vitesse de balayage, elle a été choisie à 0,5 s par ligne (8 $\mu\text{m/s}$), ce qui demande environ 5 min pour effectuer un balayage complet de l'image. La première image (dans l'exemple choisi comme illustration dans cet article) comporte malheureusement quelques artefacts. Les 13 images suivantes sont quant à elles très satisfaisantes. Pour corriger une dérive des actionneurs piézoélectriques pendant l'acquisition, un lissage linéaire a été effectué ligne par ligne.

Aucun autre traitement d'images supplémentaire n'a été nécessaire. Ainsi, la légère pente de l'échantillon (défaut de perpendicularité entre la surface de l'échantillon et la pointe d'indentation) d'environ 5 à 10 nm sur 4 μm a été conservée.

3. Résultats et discussion

3.1 Recouvrement des indents via une mesure de recouvrance

Les figures 1 et 2 représentent l'évolution de la profondeur d'une empreinte réalisée en mode suivi du déplacement de la pointe pendant la phase de maintien et celle de recouvrance respectivement. Les méthodes classiques de lissage de courbes trahissant un comportement viscoélastique supposé linéaire consistent à utiliser des cellules de élémentaires de Maxwell (ou de Kelvin-Voigt) comprenant un amortisseur pour la partie viscosité et un ressort pour l'élasticité en série (respectivement en parallèle). Ces briques sont ensuite associées en parallèle (resp. en série), soit avec des briques d'un seul type (Maxwell ou Kelvin-Voigt généralisés) soit de façon mixte (par exemple le modèle de Burger) [18]. Chaque cellule élémentaire comporte un temps de relaxation τ_i et un poids a_i , associés dans une exponentielle décroissante ($a_i \exp(-t/\tau_i)$). La fonction de fluage (pour l'expérience de maintien de la charge) ou celle de relaxation (pour l'expérience de recouvrement) seront une somme de ces exponentielles. Chaque couple (τ_i , a_i) est censé décrire un mécanisme élémentaire rapidement activé (τ_i petit) ou non et prépondérant (a_i élevé) ou non. Dans la pratique, il peut être difficile d'avoir un contraste suffisant (certains auteurs vont jusqu'à le fixer) de l'ordre d'un ordre de grandeur entre les différents de relaxation. C'est ce qui se passe pour nos expériences (cf. fig. 1 et 2). Cette méthode devient alors une simple procédure de lissage de courbe où le nombre minimum de cellules est choisi de façon à assurer un ajustement suffisant. C'est ce parti que nous avons adopté ici. Il faut au minimum deux branches dans le cas du maintien et trois dans celui de la recouvrance.

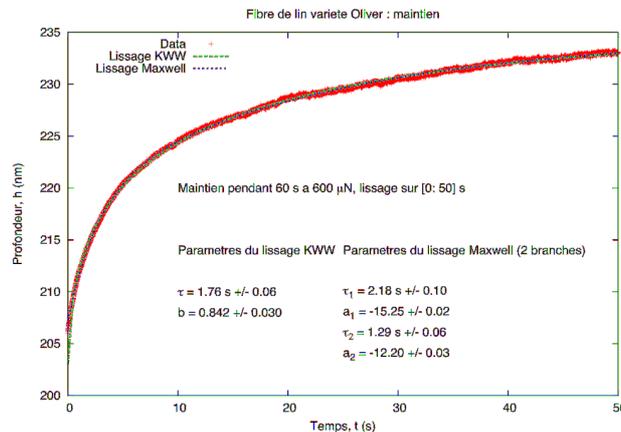


Fig. 1. Evolution de la profondeur maximale de l'empreinte pendant la phase de maintien à 600 μN . Des lissages par une fonction KWW ou par un modèle de Maxwell généralisé à 2 branches sont superposés (cf. texte pour plus de détails).

Une autre façon de procéder est d'utiliser une exponentielle étendue $a \exp(-(t/\tau)^b)$ [19] autrement appelée fonction de Kolrausch-Williams-Watts (KWW) qui peut également reproduire fidèlement un comportement visco-élastique. Son sens physique est peu sûr même si un exposant b de 0 correspondrait à un mouvement coopératif de tous les atomes (le mouvement d'un seul entraîne celui de tous les autres) et qu'un exposant b de 1 correspondrait à un seul mécanisme non coopératif d'une seule cellule de Maxwell (relaxation de Debye). Dans la pratique, cette fonction est très utilisée en raison du faible nombre de paramètres de lissage (deux, τ et b , lorsqu'on normalise les données). On peut alors comparer plus rapidement deux matériaux ou un même matériau dans des

conditions de sollicitation différentes. Ainsi, dans notre cas, le temps de relaxation moyen τ et l'exposant b sont très comparables, ce qui permet de donner crédit à nos mesures et à l'hypothèse d'un comportement linéaire. La valeur de b élevée est notable et le temps moyen de relaxation très faible, indiquant une faible viscosité.

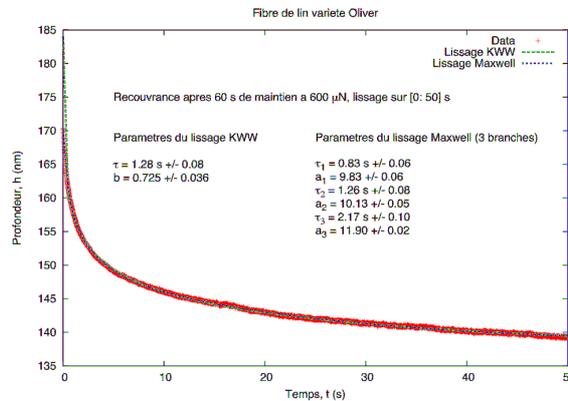


Fig.2. Evolution de la profondeur maximale de l'empreinte pendant la phase de recouvrement de l'empreinte. Des lissages par une fonction KWW ou par un modèle de Maxwell généralisé à 3 branches sont superposés (cf. texte pour plus de détails).

Cette technique permet d'avoir accès au recouvrement de l'empreinte dans les premières secondes qui suivent l'indentation. Si cette méthode est bien adaptée à la mesure de la recouvrance pour des temps courts, il n'en est pas de même pour des temps relativement longs. En effet, en raison de la correction linéaire de dérive thermique effectuée au cours du temps en fonction d'une valeur moyenne obtenue dans la phase 1, la confiance dans la valeur du déplacement mesuré pour des temps supérieurs à quelques centaines de secondes devient plus faible. Dans la pratique, au bout de 10 min (600 s) la variation de profondeur par rapport à 1 min, est de ± 5 nm.

3.2 Recouvrement des indents par imagerie de contact

Il est possible de continuer les mesures de recouvrance par d'autres moyens, en imageant la surface après indentation pour avoir accès à la topographie de la surface. Au contraire de la première technique, discutable aux temps longs (supérieur à la minute), cette dernière n'est accessible qu'à partir d'un temps minimum (ici 9 min).

La figure 3 représente l'empreinte après une heure de recouvrement. Il est alors possible de soustraire deux images prises à des temps différents pour observer de façon tridimensionnelle le phénomène de recouvrement. Ceci, ainsi que les différents tracés de ce papier, a été rendu possible via le développement d'un programme spécifique de traitement mathématique des données, écrit en langage python.

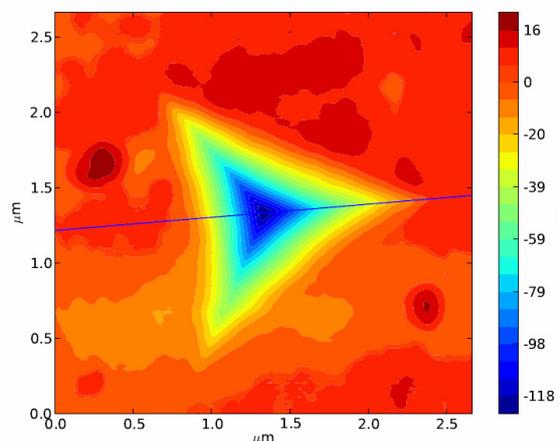


Fig. 3. Empreinte d'indentation après une heure de recouvrement (la droite représente la section du profil tracé sur la figure 5 de droite à gauche).

La figure 4 représente alors la différence entre la dernière image à 1 h (cf. figure 3) et la première exploitable (après 9 mn). Au delà des artefacts inhérents au traitement d'images (et qui sont en dehors de l'empreinte), on observe clairement un recouvrement général de l'empreinte, globalement entre 3 et 9 nm (pour une profondeur initiale de 189 nm pour cette empreinte), maximale au centre de l'indent et diminuant en allant vers les contours de l'empreinte.

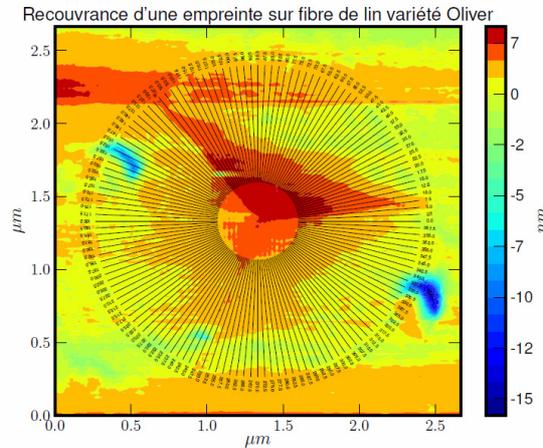


Fig.4. Différence entre les empreintes d'indentation prises après une heure et 9 minutes de recouvrement. Les couleurs orange et rouge indiquent un recouvrement dans le temps.

3.3 Comparaison des deux techniques

Une comparaison des deux techniques est tracée sur la figure 5. Elle représente les valeurs normalisées des profondeurs d'empreintes par rapport à la profondeur finale. Nous pouvons constater que les mesures réalisées sont cohérentes. Comme nous pouvions nous y attendre, la surface indentée remonte très rapidement pour recouvrir environ le tiers de sa déformation après 10 mn. Ensuite, nous assistons à une lente remontée de la surface ; cette dernière ne connaissant quasiment plus d'évolution après 10 mn.

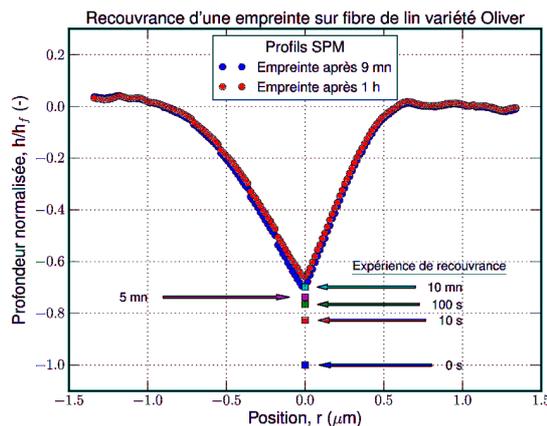


Figure 5 : Comparaison des deux techniques d'étude de recouvrement de l'empreinte : imagerie SPM et expérience de recouvrement.

Ainsi, la combinaison de deux méthodes différentes de mesure a permis de confirmer le caractère viscoélastique des parois végétales de lin observé durant les essais de relaxation sur fibres élémentaires. Ces premiers essais demandent clairement des investigations complémentaires sur d'autres variétés de lin et pourraient éventuellement permettre de mettre en évidence des différences de viscoélasticité qui pourraient être reliées à la composition biochimique ou structurale des fibres étudiées.

4. Conclusion

Au cours de ce travail, le comportement visco-élastique des parois végétales de lin de variété Oliver a été étudié.

Nous nous sommes, dans un premier temps, intéressé au comportement de la fibre pendant une expérience de nanoindentation, en suivant le déplacement de la pointe pendant la période de fluage à 600 μN (fin de la charge) puis pendant la phase de recouvrement qui suit (après la décharge). Des modélisations utilisant un modèle de Maxwell multi branches ont confirmé le caractère visco élastique des parois végétales de lin et montré que dans les deux cas, le temps de relaxation moyen τ et l'exposant b sont très comparables, ce qui crédibilise nos mesures et peut laisser supposer que nous avons affaire à un comportement linéaire.

Dans la seconde partie de notre étude, nous avons analysé la recouvrance en balayant la surface avec la pointe d'indentation à différents temps. Ces mesures nous ont permis d'observer et de quantifier cette recouvrance qui est voisine de 33% après une heure. La comparaison entre les deux techniques nous a montré la cohérence de nos mesures et l'intérêt d'associer ces deux méthodes pour pouvoir élargir l'échelle des temps de mesure de la recouvrance.

De futurs travaux doivent désormais nous permettre d'étudier d'autres variétés de lin afin de nous aider à comprendre les différences de propriétés mécaniques ou biochimiques observées.

Remerciements

Nous tenons à remercier le Ministère Français de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, la Région Bretagne et l'Agence de Développement pour la Maîtrise de l'Environnement (ADEME) pour leur soutien financier (en particulier pour l'acquisition de la plateforme de nanomécanique Hysitron, projet CARMEL du CPER PRIN2TAN).

Références

- [1] Pervaiz M, Sain MM. Carbon storage potential in natural fiber composites. *Resources, Conservation and Recycling*. 2003;39:325-40.
- [2] Joshi SV, Drzal LT, Mohanty AK, Arora S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35:371-6.
- [3] Karmaker AC, Hoffmann A, Hinrichsen G. Influence of water uptake on the mechanical properties of jute fiber-reinforced polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 1994;54:1803-7.
- [4] Angelini LG, Lazzeri A, Levita G, Fontanelli D, Bozzi C. Ramie (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties. *Industrial Crops and Products*. 2000;11:145-61.
- [5] Baley C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2002;33:939-48.
- [6] Eichhorn SJ, Young RJ. Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets. *Composites Science and Technology*. 2004;64:767-72.
- [7] Bos H, Van Den Oever M, Peters O. Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. *Journal of Materials Science*. 2002;37:1683-92.
- [8] Morvan C, Andème-Onzighi C, Girault R, Himmelsbach DS, Driouich A, Akin DE. Building flax fibres: more than one brick in the walls. *Plant Physiology and Biochemistry*. 2003;41:935-44.
- [9] Bourmaud A, Baley C. Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling. *Polymer Degradation and Stability*. 2009;94:297-305.
- [10] Bourmaud A, Baley C. Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation. *Polymer Degradation and Stability*. 2010;95:1488-94.

- [11] Gindl W, Reifferscheid M, Adusumalli R-B, Weber H, Röder T, Sixta H, et al. Anisotropy of the modulus of elasticity in regenerated cellulose fibres related to molecular orientation. *Polymer*. 2008;49:792-9.
- [12] Gindl W, Schöberl T. The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35:1345-9.
- [13] Zou L, Jin H, Lu W-Y, Li X. Nanoscale structural and mechanical characterization of the cell wall of bamboo fibers. *Materials Science and Engineering: C*. 2009;29:1375-9.
- [14] Zhang K, Si FW, Duan HL, Wang J. Microstructures and mechanical properties of silks of silkworm and honeybee. *Acta Biomaterialia*. In Press, Corrected Proof.
- [15] Swadener J, Rho J, Pharr G. Effects of anisotropy on elastic moduli measured by nanoindentation in human tibial cortical bone. *Journal of Biomedical Materials Research*. 2001;57:108-12.
- [16] Liu C-K, Lee S, Sung L-P, Nguyen T. Load-displacement relations for nanoindentation of viscoelastic materials. *Journal of Applied Physic*. 2006;100:3503-12.
- [17] Alix S, Philippe E, Morvan C, Baley C. Putative role of pectins in the tensile properties of flax fibres: a comparison between linseed and flax fibers varieties. *Pectins and pectinases*. Wageningen2008.
- [18] Bernard C, Delaizir G, Sangleboeuf JC, Keryvin V, et al. Room temperature viscosity and delayed elasticity in infrared glass fiber. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007;27:3253-9.
- [19] Gueguen Y, Sangleboeuf J C, Keryvin, et al., *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008;116(8):890–895.