

## **Effet de la polymérisation par plasma sur l'adhésion interfaciale de fibres de basalte dans une matrice époxy**

### *Effect of plasma polymerization on the interfacial adhesion of basalt fibres in epoxy matrix*

**M.C. Seghini<sup>1,3</sup>, F. Sarasini<sup>1</sup>, J. Tirillò<sup>1</sup>, M.P. Bracciale<sup>1</sup>, V. Cech<sup>2</sup>, M. Zvonek<sup>2</sup>, L. Chocinski-Arnault<sup>3</sup>, D. Mellier<sup>3</sup>, F. Touchard<sup>3</sup>**

1 : Department of Chemical Engineering Materials Environment  
Sapienza Università di Roma  
Via Eudossiana 18, 00184 Rome, Italy

2 : Institute of Materials Chemistry  
Faculty of Chemistry, Brno University of Technology  
Purkynova 118, CZ-612 00 Brno, Czech Republic

3 : Département Physique et Mécanique des Matériaux  
Institut PPRIME, CNRS, ENSMA, Université de Poitiers,  
1, Av. Clément Ader, B.P. 40109, 86961 Futuroscope Cedex, France

### **Résumé**

Dans le but d'améliorer les performances mécaniques des composites à fibres de basalte et matrice époxy, différents types de traitement des fibres de basalte ont été comparés : un ensimage commercial, un traitement thermique capable d'éliminer cette couche d'ensimage et un procédé de polymérisation par plasma. Les fibres de basalte ont été caractérisées à la fois en terme de morphologie superficielle, par des observations FE-MEB, et en terme de composition chimique, par analyse IRTF. La qualité de l'adhésion interfaciale fibre/matrice a été analysée grâce à des essais de fragmentation sur des composites monofilamentaires. Les résultats montrent que le procédé de polymérisation par plasma est capable de créer un revêtement homogène de tétravinylsilane sur la surface des fibres de basalte, et donc de produire une augmentation significative de l'adhésion fibre/matrice. De plus, la rugosité de la surface des fibres de basalte non traitées et traitées a été mesurée par microscope à force atomique (AFM). Cette analyse met en évidence la corrélation qui existe entre la rugosité de surface et la qualité de l'adhésion interfaciale. Enfin, des observations de l'interface basalte/époxy par micro-tomographie par rayons X ont permis de confirmer les résultats obtenus lors des tests de fragmentation.

### **Abstract**

In an attempt to improve mechanical properties of basalt fibre/epoxy composites, the present work provides a comparison between the effects on the fibre/matrix interfacial strength of a commercial coupling agent, a thermal desizing treatment and a plasma polymerization process. The different basalt fibres were characterized in terms of surface morphology, by FE-SEM observations, and chemical composition, performing FTIR analysis. The interfacial adhesion has been investigated by single fibre fragmentation tests on single fibre composite samples. The plasma polymerization process was able to produce a homogeneous tetravinylsilane coating on the surface of basalt fibres, which results in a significant increase in the fibre/matrix adhesion. The surface roughness of the untreated and treated basalt fibres has been measured by AFM and a relationship between the surface roughness and the fibre/matrix adhesion quality was found. High-resolution microtomography ( $\mu$ -CT) has been used to support the analysis of the damage modes during fragmentation tests.

**Mots Clés** : Fibres de basalte; Interface/interphase; Liaison fibre/matrice ; Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

**Keywords**: Basalt fibres; Interface/Interphase; Fibre/matrix bond; Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

## **1. Introduction**

Les composites à fibres de basalte se sont fortement développés ces dernières années car ils présentent des propriétés intéressantes [1]. En effet, par comparaison avec les fibres de verre, le basalte présente une meilleure stabilité chimique et thermique, et de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, l'optimisation des composites à fibres de basalte nécessite encore d'améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice. En effet, une forte adhésion à l'interface permet d'obtenir un transfert efficace de la contrainte entre la matrice et les renforts et donc garantit l'amélioration des propriétés mécaniques du composite final. De nombreuses recherches ont été menées sur l'étude de l'interface entre les fibres de verre et une vaste gamme de matrices polymère, mais relativement peu d'études ont été consacrées aux fibres de basalte. Dans le but d'améliorer l'interface entre les fibres de verre et les matrices polymère, plusieurs stratégies ont été proposées, notamment : l'incorporation de nanocharges dans les formulations d'ensimage [2][3], l'introduction d'agents de couplage [4][5] ou la dispersion de nanocharges dans les matrices polymères [6]. Une autre méthode envisagée pour améliorer les performances des composites est le procédé de polymérisation par plasma, capable de déposer un film polymère homogène sur la surface des fibres, sans utilisation de solvants et à basse température, minimisant ainsi les risques d'une dégradation des propriétés mécaniques du substrat. Ce procédé s'est montré efficace pour les fibres de verre [7][8] mais, à notre connaissance, aucune étude n'est disponible sur les fibres de basalte. Le but de ce travail est donc d'évaluer les effets d'un traitement de déposition polymère par plasma sur les propriétés surfaciques, morphologiques et mécaniques des fibres de basalte.

## **2. Matériaux et techniques**

### **2.1 Matériaux**

Une résine époxy d'infusion Prime 27 et un durcisseur Prime 20, tous les deux fournis par GURIT, ont été sélectionnés pour cette étude. Une post-cuisson de 7h à 90°C a été réalisée pour obtenir une matrice époxy entièrement réticulée avec une Tg de 88°C. Dans ce travail, une mèche continue de fibres, fournie par Kamenny Vek, avec une densité linéaire de 1200 tex a été utilisée. Les fibres de basalte individuelles sont caractérisées par un diamètre de 13µm et par la présence d'un agent d'ensimage commercial compatible avec la résine époxy.

### **2.2 Traitements des fibres**

Afin d'éliminer la couche d'ensimage commercial de la surface des fibres de basalte, les faisceaux de fibres ont été traités thermiquement dans un four tubulaire (Lenton Thermal Designs Ltd) à une température de 400°C sous air pour une durée de 1h. Après le traitement thermique, un film mince de polymère a été déposé sur les fibres de basalte par le procédé de Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD). Pendant le traitement, un monomère de tétravinylsilane a été fragmenté et ionisé dans le plasma, produisant des espèces excitées, des radicaux libres et des ions qui ont été recombinaés pour former un film mince de polymère tétravinylsilane (TVS) sur la surface de la fibre de basalte.

### **2.3 Caractérisation morphologique et chimique**

Une étude morphologique de la surface des fibres de basalte non traitées, traitées thermiquement et traitées au plasma a été réalisée à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage (FE-SEM) :

le Zeiss Auriga et le Philips XL40. Une analyse de la rugosité des fibres de basalte non traitées et traitées a été réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) Bruker Dimension Icon. L'analyse topographique a été effectuée sur une zone de balayage de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  et en utilisant une fréquence de balayage comprise entre 0,3 et 0,5 Hz. La composition chimique des différents types de fibres de basalte a été étudiée par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les mesures infrarouges ont été effectuées avec un spectromètre Bruker Vertex 70 (Bruker Optik GmbH). Les spectres ont été enregistrés avec une résolution spectrale de  $3 \text{ cm}^{-1}$ , dans l'infrarouge moyen ( $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ ) en utilisant 512 scans.

#### **2.4 Essais de traction sur fibres**

Une caractérisation mécanique a été réalisée sur les fibres de basalte non traitées, traitées thermiquement et traitées au plasma. Les propriétés mécaniques ont été déterminées par des essais de traction sur des fibres individuelles conformément à la norme ASTM C-1557. Les essais de traction ont été effectués en utilisant une machine Zwick / Roell Z010 équipée d'une cellule de charge de 100N. Chaque essai a été effectué en contrôle de déplacement de traverse avec une vitesse de 2 mm/min. Au moins 30 fibres ont été testées pour chaque type de fibres de basalte. Avant les tests, toutes les fibres ont été conditionnées à  $45^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Le diamètre de chaque fibre a été mesuré à l'aide d'un microscope optique Nikon Eclipse 150L avec le logiciel d'analyse d'images Lucia Measurement.

#### **2.5 Tests de fragmentation sur composite monofilamentaire**

Dans le but d'analyser la qualité de l'adhésion interfaciale entre les différentes fibres de basalte et la résine époxy, des essais de fragmentation (Single Fibre Fragmentation Test – SFFT) ont été réalisés sur des éprouvettes de composites monofilamentaires [9]. Ces essais ont été réalisés sur une machine Instron E1000 ElectroPuls, avec une cellule de charge de 2 kN et en utilisant une vitesse de déplacement de traverse de 0,005 mm/min. Après chaque test de fragmentation, toutes les longueurs de fragment ont été déterminées à l'aide d'un microscope optique ZEISS Axio Imager. Pour étudier plus finement les phénomènes de décohésion interfaciale entre la fibre de basalte et la résine époxy, une analyse par biréfringence a été effectuée. Après les essais de fragmentation, une étude de la morphologie des faciès de rupture des composites monofilamentaires a été réalisée par FE-MEB.

#### **2.6 Microtomographie**

Une analyse par micro-tomographie par rayons X a été réalisée à l'aide d'un scanner UltraTom CT fabriqué par RX Solutions. Le système consiste en un tube à rayons X Hamamatsu fonctionnant à 20-100 kV/0-200  $\mu\text{A}$ , avec une puissance maximale de 20 W (configuration avec un filament d'hexaborure de Lanthane). Une résolution de  $1,5 \mu\text{m}$  a été utilisée dans ce travail, avec une tension d'accélération de 50 kV et un courant de 157  $\mu\text{A}$ .

### **3. Résultats et discussion**

L'analyse morphologique effectuée sur la surface des fibres de basalte de type commercial et traitées à  $400^\circ\text{C}$  pendant 1h, montre que le traitement thermique a permis d'enlever, ou au moins de détériorer, la couche d'ensimage présente sur les fibres de basalte. D'autre part, après le traitement PECVD, la présence de la couche polymère sur toute la surface des fibres de basalte a été confirmée à la fois par analyse morphologique au FE-SEM (Fig. 1) et par spectroscopie infrarouge. Une mesure de l'épaisseur du revêtement TVS a été réalisée par FE-SEM. Des valeurs d'épaisseur maximale et minimale de  $1,4 \mu\text{m}$  et  $0,8 \mu\text{m}$ , respectivement, ont été mesurées. Cette différence de valeurs d'épaisseur peut être due à un effet de couverture partielle des autres fibres présentes dans le faisceau de fibres au cours du procédé de déposition par plasma.

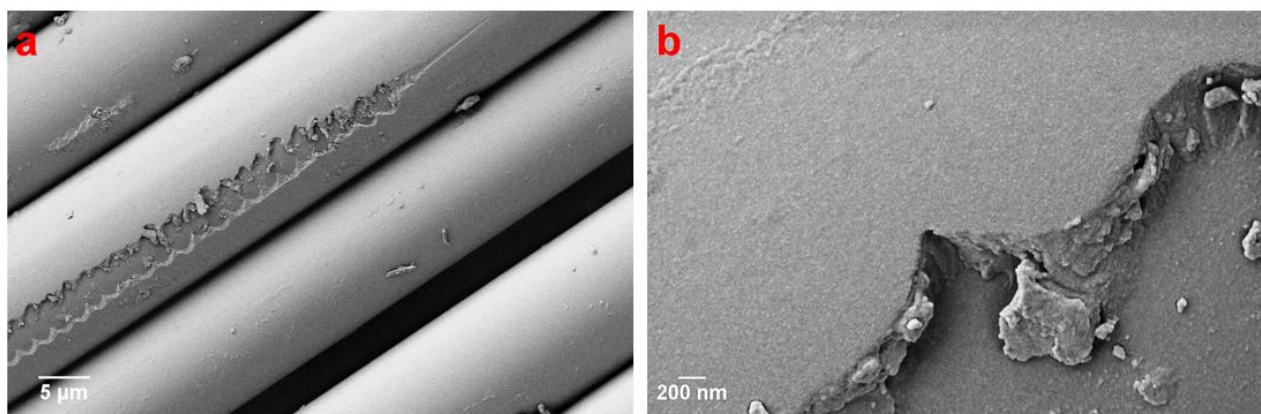


Figure 1 Micrographies électroniques à balayage des fibres de basalte revêtues au plasma: (a) micrographie montrant plusieurs fibres uniformément traitées et une fibre intentionnellement rayée, (b) vue détaillée du film polymère endommagé.

Des variations dans la topographie de surface ont été observées pour les différentes fibres de basalte (Tab. 1). Une rugosité de surface plus faible a été mesurée pour les fibres de basalte initiales, alors qu'une augmentation de la rugosité a été constatée pour les fibres de basalte soit traitées thermiquement soit traitées au plasma.

	Rugosité moyenne [nm]
<b>Basalte « commercial »</b>	$3.72 \pm 0.45$
<b>Basalte 400 °C - 1h</b>	$7.57 \pm 2.79$
<b>Basalte 400 °C - 1h + PECVD</b>	$7.46 \pm 2.23$

Tableau 1 Valeurs moyennes de rugosité pour les fibres de basalte commerciales, traitées thermiquement et traitées par plasma.

De plus, la caractérisation mécanique des fibres a montré une réduction significative de la résistance à la traction des fibres de basalte après leur exposition à une température de 400°C. Ce résultat peut être lié à l'effet de protection de l'agent d'ensimage présent à la surface de la fibre de basalte commerciale. En effet, le traitement thermique est capable de détériorer la couche d'ensimage protectrice de la fibre, révélant ainsi les défauts superficiels et donc réduisant ses performances mécaniques. La comparaison des résultats obtenus pour les fibres de basalte traitées thermiquement et traitées au plasma, montre une augmentation de la résistance à la traction après le dépôt du film de TVS. La polymérisation par plasma après le traitement thermique conduit donc à une récupération partielle des propriétés de traction des fibres. Dans le but d'analyser l'adhésion interfaciale entre les différents types de fibres de basalte et la matrice époxy des essais de fragmentation ont été réalisés sur des éprouvettes monofilamentaires. La qualité de l'adhésion interfaciale fibre/matrice a été caractérisée via les mesures des longueurs des fragments et des longueurs des zones de décohésion autour de chaque fragment (Tab. 2). Les valeurs de la résistance au cisaillement à l'interface (Interfacial Shear Strength - IFSS) ont ensuite été déterminées selon la formule proposée par le modèle de Kelly et Tyson, en utilisant (Eq.1) :

$$IFSS = \frac{\sigma_f(l_c) \cdot d}{2 \cdot l_c} \quad (\text{Eq. 1})$$

où  $d$  est le diamètre de la fibre,  $l_c$  la longueur critique du fragment et  $\sigma_f(l_c)$  la résistance en traction de la fibre pour une longueur égale à la longueur critique.

	$l_{\text{debonding}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$l_c$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\sigma_f(l_c)$ [MPa]	IFSS [MPa]
<b>Basalte « commercial »</b>	$192.5 \pm 80$	$675.2 \pm 109$	$3591 \pm 55$	$35.4 \pm 6$
<b>Basalte 400 °C - 1h</b>	$48 \pm 8$	$353 \pm 13$	$3282 \pm 27$	$60.5 \pm 3$
<b>Basalte 400 °C - 1h + PECVD</b>	$23.5 \pm 14$	$346 \pm 48$	$3948 \pm 101$	$75.4 \pm 10$

Tableau 2 Valeurs de la longueur de la zone de décohésion  $l_{\text{debonding}}$ , de la longueur critique des fragments  $l_c$ , de la résistance en traction de la fibre pour une longueur égale à la longueur critique  $\sigma_f(l_c)$  et de la résistance au cisaillement à l'interface (IFSS) pour les fibres de basalte avec les différents traitements.

Les valeurs déterminées pour les longueurs critiques de fragments et les valeurs d'IFSS (Tab. 2) montrent que la meilleure adhésion interfaciale est obtenue pour les fibres de basalte traitées par plasma. En comparant les résultats trouvés pour les fibres de basalte non traitées et traitées thermiquement, on peut noter que le traitement thermique semble avoir un effet positif sur l'adhésion interfaciale des fibres de basalte dans la matrice époxy. En effet, malgré la dégradation de la couche d'ensimage provoquée par l'exposition thermique, une diminution de la longueur critique et une augmentation des valeurs d'IFSS ont été produites par rapport aux valeurs trouvées pour les fibres de basalte commerciales. Ceci est un résultat inattendu et très intéressant car, normalement, les compositions chimiques de l'ensimage commercial sont étudiées et optimisées afin de favoriser le plus possible les liaisons chimiques entre les fibres et les matrices polymères. Une explication possible de ce résultat peut être attribuée à la modification de la topographie générée par l'exposition thermique de la fibre. Comme décrit précédemment, l'analyse topographique a mis en évidence une augmentation de la rugosité de surface des fibres de basalte après le traitement thermique à 400°C. Il est possible qu'une augmentation de la rugosité produise la présence d'accroches mécaniques entre la surface de la fibre de basalte traitée et la matrice époxy et donc une augmentation de la résistance interfaciale. Les propriétés biréfringentes de la résine ont été utilisées pour observer les phénomènes de décohésion interfaciale entre les différentes fibres de basalte et la matrice époxy. Les Figures 2 a-b et 3 a-b montrent les différents types de biréfringence observés dans les composites monofilamentaires avec une fibre de basalte commerciale, une fibre de basalte traitée thermiquement et une fibre de basalte avec déposition par plasma. A partir de la figure 2-b il est possible de noter que la distance entre les maximums de la zone blanche de biréfringence correspond à la longueur de la zone noire, c'est à dire à la longueur de décohésion à l'interface entre la fibre de basalte et la matrice époxy.

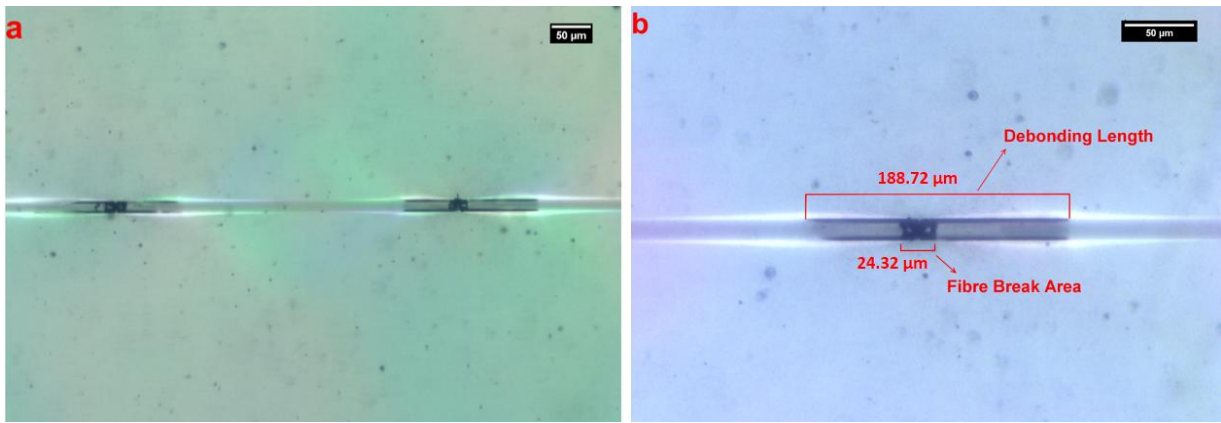


Figure 2 Micrographies optiques montrant le phénomène de biréfringence à l'interface (a) et la mesure de la longueur de décohésion (b) pour un composite monofilamentaire fibre de basalte non traitée/matrice époxy.

La longueur de cette zone a été considérée pour la mesure de la longueur de décohésion par microscopie optique (Tab. 2). Une analyse micro-CT a été effectuée sur des éprouvettes monofilamentaires à fibres de basalte commerciales et à fibres traitées au plasma. Les résultats ont confirmé que la zone noire observée par microscopie optique correspond bien à la zone de décohésion entre la fibre de basalte et la résine époxy. Les mesures montrent que les échantillons avec les fibres de basalte commerciales ont les valeurs de longueur de décohésion les plus élevées. Au contraire, une diminution et même une absence de la zone de biréfringence ont été obtenues, respectivement après le traitement thermique (Fig. 3-a) et après le procédé de déposition par plasma (Fig. 3-b).

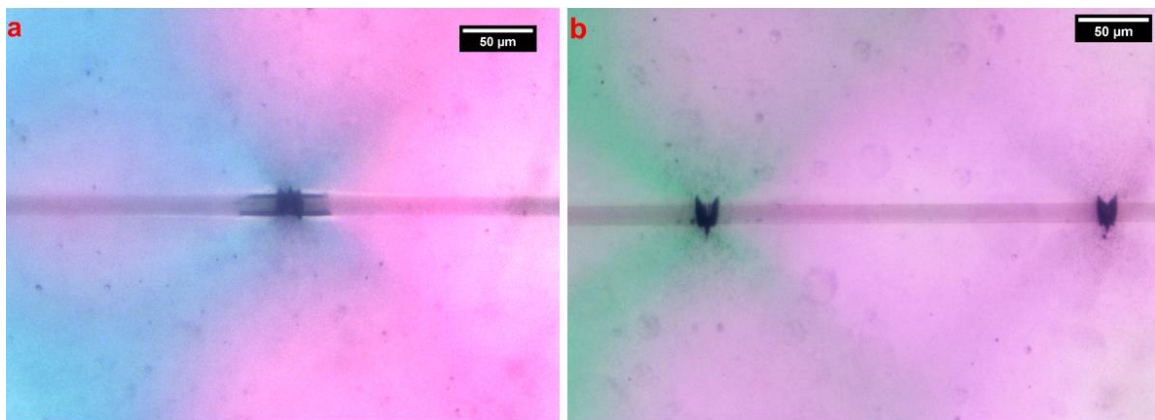


Figure 3 Micrographie optique montrant les zones interfaciales pour les systèmes fibre de basalte traitée thermiquement/époxy (a) et fibre de basalte traitée au plasma/époxy (b).

Ces résultats confirment la plus grande adhésion interfaciale avec la résine époxy obtenue après déposition de la couche de TVS sur les fibres de basalte. Une étude morphologique de la surface de fracture des éprouvettes monofilamentaires a également été réalisée après les essais de fragmentation. Encore une fois, les observations ont confirmé la meilleure qualité d'adhésion entre la fibre de basalte traitée par plasma et la résine époxy. Contrairement aux fibres non traitées et à celles traitées thermiquement, qui ont montré des phénomènes de décohésion partielle, les éprouvettes avec des fibres traitées au plasma montrent une adhésion totale entre les fibres et la

matrice époxy. Ce résultat peut s'expliquer par la meilleure mouillabilité de la surface des fibres en raison de la formation de groupes polaires (hydroxyle et carbonyle) après la déposition du revêtement polymère.

#### 4. Conclusion

Dans ce travail, une comparaison a été effectuée entre les propriétés d'adhésion interfaciale de trois différents types de fibres de basalte avec une matrice époxy: (i) des fibres commerciales caractérisées par la présence d'un ensimage optimisé pour les matrices époxy; (ii) des fibres traitées thermiquement, afin d'éliminer l'agent d'ensimage; (iii) des fibres de basalte avec un revêtement polymère de tétravinylsilane déposé par un procédé de polymérisation au plasma. Des essais de fragmentation ont été réalisés sur des composites monofilamentaires pour déterminer les valeurs de la résistance au cisaillement à l'interface (IFSS). L'étude a montré que le procédé de déposition par plasma permet de créer un revêtement polymère qui favorise la liaison entre les fibres de basalte et la matrice époxy. En effet, les qualités d'adhésion des fibres de basalte traitées se sont révélées supérieures à celles des fibres commerciales. Une réduction de la zone de décohésion et de la longueur critique des fragments, ainsi qu'une augmentation de la valeur de l'IFSS, ont été obtenues grâce à la déposition de la couche de TVS. L'étude a aussi montré comment la topographie de surface peut jouer un rôle important sur l'adhésion interfaciale fibre/matrice : l'augmentation de la rugosité de la surface de la fibre favorise la formation d'interactions mécaniques entre la fibre et la matrice polymère.

#### Références

- [1] Fiore V, Scalici T, Di Bella G, Valenza A. "A review on basalt fibre and its composites", in *Compos Part B*, pp.74–94, 2015.
- [2] Wei B, Song S, Cao H. "Strengthening of basalt fibers with nano-SiO<sub>2</sub>-epoxy composite coating", in *Mater Des*, pp. 4180-4186, 2011
- [3] Wei B, Cao H, Song S. "Surface modification and characterization of basalt fibers with hybrid sizings", in *Compos Part A Appl Sci Manuf*, pp. 22-29, 2011.
- [4] Greco A, Maffezzoli A, Casciaro G et al., "Mechanical properties of basalt fibers and their adhesion to polypropylene matrices", in *Compos Part B Eng*, pp. 233-238, 2014.
- [5] Sarasini F, Tirillò J, Sergi C et al., "Effect of basalt fibre hybridisation and sizing removal on mechanical and thermal properties of hemp fibre reinforced HDPE composites", in *Compos Struct*, pp. 394–406, 2018
- [6] Lee SO, Choi SH, Kwon SH et al., "Modification of surface functionality of multi-walled carbon nanotubes on fracture toughness of basalt fiber-reinforced composites", in *Compos Part B Eng*, pp. 47–52, 2015.
- [7] Cech V, Knob A, Lasota T et al., "Surface modification of glass fibers by oxidized plasma coatings to improve interfacial shear strength in GF/polyester composites", in *Polym Compos*, pp. 1–8, 2017.
- [8] Marks DJ, Jones FR. "Plasma polymerised coatings for engineered interfaces for enhanced composite performance", in *Compos Part A Appl Sci Manuf*, pp. 293–302, 2002.
- [9] Seghini MC, Touchard F, Sarasini F et al., "Interfacial adhesion assessment in flax/epoxy and in flax/vinylester composites by single yarn fragmentation test: Correlation with micro-CT analysis", in *Compos Part A Appl Sci Manuf*, pp. 66–75, 2018.