

Cartographie quantitative du module d'élasticité, au niveau de l'interface fibre/matrice d'un composite lin/époxy, obtenue par AFM en mode Peak Force

Quantitative mapping of the elasticity Modulus, at the fiber/matrix interface of a flax/epoxy composite, obtained by AFM in Peak Force mode

ARAFAT I.¹, COLAS G.¹, BOUBAKAR L.¹, PLACET V.¹ et BOUTENEL F.¹

¹ : Institut FEMTO-ST

Université de Franche-Comté, SUPMICROTECH-ENSMM, CNRS

F- 25000 Besançon

e-mail : israa.arafat@femto-st.fr, guillaume.colas@femto-st.fr, lamine.boubakar@univ-fcomte.fr, vincent.placet@femto-st.fr et florian.boutenel@femto-st.fr

Résumé

L'interface fibre/matrice dans les matériaux composites renforcés par des fibres végétales joue un rôle crucial dans le comportement global du composite, car c'est dans cette zone que se produisent les transferts de charge entre la matrice et le renfort fibreux. À l'échelle microscopique, de nombreux mécanismes peuvent avoir lieu au niveau de cette frontière, suivant l'affinité entre les fibres et la matrice. Cela peut conduire à un gradient de propriétés, notamment pour le module d'élasticité, et ainsi à la création d'une zone d'interphase. Il est ainsi nécessaire d'approfondir la compréhension des phénomènes interfaciaux, afin d'en comprendre l'influence sur le comportement macroscopique du matériau composite et d'optimiser sa performance. L'objectif de ces travaux est d'étudier l'interface fibre/matrice de matériaux composites biosourcés lin/époxy par cartographie du module d'élasticité. Dans ce but, des caractérisations mécaniques par nanoindentation instrumentée ont été réalisées, et ont été complétées par des caractérisations par Microscopie à Force Atomique en mode *Peak Force Quantitative NanoMechanical Mapping* (AFM – PF-QNM). Cela a permis de tracer des cartographies spatiales du module d'élasticité, révélant des valeurs de module cohérentes. Néanmoins, les résultats obtenus soulignent l'importance d'une préparation minutieuse des échantillons.

Abstract

The fibre/matrix interface in composites reinforced with plant fibres plays a crucial role in the overall behaviour of the composite, as it is in this zone that the load transfers between the matrix and the fibre reinforcement take place. On a microscopic scale, many mechanisms can take place at this boundary, depending on the affinity between the fibres and the matrix. This can lead to a gradient in properties, particularly in terms of modulus of elasticity, and thus to the creation of an interphase zone. It is therefore necessary to gain a better understanding of interfacial phenomena in order to understand their influence on the macroscopic behaviour of composite materials and optimise their performance. The aim of this work is to study the fibre/matrix interface of biobased flax/epoxy composites by mapping the modulus of elasticity. To this end, mechanical characterisations using instrumented nanoindentation were carried out, and were complemented by characterisations using Atomic Force Microscopy in Peak Force Quantitative NanoMechanical Mapping (AFM - PF-QNM) mode. This enabled spatial mapping of the modulus of elasticity, revealing consistent modulus values. Nevertheless, the results highlight the importance of careful sample preparation.

Mots Clés : Composites biosourcés, Interphase, AFM – PF-QNM, Nanoindentation, Gradient de propriétés.

Keywords: Biobased composites, Interphase, AFM – PF-QNM, Nanoindentation, Gradient of properties.

1. Introduction

Les préoccupations environnementales actuelles stimulent la recherche sur le développement et l'étude de matériaux composites écoresponsables, afin de réduire l'impact environnemental de secteurs industriels tels que la construction ou le transport [1]. Dans ce contexte, les fibres végétales notamment les fibres de lin représentent de bons candidats pour remplacer les fibres synthétiques telles que les fibres de verre, étant donné leurs propriétés mécaniques et leur faible densité (Tab. 1), permettant de procurer au matériau composite légèreté et bonne tenue mécanique [1-2]. Les fibres végétales se distinguent des fibres synthétiques par un haut degré de variabilité. Elles possèdent, en

effet, une ultrastructure et composition complexes, dues à leur origine naturelle [1]. Dans les composites à matrice organique renforcés de fibres, un transfert de charge s'effectue de la matrice à la fibre, au niveau de l'interface [2]. C'est pourquoi le comportement à l'échelle macroscopique du composite est régi par celui de chacun de ses composants, mais également par celui de l'interface, à l'échelle microscopique, voire nanoscopique. En effet, les propriétés mécaniques et la performance du composite sont liées à celles de l'interface fibre/matrice [3].

Matériau	Résistance à la traction (MPa)	Module de traction (GPa)	Allongement à la rupture (%)	Densité (g/cm ³)
Fibres de verre E	2000 – 3500	70	2,5	2,5
Fibres de lin	345 – 1830	27 – 80	1,2 – 3,2	1,5
Résine époxy	35 – 100	3 – 6	1 – 6	1,1 – 1,4

Tab. 1. Propriétés en traction des fibres de lin, de verre et de la résine époxy [2].

L'interface fibre/matrice représente une frontière commune entre la fibre et la matrice. Cependant, à l'échelle microscopique, plusieurs mécanismes et phénomènes multiphysiques (mécaniques, physico-chimiques) peuvent intervenir entre la fibre et la matrice [2]. En fonction de l'affinité entre la fibre et la matrice, cela peut conduire à la formation d'une zone d'interphase, présentant un gradient de propriétés, notamment le module d'élasticité. Dans les composites à fibres végétales, du fait de la nature organique des fibres et de la présence de porosités au niveau de la paroi cellulaire, l'existence d'une zone de transition entre la fibre et la matrice se pose davantage que pour les composites à fibres de verre ou de carbone. Il est donc crucial d'étudier le comportement de l'interface fibre/matrice. Cela nécessite des méthodes de mesures localisées et précises, afin de sonder, aux fines échelles, les propriétés de l'interphase. Parmi ces méthodes, la nanoindentation permet d'évaluer les propriétés mécaniques d'un matériau, à savoir son module réduit et sa rigidité [2]. Néanmoins, elle ne permet pas de réaliser des mesures précises à des échelles fines. Sur les dix dernières années, la Microscopie à Force Atomique a été utilisée en mode *Peak Force Quantitative NanoMechanical Mapping* (AFM – PF-QNM) pour évaluer quantitativement les propriétés mécaniques (module, adhésion), et a permis d'identifier des gradients de module et d'adhésion dans les couches internes de fibres de lin [4] et de fibres de bois [5]. Ces travaux étudient l'interface fibre/matrice de matériaux composites fibres de lin/matrice époxy, en se focalisant sur l'identification du module d'élasticité. Des essais de nanoindentation et d'AFM en mode PF-QNM ont été réalisés.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Préparation des échantillons

Des échantillons de composites unidirectionnels (UD) d'environ 4 mm d'épaisseur ont été considérés dans cette étude. Les fibres de lin se présentent sous la forme de plis UD (FlaxTapeTM, Ecotechnilin, France). La matrice est un système époxydique (Sicommin, France) à base d'une résine époxy partiellement biosourcée (SRGreenPoxy 56), et d'un durcisseur de type amine (SD 7561), dans la proportion massique 100:37. Le composite a été mis en œuvre par thermocompression, suivant un cycle de cuisson à 60°C pendant 1 h sous une pression de 3 bar, et de post-cuisson à 130°C pendant 1 h dans une étuve [6]. Après cuisson, des échantillons de taille 8x10 mm² ont été découpés au laser. Ensuite, certains de ces échantillons ont été préparés par polissage mécanique pour la caractérisation par nanoindentation, tandis que d'autres ont été préparés avec un ultramicrotome (Leica Ultracut E) muni d'un couteau diamant, de sorte que le massif présente un bon état de surface, compatible avec les exigences de la mise en œuvre de mesures AFM (Fig. 1).

2.2 Nanoindentation

La nanoindentation a été réalisée, dans des conditions ambiantes, à l'aide d'un ultrananoindenteur (UNHT) d'Aton Paar. Un indenteur muni d'une pointe Berkovich à forme pyramidale pénètre, à force croissante, la surface de l'échantillon, jusqu'à atteindre une force maximale, fixée à 250 μN (P_{max}). Une fois cette force atteinte, s'ensuit la décharge (Fig. 2-a). Les vitesses de chargement et de déchargement ont été fixées à 120 nN/min. Une grille de 11x11 points d'indentation a été réalisée, afin de cartographier la zone de l'interface [7]. La distance entre deux indents étant suffisante afin de minimiser les erreurs de mesure.

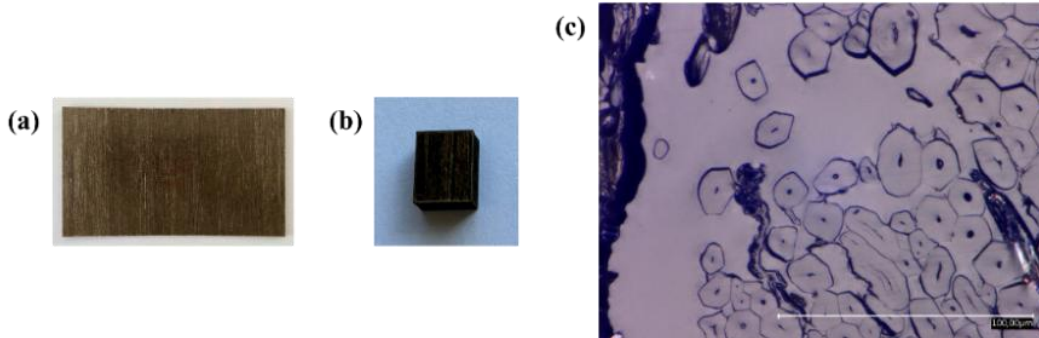


Fig. 1. (a) plaque composite après fabrication, (b) échantillon découpé au laser, (c) surface de l'échantillon après préparation à l'ultramicrotome.

Les résultats typiques d'un essai de nanoindentation sont des courbes charge-déplacement (Fig. 2-b). Le module d'indentation E_{eq} est calculé à travers l'Eq. 1, où S est la dureté de décharge, correspondant à la dérivée de la charge en fonction de la profondeur d'indentation, A_c étant l'aire de contact, fonction de la géométrie de la pointe et de la profondeur maximale d'indentation h_{max} [7].

$$S = 2E_{eq} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad (\text{Eq. 1})$$

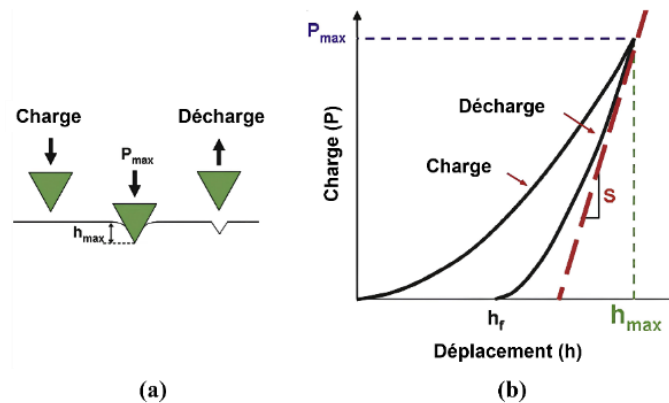


Fig. 2. (a) schéma représentatif d'un essai de nanoindentation (b) courbe charge-déplacement [2].

Dans les matériaux composites à renforts fibreux, la faible épaisseur de la zone d'interphase, au regard de la taille de l'indenteur et de la distance minimale entre les indentations, la rend difficile à identifier à travers des essais classiques de nanoindentation. Il est également difficile d'étudier des gradients, en raison du volume de matériau qui est sollicité sous l'empreinte et des effets de bord [4], [7].

2.3 AFM – PF-QNM

Un appareil Bruker Icon 5 a été utilisé pour la réalisation des essais d'AFM. Une pointe RTESPA – 525-30, pré-calibrée par Bruker, de rayon 31 nm a été utilisée. La sensibilité de la pointe a été

calibrée, en amont, sur un échantillon de référence (Saphir). Un échantillon de référence SO_x a également été utilisé pour vérifier la calibration complète du cantilever préalablement à la mesure sur les composites. Les essais ont été réalisés dans des conditions ambiantes.

Une représentation schématique d'un essai d'AFM PF-QNM est montrée sur la Fig. 3-a. Un levier de dimension micrométrique, muni d'une pointe sphérique s'approche de la surface de l'échantillon, jusqu'à ce que le contact soit établi. Il s'agit de la phase d'approche. Le levier oscille à une fréquence éloignée de la fréquence de résonance de la pointe. Dans cette étude, les mesures ont été réalisées à une fréquence de 2 kHz. Après contact, la pointe pénètre la surface de l'échantillon, jusqu'à une force maximale fixée à 350 nN. Une fois cette force atteinte, la pointe est retirée de l'échantillon. Il devient ainsi possible d'imager la topographie d'un échantillon, ainsi que de tracer des cartographies spatiales de propriétés mécaniques, notamment le module d'élasticité et l'adhésion. La Fig. 3-b montre une courbe Force – Distance pointe-échantillon, sur laquelle différentes propriétés mécaniques sont représentées [9-10]. Le module d'indentation peut être calculé à partir de l'approche de Derjaguin, Muller et Toporov (DMT) [11], qui ont considéré le cas des corps déformables en ajoutant la force d'adhésion à l'équation de contact classique de Hertz [12]. Le contact entre la pointe et la surface de l'échantillon est supposé sphérique (Eq. 4) [13].

$$F_{tip} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{RD^3} + F_{adh} \quad (\text{Eq. 4})$$

F_{tip} est la force de la pointe, F_{adh} est la force d'adhésion (voir Fig. 3-b), R le rayon de la pointe, D la distance pointe-échantillon, et E^* est le module calculé selon le modèle DMT.

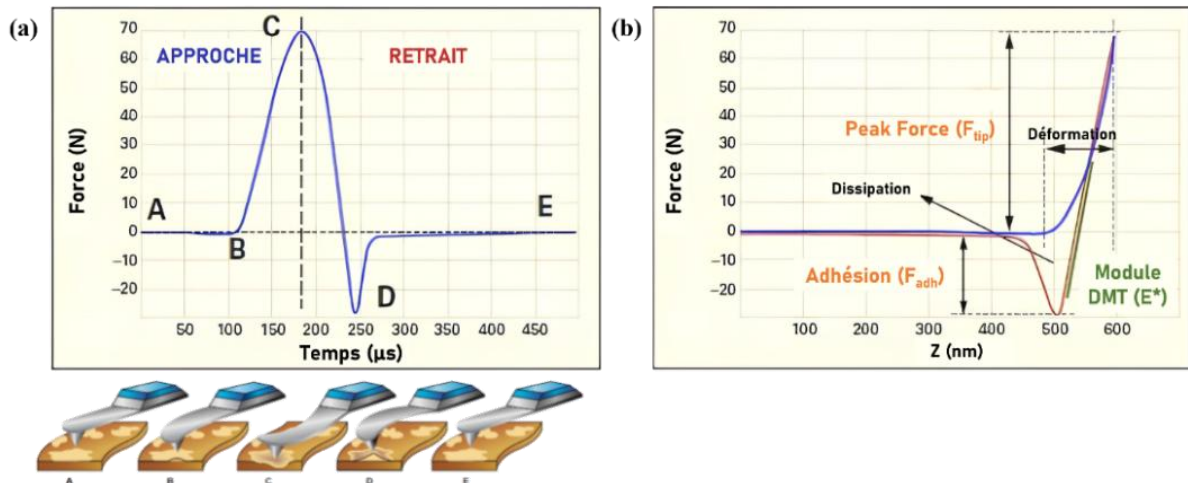


Fig. 3. Courbes typiques d'un essai d'AFM - PF-QNM (a) étapes du déplacement de la pointe (b) courbe force - distance pointe-échantillon [9-10].

3. Résultats et discussions

3.1 Nanoindentation

Les valeurs obtenues pour le module d'indentation ont permis de tracer une cartographie spatiale, par interpolation cubique entre les points d'indentation (Fig. 4-b). Cette cartographie montre la différence de module entre la matrice (environ 5 GPa) et la fibre, présentant des fluctuations entre 19 et 27 GPa. La Fig. 4-c montre un graphique représentant la variation du module en fonction de la distance à l'interface. Il est possible de distinguer, sur ce graphique, une zone de transition entre la matrice et la fibre, qui s'étend sur une épaisseur d'environ 2 μm. Or, l'espace entre les indents étant d'environ 4 μm, et en raison de l'interpolation cubique, il est nécessaire de réaliser des mesures plus fines, à des échelles plus petites, permettant de tracer des cartographies réelles du module, sans recours à des lois d'interpolation.

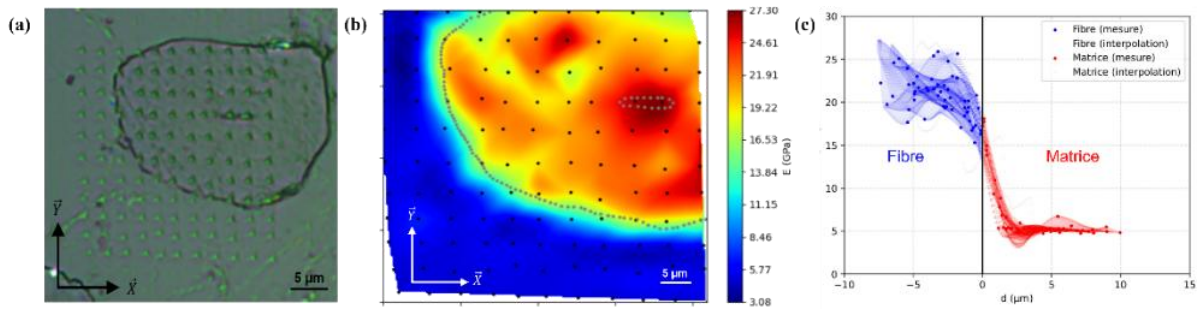


Fig. 4. Résultat d'un essai de nanoindentation sur un échantillon composite lin/époxy
 (a) observation optique (b) cartographie spatiale du module d'indentation obtenue par interpolation cubique, (c) graphe représentant la variation du module en fonction de la distance à l'interface.

3.2 AFM – PF-QNM

La Fig. 5 montre des cartographies obtenues en AFM – PF-QNM sur un échantillon composite lin-époxy. Une valeur moyenne de module de $6,5 \pm 0,6$ GPa a été mesurée pour la matrice tandis que cette valeur s'élève à environ $30,5 \pm 4,6$ GPa pour la fibre, ce qui est en accord avec les valeurs publiées dans la littérature [4]. Il faut noter qu'en AFM, les profondeurs d'indentation sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres, et sont donc nettement inférieures à celles en nanoindentation, qui sont de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. De plus, les propriétés identifiées en nanoindentation résultent d'une sollicitation multiaxiale du matériau, combinant compression axiale, transverse, et cisaillement, sous des contraintes élevées. Par ailleurs, les théories de calcul de module pour les deux techniques reposent sur des hypothèses différentes. En effet, en nanoindentation la sollicitation est élasto-plastique, tandis que la mesure en AFM-PF-QNM est maintenue dans le domaine élastique, avec un contact sphère/plan. Par conséquent, la comparaison des résultats obtenus doit être effectuée avec prudence.

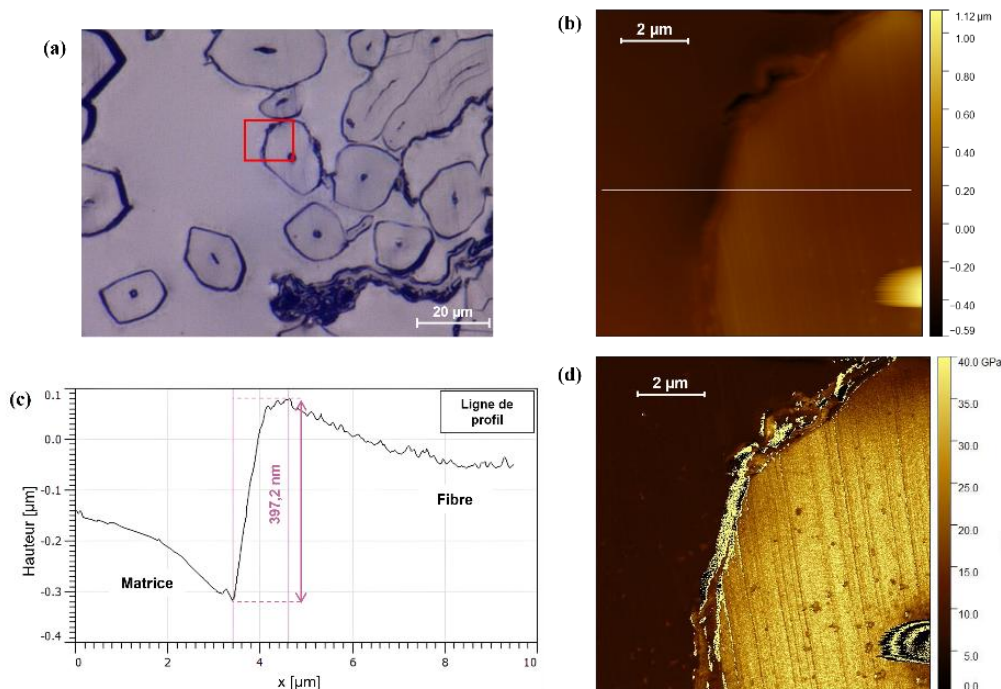


Fig. 5. Cartographies obtenues en AFM - PF-QNM (a) observation au microscope numérique (b) topographie, (c) ligne de profil, (d) module calculé par l'approche DMT.

Les cartographies permettent de distinguer clairement la matrice de la fibre. Cependant, l'état de surface de l'échantillon n'étant pas optimal, la zone d'interface n'a pas pu être sondée. En effet,

pour des essais d'AFM, il est nécessaire que les effets de surface, notamment les écarts topographiques, soient minimales. Sur nos échantillons, ces écarts s'élèvent à environ 400 nm entre la fibre et la matrice (Fig. 5-c), limitant ainsi la caractérisation de l'interface fibre/matrice. Les effets de topographie relatifs à la structure de la fibre de lin (lumen et résidu cortical) induisent des valeurs de module erratiques, à ne pas prendre en considération. Enfin la rugosité locale devra également être minimisée pour minimiser la dispersion dans la mesure.

4. Conclusion

Cette étude a pour but de mesurer le module d'élasticité dans la zone d'interface entre la fibre et la matrice de matériaux composites lin/époxy. Cela a été possible par nanoindentation, cependant, l'AFM en mode PF-QNM a été utilisée pour sonder plus finement le module à ce niveau. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux résultant de la nanoindentation. Néanmoins, il est important de pouvoir affiner la préparation d'échantillons, afin de minimiser les écarts topographiques entre la fibre et la matrice. Ainsi, en arrivant à une quasi-planéité entre la fibre et la matrice, il sera possible de sonder la zone d'interface, afin d'en déterminer l'épaisseur et les propriétés mécaniques.

Remerciements

Ces travaux, réalisés dans le cadre d'une thèse financée par une bourse ministérielle MESRI, bénéficient du soutien financier de la Région Bourgogne Franche-Comté et de SUPMICROTECH-ENSMM. Ces recherches ont également été menées dans le cadre de la Graduate School EIPHI (ANR-17-EURE-0002).

Les auteurs de cet article souhaitent aussi remercier Yves Gaillard (Institut FEMTO-ST, Besançon, France) pour les essais de nanoindentation, ainsi que Laure Avoscan et Joël Michel (Plateforme DimaCell, INRAE, Dijon, France) pour la préparation des échantillons à l'ultramicrotome.

Références

- [1] A. Bourmaud *et al.*, « Towards the design of high-performance plant fibre composites », in: *Progress in Materials Science* 97, pp. 347-408, 2018.
- [2] S. Huang *et al.*, « Characterization of interfacial properties between fibre and polymer matrix in composite materials – A critical review », in: *Journal of Materials Research and Technology* 13, pp. 1441-1484, 2021.
- [3] L. Riaño *et al.*, « Effect of interphase region on the elastic behavior of unidirectional glass-fiber/epoxy composites », in: *Composite Structures* 198, pp. 109-116, 2018.
- [4] O. Arnould *et al.*, « Better insight into the nano-mechanical properties of flax fibre cell walls », in: *Industrial Crops and Products* 97, pp. 224-228, 2017.
- [5] O. Arnould *et al.*, « Mechanical characterisation of the developing cell wall layers of tension wood fibres by Atomic Force Microscopy », in: *Peer Community Journal* 2: e39, 2022.
- [6] T. Cadu *et al.*, « What are the key parameters to produce a high-grade bio-based composite? Application to flax/epoxy UD laminates produced by thermocompression », in: *Composites Part B* 150, pp. 36-46, 2018.
- [7] Y. Gaillard & F. Amiot, « Grid nano-indentation as full-field measurements », in: *Composites Part A* 132, 105807, 2020.
- [8] W. C. Oliver & G. M. Pharr, « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », in: *Journal of Material Research* 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [9] Bruker Nano Surfaces Division, « PeakForce Tapping », <http://www.bruker.com/PeakForce-Tapping>.
- [10] Bruker Nano Surfaces and Metrology, « Quantitative Imaging of Living Biological Samples Using PeakForce QNM », <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3026>, 2012.
- [11] B. V. Derjaguin, V. M. Muller & Yu. P. Toporov, « Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles », in: *Journal of Colloid and Interface Science* 53, pp. 314-326, 1975.
- [12] X. Shi & Y. P. Zhao, « Comparison of various adhesion contact theories and the influence of dimensionless load parameter. », in: *Journal of Adhesion Science and Technology* 18, pp. 55-68, 2004.
- [13] G. Smolyakov *et al.*, « AFM PeakForce QNM mode: Evidencing nanometre-scale mechanical properties of chitin-silica hybrid nanocomposites », in: *Carbohydrate Polymers* 151, pp. 373-380, 2016.