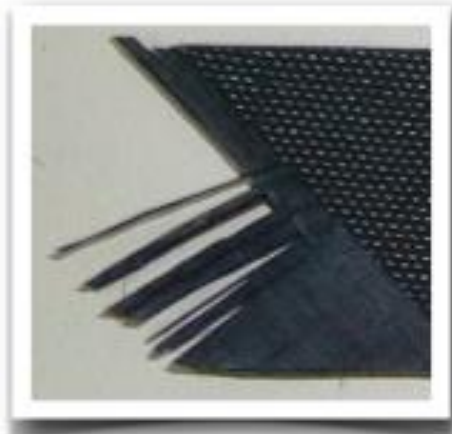
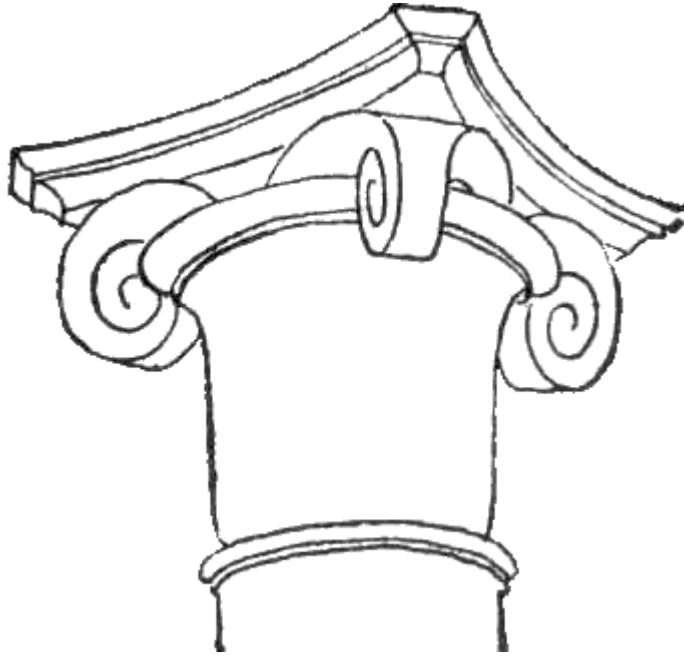




# Les matériaux composites

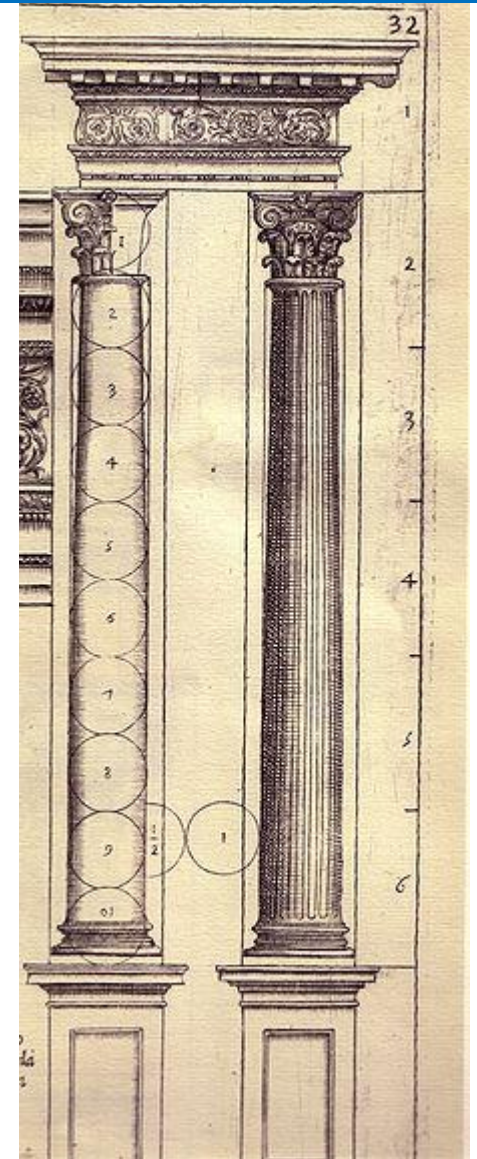


- Origine du mot composite ?



Ordre composite: continuation des trois ordres grecs: ionique, dorique et corinthien

- Une base ionique
- Un fût dorique
- Un chapiteau ionique ( volutes ) et corinthien (feuilles d'acanthé)







## 2. DEFINITION

Un composite est un **matériau hétérogène**, formé d'au moins deux constituants qui occupent des phases différentes ; ces constituants sont disposés selon une **organisation géométrique**, qui confère au composite des **propriétés supérieures** à celles des constituants pris séparément.

En général, les composites sont constitués par la combinaison polymérique, métallique ou céramique avec une ou plusieurs phases dispersées sous forme de fibres ou de particules métalliques, céramiques ou de verre, organiques. La matrice est continue et entoure la phase dispersée.

- Origine du mot composite
- Définition: association de plusieurs matériaux différents
  
- Histoire des matériaux composites:  
de l'Antiquité à aujourd'hui

Le torchis - Egypte



Matériaux naturels – préhistoire et antiquité

Tendons d'animaux, laine, soie - Mongolie

*l'acier de Damas* utilisé depuis l'Antiquité pour la fabrication des armes blanches

structure "par couches", dite *stratifiée*

Les lames forgées dans cet acier sont constituées d'une alternance de couches fragiles (dures) et ductiles (résistantes aux chocs), ce qui leur permet de conserver leur tranchant.





## Le béton armé – 1879

Le jardinier français **Joseph-Louis Lambot** a été le premier à avoir l'idée d'utiliser une armature de métal dans les mortiers. S'inspirant des techniques de moulage en sculpture, il fabriqua avec du fil de fer et du mortier des caisses pour orangers et des réservoirs (en 1845), puis une barque (en 1849). En **1855**, il déposa un brevet pour cette combinaison de fer et de mortier qu'il baptisa le "fercement". Avec cette nouvelle technique, il construisit un canot qui passa inaperçu à l'Exposition universelle de Paris.

# Histoire des matériaux composites

## Le béton armé – 1879

Un autre jardinier français **Joseph Monier** a également apporté sa contribution à la création du béton armé. Cet horticulteur paysagiste eut l'idée d'utiliser cette même technique pour solidifier les bassins, réservoirs d'eau et abreuvoirs. En 1867, il déposa à Paris une demande de brevet pour "un système de caisses-bassins mobiles en fer et ciment applicables à l'horticulture". Les années suivantes, il déposa six additifs et cinq nouveaux brevets et adapta sa technique à la construction de ponts.

Le français **François Hennebique** (1842 - 1921) coula la première dalle de béton armé en **1879**.

## Béton armé



(a)



(b)

(a) le béton seul (qui est lui-même un multi-matériau): mélange de ciment + sable et gravier.

(b) les armatures métalliques.

Résine phénolique renforcée avec des tissus – 1930

Polymère renforcé avec des fibres de verre – 1940

Fibres de Bore et de graphite – 1960

Fibres « Kevlar » - 1970



(a)



(b)



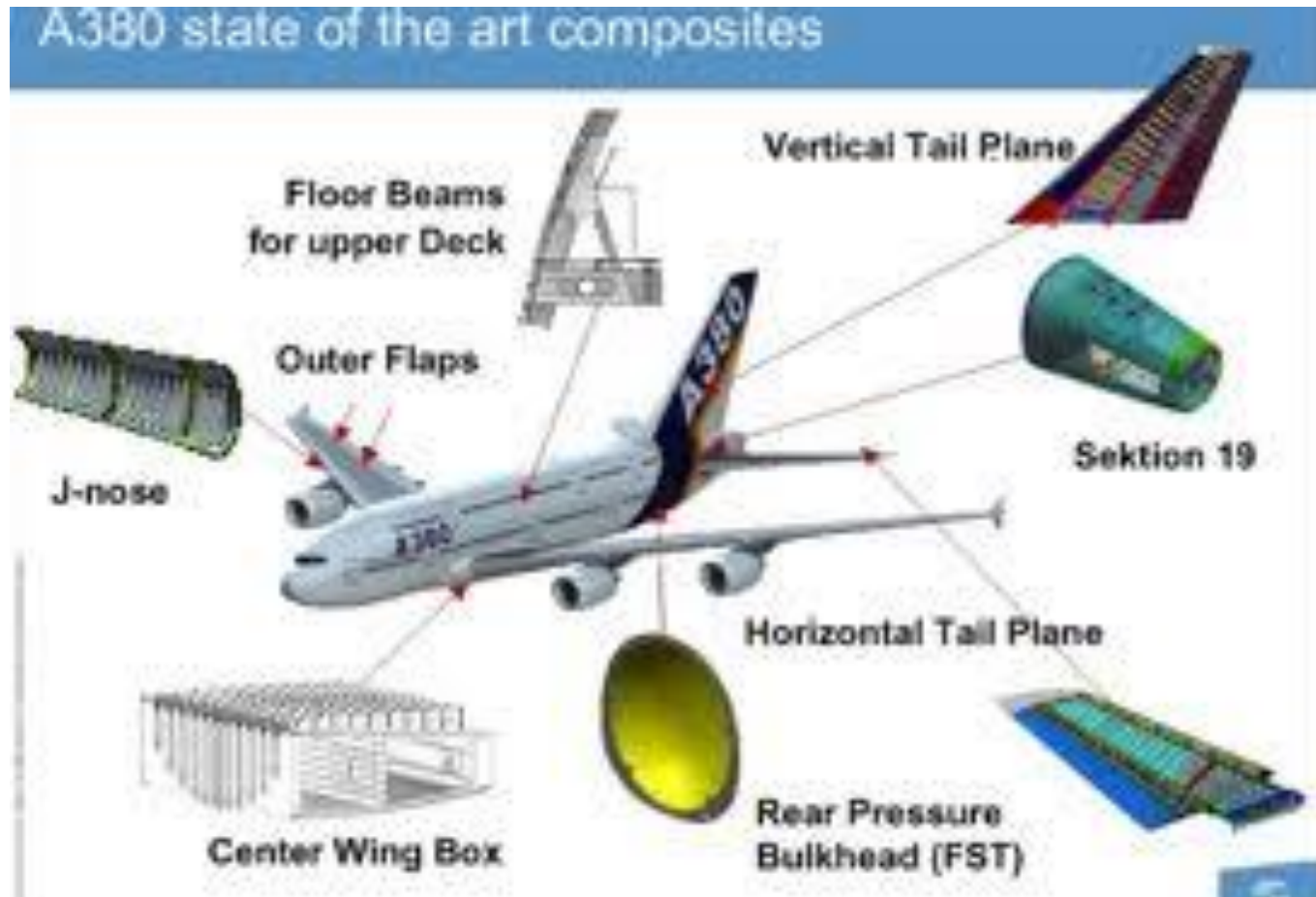
(c)

(a) un catamaran,

(b) le support de la charge utile d'Ariane 5,

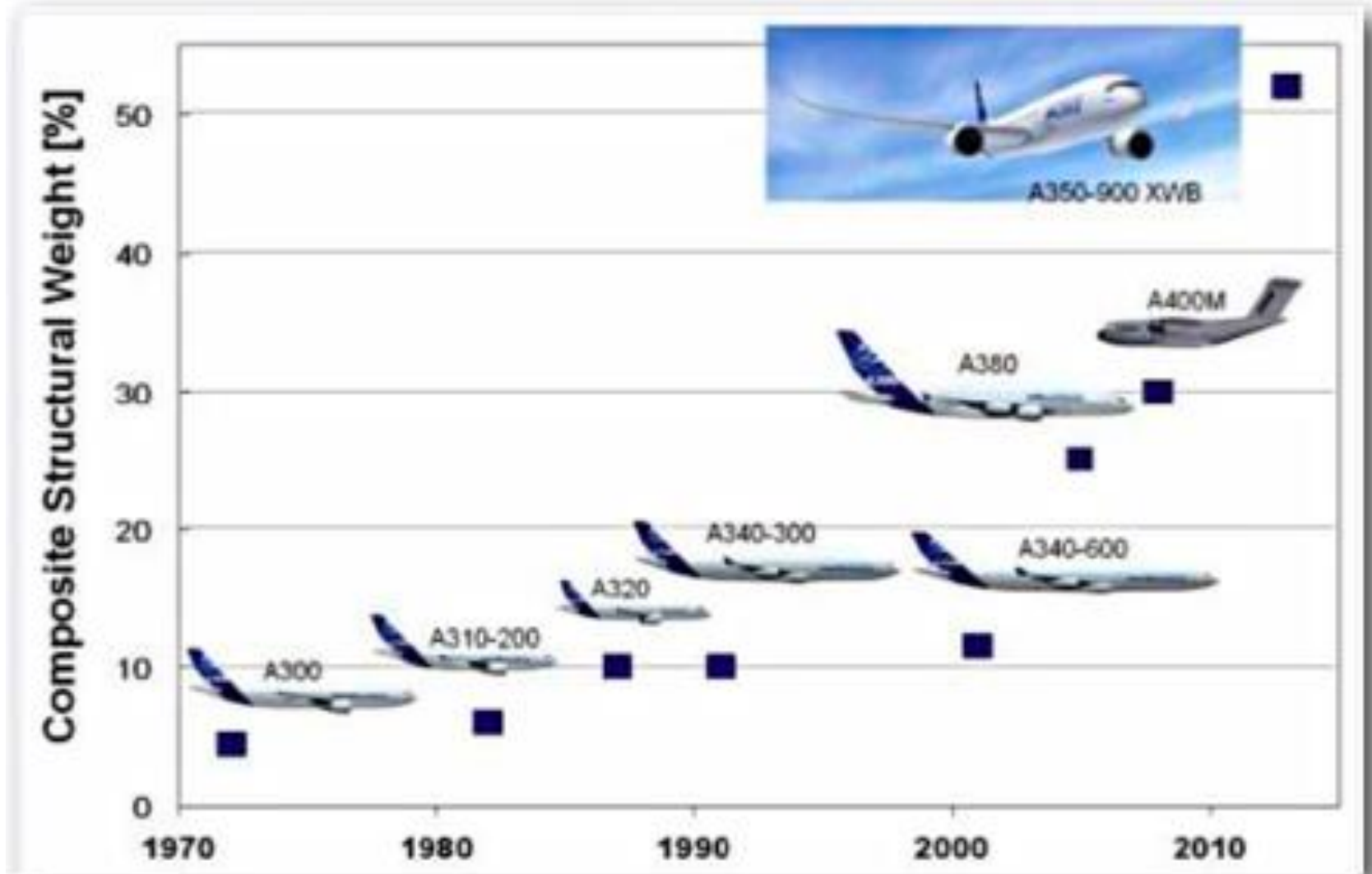
(c) des skis de compétition (image de Thomas Grollier).

## Nouvelles fibres et matrices





# Histoire des matériaux composites

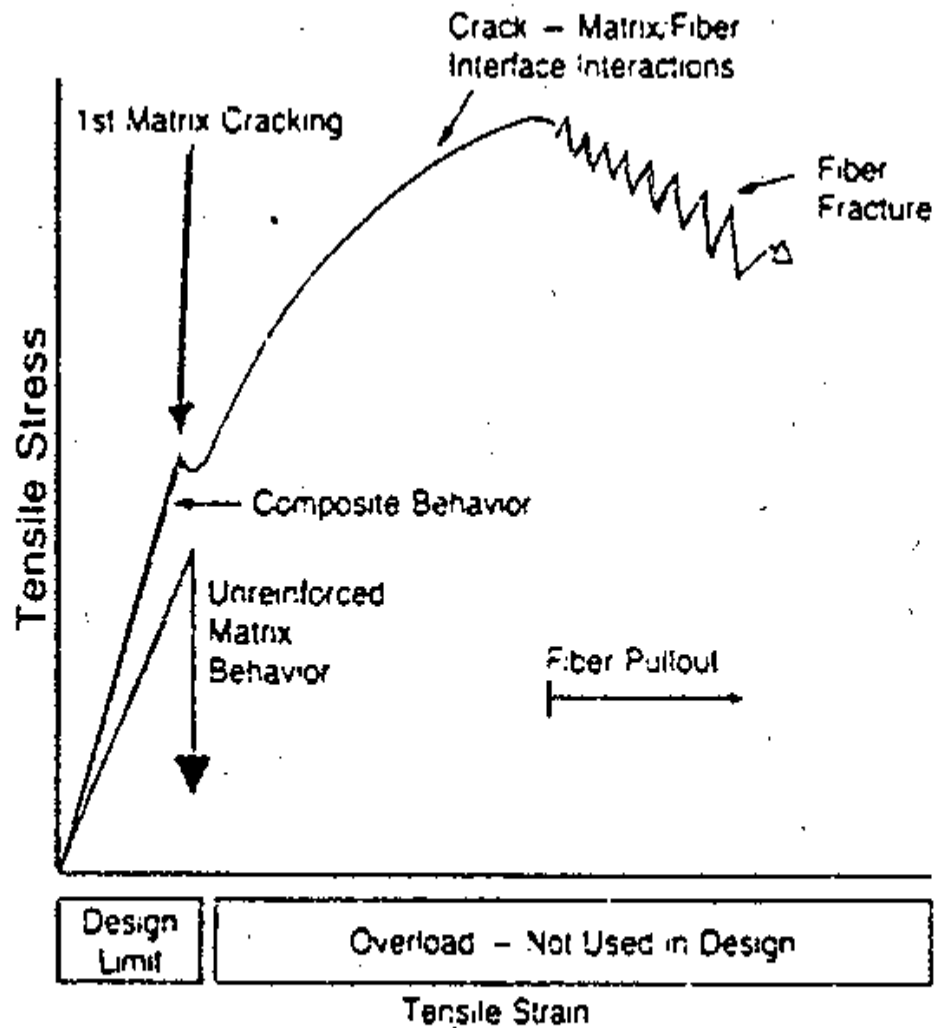


- Origine du mot composite
  - Définition: association de plusieurs matériaux différents
  - Histoire des matériaux composites: de l'Antiquité à aujourd'hui
- 
- Pourquoi des matériaux composites?

## *1.2. Pourquoi des composites?*

- ▶ Rapport résistance/densité élevé
- ▶ Grande rigidité
- ▶ Résistance à la corrosion
- ▶ Résistance à la fatigue
- ▶ Résistance au fluage
- ▶ Dilatation thermique contrôlée
- ▶ Isolant ou conducteur

## 1.2. Pourquoi des composites?

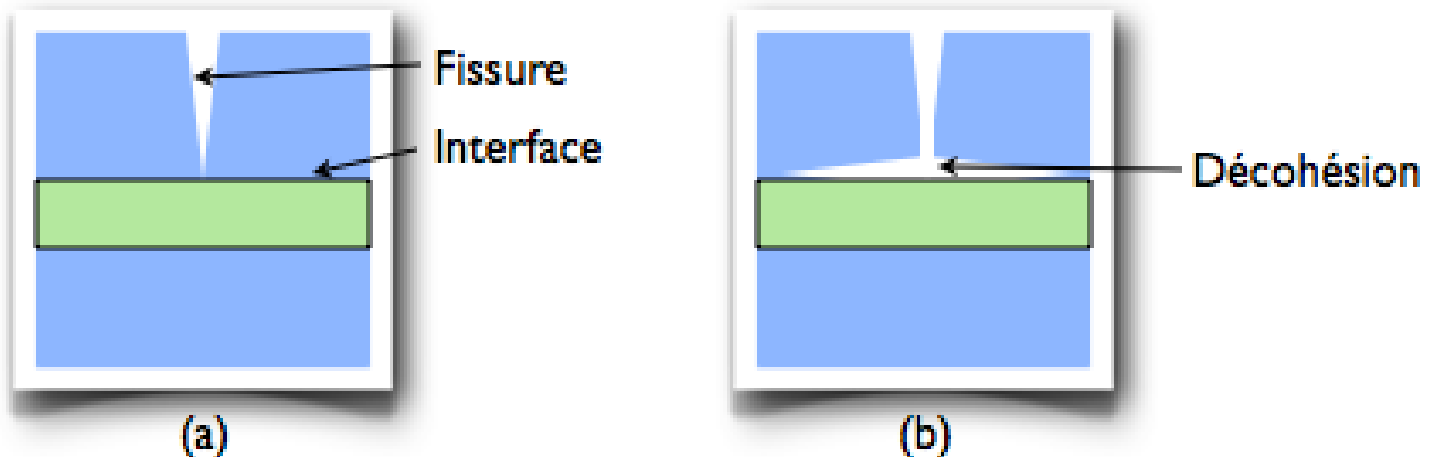


*Courbe typique contrainte/déformation pour une matrice céramique et un composite.*

## 1.2. Pourquoi des composites?

### Le rôle des interfaces

les interfaces ont la propriété de dévier les fissures : lorsqu'une fissure se propage dans la matrice et atteint l'interface (Figure (a)), elle ne traverse généralement pas cette dernière et les renforts ne sont donc pas endommagés. Au lieu de cela, la fissure change de direction et suit l'interface (Figure(b)). En d'autres termes, au lieu d'une rupture brutale, on observe plutôt une décohésion, c'est-à-dire un décollement progressif entre les renforts et la matrice





## 1.2. Pourquoi des composites?

les composites à base de fibres de verre longues, par exemple, sont bien plus résistants que le verre massif, alors que leurs propriétés mécaniques proviennent essentiellement des fibres de verre ! Ceci illustre un aspect fondamental des composites : **grâce à leur structure et leur géométrie, ils possèdent des propriétés que leurs constituants seuls n'ont pas.**

Soit une résine époxyde:  $K_{IC}$  peut passer de 1.6 à 93  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  lorsque 50% en volume de fibres de carbone.



- Origine du mot composite
- Définition: association de plusieurs matériaux différents
- Histoire des matériaux composites: de l'Antiquité à aujourd'hui
- Pourquoi des matériaux composites?
  - Matériau composite naturel:  
le bois

- ▶ Composites d'origine naturelle: bois, os,....

- ▶ **Composites synthétiques**

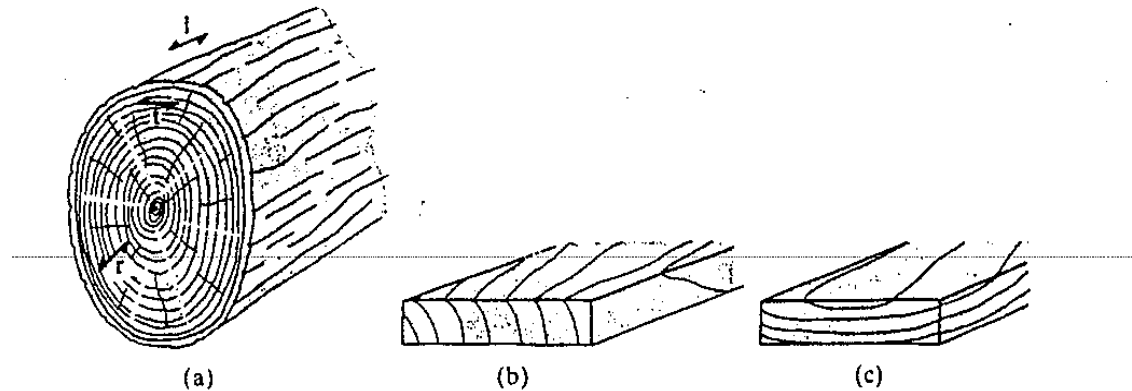
  - A. classement par morphologie et disposition des renforts

  - B. classement par nature de la matrice

## 1.3. Classification des matériaux composites

Avant d'aborder les différents types de matériaux composites, il est intéressant de remarquer que le matériau composite le plus ancien et qui, de plus, est naturel est le bois. Le bois est encore actuellement le matériau le plus utilisé si on se base sur le volume consommé. Ce matériau se distingue par

- 1°) un rapport résistance / poids élevé.
- 2°) des propriétés anisotropes.
- 3°) une bonne aptitude à être travaillé.



*Figure 1.3: Directions dans le bois.*

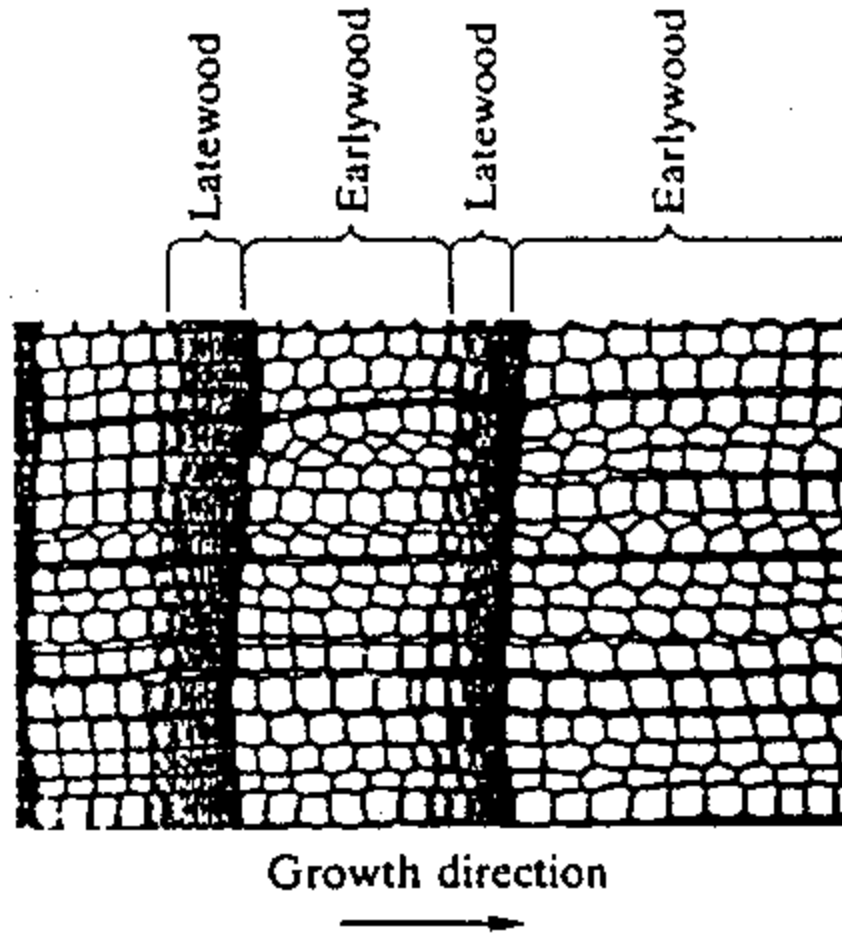
## I.3. Classification des matériaux composites

**Tableau I.1 : Propriétés de bois courants (12% d'humidité).**

PROPERTY	WHITE OAK	PAPER BIRCH	DOUGLAS FIR	WHITE PINE	REDWOOD (OLD ROUGH GROWTH)
Density, g/cm <sup>3</sup>	0.68	0.55	0.50	0.38	0.40
Hardness (radial), N†	6000	4000	2900	1900	2100
Young's modulus, MPa	12,300	11,000	12,500	10,100	9200
Longitudinal‡ (10 <sup>6</sup> psi)	(1.78)	(1.60)	(1.81)	(1.46)	(1.33)
Strength MPa (psi)					
Tension (radial)§	5.4 (780)	—	2.4 (350)	—	1.7 (250)
Compression (long.)	51 (7400)	39 (5700)	51 (7400)	35 (5100)	42 (6100)
Compression (radial)	7.4 (1100)	4.1 (590)	5.2 (750)	3.2 (460)	4.8 (700)
Modulus of rupture	105 (15,200)	85 (12,300)	87 (12,600)	67 (9,700)	69 (10,000)

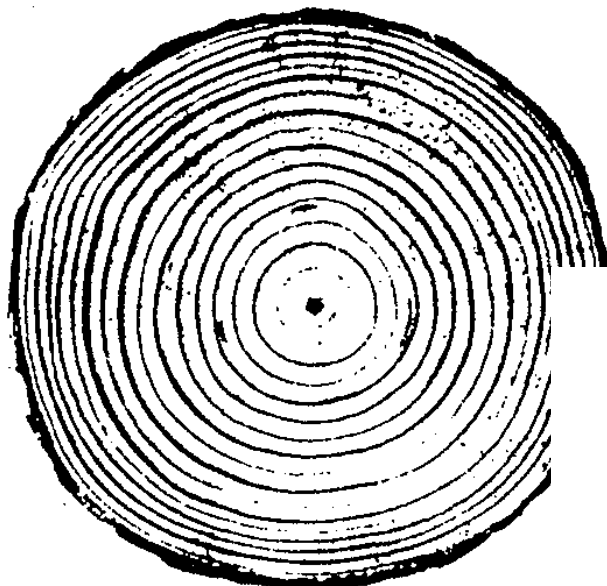


### I.3. Classification des matériaux composites

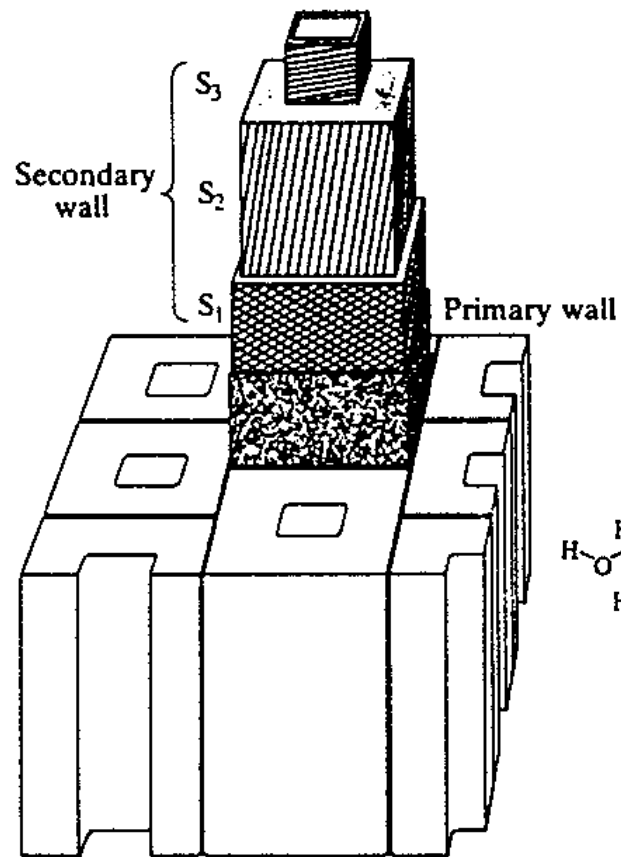


*Figure I.2: Microstructure du bois.*

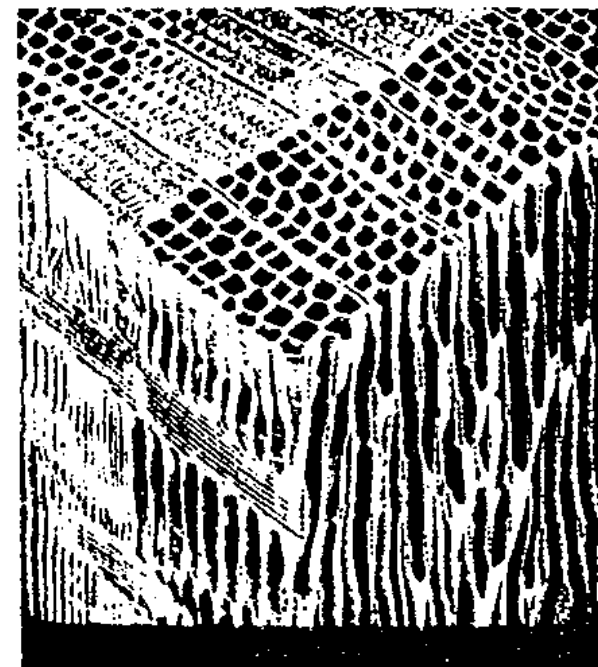
# 1.3. Classification des matériaux composites



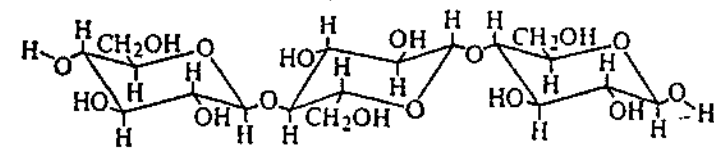
(a)



(c)



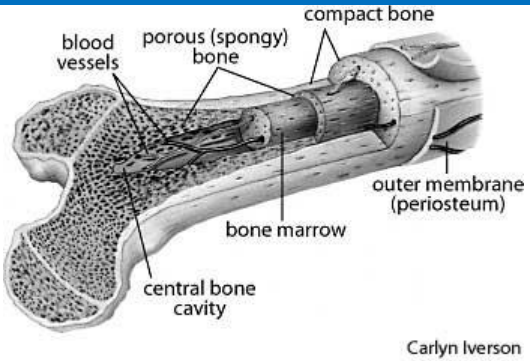
(b)



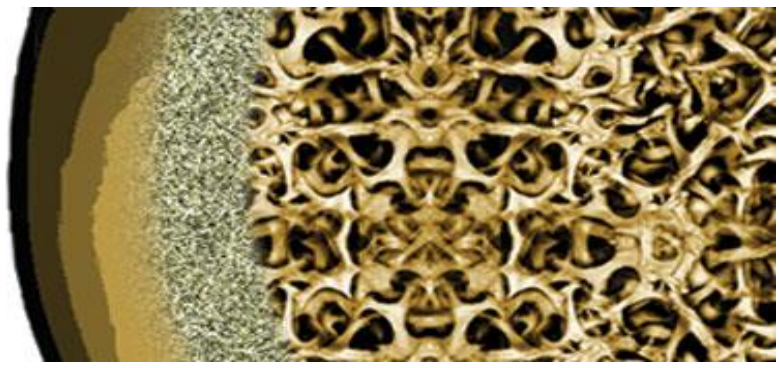
(d)

- Origine du mot composite
- Définition: association de plusieurs matériaux différents
- Histoire des matériaux composites: de l'Antiquité à aujourd'hui
- Pourquoi des matériaux composites?
- Matériau composite naturel: le bois
- **Matériau composite naturel:**  
l'os

# I.3. Classification des matériaux composites



Carlyn Iverson



Os compact

Os spongieux

**Compact bone**

**Spongy bone**

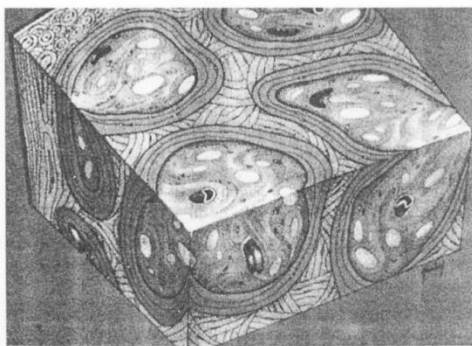
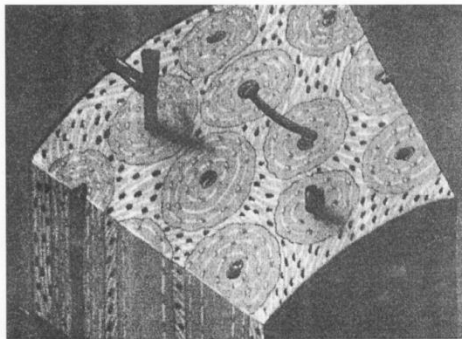


Porosity

$\Phi : 190-230 \mu\text{m}$

$V : 65\%$

$\sigma_c = 80-200 \text{ MPa}$

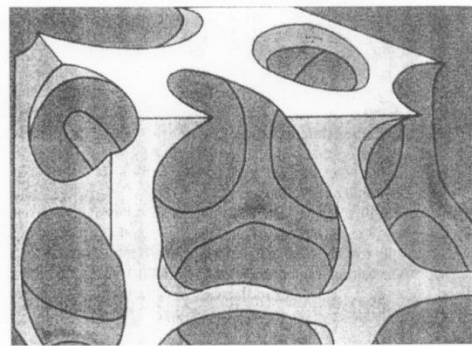
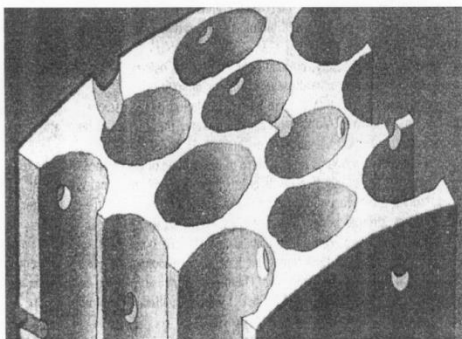


Porosity

$\Phi : 500-600 \mu\text{m}$

$V : 80\%$

$\sigma_c = \text{a few tenths MPa}$



$\varnothing$  moyen du canal = 190 à 230  $\mu\text{m}$   
Volume poreux = 65%

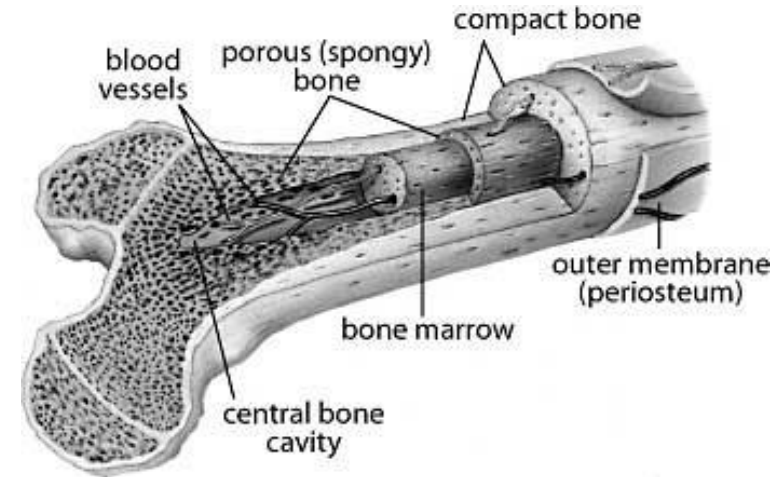
1

$\varnothing$  moyen du pore  $\approx 500$  à  $600 \mu\text{m}$

### L'os

Soit: une partie extérieure dense « os compact » entourant un noyau d'« os spongieux ».

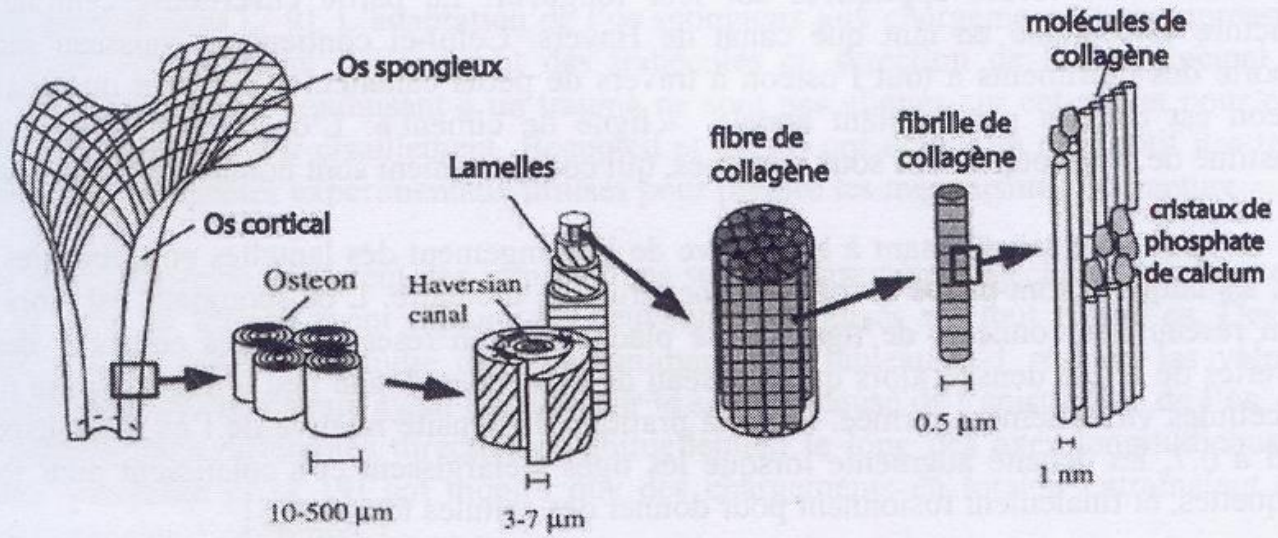
Soit: une structure en sandwich constituée de 2 feuilles d'os compact entourant l'os spongieux



Carlyn Iverson

La structure de l'os n'est pas lisse (bosses, trous...) pour permettre aux muscles, tendons, ligaments de s'y ancrer et servir de passage aux vaisseaux sanguins et aux nerfs





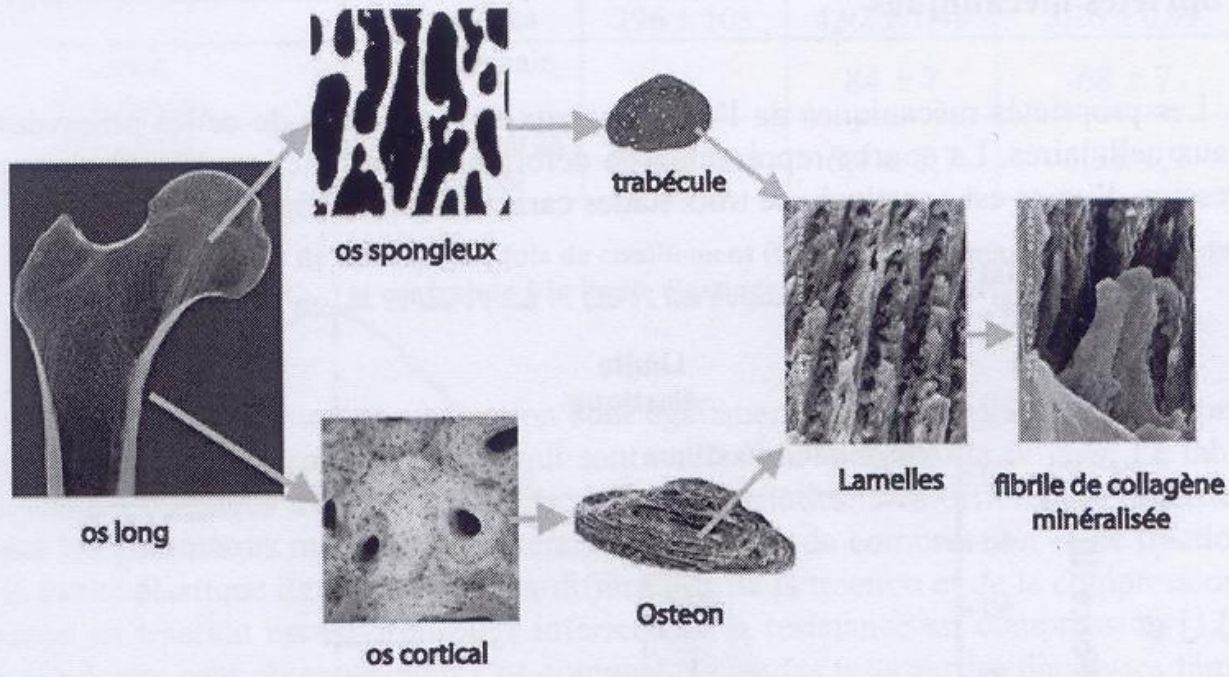
Microstructure

Nanostructure

Macrostructure

Sub-microstructure

Sub-nanostructure



La macrostructure est composée d'os spongieux et d'os cortical

65% de phosphate de calcium (HAP)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$

35% collagène, cellules et eau

Le collagène est un matériau

très flexible

limite d'élasticité en traction très élevée

constitué de longues chaînes d'acides aminés arrangées en triple hélice

La structure cristalline de la phase d'HAP lie les molécules de collagène ensemble.

Elles s'assemblent pour former des fibrilles qui elles-mêmes se rassemblent pour former des fibres qui s'organisent en lamelles

L'orientation des fibres dans les lamelles est anisotrope



Afin de former l'os compact, les lamelles sont arrangées en osteons: structures tubulaires à parois épaisses dans lesquelles les murs sont constitués de plusieurs couches de lamelles. La partie creuse (« canal de Havers ») contient un vaisseau sanguin qui apporte les nutriments.

L'**os spongieux**: arrangement de lamelles en trabécules. Les lamelles sont plates et forment une structure tubulaire.

La densité de l'os spongieux varie de 0.05 à 0.7.

# Matériaux composites

- Composites minéraux - organiques

HAP,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$

PMMA, PLLA, PE

But: - avoir la malléabilité du polymère pour faciliter la mise en forme

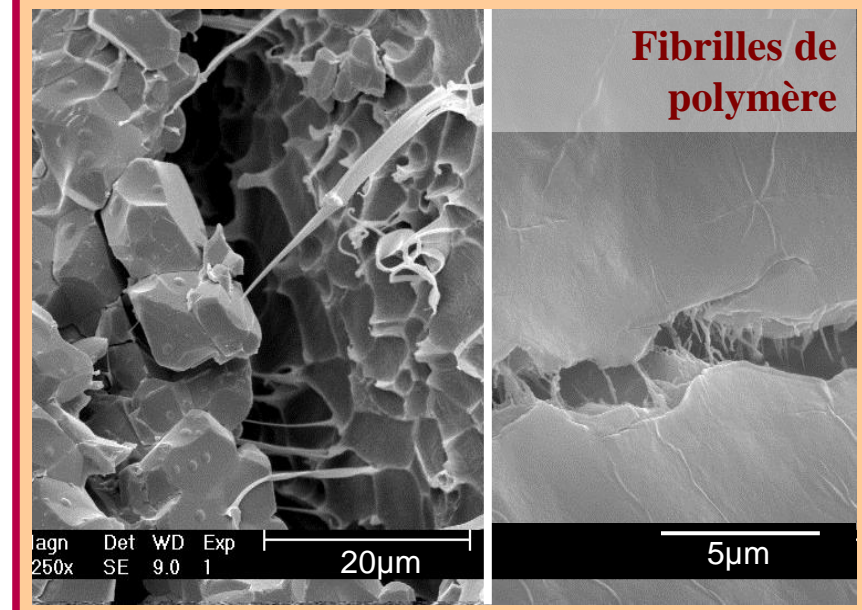
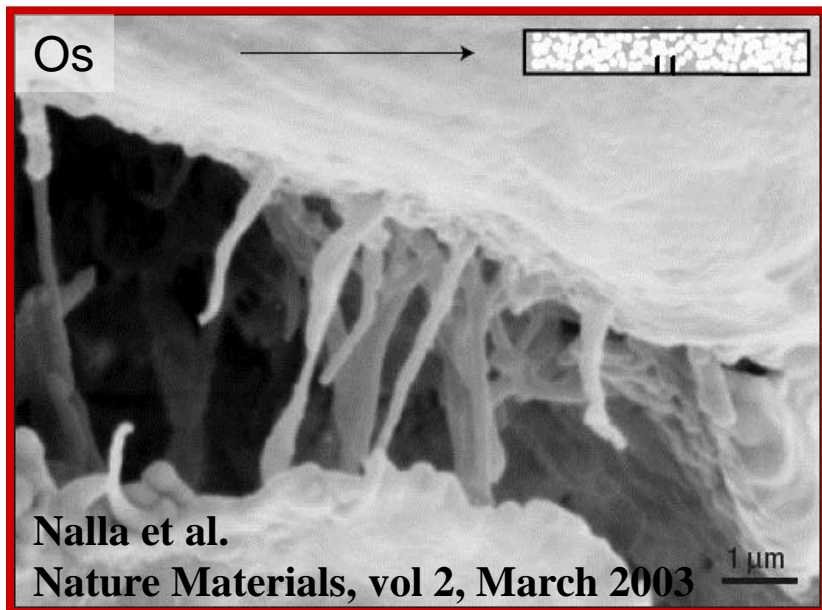
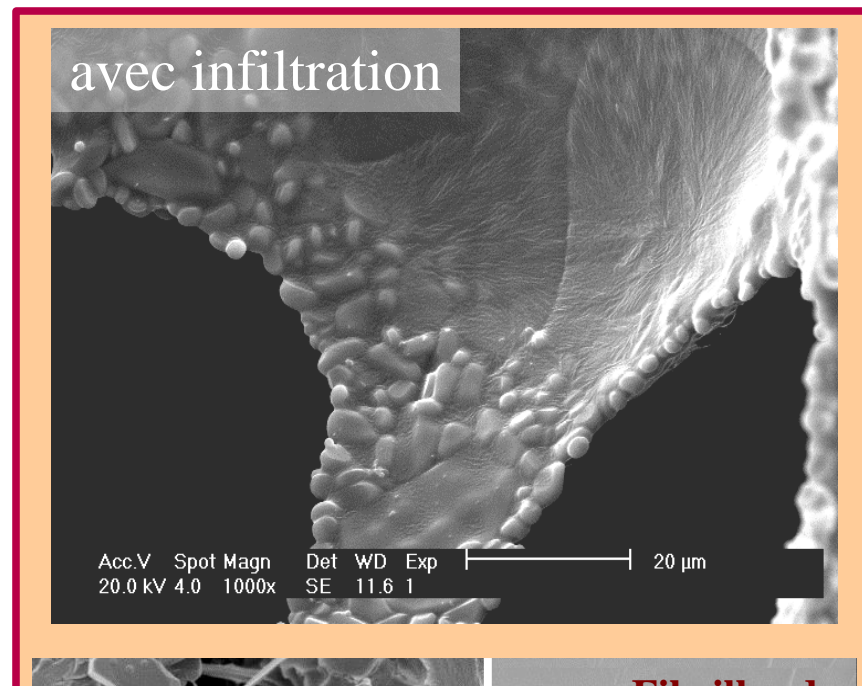
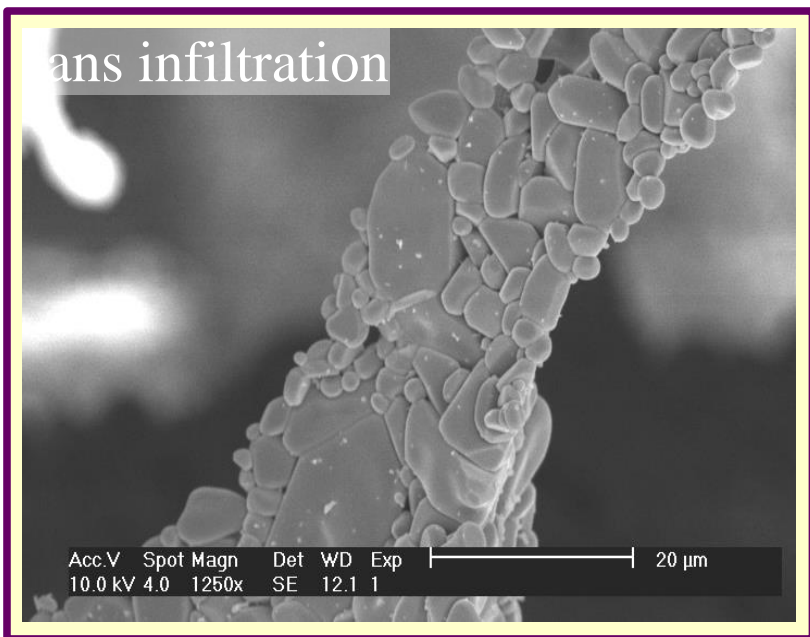
- avoir un E proche de celui de l'os

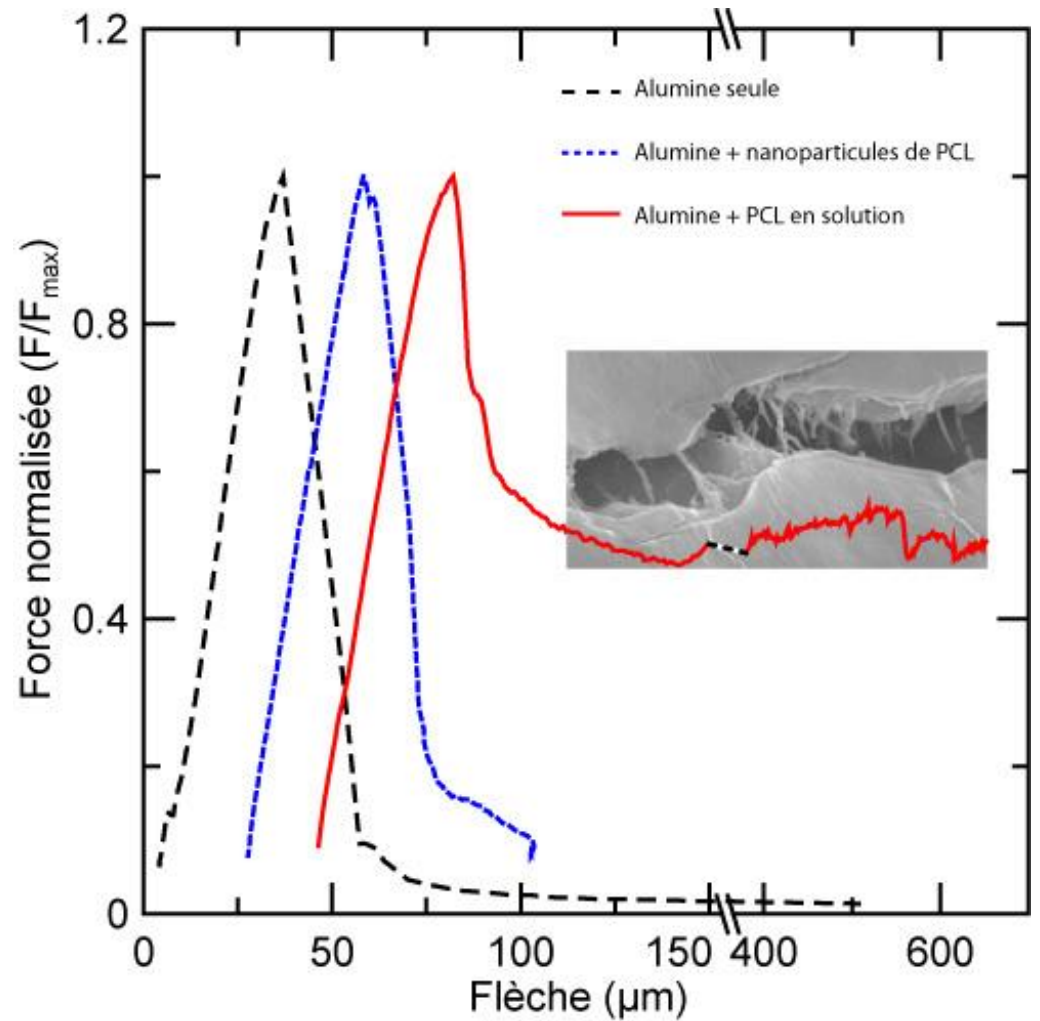
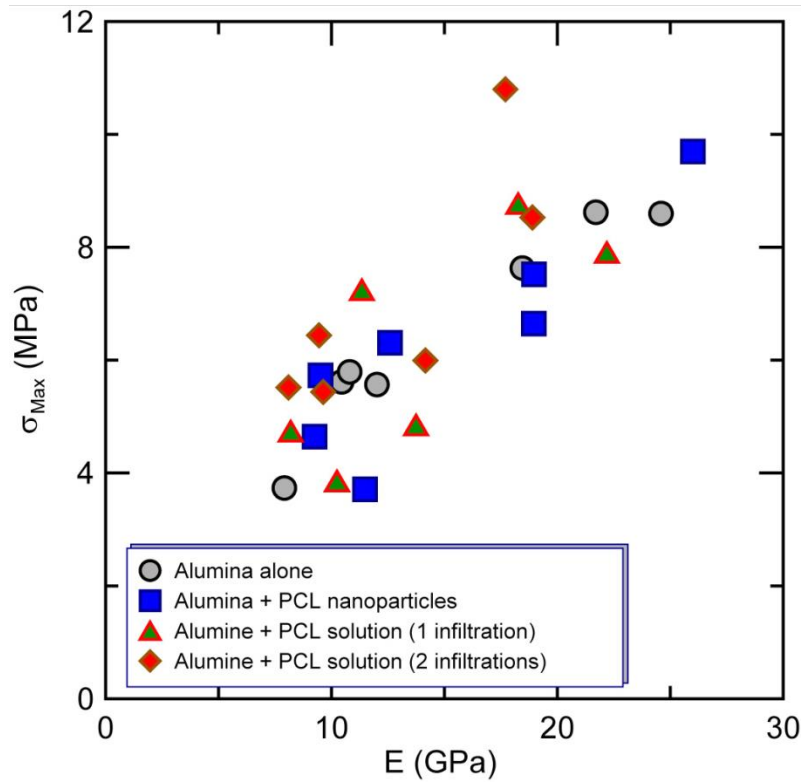
Composites biorésorbables ou non biorésorbables

- Composites vitrocéramiques A/W et bioverres dans matrices polymériques

- Composites HAP renforcés par nanotubes de carbone

# Vers une utilisation plus étendue -hybrides organique inorganique





- Origine du mot composite
- Définition: association de plusieurs matériaux différents
- Histoire des matériaux composites: de l'Antiquité à aujourd'hui
- Pourquoi des matériaux composites?
- Matériau composite naturel: le bois
- Matériau composite naturel: l'os
  - **Classification des matériaux composites**

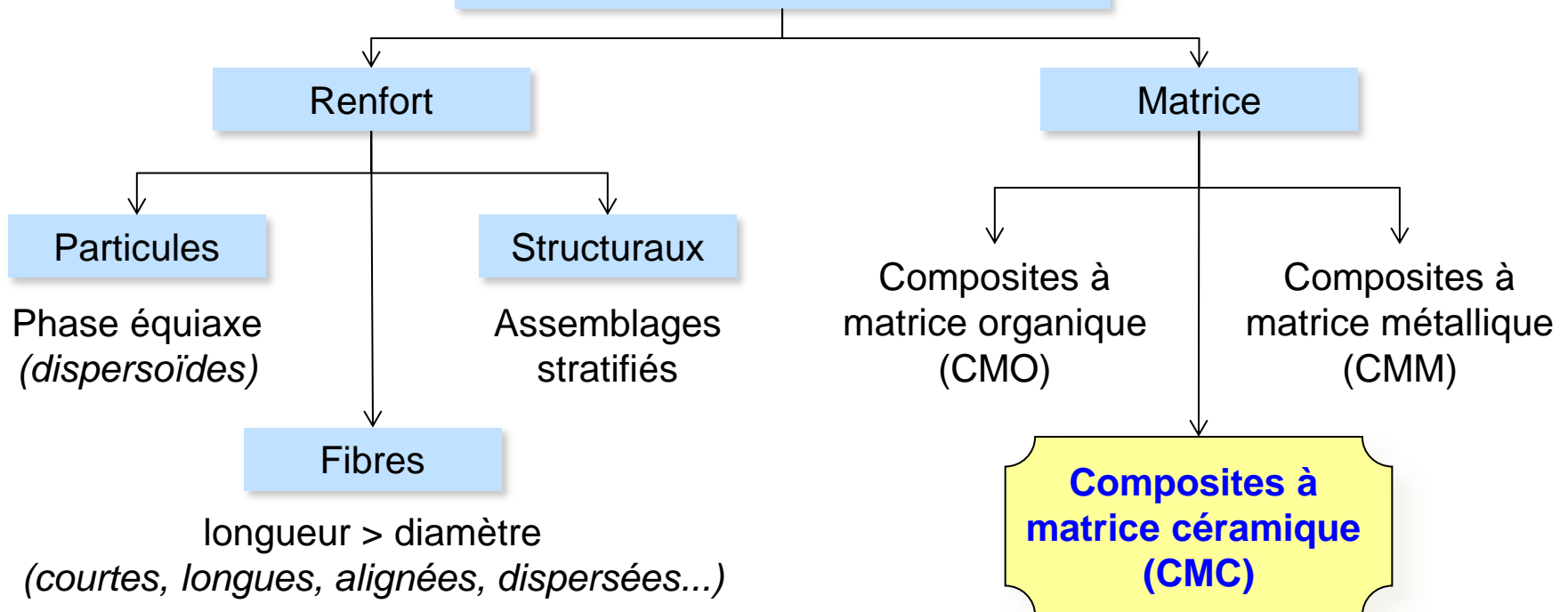
# LES COMPOSITES SYNTHETIQUES

## Composites synthétiques : principe de combinaison des propriétés

**Matériaux aux performances accrues**  
(propriétés plus intéressantes que celles des matériaux que le constituant)

Légèreté, rigidité, ténacité, résilience, durabilité, fiabilité... Renforcement de la résistance à chaud, à froid, aux chocs, à la corrosion, à l'usure...

### Constituants d'un composite





# Renforcement des céramiques

Amélioration des performances d'une matrice céramique par introduction de renforts organiques, métalliques ou céramiques

## Exemples de consolidation d'un matériau bon marché (*travaux publics*)

Asphalte

Granulat rocheux enrobé de bitume (*liant organique*)



Revêtement de chaussée

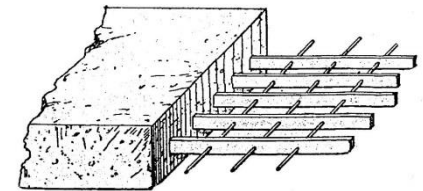
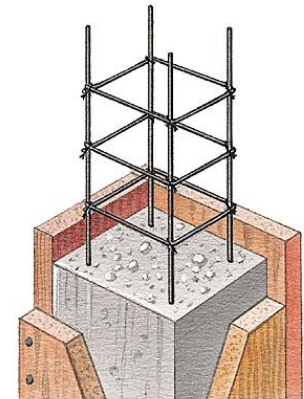
Béton

Gravier et sable enrobés de ciment (*matrice céramique*)



Béton armé

Renforts métalliques enrobés de béton (*matrice céramique*)



Brevet déposé en 1877 par Thaddeus Hyatt décrivant un procédé de construction en ciment armé.



# Classement des composites céramiques selon le type de renfort

Composites  
céramiques  
à renfort discontinu

## Céramiques à dispersoïdes

(particules de seconde phase,  
agrégats, fibres courtes, trichites)

**Isotropes** (isotropes transverses)

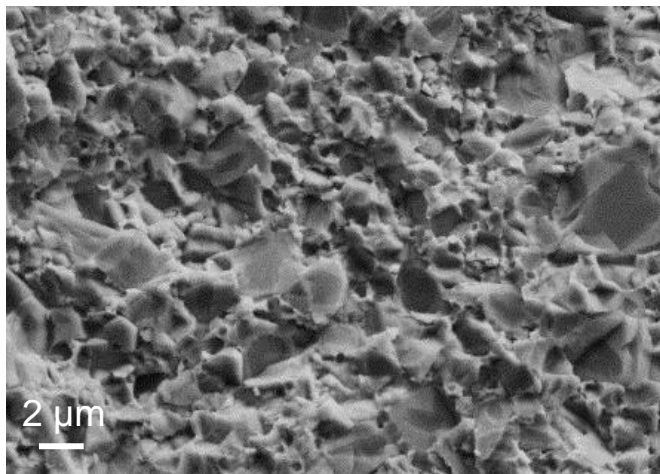
Composites  
céramiques  
à renfort continu

## Céramiques à fibres longues

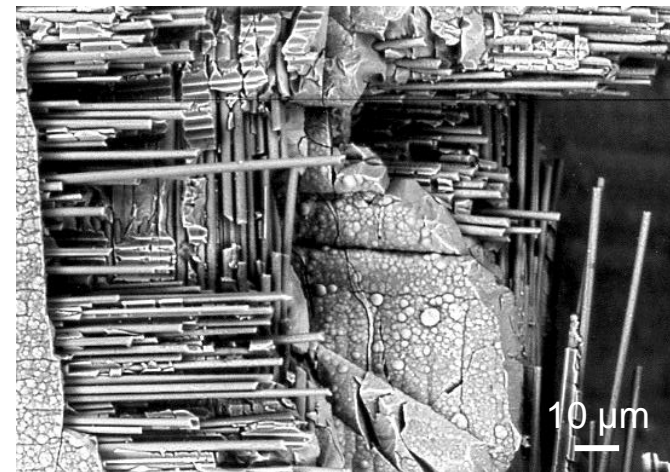
(fibres longues unidirectionnelles,  
multidirectionnelles)

**Anisotropes** (orthotropes)

Comportement à la **rupture** : rôle prépondérant des **interfaces** et des **interphases**

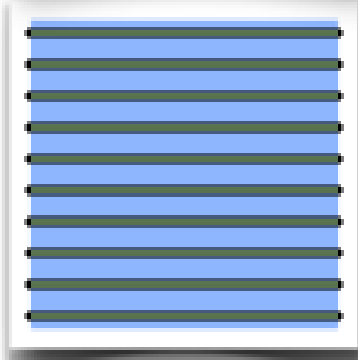
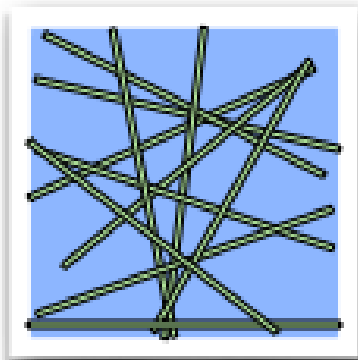


Augmentation de la **ténacité**



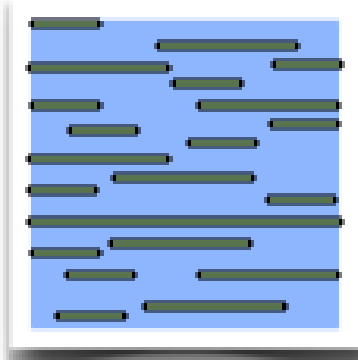
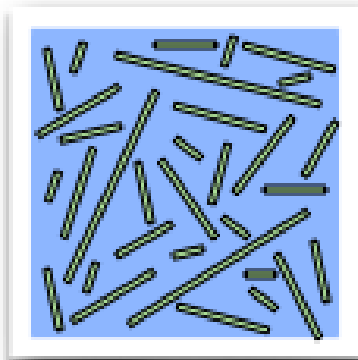
Augmentation de l'**énergie de rupture**

# A. Classement par morphologie et disposition des renforts



(a)

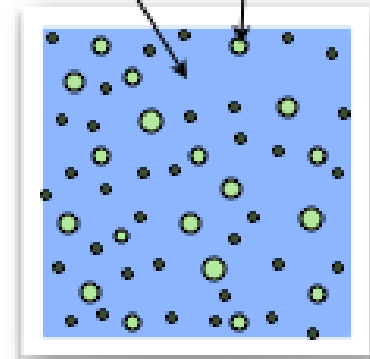
(a) fibres longues,



(b)

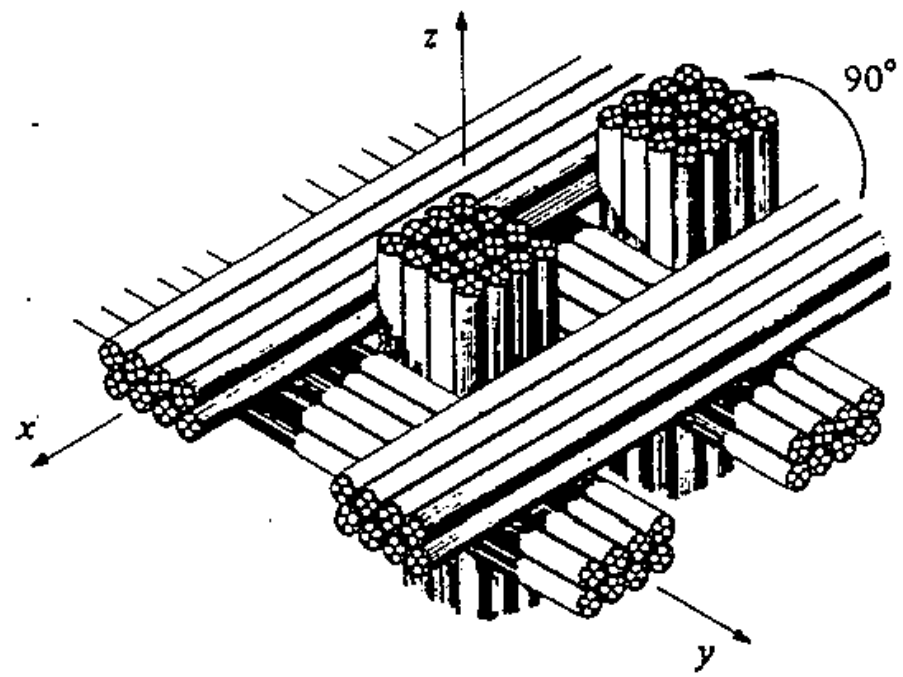
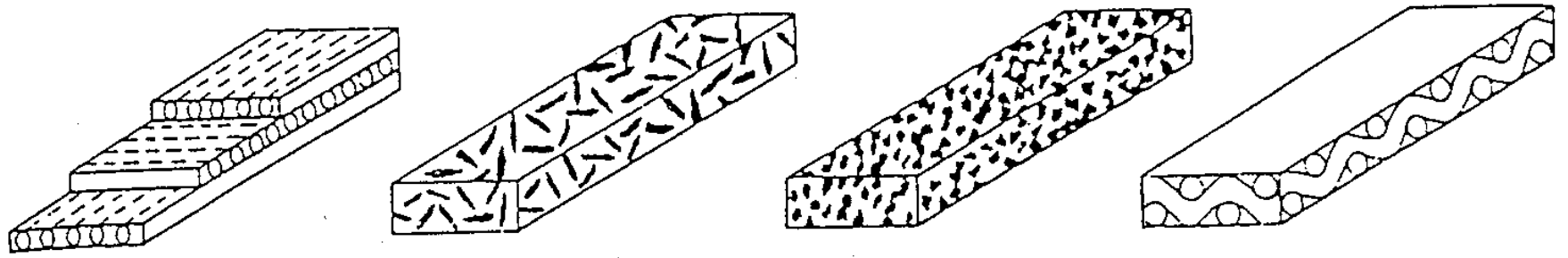
(b) fibres courtes,

Matrice      Renfort



(c)

(c) particules.



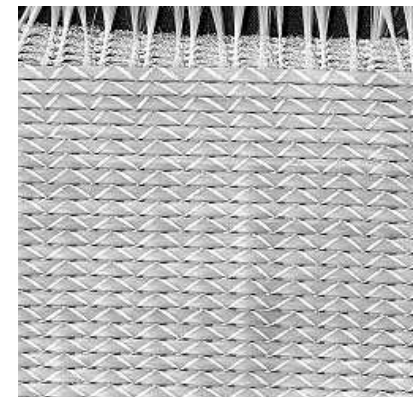
*Disposition de différents types de renforts de matériaux composites.*

# A 1. Composites renforcés par des particules

- **Grosses particules:** interactions particules-matrice ne peuvent être traitées au niveau atomique. Les particules sont plus dures et plus rigides que la matrice et les particules supportent une partie de la contrainte appliquée. Citons: béton (ciment + sable et gravier) , cermets...
- **Dispersion-strengthened composites:** les particules sont beaucoup plus petites (0.01 et 0.1  $\mu\text{m}$ ). Interactions particules-matrice se font au niveau atomique. La matrice supporte la majorité de la contrainte et les petites particules freinent et empêchent le mouvement des dislocations. Citons : métaux + particules d'oxydes (ODS)

## A.2 Composites renforcés par des fibres

- Discontinus: fibres courtes
- **Les unidirectionnels (UD)** : Dans une nappe UD, les fibres sont assemblées parallèlement les unes par rapport aux autres à l'aide d'une trame très légère.
- Continus: fibres alignées « stratifiés »
  - Alignées
  - Orientées au hasard
- Tissés

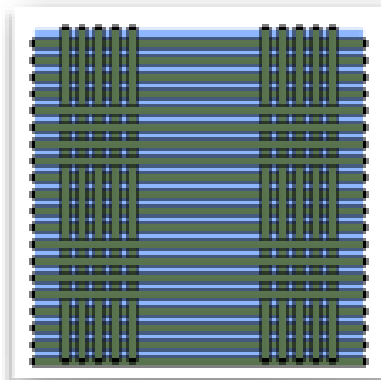


## Composites stratifiés

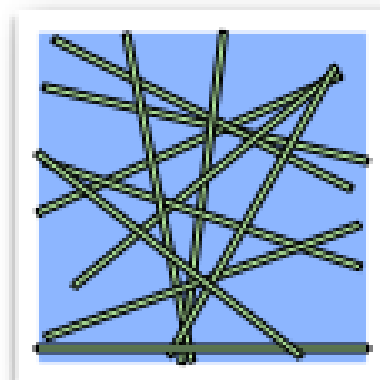
soit **des *tissus plans*** (a), ce qui donne un comportement plus ou moins anisotrope selon la proportion de fils dans les deux directions ;

soit **un *mat*** : les fibres sont disposées "en vrac" sans orientation privilégiée sur quelques couches (b), ce qui donne un comportement quasi-isotrope dans le plan ;

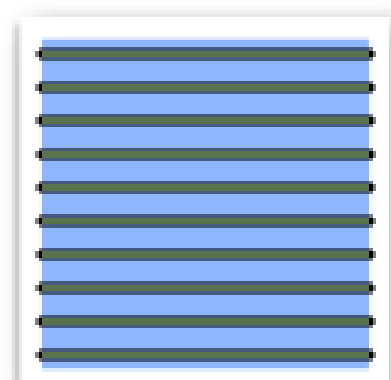
soit **un tissu *unidirectionnel*** : les fibres sont disposées parallèlement les unes aux autres sur quelques couches (c) et uniquement maintenues dans cette disposition par quelques fils de trame, ce qui donne un [comportement fortement anisotrope](#).



(a)



(b)



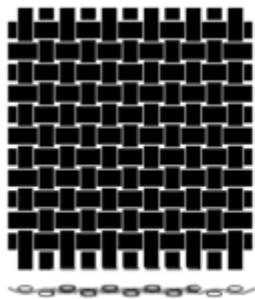
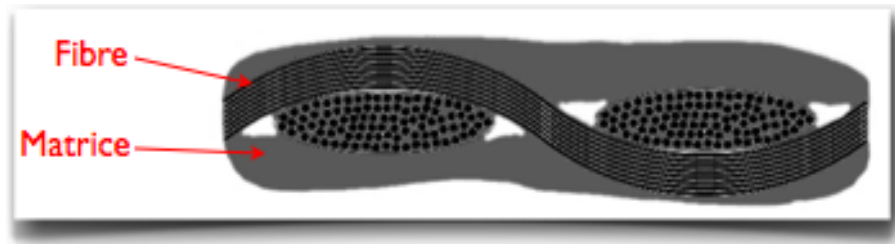
(c)

# Composites tissés

Les fibres sont tressées ou alignées en "câbles" nommés *torons* ou simplement *files*, comptant chacun quelques centaines ou milliers de fibres.

Ces fils sont ensuite tissés selon des motifs plus ou moins sophistiqués.

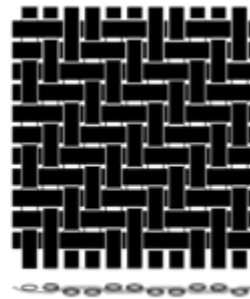
Une fois la mise en forme terminée, la matrice est présente à deux niveaux : au sein des fils (*ie.* entre les fibres), et au sein du tissu (*ie.* entre les fils)



(a)



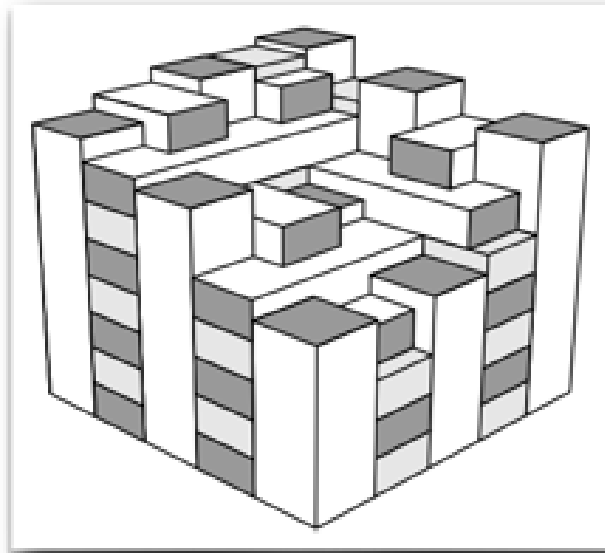
(b)



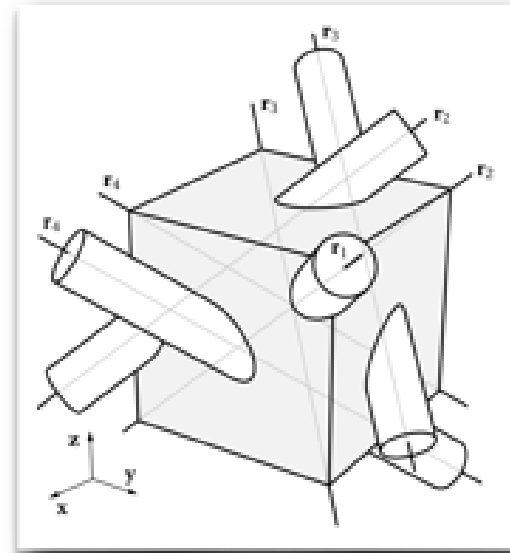
(c)

Exemples de tissus plans courants





(a)



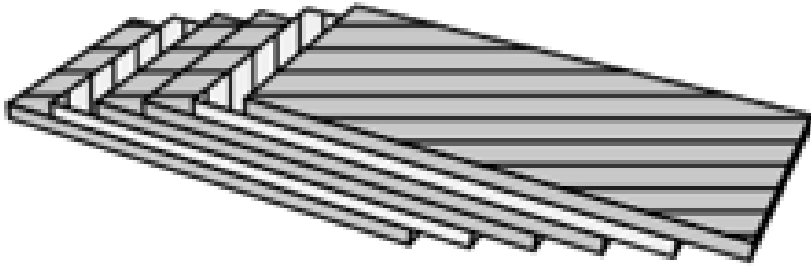
(b)

Exemples de tissus tridimensionnels : (a) tissu triorthogonal, (b) tissu "4D"  
(les renforts sont orientés selon les quatre diagonales d'un cube).

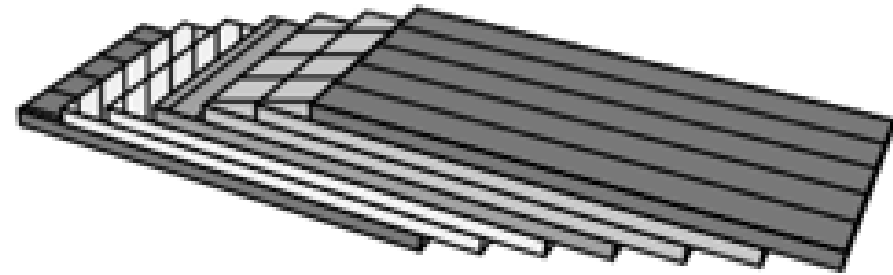
## A3. Composites structuraux

- Composite lamellaire: Feuilles superposées  
Citons: le bois ou FRP avec fibres continues et alignées.
- Sandwich: 2 feuilles extérieures résistantes séparées par un matériau moins dense.

## l'orientation des plis



(a)  $[-45/45/-45/-45/45/-45]$



(b)  $[0/45/45/90/-45/-45/0]$

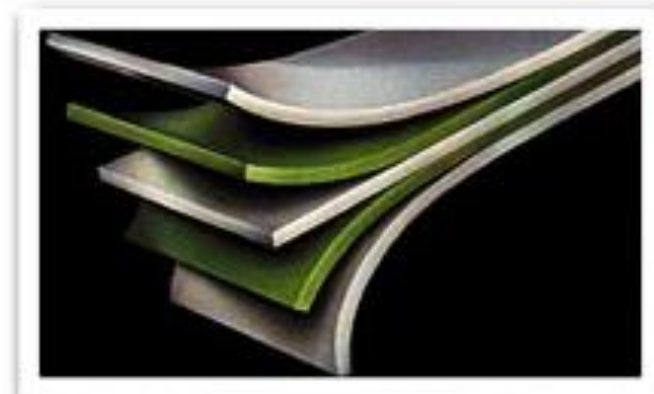
Exemples de multi-matériaux stratifiés :

(a) contreplaqué,

(b) GLARE (aluminium et composite verre/époxy).



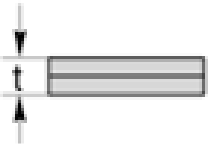
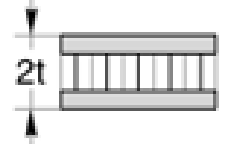
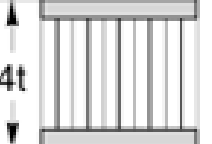
(a)



(b)

## Structures en sandwich

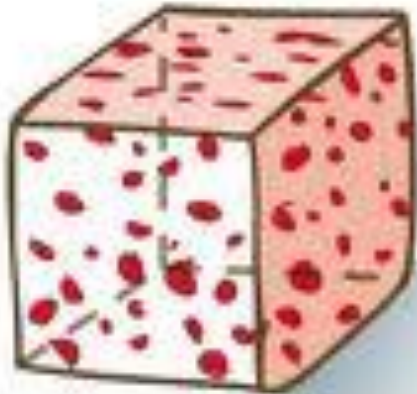


			
Rigidité relative	1.0	7.0	37.0
Résistance relative	1.0	3.5	9.2
Masse relative	1.0	1.03	1.06

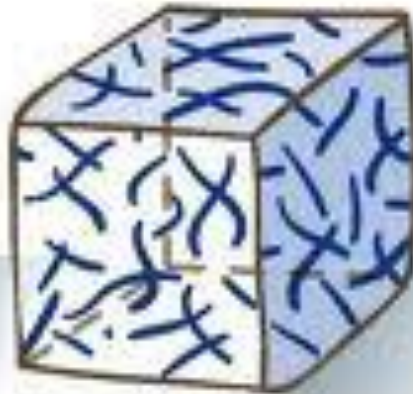
Comparaison des caractéristiques mécaniques en flexion (rigidité et résistance) et des masses de trois structures : une plaque et deux sandwiches.

# Classement par morphologie et disposition du renfort

composite à particules



composite à fibres



composite laminé



## B. Classement par nature de la matrice

- ▶ Composites à matrice organique: FRP
  - Matrices thermodurcissables
  - Matrices thermoplastiques
- ▶ Composites à matrice métallique: MMC
- ▶ Composites à matrice céramique: CMC

## B. Classement par nature de la matrice

### ► Composites à matrice organique: FRP

La matrice est constituée d'un polymère organique renforcé par des fibres de verre, de polyamides aromatiques, de bore, de carbone... Ces matériaux ont, pour des fractions volumiques de fibres de l'ordre de 60%, des caractéristiques mécaniques équivalentes voire supérieures à celles des aciers.

De plus, les masses volumiques sont 4 fois plus faibles. En raison de leur légèreté et de leur facilité de mise en oeuvre, ce sont les matrices organiques qui sont actuellement les plus utilisées.



## B. Classement par nature de la matrice

### ► Composites à matrice organique: FRP

Les **matrices thermodurcissables** (résine époxyde, polyester insaturé) se sont développées en premier lieu. Ces résines présentent un certain nombre d'avantages notamment une grande fluidité durant la mise en oeuvre; cependant, leur mise en forme doit intervenir absolument avant la réaction de réticulation.

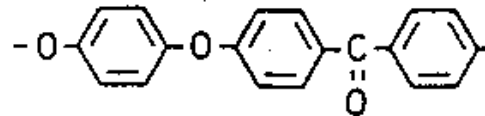
## B. Classement par nature de la matrice

### ► Composites à matrice organique: FRP

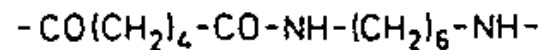
On développe actuellement des **matrices thermoplastiques**. Pour obtenir des résistances thermiques élevées ( $T \sim 250^\circ\text{C}$ ), il est nécessaire d'utiliser des polymères semi-cristallins. Le principal avantage des thermoplastiques est de permettre le thermoformage au départ de plaques, ainsi que le recyclage.

# Composites à matrice organique:

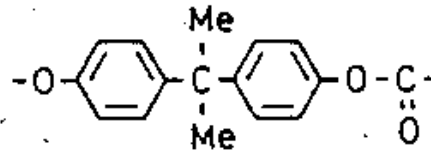
## Résines thermoplastiques



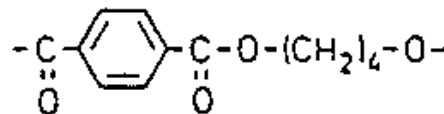
Poly(éther-éther-cétone de phénylène) (PEEK)



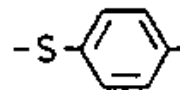
Poly(N-hexaméthylène-adipamide) (PA-66, Nylon 66)



Poly(carbonate de bisphénol-A) (PC)



Poly(butylène-téréphthalate) (PBTP)



Poly(sulfure de phénylène) (PPS)

## B. Classement par nature de la matrice

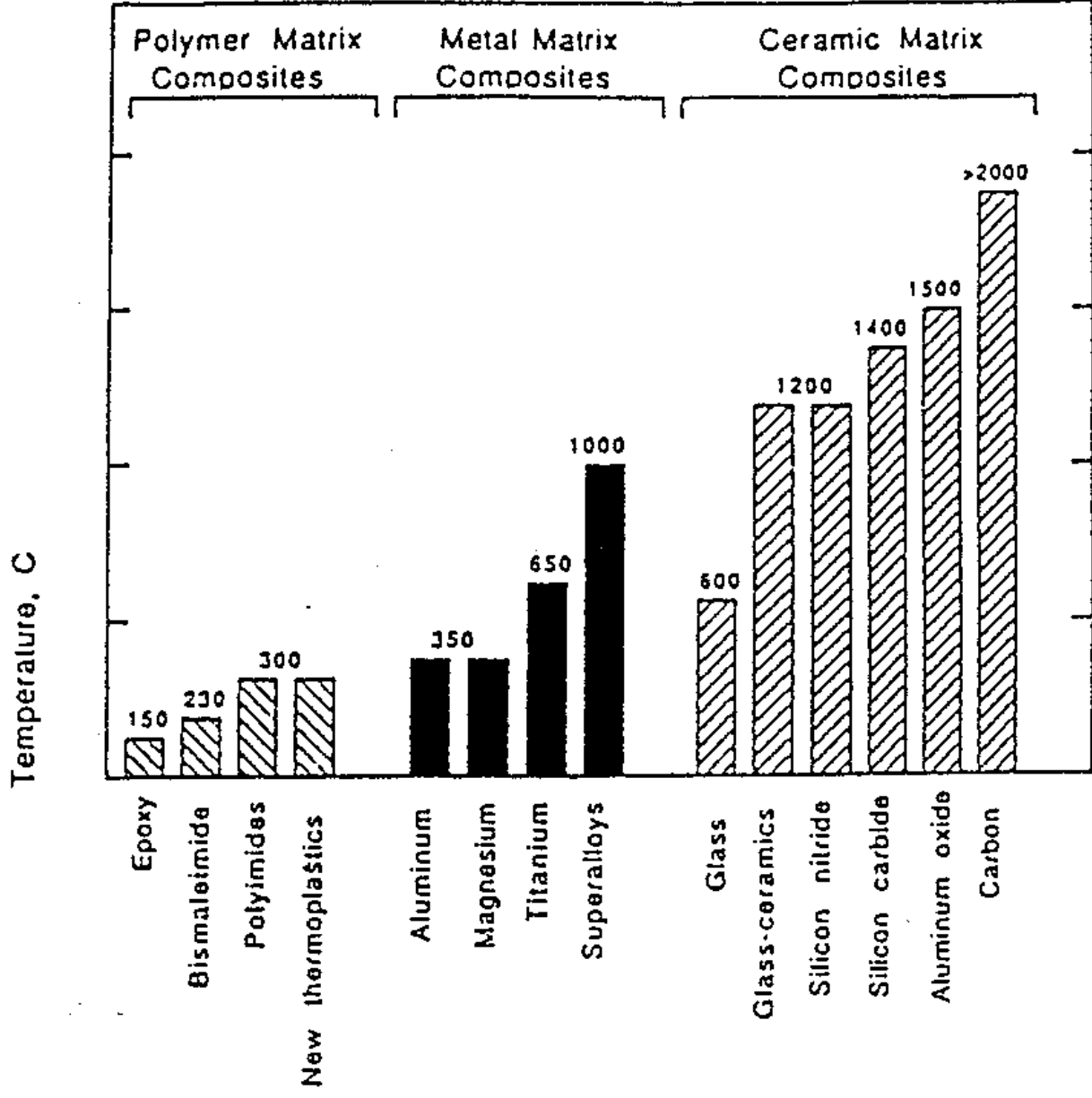
### ► Composites à matrice organique: FRP

En dépit de leurs nombreux avantages, ils présentent certains inconvénients tels que :

- un emploi en température très limité (environ 300°C) du fait de la faible stabilité thermique de la plupart des matières plastiques (figure I.7)
- un dégazage relativement important sous vide.
- une évolution dans le temps sous l'effet de la chaleur, des rayons UV et de l'humidité.
- des propriétés mécaniques médiocres dans la direction perpendiculaire aux fibres.

Enfin, la plupart de ces matériaux sont isolants.

En dépit de ces inconvénients, les composites à matrice organique représentent actuellement plus de 90 % des applications des composites.



## B. Classement par nature de la matrice

- ▶ Composites à matrice organique: FRP
  - Matrices thermodurcissables
  - Matrices thermoplastiques
- ▶ Composites à matrice métallique: MMC
- ▶ Composites à matrice céramique: CMC

## ► Composites à matrice métallique: MMC

L'utilisation de matrices métalliques est encore actuellement en grande partie au stade préindustriel. De part leur possibilité de déformation plastique, les métaux sont très intéressants pour assurer un transfert de charge optimum et sont susceptibles de donner naissance à des composites à haute résistance mécanique et ténacité élevée.

Les composites à matrice métallique développés à ce jour comprennent:

- a) *ODS "Oxide Dispersion Strengthening"* pour lesquels le renforcement est obtenu par une dispersion de particules d'oxydes provenant d'une oxydation interne, d'une précipitation...
- b) les *composites à fibres* constitués par une matrice en métaux légers (Mg, Al, Ti...) et des fibres céramiques (C, B, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



## ► Composites à matrice métallique: MMC

Les industries aéronautiques, aérospatiales et automobiles ont initié et financé de très nombreuses recherches dans le domaine des composites à matrice légère (aluminium, titane, magnésium et leurs alliages). Ceux-ci trouvent leur intérêt dans l'augmentation de la résistance spécifique, le gain de poids et l'amélioration de la tenue en température.

Les composites à matrice métallique présentent de nombreux **avantages**:

- bonne ductilité,
- propriétés mécaniques supérieures à celles des composites à matrice organique,
- meilleure rigidité,
- gamme de température d'utilisation importante,
- bonne conductibilité thermique et électrique,
- pas de problème d'absorption d'humidité ou de vieillissement.

## ► Composites à matrice métallique: MMC

Néanmoins, de nombreux **inconvéniens** subsistent tels que:

- la masse volumique reste plus élevée que les polymères,
- une réactivité élevée de la matrice vis-à-vis du renfort; les composites métalliques constituent, le plus souvent, des systèmes hors équilibre à haute température, d'où l'apparition dans certains cas de problèmes d'interface.
- de nombreuses fibres minérales sont mal mouillées par les métaux liquides ce qui rend difficile l'élaboration des composites par infiltration par voie liquide,
- des problèmes liés aux différences de coefficient de dilatation matrice-renfort apparaissent,
- enfin, les procédés d'élaboration sont plus complexes et donc plus coûteux que ceux mis en oeuvre dans le cas des matrices organiques.

## B. Classement par nature de la matrice

- ▶ Composites à matrice organique: FRP
  - Matrices thermodurcissables
  - Matrices thermoplastiques
- ▶ Composites à matrice métallique: MMC
- ▶ Composites à matrice céramique: CMC

## B. Classement par nature de la matrice

### ► Composites à matrice céramique: CMC

La matrice céramique (oxyde, carbure, nitrure) peut contenir trois types de phases de renforcement:

- des longues fibres continues (couramment en SiC)
- des fibres courtes ou trichites (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- des particules (ZrO<sub>2</sub>, TiC, TiB<sub>2</sub>, BN).

Les composites à matrice céramique sont principalement destinés à des applications à hautes températures pour lesquelles aucun autre matériau ne présente une résistance suffisante. Ils présentent, en outre, une très bonne inertie chimique.

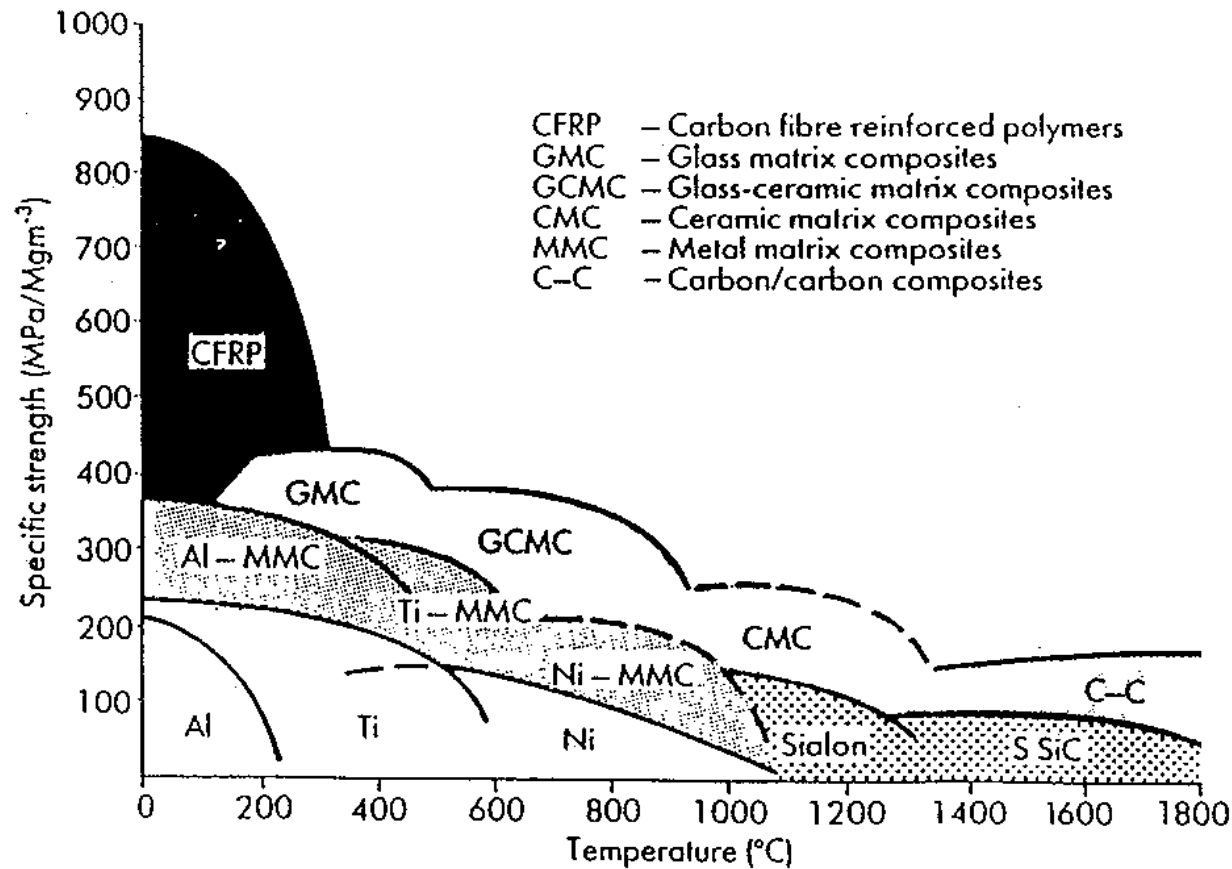


Figure I.8 : Evolution de la résistance spécifique de matériaux composites en fonction de la température.

Parmi ces matériaux composites, les composites carbone-carbone constituent une classe particulière (matrice de carbone renforcée par des fibres de carbone) et présentent la meilleure résistance à températures élevées.

### Les particules

\* Généralement équiaxes, de forme arrondie ou anguleuse

billes de verre,  
particules d'alumine, de zircon  
ou de carbure de Ti....

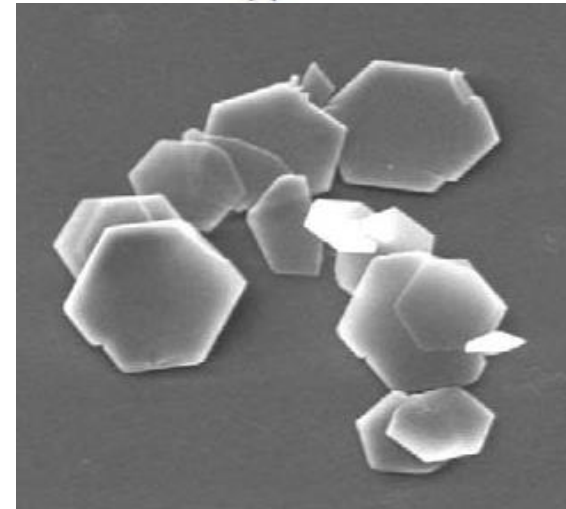
Ou

\* Sous forme de plaquettes

Petits disques de quelques  $\mu\text{m}$  de côté  
et 1 à 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

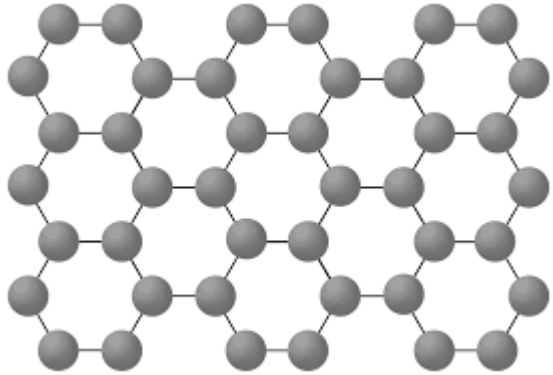


(a)

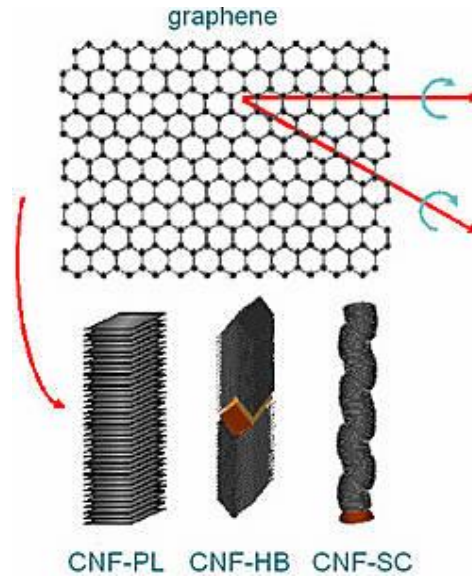


# I.4. Caractéristiques des phases de renfort

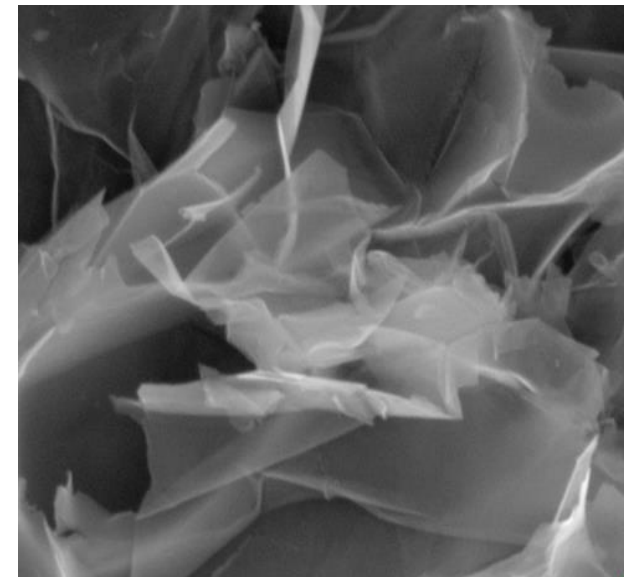
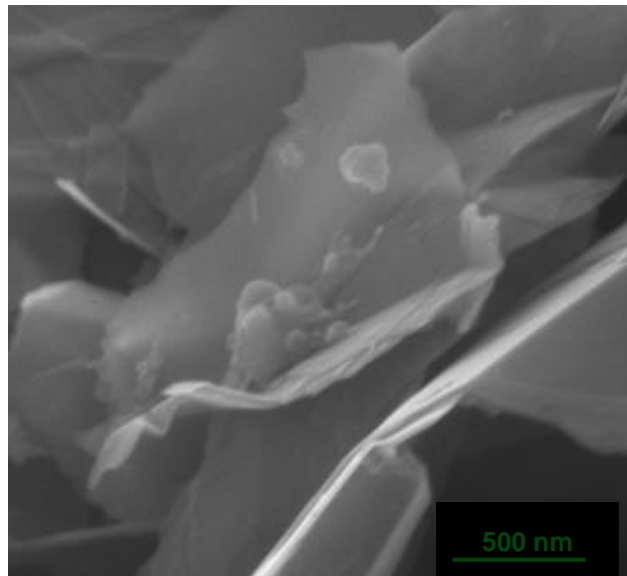
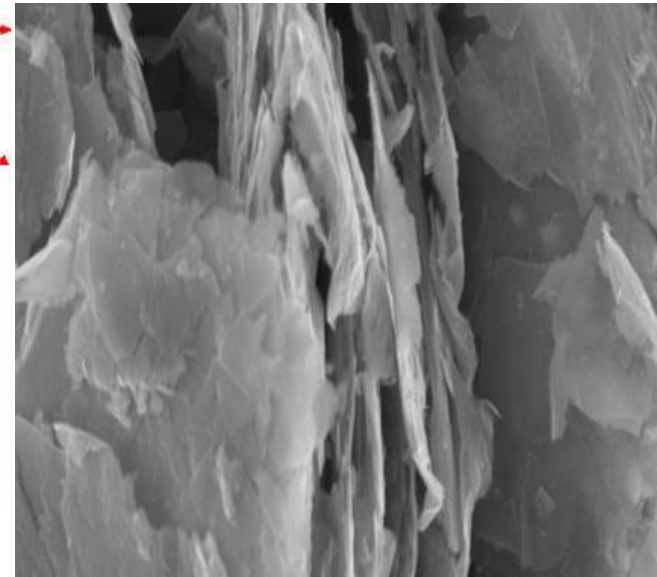
## Graphene



$(0.1 - 10) \times (0.1 - 10) \mu\text{m} \times (5 - 50) \text{nm}$

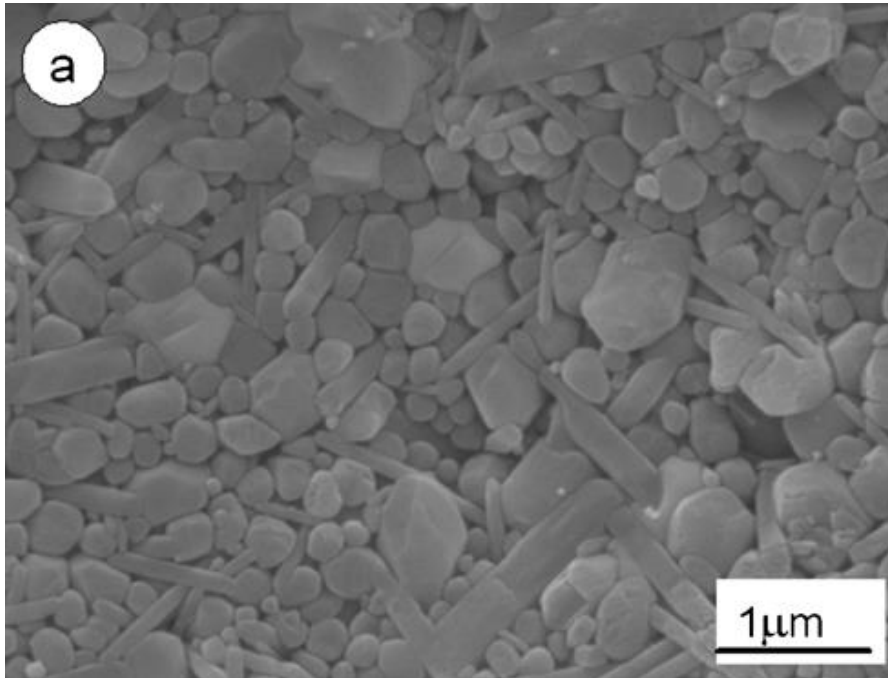


## multilayer graphene

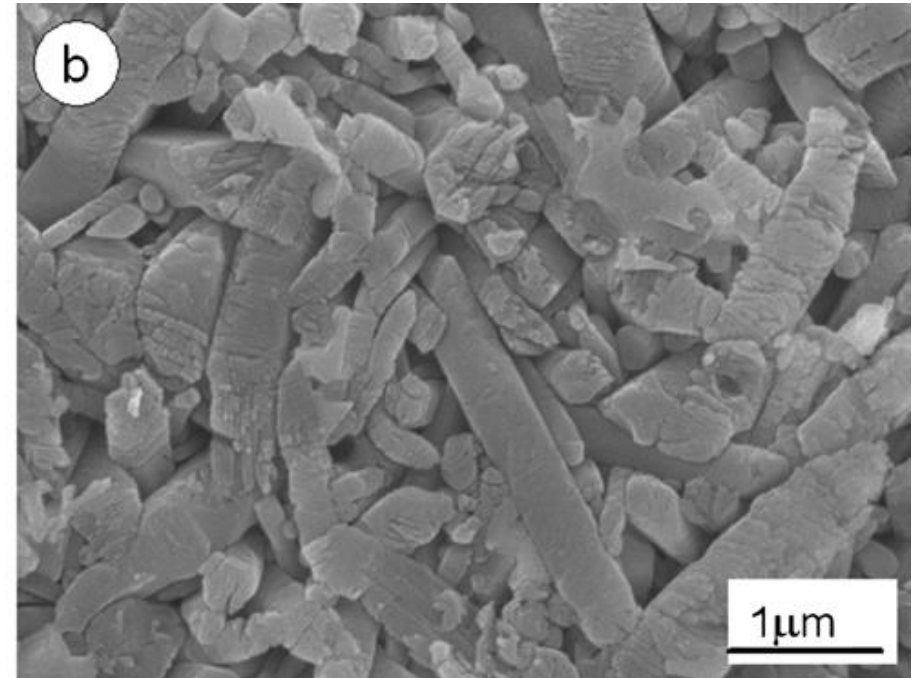




### Graphene



GPS



Matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

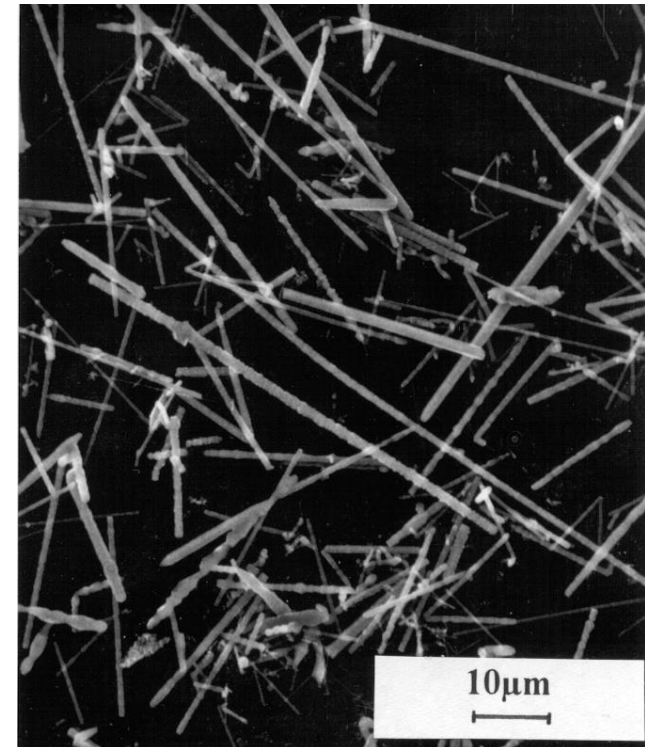
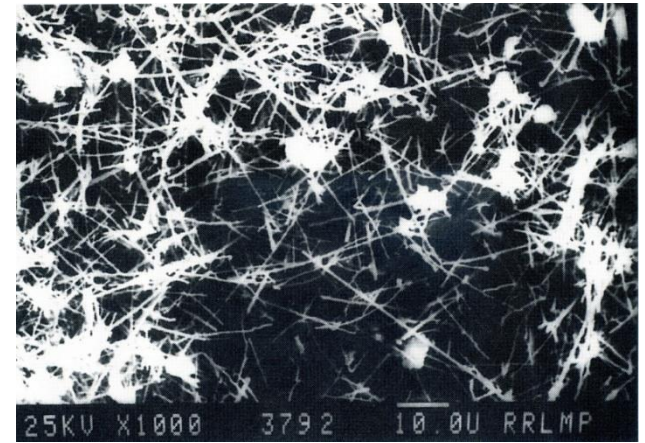
HIP

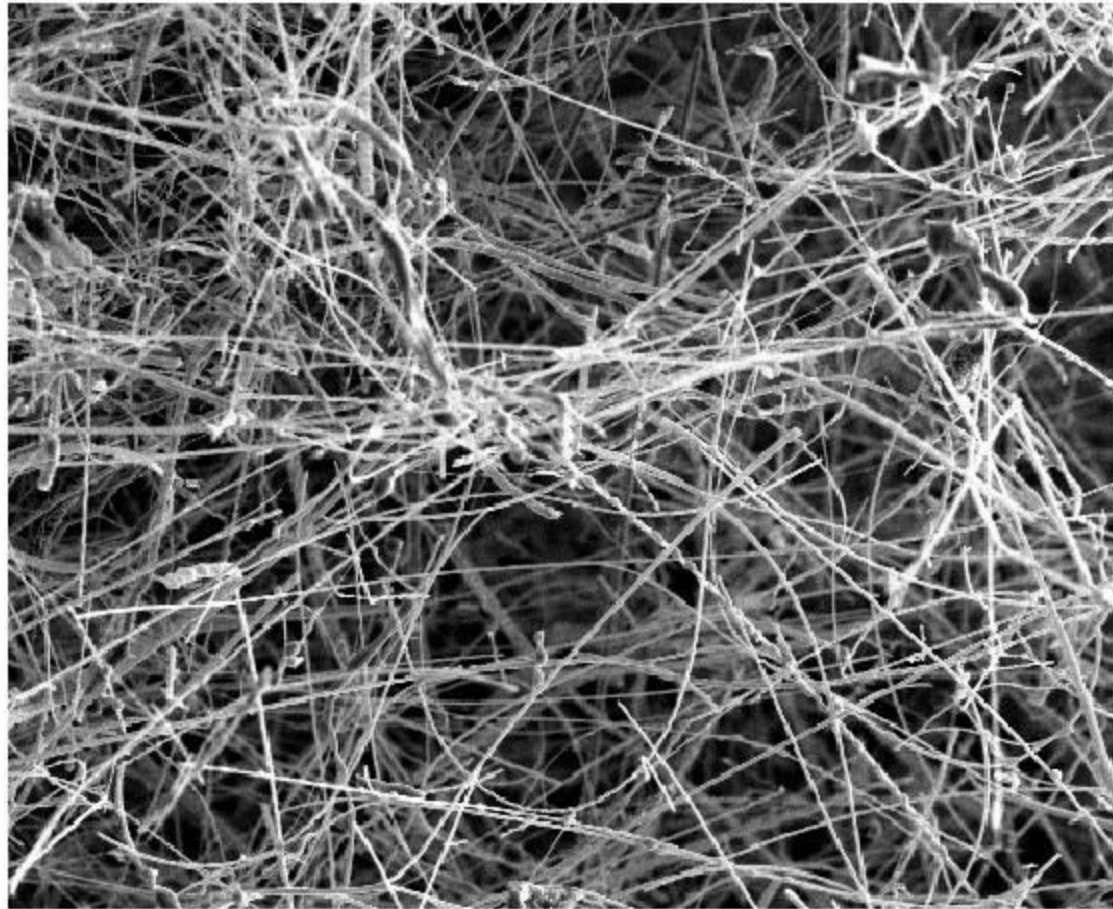
### Les trichites

Monocristaux allongés

résistance en traction très élevée

Plus de 100 matériaux différents: métaux, oxydes, carbures, halogénures, nitrures, graphite, composés organiques.





60 $\mu$ m

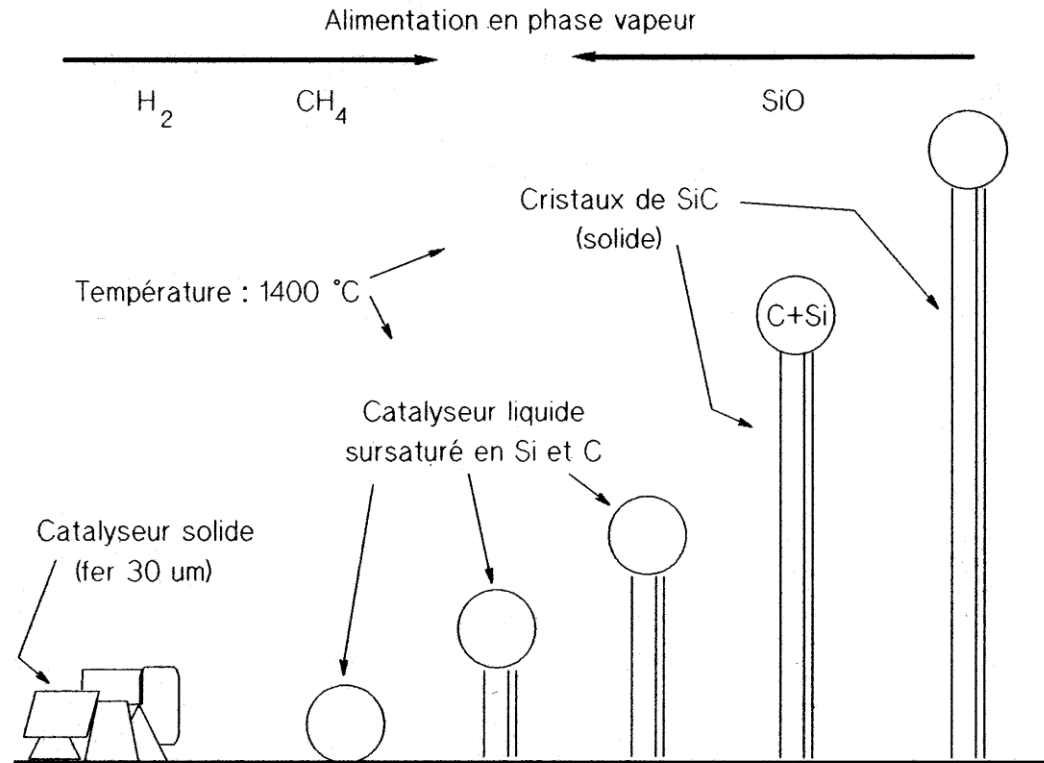
Single Crystal Alumina Fibers

# Procédés de synthèse pour SiC<sub>w</sub>




- Vaporisation de SiC massif (trichites de  $\alpha$ SiC sur sites de nucléation avec catalyseur)
- Méthode aux chlorosilanes (trichites de  $\beta$ SiC sur substrat de C par réduction sous H<sub>2</sub> de CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>)
- Décomposition thermique d'huiles de silicone (trichites blancs)
- A partir de silicium (  $\text{Si} + \text{H}_2 \Rightarrow$  trichites blancs)
- Décomposition thermique d'écorces de riz (mélange de particules et de trichites  $\alpha$ SiC et  $\beta$ SiC)
- Procédé VLS

# Procédé VLS

Permet la synthèse de trichites SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B, Ga As, GaP, Ge, MgO,  $\text{NiBr}_2$ , NiO, Se et Si





TYPE AND COLOUR OF GROWTH	1 BLACK	2 BLACK & GREY	3 WHITE	4 LIGHT GREEN	5 GREEN	6 BLUE	HIGH SUPER SATURATIONS ARE UP + LOW SUPER SATURATIONS ARE DOWN +
D BALLS	BLACK 1D BALLS	BROWN 2D BALLS	WHITE 3D BALLS	LIGHT GREEN 4D BALLS	GREEN 5D BALLS	BLUE 6D BALLS	MOST ALL FIBRE BALLS * * * * *
C BRANCHES	BLACK 1C BRANCHES	BROWN 2C BRANCHES	WHITE 3C BRANCHES	LIGHT GREEN 4C BRANCHES	GREEN 5C BRANCHES	BLUE 6C BRANCHES	FIBRE TYPE SIDE BRANCHES ON NEEDLES OR WOOL 
B WOOL	BLACK 1B WOOL	BROWN 2B WOOL	WHITE 3B WOOL	LIGHT GREEN 4B WOOL	GREEN 5B WOOL	BLUE 6B WOOL	WOOL FIBRE 1-3 MICRON DIAMETER 
A NEEDLES	BLACK 1A NEEDLES	BROWN 2A NEEDLES	WHITE 3A NEEDLES	LIGHT GREEN 4A NEEDLES	GREEN 5A NEEDLES	BLUE 6A NEEDLES	NEEDLES FIBRE 4-8 MICRONS DIAMETER 
CARBON RICH GASES ← ————— → SILICON RICH GASES							

- INCREASED CH<sub>4</sub> CONTENT
- == REDUCED N<sub>2</sub> FLOW
- ≡≡ REDUCED CO FLOW

Gas phase stoichiometry.

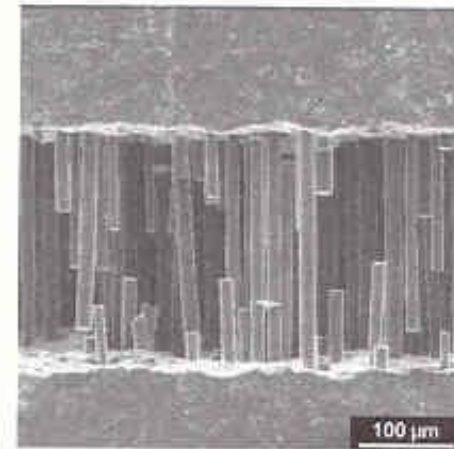
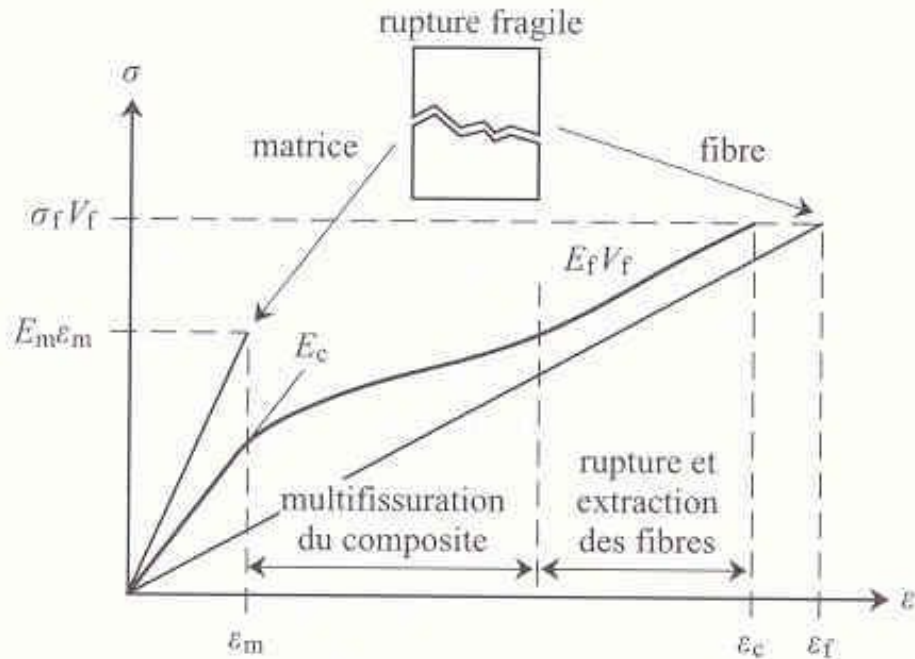
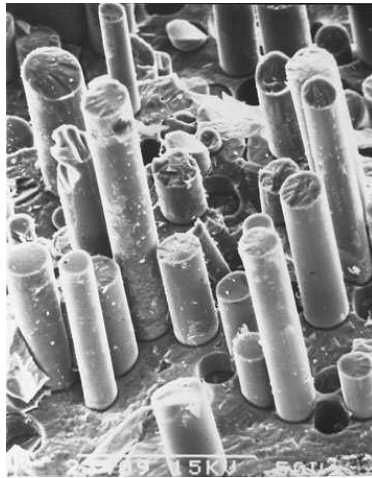
# Propriétés de trichites de différentes natures

Matériau	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	$\sigma_T$ (GPa)	E (GPa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	2082	14-28	550
AlN	3,3	2198	14-21	335
BeO	1,8	2549	14-21	700
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2449	7	450
C graphite	2,25	3593	21	980
MgO	3,6	2799	7-14	310
SiC $\alpha$	3,15	2316	7-35	485
SiC $\beta$	3,15	2316	7-35	620
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,2	1899	3-11	380



# I.4. Caractéristiques des phases de renfort

## Les fibres



endommagement dissipatif du composite

# III.1 LES FIBRES CÉRAMIQUES

## Propriétés spécifiques des fibres

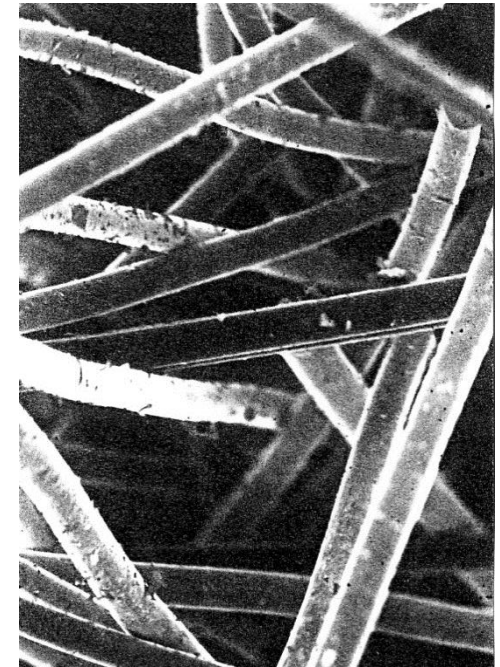
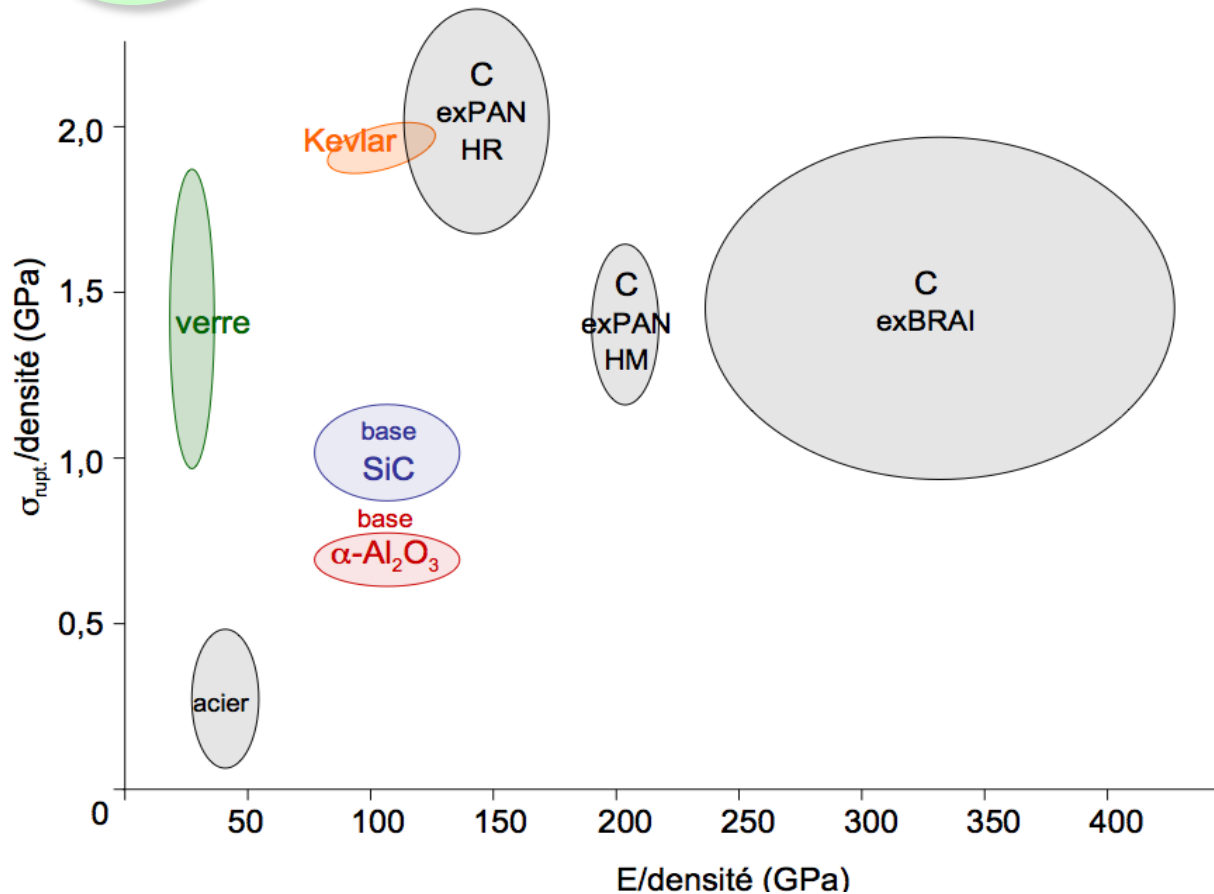
Diamètre  
 $d < 20 \mu\text{m}$



**Très faible taille des défauts critiques**

Grande résistance à la rupture :  $\sigma_R > 2 \text{ GPa}$

Rigidité élevée :  $E > 200 \text{ GPa}$



**Souplesse :**  
rayon de courbure

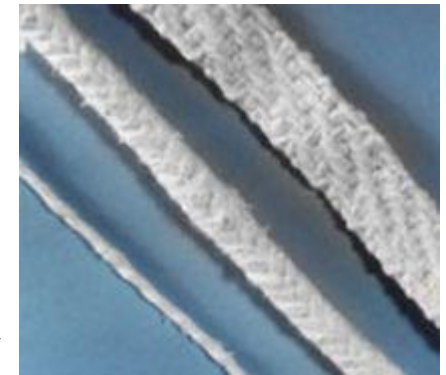
$$r = \frac{E d}{2 \sigma_R}$$



MAT DE VERRE



FIBRES DE CARBONE



TISSUS FIBRES alumine-silice

Aluminium, oxyde d'aluminium, silico-alumineux

Amiante  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  (chrysotile)

Béryllium, carbure de béryllium, oxyde de béryllium

Carbone (Graphite)

verre (E-glass, S-glass, D-glass)

Molybdène

Polyamide (Aromatic polyamide, Aramid), e.g., Kevlar 29

Polyester

Quartz (Fused silica)

Steel

Tantale, Titane, Tungstène, monocarbure de tungstène

## Les fibres de verre

---

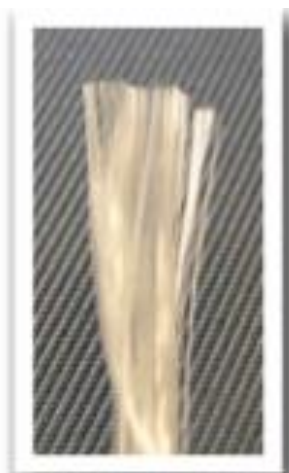
Il existe actuellement deux compositions principales de fibres de verre:

- les compositions à haute teneur en alcalins (verre à vitre, à bouteilles..). Dans ce cas, la température d'effilage peut être réduite à  $1000^{\circ}\text{C}$ . Ces verres sont cependant vulnérable à l'attaque de l'eau.
- les compositions à faible teneur en alcalins (alumino-borosilicate). Ce type de verre est plus coûteux.

Le diamètre des fibres obtenues se situe entre 5 et 10 microns.



(b)



(c)

Exemples de renforts en verre :

(b) fibres courtes (c) fibres longues.

Fibres les plus employées surtout dans les composites à matrice polymérique car

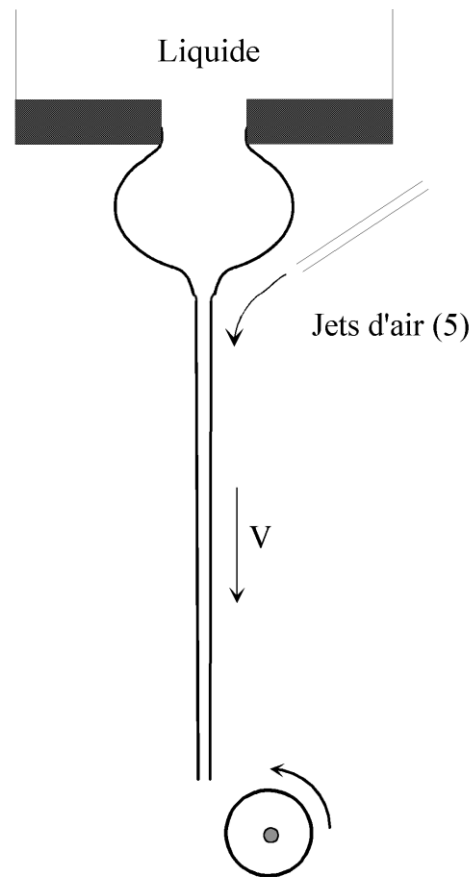
- peu coûteuses
- Module d'élasticité beaucoup + élevé que les polymères
- FRP avec fibres de verre présentent une résistance + faible que la plupart des métaux mais un rapport résistance/ densité très élevé

## 1.4. Caractéristiques des phases de renfort

MATERIAL	DENSITY, Mg/m <sup>3</sup>	YOUNG'S MODULUS, GPa	$E/\rho$ N·m/g
Aluminum	2.7	70	26,000
Iron and steel	7.8	205	26,000
Magnesium	1.7	45	26,000
Glass (soda-lime)	2.5	70	28,000
Wood (spruce)	0.43	11	26,000
Wood (birch)	0.61	16	27,000
Polystyrene	1.05	2	2,700
Polyvinyl chloride	1.3	<4	<3,500
50 v/o glass-plastic*	~1.9	~37	~20,000
70 v/o glass-plastic*	~2.1	~50	~24,000

\* Values for these composites vary, depending on the plastic; these values are typical of most glass-reinforced plastics.

# Soufflage et filage

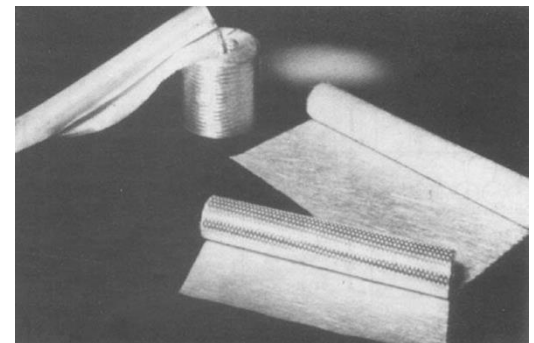


Principe: fondre la matière première et l'étirer sous jets d'air

Trempe du liquide  $\Rightarrow$  fibres amorphes

$\varnothing$  des fibres entre 2 et 3  $\mu\text{m}$

Application: fibres de verre et autres systèmes avec  $T_f$  entre 1800 et 2000°C





# Ensimage

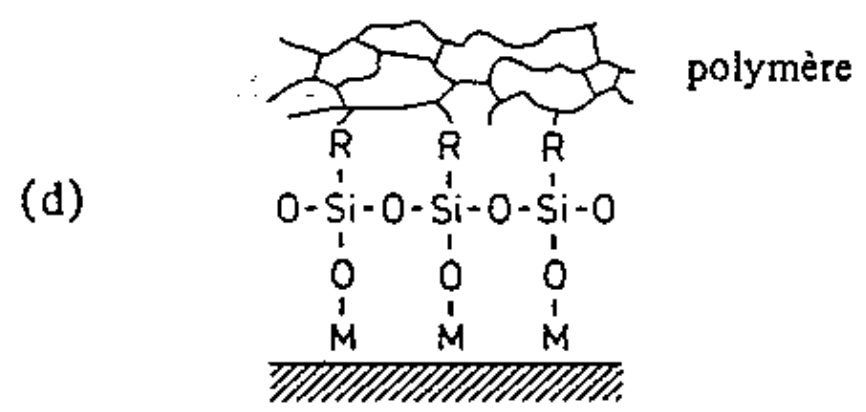
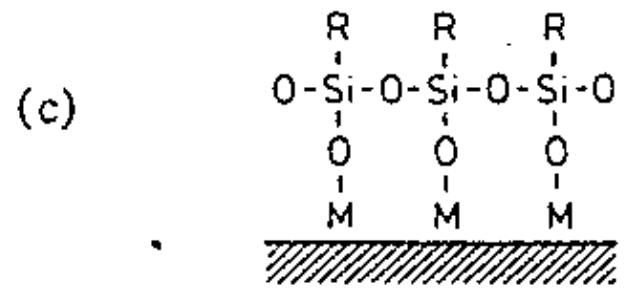
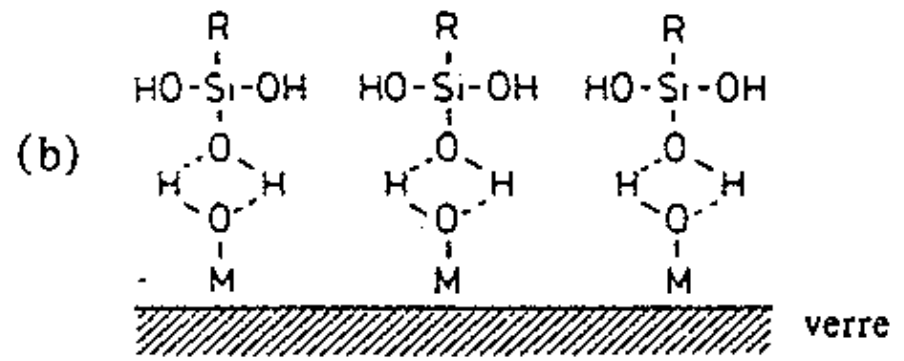
Les renforts destinées à la fabrication des composites reçoivent un ensimage.

L'ensimage est une dispersion aqueuse spécifique comportant un agent collant, un agent pontant et des agents antistatiques, permettant d'assurer différents rôles :

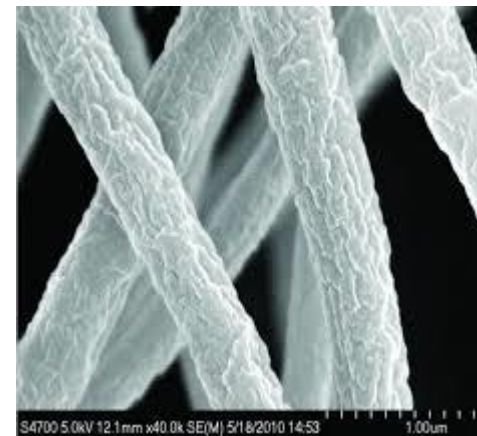
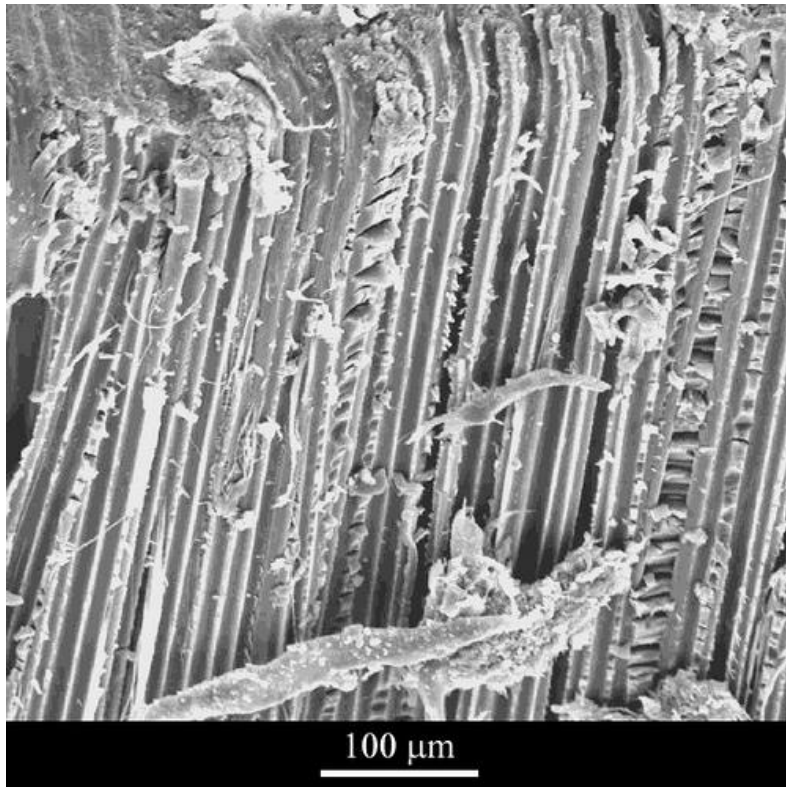
- compatibilité de la liaison fibre - matrice ;
- cohésion interfilamentaire (raideur du fil) pour qu'il soit manipulable ;
- protection contre l'abrasion générée par la mise en oeuvre (frottement contre pièces métalliques) ;
- élimination des charges électrostatiques dues aux frottements
- augmentation du mouillage de la fibre au cours de l'imprégnation.

L'ensimage est spécifique pour une résine et un procédé donné.

# Ensimage



## *Fibres d'aramide (Kevlar, kevlar 52, Kevlar 49...)*

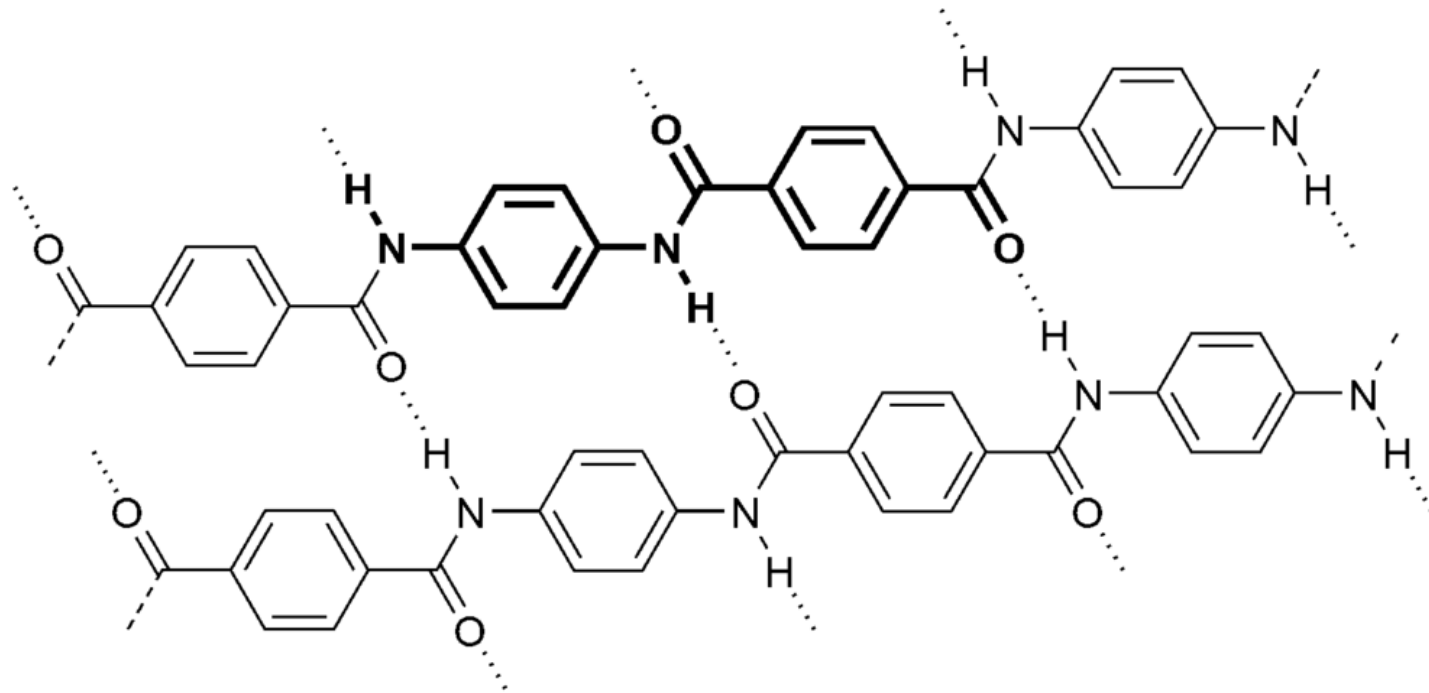


## ***Fibres d'aramide (Kevlar, kevlar 52, Kevlar 49...)***

---

Le Kevlar (découvert par DuPont de Nemours en 1965) est une fibre synthétique qui possède de très bonnes propriétés mécaniques en traction (résistance à la rupture de 3 100 MPa et module entre 70 et 125 GPa) et fatigue.

Il n'est toutefois pas aussi performant que la fibre de carbone.



## Qualités :

- bonne résistance spécifique à la traction
- faible densité (1,45)
- dilatation thermique nulle
- absorption des vibrations, amortissement
- excellente résistance aux chocs et à la fatigue
- bon comportement chimique vis-à-vis des carburants

## Défauts :

- mauvaise résistance aux rayons UV
- faible tenue en compression
- reprise d'humidité importante (4 %)
- étuvage avant imprégnation
- perte de sa résistance balistique lorsqu'il est humide ;
- faible adhérence avec les résines d'imprégnation
- usinage difficile
- mauvaise tenue au feu (décomposition à 400 °C)

## *Fibres d'aramide (Kevlar, kevlar 52, Kevlar 49...)*

---

Le Kevlar est utilisé dans des applications industrielles telles que des câbles, ou bien pour remplacer l'amiante, la doublure de freins, pour le renforcement de la coque d'un bateau, ou encore pour la fabrication des gilets pare-balles.

Le Kevlar 49 est le grade ayant la plus grande résistance à la traction de tous les aramides. Il est utilisé dans certains plastiques, pour le renforcement de coques et pour la fabrication de certaines pièces d'avions et de cadres de vélos.



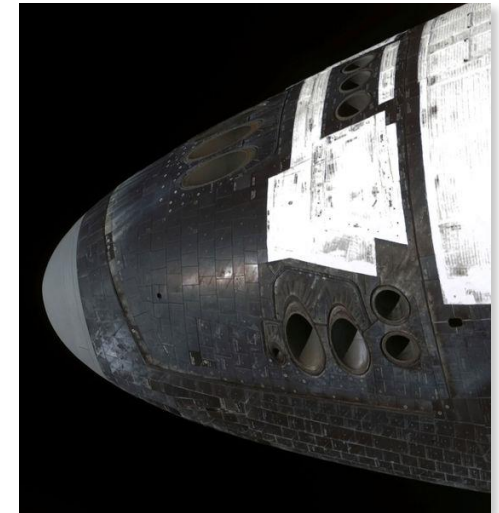
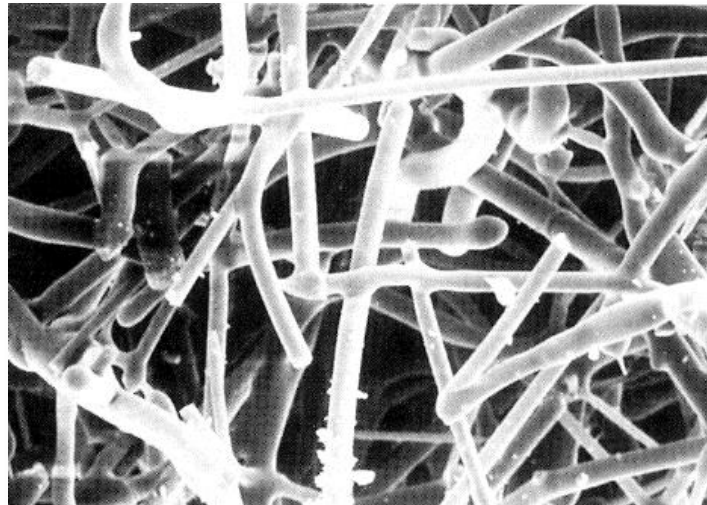
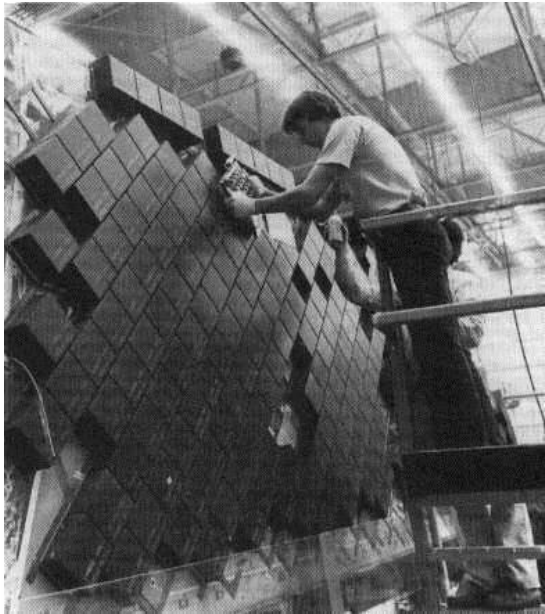


## Applications : bouclier thermique de navette spatiale (1975)

Navette Columbia (1981-2003, 28 vols)



24 300 **tuiles céramiques** (de 150 à 200 mm de côté, de 5 à 90 mm d'épaisseur) composées de **fibres de silice** très pure (78 %) et de **fibres de borosilicate d'aluminium** (de 1 à 4  $\mu\text{m}$  de diamètre pour 3 mm de long) très léger et très poreux (masse volumique de 0,14 à 0,35  $\text{g/cm}^3$ ), réfractaire (température jusqu'à 1260° C) et très résistant aux chocs thermiques.

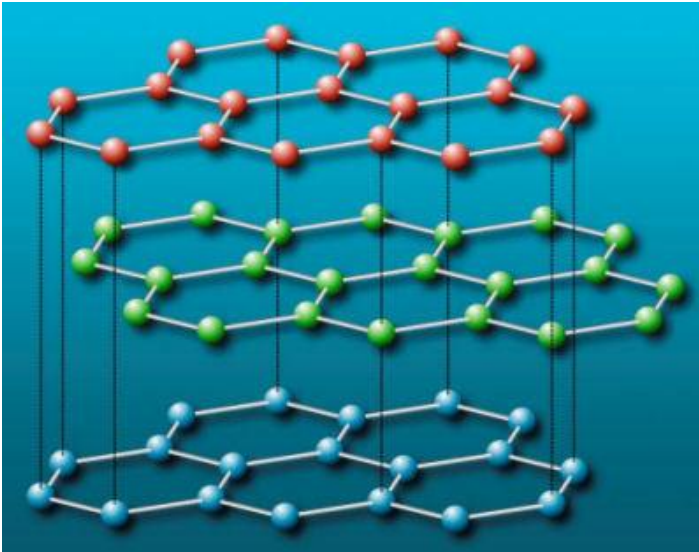


Renforcement du nez et des bords d'attaque des ailes par des fibres de SiC (température pouvant atteindre 1465° C)

## Structure du graphite

Succession de feuillets hexagonaux

**Forte anisotropie**



Distance dans feuillet C-C = 0,142 nm  
(*liaison covalente  $sp^2$* )

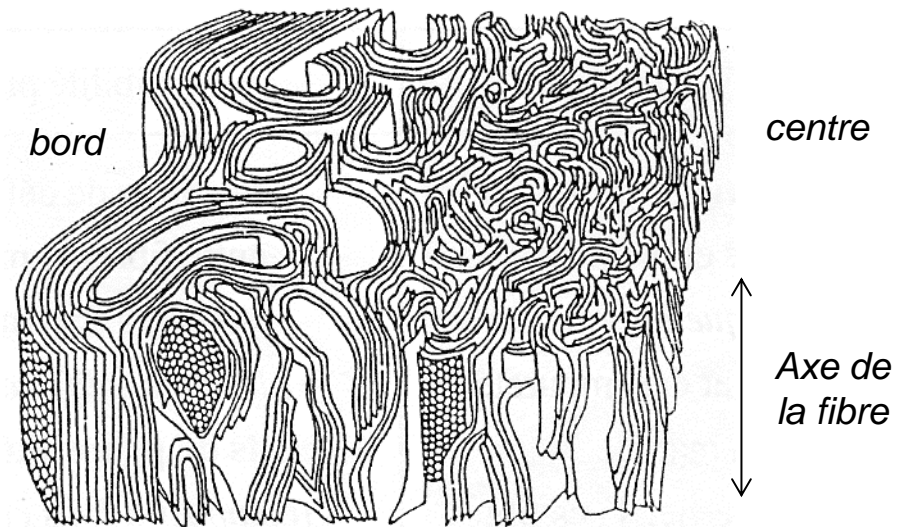
Rigidité  $E = 1015$  GPa  
(*équivalente au diamant*)

Distance C-C entre feuillets = 0,335 nm  
(*liaison faible  $\pi$* )

Rigidité  $E = 35$  GPa

## Fibres de carbone

Plans graphitiques (*graphènes*)  
orientés dans le sens de la contrainte



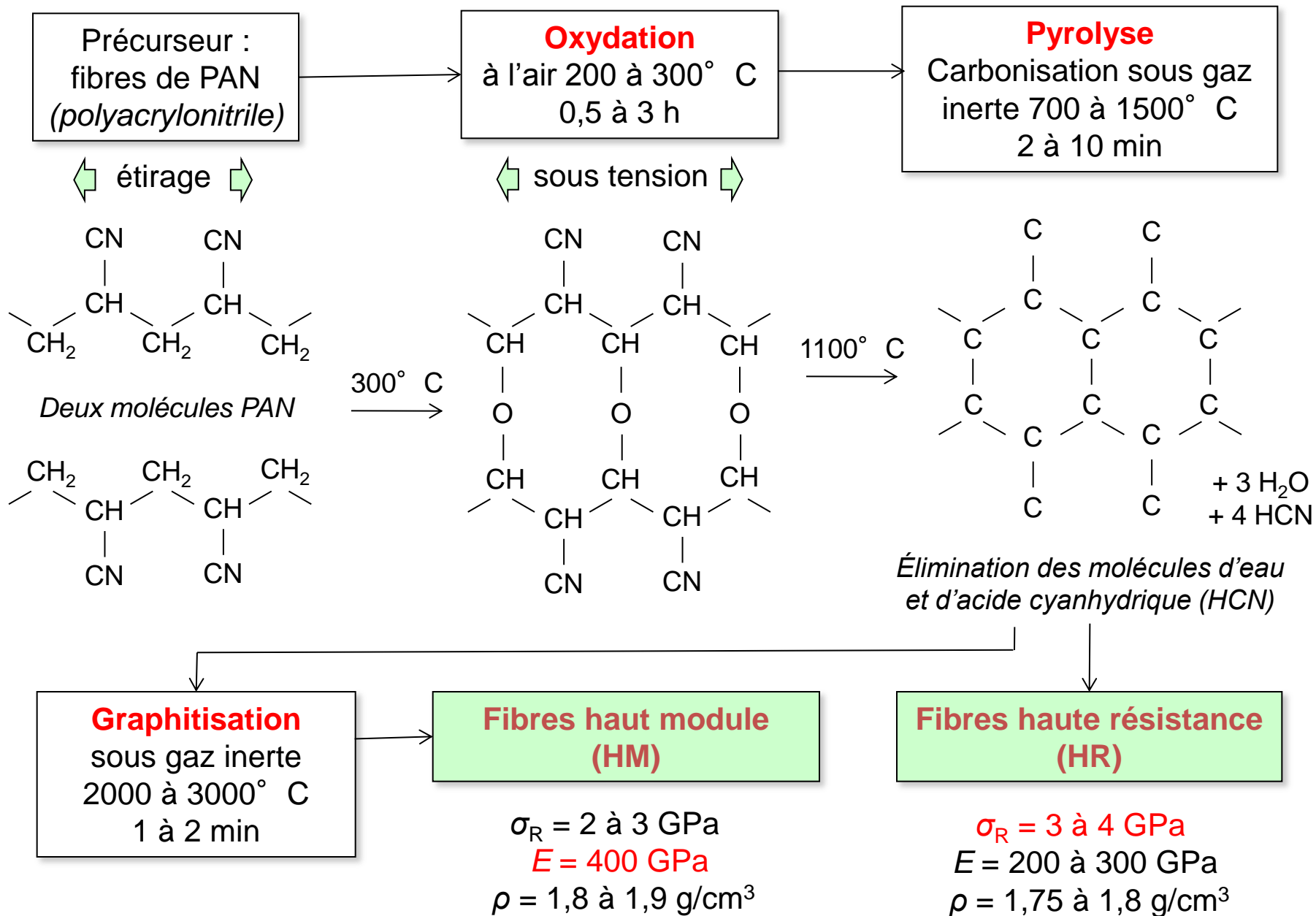
Modèle de plans graphitiques  
enroulés autour des pores  
(*Johnson, 1980*)

Élaboration à partir de précurseurs  
organiques (1960)

Production 10 000 T/an  
(*renfort de polymères*)

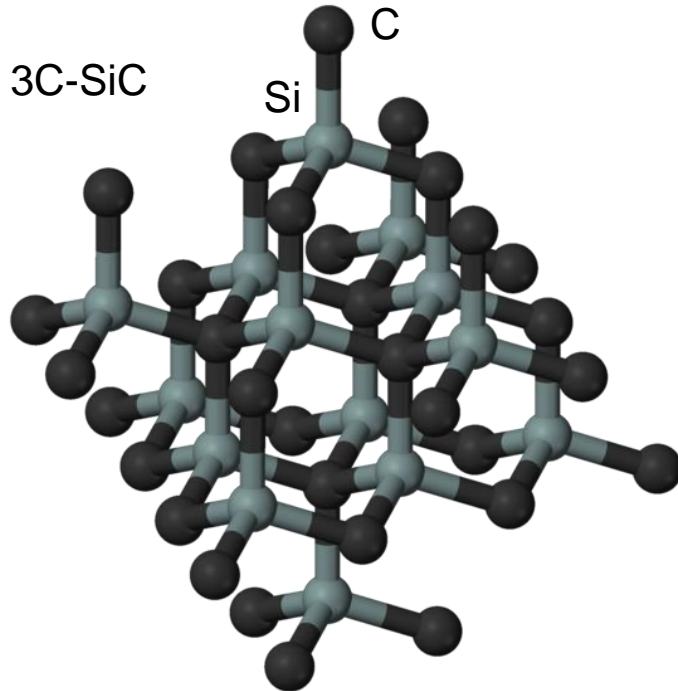


# Fabrication des fibres de carbone exPAN



## Structure du carbure de silicium

Structure diamant (*cubique*)



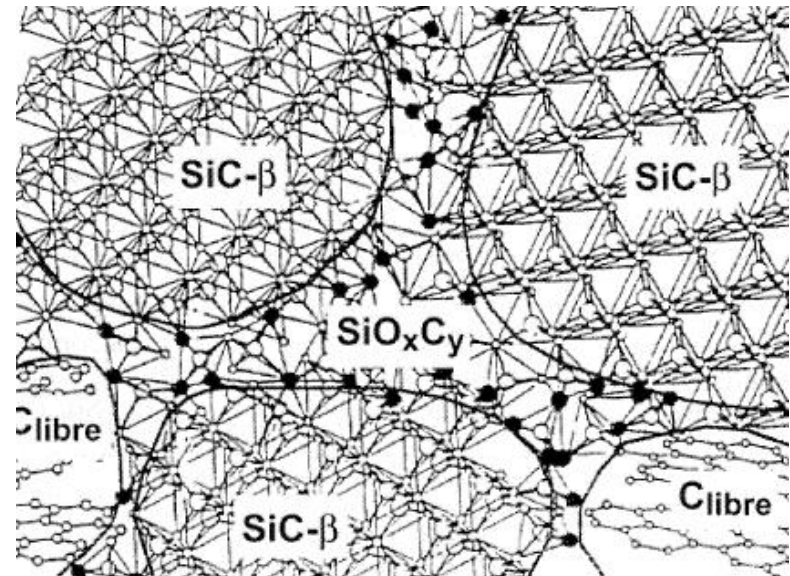
SiC  $\alpha$  : hexagonale 6H-SiC  
(*variété la plus répandue*)

SiC  $\beta$  : cubique 3C-SiC (*empilement de 3 couches parallèles successives*)

Rigidité  $E = 450$  GPa  
Dureté  $H = 30$  GPa

## Fibres de carbure de silicium

**Fibres Nicalon** (*Nippon Carbon 1982*)



Nanocristaux de SiC  $\beta$  (2 nm) et de carbone libre (1 nm) dans une phase amorphe  $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$  (*Laffon 1989*)

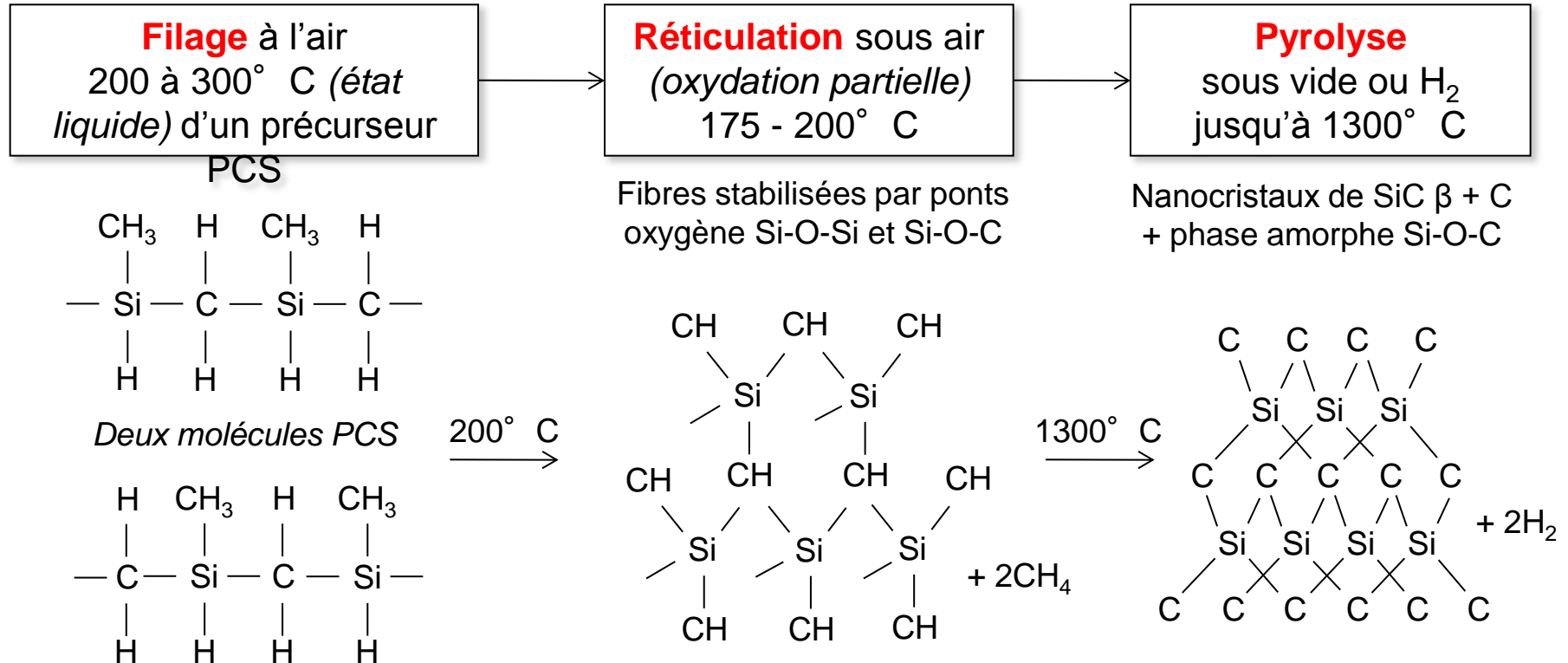
**Fibres Hi-Nicalon** (*Nippon Carbon 1995*)

Nanocristaux de SiC  $\beta$  (5-10 nm) et de carbone libre mieux organisé (2 nm)

*Meilleure résistance au fluage*

# Fabrication des fibres de carbure de silicium

Fibres Nicalon : élaboration à partir d'un précurseur organosilicié PCS (*polycarbosilane*)



## Fibres polycarbosilanes

Si : 48,8 %  
C : 39,3 %  
O : 0,8 %  
H : 7 %

## Infusibilisation

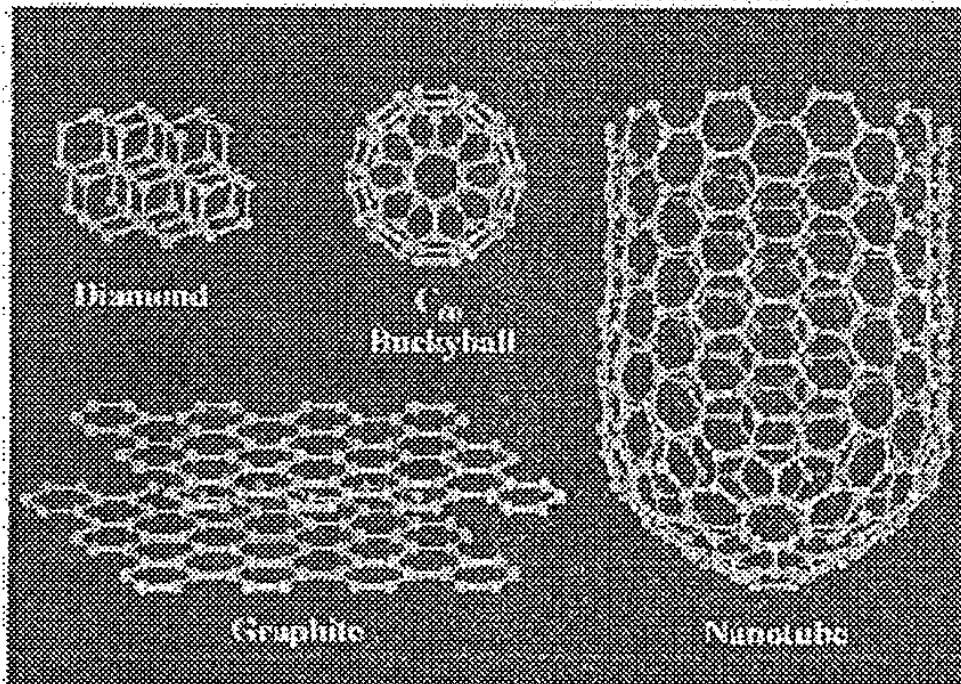
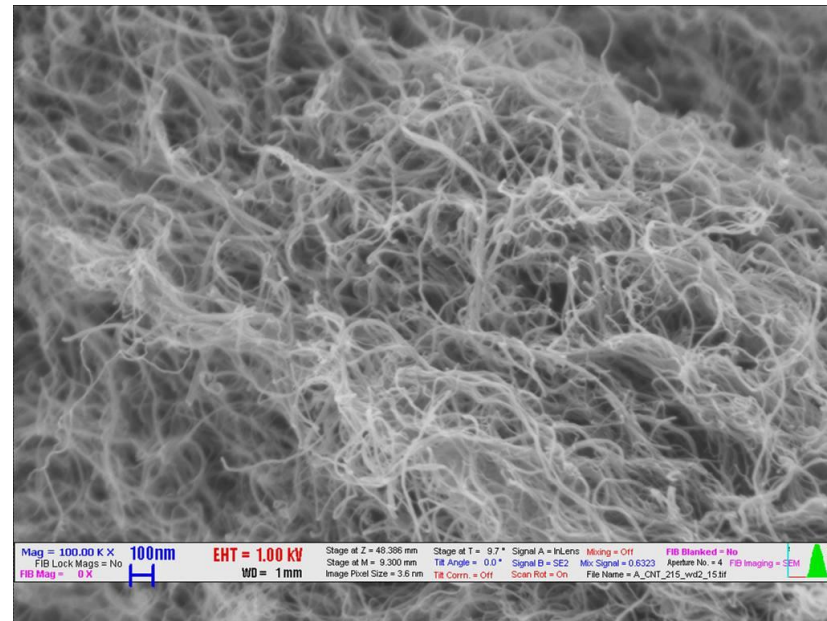
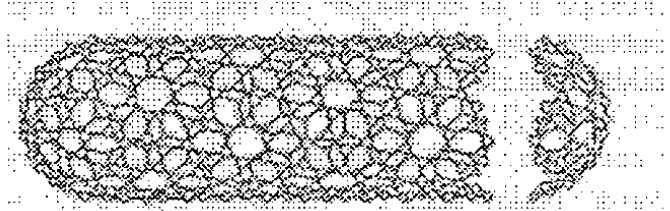
Si : 44,4 %  
C : 31,0 %  
O : 15,0 %  
H : 5,3 %

## Fibres SiC (Nicalon)

Si : 55,5 %  
C : 28,4 %  
O : 14,9 %  
H : 0,1 %

# I.4. Caractéristiques des phases de renfort

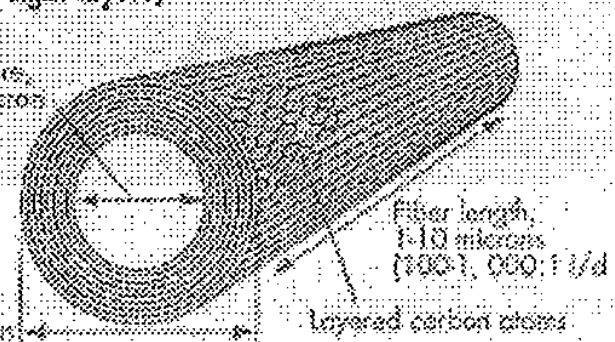
## Les nanotubes de carbone



Rolled-up graphite sheets  
(typically eight layers)

Hollow core,  
0.005 microns

0.01  
microns



Fiber length,  
1-10 microns  
(100-1,000 nm)

Layered carbon atoms

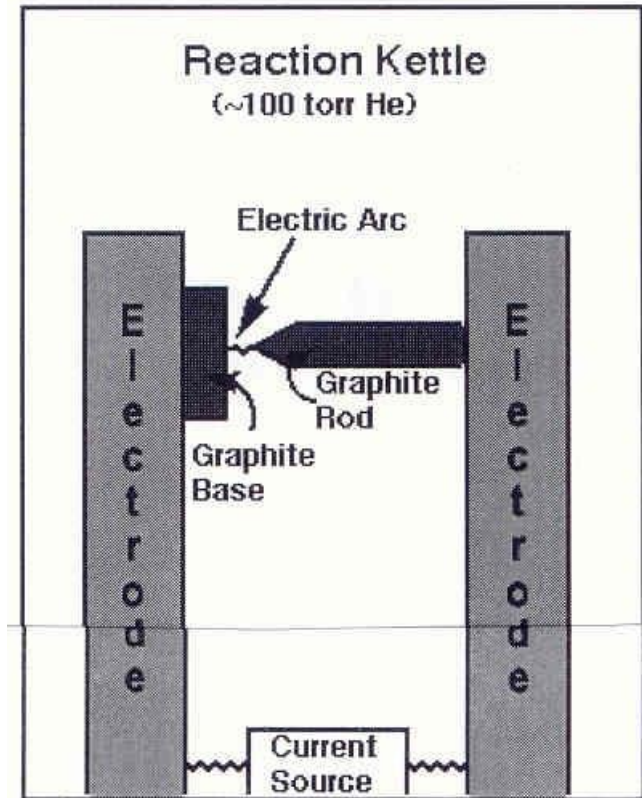


# Le fullerène

Découverte du fullerène  $C_{60}$  en 1985 par Kroto et Smalley (Houston)

Expérience: possibilité de former des longues chaînes de  $HC_nN$  avec n de 5 à 11 à partir de vapeur de carbone en présence d'hydrogène et d'azote (atmosphère d'une étoile)

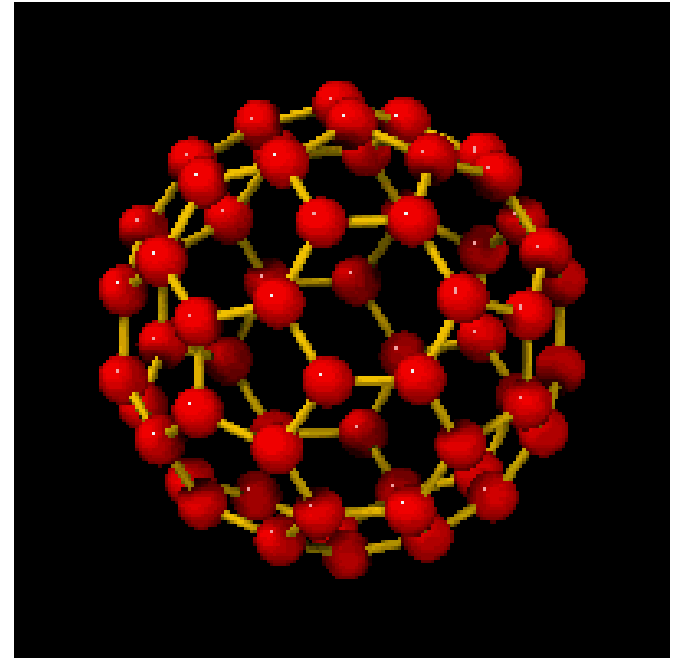
Ils ont montré la formation de  $HC_7N$  et  $HC_9N$  mais aussi de  $C_{60}$



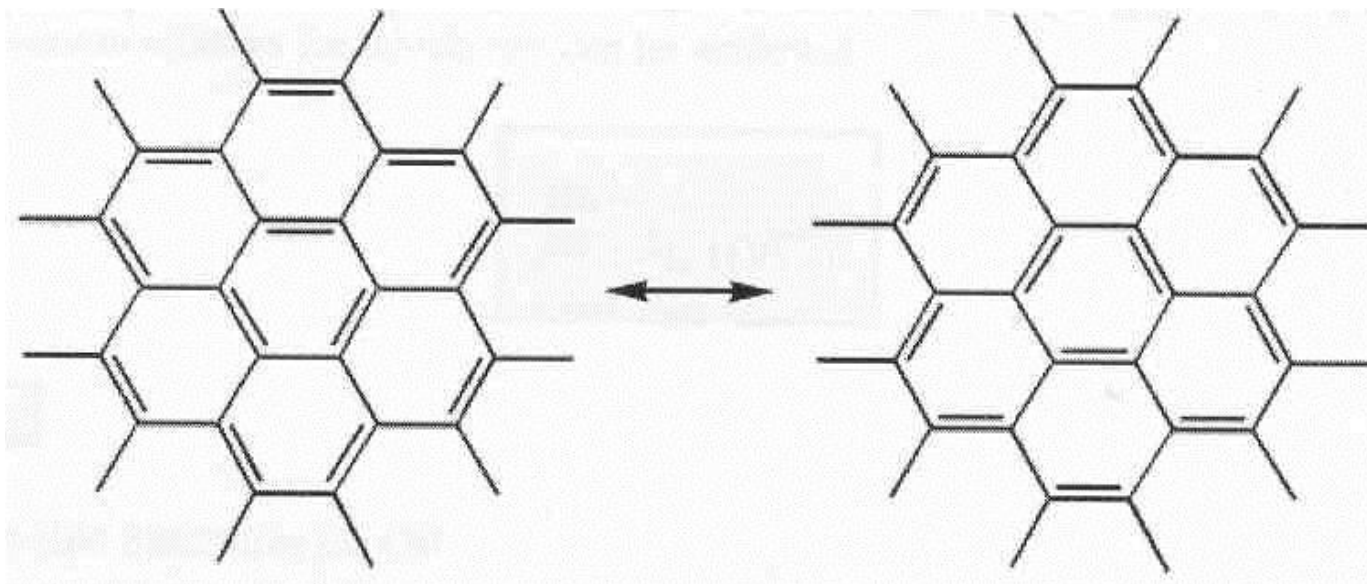
$C_{60}$

appelée **Buckminsterfullerene**

du nom de l'ingénieur et architecte Richard Buckminster Fuller (1895-1985) qui avait conçu les dômes géodésiques



$C_{60}$

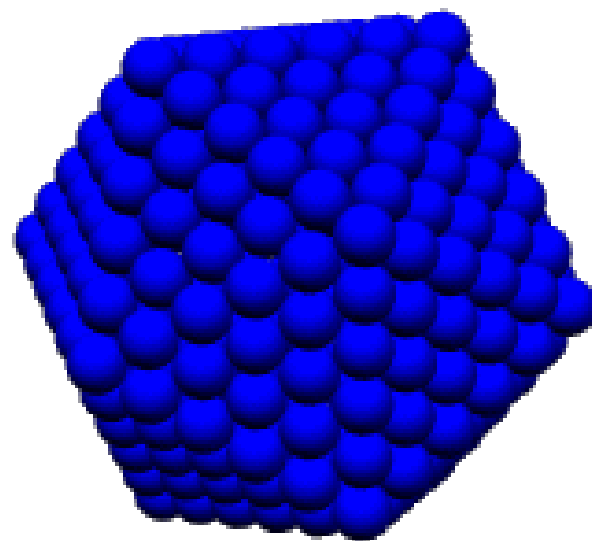
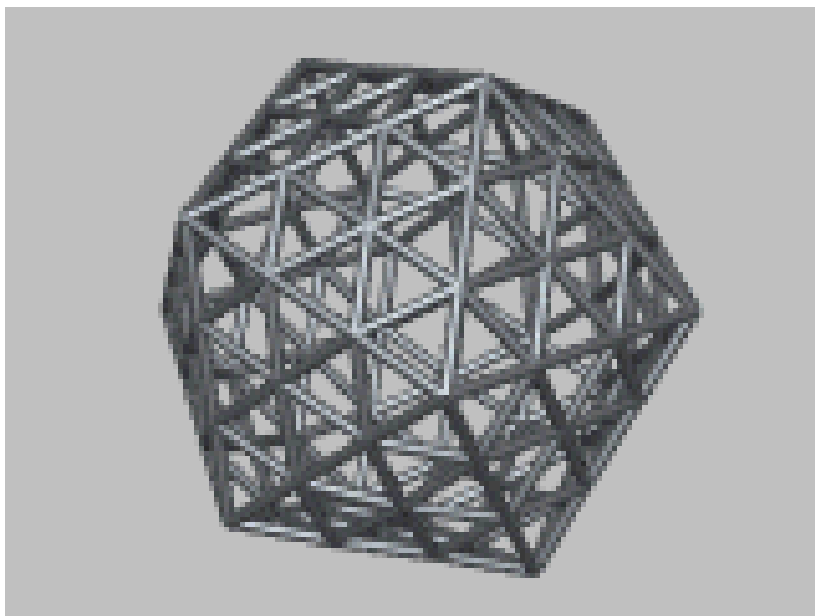
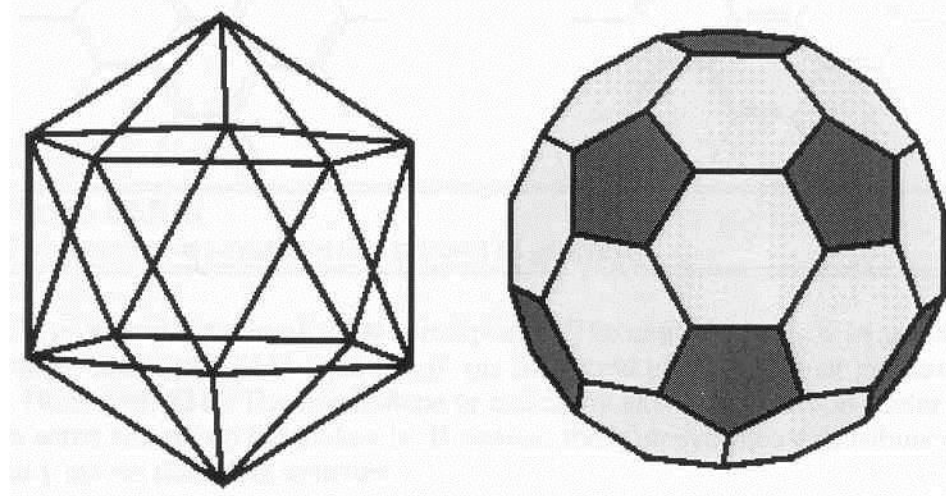


Structure de résonance



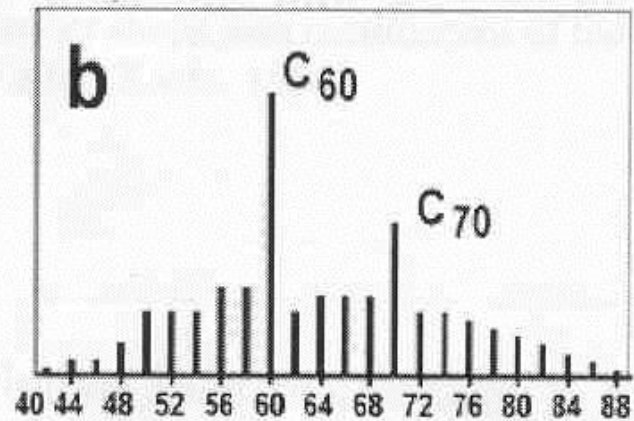
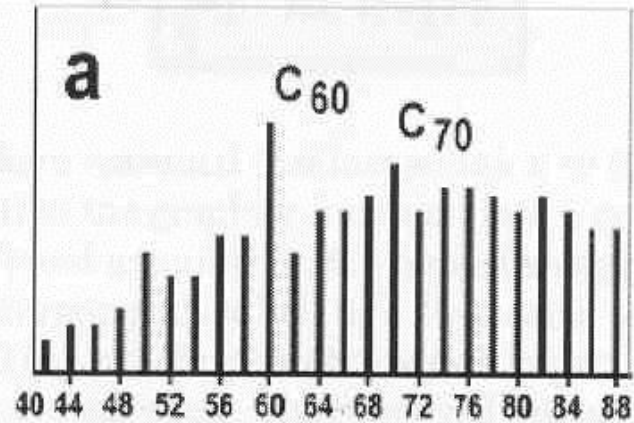
Structure du  $C_{60}$

icosaèdre tronqué



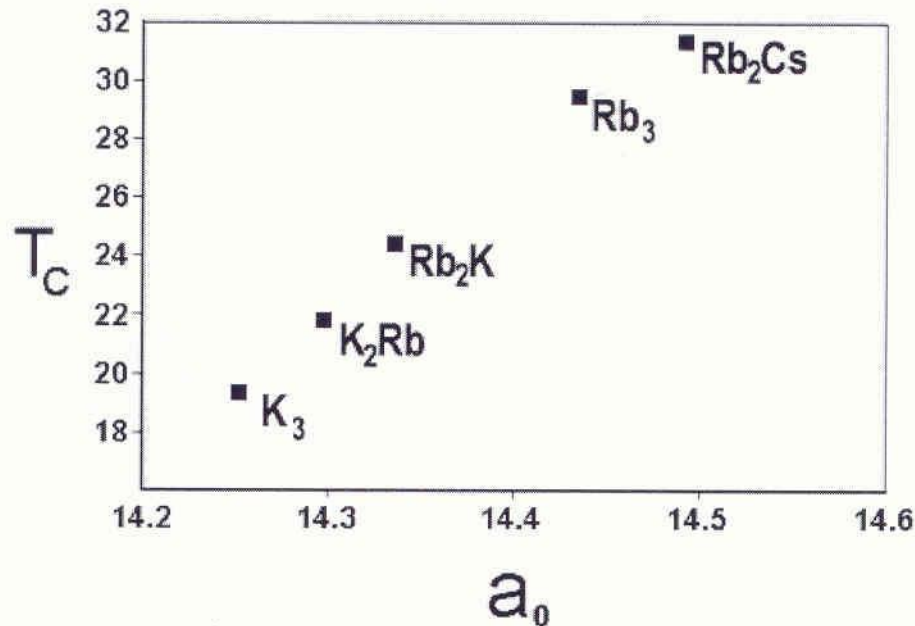
En fonction des conditions de synthèse, on obtient différents fullerènes composés de 38 à 120 atomes de carbone.

Les espèces les plus courantes sont  $C_{60}$  et  $C_{70}$



# Applications

- Supraconducteurs: Incorporation de gros cations alcalins dans le réseau  $\blacktriangle$  paramètre de maille fcc « a » augmente



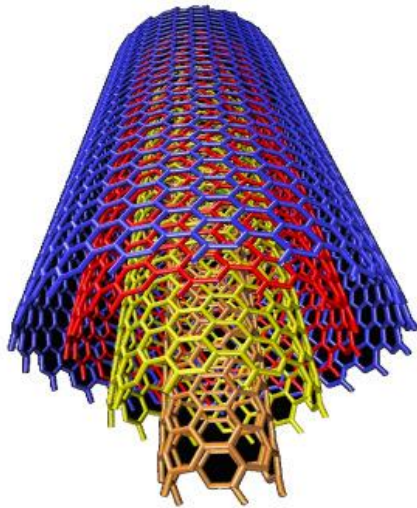
Température de transition  $T_c$  (°K)  $\nearrow$

- Substances de diagnostic et thérapeutiques en médecine: par exemple contre le virus de déficience immunitaire (HIVP).
- Nanotubes de carbone: utilisés comme renforts...

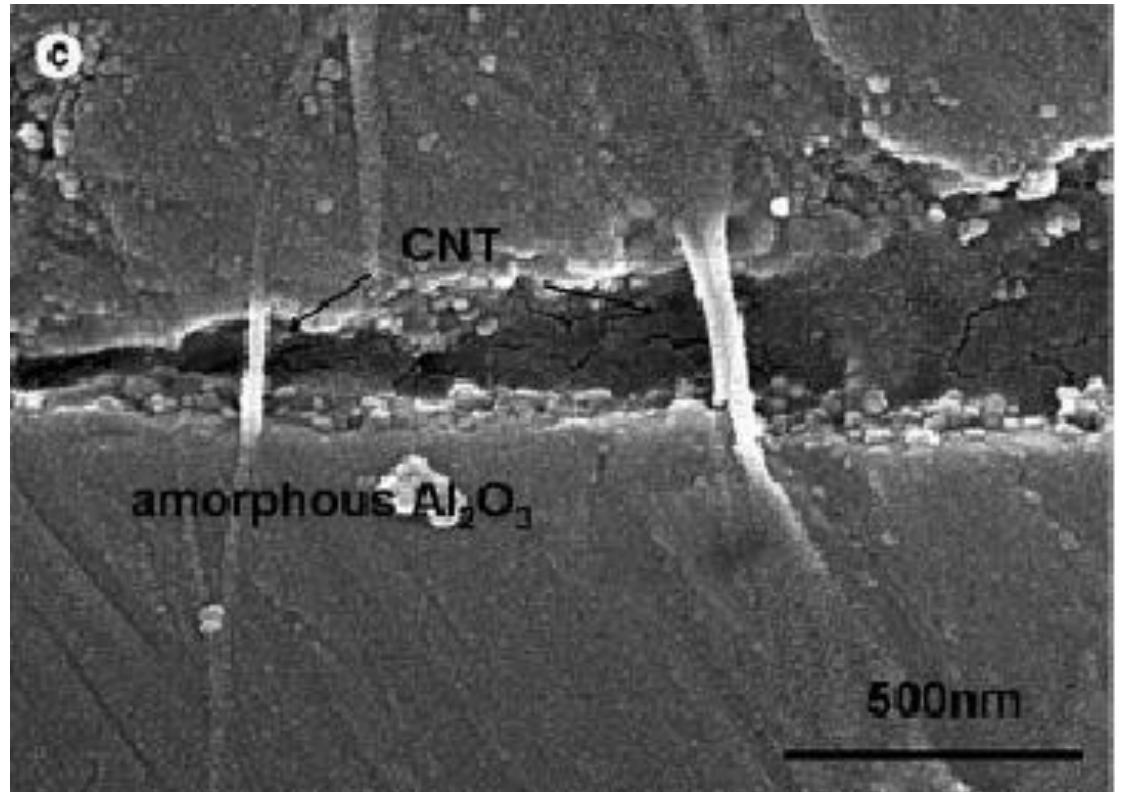
# Les nanotubes de carbone

Matériau (fibre)	Densité	Module d'élasticité (TPa)	Résistance traction (GPa)	Allongement à la rupture (%)
<b>Nanotubes de carbone</b>	<b>1.8 – 2.2</b>	<b>1</b>	<b>10 - 60</b>	<b>10 –20</b>
Acier haut module	7.8	0.210	4.1	<10
Fibres de carbone (PAN)	1.7 - 2	0.23 – 0.6	1.7 – 4.8	0.3 – 2.4
Trichites de graphite	2.2	0.69	20	-
Trichites d'alumine	3.9	0.415 – 0.55	14 - 28	-
Fibres de verre	2.5	0.072	3.5	4.8
Vapor Growth Carbon Fiber	2	0.163 – 0.240	1 - 2	?

# Les nanotubes de carbone

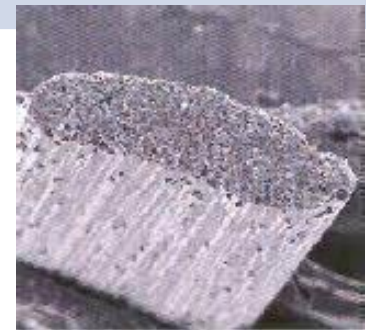


crack bridging in alumina matrix by multiwall CNT



# Comparaison des caractéristiques des fibres de renforts

Fibres de verre	Fibres d'aramide	Fibres de carbone	Fibres céramiques
$E \ll \rightarrow E/\rho \ll$ Faible rigidité	Rigidité moyenne	$E/\rho \gg$ Rigidité élevée	Rigidité moyenne
Résistance traction élevée	$\sigma_{\text{traction}}$ très élevée Faible $\sigma_{\text{compression}}$	$\sigma_{\text{traction}}$ très élevée	$\sigma_{\text{traction}}$ élevée
Instables chimiq <sup>t</sup> Instables thermiq <sup>t</sup>	Absorbent l'humidité Peu résistantes en T°	Sensibles à oxydation, à l'abrasion → revêtements	Bonne résistance chimique et thermique
	$\alpha$ faible ou négatif	$\alpha$ faible ou négatif	
	Isolants électriques	Conductrices électriques	
	Isolants thermiques	Conductrices thermiques	
Peu coûteuses			



## *1.5. Mécanismes de renforcement*