

Chapitre 1

Composites à Matrice organique

FRP

Les composites à matrice organique se sont développés dès 1930. L'industrie aéronautique a commencé à utiliser des composants à fibres de verre au début des années 60 pour des structures tertiaires telles que les portes des hélicoptères... Quelques années plus tard, grâce à l'introduction de fibres de carbone, des composites ont pu être fabriqués pour des applications structurales. Durant la même période, des recherches intensives étaient menées pour améliorer les matrices: les premiers composites étaient constitués de résines polyesters et de fibres de verre. Les propriétés mécaniques des composites ont été améliorées en utilisant des résines époxydes, la tenue en température en utilisant des résines polyimide (jusqu'à 250°C) et la résistance chimique en prenant une matrice thermoplastique de polyétheréthercétone.

Les composites à matrice polymérique (organique)

- Matrices:**
- a) résine thermodurcissable
 - b) résine thermoplastique
 - c) résine thermostable (mélange a+b)

Résines thermodurcissables: époxydes, polyimides,...

Résines thermoplastiques: PEEK, PEI, PPS ...

- Renforts:**
- fibres de verre
 - fibres de carbone
 - fibres d'aramide
 - fibres de polyéthylène
 - fibres de bore...

Charges: billes de verre creuses, argile, particules métal...

Composites à matrice organique:

Résines thermodurcissables

Types de thermodurcissables

- **Introduction**

Bien qu'il existe un certain nombre de résines utilisées dans l'industrie composite, la majorité des pièces sont produites avec l'une des trois résines thermodurcissables suivantes:

polyester, vinylester ou époxyde

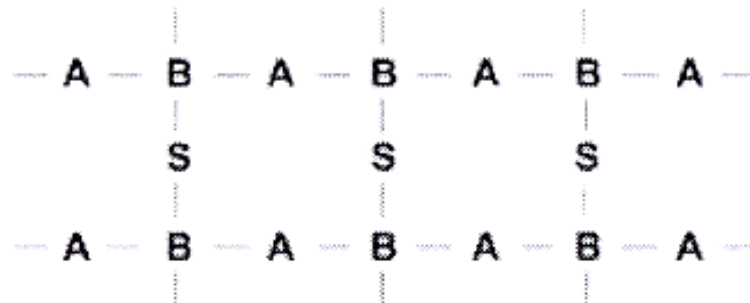
Résines thermodurcissables

Types de thermodurcissables

• Résines Polyesters

La résine polyester est composé d'un prépolymère de type polyester dissous dans du styrène. L'addition de styrène (jusqu'à des taux de 50%) permet:

- Une réduction de la viscosité
- La réticulation des chaînes de prépolymère polyester



Schematic Representation of Polyester Resin (Cured)

Résines thermodurcissables

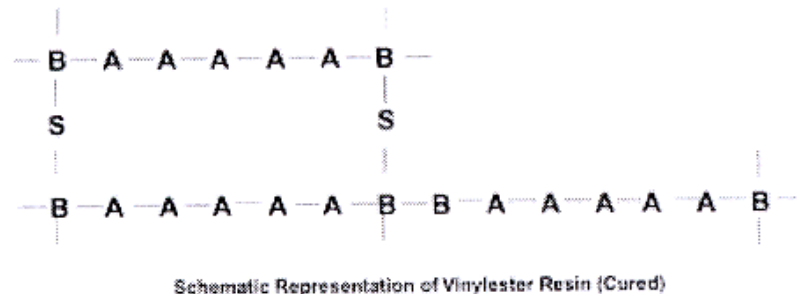
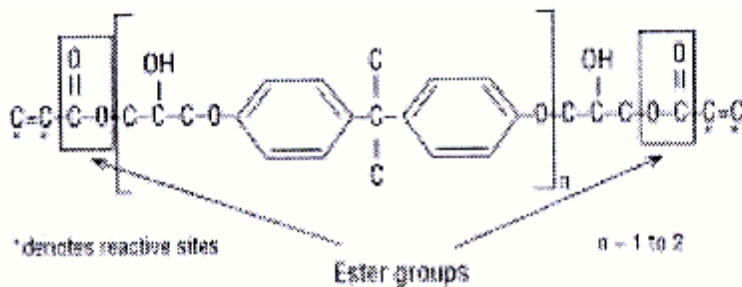
Types de thermodurcissables

• Résines Vinylesters

Les résines vinylesters sont similaires dans leur structure moléculaire aux résines polyesters, mais elles diffèrent de par la position des sites réactifs qui se situent en fin de chaîne.

Ceci confère aux résines vinylesters une plus grande ductilité par rapport aux résines polyesters.

Les vinylesters contiennent également moins de groupements esters ce qui conduit à une meilleure résistance à l'eau et chimique en général.

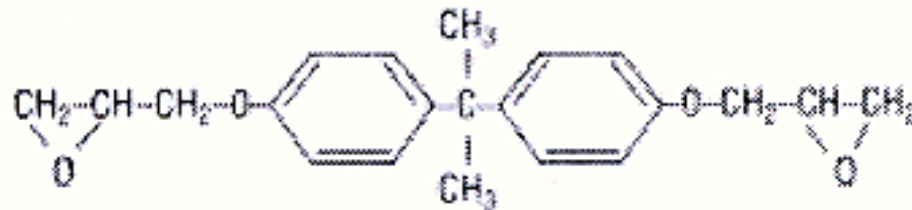


Résines thermodurcissables

Types de thermodurcissables

- **Résines Epoxydes**

La famille des résines époxydes représente l'une des catégories de résines les plus performantes sur le marché. Les résines époxydes surpassent généralement les autres résines en termes de propriétés mécaniques et de résistance à l'agression environnementale.



Résines thermodurcissables

Types de thermodurcissables

- **Résines Epoxydes**

Les résines époxydes sont également caractérisées par un plus faible coefficient de retrait après cuisson. Les époxydes diffèrent des polyesters par le fait qu'elles cuisent suite à la réaction entre la résine et un **durcisseur** et non un catalyseur. Le durcisseur, souvent une amine, est utilisé pour cuire l'époxyde par une **réaction d'addition**.

- Importance du rapport de mélange.
- Importance de l'homogénéité.

Flexibilité sur la nature du système (de liquide à semi-solide; mono et bi composantes; T de cuisson de 5°C à 150°C et plus) conduisant à une large gamme de procédés de mise en œuvre.

Résines thermodurcissables

Types de thermodurcissables

- **Autres**

Phénolique: grande résistance au feu, bonnes propriétés à haute température, propriétés mécaniques moyennes, peu ductile.

Ester de cyanate: aéronautique, excellentes propriétés diélectriques et grande stabilité à la température en environnement humide.

Polyuréthane: grande ductilité, faibles propriétés mécaniques, durcisseur classique isocyanate.

Polybismaléimide: aéronautique, grande stabilité à la température (230°C humide et 250°C sec).

Résines thermodurcissables

Gel, cuisson et post-cuisson

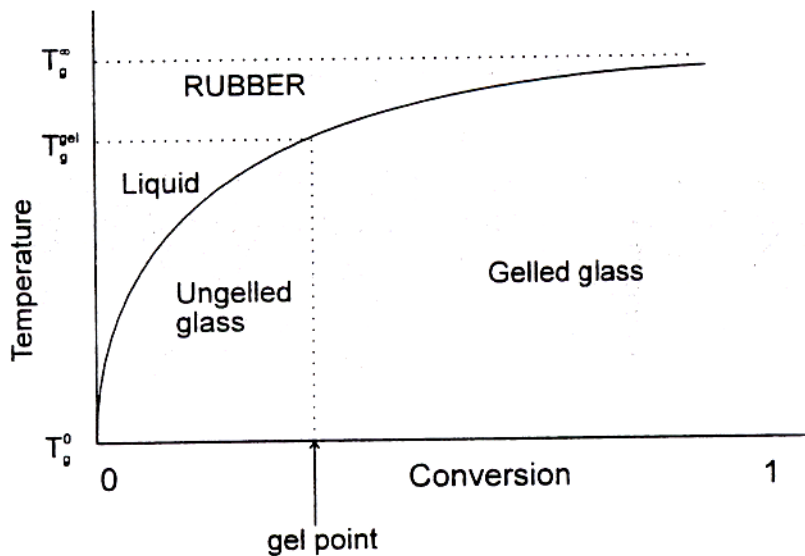
Lors de la formation d'un réseau tridimensionnel, suite à une réaction de polymérisation, deux phénomènes importants se produisent:

- Augmentation de la masse moléculaire
- Formation de nœuds de réticulation

La conséquence est une augmentation du T_g de T_g^0 à T_g^c avec changement d'état de liquide visqueux à dur vitreux. Pour la plupart des résines, il existe une relation entre T_g et le coefficient de conversion α . La courbe entre T_g et la conversion est une courbe maîtresse pour toutes les conditions de cuisson.

Résines thermodurcissables

Gel, cuisson et post-cuisson



Evolution de T_g en fonction du taux de conversion α

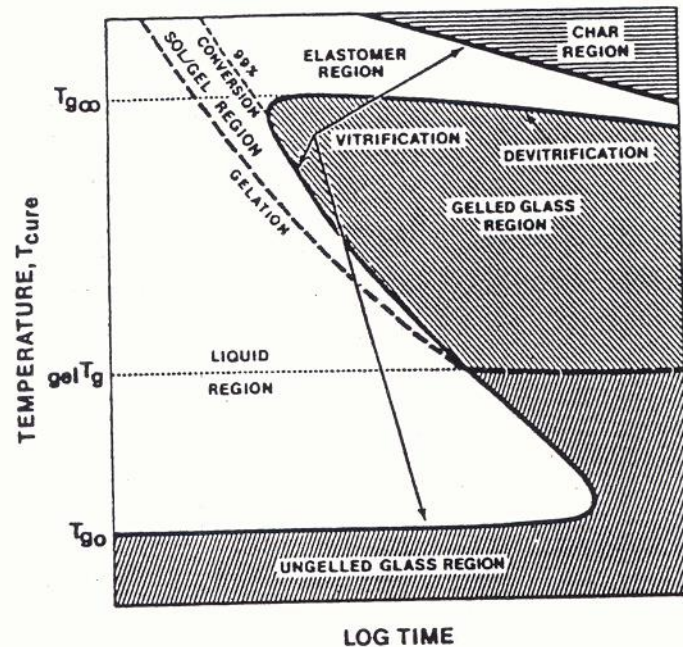


Diagramme TTT
"Temps - Température -
Taux de transformation"

Résines thermodurcissables

Gel, cuisson et post-cuisson

Le point de gel correspond à un taux de conversion fixe qui correspond à Tg^{gel} .

Tg augmente jusqu'à atteindre T_c .

Si cuisson (T_c) basse température, possibilité de vitrification avant gel, cuit à l'état vitreux non gelé.

A l'inverse, si T_c est supérieure à Tg^{gel} , état vitreux gelé.

L'ensemble des effets de la cuisson peuvent se résumer à l'aide d'un diagramme TTT.

Résines thermodurcissables

Gel, cuisson et post-cuisson

Vitrification

liquide ou caoutchouc ----> verre

- réversible
- peut arriver à n'importe quel taux de conversion
- chute de la vitesse de réaction
- dépend de la fréquence

- Point de gel

liquide ----> caoutchouc

- irréversible
- associé à un taux de conversion ($\alpha_{gel} = cst$)
- n'affecte pas la vitesse de réaction
- indépendant de la fréquence

Résines thermodurcissables

Gel, cuisson et post-cuisson

Construction du diagramme TTT

■ Si on connaît :

➤ Equation cinétique : $\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha)$ où $k = A \exp(-E/RT)$

➤ α_{gel} , $T_g(\alpha)$

■ Gélification : $t_{gel} = k^{-1} \int_0^{\alpha_{gel}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A^{-1} e^{E/RT} \int_0^{\alpha_{gel}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$

■ Vitrification : $t_{vit} = A^{-1} e^{E/RT} \int_0^{\alpha_{Tcure}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$

où α_{Tcure} est déterminé par la relation $T_g = T_g(\alpha)$

Résines thermodurcissables

Gel, cuisson et post-cuisson

- superposition temps-température :

$$\int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A e^{-E/RT} \int_0^{t_i} dt = t_i A e^{-E/RT}$$

$$a_T = \frac{t_2}{t_1} = \exp \left[\frac{E(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2} \right]$$

- permet la construction d'une courbe maîtresse de l'évolution du Tg ou de α en fonction du temps pour toute température de cuisson

Résines thermodurcissables

Gel, cuisson et post-cuisson

Données nécessaires à la construction du diagramme TTT

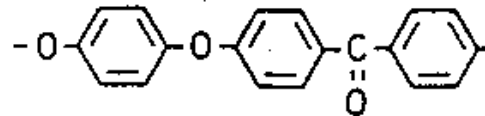
- Valeur de α_{gel}
- Relation entre T_g et α .
- Equation cinétique

$$d\alpha/dt = k f(\alpha) \text{ où } k = A \exp(-E/RT)$$

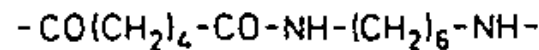
- Il faut une méthode pour mesurer T_g , α et $d\alpha/dt$
- DSC, DMA

Composites à matrice organique:

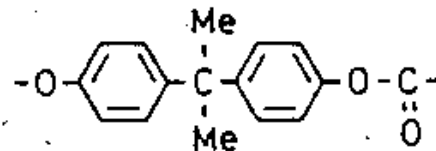
Résines thermoplastiques



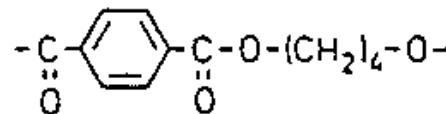
Poly(éther-éther-cétone de phénylène) (PEEK)



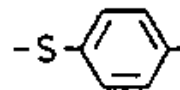
Poly(N-hexaméthylène-adipamide) (PA-66, Nylon 66)



Poly(carbonate de bisphénol-A) (PC)



Poly(butylène-téréphthalate) (PBTP)



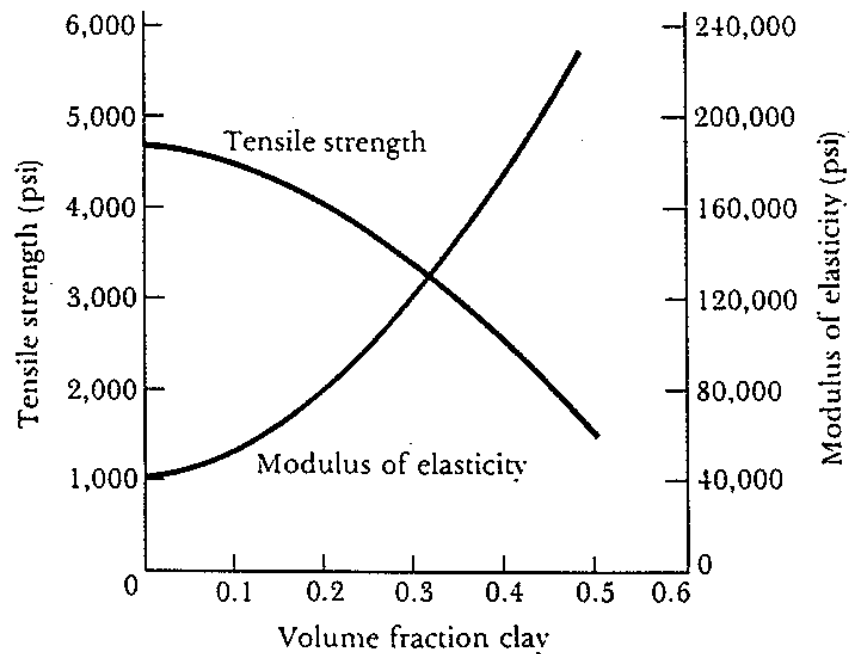
Poly(sulfure de phénylène) (PPS)

<i>Matrix</i>	<i>Maximum hot/wet working limit</i>	<i>Advantages</i>	<i>Disadvantages</i>
Epoxy	120°C	Established technology Excellent fibre adhesion Good shelf stability Low cure temperature Low cure pressure No volatiles Low shrinkage Good tack Good chemical resistance	Long cure times Absorb moisture Requires storage at - 18°C
Thermosetting polyimides	220°C	High service temperature	Long cure cycles Difficult to process and tend to contain voids Brittle, expensive
Semi-thermoplastic polyimides	260°C	High service temperature. Can be shaped after curing	Very long cure cycles Expensive
PEEK	120°C	Indefinite shelf life Low moisture absorption Tough Excellent fibre translation of properties Excellent chemical resistance	High processing temperature No tack Very boardy Expensive prepreg
PEI thermoplastic polyimides	120°C	Indefinite shelf life Low moisture absorption Tough Low cost	Very boardy prepreg No tack Poor, solvent resistance

Ajout de charges

Des charges comme du carbonate de calcium, des microbilles de verre et différentes argiles peuvent également être ajoutées de sorte à diminuer la quantité de matière polymérique plus coûteuse. Les charges renforcent également le polymère en augmentant la dureté et la résistance à l'usure; elles augmentent la conductivité thermique et améliorent la résistance au fluage. Cependant, la résistance et la ductilité diminuent comme le montre la figure 1.1.

L'addition de billes de verre creuses peut apporter les mêmes changements de propriété tout en réduisant le poids du composite.



Autres ajouts

Plusieurs types d'additifs sont utilisés :

- pigments pour la coloration,
- agents anti X contre le vieillissement aux UV,
- agents "pro y" pour augmenter l'élasticité,
- ignifugeants.

Rôle des interfaces

La nature de l'interface matrice polymérique / renfort peut être soit chimique, soit mécanique, ou une combinaison des deux.

Pour que les fibres du composite jouent correctement leur rôle de renfort, elles doivent être bien liées à la matrice. Les propriétés mécaniques du composite dépendent dès lors de la nature de l'interface matrice/fibre.

Si l'interface est faible, le composite aura une faible rigidité et une résistance médiocre.

Si l'interface est forte, le composite aura une résistance élevée et une grande rigidité.

Pour améliorer la liaison fibre/matrice, il est nécessaire d'appliquer un revêtement sur les fibres:

Revêtement des fibres

- **Fibres de verres**: la couche protège les fibres et assure un lien chimique entre la fibre et la matrice. La plupart des couches d'ensimage sont des silanes:
- **Fibres de carbone**: le carbone peut avoir une surface très réactive, des groupes fonctionnels peuvent être produits par des traitements d'oxydation ou l'acide nitrique. On peut également utiliser des silanes comme pour le recouvrement des fibres de verre.
- **Fibres d'aramide**: Afin d'éviter une altération de la surface des fibres lors de la fabrication du composite, les fibres d'aramide peuvent être préalablement recouvertes d'une couche d'alcool polyvinylique. Les agents d'ensimage conventionnels sont peu efficaces. On peut éventuellement utiliser une faible couche de résine époxyde.

Il existe une grande variété de méthodes de production de matériaux composites polymériques dépendant de l'application visée et du matériau. Les différentes méthodes sont soit artisanales, industrielles ou de haute technologie.

Les composites renforcés par des particules ou des fibres courtes sont habituellement fabriqués en mélangeant les fibres dans la matrice plastique et en utilisant ensuite des techniques conventionnelles telles que le moulage par injection.

Les composites contenant des fibres continues qu'elles soient placées au hasard, alignées unidirectionnellement, ou tissées selon deux ou trois dimensions ("Fabrics") nécessitent des procédés de fabrication bien spécifiques.

Procédés de mise en oeuvre

Grande variété de méthodes de production qui diffèrent en fonction de la morphologie des renforts: particules, fibres courtes ou fibres longues

- « **Spray lay-up** »
- « **Wet lay-up/Hand lay-up** »
- « **Matched die molding** »
- « **Vacuum bagging** »
- « **Filament Winding** »
- « **Resin Transfer Moulding (RTM)** »
- **Autres procédés d'injection basse pression:**
« **SRIMP; RIFT; VARTM ...** ».
- « **Prepreg Moulding** ».
- « **Resin Film Transfer (RFI)** »

Procédés de mise en oeuvre

Introduction

Il existe un grand nombre d'options dans la composition d'un matériau composite:

Résine: époxyde, polyester, vinylester, phénolique...

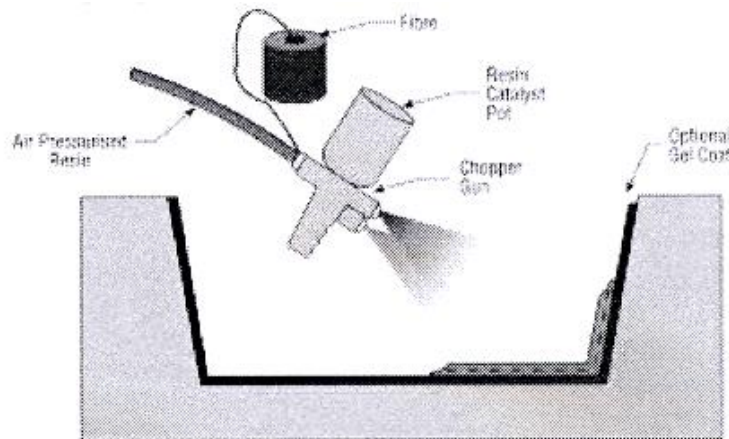
Fibre: verre, carbone, aramide...

Les propriétés finales du composite dépendent non seulement du choix des matériaux de base mais également du procédé de mise en oeuvre.

Revue des différents procédés de mise en oeuvre des composites thermodurcissables.

Procédés de mise en œuvre matrices thermodurcissables

« Spray lay-up » ou moulage par projection



Matériaux:

Résines: polyesters

Fibres: verre tissé

Avantages:

Vieille technologie; coût faible; moule de faible coût

Désavantages:

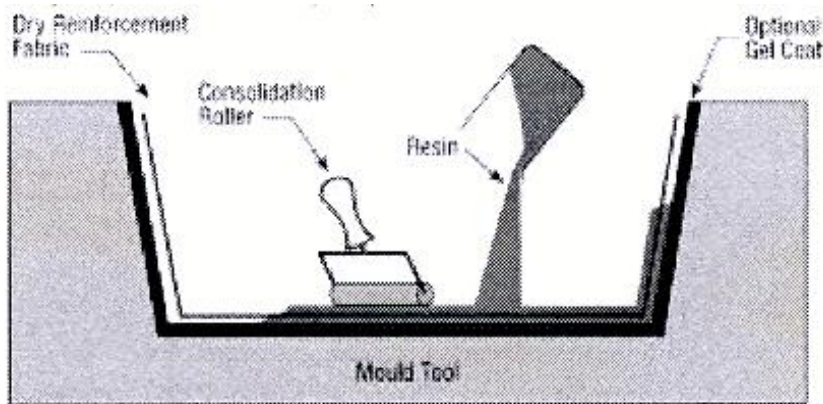
Très riche en résine (lourd); basse viscosité nécessaire; taux élevé en styrène. H&S.

Applications:

Panel pour structure légèrement sous tension: caravane, plateau de douche, baignoire, cercueil...

Procédés de mise en œuvre matrices thermodurcissables

« Wet lay-up/Hand lay-up » Ou moulage au contact



Matériaux:

Résines: époxydes, polyesters,
vinylesters, phénoliques

Fibres: toutes (tissu lourd!!!)

Avantages:

Vieille technologie; simple;
moule de faible coût pour cuisson à
RT; fibres plus longues et contenu
en fibres plus élevé.

Désavantages:

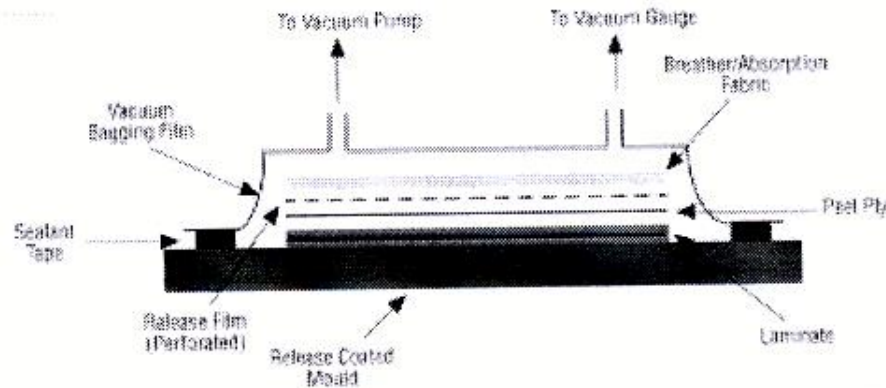
Dépendance plus grande en
l'opérateur; faible teneur en résine
difficile, basse viscosité nécessaire;
H&S

Applications:

Éolienne, bateau de production...

Procédés de mise en œuvre matrices thermodurcissables

« Vacuum bagging » ou moulage au sac



Matériaux:

Résines: époxyde et phénolique principalement

Fibres: même tissu lourd

Avantages:

Plus grande teneur en fibre, moins de vide, meilleure imprégnation des fibres, H&S

Désavantages:

Coût plus élevé, plus sophistiqué, mélange et teneur en résine dépendant de l'opérateur.

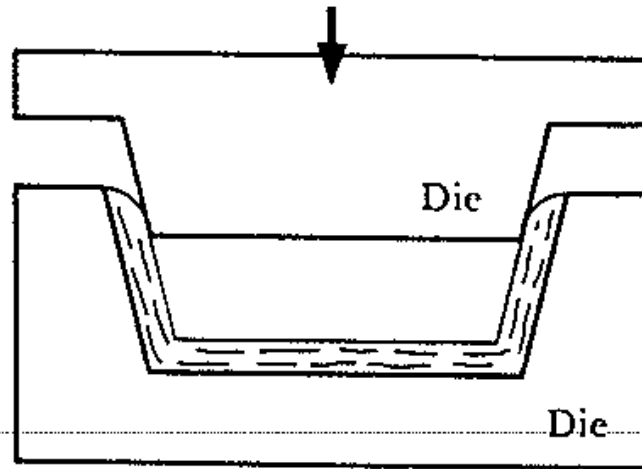
Applications:

Large composante, bateau cruiser, voiture de course, éolienne...

Procédés de mise en œuvre matrices thermodurcissables

« Matched die molding »

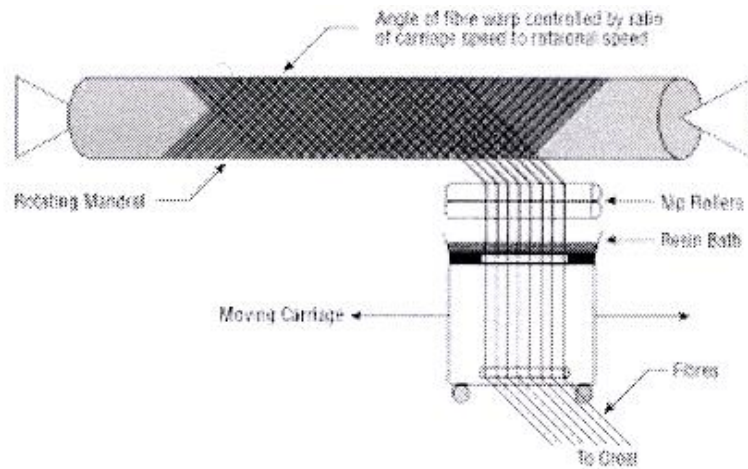
Ou moulage par compression



(c)

Procédés de mise en œuvre matrices thermodurcissables

« Filament Winding » ou enroulement filamentaire



Matériaux:

Résines: toutes

Fibres: toutes (longues)

Avantages:

Très rapide (économique), teneur en résine peut être contrôlée, fibres moins chères car sous forme primaire

Désavantages:

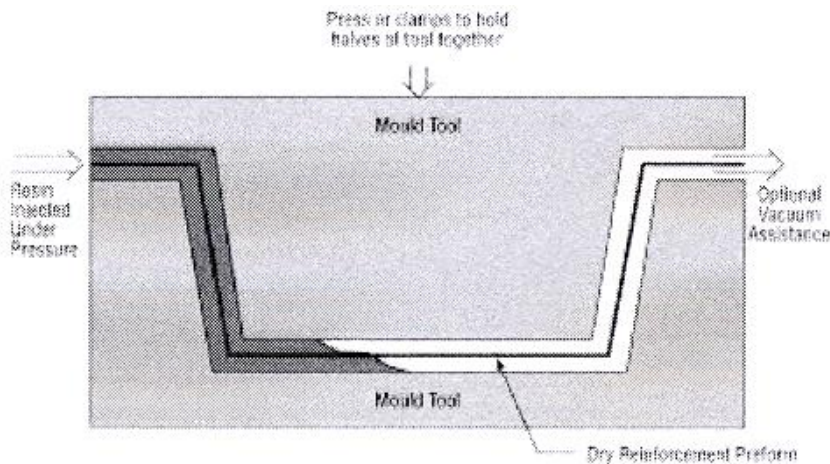
Procédé limité à certaines formes, fibre pas facile à placer le long de la composante, surface externe non moulée, basse viscosité.

Applications:

Réservoir pour produit chimique, pipeline, cylindre à gaz...

Procédés de mise en œuvre matrices thermodurcissables

« Resin Transfer Moulding (RTM) » Injection de résine à basse pression



Matériaux:

Résines: toutes

Fibres: toutes

Avantages:

Grande teneur en fibre avec très peu de vide, H&S, possible réduction de main d'œuvre, deux surfaces moulées.

Désavantages:

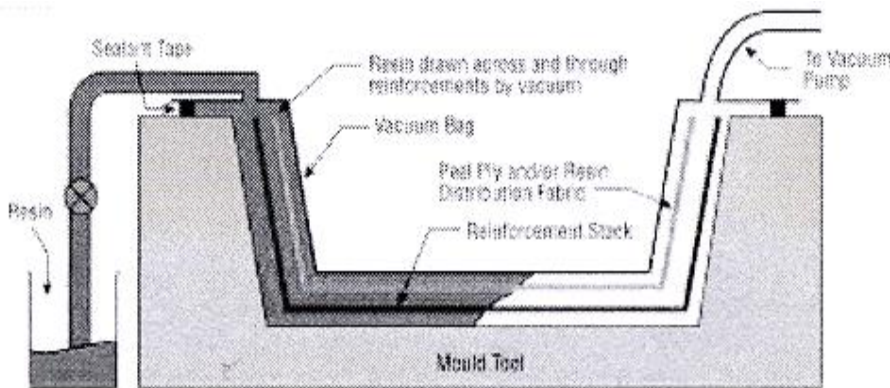
Côté du moule, limité à petite pièce, possibilité de zone non imprégnée.

Applications:

Petite pièce pour voiture ou avion, siège train...

Procédés de mise en œuvre matrices thermodurcissables

Autres procédés d'injection basse pression: « SRIMP; RIFT; VARTM... »



Matériaux:

Résines: époxyde, PE et vinylester

Fibres: toutes

Avantages:

Comme pour RTM sauf seulement une face moulée, moule moins onéreux, larges pièces, possible de modifier moule utilisé pour hand lay-up.

Désavantages:

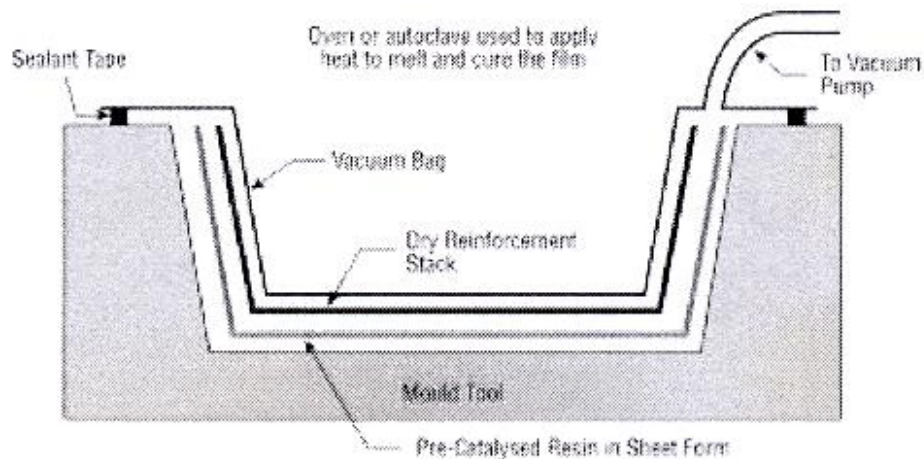
Plutôt compliqué à mettre en œuvre, résine de très basse viscosité, possibilité de zone non imprégnée, certaines parties du procédé couvertes par brevet.

Applications:

Semi-production de yacht, train et panel pour camion...

Procédés de mise en oeuvre

« Resin Film Transfer (RFI) »



Matériaux:

Résines: époxyde principalement

Fibres: toutes

Avantages:

Grande teneur en fibres possible, H&S comme pour prepreg, potentiellement moins cher

Désavantages:

Pas fort utilisé sinon aéronautique, coût moule (haute Tc)

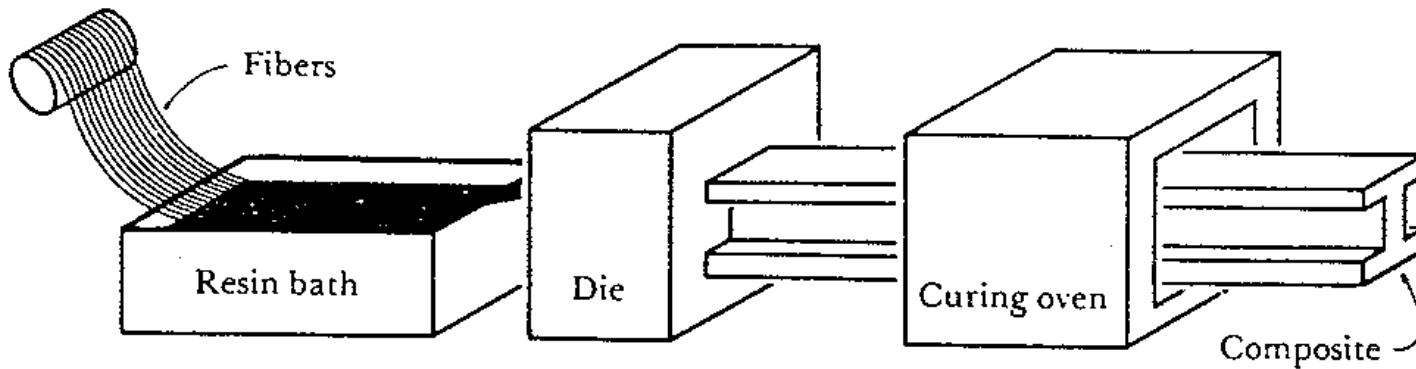
Applications:

Aéronautique, sous-marins.

Procédés de mise en œuvre matrices thermodurcissables ou thermoplastiques

« Prepreg Moulding » (préimprégnés)

Pultrusion

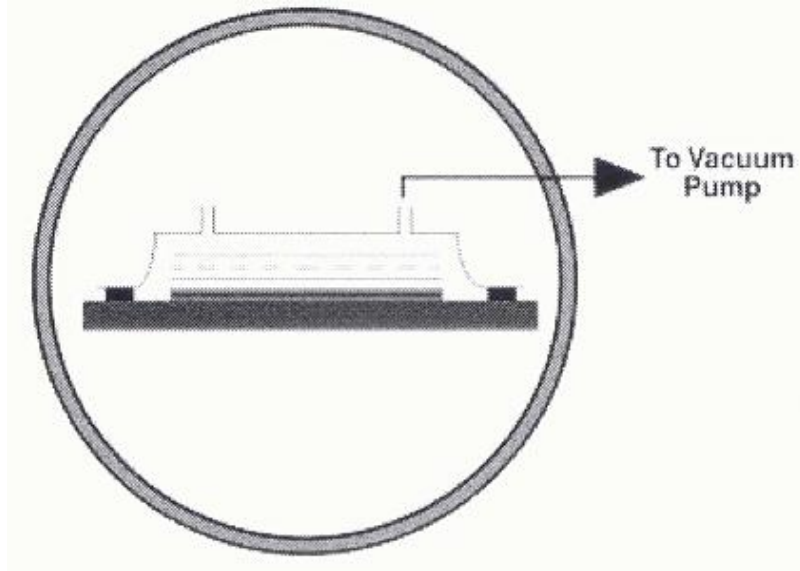


Pulforming : pultrusion + moulage par enroulement

Procédés de mise en œuvre matrices thermodurcissables ou thermoplastiques

« Prepreg Moulding » (préimprégnés)

Moulage à l'autoclave



Matériaux:

Résines: époxyde, PE, phénolique, résine haute température.

Fibres: toutes

Avantages:

Contrôle du rapport résine/catalyseur, du contenu en résine, grande teneur en fibres, excellente H&S, longue "shelf life", automatisation possible.

Désavantages:

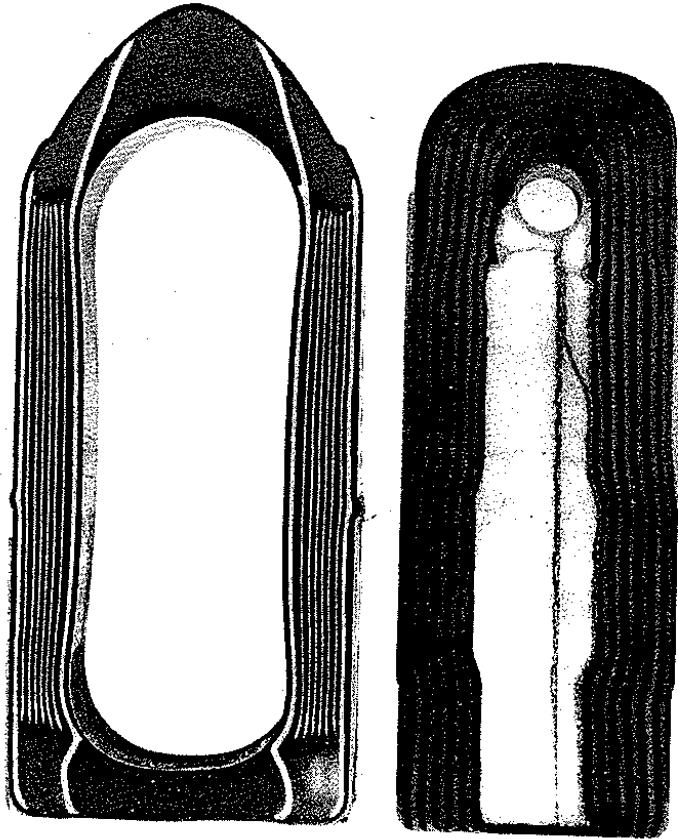
Coût élevé des matériaux, moule plus coûteux, dans certains cas utilisation autoclave.

Applications:

Structure pour avion, F1, raquette de tennis, ski, éolienne...

Procédés de mise en œuvre matrices thermodurcissables ou thermoplastiques

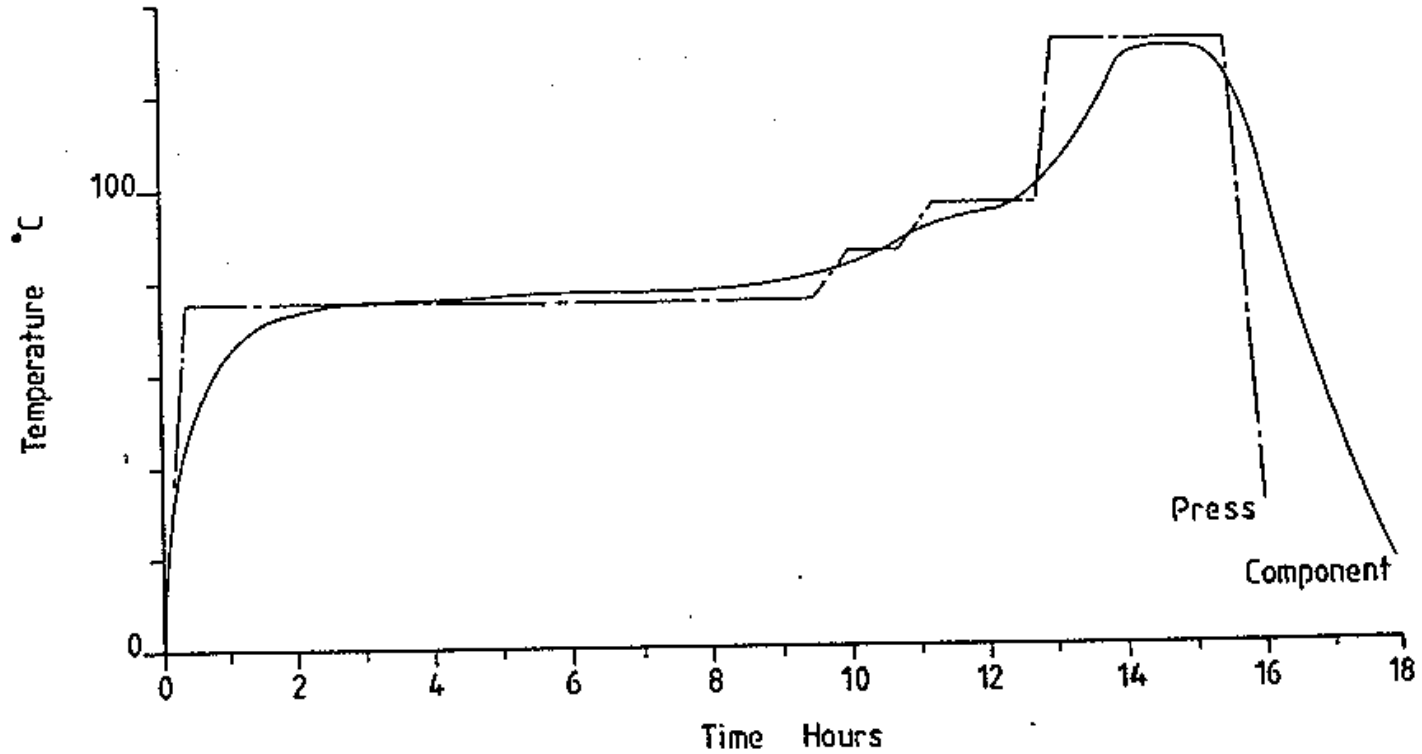
Technique air bag Foam consolidation: composants creux



Principe: le pré-imprégné est assemblé autour d'un moule en élastomère et l'ensemble est placé sur une outil femelle ayant le profil du composant final. Le tube est scellé pour pouvoir introduire du gaz à l'intérieur. Cet assemblage est placé dans une presse et la température est augmentée lentement. A la T correspondant à la bonne viscosité de la résine, ma pression est appliquée dans le tube d'élastomère et consolide le stratifié (figure de gauche).

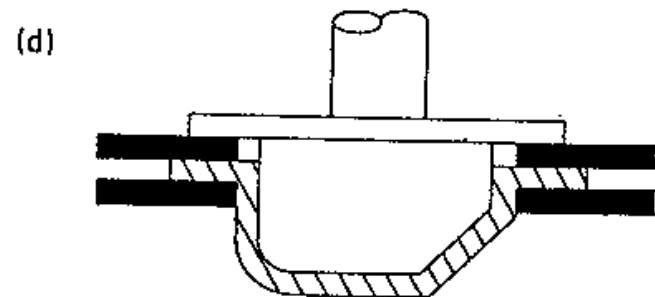
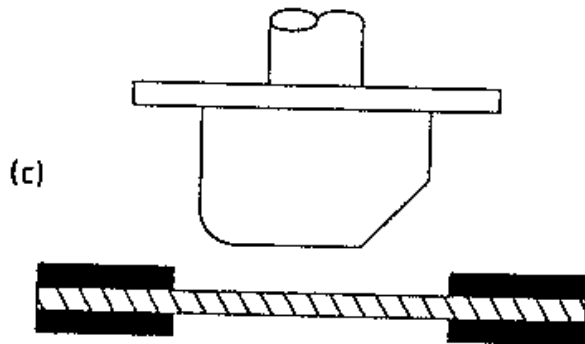
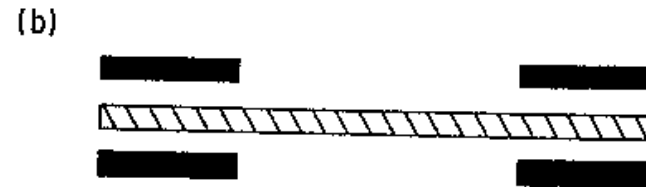
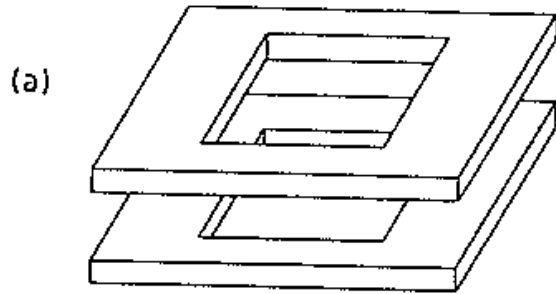
A la place de l'élastomère, le stratifié est mis en forme autour d'un cœur en mousse (figure de droite)

Profil de température pour la polymérisation d'un stratifié chauffé à 125°C



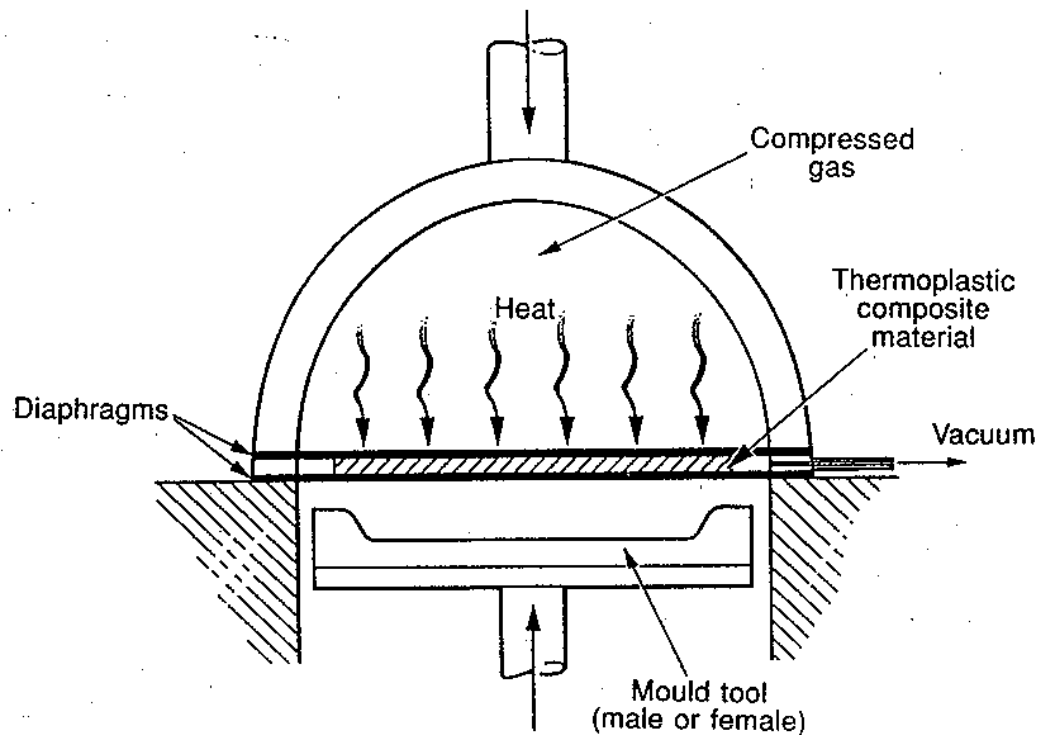
Procédés de mise en œuvre matrices thermoplastiques

Deep drawing : maintenir le stratifié entre 2 plaques métalliques, l'ensemble est chauffé puis emboutissage



Procédés de mise en œuvre matrices thermoplastiques

Diaphragm forming: le stratifié thermoplastique est placé entre 2 feuilles métalliques superplastiques en Al. Après chauffage, déformation en appliquant des différences de pression.



BLADES MANUFACTURED FROM
CARBON/GLASS WITH NOMEX
HONEYCOMB AND ROHACELL FOAM

CARBON
KEVLAR
NOMEX

CARBON
NOMEX

KEVLAR
NOMEX

L.A. SKIN
STRINGER

KEVLAR
NOMEX

CARBON
KEVLAR
FOAM

L.A./HONEYCOMB
SKINS

KEVLAR
NOMEX

L.A. FRAMES

CARBON
KEVLAR
NOMEX

L.A. SKIN
STRINGER

KEVLAR
NOMEX

