

Suivi par DRX des réarrangements microstructuraux induits par sollicitations mécaniques dans les fibres végétales tirées du chanvre

V. PLACET^a, A. BOUALI^b, C. GARCIN^a, JM. COTE^a, P. PERRE^b

a. FEMTO-ST – Département de Mécanique Appliquée - UMR CNRS 6174, 24 rue de l'Épitaphe, F-25000 BESANCON

b. AgroParisTech – UMR INRA 1092 - LERFOB, ENGREF 14 rue Girardet, F-54042 NANCY

Résumé :

*Ce travail propose de suivre in situ les réarrangements microstructuraux subis par des fibres végétales sous sollicitations mécaniques grâce à la mise en place d'un dispositif expérimental combinant des essais de micro-traction et de diffraction aux rayons-X. Les essais sont réalisés sur des faisceaux de fibres de chanvre (*Cannabis sativa L.*) d'une centaine de microns de diamètre. Les diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) permettent de collecter des informations sur l'organisation microstructurale des fibres, telles que l'Angle des MicroFibrilles (AMF) et les déformations des cristallites de cellulose. L'étroite corrélation observée entre l'AMF et la contrainte longitudinale appliquée au faisceau de fibres nous permet de quantifier l'alignement réversible des fibrilles dans la direction du chargement.*

Abstract :

*This work deals with the in situ characterization of the microstructural rearrangement of natural fibre submitted to mechanical loading. This study is performed using microtensile tests combined with X-rays diffraction. The tests are performed on bundles of hemp fibres (*Cannabis sativa L.*) of around hundred microns in diameter. Typical diffraction pattern of Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) provides information on the microstructural organization of fibers, as the MicroFibrils Angle (MFA) and the deformation of the cellulose crystallites. The strong correlation observed between the MFA and the stress level applied on a bundle of fibres allows the alignment of fibrils along the loading direction to be quantified.*

Mots clefs : DRX, micro-traction, fibres végétales, Angle des MicroFibrilles, cristallites de cellulose

1 Introduction

Les fibres végétales présentent de nombreuses qualités justifiant leur utilisation dans les matériaux composite en remplacement des fibres synthétiques et minérales. Les fibres libériennes issues des plantes des zones tempérées, telles que le chanvre et le lin, présentent en particulier d'excellentes propriétés mécaniques spécifiques pouvant dépasser celles des fibres de verre [1]. Ces fibres sont cependant marquées par la forte variabilité de leurs propriétés. Cette variabilité est principalement liée à des facteurs agronomiques et climatiques, à la méthode de défibrage et également à la morphologie, la constitution et la composition de la fibre. Effectivement, le comportement macroscopique des matériaux d'origine végétale dépend étroitement de l'organisation structurale et macromoléculaire ainsi que de la composition biochimique de la paroi cellulaire. Cette organisation aboutit à un comportement mécanique complexe. L'utilisation massive de cette ressource d'origine végétale et sa valorisation dans des applications à hautes performances mécaniques et à forte valeur ajoutée requiert en particulier une meilleure compréhension du comportement mécanique des fibres végétales. L'objectif de ce travail est d'apporter un éclairage sur les relations entre la microstructure et le comportement macroscopique des fibres issues du chanvre. Pour ce faire, un dispositif expérimental combinant une platine de micro-traction et un diffractomètre aux rayons X a été développé. Assurément, la diffraction aux rayons-X est une technique puissante pour caractériser les matériaux d'origine végétale à des échelles micro et nanométriques [2-4]. La diffraction des rayons-X aux grands angles permet en particulier d'identifier l'angle des microfibrilles de cellulose. Une analyse quantitative des pics de diffraction pour les plans de symétrie de la fibrille élémentaire permet aussi de révéler les déformations et les modifications de

l'angle monoclinique de la maille de cellulose (Fig. 1). Certains auteurs ont déjà montré la relation entre l'AMF et la contrainte appliquée sur des échantillons d'origine végétale relativement massifs possédant des AMF élevés tels que le bois compression [5] ou les faisceaux de fibres de coco [6]. Ce travail se concentre sur des échantillons plus petits, tendant vers la fibre unitaire, issus du chanvre, et présentant des AMF relativement faibles, de 8 à 10° [7].

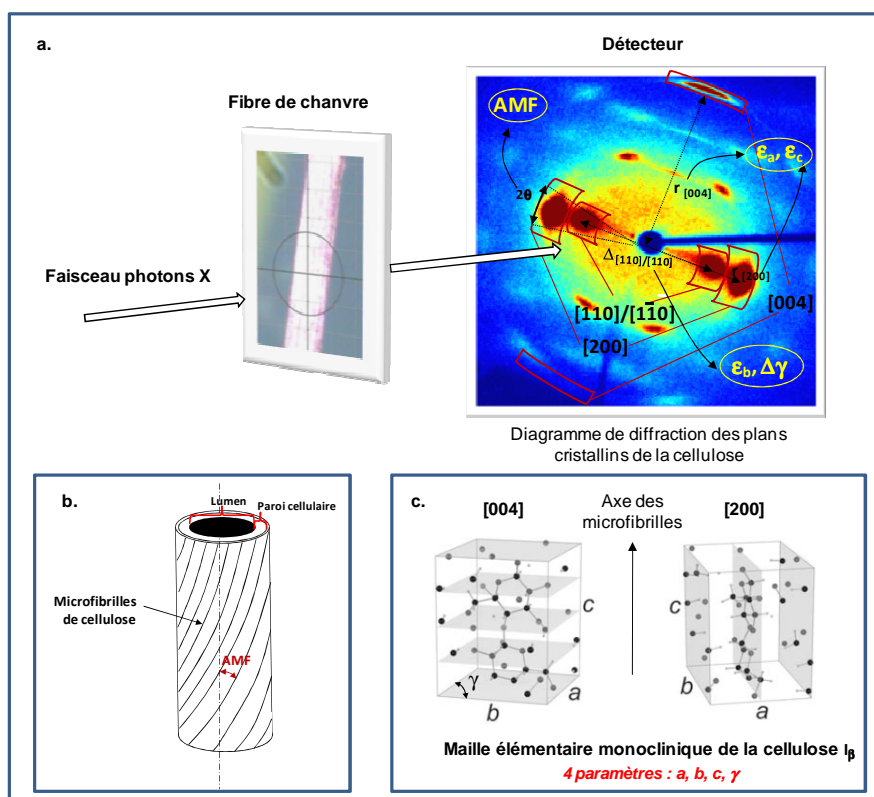


FIG. 1 – Méthode de détermination des paramètres microstructuraux à partir des essais de micro-traction sous diffraction RX. a. Exploitation de la figure de diffraction : identification de paramètres à partir des pics d'intensité. b. Schéma de principe d'une fibre unitaire de chanvre. c. Plans [004] et [200] des cristallites de cellulose I β [8].

2 Matériels et méthodes

2.1 Matériel végétal

Les fibres végétales testées sont issues du chanvre (*Cannabis sativa L.*) et approvisionnées par LCDA (La Chanvrière De l'Aube). Elles sont délivrées, suite à une phase de défibrage mécanique, sous forme de faisceau de fibres en vrac. Celles-ci sont lavées dans un bain d'eau régulé à 30°C pendant 72h puis séché en étuve. Ce traitement inspiré des travaux de Bourmaud *et al.* [9] sur les fibres de lin, a pour objectif de favoriser la séparation des fibres unitaires et d'améliorer l'état de surface des fibres en supprimant les résidus pectiques. Des faisceaux d'un diamètre d'environ 80 à 120 microns, constitués de 3 ou 4 fibres unitaires, sont isolés manuellement et positionnés sur des cadres en papier, pourvus d'une fenêtre centrale circulaire de 10 mm de diamètre. Une goutte de colle est ajoutée à chaque extrémité de la fibre. Ce cadre papier a pour objectif de faciliter la manipulation de la fibre et son positionnement sur la platine de micro-traction. Le diamètre de la fibre est mesuré en 10 points sous un microscope optique Nikon LV150.

2.2 Micro-traction combinée à la diffraction aux rayons-X

2.2.1 Diffractomètre RX

Le diffractomètre aux rayons X utilisé est le modèle Supernova de chez Oxford Diffraction. Il est constitué de différents éléments pouvant être classés en trois catégories suivant leur fonction : source, positionnement et acquisition des données. La figure suivante présente la plupart des éléments importants de l'appareil.

L'émission des rayons X se fait grâce à une source microfocus avec une anticathode en cuivre, fonctionnant à 50keV/1mA. Un système optique, constitué d'un « shutter » rapide, d'un monochromateur et d'un collimateur permet d'obtenir un faisceau de rayons X monochromatique d'environ 300 μm de diamètre. Par ailleurs, le système d'acquisition des données est constitué de trois éléments : une fenêtre de Béryllium muni d'un film de Phosphore, d'une matrice CDD munie d'un CAN 18 bit et pouvant travailler à une cadence de 50-100kHz, enfin un réseau Gygabit Ethernet qui permet la collecte des données.

2.2.2 Platine de micro-traction

Une machine d'essais a été spécialement développée pour cette application. La platine de micro-traction possède un niveau d'encombrement relativement réduit (dimensions : 100 x 30 x 20 mm^3) permettant d'être aisément positionnée sur le porte-échantillon du diffractomètre. Elle est également conçue pour appliquer des sollicitations et effectuer des mesures sur des échantillons de petites dimensions (section de quelques μm^2 jusqu'à mm^2 pour quelques mm de longueur). Un micromoteur linéaire piézoélectrique doté d'une force de 2N, d'une course maximale de 7mm et d'une résolution de 0,5 microns (SQL-3.4-10 New Scale Technologies) est utilisé pour appliquer les sollicitations aux échantillons. Le déplacement du mors mobile est mesuré à l'aide d'un capteur magnétique miniature sans contact (Tracker NSE-5310 New Scale Technologies) présentant une étendue de mesure supérieure à 7 mm pour une résolution de 0,5 microns. Le mors fixe est directement lié à un capteur de force miniaturisé d'une capacité 2N pleine échelle. Ce capteur est conçu et fabriqué au sein du laboratoire. Il s'agit d'un capteur extensométrique, monté en pont complet. Le corps d'épreuve est en bronze au béryllium. L'échantillon est confiné dans une enceinte à l'intérieur de laquelle l'humidité relative est contrôlée. L'humidité relative est contrôlée grâce à un générateur d'air humide HumiSys (Instruquest) dans une gamme s'étendant de 10 à 85% avec une stabilité proche de 1,5%. Un capteur de température et d'humidité relative est positionné à proximité de l'échantillon à l'intérieur de la micro-enceinte.

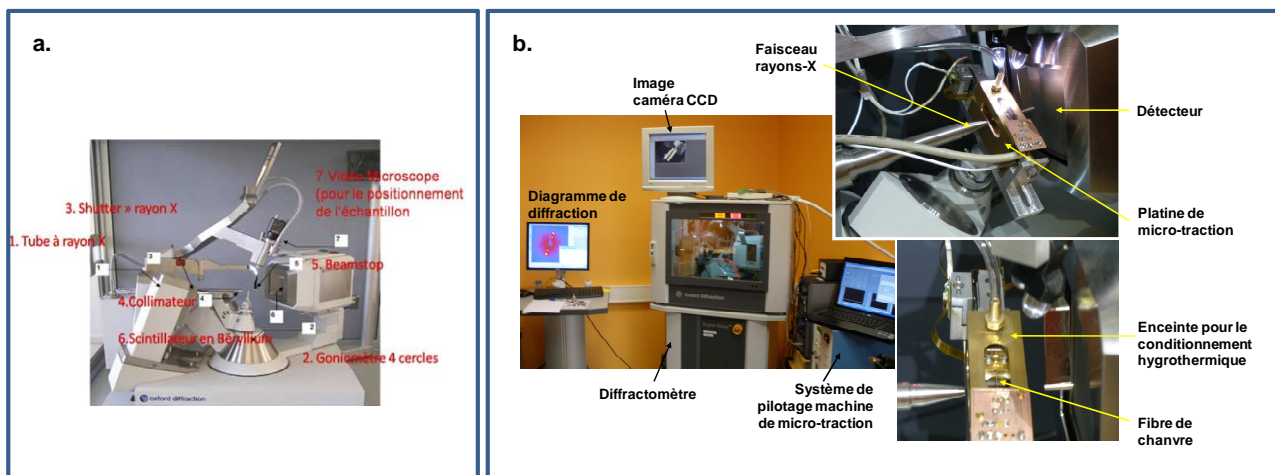


FIG. 2 – a. Principaux éléments du diffractomètre OXFORD-DIFFRACTION. b. Dispositif de micro-traction combinée au système de diffraction aux rayons X

2.3 Identification des paramètres microstructuraux à partir des images de diffraction

Afin d'identifier l'angle des microfibrilles à partir de l'image de diffraction, nous avons mis en place une méthodologie basée sur le traitement objectif des images de diffractions. Cette méthodologie peut être décrite en quatre étapes : l'identification des conditions permettant l'obtention d'un rapport signal/bruit optimal, la calibration du faisceau de rayon X, le traitement des images de diffraction obtenue pour l'extraction d'un profil de diffraction azimutal et enfin l'identification de l'angle des microfibrilles.

2.3.1 Conditions expérimentales :

Après étude, nous avons établi que les conditions optimales de travail, permettant d'avoir le meilleur rapport signal à bruit sont définies par : la durée d'acquisition, la type de « binning » utilisé par la matrice CCD, la distance échantillon détecteur. Le tableau suivant résume les conditions opératoires.

Paramètres	Durée acquisition	Type binning	Distance échantillon/détecteur	Autres
Valeurs	2 x 60 secondes	2 x 2	43 mm	Source Cuivre : 50keV/1mA CCD Refroidi à 0°C

TAB. 1 – Conditions opératoires

2.3.2 Calibration du faisceau de rayon X

Afin de protéger la matrice CCD d'un faisceau incident trop puissant, un dispositif appelé « beam stop », permet d'occulter les rayons X incident sur le centre de la matrice CCD. De ce fait, il est impossible de déterminer directement les coordonnées du centre du faisceau. C'est pourquoi nous menons régulièrement des campagnes de calibration en utilisant de la poudre de Silicium ou de lanthanum hexaboride (LaB6). En effet, avec des cristaux en poudre, le phénomène de diffraction conduit à une tache parfaitement circulaire. Le centre du cercle de diffraction est alors estimé grâce à une optimisation basée sur l'utilisation de l'algorithme de Nelder Mead. Le critère optimisé est le niveau de gris sur un cercle donné. Cette opération de calibration doit être renouvelée régulièrement afin de vérifier/corriger la dérive due à l'utilisation de l'appareil.

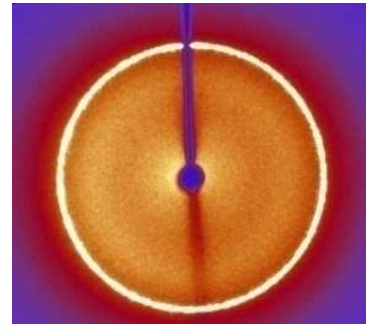


FIG. 3 Diffraction sur un capillaire de 300µm de diamètre contenant de la poudre de Silicium

2.3.3 Traitement objectif des images pour l'extraction du profil de diffraction

L'extraction du profil azimutal associé au plan cristallin [200] se fait en deux étapes :

- Détermination du rayon du cercle [200] par méthode inverse, en utilisant le rayon du cercle déterminé sur poudre,
- Détermination du profil azimutal sur le contour de ce cercle optimal en moyennant le niveau de gris sur un secteur de couronne d'extension choisie en rayon et en angle.

De façon plus détaillé, le cercle optimal est déterminé en utilisant la fonction coût de la forme suivante :

$$f(r) = - \frac{\int_0^{2\pi} I(r, q) dq}{\int_{r_x}^{r_y} \int_{\theta_x}^{\theta_y} I(x, y) dx dy} \quad (1)$$

où r_x et r_y la résolution de l'image, et où $I(r, q)$ représente l'intensité du pixel de coordonnées (r, q) . Grâce aux paramètres radial dr_2 et angulaire dq_2 , nous définissons ensuite, pour chaque position sur le contour, un secteur de couronne définie par les sommets $M(r \pm dr_2, q \pm dq_2)$. L'intensité du point $M(r, q)$ est alors définie comme la moyenne des intensités pixels contenus dans cette zone :

$$I(M(r, q)) = \frac{\sum_{i,j} P(i, j)}{N_{ij}} \quad (2)$$

où N_{ij} est le nombre de pixels contenu dans la zone polytopique et où $P(i, j)$ est l'intensité du pixel de coordonnée (i, j) . La technique ainsi utilisée permet de lisser le signal du profil azimutal et filtre ainsi le bruit

sur le signal mesuré. Nous noterons toutefois que les paramètres dr_2 et dq_2 doivent rester petits pour ne pas changer la forme du profil. dans ce travail, nous avons choisi les valeurs suivantes : $dr_2 = 25$ pixels et $dq_2 = 1^\circ$.

2.3.4 Estimation de l'AMF à partir du profil azimuthal.

L'estimation de l'angle des microfibrilles se fait à la suite de l'identification du modèle proposé [15]. Celui-ci décrit le profil azimuthal à travers l'équation :

$$y = A_0 + A_1 \exp\left(-\frac{(x-m_1)^2}{s_1^2}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{(x-m_2)^2}{s_2^2}\right) \quad (3)$$

L'angle des microfibrilles est alors donné par la relation empirique :

$$AMF = 0.6(s_1 + s_2) \quad (4)$$

Nous utilisons la méthode des moindres carrés, combinée à un algorithme du type simplexe, afin d'identifier le modèle précédent, et en déduire ainsi une estimation de l'angle des microfibrilles.

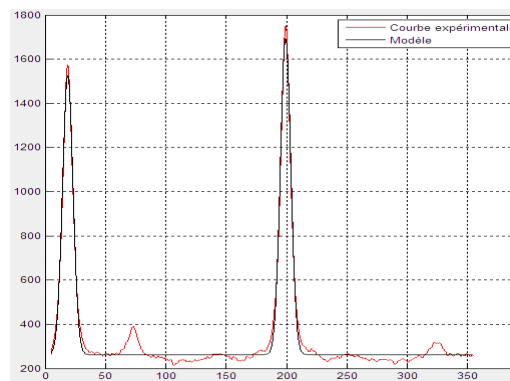


FIG 4. Exemple de profil extrait puis identifié.

3 Résultats et discussions

La Fig. 5a présente les résultats d'un essai de traction menée jusqu'à rupture sur un faisceau de fibres de chanvre d'une centaine de microns de diamètre, à une température de 21°C et une Humidité Relative de 25%. La fibre est exposée aux photons X à chaque incrément de charge, c'est-à-dire tous les 20 microns de déplacement. La courbe contrainte-déformation révèle une non-linéarité dans le premier tiers de la courbe souvent observée sur les fibres libériennes telles que le chanvre et le lin [10,11]. Cette non-linéarité est couramment attribuée dans la littérature à un redressement des microfibrilles de cellulose sous sollicitations axiales. Cette hypothèse n'a visiblement jamais été confirmée par des mesures locales de l'AMF jusqu'à ce jour, bien que plusieurs travaux de modélisation tendent à appuyer cette hypothèse [12, 13]. Le redressement des microfibrilles de cellulose pourrait également expliquer le phénomène de rigidification observé par plusieurs auteurs sous sollicitations cycliques [10,11,14]. Les premières mesures en diffraction aux rayons-X effectuées *in situ* sur le chanvre sont en faveur de cette hypothèse. Une diminution d'environ 3° (de 10,8° à 7,8°) est mesurée au niveau de l'AMF entre 0 et 2% de déformation longitudinale sur le faisceau de fibres (Fig. 5a). Cette variation de l'AMF est fortement non-linéaire. Il est possible de distinguer de 3 phases (notées I, II, III sur le graphe) correspondant aux 3 variations de rigidité de la fibre au cours de l'essai de traction. La variation de l'AMF semble être en phase avec ces variations de rigidité.

Cette figure illustre également très clairement la précision avec laquelle les mesures d'AMF peuvent être effectuées en utilisant le dispositif expérimental développé pour cette application (sensibilité de l'ordre du dixième de degré).

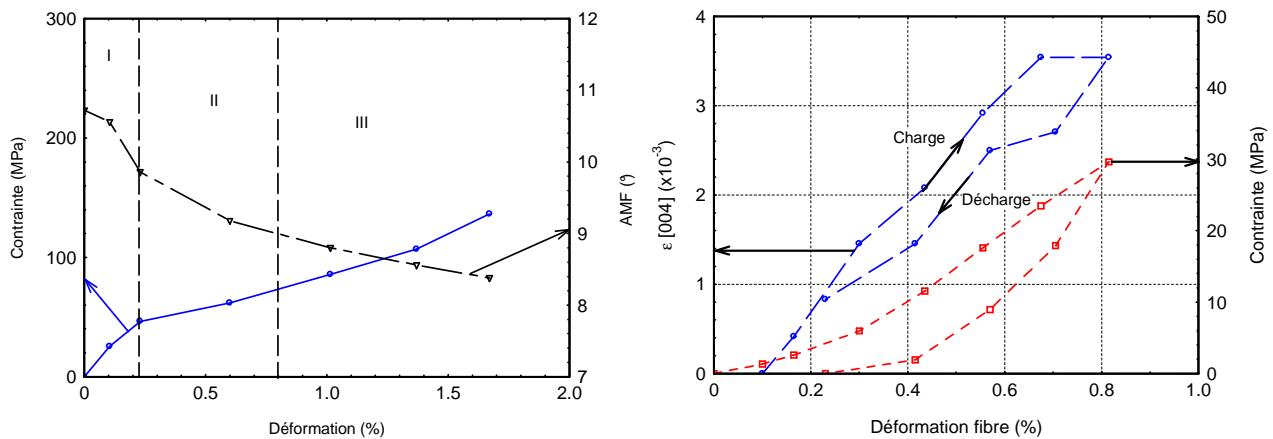


FIG. 5 – a. Evolution de l'AMF lors d'un essai de traction sur fibre de chanvre jusqu'à rupture ($T = 21^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 25\%$). b. Déformation des cristallites de cellulose sous contraintes de traction.

En détectant la variation du rayon d'une tâche de diffraction en fonction de la charge appliquée, les images de diffraction permettent également d'accéder à la déformation des cristallites de cellulose. La Fig. 5b montre un premier résultat obtenu sur l'évolution de la déformation du plan [004] des cristallites de cellulose en fonction du niveau de chargement. La traction de la fibre s'accompagne bien d'une extension longitudinale des cristallites de cellulose. Ces déformations semblent partiellement réversibles. Il faut cependant noter que ces mesures correspondent aux microfibrilles pour lesquelles l'inclinaison par rapport à l'axe de la fibre correspond à l'angle de Bragg. Des mesures complémentaires sont indispensables pour analyser la déformation des microfibrilles orientées selon l'AMF, afin d'avoir une meilleure compréhension du report de charge sur les cristallites de cellulose.

4 Conclusions

Ce papier présente un puissant outil de caractérisation des modifications microstructurales subies par les fibres végétales lorsqu'elles sont soumises à des chargements mécaniques selon l'axe de la fibre. Les premiers résultats montrent une relation intéressante entre le niveau de chargement, l'angle des microfibrilles et les déformations élastiques des cristallites de cellulose.

References

- [1] Bodros E., Pillin I., Montrelay N., Baley C., Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Comp Sci Tech*, 67, 462-470, 2007.
- [2] Zabler S., Paris O., Burgert I., Fratzl P., Moisture changes in the plant cell wall force cellulose crystallites to deform, *J Struct Biol*, 171, 133-141, 2010.
- [3] Kölln K., Grotkopp I., Burghammer M., Roth SV., Funari SS., Dommach M., Müller M., Mechanical properties of cellulose fibres and wood. Orientational aspects *in situ* investigated with synchrotron radiation, *J Synchrotron Radiat*, 12, 739-744, 2005.
- [4] Astley OM., Donald AM., The tensile deformation of flax fibres as studied by X-ray scattering, *J Mater Sci*, 38, 165-171, 2003.
- [5] Burgert I., Exploring the micromechanical design of plant cell walls, *Am J Bot*, 93(10), 1391-1401, 2006.
- [6] Matinschitz KJ., Boeseck P., Garvey CJ., Gindl W., Keckes J., Changes in microfibril angle in cyclically deformed dry coir fibers studied by in-situ synchrotron X-ray diffraction, *J Mater Sci*, 43, 350-356, 2008.
- [7] Placet V., Bouali A., Perré P., The possible role of microfibril angle of Hemp fibre during fatigue tests and its determination using Wide-Angle X-ray diffraction, *Mat & Tech*, accepted.
- [8] Peura M., Kölln K., Grotkopp I., Saranpää P., Müller M., Serimaa R., The effect of axial strain on crystalline cellulose in Norway spruce, *Wood Sci Technol*, 41, 565-583, 2007.
- [9] Bourmaud A., Morvan C., Baley C., Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber, *Ind Crop Prod*, 32, 662-667, 2010.
- [10] Baley C., Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase, *Compos Part A*, 33, 939-948, 2002.
- [11] Placet V., Characterization of the thermo-mechanical behaviour of hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites, *Compos Part A*, 40, 1111-1118, 2009.
- [12] Charlet K., Eve S., Jernot JP., Gomina M., Breard J., Tensile deformation of a flax fiber, *Procedia Engineering*, 1, 233-236, 2009.
- [13] Nilsson T., Gustafsson PJ., Influence of dislocations and plasticity on the tensile behaviour of flax and hemp fibres, *Compos Part A*, 38, 1722-1728, 2007.
- [14] Silva FA., Chawla N., Toledo Filho RD., An experimental investigation of the fatigue behaviour of sisal fibers, *Mat Sci Eng A*, 516, 90-95, 2009.
- [15] Evans R., Stuart S.A., Van der Touw J., Microfibril angle scanning of increment cores by X-ray diffractometry, *Proceedings of Appita General Conference*, 1996.