

II.1 Définitions générales :

Les matériaux composites sont des matériaux solides, inhomogènes et anisotropes, constitués par l'association à l'échelle microscopique de deux (ou de plusieurs) autres matériaux aux caractéristiques complémentaires; cette association leur confère à l'échelle macroscopique un ensemble de propriétés notamment mécaniques, que chacun des constituantes pris isolément ne possède pas.

Les premiers développements des composites ont été liés aux besoins des industries aérospatiales en matériaux à caractéristiques mécaniques élevées associés à un faible poids. Actuellement, ils sont présents dans tous les secteurs industriels.

II.2 Les constituants

Les principaux constituants sont le renfort et la matrice. Le renfort a pour mission de supporter l'essentiel de l'effort mécanique appliqué au matériau composite. Le rôle de la matrice (ou liant) est plus complexe: elle doit lier les renforts entre eux, les protéger du milieu extérieur (corrosion par exemple) et répartir la charge mécanique appliquée.

II.2.1 Le renfort

Il se présente sous forme fibreuse et est généralement, constitué de plusieurs centaines, voire de plusieurs milliers de filaments de très petit diamètre (jusque 10 μm à 12 μm), à très hautes performances mécaniques et de faible masse volumique. Ainsi, les fibres de carbone sont constituées de 1 000, 3 000, 6 000 ou 12 000 filaments, dont le diamètre varie entre 6 μm et 12 μm [13].

Cette morphologie particulière du renfort résulte du fait que, lors de son utilisation, une structure n'est pas sollicitée mécaniquement de la même façon dans toutes les directions: certaines zones sont sollicitées en traction, d'autres en compression...

L'utilisation d'un renfort fibreux permet de renforcer le matériau dans des directions préférentielles; les matériaux composites permettent donc la réalisation d'un compromis entre la texture du matériau et l'état de charge mécanique auquel il doit répondre, compromis impossible à réaliser avec des matériaux homogènes et isotropes. Les autres raisons qui justifient l'emploi d'un renfort fibreux sont d'ordres physique et technologique (réalisation de tissus par exemple). La recherche de renforts performants s'oriente, à quelques exceptions près, vers les céramiques (carbure de silicium, carbone, verre, etc.), car le comportement mécanique de ces matériaux est directement contrôlé par leurs défauts internes ou de surface.

Lorsque le défaut est important, une faible contrainte appliquée provoque la rupture du matériau; les renforts seront donc utilisés sous forme d'éléments de très petit diamètre. Ainsi les *whiskers*, fibres de très petites dimensions (diamètre voisin de 1 μm , longueur ne dépassant pas quelques centaines de micromètres) sont les renforts mécaniquement les plus performants découverts à ce jour: les whiskers de carbure de silicium présentent un module de Young avoisinant 500 GPa et une résistance à la rupture en traction de l'ordre de 10 000 MPa pour une densité de 3,2 (à titre de la comparaison, le fer a un module de Young de l'ordre de 200 à 300 GPa et une résistance à la rupture de 13 500 MPa). Ces renforts, encore peu employés, devraient être essentiellement utilisés pour le renforcement de métaux ou alliages légers (aluminium, magnésium...). L'utilisation de renforts sous forme de mèches est limitée à des techniques particulières (enroulement filamentaire, pultrusion) [12].

Les fibres de faible diamètre sont ensuite transformées par les techniques de l'industrie papetière et du tissage: les formes usuelles d'emploi des renforts fibreux sont les mats, les tissus (satin, serge, taffetas...), les nappes unidirectionnelles, les fibres longues ou les fibres coupées ainsi que les préformes multidirectionnelles. Les principaux matériaux actuellement utilisés comme renforts sont les fibres de verre, d'aramide et de carbone. D'autres fibres sont également commercialisées mais restent peu utilisées du fait de leur mise en œuvre plus complexe et de leur coût plus élevé: fibres multibrins de carbure de silicium, d'alumine et de silice; monofilaments de grand diamètre de carbure de silicium ou de bore obtenus par dépôt chimique en phase vapeur; whiskers de carbure ou de nitrure de silicium, fibres thermoplastiques (polyéthylène, polyester saturé)...

II.2.1.1 Les fibres de verre [5].

Les fibres de verre borosilicatées constituent les renforts les plus utilisés actuellement du fait de leur excellent rapport qualité/prix.

Elles sont obtenues à partir d'un mélange fusible d'oxydes de natures différentes : les oxydes formateurs (SiO_2 , Al_2O_3 et B_2O_3) permettent la création d'une structure vitreuse, les oxydes modificateurs donnent au matériau final ses propriétés spécifiques (diélectriques, mécaniques, chimiques).

La fabrication s'effectue par étirage à grande vitesse (de l'ordre de $60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) de filets de verre fondu tombant des orifices d'une filière en alliage de platine maintenue à haute température (voisine de $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$), cet étirage est obtenu mécaniquement (fils continus) ou à l'aide d'un fluide (air) éjecté à grande vitesse (fibres discontinues). Le diamètre des filaments réalisés varie de 3 à 20 μm . Dès la sortie de filière, une opération d'ensimage sur les filaments

est effectuée, par dépôt, de produits à base de silane ou d'organosilane. Cette opération a pour but de protéger les filaments des effets de l'environnement (reprise d'humidité, abrasion résultant de manipulation ou même de frottement entre filaments); permettre la réalisation de fibres compactes (ensemble des filaments) et l'opération de tissage; améliorer l'adhésion de la fibre aux résines utilisées comme matrice.

Les propriétés des fibres de verre dépendent de leur composition chimique. De manière générale, elles présentent une résistance à la rupture élevée; une masse volumique faible (voisine de 2,5); une rigidité relativement moindre d'autres renforts; une bonne inertie chimique en milieu neutre ou acide (améliorée pour les fibres de carbone) mais une dégradation rapide en milieu basique (à l'exception de fibres particulières développées pour renforcer les bétons). Au plan électrolytique, elles sont parfaitement isolantes.

II.2.1.2 Autres renforts fibreux

La technologie de fabrication de fibres autres que le verre est délicate et coûteuse, ce qui explique en partie leur prix élevé et leur emploi souvent réservé aux applications de pointe. La fabrication des fibres de carbone, par exemple, est réalisée à partir de précurseurs organiques tels que le polyacrylonitrile (PAN) ou le brai. Le procédé comporte plusieurs étapes devant être effectuées selon des conditions de température et d'atmosphère bien déterminées: fibrage du précurseur organique; stabilisation par oxydation à l'air vers 200-300 °C pour le rendre infusible; carbonisation à température voisine de 1 000 °C et sous atmosphère d'azote (à ce stade, la fibre obtenue est caractérisée par une faible masse volumique de 1,7 g·cm⁻³, une résistance à rupture élevée de l'ordre de 3 200 à 4 300 MPa et un faible module de Young de 230 GPa environ); traitement de graphitisation effectué à haute température (jusque vers 3 000 °C) sous atmosphère inerte d'argon, pour améliorer le module de fibres obtenues ont alors un module de Young plus élevé (jusqu'à 700 GPa), mais leur masse volumique a augmenté (voisine de 2 g·cm⁻³ et leur résistance à la rupture diminué (environ 2 000 MPa).

Les fibres d'aramides, obtenues par fibrage d'une solution sulfurique concentrée d'un haut polymère aromatique, possèdent une grande résistance à la rupture, associée à une très faible densité (environ 1,45). Comme dans le cas des fibres de carbone, on peut créer des fibres haut module ou haute résistance, ces dernières présentant une bonne résistance à l'impact et permettant par exemple la réalisation de blindage.

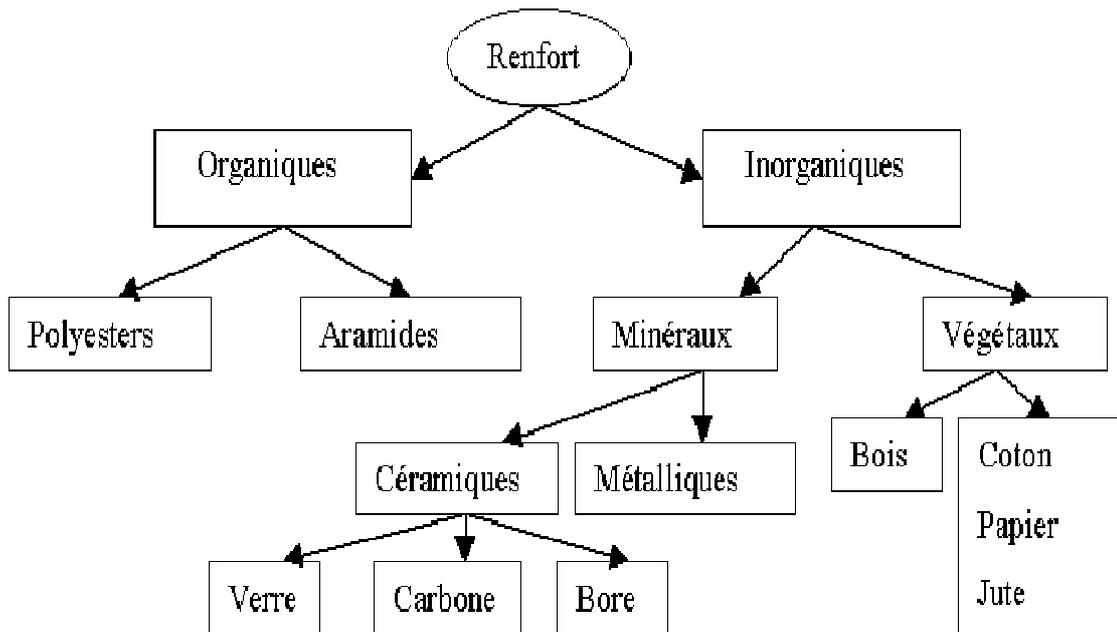


Fig. (II.1) : Principaux matériaux de renfort [07].

Fibre	Densité	Charge de rupture en traction en MPa	Charge de rupture en compression MPa	Allongement à la rupture en %	Module d'élasticité longitudinal en MPa	Diamètre du filament élémentaire en μm
Verre E	2,54	3400	1200	4,8	73000	3 - 30
Verre R	2,48	4400	1300	5,4	86000	3 - 30
Aramide bas module	1,45	3100	500	2	70000	12
Aramide haut module	1,45	3100	500	1	130000	12
Carbone haute ténacité	1,78	2800	1800	0,5	200000	8
Carbone haut module	1,8	2200	1300	-	400000	8
Bore	2,63	3500	3500	0,8	400000	100 - 200
Acier XC10	7,85	1000	-	-	210000	-
Aluminium	2,63	358	-	-	69800	-

Tableau II.1 : caractéristiques mécaniques des fibres de base [09].

II.2.2 Matrice

Les fibres ne peuvent être utilisées seules: il est nécessaire de les placer dans un produit d'emballage, la matrice. Trois familles principales de matériaux fibreux correspondent à des matrices de nature différente: organique, métallique ou céramique. Les plus répandus actuellement sont les matériaux composites à matrice organique, l'emploi de composites à matrice métallique ou céramique restant très limité.



Fig. II.2 : Les différentes familles de matrice [07].

II.2.2.1 Matrices organiques

Elles sont obtenues à partir de polymères thermoplastiques ou thermodurcissables. Dans le cas des résines thermodurcissables, la mise en forme est effectuée impérativement avant l'étape de polymérisation au cours de laquelle le matériau devient, de façon irréversible, rigide; les produits couramment utilisés sont à base de résines polyester insaturé, époxyde ou phénolique. Pour les résines thermoplastiques, la plasticité nécessaire à la mise en forme est obtenue à volonté par simple chauffage de la matrice, le matériau reprenant sa rigidité lors du refroidissement. Cette particularité permet leur emploi pour des applications en très grande série (pièces d'automobile); outre la cadence plus élevée de fabrication, une opération de recyclage de pièces peut aussi être envisagée. Les principales résines thermoplastiques sont à base de polyamides, de polypropylène ou de polyester saturé. D'autres résines aux propriétés particulières ont été développées plus récemment, en particulier les résines PEEK

(polyétheréthercétone) et PES (polyéthersulfone). L'utilisation des résines thermoplastiques est encore limitée, car leur emploi est plus délicat et nécessite d'opérer à température élevée [13].

Les résines organiques peuvent s'employer à l'état liquide (thermodurcissables) ou solide (granulés thermoplastiques). Les renforts adjoints peuvent être utilisés sous forme de préimprégnés: la résine prépolymérisée est déposée de manière homogène sur le renfort, la réaction de polymérisation étant stoppée par des additifs particuliers et par conservation à basse température des produits. Ce mode opératoire se généralise, car les préimprégnés permettent de réaliser des matériaux ayant des proportions précises en fibre: et en résine, donc des caractéristiques correspondant à celles préconisées par le cahier des charges; en outre, une automatisation de la mise en œuvre peut être envisagée [13].

Les propriétés des composites à matrice organique dépendent de la nature de la résine, de la nature du renfort choisi et de sa forme d'utilisation ainsi que du choix de la méthode de mise en œuvre [12].

Ces matériaux possèdent de bonnes propriétés mécaniques, associées à une faible masse volumique. Toutefois, si on compare les constituants, on s'aperçoit que généralement les matrices organiques ne contribuent que très faiblement aux caractéristiques mécaniques du composite; elles jouent, cependant un rôle fondamental en amortissant les efforts subis par le matériau, efforts transmis par l'intermédiaire des interfaces fibres-matrice: la bonne adhésion de la matrice avec le renfort, permet donc d'obtenir un produit plus performant. Les résines organiques ont une densité faible, sont des isolants électriques et conduisent peu la chaleur, leur conductivité thermique est de l'ordre de $0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour l'acier). Cependant, à l'exception de quelques résines particulières, coûteuses et souvent difficiles à employer, leur température d'utilisation est limitée: en outre, la plupart des résines sont sensibles à l'humidité et aux rayons UV. Les composites à matrice organique seront donc résistants à l'oxydation et à la corrosion, isolant électrique et thermique et permettront de réaliser des pièces de formes complexes, intégrant un maximum de fonctions. Le capot composite d'une automobile moderne de gamme moyenne comprend un seul élément (9,2 kg), celui d'une automobile classique en métal en comportait en moyenne sept (17 kg) [10].

II.2.2.2 Les matrices métalliques

Les composites à matrice métallique ont été développés pour améliorer certaines caractéristiques des métaux ainsi que pour pallier certains inconvénients des composites à matrice organique (température d'utilisation limitée, vieillissement). Le renforcement des métaux et de leurs alliages par des fibres permet une amélioration de la rigidité, de la

résistance mécanique et de la tenue à la fatigue à température ambiante (pour les métaux mous comme le plomb) mais également à température élevée (aluminium, titane). Les composites à matrice métallique actuellement étudiés ou utilisés un très faible quantité sont ceux à base d'aluminium, de magnésium ou de titane, renforcés par des fibres longues de carbone, de carbure de silicium, d'alumine ou de bore, par des fibres coupées ou des whiskers de carbure de silicium. Ces matériaux présentent des caractéristiques mécaniques élevées et les conservent jusqu'à des températures importantes (400 °C pour l'aluminium). Ils ont une excellente tenue à l'environnement, sont insensibles aux rayons UV, présentent une bonne stabilité dimensionnelle, une bonne conductivité électrique et thermique [13].

II.2.2.3 Les matrices céramiques [13]

Les composites (céramique/céramique) sont des fibres céramiques enrobées dans une matrice céramique. Les renforts fibreux permettent d'améliorer la ténacité des céramiques, matériaux très fragiles. Des conditions doivent cependant être respectées lors de l'élaboration du matériau, en particulier les forces d'adhésion fibres- matrice doivent rester faibles, sinon le composite céramique/céramique se révèle aussi fragile que les céramiques massives.

Les composites (carbone/carbone), fibres de carbone densifiées par du carbone, sont les plus anciens et les plus connus; plus récents, les carbure/carbone, type carbure de silicium/carbure de silicium, devraient se développer, notamment pour des applications thermostructurales en atmosphère oxydante.

De manière générale, les composites céramique/céramique présentent une bonne ténacité, une bonne résistance aux chocs et peuvent être utilisés à très haute température (plus de 2 000 °C pour les carbone/carbone en atmosphère neutre); ces composites sont également caractérisés par une bonne biocompatibilité et un excellent coefficient de friction.

Résines	Nom	ρ (kg/m ³)	E (MPa)	ν	R (MPa)	α $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$
	Polyester	1300	3800	0.37	88	100
	Vinylester	1200	3500	0.35	81	65
TD	Epoxide	1220	5200	0.38	121	40
	Silicone	1550	1000	0.45	3	30
	Polyimide	1217	3450	0.35	80	36
	Phénolique	1350	3000	0.36	70	80
	Polyamide	1130	1900	0.33	70	85
TP	Polycarbonate	1100	2300	0.33	60	70
	Polyester saturé	1310	2800	0.33	55	90
Métaux	Aluminium	2630	69000	0.33	358	23
	Acier XC10	7850	210000	0.29	1000	10
	Cuivre	8940	119000	0.30	350	17
	Magnésium	1660	42000	0.30	280	25

Tableau II.2 Principales caractéristiques mécaniques des résines [12].

Avec :

- ❖ TP : Thermoplastiques
- ❖ TD : Thermodurcissables

II.3 Procédés de fabrication

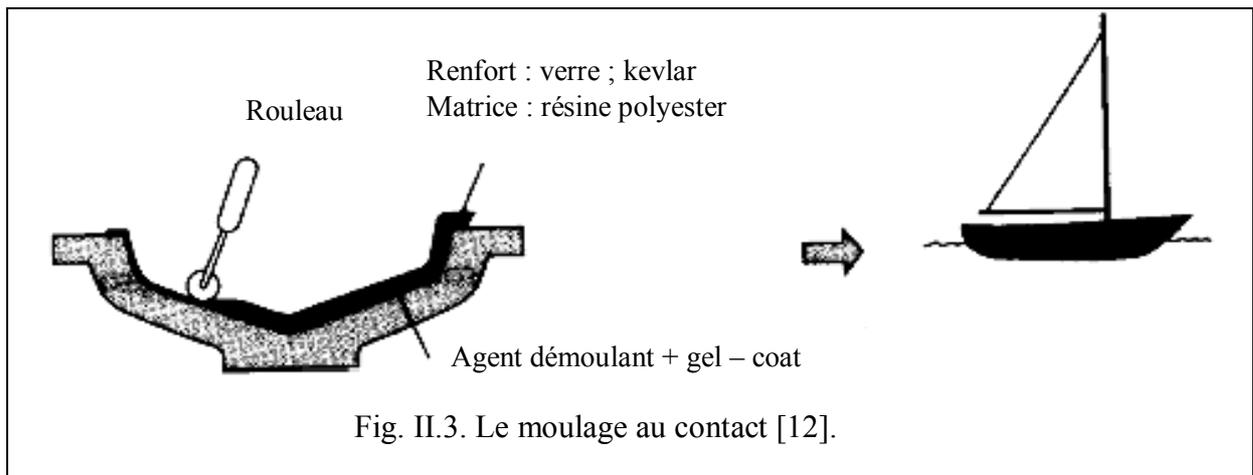
II.3.1 Composites à matrice organique

Les procédés peuvent être classés en trois catégories principales: artisanaux, réalisation de petites séries, sans gros investissements; moyennes séries, investissements limités, mais permettant des cadences plus importantes; grandes séries, nécessitant des investissements lourds.

Les procédés artisanaux sont essentiellement le moulage au contact (premier procédé employé et encore très utilisé) et le moulage par projections simultanées. Les procédés semi industriels permettent, par l'emploi d'un moule et d'un contre moule, de réaliser des pièces présentant des surfaces parfaitement lisses.

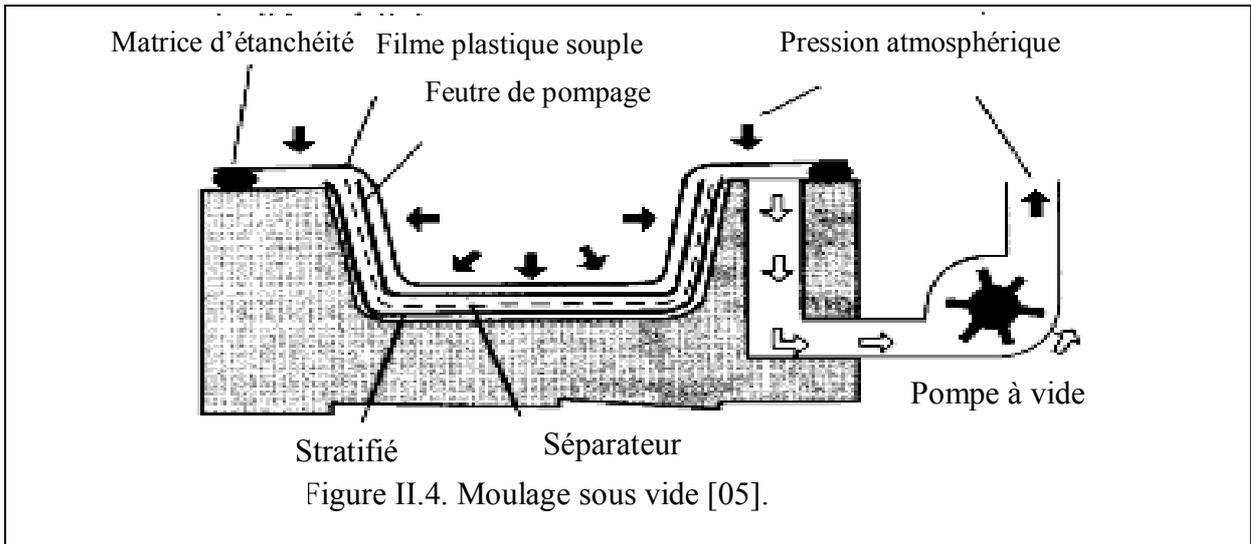
II.3.1.1 Procédés artisanaux et semi industriels

Pour le moulage au contact (fig. II.3), la première étape est la préparation du moule (polissage, cirage), puis le dépôt d'un agent de démoulage (gel-coat): plusieurs couches de renforts (tissus, mats...) sont ensuite successivement appliquées, chacune étant enduite de résine (généralement polyester) et toutes les bulles éliminées, jusqu'à obtention de l'épaisseur désirée; la polymérisation de la résine est effectuée à température ordinaire ou par chauffage. Cette technique permet la réalisation de pièces lourdes et de grandes dimensions (coques de bateau).

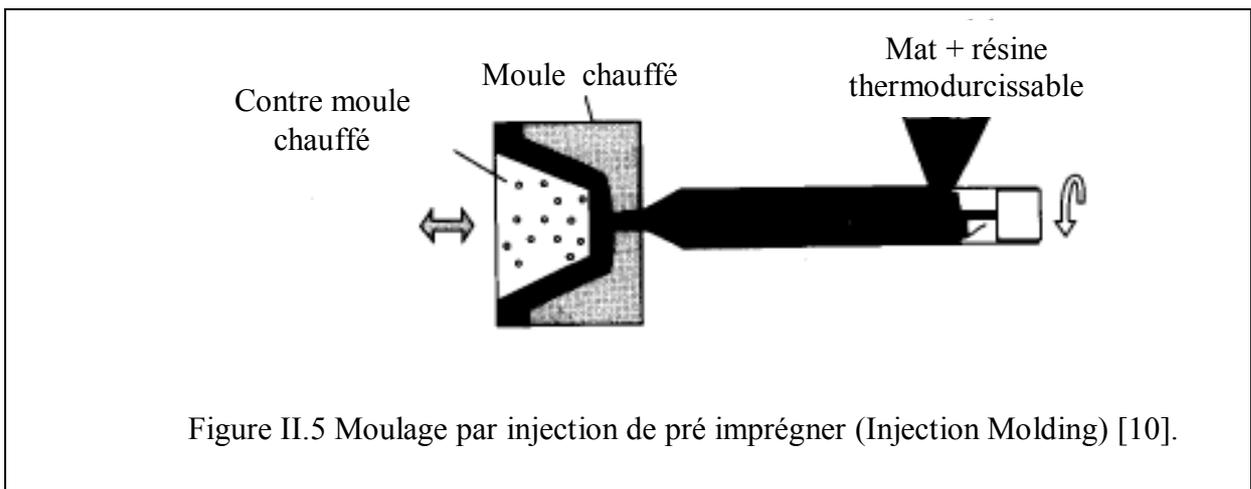


Le moulage par projections simultanées est une forme mécanisée du moulage au contact. Ce procédé consiste à projeter, sous pression sur un moule, un mélange de fibres coupées et de résine à l'aide d'une machine à projeter alimentée en fibres continues (roving); après élimination des bulles, la polymérisation est effectuée à température ambiante. Ce procédé permet d'augmenter la cadence de fabrication, mais les caractéristiques mécaniques du matériau final ne sont pas améliorées.

Le moulage sous vide (fig.II.4) permet d'obtenir des pièces de bonne qualité mécanique par une meilleure imprégnation du renfort, le dépôt renfort- résine, compacté par l'élimination des bulles, est recouvert d'une membrane caoutchouc (poche à vide) qui, en assurant l'étanchéité du système, permet de procéder à l'imprégnation sous vide.



Dans le moulage par injection de résine (fig. II-5), le renfort est placé à l'intérieur d'un ensemble moule/contre- moule en béton et résine ou en acier. La résine, injectée sous pression, imprègne progressivement le renfort en chassant l'air. Cette technique ne permet que des cadences limitées, nécessite une opération de finition et convient pour la réalisation de pièces complexes.



Le moulage par injection de résine sous vide, souvent désigné par RRIM (Reinforced Reaction Injection Molding), combine le moulage sous vide et l'injection de résine et permet de réaliser des matériaux bien imprégnés comportant moins d'inclusion d'air.

II.3.1.2 Procédés industriels

Les techniques permettant la réalisation de pièces à grande cadence ou en continu sont le moulage par compression, par injection, par centrifugation, par enroulement filamentaire ou par pultrusion.

Le moulage par compression utilise un ensemble moule/contre- moule (fig.II-6) laissant un emplacement correspondant à la forme exacte de l'objet à réaliser; il peut

s'effectuer à froid, avec des moules en béton de résine ou en composite fibres-résine (mais à faible cadence), ou à chaud, avec des moules chauffants en acier. Le moulage par compression à chaud est, parmi les technologies existantes, le mieux adapté à la production en grande série; on distingue le procédé par voie liquide (alimentations séparées du renfort et de la résine) et le procédé par voie sèche, utilisant des preimprégnés (mats ou tissus SMC: *Sheet Molding Compounds*) ou des matériaux en vrac (mélange de fibres et de résine appelé premix ou BMC: *Bulk Molding Compounds*). Le moulage est effectué selon un cycle déterminé (durée, température et pression) pour la fabrication de pièces électriques et pour automobile.

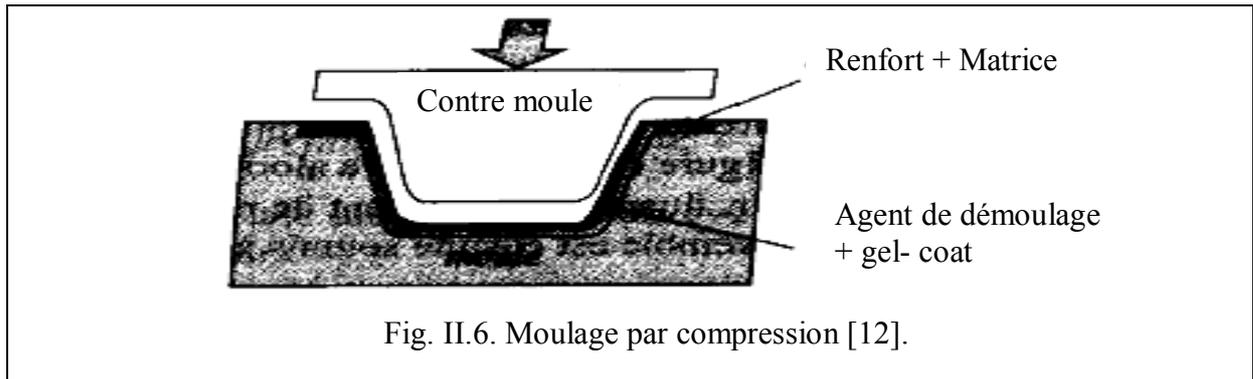


Fig. II.6. Moulage par compression [12].

Les techniques de centrifugation et d'enroulement filamentaire permettent la réalisation de tubes, canalisations, containers...

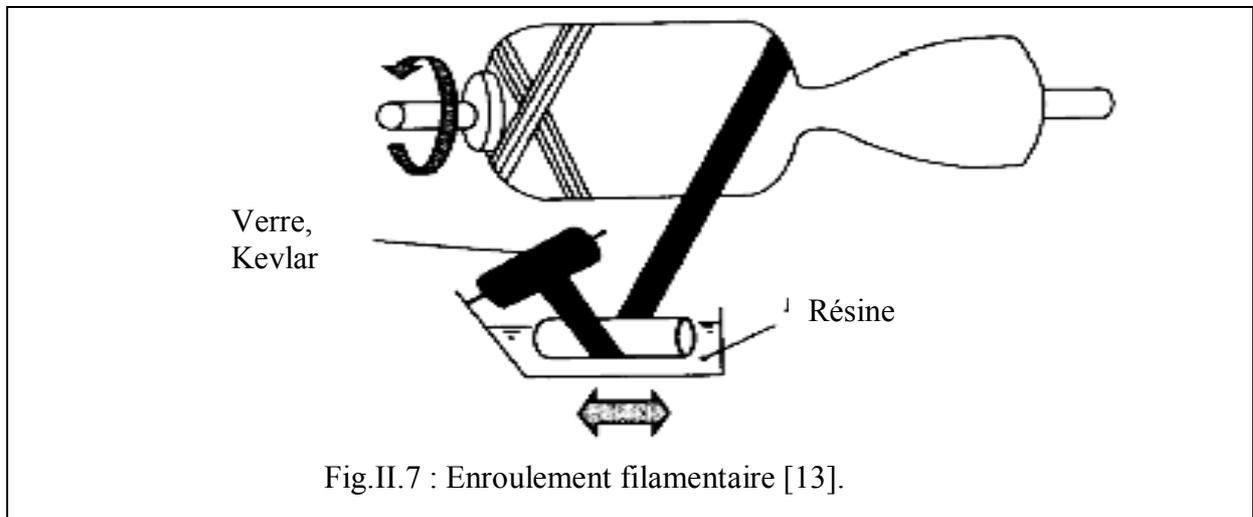


Fig.II.7 : Enroulement filamentaire [13].

La seconde consiste à déposer sur un mandrin en rotation des fils ou des rubans tissés imprégnés de résine; la structure composite est ensuite polymérisée à l'étuve et le mandrin extrait par voie chimique ou mécanique.

Le moulage par pultrusion consiste à tirer un mélange de renfort imprégné de résine à l'intérieur d'une filière de mise en forme chauffée; le produit polymérisé sort en continu de la filière. Cette technique est limitée par les dimensions de filières chauffantes réalisables.

II.3.2 Composites à matrice métallique [12]

Les procédés de fabrication sont classés selon le mode de mise en œuvre de la matrice: phase gazeuse, liquide ou solide. Les procédés par voie solide et liquide sont les plus utilisés, le choix dépendant de la température de fusion du métal, de sa réactivité vis-à-vis des fibres ainsi que de la forme de la pièce à réaliser; les procédés par voie liquide sont utilisés pour les métaux à bas point de fusion (aluminium, magnésium). Les renforts utilisés doivent être bien mouillés par le métal liquide (ce qui impose un traitement de la surface des fibres) et ne pas réagir avec lui.

La technique de forgeage liquide (*squeeze casting*), consistant à exercer sur le liquide une pression pour imprégner le renfort, est déjà utilisée pour réaliser des composites à matrice aluminium renforcé par des fibres de carbone. La mise en œuvre par voie solide repose sur la compression à chaud (élaboration de composites à matrice titane renforcé par des filaments de grand diamètre de SiC).

II.3.3 Composites à matrice céramique [12]

Ils sont élaborés en faisant appel à des précurseurs gazeux ou liquides de la matrice. Par voie gazeuse, l'infiltration chimique en phase vapeur dérive du dépôt chimique en phase vapeur (DPCV); elle permet de densifier une préforme fibreuse poreuse à l'aide d'un solide, qui se forme au sein même du renfort porté à haute température à partir d'un précurseur gazeux, par exemple le méthane (composite carbone- carbone) ou le méthyltrichlorosilane CH_3SiCl_3 (composite SiC-SiC). Ces procédés sont lents mais conduisent à des matériaux de haute qualité.

Les procédés par voie liquide font appel à des précurseurs constitués d'un sol ou d'un composé organométallique; l'imprégnation du renfort fibreux est réalisée selon les technologies des composites à matrice organique. Une opération de pyrolyse à haute température est ensuite effectuée.

Remarques :

- Les caractéristiques des composites seront en fonction des proportions de renfort/matrice, du conditionnement du renfort et du processus de fabrication.
- Les composites ne plastifient pas. Les composites sont affectés par la chaleur et par l'humidité. Ils ne se corrodent pas sauf en cas de contact entre l'aluminium et les fibres de carbone. Ils sont insensibles aux produits chimiques (graisses, huiles etc..) et ont une tenue aux impacts et aux chocs inférieure à celle des métaux.