NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available

UMI

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MOULAGE ET PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES À PARTIR DE PRÉIMPRÉGNÉS À BASE DE RÉSINE PHÉNOLIQUE

HOSSEIN BORAZGHI
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)
NOVEMBRE 1998

© Hossein Borazghi, 1998.

National Library of Canada
Acquisitions and Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale du Canada
Acquisitions et services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-38660-0

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

MOULAGE ET PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES
À PARTIR DE PRÉIMPRÉGNÉS À BASE DE RÉSINE PHÉNOLIQUE

présenté par : BORAZGHI HOSSEIN
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. SANSCHAGRIN BERNARD, D.Ing., président
M. FISA BOHUSLAV, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. HALIM CHTOUROU, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à mon directeur de recherche, le professeur Bo Fisa, dont la sympathie, la vitalité et les efforts ont été un apport considérable dans la réalisation de ce projet. Les longues heures passées à ses côtés m'ont appris beaucoup, autant sur le plan humain que technique.

Je tiens à remercier mon codirecteur, le Dr Halim Chtourou, pour ses précieux conseils et ses remarques judicieuses qui ont beaucoup contribué à l'aboutissement de cette étude.

Mes remerciements vont également à l'endroit de Messieurs Abdelatif Atarsia et Jacques Beausoleil qui m'ont dépanné beaucoup lors de mes manipulations expérimentales.

Je n'oublie pas mes collègues au CRASP qui m'ont aidé dans le moindre problème et qui ont rendu mon séjour agréable. Je n'ose pas citer les noms de crainte d'oublier certains d'entre eux, mais je ne peux pas m'abstenir de citer les noms de Katayoun, Pierre, Georges, ...

Je remercie ma famille pour leur soutien moral tout au long de mes études, ma femme et surtout mon fils de huit ans qui a supporté avec patience la vie dans une famille étudiante.

RÉSUMÉ

L'utilisation des composites dans les industries du transport, de la marine, et de l'aérospatial a connu un accroissement considérable. L'avantage de ces matériaux vis-à-vis de ceux traditionnellement mis en œuvre dans ces industries est qu'ils offrent des propriétés mécaniques comparables à celles des autres matériaux (métalliques par exemple) avec une masse fortement réduite et sans problème de corrosion. L'inconvénient majeur des composites réside tout d'abord dans leur coût élevé et leur comportement au feu. En effet, de nombreux «retardateurs au feu» peuvent finalement brûler en émettant un haut niveau de fumées et d'émanations toxiques, qui dans le cas des véhicules de transport, peuvent mettre en péril les passagers.

Les compounds de polyester et d'époxy dominent actuellement ces marchés. Ils sont d'un prix convenable et donnent des pièces ayant de bons finis de surface. Cependant, ils sont inflammables et peuvent ainsi générer de grandes quantités de fumées et des incendies. L'inflammabilité peut être réduite en ajoutant des résines halogénées, mais avec toutefois des inconvénients : le coût de production et les émissions de produits toxiques et corrosifs pendant la production sont fortement augmentés.

Les composites phénoliques, qui sont intrinsèquement ignifuges en l'absence de charges, ont des propriétés excellentes au feu, à la fumée avec une toxicité assez faible.

Les propriétés distinctes des systèmes de résines phénoliques, couplées à l'efficacité du procédé de préimprégné, permettent ainsi la fabrication d'éléments composites, sans corrosion, résistant au feu. Cependant, la mise en œuvre difficile des résines phénoliques traditionnelles et des prépregs phénoliques a toujours été un obstacle à l'utilisation des composites phénoliques à grande échelle. En effet, l'équipement doit résister à la corrosion, car le procédé de fabrication industrielle des résines phénoliques nécessite l'utilisation d'un catalyseur acide. Par ailleurs, du fait d'une polymérisation par une réaction de condensation qui entraîne de la porosité et des microvides dans le produit fini, l'utilisation des composites phénoliques dans les domaines aérospatial et marin est limitée aux applications non structurales.

L'objectif principal de cette étude est de démontrer la faisabilité de préimprégnés phénoliques autocatalysés afin d'obtenir des procédés avec diverses vitesses de mûrissement à la température ambiante. Pour cela, 12 multi-compounds différents ont été développés à partir de résines sans catalyseur acide, classés en trois catégories A, B, C, avec respectivement un procédé de mûrissement rapide (3 à 4 jours), moyen (7 à 9 jours) et lent (15 à 24 jours). Ensuite, les paramètres suivants ont été mesurés sur les 12 formulations en fonction du temps de vieillissement à la température ambiante : la viscosité, le pourcentage de matière volatile, le temps de gel.

Premièrement ces résines ont une viscosité relativement faible pour une bonne imprégnation et peuvent développer une étape B bien définie . Des tissus de fibres de verre ont été imprégnés avec chacune des formulations. Après mûrissement, ces feuilles de préimprégné ont été coupées en morceaux de dimensions 12.5 cm × 12.5 cm, et empilées de manière à atteindre le nombre de pli et l'épaisseur souhaités. Les essais de flexion ont été effectués sur des composites de 14 plis, orientés 0/90°, et les essais de cisaillement sur des composites de 28 plis. Les composites basés sur ces formulations de résines phénoliques ont été fabriqués selon une période conventionnelle, c'est-à-dire par moulage sous une presse chaude, de telle façon que l'empilement de feuille soit placé en moulage compression avec une ouverture suffisante pour permettre l'écoulement de la résine hors du moule. Le moule était chauffé sous la presse à 150°C pendant 30 minutes. Deux cycles de moulage ont été utilisés : moulage avec contrôle de la pression et moulage en épaisseur contrôlée (P = 1.4 MPa pour le moulage en pression contrôlée).

Afin d'optimiser les formulations en fonction du temps de moulage, des propriétés mécaniques et de la résistance thermique, une série d'essais physiques et mécaniques à été effectuée. Le préimprégné basé sur la formulation de résine phénolique R702-010 était caractérisé par le mûrissement le plus lent, avec la meilleure performance mécanique et des propriétés physiques du même ordre que les autres prépregs. Les essais de performance mécanique donnaient une valeur de contrainte maximale en flexion de 236 MPa et un module en flexion de 19.7 GPa pour le procédé de moulage en

épaisseur contrôlée et de 271 MPa et 30.4 GPa respectivement pour le procédé de moulage en pression contrôlée. Ces valeurs sont comparables à celles des systèmes phénoliques traditionnels ou polyester, à celles de l'aluminium et de l'acier pour les structures. L'évaluation de l'effet de la pression sur le moulage a montré que la contrainte à la rupture et le module du composite moulé en pression contrôlée étaient d'environ 15% et 50%, respectivement, plus élevés que ceux obtenus avec le composite moulé en épaisseur contrôlée, en raison de la porosité et des microvides plus présents dans ce dernier.

Pour les applications dans l'industrie de la construction et dans les usines chimiques, la résistance au feu et la performance en température de ces matériaux composites pourraient être critiques. Une série d'essais en flexion a donc été effectuée à haute température pour déterminer la diminution des performances mécaniques. Les résultats de ces essais montrent que la réduction des propriétés en flexion de cette nouvelle formulation de résine phénolique était plus faible que celle des autres composites, comme ceux basés sur les résines polyester, époxy et les phénoliques traditionnelles.

Finalement, des échantillons de préimprégné à base de la formulation optimale (R702-010) ont subi une post-cuisson à 100°C pour des durées de 4 à 96 heures, puis ont été testés en flexion. La résistance en flexion et le module ont ainsi augmenté de plus

de 40% pour le moulage en épaisseur contrôlée et de 25% pour le moulage en pression contrôlée. À 100°C, environ 24 heures sont nécessaires pour atteindre cette augmentation.

ABSTRACT

The use of composites in the industry of transportation, marine, aerospace and others has grown dramatically due to composites offering a weight reduction, part consolidation, and corrosion resistance. The main reason limiting the use of composites in mass transit applications is their high cost and high risk to passengers in the case of fire. Many fire retardant composites will burn emitting high level of smoke and toxic fumes.

Polyester and epoxy molding compounds now dominate these markets. Although they are cost effective and can provide good surface finish, they are flammable and generate large amount of smoke and burning. Flammability can be reduced by adding halogenated resins, but at the expense of cost and toxic and corrosive by product emission.

Phenolic composites, which are inherently fire retardant without the use of fillers, halogens or any additives, have excellent fire, smoke and smoke toxicity (F.S.T) properties. The distinct properties of phenolic resins system, coupled with the efficiency of the prepreg process, have the potential to allow the manufacture of lightweight corrosion and fire resistant structural composite elements. However, the difficult processability of traditional phenolic resins and phenolic prepregs have prevented the

widespread use of phenolic composites. It is because industrial phenolic resins are normally used with an acid catalyst which requires corrosion-resistant processing equipment. On the other hand, since phenolic resins polymerize via a condensation reaction with water as byproduct, their use in aerospace and marine composites is limited to non-structural application due to porosity and microvoids.

The primary purpose of this study is to demonstrate the feasibility of producing autocatalyzed phenolic prepregs, with different thickening speeds, at room temperature. We have developed 12 different multi-compound formation in three classes A, B and C with fast (3 to 4 days), medium (7 to 9 days) and slow (15 to 24 days) thickening process respectively, with non-acid catalyzed resins. Moreover we have measured the viscosity, the volatile content and the gel time of these formulations of phenolic resins as a function of aging time at ambient conditions.

These resins have a relatively low initial viscosity for good impregnation and can develop a defined specific B-stage. Fiber glass woven mats were impregnated the formulations of phenolic resins, and prepreg sheets, after thickening, were cut to 12.5 cm. by 12.5 cm. coupons, and stacked to achieve the proper number of plies and thickness. For flexural tests 14 plies (0/90° orientation) were laid up while for shear testing 28 plies were used. The composites based on this formulation of phenolics resins can be processed in conventional manner, namely by hot press molding, so the stacked

sheet were placed in compression molding with enough clearance to provide for resins flow-out. The mould was heated in press to 150°C for 30 minutes. We have used two cycles of molding : in pressure control and thickness control (p = 1.4 MPa for pressure control molding).

To optimize the formulation as a function of molding time as well as the mechanical properties and thermal resistance, a series of physical and mechanical tests have been used. Clearly, the prepreg based on R702-010 formulation of phenolic resin appears as the slowest thickening with best mechanical performance and the same order of physical properties. Mechanical performance testing gave flexural strength of 236 MPa and flexural module of 19.7 GPa for thickness control molding and 271 MPa, 30.4 GPa respectively for pressure control molding. These can be compared with the performance of traditionally phenolic system, polyester, aluminum and structural steel. The results from the evaluation of pressure effect in molding showed that the ultimate strength and modulus of the composite molded in pressure control was at least 15% and 50%, respectively, higher than that of the composite molded in thickness control, due to lower porosity and microvoids.

For application in the construction industry, chemical plant, offshore and defense, the fire and temperature performance of these materials will be critical. A series of flexural tests was therefore carried out at elevated temperature to determine the rate of

decrease of strength and modulus. The results of these tests showed that the reduction in flexural properties of this new formulation of phenolic resin was significantly better than that of other prepreg composites for example polyester, epoxy and traditional phenolics.

Finally, the samples of the best formulation of phenolic prepreg (R702-010) were post cured at 100°C for periods ranging from 4 to 96 hours and tested for flexural resistance and modulus. The flexural resistance and modulus increased by over 40% due to the post cure in thickness control molding and by over 25% in pressure control molding. At 100°C, approximately 24 hours is required to achieve this enhancement.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ VI

ABSTRACT XI

TABLE DES MATIÈRES XV

LISTE DES FIGURES XIX

LISTE DES TABLEAUX XXIII

LISTE DES NOTATIONS ET SYMBOLES XXV

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE 8

1.1 Matériaux composites 8

1.1.1 Définitions 8

1.1.2 Fibres 9

1.1.3 Matrices 11

1.2 Mise en forme de composite à matrice thermodurcissable 13

1.2.1 Préimprégné 14

1.2.2 Mise en œuvre des préimprégnés 19

1.2.3 Réalisation de structure moulée 22

1.2.3.1 Moulage au contact 22

1.2.3.2 Moulage à basse pression 23

1.2.3.3 Drapage en autoclave 26

1.2.3.4 Moulage compression 27

1.2.3.5 Pultrusion 29

1.3 Caractérisation mécanique des matériaux composites 30

1.3.1 Élasticité, contrainte et module 30

1.3.2 Endommagement 32

1.3.3 Interfaces et micromécanismes 33

1.3.4 Homogénéité 34

1.4 Mesure des propriétés mécaniques 35

1.4.1 Essai statique en flexion 36

1.4.2 Flexions trois points (statique) 36

1.4.3 Mesures des propriétés mécaniques 37

CHAPITRE 2 : RÉSINE PHÉNOLIQUE 42

2.1 Introduction 42

2.2 Chimie de la résine 43

2.3 Moulage de laminé à matrice phénolique 45

2.4 SMC et BMC en phénolique 47

2.5 Post-cuisson 50

2.6 Propriétés mécaniques et physiques 51

2.7 Comportement au feu de la résine phénolique 52

2.8 Application des résines phénoliques 54

CHAPITRE 3 : PARTIE EXPÉRIMENTALE 56

3.1 Introduction 56

3.2 Matériaux utilisés 56

3.2.1 Résines 56

3.2.2 Renforts 57

3.3 Caractérisation physique des matériaux 58

3.3.1 Viscosité 58

3.3.2 Temps de gélification 59

3.3.3 Pourcentage de produits volatiles 61

3.3.4 Pourcentage de renfort 62

3.4 Préimprégnation 63

3.5 Procédé de laminage 66

3.6 Géométrie de moulage 68

3.7 Moulage 69

3.7.1 Moulage sous pression 72

3.7.2 Moulage en épaisseur contrôlée 73

3.7.3 Préparation de moule 74

3.8 Préparation des échantillons 74

3.9 Essai de flexion trois points 76

CHAPITRE 4 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS 79

4.1 Propriétés physiques des résines 79

4.1.1 Viscosité 79

4.1.2 Pourcentage de produits volatiles 86

4.1.3 Temps de gel (à 150°C) 93

4.1.4 Acidité (pH) 97

4.1.5 Taux de renfort 97

4.1.6 Densité 99

4.2 Caractérisation mécanique 102

4.2.1 Matériaux moulés en épaisseur contrôlée 102

4.2.1.1 Résultats des essais de cisaillement 102

4.2.1.2 Résultats des essais de flexion 104

4.2.2 Matériaux moulés sous pression 108

4.3 Effet de température 123

4.3.1 Influence de la température sur les propriétés mécaniques 123

4.3.2 Comparaison avec quelques composites 128

4.4 Effet de la post-cuisson 131

4.5 Homogénéité 135

CONCLUSION 137

BIBLIOGRAPHIE 141

ANNEXE I 144

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Conditions de fabrication du préimprégné 18

Figure 1.2 Cisaillements dans les préimprégnés consolidés 19

Figure 1.3 Schéma de la ligne d'imprégnation par solution 20

Figure 1.4 Schéma de la ligne d'imprégnation à l'état fondu (sans solvant) 21

Figure 1.5 Moulage au contact sous presse 23

Figure 1.6 Procédé du sac sous vide 25

Figure 1.7 Moulage au sac sous pression 25

Figure 1.8 Système de drapage 26

Figure 1.9 Moulage compression 27

Figure 1.10 Schéma indiquant le contact des plateaux de la presse avec les préimprégnés 28

Figure 1.11 Diagramme réel et théorique de transition du mode de rupture 39

Figure 1.12 Endommagement en compression sous l'appui central 41

Figure 2.1 Moulage : cycle de pression et évolution de la viscosité de la résine pendant la cuisson du préimprégné 48

Figure 2.2 Influence de la température sur la perte de masse et le retrait volumique de la résine phénolique (selon Tavakoli et al) 51

Figure 2.3 Développement de fumée pour différentes résines (testées en chambre NBS) [17] 53

Figure 3.1 Description schématique de l'imprégnatrice 63

Figure 3.2 Système de numération et coupage de préimprégné dans le procédé de laminage 67

Figure 3.3 Écoulement de la matrice dans deux directions 69

Figure 3.4 Cycle de moulage (pression en fonction du temps) 70

Figure 3.5 Presse WABASH à force de fermeture de 30 tonnes 71

Figure 3.6 Schéma du contrôle de l'épaisseur lors du moulage de plaques (moulage en épaisseur contrôlée) 73

Figure 3.7 Montage pour les tests de flexion trois points 78

Figure 4.1 Viscosité des résines de la classe A en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante 80

Figure 4.2 Viscosité des résines de la classe B en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante 80

Figure 4.3 Viscosité des résines de la classe C en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante 81

Figure 4.4 Variation de viscosité des résines R404-020, R454-015 et R702-010 en fonction du temps à la température ambiante 83

Figure 4.5 Augmentation de la viscosité des résines polyester, époxyde et phénolique en fonction du temps à la température ambiante 86

Figure 4.6 Pourcentage de matières volatiles en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante pour les résines de classe A 88

Figure 4.7 Pourcentage de matières volatiles en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante pour les résines de classe B 88

Figure 4.8 Pourcentage de matières volatiles en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante pour les résines de classe C 89

Figure 4.9 Temps de gel à T = 150°C en fonction du temps de mûrissement pour les résines de classe A..... 93

Figure 4.10 Temps de gel à T = 150°C en fonction du temps de mûrissement pour les résines de classe B..... 94

Figure 4.11 Temps de gel à T = 150°C en fonction du temps de mûrissement pour les résines de classe C..... 94

Figure 4.12 Cycle de moulage (pression en fonction du temps avec la température des plateaux du moule maintenue à 150°C)..... 96

Figure 4.13 Délaminage en mode II..... 104

Figure 4.14 Courbes contrainte-déformation en essai de flexion pour cinq éprouvettes de préimprégnés à base de la résine R702-010 105

Figure 4.15 Courbes contrainte-déformation en flexion trois points pour les résines R404-020 et R702-010 moulées sous pression 111

Figure 4.16 Surface d'une plaque moulée en pression contrôlée..... 112

Figure 4.17 Surface d'une plaque moulée en épaisseur contrôlée..... 113

Figure 4.18 Rupture des fibres d'un composite moulé sous pression et testé en flexion trois points..... 113

Figure 4.19 Évolution du E_s en fonction de la température pour les quatre meilleurs préimprégnés 125

Figure 4.20 Évolution de la résistance relative ($\sigma_{max\ T}/\sigma_{max\ Tamb}$) en fonction de la température pour les quatre meilleurs préimprégnés 126

Figure 4.21 Évolution du module relatif ($E_{s\ T}/E_{s\ Tamb}$) en fonction de la température 127

Figure 4.22 Évolution de la résistance relative ($\sigma_{max\ T}/\sigma_{max\ Tamb}$) en fonction de la température 128

Figure 4.23 Résistance relative pour plusieurs composites en fonction de la température 129

Figure 4.24 Évolution du module relatif ($E_{s\ T}/E_{s\ Tamb}$) en fonction du temps de post-cuisson 133

Figure 4.25 Évolution de la résistance relative ($\sigma_{max\ T}/\sigma_{max\ Tamb}$) en fonction du temps de post-cuisson 133

Figure 4.26 Évolution de la résistance relative ($\tau_{13\ max}/\tau_{13\ max\ Tamb}$) en fonction du temps de post-cuisson 134

Figure 4.27 Section de rupture d'un composite à partir de préimprégné à base de résine phénolique listé en flexion trois points 136

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Caractéristiques des fibres de verre 11

Tableau 2.1 Caractéristiques des SMC à matrice polyester et phénolique et renforts fibre de verre 53

Tableau 4.1 Valeurs de $t_{G,amb}$ pour les trois classes différentes de résines phénoliques 82

Tableau 4.2 Maximum et minimum de pourcentage de matières volatiles pour douze formulations différentes de résines phénoliques, à la température ambiante 87

Tableau 4.3 Pourcentage des microvides dans les douze types de laminés moulés en épaisseur contrôlée 91

Tableau 4.4 Temps de gel à la température T = 150°C pour les douze formulations de résine phénolique 95

Tableau 4.5 Pourcentage en fibres de verre dans les composites moulés en épaisseur contrôlée (3 mm et 6.4 mm) 98

Tableau 4.6 Densités des pièces moulées à partir des préimprégnés à base des douze formulations différentes (moulage en épaisseur contrôlé) 100

Tableau 4.7 Contraintes maximales en flexion (σ_{max}) et en cisaillement (τ_{13max}) et module d'élasticité en flexion (E_s) des composites moulés en épaisseur contrôlée 103

Tableau 4.8 Caractérisation physique et mécanique des préimprégnés à base des résines R404-010 et R702-010, moulés sous pression 110

Tableau 4.9 Comparaison des propriétés spécifiques de quelques matériaux techniques avec préimprégné à base de R702-020 moulée sous pression 122

Tableau 4.10 Module élastique et contrainte à la rupture pour les quatre meilleurs préimprégnés, en fonction de la température (laminé 0/90) 124

Tableau 4.11 Module élastique et contrainte à la rupture du composite à base de résine R702-010, obtenus à différentes températures (laminé ±45°) 127

Tableau 4.12 Valeurs du module élastique et de la contrainte à la rupture en flexion et du cisaillement interlaminaire du préimprégné constitué de résine R702-010, obtenues pour différentes durées de post cuisson à T = 100°C 132

LISTE DES NOTATIONS ET SYMBOLES

b	Largeur de l'échantillon
BMC	Bulk molding compound
CMC	Centre des matériaux composites
DSC	Différentiel scanner calorimètre
e	Épaisseur du laminé
E	Module élastique
E_c	Module d'élasticité du composite
E_f	Module d'élasticité de la fibre
E_m	Module d'élasticité de la matrice
E_s	Module d'élasticité en flexion
E_{amb}	Module élastique à la température ambiante
E/E_{amb}	Module relatif
h	Épaisseur d'éprouvette
I	Moment d'inertie
L	Distance entre les appuis
L/h	Élancement
M	Masse
P	Charge appliquée
t	Temps

t_G	Temps de gélification
$t_{G.amb}$	Temps de gélification à la température ambiante
T	Température de référence
T_g	Température de transition vitreuse
V	Volume
v_v	Porosité
v_f	Fraction volumique de fibres
v_m	Fraction volumique de matrice
w_f	Pourcentage massique de fibres
ε_{fu}	Déformation à la rupture de la fibre
ε_{mu}	Déformation à la rupture de la matrice
σ	Contrainte en flexion
σ_x ,σ_y ,σ_z	Contrainte selon les axes x,y,z
σ_{max}	Contrainte maximale en flexion
τ	Contrainte de cisaillement interlaminaire
τ_{13max}	Contrainte maximale en cisaillement interlaminaire
ν	Coefficient de poisson
δ	Déflexion
ρ_f	Densité de la fibre
ρ_m	Densité de la résine
ρ	Densité du composite

ρ_c Densité théorique du composite

INTRODUCTION

Il semble certain que dans les années à venir, nous assisterons à une augmentation des applications des composites dans des nombreux domaines et ceci avec succès. Néanmoins, bien que des progrès considérables aient été réalisés dans le domaine des matériaux, il semble que certaines propriétés et points clé de la fabrication des produits en composite pourraient être améliorés grâce à l'amélioration des matières premières.

Les matériaux composites sont, comme leur nom l'indique, constitués de divers matériaux, chacun ayant des propriétés et fonctions spécifiques. Généralement, un composite comprend une matrice (une résine par exemple) dans laquelle est distribué un renfort (des fibres par exemple) afin d'améliorer les propriétés du produit. L'avantage des matériaux composites comparés aux autres matériaux est que ceux-ci associent forte résistance et légèreté et de varier les propriétés lors de la fabrication. Par ailleurs, il est possible d'obtenir le produit final à partir des matériaux de base en une seule étape.

Cependant, par rapport aux autres matériaux techniques, le coût élevé de ces matériaux composites est souvent un facteur limitatif à la production de pièces en grande série. De plus, la faible tenue en température et au feu de la plupart des matériaux

composites limite l'utilisation de ces matériaux dans les secteurs publics (bâtiment et transports).

Les impératifs inhérents à certaines industries qui consistent en particulier à utiliser des matériaux ayant de bons rapports résistance/densité (résistance spécifique), ou tenue en fatigue/densité avec une tenue au feu convenable, font des composites à base de résine phénolique renforcée de fibres organiques ou de fibres de verre des matériaux de premier plan dont l'emploi sera croissant dans les prochaines années.

Outre un prix peu élevé, l'un des principaux avantages des résines phénoliques est d'avoir de bonnes propriétés au feu (faible quantité et toxicité des fumées et bon comportement thermique) et une bonne résistance aux produits chimiques. Cela en fait un matériau de choix en réponse à des normes de plus en plus sévères.

Les performances des résines phénoliques associées aux avantages de préimprégnation, nous a permis de développer des préimprégnés à base de résine phénolique.

Bien que l'utilisation des préimprégnés à base de résine phénolique, comme les matériaux composites, se soit accrue ces dernières années dans plusieurs secteurs industriels, ils restent encore mal connus du point de vue du moulage et des propriétés

mécaniques. Un des problèmes les plus souvent rencontrés dans le domaine des composites à base de résine phénolique est relatif à l'aspect de surface des pièces produites. De plus, lors du procédé de moulage, en fonction de la nature chimique du moule, au contact de la résine catalysée, des réactions chimiques peuvent créer des problèmes de corrosion sur les surfaces du moule.

OBJECTIFS DE LA RECHERCHE

La majorité de la bibliographie disponible sur les préimprégnés à bas de résine phénolique est constituée de documents à forte connotation commerciale. Il existe en fait très peu d'articles scientifiques ayant abordé ce domaine.

Quelques auteurs ont travaillé sur les SMC et BMC de résine phénolique, leur moulage et leur comportement mécanique dans des conditions particulières. Mais ils ont utilisé un système acide comme catalyseur ou accélérateur, qui cause des problèmes d'échange chimique entre la résine catalysée et la surface du moule. D'autre part, les matériaux qu'ils ont étudiés, sont des composites de résine phénolique moulés sous pression (environ 100 psi et plus). Cette pression importante entraîne des difficultés au moulage, surtout dans les pièces complexes. En effet, dans le moulage sous pression, l'épaisseur des pièces n'est pas précisément contrôlable.

Sur le marché, on trouve différents produits semi-finis, préimprégnés, aux résines phénoliques destinés principalement à l'industrie aérospatiale où les normes de sécurité sont plus sévères. Plusieurs compagnies spécialisées dans les résines phénoliques, telles que BP Chemicals inc., Bakelite AG inc., Georgia Pacific inc., etc. offrent différents systèmes de résines phénoliques appropriés pour la production de préimprégnés. La plupart de ces systèmes sont à base de résole, dans un solvant organique, et avec catalyseur acide.

Afin d'évaluer les possibilités de préimprégnation, de moulage et d'utilisation de matériaux sans catalyseur acide, douze formulations différentes de résine phénolique ont été élaborées par mélange de quantités variables des deux résines résoles et d'un adhésif novolaque, sans aucun catalyseur acide. Ensuite, ces formulations ont été caractérisées physiquement et mécaniquement afin d'estimer l'influence des paramètres de fabrication.

De manière à faire une approche systématique dans cette étude, nous allons étudier les propriétés physiques des douze formulations, développées avec trois vitesses de mûrissement (élevée, moyenne et faible), et trois durées de vie (faible, moyenne et élevée) à la température ambiante. Cette partie de l'étude nous aidera à connaître ces résines afin de choisir le meilleur procédé de préimprégnation, de laminage et de moulage, selon le besoin de l'industriel et selon les conditions de livraison et d'entreposage.

L'avantage principal de ces résines vis-à-vis des autres résines phénoliques sur le marché est leur élaboration sans catalyseur acide. Ceci a permis de mouler des laminés dans un moule standard sans grand problème de corrosion. Pour le moulage des résines phénoliques classiques, il faut utiliser un moule fabriqué avec des matériaux spéciaux comme acier inoxydable, conduisant donc à un coût supplémentaire.

Par la suite, nous allons étudier le comportement des matériaux composites fabriqués avec des préimprégnés à base de ces différentes formulations en gardant constants le pourcentage de renfort et les conditions de mise en forme et de moulage. Cette partie permettra de comparer les douze préimprégnés étudiés avec des vitesses de mûrissement différentes, en réponse au besoin industriel et selon les conditions de livraison et d'entreposage. Ainsi seront déterminées les recettes les plus performantes pour lesquelles le comportement à la température élevée sera étudié.

Enfin, nous allons étudier l'influence de la pression pendant le moulage ainsi que l'influence de la post-cuisson sur les propriétés mécaniques des préimprégnés à base des résines choisies. Ce mémoire présente une étude réalisée pour connaître l'influence particulière du moulage et du recuit sur les propriétés mécaniques.

ORGANISATION DU MÉMOIRE

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'un projet de développement de préimprégnés pour la mise en forme de composites à matrices thermodurcissables. Une grande partie de ce projet porte sur la résine phénolique à cause de son excellente tenue à la température élevée et au feu. La présente étude se penche principalement sur le préimprégné à base de résine phénolique, notamment sur formulation de la résine, l'effet des divers composants sur les propriétés physiques et mécaniques des résines et des préimprégnés constitués de ces résines, ainsi que sur l'effet des différents paramètres du moulage sur les propriétés mécaniques.

La première partie de ce mémoire dresse donc une revue bibliographique, incluant la définition des composites, leurs composants et leur caractérisation. Cette partie fait aussi intervenir le moulage par compression et toutes les autres techniques de fabrication impliquant les préimprégnés. La dernière section relative à la revue de la littérature (Chapitre 2) illustre en détail la chimie des résines phénoliques et leur comportement lors de moulage et en service.

Le troisième chapitre concerne les méthodes expérimentales de l'étude autant au niveau de la mise en œuvre des préimprégnés et du moulage que de la caractérisation

physique et mécanique des résines et des stratifiés fabriqués. Enfin, le quatrième chapitre dresse un bilan de l'étude effectuée et se penche sur les résultats et leur interprétation.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 MATÉRIAUX COMPOSITES

Dans cette section, nous considérons les composants de matériaux composites et les mécanismes qui contrôlent le renforcement des matrices par des fibres. Par la suite, quelques procédés de mise en œuvre des composites seront présentées et finalement un aperçu général des caractéristiques mécaniques de ces matériaux sera décrit.

1.1.1 Définitions

Un matériau composite résulte de l'association intime d'au moins deux matériaux non miscibles, dont les qualités se combinent avec synergie. Pour les composites, les deux constituants sont les suivants [1]:

- Le renfort, qui constitue l'armature, assurant la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Dans le cas présent, il est de nature filamentaire.
- La matrice, qui lie le renfort, répartit l'effort (résistance à la flexion ou à la compression) et assure la protection chimique, en donnant de plus la forme du produit réalisé.

En fait, outre ces deux constituants de base, on trouve également :

- L'interface, qui assure la compatibilité renfort-matrice, en transmettant les contraintes de l'un sur l'autre, sans déplacement relatif.
- Des charges, apportant des propriétés particulières ou complémentaires, ou encore permettant un abaissement du coût de fabrication.
- Des additifs spécifiques : catalyseur, accélérateur de polymérisation, agents thixotropes.

1.1.2 Fibres

La fibre naturelle ou synthétique est une forme particulière de la matière qui possède des propriétés proches des propriétés ultimes de cette matière. Par exemple, une fibre de verre peut être jusqu'à cinq cent fois plus résistante en traction que le même verre en forme massive.

Les types de matériaux qui s'approchent le plus des propriétés théoriques sont les trichites ou «whiskers». Ceux-ci sont des cristaux filamentaires qui sont eux-mêmes une sorte de fibre [2].

Les fibres possèdent des propriétés impressionnantes à cause de leur forme et de leurs procédés de fabrication. La structure moléculaire d'une fibre est généralement

alignée dans le sens de l'axe de la fibre, ce qui produit donc une structure de forte cohésion dans cette direction, même si elle est parfois très anisotrope. Pourtant la résistance élevée d'une fibre est surtout due à l'absence de défauts importants à la surface qui affaiblissent le matériau sous forme massive. Lors de la fabrication d'une fibre par étirage à travers des filières, sa surface est considérablement augmentée et donc beaucoup modifiée. Les défauts de surface sont ainsi éliminés. Pour protéger la surface des fibres contre l'abrasion et également pour aider son adhésion avec une matrice éventuelle, elles sont souvent couvertes par un ensimage.

Plusieurs fibres sont utilisées dans les composites comme : le verre, le carbone, le bore, l'aramide et autres. Nous allons décrire brièvement la fibre de verre, qui est parmi les plus courantes des fibres utilisées. Le plus répandu des matériaux composites est composé d'une matrice polymérique et d'un renfort en verre. Aussi, c'est le type de composite que nous avons étudié.

Les fibres de verre sont produites par l'étirage de verre fondu à travers des filières. Elles sont fabriquées avec une gamme de diamètres habituellement comprise entre 5 et 25 μm. Les fibres sont revêtues par ensimage pour être protégées au cours de leur fabrication et utilisation. Les fibres de verre sont résistantes, mais comme les fibres de carbone, elles sont fragiles. Cependant, par rapport à celles-ci, elles possèdent un module qui est nettement inférieur à 65 GPa. Par conséquent, les fibres de verre ne font pas partie des structures qui demandent une rigidité et une légèreté exceptionnelles.

En fonction de la composition des constituants de base, on obtient différents types de verre, qui se distinguent par leurs propriétés et leur utilisation.

Tableau 1.1 - Caractéristiques des fibres de verre

Type de verre	Caractéristiques essentielles
E	usages courants
D	propriétés diélectriques
R	haute résistance mécanique

1.1.3 Matrices

La matrice lie les fibres renforts, répartit les efforts, donne la forme voulue et assure la tenue chimique de la structure. On utilise surtout des résines thermodurcissables (TD), mais aussi, de plus en plus, des polymères thermoplastiques (TP). Il est important de bien comprendre les différences fondamentales de ces types de matrice. Actuellement, les résines TD sont surtout utilisées avec des fibres longues et les TP avec des fibres plus courtes.

Les matrices TD les plus utilisées sont les polyester, vinylester, époxydes, phénolique et polyuréthanne. Plusieurs paramètres sont à prendre en considération dans le choix de ces résines :

- la viscosité qui caractérise l'aptitude à mouiller le renfort;
- le temps de vie en pot, temps qui sépare le début du mélange avec le catalyseur et l'accélérateur et la viscosité maximum permise pour mouler le renfort qui dépend essentiellement de la température;
- la durée de polymérisation, celle-ci s'amorce dès la mise en contact du mélange et est activée par échauffement;
- l'allongement à la rupture en traction de la résine polymérisée, qui doit être supérieur à celui du renfort;
- la température de transition vitreuse, au-dessus de laquelle la résine perd ses propriétés mécaniques.

Les résines TD sont très souvent chargées (10 à 20 % en volume) pour leur conférer des propriétés spécifiques (stabilité dimensionnelle, diminution et équilibrage du retrait, réduction de la porosité, dureté, tenue à la température et à la corrosion, ...), ou pour réduire leur coût de fabrication [3].

Parmi les charges minérales utilisées, on trouve en particulier les carbonates de calcium et silicates, et également des additifs du type antiretrait, anti UV, fongicides, pigments ou colorants, agents de démoulage, etc., et aussi, bien sûr les catalyseurs et l'accélérateur de réaction.

1.2 MISE EN FORME DE COMPOSITE À MATRICE THERMODURCISSABLE

Il existe déjà plus de procédés de fabrication des composites que des métaux. Mais, alors que les métaux aient près de deux siècles d'expérience industrielle, l'exploitation des composites date seulement des années 70.

Toutefois, tandis que les caractéristiques des métaux sont connues avant transformation, celles des composites ne le sont pas à priori. Le couple matériaux de base/procédé de fabrication est indissociable, car il contribue pour une part essentielle aux propriétés des produits finis.

Différents paramètres technologiques conditionnent directement la réalisation des structures composites, dont les suivants :

- la méthode sèche (procédés automatisés) donne une meilleure qualité que la méthode humide (plus manuelle et moins bien contrôlable);
- une forte pression dans le moule apporte généralement une meilleure précision à la pièce réalisée;
- l'introduction de la matière en moule fermé confère une finition meilleure;
- un double moule (mâle et femelle) induit un bel aspect de surface.

Dans cette section, nous allons décrire brièvement les préimprégnés et les divers procédés de mise en forme de composite à matrice thermodurcissable, en insistant sur le moulage au contact et moulage sous pression des préimprégnés, sujet majeur de ce mémoire.

1.2.1 Préimprégné

L'usage des composites comme matériaux de structure connaît une diffusion de plus en plus importante. Les éléments structuraux en composites sont souvent obtenus à partir de préimprégnés, c'est à dire de semi-produits dans lesquels les renforts en fibres continues sont déjà imprégnés dans la matrice généralement catalysée et retardée. Ces fibres, le plus souvent de verre, de carbone ou d'aramide, se présentent essentiellement sous deux formes :

- unidirectionnelle : fibre ou mèches continues, parallèles et jointives;
- croisée : tissus, bandelettes, parfois mats à fibres longues.

Les méthodes d'imprégnation les plus économiques sont l'imprégnation par solvant et l'imprégnation à l'état fondu. Ces méthodes visent à assurer une bonne interface fibre/matrice dans le semi-produit, qui se présente souvent sous forme de rubans (largeur < 75 mm) et de tissus (largeur > 75 mm).

Dans les cas de l'imprégnation à l'état fondu, la résine est liquide à la température ambiante ou peut le devenir par un faible chauffage afin d'imprégner les tissus. Par contre, dans le cas de l'imprégnation avec solvant, la résine est à l'état solide et l'addition de solvant à la résine permet de liquéfier le mélange et ainsi assurer l'imprégnation du renfort.

Les résines les plus utilisées sont les époxydes. L'un de leurs premiers développements dans les tissus préimprégnés fut la réalisation de circuits imprimés pour les applications électroniques, ainsi que dans les domaines aérospatial, aéronautique et sportif.

Étant donné les propriétés des résines phénoliques, notamment la tenue en température et la résistance au feu, il est possible de réaliser des préimprégnés à base de ces résines pour des applications électroniques, il en est ainsi à l'intérieur des avions. Les résines polyester et vinylester sont utilisées dans les fabrications tubulaires et pour des applications marines. Elles sont plus faciles à mettre en œuvre que les époxydes et phénoliques, mais la volatilisation de monomères pose des problèmes à la fabrication et à la conservation du préimprégné à base de ces résines.

La plupart des renforts sont utilisés pour fabriquer des préimprégnés selon les propriétés de la fibre et du type d'applications. Les tissus et fibres préimprégnés permettent :

- une mise en œuvre propre;
- un collant qui permet de bien positionner les couches et les maintenir en place lors du drapage;
- une reproductibilité des propriétés;
- une faible toxicité vis-à-vis des opérateurs.

La fabrication de préimprégnés se base sur les conditions des matériaux utilisés dans le préimprégné, comme nous le présentons à la Figure 1.1.

La transformation des rubans préimprégnés en composite stratifié se fait durant une opération typique de moulage. Une pression est appliquée sur les rubans disposés selon la séquence d'empilement désirée. Ceux-ci sont portés à la température du moulage pour une durée déterminée. Le degré de consolidation du laminé obtenu est défini par la morphologie de la matrice, l'absence de porosités et une bonne résistance au délaminage [5]. Cette morphologie est fortement tributaire de la combinaison des paramètres de moulage. Le choix judicieux d'une telle combinaison passe donc par une meilleure connaissance des différents phénomènes qui ont lieu durant la consolidation, afin de tenir compte des interactions éventuelles.

La rhéologie de la matrice est d'une extrême importance durant ce processus, en particulier l'évolution de la viscosité. Cette dernière diminue avec l'élévation de la température. L'interface fibre/matrice dépend fortement de la structure de la fibre et du

traitement de surface. La problématique de la mise en œuvre des préimprégnés est principalement la réalisation d'une bonne adhésion entre les rubans, non seulement à l'intérieur d'une même couche mais aussi au niveau interlaminaire (Figure 1.2).

L'imprégnation interlaminaire est le contact intime entre les différentes couches du laminé. Cela se produit dès que l'on observe la disparition de la quasi-totalité des poches d'air et le début de l'écoulement de la matrice. Sous l'action combinée de la pression et de la température, l'épaisseur du multicouche est considérablement réduite, tandis que la résine fondue subit un écoulement sous contrainte.

Vovor [5] cite l'utilisation de l'équation semi-empirique suivante, qui relie la viscosité de la matrice η (Pa.s) au temps de contact t_c nécessaire pour obtenir une résistance cohésive dans la matrice :

$$t_c = k\eta$$

k est une constante déterminée par le comportement de la matrice.

Le temps de contact nécessaire pour une bonne adhésion interlaminaire peut donc être considéré comme une fonction directe de la viscosité de la matrice. D'autre part, si la température pour un temps d'imprégnation augmente, la viscosité diminue et la croissance des microvides s'accélère.

Matières premières

Matrice
Viscosité
Stabilité
Dépendance du mélange de résine selon :
- le catalyseur et l'accélérateur
- le solvant
- le pourcentage du solide

Propriétés physiques et chimiques de la matrice

Renfort

Ensimage (traitement de la surface)
Structure de renfort

Imprégnation

Méthode d'imprégnation
Température
Dimensions du préimprégné
Rapport résine/renfort

Mesures et analyses

Poids du préimprégné	Stabilité

Figure 1.1 - Conditions de la fabrication du préimprégné

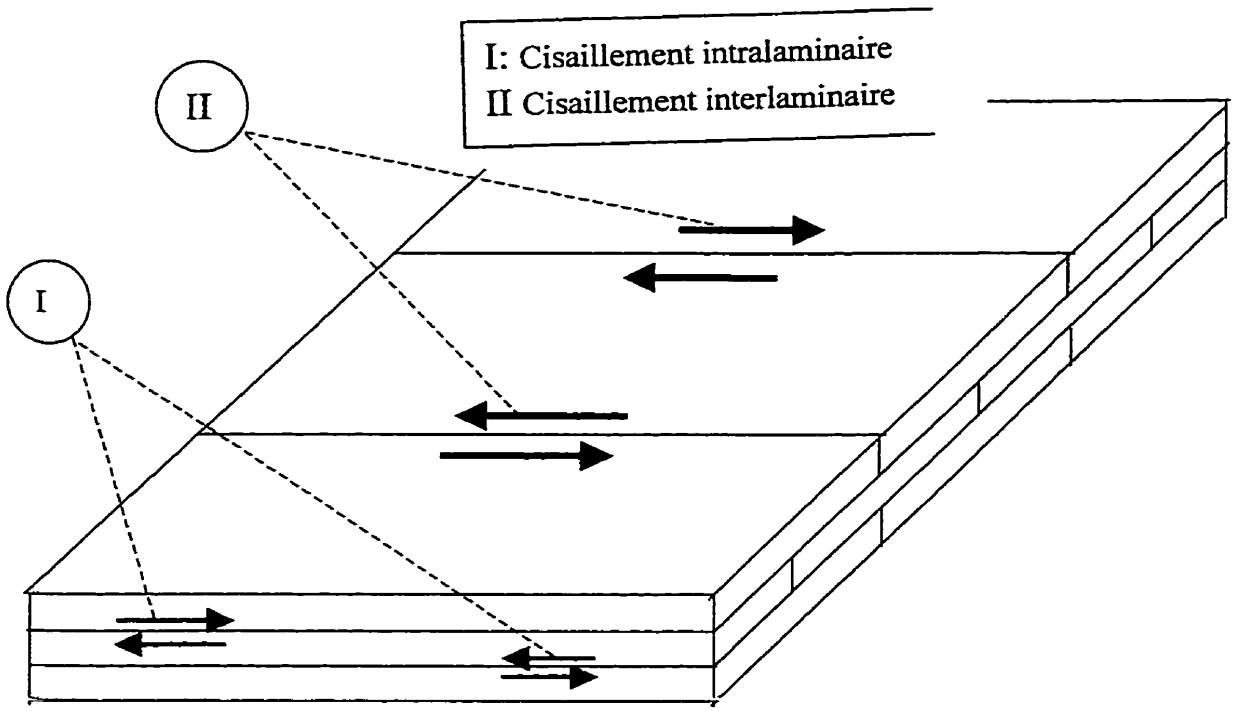


Figure 1.2 - Cisaillements dans les préimprégnés consolidés

1.2.2 Mise en œuvre des préimprégnés

Suivant la nature de la résine et le type de renfort utilisé, la fabrication d'un préimprégné nécessite l'une des technologies suivantes : imprégnation par solution (avec étuve verticale ou horizontale), ou imprégnation à l'état fondu (directe ou par transfert).

Les rovings (verre) ou les fibres (carbone, aramide) en bobines, sont placés sur une calandre et séparés par des peignes afin de former une nappe de fibres parallèles et jointives. Cette phase critique est suivie de l'éclatement de la fibre, assurée par une série

de rouleaux vibrants ou des jets d'air afin de constituer une nappe homogène et faciliter l'imprégnation. Les tissus, les mats ou les bandelettes tissés sont simplement enroulés sur des rouleaux d'alimentation déposés en tête de la machine.

La Figure 1.3 illustre la ligne d'imprégnation par solution [6]. Les fibres de renfort passent à travers un bain où circule la résine choisie dissoute ou diluée dans un solvant ou un mélange de solvants appropriés, permettant ainsi d'ajuster la viscosité de la solution soigneusement contrôlée au cours de la fabrication. À la sortie du bain d'imprégnation, un système de râcles ou de rouleaux de calandrage règle le dépôt de résine et en élimine l'excès. Les fibres imprégnées traversent une étuve (horizontale ou verticale), à gradient de température programmé, permettant l'évaporation du solvant en continu et éventuellement, une prépolymerisation de la résine dans le cas des époxydes.

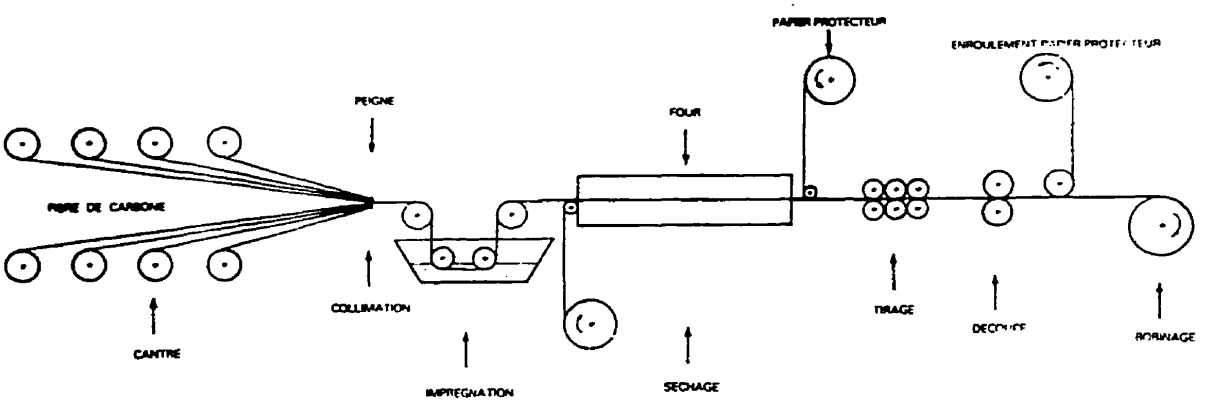


Figure 1.3 - Schéma de la ligne d'imprégnation par solution

Un passage à travers les rouleaux de calandrage est nécessaire pour reformer une nappe homogène après l'élimination du solvant. Le préimprégné obtenu est ensuite refroidi, puis enroulé en bobine ou découpé en plaques.

Dans le procédé d'imprégnation à l'état fondu (sans solvant) [6], tel que illustré à la Figure 1.4, la résine à l'état solide ou très visqueuse à température ambiante est chauffée afin de la fluidifier et l'amener à la viscosité désirée pour l'imprégnation.

La résine est soit disposée sur le renfort ou moyen d'un tambour chauffé ou appliqué sur un papier siliconé en film qui est immédiatement mis au contact de la nappe de fibres.

Cette technologie exige des résines dont la rhéologie se prête à ce type de procédé et dont la durée de vie, dans le cas des résines thermodurcissables soit compatible avec la température d'imprégnation.

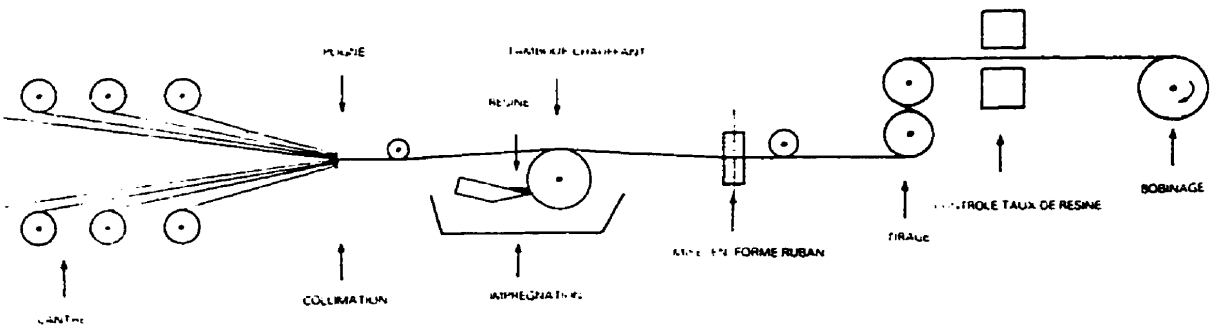


Figure 1.4 - Schéma de la ligne d'imprégnation à l'état fondu (sans solvant)

1.2.3 Réalisation de structure moulée

1.2.3.1 Moulage au contact

Le procédé de moulage au contact, dans lequel la main-d'œuvre joue un rôle prépondérant, est un des procédés les plus répandus dans l'industrie canadienne du plastique renforcé de fibres de verre. Les produits manufacturés de cette façon présentent souvent un manque d'uniformité qui se traduit par une variation des propriétés. Malgré cette variation des propriétés, ce procédé est utilisé fréquemment pour fabriquer des pièces sévèrement sollicitées.

Sur un moule (lui-même souvent en composite) enduit d'un agent de démoulage, on dépose tout d'abord une couche de surface (gelcoat), puis, successivement après gélification, des couches de renfort (mats ou tissus) que l'on imprègne de résine jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée (Figure 1.5). La résine, qui comporte un catalyseur et un accélérateur, se polymérise à la température ambiante de l'atelier ou peut être activée par un apport calorifique modéré. Il faut donc bien noter la prépondérance du facteur humain : c'est le savoir-faire et la conscience professionnelle qui font la qualité du produit fini. Les structures les plus importantes en dimension ou volume comme structures de bateau ont été réalisées par ce procédé.

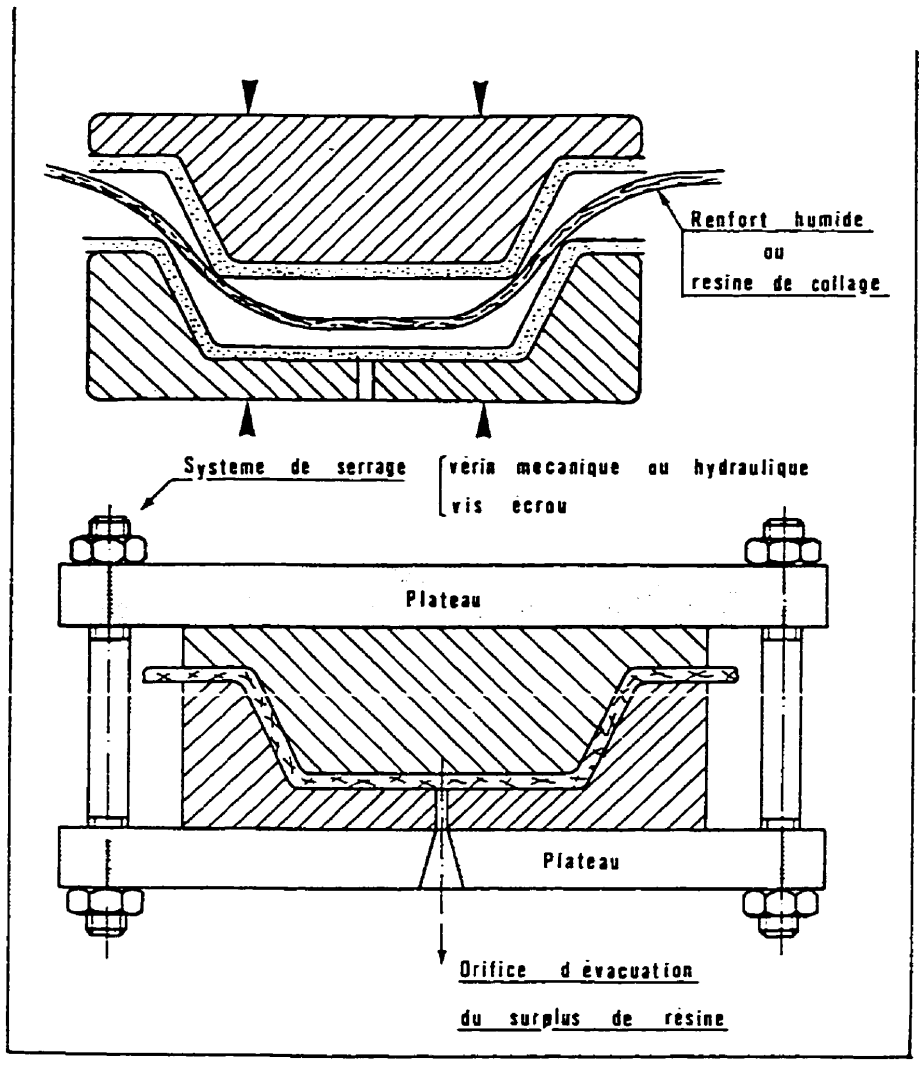


Figure 1.5 - Moulage au contact sous presse [2]

1.2.3.2 Moulage à basse pression

Il s'agit encore d'amélioration de détails du procédé au contact. On distingue alors plusieurs techniques :

- *Le moulage au vide.* Dans ce cas, on aspire la résine dans le renfort en créant une dépression entre un moule rigide et un contre-moule léger ou une membrane souple en élastomère. Le schéma du procédé de moulage au sac sous vide est illustré à la Figure 1.6. La surface du moule est recouverte d'un film de Téflon® afin d'empêcher les risques de collage à l'endroit où sont déposés les différents plis de préimprégnés coupés selon la forme voulue puis empilée avec l'orientation désirée. Ensuite, on dispose une superposition de papiers absorbants ayant pour but de contenir l'excès de résine échappée. L'ensemble est recouvert d'une membrane résistante et placé dans un autoclave à température contrôlée. Finalement, l'aspiration dans le sac permet l'élimination de l'air et des produits volatils.

- *Le moulage sous pression d'air.* C'est la méthode inverse de la précédente. La résine pénètre dans le renfort en poussant sous pression un contre-moule déformable (ou un sac gonflé) sur le moule principal (Figure 1.7).

- *Le moulage par mandrin expansible.* Dans ce cas, la pression est obtenue par dilatation d'un noyau en élastomère sous l'effet de la chaleur.

Ces techniques de moulage sont destinées aux réalisations de faibles séries comme : panneaux sandwiches, pièces de carrosserie, etc.

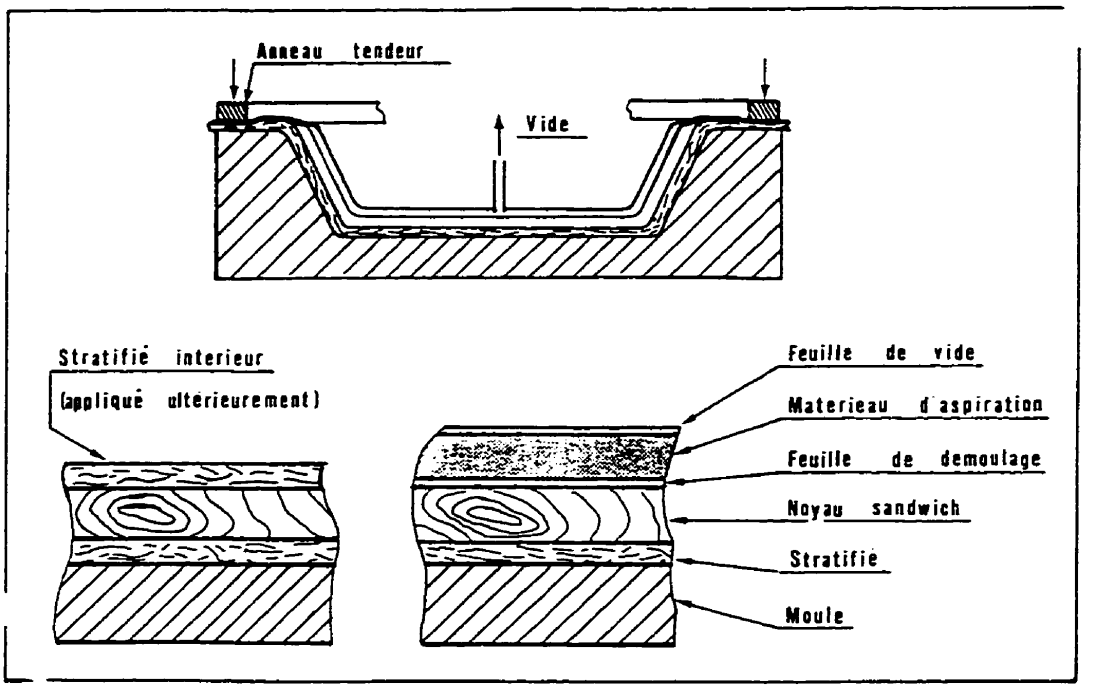


Figure 1.6 - Procédé du sac sous vide

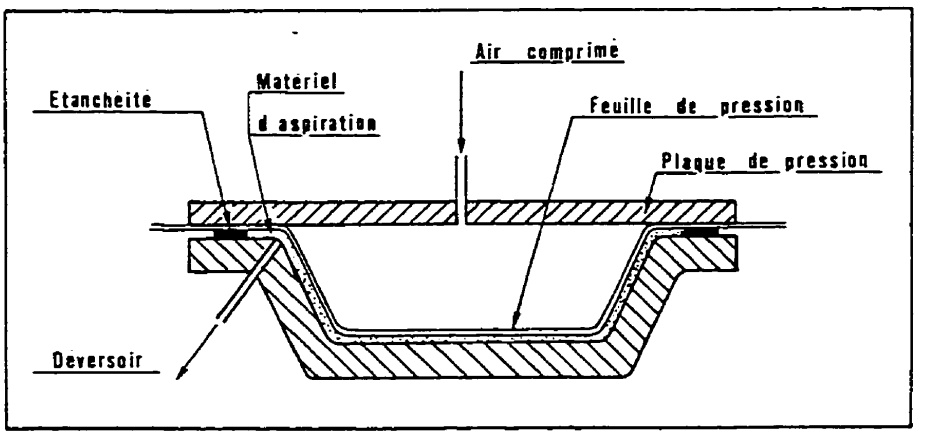


Figure 1.7 - Moulage au sac sous pression

1.2.3.3 Drapage en autoclave

La Figure 1.8 montre le principe du drapage en autoclave. Les tissus préimprégnés sont découpés à la forme voulue, puis déposés sur un moule par plis successifs (drapage). Le moule drapé est ensuite recouvert d'une membrane souple et étanche, puis porté dans une enceinte dans laquelle on fait le vide pour éliminer les solvants parasites. On assure une polymérisation complète selon un cycle opérationnel bien défini, en fonction du double effet de la pression et d'une élévation de température.

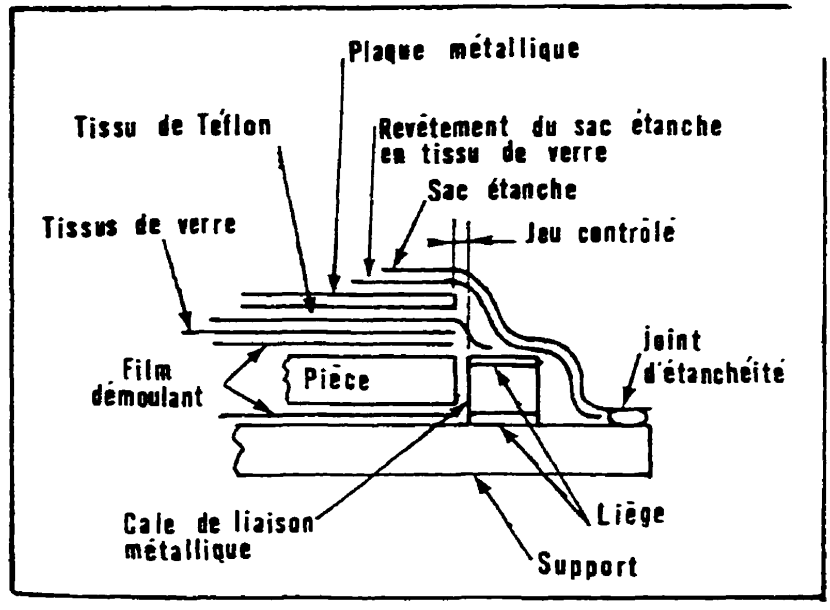


Figure 1.8 - Système de drapage [2]

L'autoclavage suit un cycle précis avec un premier palier correspondant à la fluidification de la résine, puis un second palier à la température de polymérisation. Pour éviter toute variation importante entre le cœur et la surface de la structure réalisée, les vitesses de montée et de descente en température sont très faibles (1.0°C /min). Ce procédé est principalement utilisé pour la fabrication de pièces composites de haute qualité (éléments de structure d'avion, d'hélicoptère et de satellite).

1.2.3.4 Moulage compression

Dans cette technique de moulage, les préimprégnés sont pressés entre deux moules métalliques mâle et femelle chauffés (Figure 1.9). La résine flue alors dans l'empreinte du moule et sera moulée en forme sous le double effet de la pression et de la température. En contact avec la chaleur, la résine du préimprégné est fluidifiée pendant un certain temps (selon la température et la réactivité de la résine). Les solvants présents dans la résine s'évaporent et envahissent le moule (Figure 1.10).

Le rapport fibre/résine et la performance mécanique des pièces moulées dépendent de la quantité de produits volatils résiduels. Ces matières volatiles sont sources des contraintes internes et du délaminage possible au moment de l'ouverture de la presse, surtout lorsque le moule n'est pas refroidi.

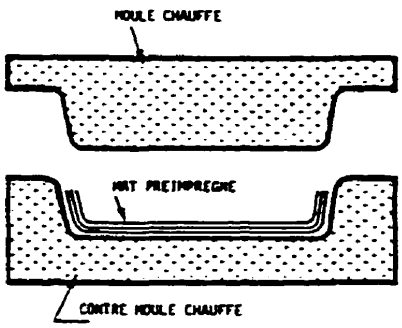


Figure 1.9 - Moulage compression

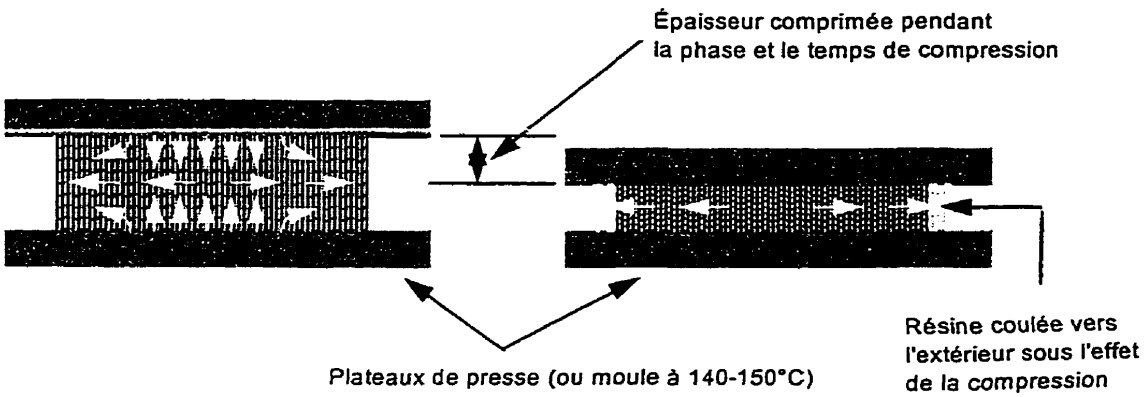


Figure 1.10 - Schéma indiquant le contact des plateaux de la presse avec les préimprégnés

Le temps de contact des préimprégnés avec la surface du moule et le temps d'application graduelle de la pression sont deux facteurs importants dans le cycle de moulage. Ce cycle de moulage doit être appliqué pour mouler des plaques à partir de différents préimprégnés. Selon le degré de mûrissement de la résine dans le

préimprégné, pendant la phase-B, le temps de contact avec le moule et le temps de compression doivent être ajustés.

Ce procédé de moulage, apte à produire des pièces de géométrie complexe avec un bon fini de surface, est utilisé pour fabriquer les pièces structurales pour les automobiles, les toits de tracteurs, du mobilier urbain et de jardin, les sièges de stade et de métro, etc.

1.2.3.5 Pultrusion

Le procédé de pultrusion est un procédé de mise en forme automatique permettant de fabriquer des profils à section constante de façon continue. Un renfort continu est imprégné de résine, puis formé par traction au travers d'une filière chauffée qui polymérise la structure profilée ainsi réalisée.

La grande majorité des tiges pultrudées sont en résine polyester renforcée de fibres de verre-E. La résine polyester renforcée est bien adaptée au procédé de pultrusion car son retrait volumique survient juste après son temps de gel, tandis que la résine époxyde ainsi que la résine phénolique sont plus difficiles à pultruder, leur retrait volumique survenant avant ce point. Comme les propriétés mécaniques permettent d'avoir des pourcentages de verre très élevés, les tiges pultrudées sont reconnues pour leurs propriétés longitudinales importantes.

Ce procédé de fabrication est largement utilisé dans la fabrication de profils de tuyaux, de tiges, de tubes épais pleins ou évidés, de feuilles plates et de différentes sortes de poutres, pour la construction marine, le mobilier urbain, caillebotis et aussi pour des échelles isolantes, chemins de câbles et antennes.

1.3 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX COMPOSITES

La caractérisation mécanique est la démarche théorique et expérimentale se donnant pour objectif de pouvoir relier les contraintes d'origine mécanique aux déformations qu'elles provoquent. Elle a deux raisons d'être : la mise au point de matériaux et la connaissance de ses lois de comportement afin de pouvoir concevoir et calculer les pièces ou les ensembles de pièces.

En bref, la caractérisation consiste de prime abord à définir une loi de comportement la mieux adaptée au matériau et à la pièce fabriquée, compte tenu des conditions d'utilisation de celle-ci.

1.3.1 Élasticité, contrainte et module

Les propriétés mécaniques des matériaux composites stratifiés à renfort fibreux sont des fonctions complexes des propriétés mécaniques des fibres, de la matrice et de

l'interface. Dans un composite unidirectionnel, la déformation longitudinale est gouvernée par les propriétés du renfort tandis que la déformation transversale et en cisaillement dépendent des propriétés des matrices. Bien que dans les structures stratifiées multidirectionnelles convenablement conçues, les contraintes les plus importantes soient supportées par les fibres, il existe toujours des composantes de la contrainte qui sollicitent la matrice en traction (transversale) et/ou en cisaillement. À cause de la nature polymérisée de la matrice, ces deux types de sollicitations favorisent le comportement viscoélastique. C'est ainsi que dans les composites stratifiés, ce comportement se rencontre très souvent.

La connaissance du comportement mécanique (élastique linéaire, élasto-plastique, élasto-plastique avec endommagement, causant les non-linéarités des courbes contrainte-déformation), est importante si l'on décrire convenablement les lois de comportement d'un matériau donné.

Un matériau a un comportement élastique si la déformation qu'il subit est réversible. Si la courbe contrainte-déformation est une droite, le comportement est élastique linéaire. La caractérisation mécanique de certains matériaux composites, montre un comportement non linéaire. Cette non-linéarité entraîne de grandes difficultés au niveau du dimensionnement et du calcul des pièces.

Puisque la matrice joue un rôle prépondérant dans le transfert des charges, les comportements en cisaillement intra et interlaminaire doivent donc être bien étudiés. C'est pour cela que plusieurs types d'essais mécaniques ont été proposés pour caractériser le cisaillement : essai de torsion, traction du stratifié (±45°), flexion d'une poutre courte, etc...Parmi ces essais, celui de la flexion d'une poutre courte apparaît le plus adéquat pour les mesures du cisaillement interlaminaire.

Les fibres et les résines sont en général des matériaux isotropes. Mais lorsque ces matériaux forment un composite, l'orientation des fibres dans la matrice et la différence de rigidité des deux constituants introduisent un effet d'anisotropie. En effet, les propriétés élastiques sont différentes suivant les directions. Dans le cas particulier d'un composite bidirectionnel, nous le considérons comme un matériau quasi isotrope.

1.3.2 Endommagement

La rupture d'un solide est le résultat d'une succession de phénomènes complexes que les modes d'approche mécanique classent en deux catégories :

- La naissance d'une fissure macroscopique,
- La propagation lente ou rapide de cette fissure à travers le solide.

On désigne par fissure macroscopique une discontinuité de la matière suffisamment grande par rapport aux hétérogénéités microscopiques et suffisamment petite pour n'intéresser qu'un élément de volume au sens de la mécanique des milieux continus.

Étudier l'évolution des fissures de taille supérieure impose la prise en compte de la modification des champs de contraintes et de déformation engendrée par cet accident géométrique, c'est le domaine couramment désigné par le terme «Mécanique de la rupture».

Généralement, les courbes contrainte-déformation des composites présentent trois domaines typiques :

- Un domaine linéaire, dans lequel le matériau n'a encore subi aucun endommagement suffisant pour modifier sa rigidité globale;
- un domaine non linéaire, attribué en général à la formation des fissures dans la matrice;
- Un domaine quasi linéaire, précédant la rupture ultime du composite.

1.3.3 Interfaces et micromécanismes

L'analyse du comportement thermomécanique met en évidence le rôle primordial des interfaces fibres/matrice. Si l'interface est forte, le matériau présente un

comportement fragile. Par contre, lorsqu'elle est faible une décohésion fibres/matrice aura lieu avec un déchaussement important. Ainsi, en jouant sur la nature physico-chimique de l'interface, on pourra faire varier les caractéristiques de l'adhésion interfaciale et obtenir des matériaux présentant une résistance à la propagation de fissure plus ou moins importante.

Les fibres vont en fait jouer un rôle de barrière de propagation de fissure : les interfaces fibres/matrice gouverneront la rupture et la ténacité de ces matériaux et localement, le mode de rupture soit par ouverture ou traction, soit par glissement ou cisaillement.

1.3.4 Homogénéité

Un corps est homogène quand ses propriétés restent les mêmes quel que soit le point considéré dans le corps, indépendance des propriétés vis-à-vis des coordonnées du point considéré, mais possibilité de dépendre de la direction choisie dans le corps. Un corps homogène est anisotrope vis-à-vis des propriétés physiques si ces dernières changent de valeur avec la direction considéré dans le corps, alors que dans un corps homogène et isotrope les propriétés physiques sont indépendantes de la direction considérée dans le corps. Selon le procédé de laminage et fabrication, les matériaux composites peuvent s'approcher d'un corps homogène isotrope ou anisotrope.

1.4 MESURE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Les propriétés mécaniques des matériaux composites sont déterminées à l'aide de plusieurs types d'essais. La majorité des essais effectués sur les composites se fait à faible vitesse de chargement (< 5 mm/min.) pour en mesurer les propriétés de base : les propriétés statiques du matériau. Les essais traction, flexion, compression, torsion et cisaillement pure sont utilisés pour mesurér les propriétés des composites tels E, G, ν, σ, τ. Dans tous les cas, la géométrie du montage expérimental et de l'échantillon est soigneusement choisie de manière à obtenir un état de contraintes uniformes correspondant aux propriétés mesurées. Avec les matériaux composites, il est justement difficile d'avoir une distribution uniforme des contraintes dans un volume représentatif du matériau. Ce problème augmente avec le degré d'anisotropie du matériau.

La façon de calculer les contraintes à partir des forces ou des déformation enregistrées est d'une grande importance dans le cas des matériaux composites. Nous savons que les composites sont des matériaux anisotropes hétérogènes. Or, les calculs utilisés pour traiter les données mesurées expérimentalement sont basés sur la théorie de l'élasticité d'un corps anisotrope homogène. Il est donc important de tenir compte des erreurs résultant d'une telle approximation.

1.4.1 Essai statique en flexion

L'essai de flexion est une méthode d'essai mécanique relativement simple utilisé pour caractériser ou comparer les matériaux. Ce test est très populaire car beaucoup de pièces fabriquées avec les matériaux composites sont sollicitées en flexion. Il en existe plusieurs de ce type :

- La flexion trois points est la plus simple et la plus courante . Elle permet de calculer les propriétés élastiques et la résistance du matériau dans sa direction longitudinale et en cisaillement interlaminaire.
- La flexion quatre points est la seule qui induit dans l'échantillon un état de flexion pure ; la section centrale de l'échantillon est soumise à un moment de flexion sans qu'il ait aucun effort de cisaillement.
- La flexion cinq points est un essai intéressant pour mesurer les modules longitudinaux et de cisaillement, quoiqu'il soit plus difficile à contrôler car deux charges indépendantes sont utilisées.

1.4.2 Flexions trois points (statique)

Dépendant de l'élancement choisi pour cet essai, une rupture par délaminage ou une brisure des fibres elles-mêmes (en tension ou en compression) peuvent survenir. L'essai sur poutre courte SBS (Short Beam Shear test) implique un L/h relativement

petit afin que la résistance interlaminaire soit atteinte avant celle en flexion. Bien que cet essai ne donne qu'une valeur «apparente» de la résistance, il est couramment utilisé comme méthode d'évaluation qualitative des propriétés d'un composite (fini de surface, compatibilité résine/fibre, fragilité matricielle, traitement de surface des fibres, etc.). Il n'est donc pas réellement utilisable pour la conception d'un composite.

1.4.3 Mesures de propriétés mécaniques

D'après la théorie des poutres, on suppose :

- que les matériaux sont homogènes;
- qu'une section plane demeure plane après déformation;
- que le matériau a un comportement contrainte-déformation linéaire et ses propriétés sont les mêmes en tension et en compression.

Les contraintes normales et celles de cisaillement des différents matériaux d'après cette théorie sont données par :

$$\sigma_{xx\,max}=3P_{max}L/2bh^2 \tag{1.1}$$

$$\tau_{xz\,max}=3P_{max}/4bh \tag{1.2}$$

où $\sigma_{xx\ max}$ est la résistance longitudinale en flexion, $\tau_{xz\ max}$ est la résistance au cisaillement interlaminaire, P_{max}, la charge maximale appliquée et b, h et L sont respectivement la largeur, la hauteur et la distance entre les appuis.

Le module longitudinal est par la suite déterminé à partir de l'essai de flexion par la relation :

$$E = mL^3/4bh^3 \tag{1.3}$$

où m est la pente de la portion linéaire de la courbe charge-déplacement correspondante, ($m = P/\delta$, δ représentant la flèche). La déformation maximale ε est donnée par :

$$\varepsilon = 6\delta d/L^2 \tag{1.4}$$

Comme la contrainte normale dépend de la distance entre les appuis, pour des valeurs de L élevées, l'échantillon aura tendance à se fracturer en tension ou en compression alors que pour des valeurs de L plus faibles, une rupture en cisaillement sera favorisée. Pour déterminer le point de transition entre ces deux états de rupture, il suffit de considérer la charge appliquée P_{max} comme suit :

$$P_{max\ (cisaillement)} = P_{max\ (flexion)} \tag{1.5}$$

En introduisant ce résultat dans les équations (1.1) et (1.2), on obtient :

$$(L/h)_c = \sigma_{xx\,max} / 2\tau_{xz\,max} \tag{1.6}$$

Dans cette équation, $(L/h)_c$ représente la valeur critique d'élancement pour la transition entre les deux modes de rupture. En observant l'évolution de P_{max} en fonction de L/h (Figure 1.11), on peut constater l'influence de ce paramètre sur le mécanisme de rupture d'un composite. Pour de faibles valeurs de L/h, le matériau casse en cisaillement car $\tau_{xz\,max}$ atteint la résistance en cisaillement du matériau (partie constante de la courbe). Le point où $L/h = (L/h)_c$ est la transition théorique entre le mode de rupture en cisaillement interlaminaire et en flexion. Au-delà de ce point, la résistance en flexion définit la limite ultime du composite sous contrainte appliquée. En pratique, la transition entre les deux modes de rupture s'étend sur une zone telle qu'illustrée sur le diagramme de la Figure 1.11 (courbe expérimentale). Dans cette zone, la présence de défauts peut influencer le mode de rupture et affecter la résistance en flexion et en cisaillement.

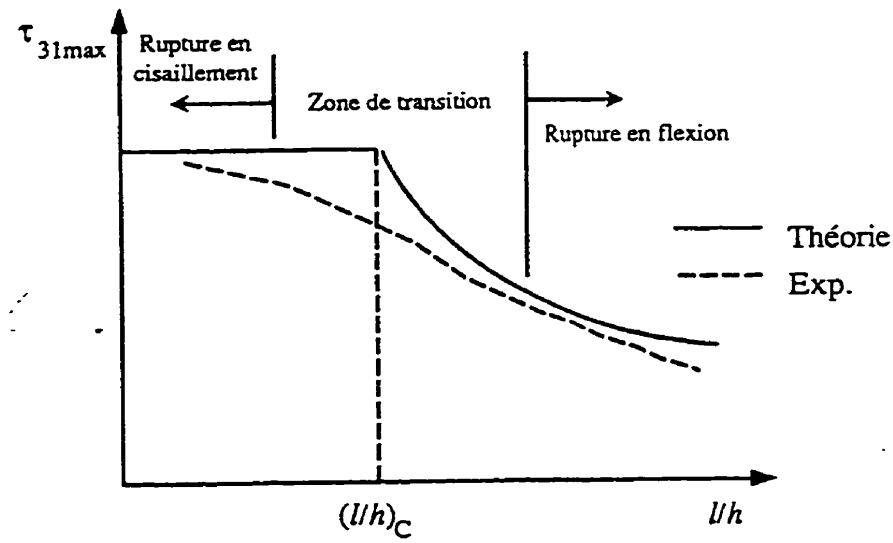


Figure 1.11 - Diagramme réel et théorique de transition du mode de rupture

Pour mesurer précisément la résistance d'un composite, toutefois, l'essai de flexion trois-points n'est pas idéal car le mode de chargement induit différentes contraintes, et donc différents modes de rupture.

À partir des relations (1.1) à (1.4), les propriétés d'un composite peuvent être évaluées. Selon les normes ASTM-D2344 et ASTM-D790M, différentes valeurs de L/h sont utilisées pour déterminer :

- la résistance à la rupture en cisaillement interlaminaire, $\tau = \tau_{xz\,max}$ pour $L/h = 5$;
- la résistance à la rupture en flexion, $\sigma_{uf} = \sigma_{xx\,max}$ pour $L/h \geq 16$;
- le module élastique en flexion, $E_f = E$ pour $L/h \geq 16$;

En théorie, dans l'essai de flexion trois points, la section en porte-à-faux n'est sollicitée par aucune contrainte. Mais en pratique, l'effet de Saint-Venant, particulièrement important dans les composites, induit des contraintes normales et de cisaillement dans cette section. Dans un essai de cisaillement (L/h faible), une longueur en porte-à-faux trop faible peut provoquer des ruptures parasites au bout de l'échantillon, tandis que pour de grand élancement, cet effet est négligeable sur la résistance à la flexion mesurée. En règle générale, il est recommandé de respecter une longueur en porte-à-faux minimale de 6 % de la distance entre appuis.

Le mode de rupture superficielle en compression montré à la Figure 1.12 est causé par la présence d'une forte contrainte en compression qui produit ce type de fissuration. Généralement, ce mode de rupture est observé sous l'appui central, avant la rupture par délaminage pour $L/h \leq 5$.

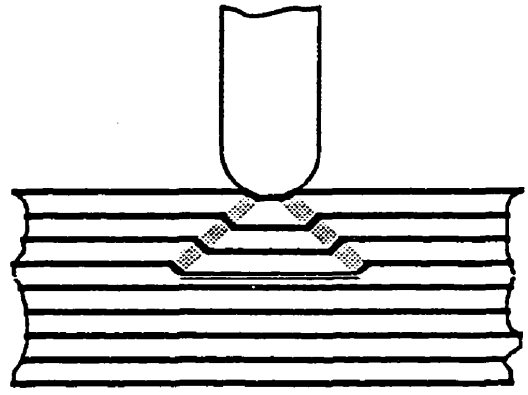


Figure 1.12 - Endommagement en compression sous l'appui central

CHAPITRE 2

RÉSINE PHÉNOLIQUE

2.1 INTRODUCTION

Les préoccupations du public et des administrations pour une plus grande sécurité dans les domaines des transports, du bâtiment, de l'aéronautique et même maritime, ainsi que les besoins croissants en plastique technique associant bonnes propriétés mécaniques et tenues en température élevées (en continu et pendant des fluctuations en pointe) ont fait redécouvrir dans le domaine des composites un matériau déjà ancien : les résines phénoliques.

Les composites à base de résines phénoliques possèdent les caractéristiques suivantes :

- excellente résistance au feu;
- très faible dégagement de fumée lors de la combustion;
- toxicité et opacité des fumées extrêmement réduites;
- excellente tenue thermique.

Ces performances des résines phénoliques, obtenues à un faible coût par rapport aux autres résines et aux thermoplastiques, sont dues à leur constitution chimique fortement aromatique, à leur réseau tridimensionnel serré et à l'absence d'halogènes dans la formulation.

2.2 CHIMIE DE LA RÉSINE

Les résines phénoliques ou phénol formaldéhyde (PF), existent en deux familles : les novolaques et les résols.

Les novolaques, synthétisés dans un milieu fortement acide, ont un rapport molaire Formaldéhyde / Phénol < 1.0 ($0.75 < F / P < 0.85$). Avant la réticulation des chaînes, la résine se comporte comme un thermoplastique avec des ponts méthylènes. Toutes les chaînes se terminent par un phénol et pour initier la réticulation, seule l'addition de formaldéhyde comme agent de réticulation sous l'action de la chaleur est nécessaire [7].

Les résines ainsi préparées sont souvent communément appelées résines «two steps». En raison de leur réseau tridimensionnel avec densité de réticulation élevée, elles possèdent de bonnes propriétés de résistance mécanique. Elles servent à la fabrication de poudres à mouler.

Les résols, synthétisés dans un milieu alcalin, ont un rapport molaire F/P ≥ 1.0. Les catalyseurs utilisés sont des amines tertiaires, hexaméthylène tétramine ou des hydroxydes comme la soude. Parfois, des bases plus faibles comme le carbonate de sodium sont utilisées. Ayant un rapport molaire F/P ≥ 1.0, la polymérisation se fait sans l'ajout d'agent réticulant (one step). À une température de 130-180°C, la polymérisation avance rapidement pour donner une structure tridimensionnelle complètement réticulée.

La réaction de polycondensation qui conduit à un produit réticulé peut être contrôlée grâce à la température du système. Le contrôle de l'avancement de la réaction permet d'obtenir des masses moléculaires variables pouvant conduire à un produit liquide (faible masse molaire) ou à un produit plus solide. Par opposition aux novolaques, ces résines sont parfois désignées par l'appellation de résines «one step».

Les résines très peu condensées en solution dans l'eau ou un alcool permettent d'imprégner facilement les renforts grâce à leur faible viscosité. Ultérieurement, la réticulation finale de ces produits faiblement réticulés peut être effectuée sous l'effet de la température en présence ou non d'un catalyseur acide, jusqu'à l'obtention d'une résine tridimensionnelle réticulée (solide).

Récemment introduites sur le marché des préimprégnés, les résines phénoliques du type résol sont utilisées avec catalyseurs acides. Lors d'une exploitation industrielle,

ce système de résine exige des lignes de production spécialement adaptées, équipées de moules et plateaux de presse en acier inoxydable.

Dans cette étude, nous avons utilisé un nouveau système de résine développé au Centre des Matériaux Composites (CMC), qui épaissit sans catalyseur acide.

2.3 MOULAGE DE LAMINÉ À MATRICE PHÉNOLIQUE

La fabrication d'un composite à partir d'un système renfort/résine nécessite à la fois :

- un cycle thermique pour polymériser la matrice;
- une pression pour compacter le système.

L'optimisation d'un cycle de cuisson de composites à haute performance mécanique est un compromis entre l'influence du cycle thermique sur la polymérisation de la résine et l'influence de la pression sur la facilité de compactage des préimprégnés. La qualité et la performance du produit fini en dépendent considérablement. Le moulage des phénoliques est de loin le plus difficile et le plus exigeant par rapport aux autres résines thermodurcissables.

Une des difficultés associées au moulage des phénoliques est causée par la présence de matières volatiles. Celles-ci sont, dans certains cas, sous forme de solvants organiques et, dans d'autres cas, sous forme d'eau. Les gouttelettes d'eau de la polycondensation s'ajoutent dans tous les cas pour rendre plus difficile le moulage des phénoliques. Le problème le plus souvent rencontré, surtout dans le moulage RTM, est relatif à l'aspect de surface des pièces produites [8]. Les molécules d'eau libérées peuvent générer des inclusions et provoquer un mauvais état de surface. À ceci sont associées les bulles d'air qui ont été piégées lors du remplissage du moule. L'ensemble crée une porosité à la surface. Des produits de traitement de surface comme les gel-coats sont utilisés pour remédier à ces phénomènes. Comme la plupart des pièces d'habillage extérieur sont généralement recouvertes d'une couche de peinture, elles doivent avant d'être peintes avoir un très bon aspect de surface. Dans ce contexte, on peut utiliser les pâtes de surface thixotropes pour produire une surface lisse, quasi exempte de porosité, prête pour l'application de la peinture.

Les gel-coats à base d'acrylique [9] forment des liaisons chimiques extrêmement résistantes avec le stratifié phénolique. Grâce à ce greffage chimique entre la résine et les pigments, le matériau devient extrêmement résistant au feu, aux UV, aux graffitis et aux environnements agressifs. Les gel-coats sont disponibles dans un large éventail de couleurs. Il est aussi possible d'utiliser le gel-coat comme apprêt sans microporosité pour mise en peinture.

D'autre part, en contact avec la chaleur, la viscosité de la résine diminue rapidement et en plus la présence d'une pression pendant le moulage conduit à la fluidification de la résine, ce qui facilite le transport des matières volatiles présentes dans la résine vers l'extérieur de la pièce moulée. La Figure 2.1 montre l'évolution de la viscosité dans la presse lors du moulage. Idéalement, la quantité de résine perdue doit être alors juste suffisante pour faire disparaître les défauts internes (porosité). Si l'application de la pression se fait pendant que la résine est encore trop liquide et avant que le processus de réticulation ne prenne le dessus, la résine aura le temps de s'écouler en grande partie hors du moule. Par contre, si la pression est appliquée plus tard, après le début du processus de réticulation de résine, il ne pourra plus s'en échapper suffisamment et les bulles d'air resteront dans la pièce moulée. Pour optimiser le pourcentage de résine perdue et éliminer les matières volatiles autant que possible, il faut donc chauffer le préimprégné jusqu'à ce que sa viscosité recommence à augmenter et en même temps appliquer la pression et l'augmenter afin d'atteindre sa valeur maximale au moment où la viscosité commence à augmenter très rapidement.

2.4 SMC ET BMC EN PHÉNOLIQUE

La production de pièces complexes en grandes séries, notamment dans le domaine des transports, se fait le plus souvent par moulage automatisé, de semi-produits prêts à l'emploi. A. Martinet et al. [10] ont présenté deux semi-produits à base de résine

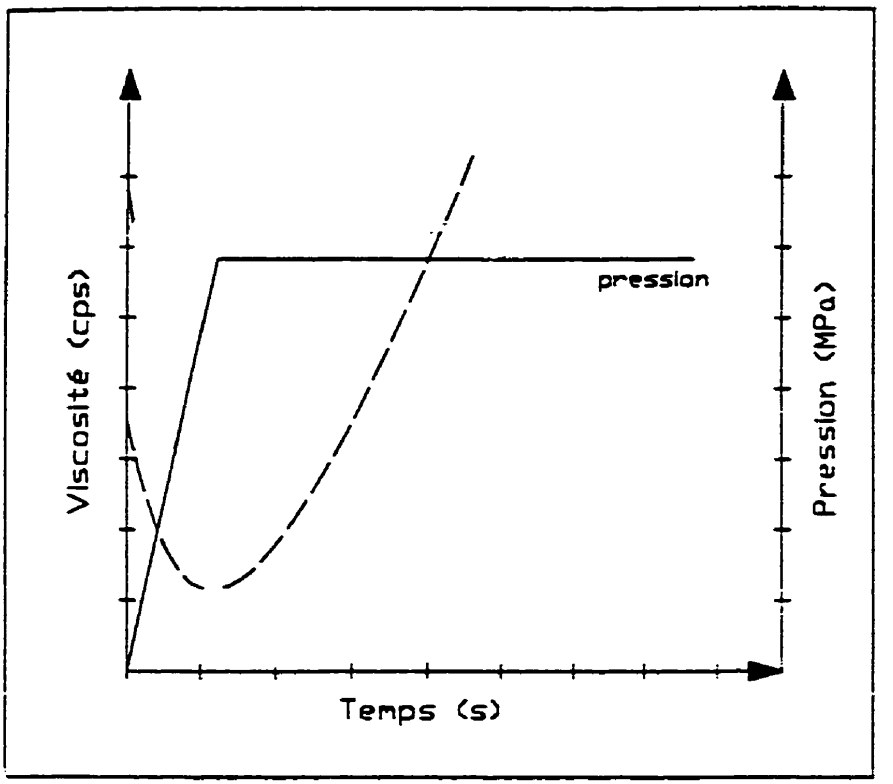


Figure 2.1 - Moulage : cycle de pression et évolution de la viscosité de la résine pendant la cuisson du préimprégné

phénolique : un préimprégné SMC et un compound BMC. Leur conception et leur mise en œuvre sont assez semblables à celles des SMC et BMC en résine de polyester insaturé. Cependant, ils se démarquent de leurs homologues polyester par de meilleures propriétés feu/fumée et par une tenue en température améliorée. Il a été remarqué que, du fait de leur très bon comportement au feu (associé à un faible dégagement de fumée toxique en cas de combustion), leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur thermostabilité élevée, les préimprégnés SMC et BMC à accélérateur acide peuvent être utilisés dans tous les domaines où l'on recherche sécurité et tenue en température.

Dans le préimprégné de résine phénolique, le mûrissement optimal à la température ambiante est atteint au terme d'une certaine période de temps. Ce laps de temps, désigné t_G, permet de donner au préimprégné les caractéristiques recherchées, à savoir une bonne maniabilité, un toucher peu collant et la possibilité de le mouler de façon contrôlée. Le temps t_G est fortement dépendant de la formulation de la résine phénolique et en particulier de la méthode de mûrissement. En fait, le mûrissement est une étape préalable à celle de la cuisson et qui permet à atteindre la phase B, c'est-à-dire le stade à partir duquel la viscosité augmente fortement ainsi la résine transformant à l'état de gel. Les préimprégnés mûris, à la fine de la phase B, doivent être entreposés à basse température pendant un temps pouvant aller jusqu'à 6 mois.

Sur le marché, on trouve différents préimprégnés de résines phénoliques. Plusieurs compagnies spécialisées dans les résines phénoliques, telles que BP Chemicals Inc, Bakélite AG Inc. et Georgia Pacific Inc., offrent différents systèmes de résines phénoliques appropriés pour la production de préimprégnés. La plupart de ces résines sont des résols dissous dans un solvant organique et associés à un catalyseur acide. Ce dernier est responsable de la corrosion de l'acier du préimprégnateur et du moule à moins que ceux-ci ne soient fabriqués en acier inoxydables spéciaux. Ceci est le problème principal qui limite l'utilisation des préimprégnés phénoliques. De plus, la présence des produits volatils sous forme de solvant organique cause la difficulté au moulage. Les produits volatils sont présents dans tous les préimprégnés phénoliques disponibles sur le

marché [11]. Certains imprégnateurs sont équipés d'une unité chauffante munie d'un système d'aspiration et de récupération d'une bonne partie des solvants.

2.5 POST-CUISSON

La post-cuisson est une étape très importante pour la fabrication d'un matériau composite en résine phénolique. La performance du produit fini en dépend. La période entre démoulage et post-cuisson doit habituellement être de 24 heures [12]. Une circulation d'air autour de la pièce pendant la période de post-cuisson est préférable. Des durées entre 3 et 8 heures et des températures de 60°C à 80°C sont recommandées [13]. L'influence du temps et de la température de post-cuisson sur la perte de masse et le retrait volumique de résine phénolique est présenté par Tavakoli et Palfery [14] (Figure 2.2).

Redjel, et de Charentenay [15] ont étudié l'influence du temps de post-cuisson sur les propriétés mécaniques de SMC de résine phénolique avec quatre durées de post-cuisson à 140°C. Ils ont observé une légère augmentation d'environ 10 % du module et de la contrainte à la rupture à partir d'un jour de post-cuisson.

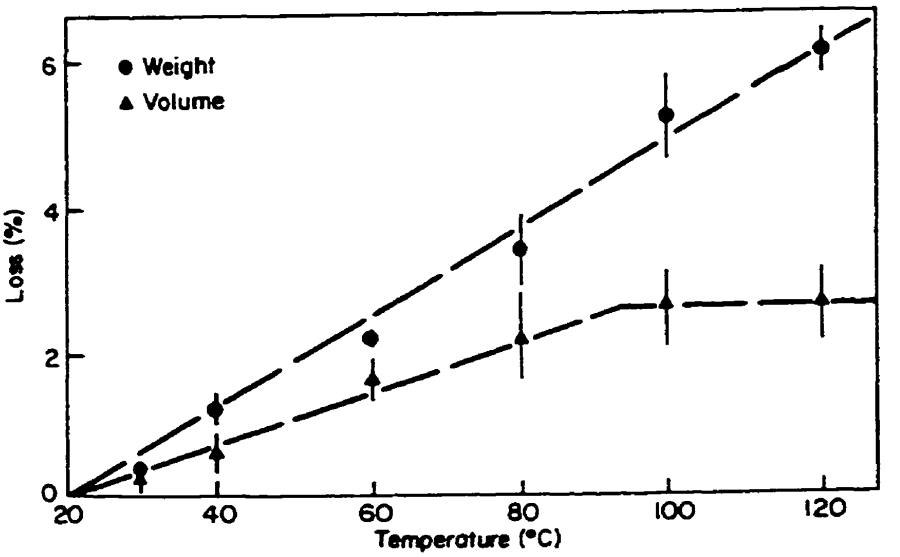


Figure 2.2 - Influence de la température de post-cuisson sur la perte de masse et le retrait volumique de la résine phénolique (selon Tavakoli et al.[14])

2.6 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES

La résine, après pressage à chaud, est totalement polycondensée et réticulée. C'est un matériau insoluble, infusible et ayant une excellente tenue aux chocs thermiques et au fluage jusqu'à environ 200°C. En général, on retiendra les caractéristiques physiques et mécaniques des résines phénoliques suivantes :

- densité (sans charge) — 1.2 à 1.3 g/cm^3
- absorption d'eau — 0.1 à 0.2 %
- résistance à la traction — 49 à 56 MPa

- allongement à la rupture par traction 1 à 1.5 %
- module élastique 385 à 700 MPa
- résistance à la flexion 8.4 à 10.5 MPa
- résistance à la compression 7 à 30 MPa
- excellente stabilité dimensionnelle
- bonne résistance aux chocs, à l'humidité et à l'abrasion

Ce comportement est amélioré par l'addition de charges minérales (mica). Les phénoliques sont résistants à de nombreux agents chimiques (acides et bases faibles et solvants), mais sont attaqués par les acides et bases forts.

2.7 COMPORTEMENT AU FEU DE LA RÉSINE PHÉNOLIQUE

Les matériaux composites constitués de renforts mats de fibres de verre dans une matrice phénolique connaissent actuellement un développement important dû aux nouvelles exigences de la législation en matière de prévention de l'incendie. Il semblerait alors que les résines phénoliques correspondent au meilleur compromis prix/performances. Plusieurs fabricants ont mis au point des résines spéciales pour cette application.

Gupta, et al [16] ont montré qu'avec des propriétés mécaniques du même ordre de grandeur que celles d'un stratifié polyester, les matériaux composites, renfort fibres de verre-matrice phénolique, ne dégagent pratiquement pas de fumée toxique à la combustion.

Tableau 2.1 - Caractéristiques des SMC à matrice polyester et phénolique et renforts fibre de verre

Caractéristique	*Polyester*	*Phénolique*
Contrainte à la rupture en traction (MPa)	88.9	81.4
Contrainte à la rupture en flexion (MPa)	173.1	165.5
Densité maximum de fumée (Ds)	250	42
Indice oxygène limite (%)	37	67

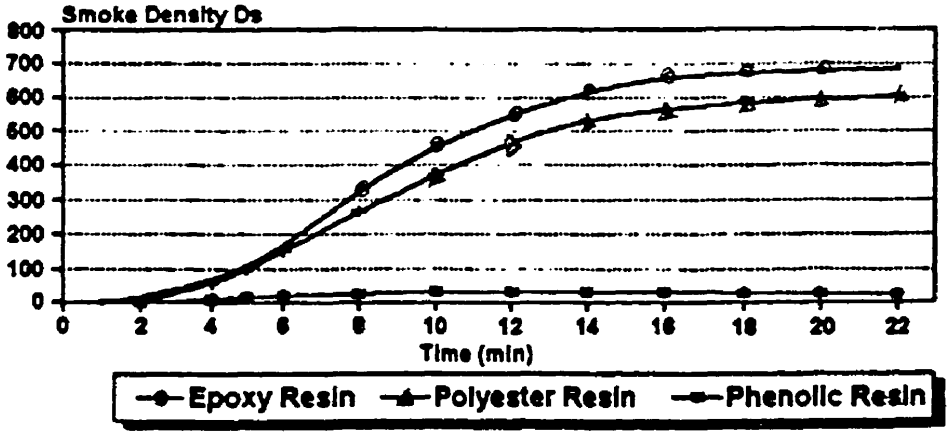


Figure 2.3 - Développement de fumée pour différentes résines (testées en chambre NBS) [17]

Lorsqu'elle brûle, la résine phénolique carbonise à cause de la forte proportion de noyaux aromatiques par rapport aux époxydes et polyesters. Cette carbonisation agit comme un extincteur.

2.8 APPLICATIONS DES RÉSINES PHÉNOLIQUES

Dans les applications où la sécurité anti-incendie joue un rôle primordial, aucun autre système de résines composites ne peut soutenir la comparaison avec les résines phénoliques. Les résines phénoliques sont extrêmement difficiles à enflammer et lorsqu'elles sont exposées à un feu intense, elles dégagent exceptionnellement peu de fumée et de gaz toxiques. Ainsi, dans les cas où les normes les plus rigoureuses s'appliquent (métro, intérieur d'avion), l'utilisation de composites à matrice phénolique est souvent proposée [9].

En termes de durabilité et de résistance aux attaques chimiques, ces composites ont un niveau de performances comparable à ceux constitués d'autres résines et ne sont pas sensibles à la corrosion à la différence des métaux. C'est pourquoi on emploie couramment des phénoliques pour garnir les cuves utilisées pour le stockage de liquides particulièrement agressifs.

Les composites à matrice phénolique résistent à un large éventail d'environnements agressifs, particulièrement aux solvants à base d'hydrocarbures chlorés et aux milieux marines corrosifs. Une autre propriété intéressante est leur résistance au développement d'algues ou de bactéries.

Finalement, on peut dire que les formulations des résines phénoliques sont particulièrement adaptées pour être utilisées dans les pièces de structure et d'habillage dans les industries suivantes :

- train de transport collectif et train à grande vitesse;
- métro léger;
- industries maritimes;
- exploitation offshore;
- automobiles, transport routier de marchandises et de passagers;
- bâtiment et construction;
- usines de traitement.

CHAPITRE 3

PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales utilisées pour mener à bien notre projet. La première partie de ce chapitre présente les matériaux étudiés et leurs caractéristiques physiques. Ensuite, les procédés d'imprégnation, de laminage, de mise en forme et de moulage sont décrits. Enfin, les essais mécaniques à différentes températures sont présentés.

3.2 MATÉRIAUX UTILISÉS

3.2.1 Résines

Les douze formulations de résines auto-catalytiques, composées de trois ingrédients, ont été développées [11]. Notre système, basé sur deux résines résols et un adhésif novolaque, nous a permis d'étudier un très grand nombre de recettes simplement en modifiant le pourcentage de chacune des composantes. Nous avons retenu trois mélanges offrant des vitesses de mûrissement rapide, moyenne et lente à la température ambiante et, par conséquent, des durées de vie courte, moyenne et longue. Aucun

catalyseur n'est utilisé avec ces résines. La classification suivante a été retenue pour désigner les résines tout au long de ce mémoire.

Classe A : R206-020, R305-020, R404-020, R503-020

Classe B : R157-015, R305-515, R454-015, R602-515

Classe C : R207-010, R405-010, R603-010, R702-010

Les deux premiers chiffres de ces nominations représentent le pourcentage en poids d'une résine résol et les deux chiffres du centre correspondent au pourcentage en poids d'une deuxième résine résol et les deux derniers chiffres sont utilisés pour le pourcentage en poids de l'adhésif novolaque. Ce dernier pourcentage reste constant dans chacune des classes différentes (20, 15 et 10 pour classes A, B et C respectivement). Les densités des résines à la température ambiante avant la préimprégnation sont 1.2 g/cm^3 dans tous les cas.

3.2.2 Renforts

Pour évaluer les propriétés des imprégnés à base des différentes formulations des résines phénoliques, nous avons choisi comme renfort un tissu de verre de type satin, bien adapté au type de résines utilisées [14,18]. Sa densité surfacique est de 305 g/m^2 (9 onces/verge^2).

3.3 CARACTÉRISATION PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

3.3.1 Viscosité

La mesure de viscosité permet d'évaluer l'avancement de la réticulation pendant que la résine est encore à l'état liquide. Cela permet d'évaluer la réactivité de chacune des formulations étudiées avant l'imprégnation, le temps disponible entre la préparation de la formulation et la fin de l'imprégnation. De plus, le temps de gélification à la température ambiante ($t_{G.amb}$), qui correspond à une augmentation soudaine de la viscosité, est une indication du temps de mûrissement minimal requis.

Dans cette étude, pour chaque formulation de résine, un échantillon d'environ 200 grammes a été conservé dans un bêcher, à la température ambiante dans des conditions semblables à celles d'un préimprégné. À partir du temps de solution jusqu'à temps pour lequel la viscosité sera très grande (de l'ordre de 10^3 Pa.S), nous avons mesuré la viscosité de chaque formulation en utilisant un appareil du type Brookfield en maintenant, selon la norme ISO 2555, les conditions suivantes :

- température = 25 ±1 °C;
- vitesse de rotation = 20 tours par minute (RPM);
- tige (spindle) numéro 7.

Dans cet appareil, une tige de forme cylindrique (spindle) tourne à une vitesse de rotation constante autour de son axe dans la résine étudiée. Des tiges sont interchangeables au nombre de sept numérotées de 1 à 7. Le numéro 7 correspond à la plus petite, utilisée pour une viscosité très élevée. La résistance opposée par le fluide à la rotation de la tige résulte en un couple qui est proportionnel à la viscosité en cisaillement du fluide.

Lors d'expériences préliminaires [11], il a été déterminé que lorsque plusieurs essais ont été effectués pour une formulation donnée, les résultats étaient pratiquement identiques. Pour cette raison, un seul essai de viscosité a été jugé suffisant pour déterminer la valeur du temps de gélification à la température ambiante.

3.3.2 Temps de gélification

Au cours de la polymérisation d'une résine thermodurcissable, la résine passe par un état dit de «gel» qui correspond au moment où les molécules sont devenues suffisamment longues (reticulées). Ce passage par la gélification se traduit par une augmentation brutale de la viscosité. Ainsi, le temps de gélification (t_G) est une propriété que l'on utilise pour désigner la période de temps pendant laquelle une résine placée dans des conditions thermiques particulières reste à l'état liquide. Il existe deux techniques simples de mise en œuvre :

1. Une tige de verre reliée à un moteur par l'intermédiaire d'un fil de torsion est mise en rotation dans un tube à essai contenant la résine et est chauffée dans un bain thermostaté. Quand la résine gèle, la tige de verre se bloque et les 2 contacts placés sur le fil de torsion déclenche l'arrêt d'un chronomètre.
2. Une tige en bois est immergée dans la résine à la température ambiante. La résine qui est collée au bout de la tige est transférée sur un plateau chauffé à la température voulue. Cette quantité de résine est maintenue sur le plateau avec la tige et donc la résine commence à chauffer et à gélifier. La tige est retirée du plateau chauffé toutes les cinq secondes à partir du début de chauffage de la résine jusqu'à ce que la résine ne colle plus de la tige. Cette période désigne le temps de gel (t_G).

Les temps de gélification ont été mesurés à la température de moulage, à savoir 150°C, en utilisant la technique de la plaque chauffante et de la tige de bois. Trois essais ont été réalisés sur chacune des formulations ayant déjà subi un certain mûrissement à la température ambiante. Les résultats sont présentés sous forme de courbes du temps de gélification en fonction de la durée de mûrissement. Étant donné que la durée optimale d'application de la pression dans le moule (t_p) dépend fortement du temps de gélification à la température de moulage, ces courbes nous ont guidés dans le choix du cycle de moulage.

3.3.3 Pourcentage de produits volatiles

Cet essai consiste à mesurer la perte de masse lorsqu'on porte la résine à une température déterminée.

Dans ce travail, les valeurs pour les douze formulations de résines phénoliques ont été mesurées chaque fois que nous avons mesuré le temps de gel. Des échantillons de 3 à 7 grammes sont prélevés de chaque formulation et placés dans un petit plat en aluminium déjà pesé. Ensuite, on pèse l'ensemble qui doit être chauffé pendant 10 minutes sur une plaque chauffante. Enfin, on pèse l'ensemble de nouveau et calcule la fraction massique de matières volatiles, v_c, à l'aide de relation (3.1).

$$v_c = (w_1 - w_2)/(w_1 - w_0) \tag{3.1}$$

avec w_1, le poids de l'ensemble plat – échantillon avant le chauffage;

w_2, le poids de l'ensemble plat – échantillon après le chauffage;

w_0, le poids du plat.

3.3.4 Pourcentage de renfort

Dans cet essai, on détermine le taux de résine dans le composite en pyrolysant la résine. Des échantillons de 5 à 10 grammes sont prélevés de chacune des plaques moulées et placés dans des creusets. Ceux-ci sont d'abord chauffés à 180°C pendant une période d'au moins une heure pour éliminer les résidus volatiles. Les échantillons sont ensuite portés à une température de 650°C pendant 4 heures pour permettre la pyrolyse complète de la résine. Enfin, la fraction massique de résine W_r est définie par :

$$w_r = (w_1 - w_2)/(w_1 - w_0) \tag{3.2}$$

avec w_1, le poids de l'ensemble creuset- échantillon avant la pyrolyse;

w_2, le poids de l'ensemble creuset- échantillon après la pyrolyse;

w_0, le poids du creuset.

De même, la fraction volumique de fibre peut être obtenue :

$$v_f = w_f / (w_f + w_r . \rho_f / \rho_r) \tag{3.3}$$

avec $w_f = 1 - w_r$:fraction massique du verre;

ρ_r : densité de la résine;

ρ_f : densité de la fibre.

3.4 PRÉIMPRÉGNATION

Les préimprégnés développés dans le cadre de cette étude ont été fabriqués avec l'imprégnatrice du CMC. Cette imprégnatrice a été développée dans le cadre d'un projet Synergie [11]. La Figure 3.1 illustre schématiquement la ligne d'imprégnation que nous avons utilisée.

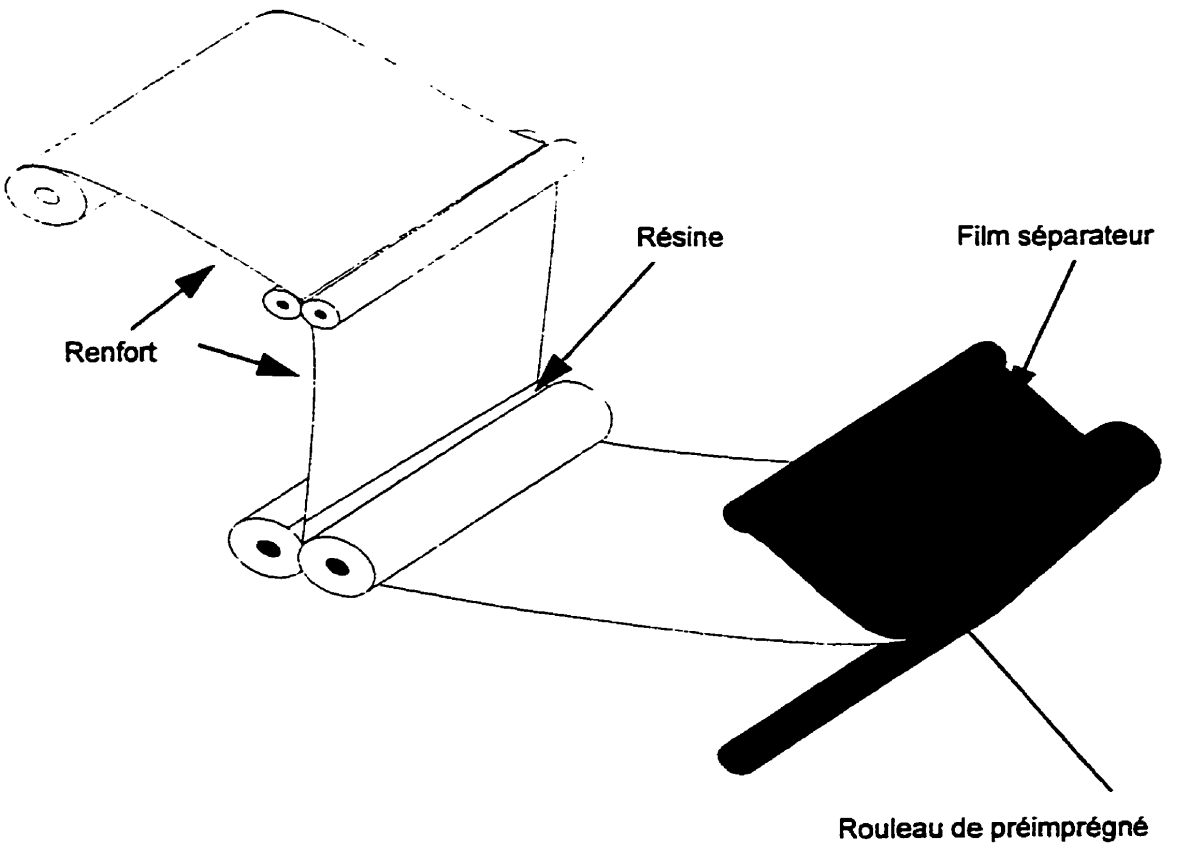


Figure 3.1 - Description schématique de l'imprégnatrice

Le renfort passe par des rouleaux de guidage pour être dirigé vers les rouleaux d'entraînement de l'imprégnatrice. La résine est pompée dans l'un des deux réservoirs de 10 gallons à partir d'un baril de 45 gallons. La formulation est alors préparée à l'aide de mélangeurs de haute intensité à air comprimé juste quelques minutes avant la préimprégnation. La formulation est ensuite pompée en continu vers les deux tuyaux distributeurs placés en face du tissu, au-dessus des rouleaux de l'imprégnatrice. Le renfort est tiré par les rouleaux d'entraînement pour pénétrer verticalement entre les rouleaux de l'imprégnatrice. Après trempage du renfort dans la résine, le renfort est essoré de manière à ne laisser sur celui-ci que la quantité nécessaire de résine. Ensuite, le renfort imprégné est dépassé sur un film de polyéthylène qui servira également de support d'emballage.

La tension sur le préimprégné a été vérifiée et ajustée en faisant varier la vitesse du moteur d'enroulement. La vitesse doit souvent être ajustée manuellement car le diamètre du rouleau de préimprégné augmente. Pendant l'imprégnation, il faut alternativement vérifier et adapter les paramètres-clés de l'imprégnation pour bien en assurer la qualité.

Le résultat le plus important de l'imprégnation est le taux massique de verre dans le préimprégné à la sortie de la machine. La distribution de la résine dans le préimprégné

(à travers l'épaisseur) n'est observée que qualitativement. Les paramètres du procédé à contrôler sont :

- Le jeu entre les rouleaux de l'imprégnation, qui détermine la quantité de résine qui sera forcée dans le renfort.
- La viscosité de la résine, déterminante pour évaluer la facilité avec laquelle la résine pénètre dans le renfort afin de bien mouiller le renfort à la température ambiante.
- La vitesse linéaire de l'imprégnation, qui détermine le temps de passage du renfort dans le bain et la durée de compactage du renfort. La vitesse maximale permettant de maintenir un bon contrôle tant sur la vitesse que sur l'alimentation en résine était de 2 m/min.
- Le niveau de résine dans le bain entre les rouleaux, qui détermine le temps disponible pour que la résine pénètre dans le renfort par capillarité.

Comme il a été précédemment décrit, notre système d'imprégnation est relativement simple et ne dispose pas d'une unité chauffante, ni d'un système pour régler le dépôt de résine, ni d'un système d'aspiration des produits volatiles. Finalement, 360 m de préimprégné ont été obtenus en 6 heures. Ceux-ci ont été emballés en rouleau pour l'entreposage et/ou le mûrissement.

3.5 Procédé de laminage

Une fois les préimprégnés prêts à mouler (dès que la gélification a été atteinte à la température ambiante), on peut préparer les empilements en vue du moulage des plaques. La seule variable est le nombre de plis afin d'obtenir deux épaisseurs différentes suivant les essais de flexion et de cisaillement. En effet, 14 plis ont été nécessaires pour atteindre l'épaisseur de 3 mm (pour les essais de flexion), alors que pour les essais de cisaillement, 28 plis étaient nécessaires.

Pour que les plaques moulées soient les plus homogènes possible, l'empilement pour chaque formulation de résine a été préparé de la façon suivante :

1. Les premiers 100 cm du préimprégné ont été jetés.

2. 84 pièces de préimprégnés de dimensions 45 cm × 50 cm ont été codifiées et coupées tel que montré à la Figure 3.2.

3. Trois empilements de 14 plis ont été préparés avec les coupons à codes identiques (1, 2 et 3) provenant de rangées 1 à 14 et trois autres empilements provenant de rangées 15 à 28.

4. Les empilements ainsi obtenus ont été entreposés au congélateur à une température se situant autour de -20°C jusqu'à 2 à 3 heures avant le moulage.

5. Deux à trois heures avant le moulage, un empilement a été sorti du congélateur et coupé en utilisant l'appareil de coupe et une presse à force de fermeture de 200 tonnes installés au laboratoire du CRASP afin d'obtenir 4 pièces de dimensions 12.5 × 12.5 cm à partir de chaque empilement de l'étape 3.

6. Pour obtenir la plaque de 3 mm nécessaire pour les essais de flexion, les empilements ont été moulés directement. Pour les essais de cisaillement, deux pièces ont été superposées, puis moulées (28 plis au total).

Dans tous les procédés de laminage, nous avons gardé précisément la même direction des fibres, donc nous avions des plaques quasi isotropes et 0/90°.

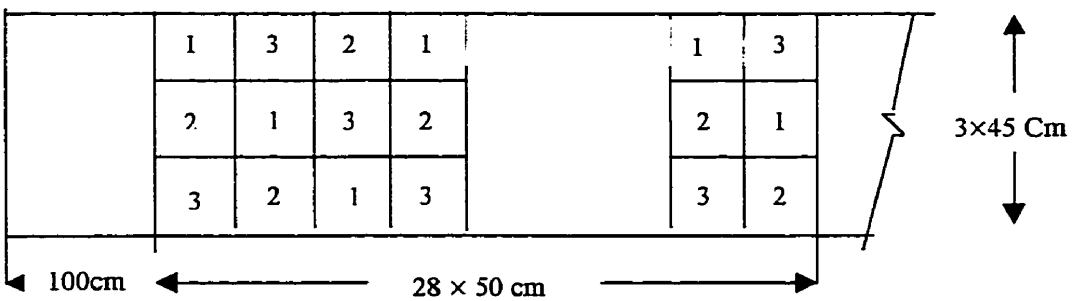


Figure 3.2 - Système de numération et coupage des préimprégnés dans le procédé de laminage

Afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques du produit et donc d'obtenir les pièces moulées, il faut contrôler les préimprégnés pendant les processus de fabrication des stratifiés. Les facteurs à évaluer sont le vieillissement de la résine et son taux massique dans le préimprégné qui affectent en effet non seulement le comportement au moulage et stockage, mais aussi les propriétés mécaniques du stratifié qui en résultent.

3.6 GÉOMÉTRIE DE MOULAGE

Afin de permettre à la résine d'occuper la partie utile du moule et d'éliminer les produits volatiles, la cavité du moule est plus grande que la plaque moulée (Figure 3.3). On utilise le terme de «moulage à moule ouvert» pour désigner ce type de moulage. Le moule utilisé est à base rectangulaire. L'empilement (125 × 125 mm) est déposé sur le fond du moule. Le moulage est ensuite effectué par compression à pression et à température constantes.

En contact avec la chaleur, la résine du préimprégné fluidifie pendant un certain temps. Considérant la géométrie de moulage adoptée, l'écoulement de la matière s'effectue également dans deux directions. Les produits volatiles présents dans la résine s'évaporent et s'échappent par les côtés de la plaque.

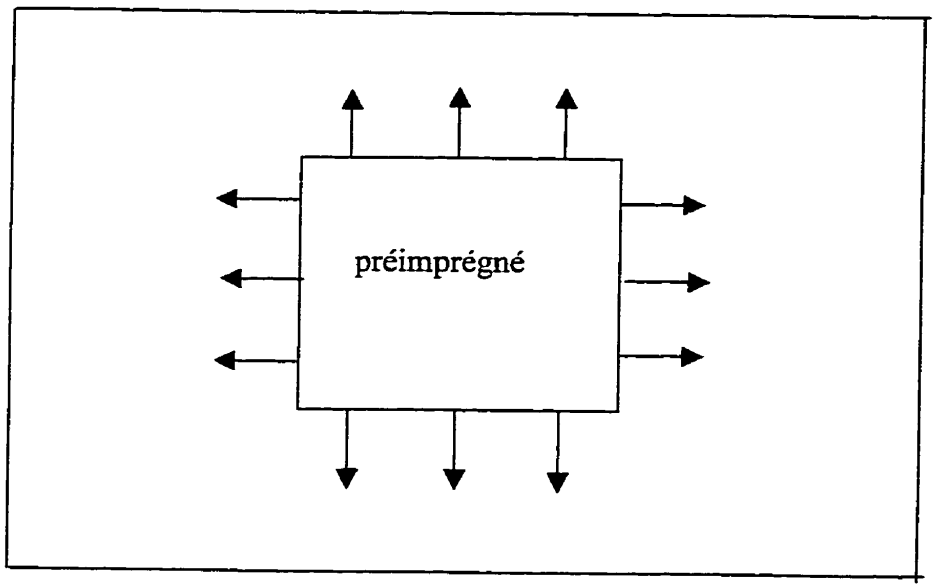


Figure 3.3 - Écoulement de la matrice dans deux directions

3.7 MOULAGE

Afin de vérifier l'effet de la pression sur le moulage du préimprégné, les laminés phénoliques ont été moulés suivant deux méthodes de moulage :

- moulage en pression contrôlée sous pression d'environ 1.4 MPa (200 psi);
- moulage en épaisseur contrôlée;

en maintenant la température à 150°C pendant 30 min. La Figure 3.4 montre le cycle de pression dans le moule pour le procédé de moulage sous pression. Ces deux paramètres

de moulage (temps et température) ont été conservés comme paramètres invariants du moulage de douze formulations différentes de résine.

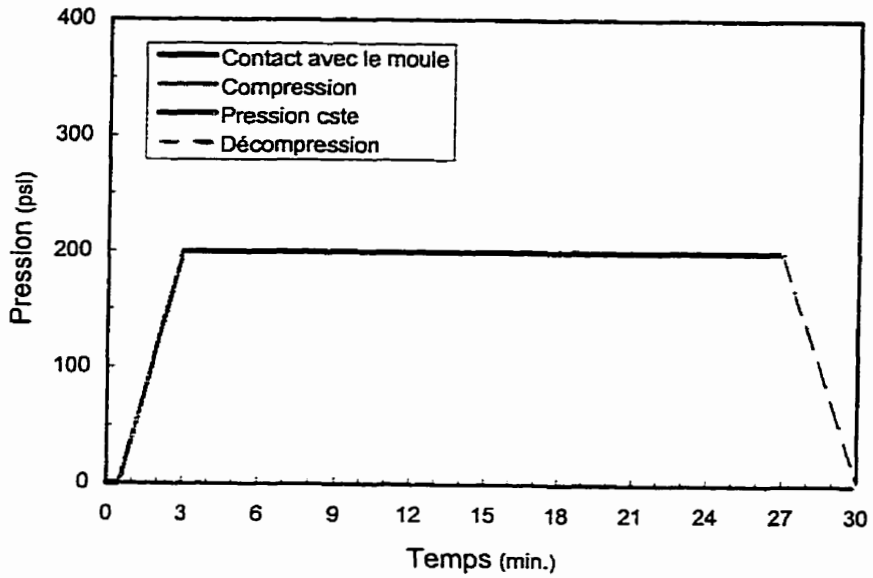


Figure 3.4 - Cycle de moulage (pression en fonction du temps). La température des plateaux du moule est maintenue à 150°C.(Ref. 11)

Les deux presses qui ont servi au moulage des plaques sont la presse du CMC à grands plateaux et la presse à force de fermeture de 30 tonnes (modèle Wabash) dans le laboratoire du CRASP.

La presse Wabash (Figure 3.5) est constituée d'un panneau de contrôle qui permet entre autres de fixer la température des deux plateaux, la pression de moulage à atteindre et le temps de moulage requis. La cavité du moule mesure 17.5 cm × 35 cm sur une profondeur de 2.5 cm. Il est possible d'ajouter des plaques métalliques dans la cavité

du moule afin de faire varier la profondeur effective pour assurer la condition de moule ouvert, ce qui est également le cas du moule au CMC à cause des deux plateaux plans du moule. Il faut noter que les dimensions des plaques moulées avec la presse Wabash sont limitées par les dimensions de la cavité. De plus, le contrôle de la pression dans cette presse est manuel, alors que toutes les conditions sont appliquées à l'aide d'un ordinateur pour la presse du CMC.

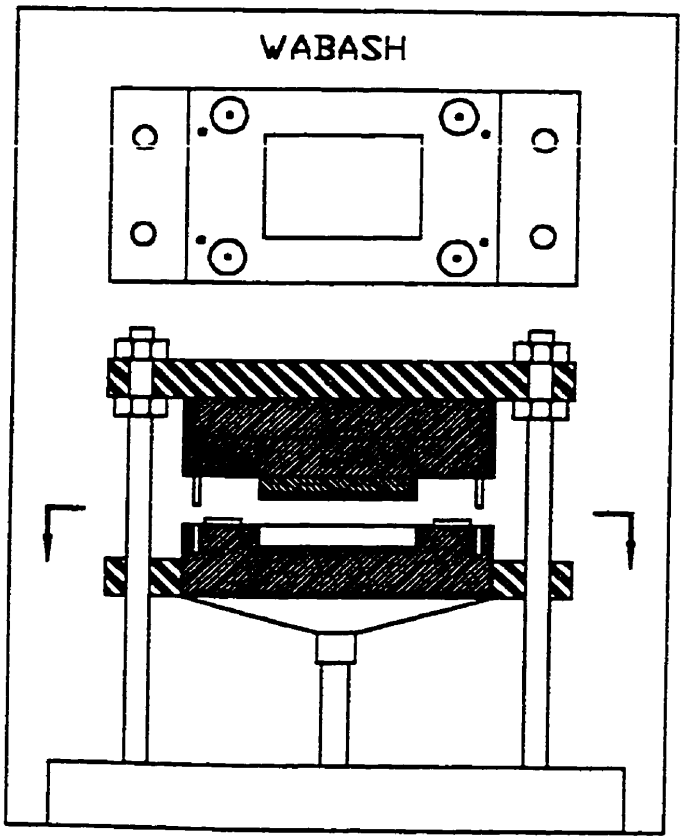


Figure 3.5 - Presse Wabash à force de fermeture de 30 tonnes

3.7.1 Moulage sous pression

Lorsqu'on impose une pression à un empilement, le plateau inférieur de la presse se déplace vers le haut de manière à comprimer le préimprégné dans le moule jusqu'à atteindre la pression voulue. La mesure de la pression se fait par rapport à la force dans le piston qui soulève le plateau inférieur.

À la fermeture du moule, la matière est compactée et suite à l'augmentation de la température dans le préimprégné, la résine devient liquide et a tendance à fuir entre les parties mâle et femelle du moule. Le début de la polymérisation provoquée par la chaleur solidifie la résine d'abord dans le «jeu» entre les deux plaques du moule. À partir de cet instant, seuls l'air et les matières volatiles peuvent s'échapper de la cavité du moule. La qualité du fini de surface de la pièce moulée dépend de la qualité de surface du moule. Elle dépend également de l'obtention et du maintien d'une pression effective élevée sur la matière.

L'épaisseur des plaques peut varier avec la viscosité de la résine matrice du préimprégné, la température de cuisson, les dimensions des plaques et le taux de verre du préimprégné. Dans le cadre de cette étude, tous ces paramètres sauf la viscosité de la résine sont constants. Ainsi, les variations d'épaisseur résultent de l'influence de la viscosité de la résine pendant le moulage.

3.7.2 Moulage en épaisseur contrôlée

Afin d'obtenir une épaisseur précise et contrôlable pour la plaque moulée avec la presse Wabash, des pièces métalliques à épaisseur précisément déterminée (cales) sont disposées aux quatre coins de la presse de manière à pouvoir contrôler le moulage des plaques en épaisseur tel qu'illustré à la Figure 3.6. Dans ce cas, la pression sur le laminé est très faible car lorsque le plateau de la partie supérieure de la presse touche et comprime les cales, la pression sera surtout répartie sur ces dernières et non sur les matériaux moulés.

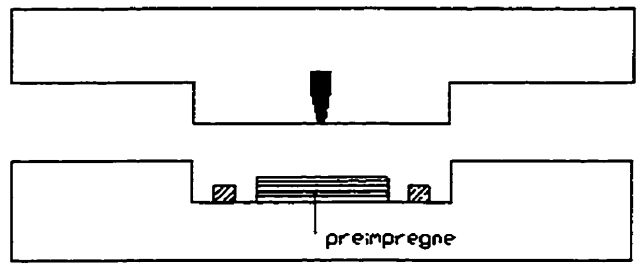


Figure 3.6 - Schéma du contrôle de l'épaisseur lors du moulage des plaques (moulage en épaisseur contrôlée)

À la fermeture du moule, lorsque le plateau de presse touche l'empilement de préimprégnés, la température de la résine augmente et la résine devient liquide et fuit entre les deux parties du moule.

Pour la presse du CMC, le contrôle de l'épaisseur est fait par ordinateur installé sur la machine. Malheureusement, le contrôle n'est pas précis pour une plaque mince.

3.7.3 Préparation de moule

La préparation et le maintien des surfaces des moules lors du moulage sont essentiels au bon fonctionnement du procédé. Nous avons apprêté la surface des moules utilisés dans le cadre de ce travail en deux étapes. La première étape consiste à nettoyer le moule avec un solvant et un linge de coton. La surface doit être complètement dépourvue de graisse et de saleté. Ensuite, on applique un agent démoulant.

3.8 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Des éprouvettes destinées aux divers tests ont été découpées dans les plaques moulés à 0 et 45° de la direction des fibres (selon le besoin des deux types de moulage et des épaisseurs différentes). Les dimensions sont conformes aux recommandations de la norme ASTM, notamment en ce qui concerne le rapport longueur utile/épaisseur (L/h).

Pour les essais de flexion 3 points, selon la norme ASTM D790 :

5 échantillons de 125 × 25 × 3 mm avec L/h = 32

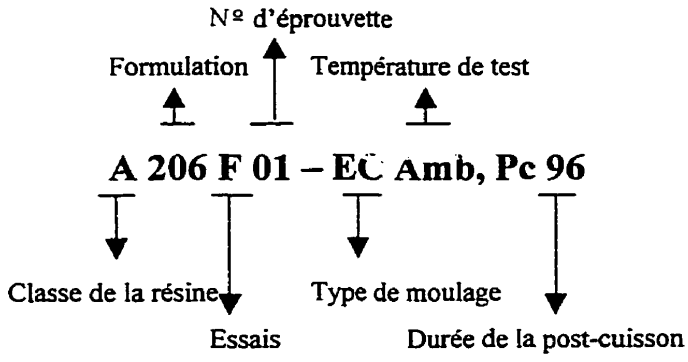
et

5 échantillons de 250 × 25 × 6 mm avec L/h = 32

et pour les essais de cisaillement, selon la norme ASTM :

10 échantillons de 45 × 6.4 × 6 mm avec L/h = 5

Étant donné que plus de 250 échantillons sont à tester, des codes ont été associés à chaque échantillon de la façon suivante :



Classe de la résine :	A, B et C
Formulation :	trois premiers chiffres de la légende de formulation (section 3.2)
Type d'essais :	Flexion, Interlaminaire,...
Numéro d'éprouvette :	01 à 10 selon les exigences de la méthode
Type de moulage :	PC pour moulage sous pression EC pour moulage en épaisseur contrôlée
Température d'essai :	Amb, 050, 100, 150, 180 °C
Durée de la post-cuisson :	deux derniers chiffres présentent le temps de post-cuisson en heures

3.9 ESSAIS DE FLEXION TROIS POINTS

Les essais ont été effectués sur la machine MTS-810 sous condition de vitesse de chargement constante et à la température ambiante. Les paramètres utilisés (géométrie des appuis et de la charge, etc.) sont tels que dictés par les normes ASTM.

Des plaques rectangulaires moulées de préimprégnés ont été découpées de façon à obtenir des dimensions selon les normes. Les mesures exactes en termes de hauteur, d'épaisseur et de distance entre appuis sont mesurées. Les données brutes (charge-déplacement) relatives aux essais ont été obtenues à l'aide du logiciel Teststar pour une

vitesse de chargement constante de 5 mm/min pour l'essai de flexion et 1.3 mm/min pour l'essai de cisaillement interlaminaire. Ces données sont disponibles sous formes graphique et numérique.

Les échantillons dont les dimensions ont été mesurées à l'aide d'une jauge à cadrons (précision de 0.005 mm) sont simplement déposés au centre des deux appuis avec une longueur en porte-à-faux excédentaire de 6 % (Figure 3.7). La mise en application automatique du chargement est alors initiée et maintenue jusqu'à l'observation d'une baisse significative de la charge appliquée. Le processus de rupture engendré (délaminage, rupture des fibres inférieures ou mode mixte), dépendant de l'élancement respectif de l'échantillon, ainsi que tout autre phénomène ou observation sont notés pour fins d'analyse et de comparaison ultérieure avec l'allure de la courbe charge-déplacement correspondante.

Les essais à haute température ont été effectués de la même façon à l'aide d'une enceinte thermique afin d'obtenir la température désirée pour l'essai, en gardant toujours les autres conditions constantes. Selon la norme ASTM, les éprouvettes sont gardées pendant environ 60 minutes à la température de l'essai avant que le test soit effectué.

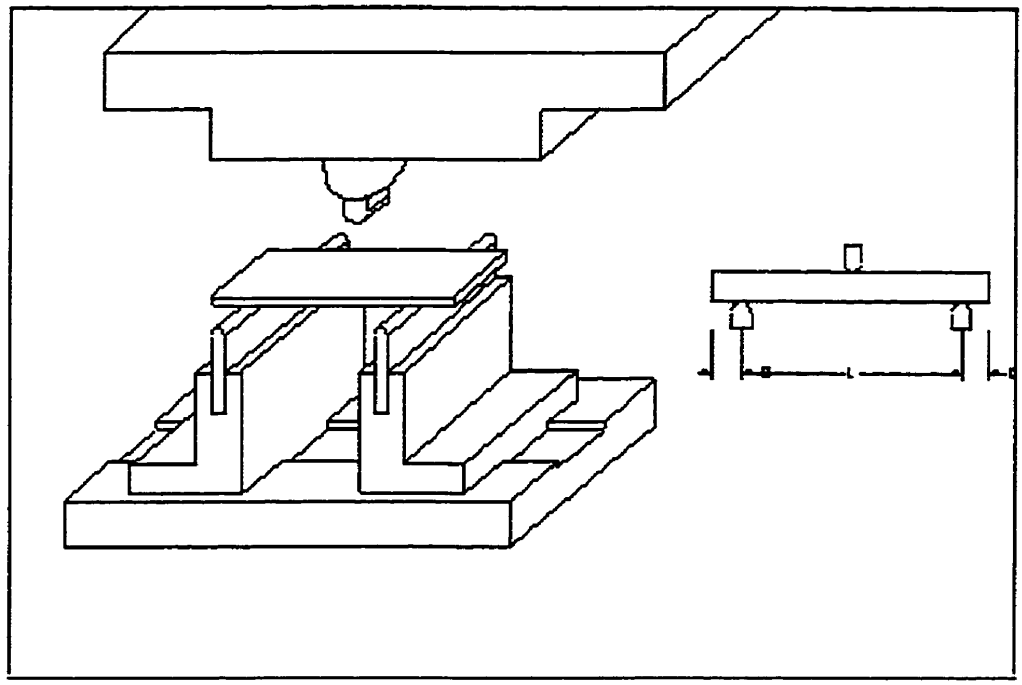


Figure 3.7 - Montage pour les tests de flexion trois points

À partir des valeurs de P_{max} et selon les équations (1.1) à (1.4), les contraintes ultimes normales et interlaminaires ainsi que les modules d'élasticité peuvent être calculés en tenant toujours compte de l'hypothèse de la théorie des poutres énoncée à la section 1.4.3.

Puis les courbes contrainte-déformation pour chaque échantillon ont été tracées.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats expérimentaux des propriétés physiques des résines (la viscosité, temps de gélification). Ensuite, les propriétés mécaniques des matériaux étudiés seront discutées. Cette étude a été menée à l'aide d'essais statiques en flexion trois points pour les préimprégnés basés sur douze formulations différentes de résines phénoliques. Par la suite, nous comparons les propriétés mécaniques des recettes moulées par deux modes différents de moulage (épaisseur contrôlée et pression contrôlée). Finalement, quelques aspects complémentaires comme l'influence de la température et de la post-cuisson sur les caractéristiques mécaniques sont abordés.

4.1 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES RÉSINES

4.1.1 Viscosité

Les figures 4.1, 4.2 et 4.3 montrent la variation de la viscosité à la température ambiante en fonction du temps pour ces formulations de résines phénoliques, séparées en trois classes A, B et C.

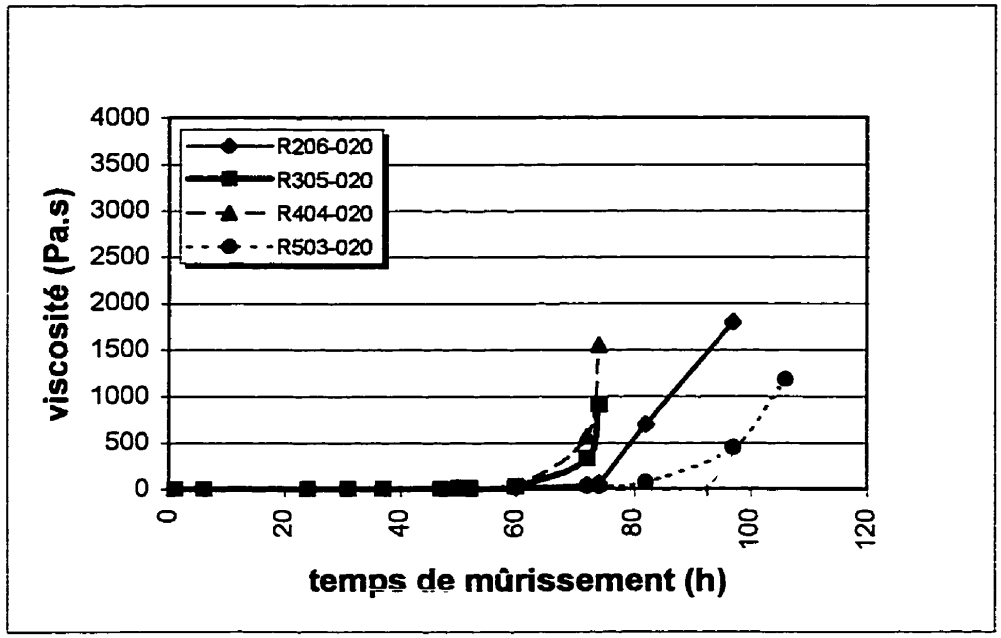


Figure 4.1 - Viscosité des résines de la classe A en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante

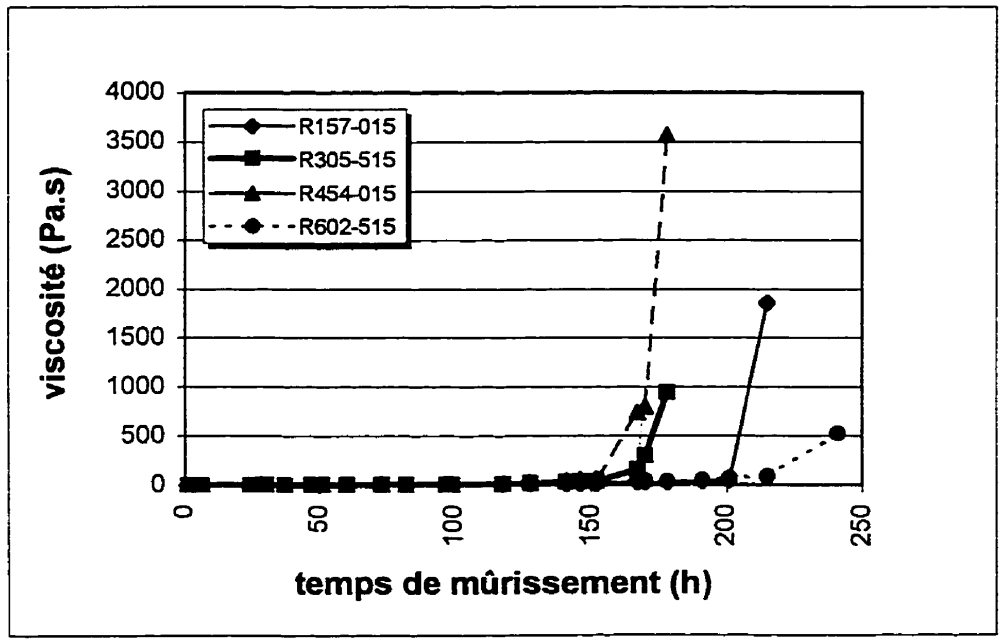


Figure 4.2 - Viscosité des résines de la classe B en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante

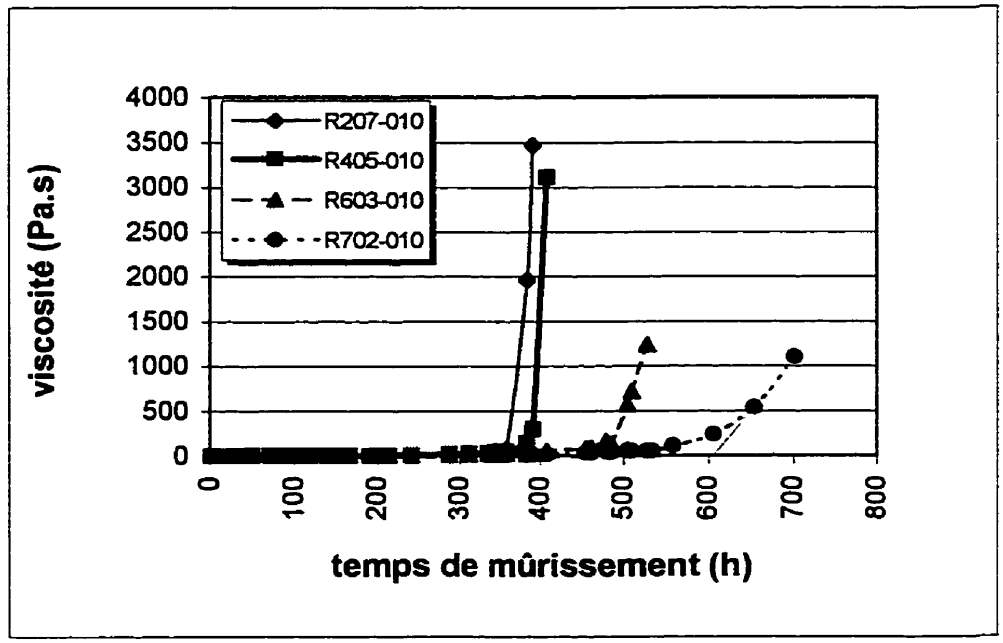


Figure 4.3 - Viscosité des résines de la classe C en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante

La viscosité reste pratiquement constante jusqu'au temps $t_{G.amb}$. ($t_{G.amb}$ est le temps à la température ambiante pour lequel la viscosité commence à augmenter très rapidement, ou bien le temps de gélification à la température ambiante) [1]. Les courbes présentées aux figures 4.1, 4.2 et 4.3 définissent également la façon dont nous avons mesuré le $t_{G.amb}$. (ceci est l'intersection de la tangente de la partie extrême de la courbe avec l'axe horizontal). Le temps $t_{G.amb}$, est très variable dans les trois classes de résines étudiées, qui sont les trois formulations différentes de résines phénoliques avec trois vitesses de mûrissement (rapide, moyenne et lente) à la température ambiante.

Cependant, cette variation de viscosité est presque la même pour chacune des résines d'une même classe. Les valeurs de $t_{G.amb}$ pour les classes A, B et C sont présentées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1- Valeurs de $t_{G.amb}$ pour les trois classes différentes de résines phénoliques

Classe	t_{Gamb} (h)
A	70-90
B	170-210
C	360-590

Pour faciliter la comparaison, la variation de viscosité en fonction du temps de mûrissement pour trois types de résines particulières (R404-020, R454-015, R702-010) est présentée à la figure 4.4. Ces résines sont celles ayant le meilleur comportement mécanique.

Dans le procédé d'imprégnation, la résine doit avoir une viscosité faible pour mouiller facilement le renfort. Par contre, pour avoir un dépelliculage facile et un fluage satisfaisant lors du moulage, la viscosité du préimprégné doit être élevée et stable dans le temps. Ceci est habituellement contrôlé en utilisant un agent de mûrissement.

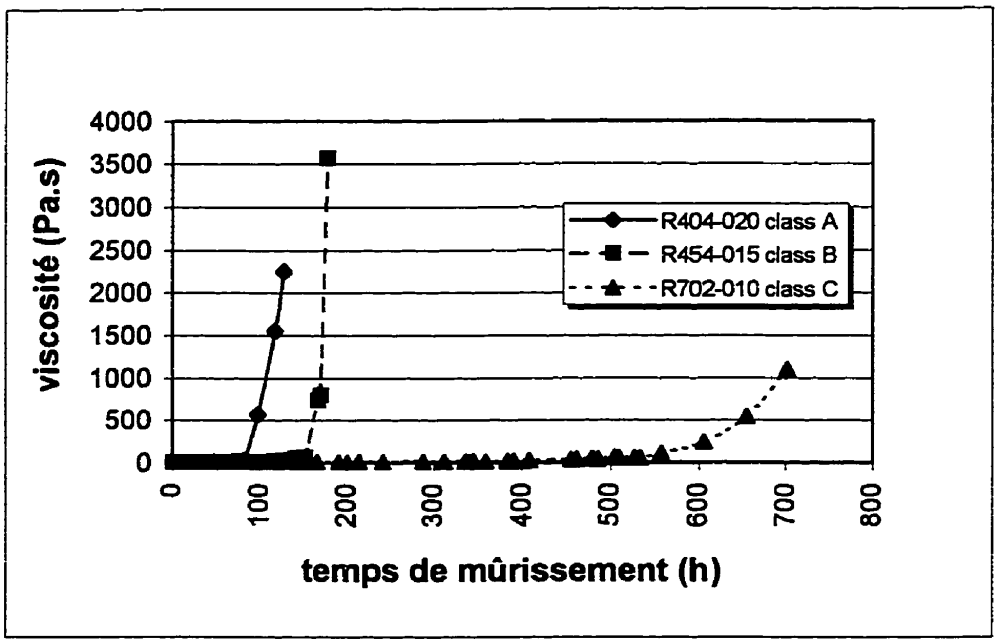


Figure 4.4 - Variation de viscosité des résines R404-020, R454-015, R702-010 en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante

En utilisant ces formulations de résines phénoliques dans les préimprégnés, on obtient un épaississement contrôlable qui permet de bien mouiller et de faciliter la fabrication sans avoir besoin d'un agent de mûrissement supplémentaire.

Étant donné que la réticulation de la résine est exothermique, la masse joue un rôle important dans la vitesse de réticulation. Ainsi, en raison du pourcentage important de fibres dans les préimprégnés qui absorbe de la chaleur pendant la réticulation, les valeurs des $t_{G.amb}$ pour les préimprégnés sont normalement plus grandes que celles pour les résines pures. Ces valeurs donnent tout de même des temps acceptables pour

commencer la phase B (B-stage). La phase B pourrait être prolongée en conservant le préimprégné à des températures relativement faibles.

Dans ce projet, nous avons laminé les préimprégnés au temps $t_{G.amb}$; ensuite, nous les avons entreposés dans le congélateur à T = -18°C jusqu'au moment du moulage. Durant le procédé de laminage, nous avons constaté que lorsque nous le faisions avant le temps $t_{G.amb}$, une quantité considérable de la résine collait à la pellicule de plastique. Cela diminue la performance des matériaux composites et rend de plus le laminage plus difficile. Cette quantité de résine dépend des temps de laminage et diminue quand on s'approche du temps de gélification à la température ambiante.

D'autre part, en comparant des préimprégnés basés sur ces trois différentes classes de formulations de résine, on peut facilement choisir le type de préimprégné en faisant toutefois attention aux exigences d'utilisation et à la durée entre la préimprégnation et le moulage. Par exemple, si un utilisateur de préimprégnés n'est pas situé très loin du vendeur de préimprégnés, ou bien s'il existe des limitations pour la fabrication des composites finaux, l'utilisation de la recette à base de résine de classe A sera sans doute la plus raisonnable. En effet, dans une période de 3 à 4 jours après la préimprégnation, il est possible de mouler tandis que si le délai est plus long (par exemple 2 ou 3 semaines), il est préférable d'utiliser un préimprégné à base de résines de classe C. Il est évident que l'utilisation des résines de la classe B sera recommandée

pour des durées entre préimprégnation et moulage intermédiaire à celles présentées pour les résines de classes A et C.

De même, lorsque le producteur de composites et de préimprégnés est le même, avec une étape de moulage peu importante relativement à celle de préimprégnation, l'utilisation d'une résine de classe C est recommandée.

Afin d'obtenir les cycles de mûrissement souhaités, nous pouvons changer les répartitions des composants des mélanges, surtout celle de l'adhésif novolaque. La vitesse de mûrissement et le temps approximatif de la gélification augmentent au fur et à mesure qu'on diminue le pourcentage de cet adhésif. De plus, dans chaque classe de formulations où le taux d'adhésif novaloque est constant, le plus long temps du gélification à la température ambiante correspond au plus grand pourcentage de première résole, ce que nous voyons plus clairement dans les formulations de classe C.

La figure 4.5 montre la variation de viscosité relative (la viscosité relative a été obtenue en divisant la viscosité par celle mesurée à la température de solution) en fonction du temps de mûrissement pour les résines polyester, époxyde et pour une résine phénolique classique [39] et [40]. En comparant la figure 4.5 et la figure 4.4, nous pouvons constater que $t_{G.amb}$ pour les résines époxyde et polyester est inférieur à celui des formulations de résines phénoliques classiques (ce dernier est environ de celui des

formulations des classes A que nous avons utilisées). Sachant qu'il faut conserver le préimprégné à base de ces résines (de la figure 4.5) à une température inférieure à la température ambiante, après la gélification, les $t_{G,amb}$ courts pourraient conduire à des difficultés de livraison et de transport.

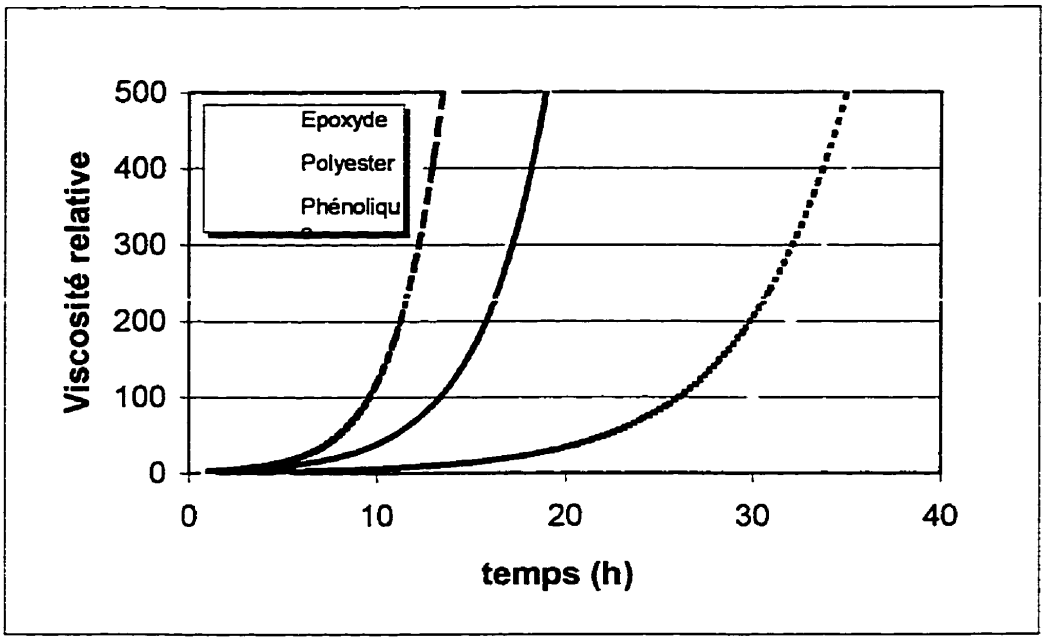


Figure 4.5 - Augmentation de la viscosité relative des résines polyester, époxyde et phénolique en fonction du temps à la température ambiante(d'après réf. 39 et 40)

4.1.2 Pourcentage de produits volatiles

Les pourcentages de produits volatiles pour les douze formulations étudiées sont mesurés à 150°C pendant 10 min. Les variations des quantités de matières volatiles sont mesurées en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante. Ces résultats

sont reportés sur les figures 4.6, 4.7 et 4.8. Les dispersions de ces valeurs sont souvent importantes et ne permettent pas de dégager une tendance claire : ces valeurs sont caractéristiques des matériaux étudiés et des conditions d'essai.

D'après les courbes des figures 4.6, 4.7 et 4.8, nous notons que la teneur en matières volatiles diminue avec le temps de mûrissement à la température ambiante. Les plus faibles valeurs sont obtenues pour des temps proches du temps de gel à la température ambiante ($t_{G.amb}$). Ces valeurs sont présentées au Tableau 4.2.

Tableau 4.2 - Maximum et minimum de pourcentage de matières volatiles pour douze formulations différentes de résines phénoliques à la température ambiante.

Formulation de résines		**Pourcentage maximum**	**Pourcentage minimum**
Classe A	R206-020	22.7	9.8
	R305-020	19.5	6.6
	R404-020	22.1	5.9
	R503-020	22.7	14.7
Classe B	R157-015	28.1	4.7
	R305-505	26.9	6.9
	R454-015	24.0	3.8
	R602-515	24.4	6.3
Classe C	R207-010	26.9	9.6
	R405-010	24.7	12.2
	R603-010	24.8	15.6
	R702-010	25.4	15.7

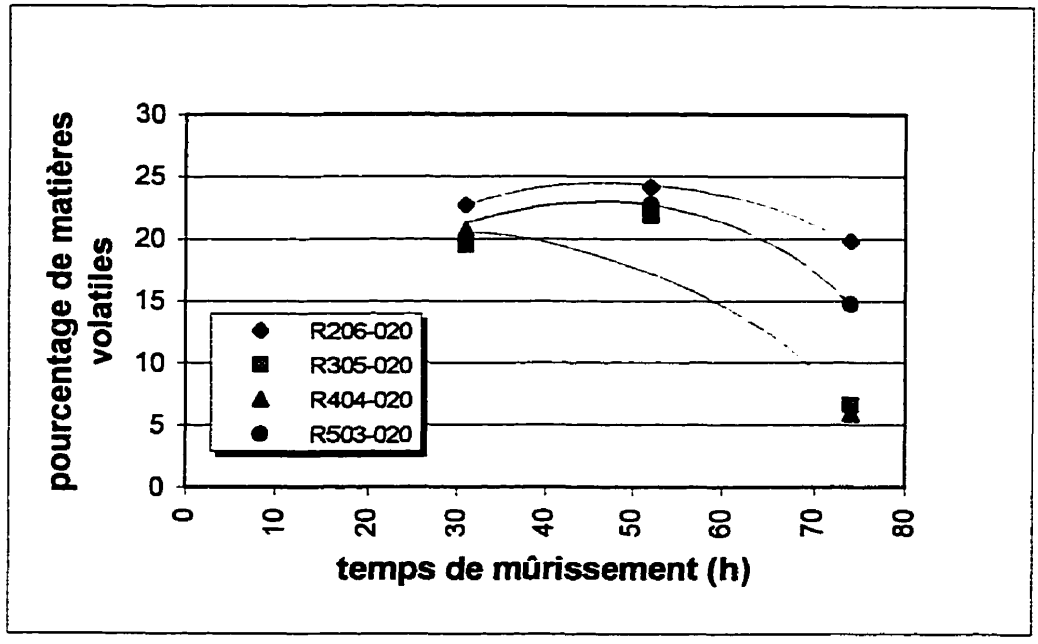


Figure 4.6 - Pourcentage de matières volatiles en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante pour les résines de classe A. (à T = 150°C, pendant 10 min.)

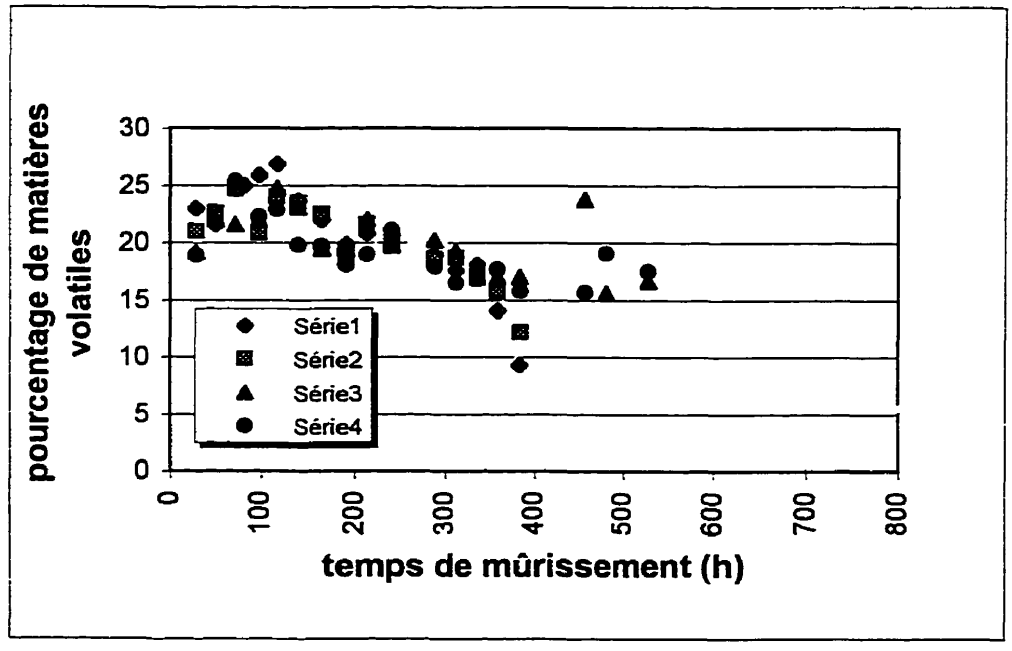


Figure 4.7 - Pourcentage de matières volatiles en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante pour les résines de classe B. (à T = 150°C, pendant 10 min.)

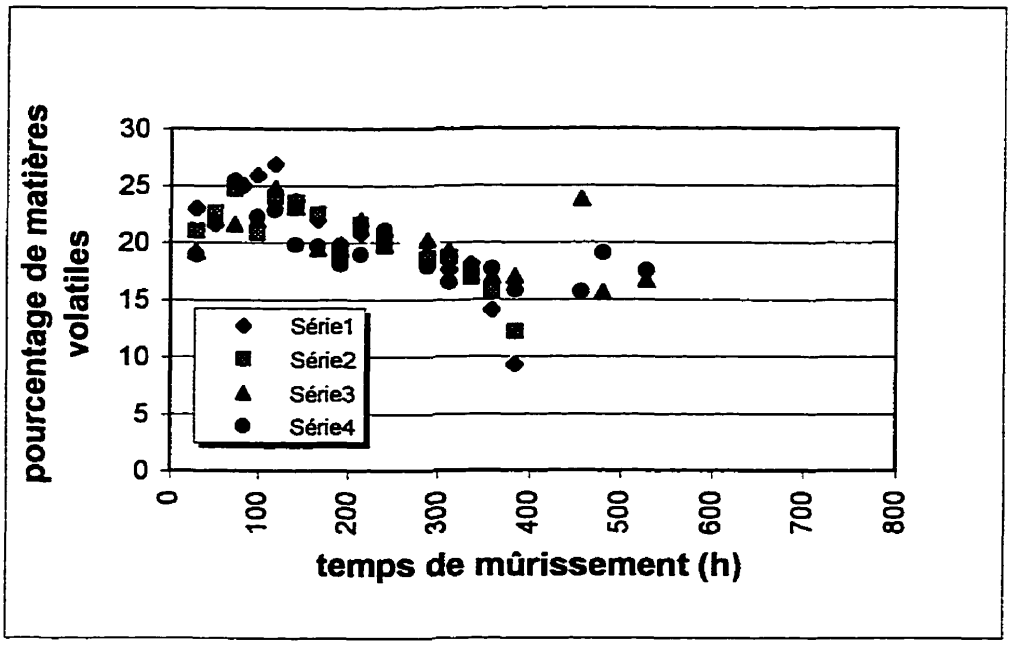


Figure 4.8 - Pourcentage de matières volatiles en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante pour les résines de classe C. (à T = 150°C, pendant 10 min.)

D'autre part, le taux de matières volatiles à $t_{G.amb}$ pour chaque formulation est réduit lorsque le pourcentage des deux types de résines résoles dans la formulation sera approximativement le même.

Étant donné que ces valeurs montrent des pourcentages massiques de produits volatiles qui sortent de la résine à des températures proches de la température de moulage (pendant 10 minutes), selon les courbes des figures 4.5, 4.6 et 4.7, nous pouvons dire que le moulage du laminé après le temps $t_{G.amb}$ (après la préimprégnation) aura pour effet de produire la quantité minimale de microvides dans le composite. Ainsi, on obtient une meilleure qualité du composite. C'est pourquoi il est préférable d'effectuer

le moulage du préimprégné après le passage du temps $t_{G.amb}$ à partir de la préimprégnation.

Dans cette section, la discussion a été jusqu'ici axée principalement sur le pourcentage de matières volatiles des résines pures. À présent, portons notre intérêt sur les composites obtenus à partir des préimprégnés. La pièce moulée (un laminé avec 14 ou 28 plis) de chaque formulation de résine avant et après moulage (moulage en épaisseur contrôlée, T = 150°C, t = 30 min.) a été pesée. Ensuite, à partir de la formule (4.1), la fraction massique de volatiles (sol + H_2O) dans le composite moulée a été calculée.

Fraction massique de volatiles = $(V_1 - V_2)/V_1$

$V_1 = W_1/\rho$

$V_2 = W_2/\rho$

V_1 : volume de l'échantillon avant le moulage

V_2 : volume de l'échantillon après le moulage

w_1 : masse de l'échantillon avant le moulage (résine + fibre)

w_2 : masse de l'échantillon après le moulage (résine + fibre)

ρ : densité de la résine (supposons que ρ reste constant)

Alors :

$$\text{Fraction massique de volatiles} = (w_1 - w_2)/w_1 \quad (4.1)$$

Les moyennes de ces valeurs pour chaque type de préimprégné sont reportées au tableau 4.3.

Tableau 4.3 - Fraction massique de volatiles dans les douze types de laminés moulés en épaisseur contrôlée.

Type de résines utilisées en préimprégné		**Fraction massique de volatiles**	
		14 plis	28 plis
Classe A	R206-020	12.3	10.4
	R305-020	11.2	10.8
	R404-020	11.4	10.8
	R503-020	9.9	9.4
Classe B	R157-015	10.5	10.2
	R305-505	11.5	11.2
	R454-015	9.6	10.2
	R602-515	9.5	9.1
Classe C	R207-010	10.0	10.0
	R405-010	8.8	8.8
	R603-010	9.3	9.1
	R702-010	9.3	8.8

Les préimprégnés ayant été moulés à des temps assez proches de $t_{G,amb}$, une partie des microvides dans la résine du composite a été certainement produite par l'élimination (évaporation) des matières volatiles des résines (tableau 4.2). Par exemple, les microvides présents dans le composite à base de formulation R206-020, les microvides provenant de produits volatiles dans la résine, constituent 2.45 % du volume, soit 9.8 × 25 % (le facteur 25 % est le pourcentage en poids de la résine dans le composite). Le reste des microvides provient du procédé de préimprégnation, du laminage et du moulage; pour cet exemple cette valeur est de 7.3 %. Les fraction massique des volatiles dans les recettes moulées dans cette étude sont importantes par rapport aux préimprégnés commerciaux (porosité d'environ 2.5 - 3.5 %), car notre système d'imprégnation ne dispose ni d'unité chauffant ni de système d'aspiration des produits volatiles. De plus, lors du démoulage et de la pesée de la pièce moulée, une perte de la résine est enregistrée qui a pour effet de diminuer le facteur w_2 dans la formule (4.1). Afin d'obtenir un préimprégné avec taux de microvides inférieurs, il faudrait utiliser un système d'imprégnation plus efficace. De plus, pour réduire la porosité de la pièce moulée, il aurait été possible d'appliquer une pression pendant le moulage, comme cela a été discuté à la section 2.3.

4.1.3 Temps de gel à 150°C

Les temps de gel à une température voisine de celle du moulage sont mesurés suivant la méthode décrite à la section 3.3. Ces résultats sont présentés sur les figures 4.9, 4.10 et 4.11.

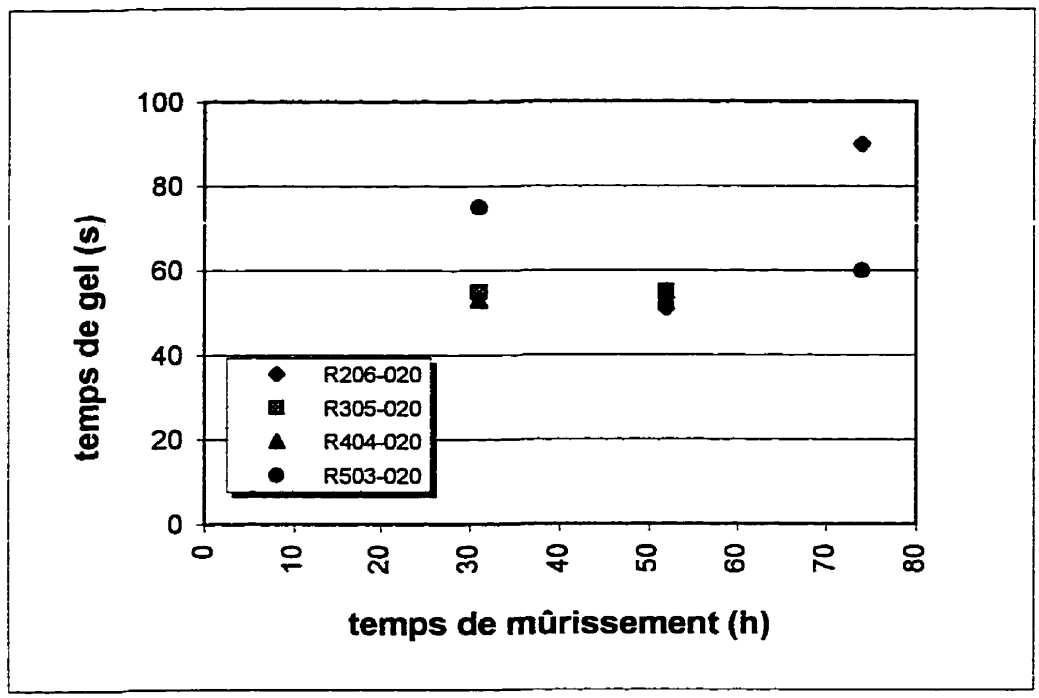


Figure 4.9 - Temps de gel à T = 150°C en fonction du temps de mûrissement pour les résines de classe A

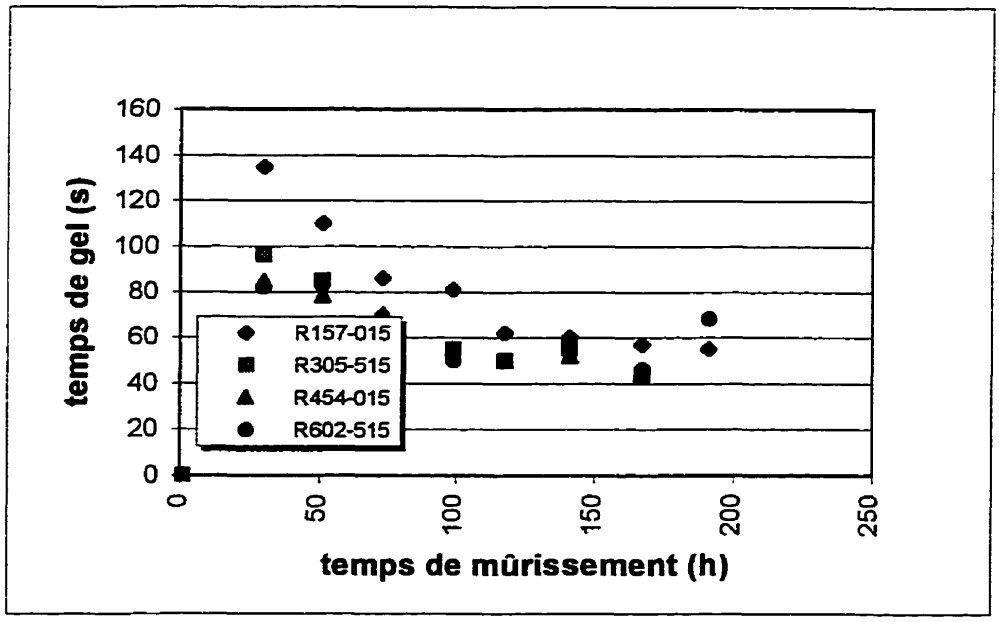


Figure 4.10 - Temps de gel à T = 150°C en fonction du temps de mûrissement pour les résines de classe B

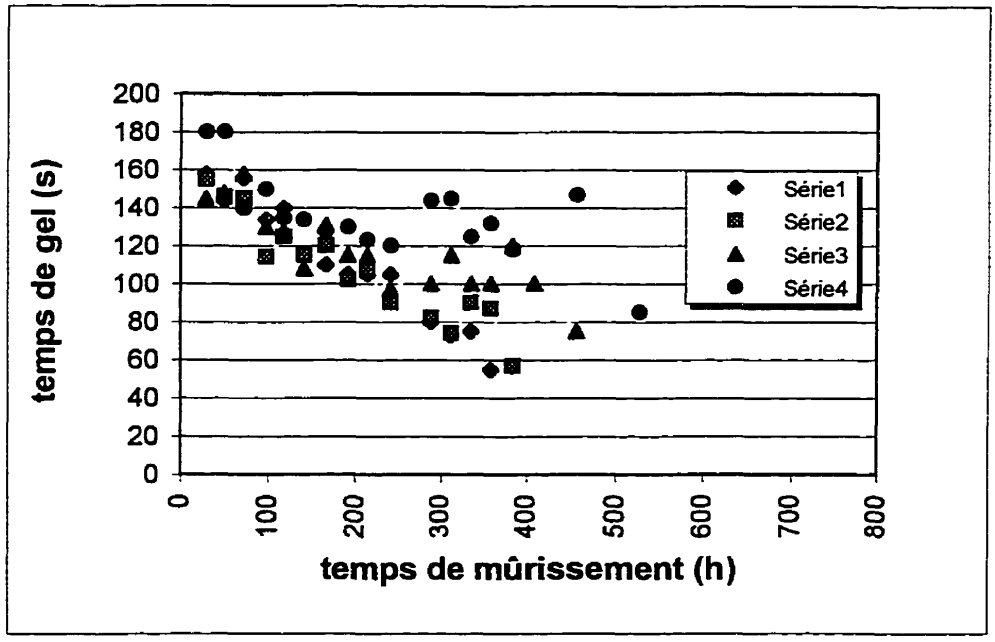


Figure 4.11 - Temps de gel à T = 150°C en fonction du temps de mûrissement pour les résines de classe C

Selon les figures 4.9 à 4.11, nous constatons que le temps de gélification diminue au fur et à mesure que les résines s'épaississent. Pour toutes les résines étudiées, les plus faibles temps de gélification sont donc obtenus pour $t_{G.amb}$. Ces valeurs sont présentées au Tableau 4.4.

Tableau 4.4 - Temps de gel à la température T = 150°C pour les douze formulations de résine phénolique.

Résines		t_G **(S)**
Classe A	R206-020	52
	R305-020	55
	R404-020	55
	R503-020	51
Classe B	R157-015	68
	R305-505	44
	R454-015	44
	R602-515	55
Classe C	R207-010	55
	R405-010	57
	R603-010	75
	R702-010	85

Les temps de gélification (t_G) à 150°C se situent entre 44 et 85 secondes. Comme expliqué précédemment, le rôle du temps de gélification est très important pour

le moulage sous pression. Ainsi, il faut atteindre la pression maximum à un temps proche de t_G sinon l'application trop hâtive de la pression va faire sortir du préimprégné une quantité de résine importante, diminuant la qualité du composite. De plus, la pression appliquée après t_G n'a plus d'effet.

Au cours de cette étude, lors du moulage sous pression contrôlée, la pression a été appliquée selon le cycle de moulage présenté à la figure 4.12. Il faut appliquer la pression immédiatement après la fermeture du moule de manière progressive pour atteindre la pression maximum de 1.4 MPa (environ 200 psi) après environ 3 minutes. Cette durée a été obtenue après plusieurs essais de moulage, en considérant la quantité de résine qui sortait du préimprégné pendant le moulage.

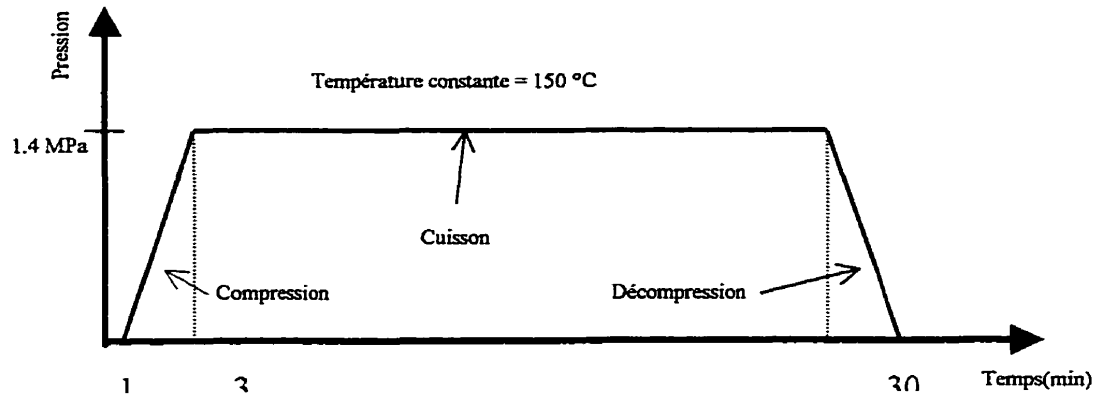


Figure 4.12 - Cycle de moulage (pression en fonction du temps avec la température des plateaux du moule maintenue à 150°C)

4.1.4 Acidité (pH)

Afin de réactiver la résine à une température donnée, il faut prévoir un système d'accélération. Le système accélérateur choisi pour la résine phénolique, normalement c'est souvent un acide. En effet, pour des réactivités des semi-produits comparables, celui-ci donne de meilleurs résultats qu'un accélérateur du type fortement basique. En présence d'acide dans la formulation de la résine, le moule peut se corroder, ce qui rend le moulage des composites à base de résine phénolique plus difficile. Dans notre étude, le pH est mesuré à différentes étapes de mûrissement. Pour les douze formulations étudiées, ces valeurs de pH sont entre 6 et 7, quel que soit le temps de mûrissement car ces résines sont développées sans acide. Ainsi, il n'y avait aucun problème de corrosion du moule lié à la présence d'un acide dans notre opération de moulage.

4.1.5 Taux de renfort

Les résultats des essais de pyrolyse effectués sur les composites (moulés en épaisseur contrôlée à $T = 150°C$, $t = 30$ min) sont présentés au tableau 4.5 : les pourcentages massiques (w_f) et les pourcentages volumiques (v_f) pour les échantillons utilisés en flexion (3 mm d'épaisseur) et ceux utilisés pour l'essai de cisaillement interlaminaire (6.4 mm d'épaisseur).

Tableau 4.5 - Pourcentage en fibres de verre dans les composites moulés en épaisseur contrôlée (3 mm et 6.4 mm).

Formulation utilisée en préimprégné		**Pourcentage massique**		**Pourcentage volumique**	
		e = 3 mm	e = 6.4 mm	e = 3 mm	e = 6.4mm
Classe A	R206-020	78.5	75.5	63.6	59.6
	R305-020	76.1	76.5	60.4	61.4
	R404-020	77.4	76.9	62.1	61.3
	R503-020	77.9	75.7	63.0	60.0
Classe B	R157-015	76.5	76.2	60.9	60.6
	R305-505	78.5	76.3	63.7	60.6
	R454-015	77.2	77.3	61.8	62.5
	R602-515	78.1	74.6	63.1	58.5
Classe C	R207-010	75.8	75.9	60.6	60.2
	R405-010	76.7	75.0	61.2	59.0
	R603-010	77.4	75.9	62.2	60.2
	R702-010	77.9	76.2	62.8	60.5
moyenne		77.3	76.0	62.1	60.3

D'après le tableau 4.5, nous pouvons remarquer que le pourcentage de renfort est pratiquement le même pour les douze matériaux. Ceci nous permet de comparer facilement leur propriétés mécaniques.

Le pourcentage volumique moyen des échantillons de 3 mm est de 62 % et celui des échantillons de 6.4 mm de 60.3 %.

Les pourcentages massique et volumique moyens pour les mêmes préimprégnés d'épaisseur 3 mm, moulés sous pression (T = 150°C, t = 30 min, P = 1.4 MPa) sont respectivement de 81.4 % et de 67.7 % avec un écart type plus important que celui correspondant au moulage en épaisseur contrôlée, à cause du système de moulage plus équilibré. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées pour les préimprégnés moulés en épaisseur contrôlée. En effet, lors du moulage sous pression, la quantité de résine du préimprégné (contenant les solvants dans la résine) qui coule vers l'extérieur de la pièce moulée est plus importante que celle pour le moulage en épaisseur contrôlée.

Finalement, nous pouvons dire qu'en utilisant les préimprégnés en moulage avec des conditions constantes, la qualité des pièces moulées (pour la même formulation) sera pratiquement constante.

4.1.6 Densité

Le tableau 4.6 rassemble les résultats de densité obtenus en pratique et par calcul ainsi que la porosité du composite produit. La densité pratique a été obtenue directement en mesurant les dimensions et la masse de la plaque, tandis que la densité théorique ρ_c et la porosité V_v sont calculées respectivement à l'aide des relations (4.2) et (4.3).

Tableau 4.6 - Densités des pièces moulées à partir des préimprégnés à base des douze formulations différentes (moulage en épaisseur contrôlé)

Formulation utilisée pour le préimprégnés		**Densité pratique (g/cm^3)**		**Densité théorique (g/cm^3)**		**Porosité**	
		e = 3	e = 6.4	e = 3	e = 6.4	e = 3	e = 6.4
Classe A	R206-020	1.81	1.75	2.02	1.97	0.13	0.11
	R305-020	1.79	1.76	1.98	1.99	0.10	0.12
	R404-020	1.79	1.67	2.00	1.99	0.11	0.16
	R503-020	1.77	1.69	2.02	1.98	0.12	0.15
Classe B	R157-015	1.79	1.70	1.99	1.99	0.10	0.15
	R305-505	1.76	1.67	2.02	1.99	0.13	0.16
	R454-015	1.73	1.68	2.00	2.00	0.14	0.16
	R602-515	1.75	1.67	2.02	1.96	0.14	0.15
Classe C	R207-010	1.75	1.67	1.98	1.97	0.12	0.15
	R405-010	1.75	1.67	1.99	1.97	0.12	0.15
	R603-010	1.76	1.67	2.01	1.97	0.12	0.15
	R702-010	1.76	1.68	2.01	1.98	0.12	0.15
moyenne		1.77	1.69	2.00	1.98	0.12	0.15

$$\rho_c = 1/((w_f/\rho_f)+(1-w_f)/\rho_m) \qquad (4.2)$$

avec : w_f : pourcentage massique de verre;

ρ_f : densité de verre (2.5 g/cm^3);

ρ_m : densité de résine (1.2 g/cm^3).

$$V_v = (\rho_c - \rho)/\rho_c \tag{4.3}$$

avec : ρ_c : densité théorique du composite;

ρ : densité pratique du composite;

V_v : porosité

D'après les résultats du tableau 4.6, nous voyons que :

- La densité de toutes les pièces reste pratiquement constante pour une épaisseur donnée. Ceci est dû à une répartition constante des composants utilisés dans les laminés et à un système de moulage bien équilibré et constant.

- La densité des pièces minces est plus grande que celle des pièces épaisses. Cette différence provient du fait que les microvides restant après moulage dans les échantillons plus épais (e = 6.4 mm) sont généralement plus importants que ceux restant dans les échantillons plus minces (e = 3 mm).

- Dans tous les cas, la densité pratique est inférieure à la densité théorique à cause du taux considérable de microvides (porosité) dans les composites.

4.2 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE

Dans cette section, nous allons présenter les résultats des essais mécaniques effectués sur les douze types de matériaux moulés en épaisseur contrôlée et en pression contrôlée.

4.2.1 Matériaux moulés en épaisseur contrôlée

Cette partie porte sur les propriétés mécaniques des matériaux moulés en épaisseur contrôlée à la température T = 150°C pendant 30 minutes.

4.2.1.1 Résultats des essais de cisaillement

Les contraintes maximales en cisaillement τ_{13max} pour les douze résines étudiées sont présentées dans le Tableau 4.7. Ces contraintes sont calculées à partir des données enregistrées au cours des essais de cisaillement pour un élancement L/h = 5 (selon la norme ASTM D2344-84).

Tableau 4.7 - Contraintes maximales en flexion (σ_{max}) et en cisaillement (τ_{13max}) et module d'élasticité en flexion(E_s) des composites moulés en épaisseur constante

Matériaux		σ_{max} (MPa)	τ_{13max} (MPa)	E_s (MPa)
Classe A	R206-020	167	9.74	19500
	R305-020	168	9.16	19100
	R404-020	181	9.74	21200
	R503-020	179	9.80	19700
Classe B	R157-015	179	9.92	19200
	R305-505	172	9.30	19400
	R454-015	196	9.38	19600
	R602-515	195	11.24	19300
Classe C	R207-010	188	10.04	20300
	R405-010	192	10.36	18000
	R603-010	213	10.32	20600
	R702-010	236	11.60	19800

Pour tous les composites, nous avons tout d'abord noté la présence d'un endommagement de la surface sous le point d'application de la charge, caractérisé par des fissures verticales et des déformations plastiques. Cela influence sans aucun doute la résistance interlaminaire apparente puisque ces fissures se propagent dans certains cas jusqu'au plan médian et donc contribuent à l'initiation du délaminage. Les fissures créent un plan de délaminage en mode II, qui caractérise le cisaillement interlaminaire (Figure 4.13).

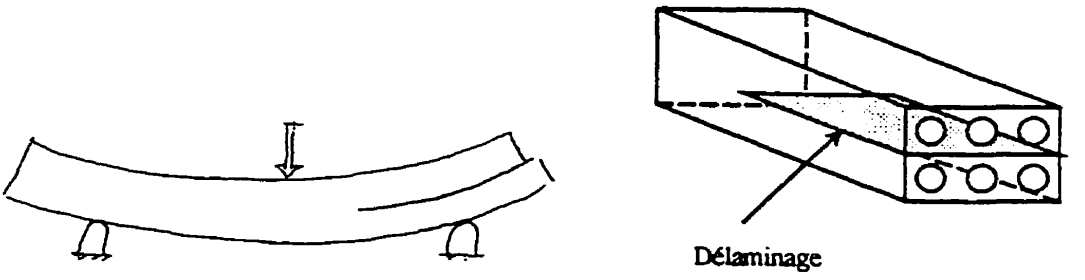


Figure 4.13 - Délaminage en mode II

Les contraintes maximales en cisaillement τ_{13max} sont très faibles pour toutes les formulations, en raison de la forte quantité de microvides dans le laminé à 24 plis (e = 6.4 mm). Cela est probablement dû au phénomène de délaminage qui se réalise sur le composite de forte épaisseur.

4.2.1.2 Résultats des essais de flexion

À partir des résultats enregistrés lors des essais de flexion (courbes charge-déplacement), nous avons déterminé les courbes contrainte-déformation pour un élancement l/h = 32 (selon le ASTM D790). Les contraintes et les déformations sont calculées selon la méthode expliquée à la section 1.4.

Étant donné que le comportement en flexion est assez similaire pour toutes les recettes de formulations différentes, un exemple des courbes contrainte-déformation obtenues pour cinq éprouvettes d'une même formulation pour l'essai de flexion trois points est présenté à la Figure 4.14, l'ensemble des courbes sont cataloguées à l'Annexe I.

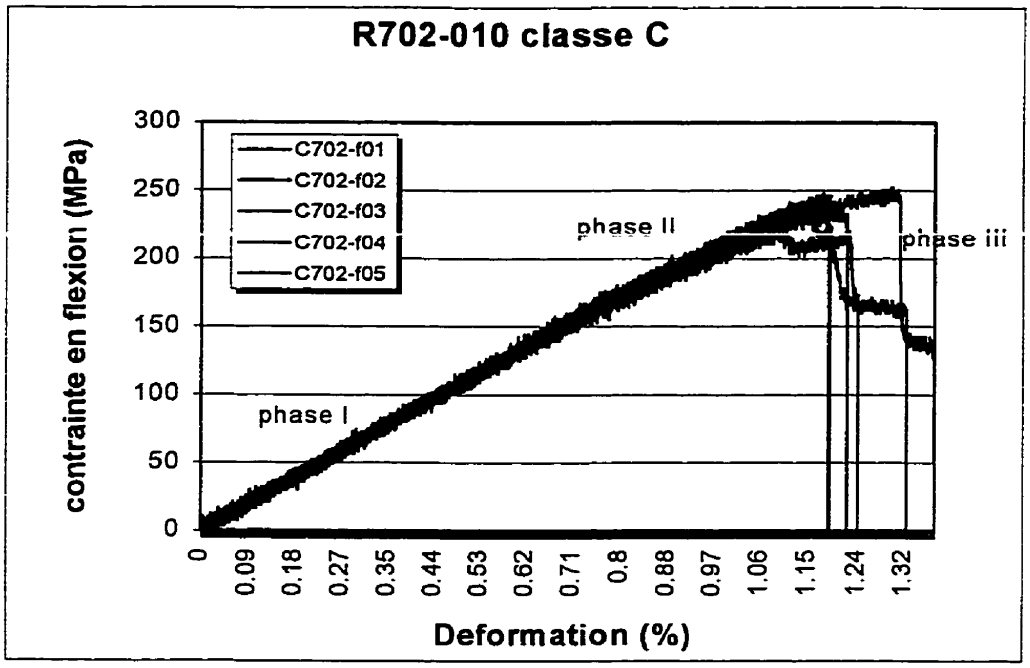


Figure 4.14 - Courbes contrainte-déformation en essais de flexion pour cinq éprouvettes de préimprégnés à base de résine R702-010 (l/h = 32)

Ces courbes se décomposent en trois parties :

- une première phase linéaire traduisant le comportement élastique du matériau;

- la première phase est suivie d'une phase non linéaire de pente plus faible qui met en évidence un domaine important d'endommagement avant la rupture (phase II);
- la chute de contrainte au-delà du maximum, annonçant la rupture du matériau qui, dans la plupart des matériaux étudiés, est suivie par une phase plastique jusqu'à une déformation très grande (phase III).

Dans tous les cas, aucun délaminage n'a été observé alors qu'une rupture progressive des fibres inférieures était évidente, caractérisée par une brisure en éventail sous le point d'application de la charge (et aussi par la formation de poussières de fibres).

Ces observations sont confirmées par l'allure des courbes contrainte-déformation (cf. Annexe I). Une rupture en cisaillement interlaminaire se traduit par une réduction catastrophique de la force résultante, alors qu'une rupture en tension se caractérise par une variation discontinue à mesure que chaque fibre ou pli se brise. Puisque ce mode de rupture est justement progressif, il faut noter que son initiation débute même avant que la contrainte maximale ne soit atteinte (phase II) et que le composite peut donc continuer d'absorber une plus grande charge au-delà de la rupture des premiers plis (fibre en tension sur la surface inférieure).

Les modules d'élasticité (E_s) des matériaux étudiés sont donc pris comme étant la valeur moyenne des différents modules calculés pour chaque résine, à partir de la courbe charge-déplacement, comme nous l'avons mentionné à la section 1.4.

De la même façon, les contraintes maximales en flexion (σ_{max}) pour chaque résine sont données par les valeurs moyennes dans le Tableau 4.7.

D'après le Tableau 4.7, nous pouvons noter que les contraintes maximales en flexion (σ_{max}) pour les douze matériaux étudiés varient entre 167 et 236 MPa avec comme moyenne 189 MPa . Nous pouvons donc dire que les propriétés mécaniques changent significativement d'une formulation à l'autre lorsqu'on garde constants le cycle de moulage et le renfort.

Étant donné que les densités et les pourcentages de renfort sont pratiquement similaires pour l'ensemble des matériaux étudiés, nous pouvons constater que trois types de préimprégnés à résines R702-010, R603-010 et R454-015 sont de meilleure qualité. Les deux premiers font partie de la classe C, tandis que le dernier appartient à la classe B.

Pour continuer cette étude, il a été décidé de tester ces trois types de préimprégné, ainsi que le meilleur de la classe A (R404-020).

En comparant les propriétés mécaniques présentées au Tableau 4.7 avec la formulation des résines, nous constatons que :

1. l'augmentation du pourcentage de la première résine résole conduit à une amélioration des propriétés mécaniques des composites;
2. la diminution du pourcentage de l'adhésif entraîne une amélioration des propriétés mécaniques des composites.

La résine R702-010 (avec 70 % de première résine résole et 10 % d'adhésif novolaque) donne les meilleures propriétés mécaniques ainsi qu'un plus long temps de gélification à la température ambiante.

4.2.2 Matériaux moulés sous pression

Une des difficultés associées au moulage des composites à base de résine phénolique réside dans la présence de produits volatiles sous forme d'eau et/ou de solvant organique. Pour réduire l'effet des produits volatiles, nous avons déjà vu qu'il fallait appliquer une pression pendant le cycle de moulage (section 2.3).

Alors, pour les quatre résines sélectionnées, nous avons moulé plusieurs plaques à 14 et 28 plis, avec le cycle de moulage détaillé à la Figure 4.14. Une pression maximum d'environ 1.4 MPa (200 psi) a été appliquée pour mouler les plaques.

Ces essais ont été effectués sur la presse Wabash du laboratoire du CRASP (École Polytechnique de Montréal) pour des plaques minces et épaisses, ainsi que sur la presse du laboratoire du CMC (Centre des Matériaux Composites), pour des plaques épaisses, la précision de la machine ne permettant pas de mouler des plaques aussi minces (e = 3 mm). En appliquant le cycle de moulage, nous avons observé les problèmes suivants :

- Délaminage instantané (au démoulage) dans toutes les plaques épaisses moulées sous pression. Ceci est causé par la pression trop élevée des produits volatiles emprisonnés à l'intérieur de la plaque.
- Fuite d'une quantité importante de résine pour la plupart des pièces moulées sous pression, surtout avec le moule du CRASP (dans ce moule, la pression et le temps d'application de la pression ne sont pas facilement contrôlables).
- Difficulté pour contrôler l'épaisseur des plaques moulées sous pression.

Malgré ces difficultés, nous avons préparé, à partir de ces plaques, les échantillons selon la méthode décrite à la section 3.8 pour les essais de flexion trois

points. Malheureusement, le taux de réussite des plaques moulées selon le cycle de moulage de la Figure 4.14 était très faible et pour toutes les plaques moulées sauf celles des préimprégnés à base de résines R404-020 et R702-010, les résultats des essais en flexion étaient insuffisants. Les résultats de plusieurs essais sur les composites à base de résine R404-020 et R702-010 moulés selon le cycle de la Figure 4.14 sont rassemblés au Tableau 4.8.

Les courbes contrainte-déformation en flexion trois points pour les préimprégnés à base de résines R404-020 et R702-010 moulés sous pression sont présentées à la Figure 4.15.

Tableau 4.8 - Caractérisation physique et mécanique des préimprégnés à base des résines R404-010 et R702-010, moulés sous pression

Propriétés	**Symbole (unité)**	**Moyenne des résultats obtenus**	
		R404-020	R702-010
Épaisseur	e (mm)	2.6	2.6
Densité	ρ (g/cm^3)	1.880	1.885
Porosité	v_c (% volumique)	5.5	6.2
Pourcentage de renfort	w_f (% volumique)	67.70	67.85
Contrainte maximale en flexion	σ_{max} (MPa)	221	271
Module d'élasticité	E (MPa)	29500	30400
Contrainte spécifique	σ_{max}/ρ (N-m/g)	117.50	143.76

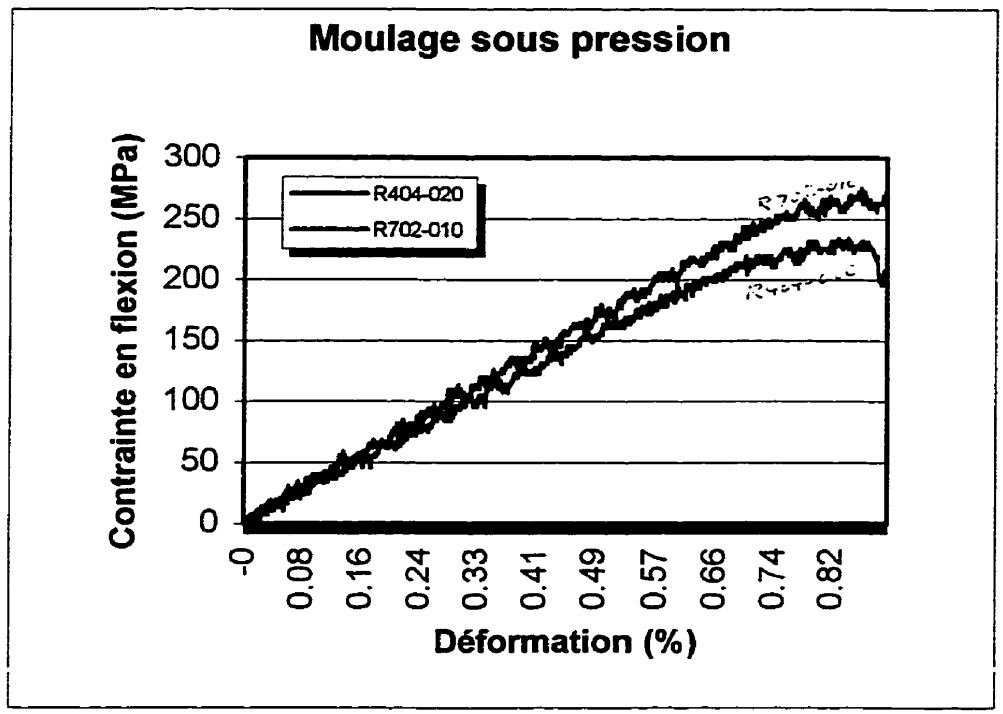


Figure 4.15 -Courbes contrainte-déformation en flexion trois points pour les résines R404-020 et R702-010 moulées sous pression

En appliquant la pression pendant le moulage (moulage en pression contrôlée), nous avons remarqué :

- que la contrainte maximale en flexion (σ_{max}) augmente par rapport au moulage en épaisseur contrôlée;
- qu'à partir d'observations au microscope électronique, nous pouvons observer les surfaces des composites moulés. La Figure 4.16 montre une surface lisse (loin de la section de rupture dans la figure) pour une plaque moulée en pression contrôlée et la Figure 4.17 montre une surface rugueuse pour une plaque moulée en épaisseur contrôlée.

- Le composite moulé sous pression aura un comportement plus fragile que celui moulé sans pression. Ceci est visible en comparant les courbes de contrainte-déformation (Figures 4.15 et 4.13). Comme on peut le constater, la déformation correspondant à la contrainte maximale (ε_y) et donc à l'aire sous la courbe de contrainte-déformation dans le cas de moulage sous pression est inférieure à celle du moulage en épaisseur contrôlée. Ceci montre le manque d'énergie que peut absorber l'échantillon avant la rupture pour le composite moulé sous pression. En effet, dans les échantillons moulés sous pression, la plupart des fibres sont cassées de manière similaire (Figure 4.18) et la séparation fibre-résine est moins observée. Nous pouvons observer une rupture brutale par rupture des fibres pour les composites moulés sous pression.

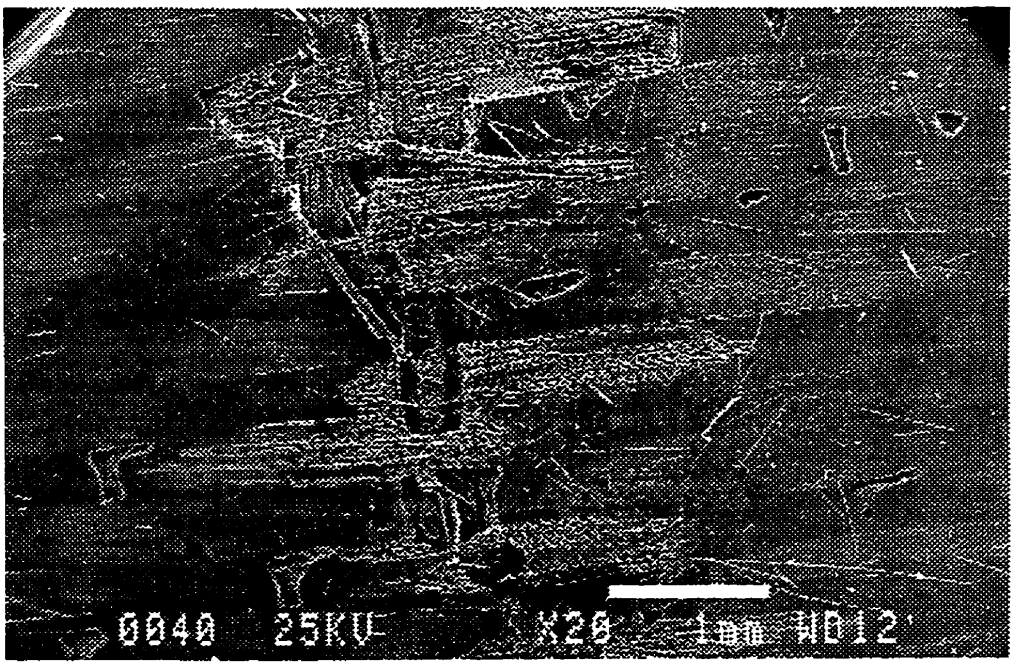


Figure 4.16 - Surface d'une plaque moulée en pression contrôlée

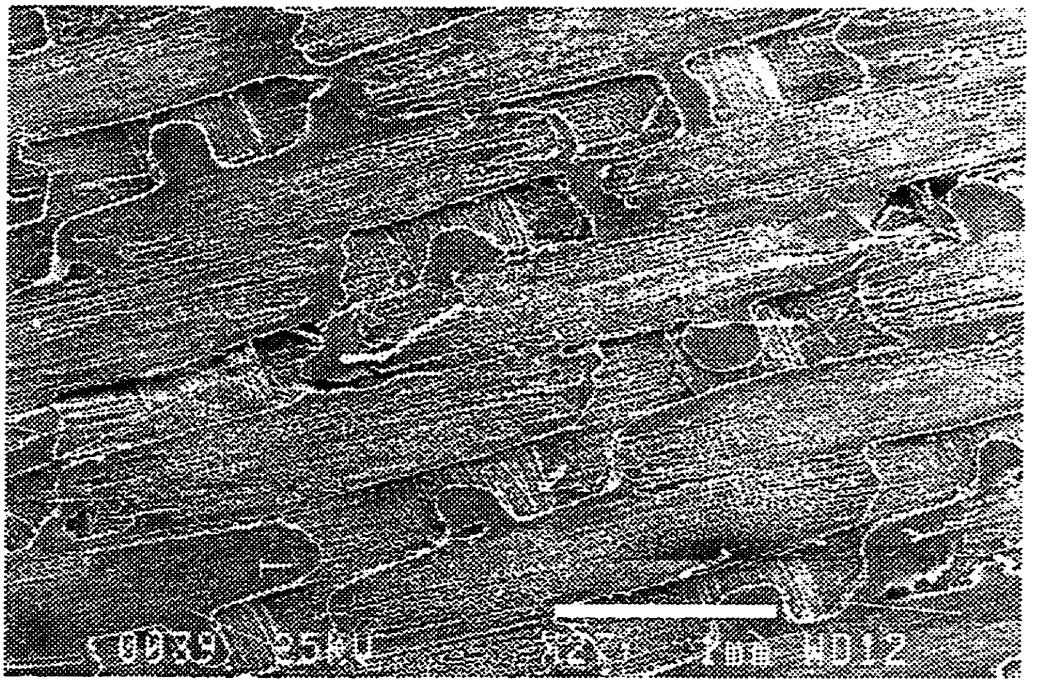


Figure 4.17 - Surface d'une plaque moulée en épaisseur contrôlée

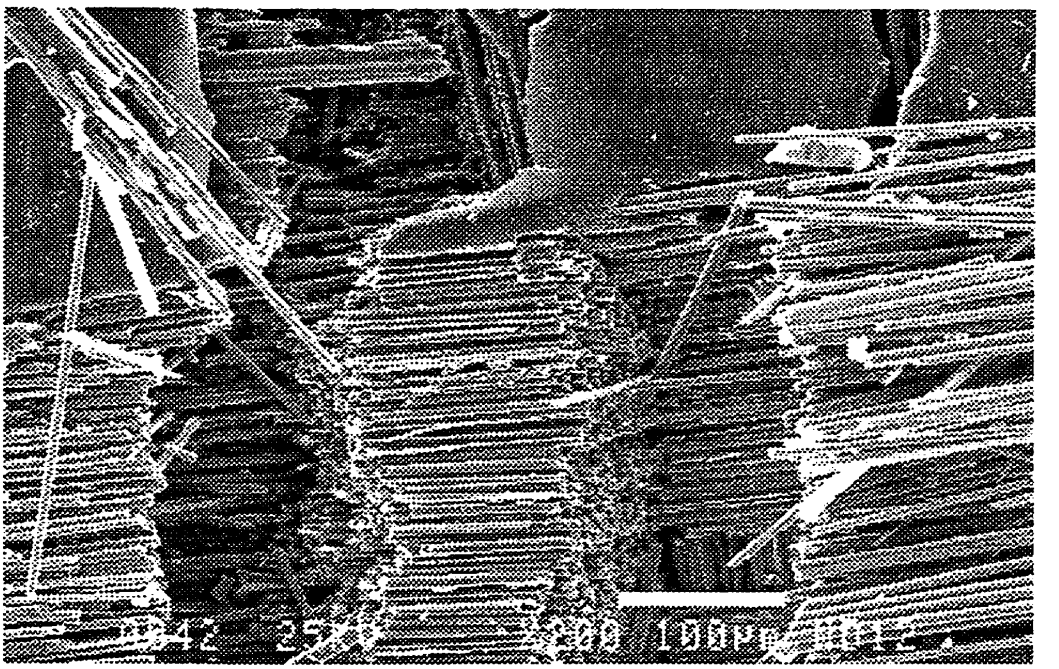


Figure 4.18 -Rupture des fibres d'un composite moulé sous pression et testé en flexion trois points

En tenant compte des propriétés mécaniques de la fibre et de la résine et en se servant de la loi des mélanges de composites, nous pouvons estimer les caractéristiques mécaniques théoriques pour les composites étudiés.

Selon la loi du mélange :

$$E_c = k.E_f.v_f + E_m (1- v_f) \quad (4.4)$$

$$\sigma_c = k.\sigma_f.v_f + \sigma_m (1- v_f) \quad (4.5)$$

$$k = n_x /(n_x + n_y)$$

avec : E_c : module d'élasticité du composite;

E_f : module d'élasticité de la fibre (environ 68.9 GPa pour le verre E) [21];

E_m : module d'élasticité de la matrice (2-3 GPa pour la résine phénolique) [22];

σ_c : contrainte à la rupture du composite;

σ_f : contrainte à la rupture de la fibre (environ 1.72 GPa pour le verre E) [21].

Étant donné que $\varepsilon_{mu} \geq \varepsilon_{fu}$, nous avons $\sigma_m = E_m.\varepsilon_{fu}$ (50 – 75 MPa) :

ε_{fu} : déformation à la rupture de la fibre (0.025)

ε_{mu} : déformation à la rupture de la matrice (dans notre cas, $\varepsilon_{mu} = \varepsilon_c \approx 1$ %)

v_f : fraction volumique de renfort (0.62 selon le Tableau 4.5)

k : coefficient de désalignement et de contiguïté du pourcentage fils de chaîne

n_x et n_y sont les nombres de fils par unité de largeur et longueur respectivement, dans notre cas $n_x = n_y = 0.5$.

À partir de la loi des mélanges et à l'aide des résultats obtenus pour v_f (62 % et 67.7 % respectivement en moulage sans pression et en moulage sous pression), nous avons $E_c = 22.5$ GPa et $\sigma_c = 544$ MPa en moulage à épaisseur contrôlée et $E_c = 24.3$ GPa et $\sigma_c = 586$ MPa en moulage sous pression. En comparant ces valeurs avec les valeurs maximales obtenues par les essais sur les échantillons, les commentaires ci-dessous sont relevés :

1. Le module d'élasticité obtenu par l'expérience en moulage sous pression est de façon remarquable supérieur aux résultats théoriques (29.8 GPa au lieu de 24.3 GPa). Ceci est peut être dû à l'effet des fibres latérales sur le module longitudinal E_L qui est supprimé dans la théorie en appliquant le facteur k, tandis qu'en moulage sous pression, le module d'élasticité obtenu par l'expérience est proche et même plus petit que celui obtenu en théorie. Peut-être à cause de la forte quantité de porosité dans le composite produit par moulage sous pression, l'effet des fibres latérales sur le module longitudinal devient nul. Finalement, la loi des mélanges apparaît trop simpliste pour donner lieu à des résultats précis, surtout en ce qui concerne le coefficient k [23,3].

2. Pour les deux procédés de moulage, les valeurs obtenues pour les contraintes à la rupture sont plus faibles que les valeurs théoriques, ceci pouvant être causé par les raisons suivantes :

- la présence de microvides dans le composite final;
- la courbure existant dans les fibres à cause de la technique de tissage;
- l'absence d'ensimage complet entre la fibre et la résine;
- la cuisson incomplète;
- la différence entre la direction de la coupe des échantillons et la direction du renforcement;
- l'effet des conditions de l'essai et de la manipulation lors de l'expérience;
- les valeurs réelles des propriétés mécaniques des composantes du composite différentes de celles utilisées.

L'application de la pression lors du moulage améliore la plupart des caractéristiques mécaniques des composites produits. D'autre part, dans la conception de la plupart des éléments structuraux (où l'on peut utiliser les composites à base de résine phénolique), il faut évaluer la charge supportée par un élément ou la déformation causée par celle-ci. Par conséquent, le concepteur essaie d'augmenter cette charge en conservant la quantité de matière constante (le nombre de plis dans notre cas) même si les contraintes à la rupture n'augmentent pas. Comme étude complémentaire sur l'effet

de la pression, nous avons considéré deux plaques à section rectangulaire avec une largeur unité et une longueur constante, moulées par différents cycles de moulage (épaisseur contrôlée et pression contrôlée). Comme nous l'avons vu, l'épaisseur des plaques moulées en condition de pression contrôlée pour un même nombre de plis diminue par rapport à celle des plaques moulées en condition d'épaisseur contrôlée, avec un rapport d'environ 2.6/3.0. Alors, nous avons appliqué une charge statique au milieu de ces plaques (principe d'une poutre simple supportée par deux appuis). Nous avons supposé que ces deux plaques devaient supporter les mêmes charges.

Par ailleurs, nous savons que la contrainte à la rupture et le module d'élasticité des plaques moulées sous pression sont plus grands que ceux des plaques moulées en épaisseur contrôlée :

$$\sigma_2 = \alpha\sigma_1$$

$$E_2 = \beta E_1$$

avec α et β, des coefficients supérieurs à l'unité.

Les indices 1 et 2 sont respectivement utilisés pour les plaques moulées en épaisseur contrôlée et les plaques moulées sous pression contrôlée et les indices p et t sont utilisés pour les coefficients α et β dans les cas pratique et théorique.

Pour une poutre simple à section rectangulaire, la contrainte et la déformation sont calculées à l'aide des formules suivantes :

$$\sigma = (3PL)/(2bh^2)$$

$$\delta = (PL^3)/(48EI) = (PL^3)/(4Ebh^2)$$

avec P, b et h qui représentent respectivement la charge, la largeur et l'épaisseur (la hauteur).

On obtient :

$$P_c = (2b/3L)h^2\sigma \tag{4.6}$$

$$P_\delta = (4b/L^3)E\delta h^3 \tag{4.7}$$

avec : P_c : charge correspondant à la contrainte;

P_δ : charge correspondant à la déflexion;

b et L sont constants, donc :

$$P_c = K\sigma h^2$$

$$P_\delta = CE\delta h^3$$

où K et C sont des constantes.

Il existe deux critères différents de conception : la contrainte à la rupture et la flèche maximale.

Si on suppose que la contrainte à la rupture est le critère le plus important :

$$P_c = K\sigma_1 h_1^2 = K\sigma_2 h_2^2$$

Donc :

$$\sigma_1 h_1^2 = \sigma_2 h_2^2 = \alpha_t \sigma_1 h_2^2$$

$$h_1^2 = \alpha h_2^2 \Rightarrow \alpha_t = (h_1/h_2)^2 = 1.33$$

À partir de ce calcul, on peut dire que pour avoir une égalité de capacité de charge appliquée, il faut avoir une augmentation d'environ 33 % de la contrainte à la rupture pour une plaque moulée sous pression par rapport à celle moulée en épaisseur contrôlée. D'autre part, si la flèche doit être limitée, en appliquant une charge similaire, nous avons :

$$CE_1 h_1^3 \delta = CE_2 h_2^3 \delta$$

$$E_1h_1^3 = E_2h_2^3$$

$$(E_1/E_2) = (h_2/h_1)^3 = (2.6/3)^3 = 0.65$$

$$\beta_t = 1.53$$

Ainsi, pour une flèche égale pour les deux types de plaque, il faut que le module d'élasticité de la plaque moulée sous pression contrôlée subisse une augmentation d'environ 53 % par rapport à la plaque moulée en épaisseur contrôlée.

De la même façon, à l'aide des équations différentielles, les plaques [23], nous pouvons calculer ce rapport pour une plaque carrée supportant une charge distribuée et constante. Dans ce cas, nous avons aussi :

$$\alpha_t = 1.33$$

$$\beta_t = 1.53$$

En comparant la moyenne des résultats obtenus aux essais de flexion trois points pour les recettes à base de résines R404-010 et R702-010 moulées sous pression contrôlée vis-à-vis de celle pour le moulage en épaisseur contrôlée, nous obtenons les coefficients suivants : $\alpha_p = 1.18$ et $\beta_p = 1.51$ (cf. Tableaux 4.7 et 4.8).

Étant donné que ces rapports obtenus par les essais (α_p et β_p) sont proches et même inférieurs à la valeur nécessaire pour avoir une égalité de charge appliquée (α_t et β_t), nous pouvons constater que dans ce procédé de moulage, l'application d'une pression pendant le moulage n'a pas un effet positif sur la charge que les composites peuvent supporter. De plus, elle n'augmente pas la rigidité du composite.

Par exemple, en considérant une plaque avec une largeur unité et une longueur de 30 cm, supportée par deux appuis simples, dont l'épaisseur, en utilisant 14 plis de préimprégné de la formulation R702-010, est égale à 3 mm dans le cas du moulage en épaisseur contrôlée et 2.6 mm en moulage sous pression, on peut calculer la charge maximale supportée par cette plaque.

$P_{C1} = 47.2$ N pour le moulage en épaisseur contrôlée;

$P_{C2} = 40.7$ N pour le moulage en pression contrôlée.

La charge supportée par la plaque moulée en épaisseur contrôlée est supérieure à celle moulée sous pression. Donc, en utilisant ces préimprégnés dans une structure en composite, surtout dans les cas où la contrainte exercée sur les laminés n'est pas très importante, selon l'avantage discuté, en plus de sa facilité de moulage en épaisseur contrôlé, ce dernier est plus efficace. Comme exemples courants de l'utilisation de ce composite, on peut citer les pièces d'intérieur de wagons de métro, autobus et autres

pièces d'habillage. Son utilisation à l'intérieur des avions est plus délicate car le poids joue un rôle très important dans la conception des avions et le poids d'une plaque moulée sous pression est inférieur à celui d'une plaque moulée en épaisseur contrôlée.

Les propriétés spécifiques des meilleures recettes choisies (préimprégnés à base de formulation R702-020) moulées sous pression avec quelques matériaux techniques ont été comparées (Tableau 4.9).

Tableau 4.9 - Comparaison des propriétés spécifiques de quelques matériaux techniques [1] avec préimprégné à base de R702-020 moulée sous pression

Propriété	**Matériaux techniques**			**Formulation R702-020**
	Acier 17-7 PH	Acier St 37	Al 7178-T6	
Contrainte à la rupture (MPa)	1600	240	606	271
Module d'élasticité (GPa)	196	21	68.9	33.4
% de renfort				62
Densité (g/cm^3)	7.87	7.8	2.70	1.88
Contrainte spécifique	203	30.77	224	144
Module spécifique	24.5	2.66	25.5	17.7

En se référant au Tableau 4.9, on constate bien que les propriétés spécifiques des composites obtenus soient inférieures à celles des matériaux de haute qualité utilisés dans les industries aéronautiques et militaires, etc., mais elles sont considérablement supérieures à celles des matériaux utilisés dans les industries du bâtiment (Acier St 37) et pour les éléments secondaires dans les structures.

4.3 EFFET DE TEMPÉRATURE

4.3.1 Influence de la température sur les propriétés mécaniques

L'un des avantages des résines phénoliques est leur bonne tenue à la température et au feu. Il est alors intéressant d'estimer l'influence de la température sur les propriétés mécaniques des préimprégnés à base de ces résines phénoliques. Les essais en température ont été menés dans une enceinte thermique, en flexion trois points, sur les échantillons des quatre meilleures résines : R404-020, R454-015, R603-010 et R702-010. Les échantillons ont été chauffés à la température de l'essai pendant 60 minutes.

Les résultats des mesures sont rassemblés au Tableau 4.10. Les valeurs de ce tableau ont été reportées sur les figures 4.19 et 4.20 où les courbes montrent que les propriétés mécaniques des composites sont pratiquement maintenues à haute température. En effet, les diminutions moyennes du module élastique et de la contrainte à la rupture sont respectivement de 15 % et 7.2 % à 180°C. Le baisse maximale de la

contrainte à la rupture est de 25 % pour le préimprégné basé sur la formulation R702-010, tandis que pour les trois autres, la baisse est inférieure à 10 %. Ces résultats montrent l'intérêt des résines phénoliques aux températures élevées (= 180°C), sans perte notable des propriétés mécaniques.

Tableau 4.10 - Module élastique et contrainte à la rupture pour les quatre meilleurs préimprégnés en fonction de la température (laminé 0/90)

Température (°C)		**ambiante**	**100**	**150**	**180**
R404-020	E (MPa)	21200	19700	19100	18500
	σ (MPa)	198	214	196	196
R454-015	E (MPa)	17000	15400	15000	15100
	σ (MPa)	178	175	183	175
R603-010	E (MPa)	20600	21300	20200	18500
	σ (MPa)	213	216	205	199
R702-010	E (MPa)	19800	17800	15600	14800
	σ (MPa)	236	243	218	218

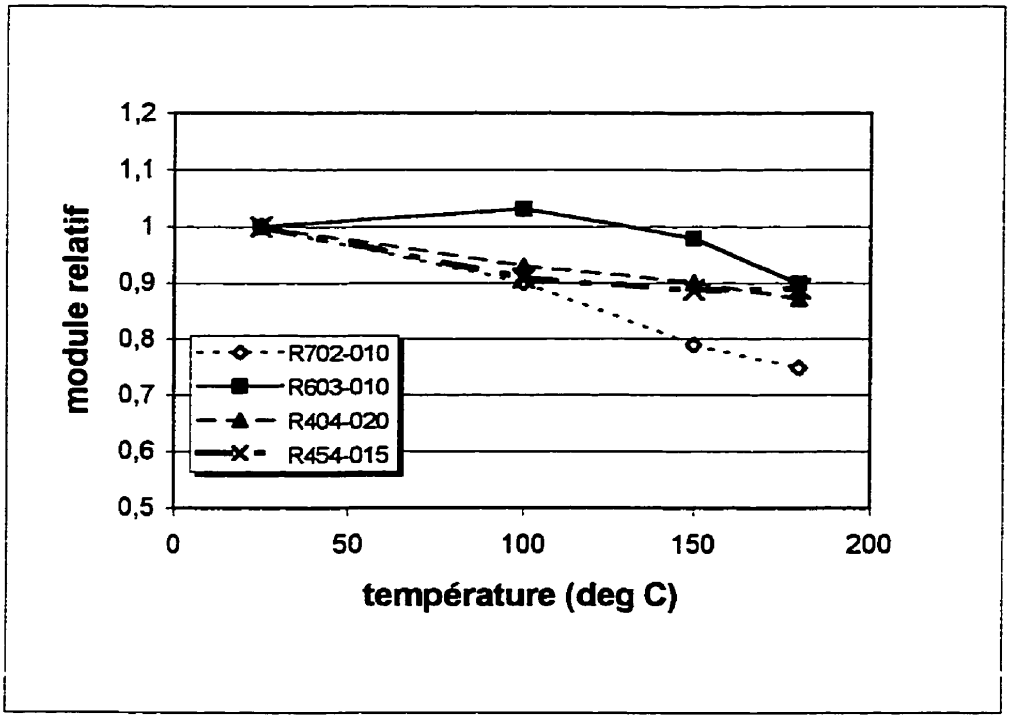


Figure 4.19 - Évolution du module relatif en fonction de la température pour les quatre meilleurs préimprégnés. Le module relatif a été obtenu en divisant le module par celui mesuré à la température ambiante.(E_{sT} /$E_{s.Tamb}$).

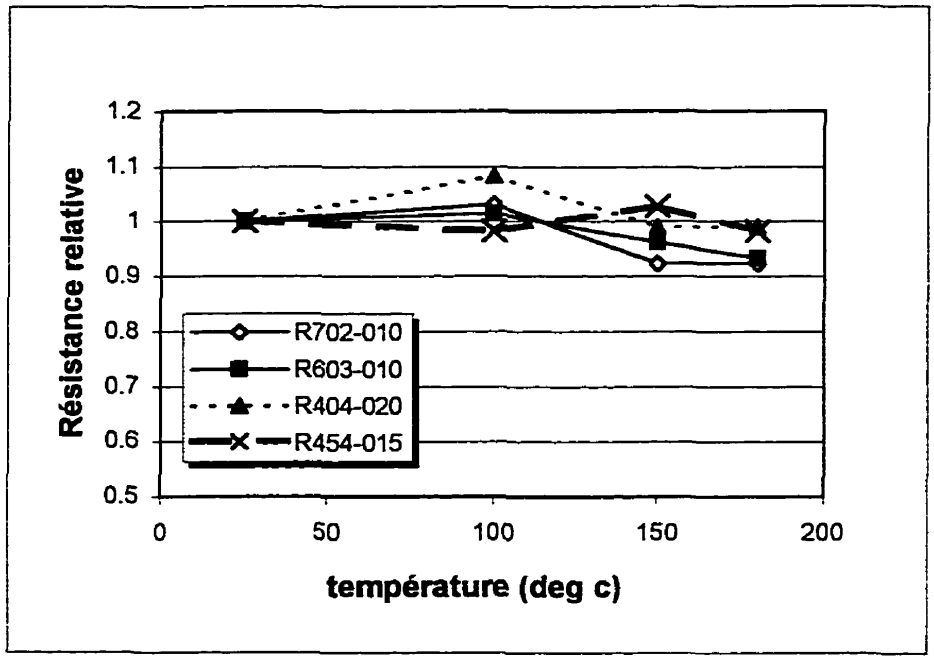


Figure 4.20 - Évolution de la résistance relative en fonction de la température pour les quatre meilleurs préimprégnés. La résistance relative a été obtenue en divisant la résistance par celle mesurée à la température ambiante. ($\sigma_{max\ T}$ /$\sigma_{max\ Tamb.}$)

Étant donnée la figure 4.20, pour une température voisine de 100°C pour les résines R404-020, R603-010 et R702-010 et voisine de 150°C pour R454-015, nous pouvons dire que dans la situation similaire, l'effet positif de la post-cuisson pendant 60 minutes est plus important que l'effet négatif de la haute température, donc les contraintes à la rupture pour ces conditions montrent une légère augmentation.

Pour le laminé ±45°, les résultats des mesures sont présentés au Tableau 4.11 et aux figures 4.21 et 4.22, pour le préimprégné avec la résine R702-010 (la meilleure recette). Ces courbes montrent que les chutes sont de 19 % en module et 26 % en

contrainte à la rupture à 180°C et les variations des propriétés mécaniques du laminé ±45° sont plus importantes que celles pour le laminé 0/90°. Ceci ne peut être négligé car l'effet de la résine dans les laminés ±45° est plus important que dans les laminés 0/90°.

Tableau 4.11 - Module élastique et contrainte à la rupture du composite à base de résine R702-010 obtenus à différentes températures (laminé ±45°)

Température (°C)	**25(ambiante)**	**100**	**150**	**180**
Module élastique (MPa)	5300	4900	4400	4400
Contrainte à la rupture (MPa)	130	120	110	100

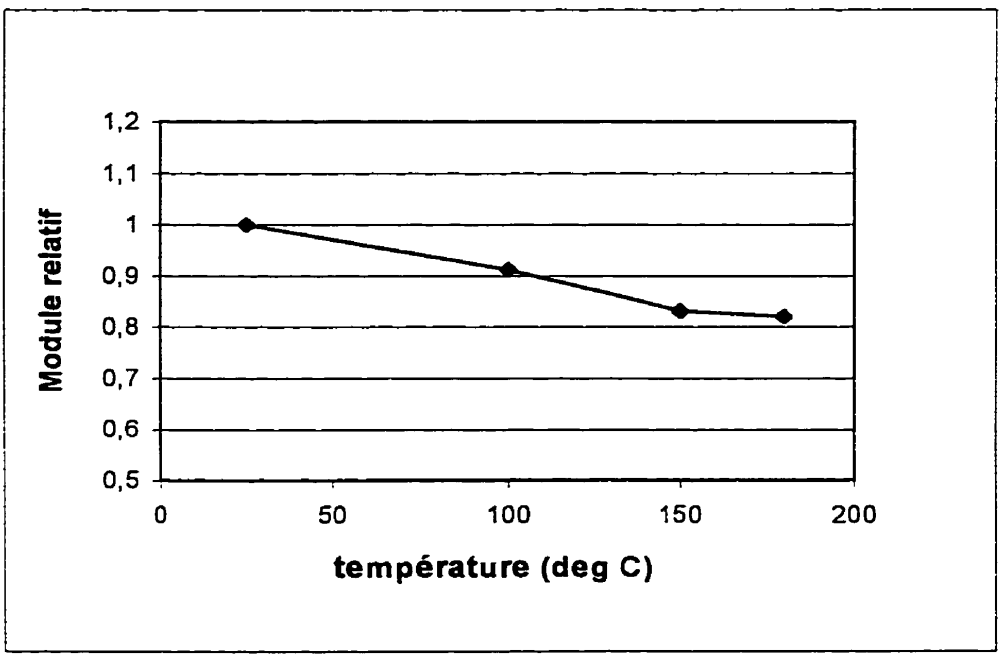


Figure 4.21 -Évolution du module relatif (E_{sT}/ $E_{sTamb.}$) en fonction de la température (R702-010, laminé 45°)

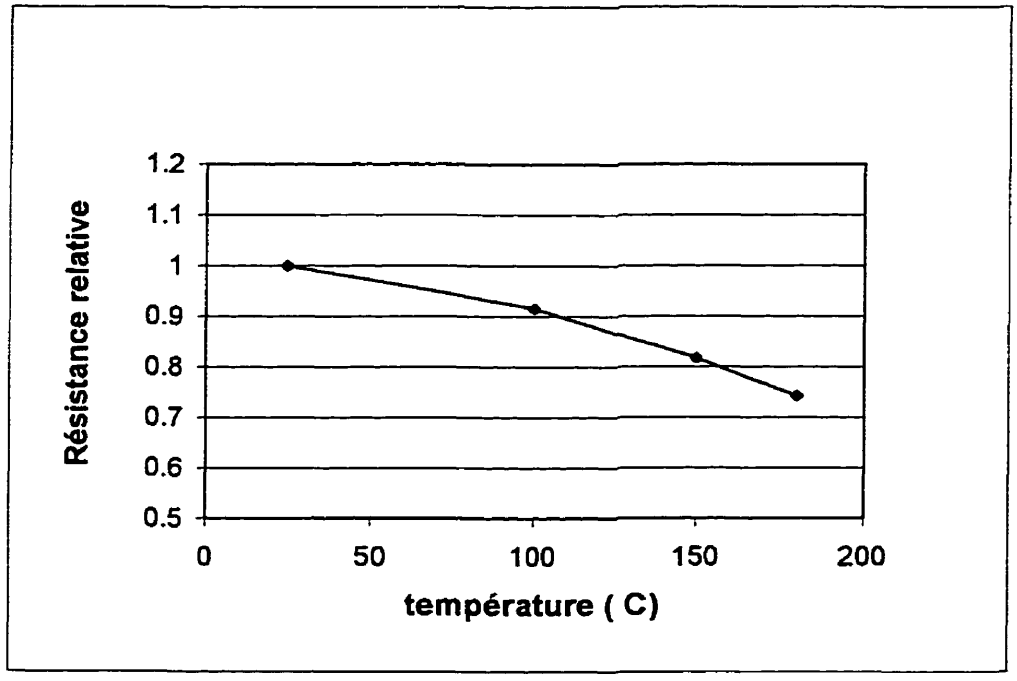


Figure 4.22.-Évolution de résistance relative (σ_{maxT}/ ($\sigma_{maxTamb.}$) en fonction de la température (R702-010, laminé 45°)

4.3.2 Comparaison avec quelques composites

Dans cette partie, les comportements de plusieurs matériaux composites à haute température sont comparés. La figure 4.23 montre l'évolution de la contrainte à la rupture en flexion en fonction de la température pour les préimprégnés constitués de la résine R702-010 en comparaison avec d'autres composites.

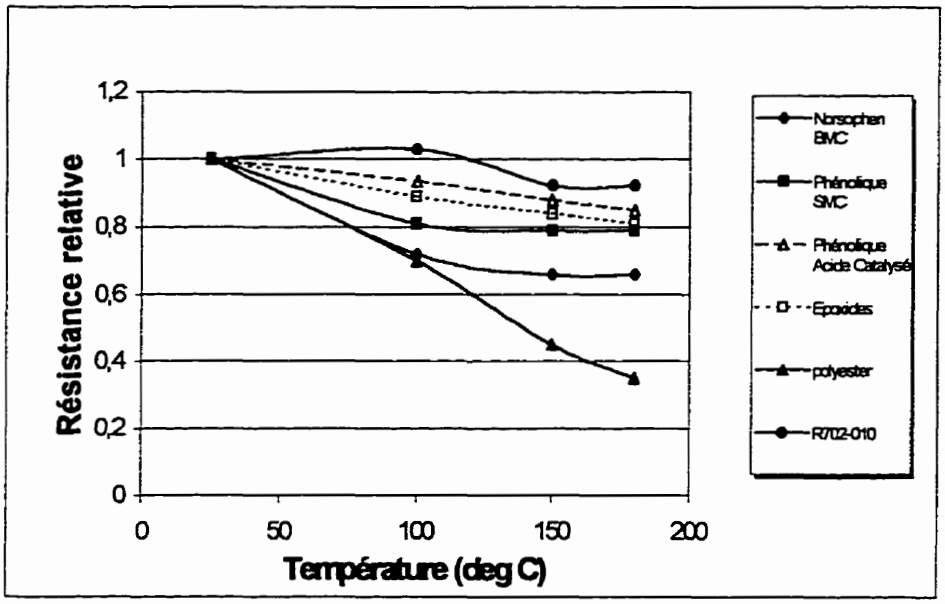


Figure 4.23 - Résistance relative pour plusieurs composites en fonction de la température

Les caractéristiques de ces composites à base de différentes résines ont été obtenues à partir des références suivantes :

1. Norsophen BMC, à accélérateur acide, est une résine phénolique. Le principe de sa formulation est un mélange de résine formophénolique, d'un accélérateur, d'un agent de démoulage, de charges et de stabilisants [10].
2. SMC à résine phénolique moulée par compression (4 minutes à 150°C, P = 80 bars) à partir de préimprégné et renforcés de fibre de verre, sous forme de mat avec $v_f = 30$ % [24].
3. Composite à base de résine phénolique, catalysé avec acide (phencat 382) et renforcé avec fibre de verre (satin 600 g-m/m^2) [22].

4. Composite à base de résine époxydes aromatique aminée renforcé avec fibre de verre (satin 600 g-m/m^2) [22].
5. Polyester SMC renforcé avec fibres de verre courtes (6 mm, $v_f = 30$ %) [10].

Nous constatons que les matériaux composites comparés à la figure 4.23 n'ont pas les mêmes conditions de renfort (type et pourcentage) et de procédé de moulage, etc. Donc, pour bien comparer leurs propriétés mécaniques, nous avons comparé le rapport des propriétés mécaniques aux différentes températures par rapport à celles à la température ambiante. Bien que le comportement mécanique des préimprégnés à base de résines phénoliques à la température ambiante soit plus faible que celui des époxydes et polyester, les figures montrent la meilleure efficacité des phénoliques à haute température. La tenue en température des préimprégnés à base des formulations des résines phénoliques utilisées dans cette étude est supérieure à celle des autres résines et même à celle des résines phénoliques dites classiques. Donc, les préimprégnés à base de résines phénoliques peuvent être combinés à d'autres préimprégnés comme les époxydes afin de produire des matériaux ayant de très bonnes performances mécaniques. Ils peuvent aussi être combinés à des mousses synthétiques pour produire des matériaux qui conservent leurs dynamiques structurales pendant et après un incendie, tout en maintenant leurs propriétés mécaniques à haute température et au feu.

4.4 EFFET DE LA POST-CUISSON

L'influence du temps de post-cuisson sur les propriétés mécaniques des préimprégnés utilisant les résines phénoliques a été étudiée en flexion trois point sur le préimprégné à base de formulation R702-010. Les éprouvettes ont été recuites dans une enceinte thermique à 100°C. L'influence de cinq durées de cuissons a été étudiée : 4, 8, 24, 48 et 96 heures. Dans la littérature [12], 100°C est considéré comme la température optimale pour la post-cuisson de la résine phénolique. D'après cette référence, il n'existe aucun risque de perte des caractéristiques si la température dépasse cette valeur. D'autre part, comme on l'a déjà vu (section 4.3.1) une température de 100°C n'a aucun effet négatif sur les propriétés mécaniques. Ainsi, une température de 100°C pour la post-cuisson semble être une valeur raisonnable.

Le tableau 4.12 rassemble les résultats obtenus pour les essais de flexion et de cisaillement interlaminaire sur le préimprégné de résine R702-010 moulé par deux procédés différents de moulage (contrôle épaisseur et contrôle pression).

Tableau 4.12 - Valeurs du module élastique et de la contrainte à la rupture en flexion et du cisaillement interlaminaire du préimprégné constitué de résine R702-010 obtenues pour différentes durées de post cuisson à T = 100°C.

Procédé de moulage	**Propriétés**	**Temps de post-cuisson (heures)**					
		0	**4**	**8**	**24**	**48**	**96**
Épaisseur contrôlée	Module élastique (MPa)	20100	22200	26400	30000	30200	30400
	Contrainte à la rupture en flexion (MPa)	215	279	285	307	312	305
	Contrainte à la rupture en cisaillement interlaminaire (MPa)	10.8	11.6	12.3	11.5	10.1	9.9
Pression contrôlée	Module élastique (MPa)	33400	35700	39500	44500	46600	46300
	Contrainte à la rupture en flexion (MPa)	275	316	329	343	332	333

Ces résultats sont reportés sur les figures 4.24 et 4.25. On observe toutefois une légère augmentation de E_s et de σ_{max} à partir de 24 heures de post cuisson, suivie ensuite d'une stabilisation. Il est possible que le temps assez élevé de post-cuisson aient deux types d'effet :

- une réticulation plus poussée de la résine;
- une relaxation des contraintes internes.

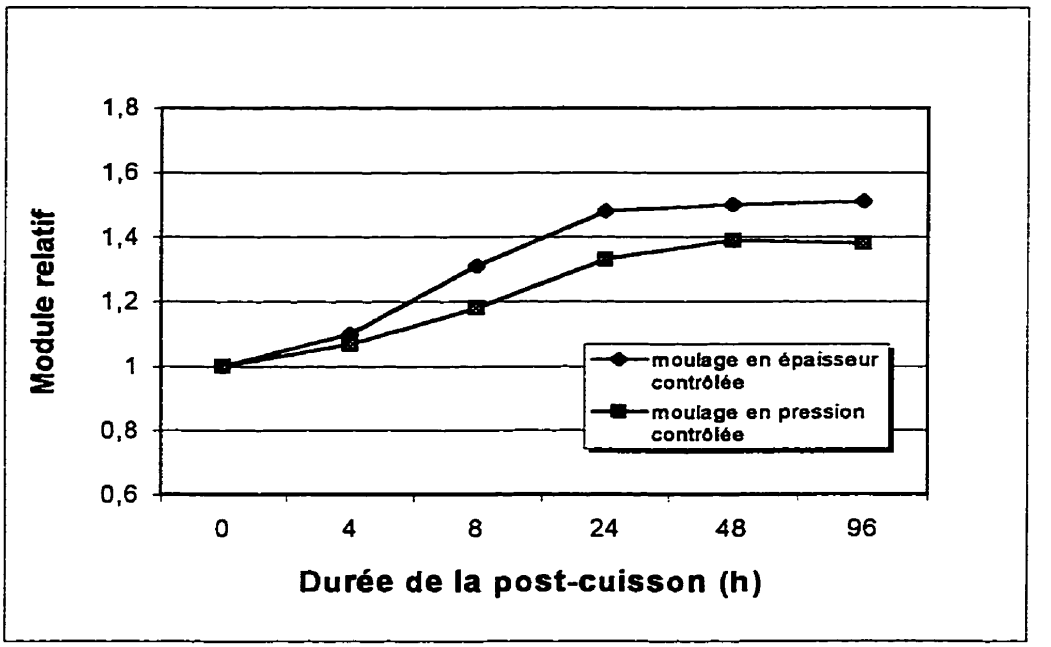


Figure 4.24 - Évolution du module relatif en fonction du temps de post-cuisson

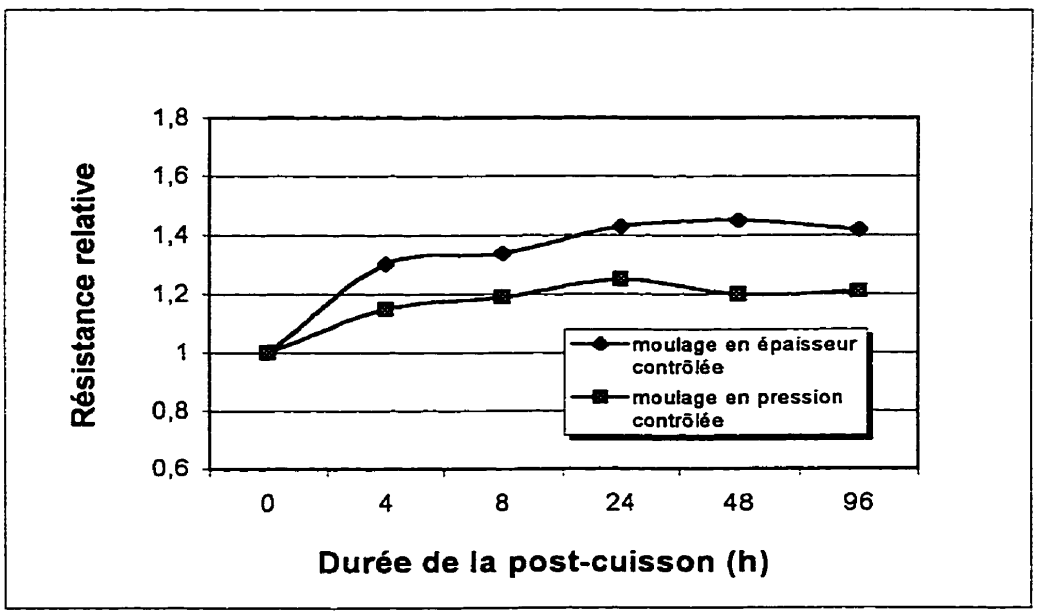


Figure 4.25 - Évolution de la résistance relative (σ_{maxT} /$\sigma_{maxTamb.}$) en fonction du temps de post-cuisson

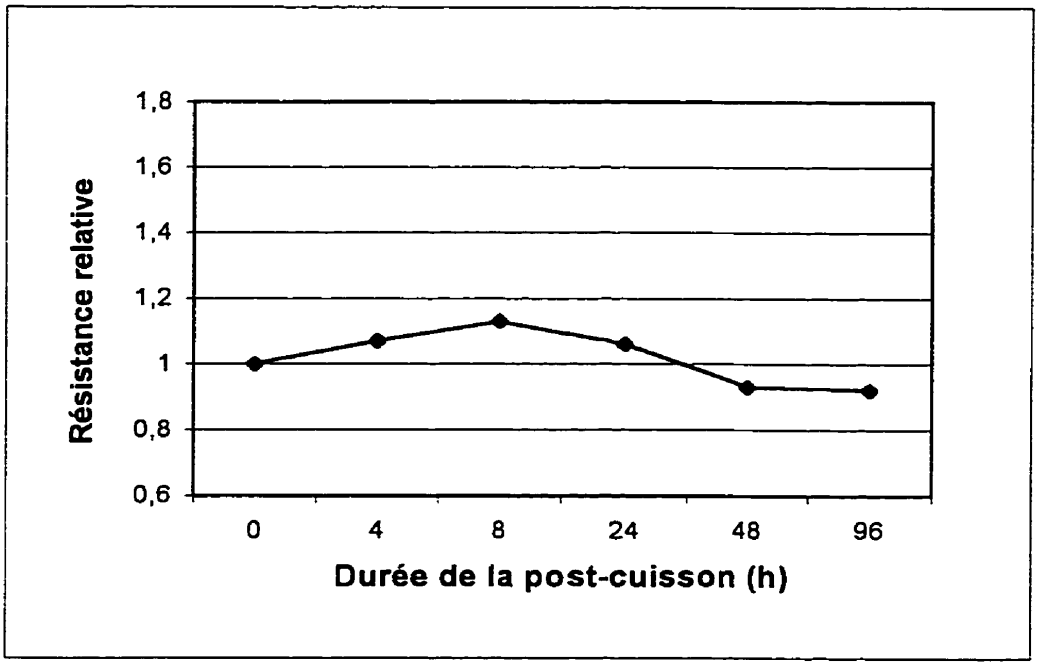


Figure 4.26 -Évolution de la résistance relative ($\tau_{13\ maxT}$ / $\tau_{13\ maxTamb}$) en fonction du temps de post-cuisson

Selon les courbes présentées aux Figures 4.24 et 4.25, on observe une augmentation de la contrainte à la rupture de 40 % et de 50 % pour le module élastique du composite à base de résine R702-010 après 24 heures de post-cuisson moulé en épaisseur contrôlée et 25 % et 33 % respectivement pour celui moulé sous pression. En comparant les résultats obtenus de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité pour cette recette moulée avec deux procédés différents de moulage après 24 heures de post-cuisson à 100°C, nous voyons respectivement une augmentation de 10 % et 50 % pour la contrainte à la rupture et le module d'élasticité en appliquant une pression d'environ 1.4 MPa (200 psi). Comme observé à la Figure 4.26, l'effet de la post-cuisson

sur la contrainte à la rupture en cisaillement interlaminaire est faible, ceci étant dû à la présence d'un fort pourcentage de microvides dans le composite.

De manière à évaluer l'effet de la pression sur les propriétés mécaniques en présence de post-cuisson, vis-à-vis de celles obtenues à la section 4.2.2, nous pouvons dire que l'effet de la pression après une durée de post-cuisson est inférieur à celui en absence de post-cuisson. Comme nous l'avons déjà montré, l'application d'une pression augmente la contrainte à la rupture du composite à base de résine phénolique, mais n'augmente pas la charge qu'il peut supporter. Ceci est plus sensible dans les composites post-cuits.

4.5 HOMOGÉNÉITÉ

L'observation au microscope électronique de la section des échantillons nous permet d'évaluer l'homogénéité des composites étudiés. La Figure 4.27 montre la section d'un échantillon ayant un pourcentage volumique de fibres très élevé, de sorte que celles-ci sont pratiquement collées les unes sur les autres.

Une vue plus générale des sections des échantillons permet de mieux visualiser une bonne homogénéité dans la distribution des fibres (sous forme satin) préimprégnées dans la résine et une bonne homogénéité dans le diamètre des fibres.

Figure 4.27 -Section de rupture d'un composite à partir de préimprégné à base de résine phénolique testé en flexion trois points

CONCLUSION

Ce rapport présente l'avancement des connaissances actuelles relatives aux préimprégnés à base de résine phénolique et aux modes de mûrissement auxquels ils sont soumis en fonction des formulations de résines. Diverses propriétés physiques des résines et des préimprégnés à base de ces résines ont été étudiées en fonction du temps de mûrissement. Ainsi, deux types de moulage de ces matériaux (sous pression et sans pression) ont été étudiés à travers les essais mécaniques. Enfin, une série d'essais mécaniques effectuée sur les meilleures recettes a permis d'étudier l'influence de la température sur le comportement mécanique de ces stratifiés.

Dans une première étape, nous avons étudié les propriétés physiques de douze formulations de résines phénoliques développées sans catalyseur acide et la variation de ces propriétés en fonction du temps de mûrissement à température ambiante. Le but était de déterminer de manière optimale le procédé de laminage, les conditions de livraison et d'entreposage ainsi que le système de moulage afin d'obtenir une qualité convenable et économique du préimprégné.

Les essais de viscosité ont montré que nous pouvions obtenir trois classes différentes de préimprégnés basés sur ces formulations selon les besoins des industries avec trois vitesses de mûrissement, rapide (3 à 4 jours), moyen (7 à 9 jours) et lent (14 à

25 jours) à la température ambiante. En changeant la composition des mélanges, on peut obtenir le temps de gel souhaité.

D'autre part, nous avons vu que l'absence d'acide dans le préimprégné (pH = 6 à 7) permettait de le mouler dans un moule courant, sans recourir à l'utilisation d'un moule en acier inoxydable.

Au cours de la seconde étape, les propriétés du produit moulé (en moulage à épaisseur contrôlée) ont été mesurées suivant la direction (longitudinale) de la fibre de verre (satin) et diagonalement à celle-ci dans certains cas à l'aide d'essais de flexion trois points. Les propriétés étudiées étaient : la contrainte de cisaillement, la contrainte à la rupture et le module d'élasticité. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que les propriétés mécaniques dépendaient de la formulation des résines utilisées dans les préimprégnés. Ces résultats ont montré également qu'en raison de la présence de microvides en forte proportion (environ 12 %), la résistance en cisaillement de ces matériaux était très faible, alors que pour la contrainte à la rupture, les résultats étaient comparables avec les composites à base des résines phénoliques classiques avec une moyenne d'environ 190 MPa. Ainsi, ces résultats nous ont permis de choisir la meilleure formulation de résine dans chaque classe de résine phénolique afin d'avoir trois préimprégnés avec trois vitesses de mûrissement différentes. Ces recettes sont R404-020, R454-015 et R702-010 issues des classes A, B et C respectivement.

Les micrographies produites par microscopie électronique confirment la comparaison faite pour les comportements des composites moulés de deux façons différentes à partir des courbes de contraintes-déformation. Ainsi, ils montrent l'homogénéité des matériaux testés, qui assure la confiance des résultats obtenus dans cette étude.

De ce point de vue, les résultats des études expérimentales sur le laminé moulé sous pression d'environ 1.4 MPa (200 psi) ont montré une augmentation moyenne de 18 % pour la contrainte à la rupture et de 51 % pour le module d'élasticité des quatre recettes choisies. Tout d'abord, nous avons noté un accroissement intéressant des propriétés mécaniques après une post-cuisson de 24 heures à la température de 100°C.

Le troisième point qu'il faut souligner en guise de conclusion concerne l'évaluation de l'influence de ces deux derniers effets (post-cuisson et pression pendant le moulage). Par comparaison, nous avons constaté que l'effet de la post-cuisson sur les propriétés mécaniques des composites moulés sans pression (à partir de préimprégnés à bas de résines phénoliques) était supérieur à celui du moulage sous pression. Ce résultat, en plus de la facilité du moulage en épaisseur contrôlée vis-à-vis du moulage sous pression, nous a permis de fabriquer le composite (à base de ces formulations des résines phénoliques), en moulage en épaisseur contrôlée et de le faire post-recuire par la suite.

Finalement, en changeant la quantité des composantes de la formulation de la résine, on peut faire varier le t_G et les propriétés mécaniques du composite.

Enfin, en terme de performances mécaniques à haute température, les trois meilleures résines choisies tiennent largement la comparaison face aux autres matériaux composites et aussi aux systèmes de formulation de résines phénoliques dits classiques, courants sur le marché. À la différence des autres matériaux composites, les composites phénoliques testés dans cette étude conservent leurs propriétés mécaniques à haute température jusqu'à 92 % de leur résistance après 1 heure à 180°C.

BIBLIOGRAPHIE

[1] MALLICK, P. K. (1993). Fiber Reinforced Composites Materials, Manufacturing and Design. Marcel Dekker, Inc., New York.

[2] WEISS, J. et Bord, C. (1983). Les matériaux composites. Vol. 1 et 2, L'usine, Paris.

[3] GAY, D. (1997). Matériaux composites. 2e édition, Hermes, Paris.

[4] WIEDEMANN, G., ROUHE, H. et WIECHMANN, R. (1980).Relation Between Properties of Wetting and Impregnation, Technology and Application on FRP. 3rd International Conference on Composite Materials, Advanced Composites Materials, Paris, pp.1636-1651.

[5] VOVOR, M.T.G. (1993). Optimisation empirique de la consolidation des préimprégnés thermoplastiques. Mémoire de M.Sc.A., École Polytechnique de Montréal, Canada.

[6] CHRÉTIEN, G. (1986). Matériaux composites à matrice organique. Lavoisier Tec. & Doc., Paris.

[7] KNOP, A. et PILATO, L.A. (1985). Phenolic Resins. Springer-Verlag, New York.

[8] NIGEL A. et AL. (1997). RTM Processing of GRP-Phenolic Composite. Proceedings of the ICCM-11, Vol. 4, pp. 64-74.

[9] JENNINGS, D. et ORPIN, M. (1996). Phenolic Composites - No More Excuses. Composites Journal, No. 18.

[10] MARTINET, A. OGINSKI, J.C. et Valley, C. (1991). Press Molding Based on Phenolic Resin System. Composites, No. 3, pp. 191-198.

[11] CHTOUROU, H., CLERK, P. et FISA, B. (1998). Développement de préimprégnés pour le moulage sous presse et le moulage contact de composites à matrice thermodurcissable. Rapport final de projet synergie, École Polytechnique de Montréal, Canada.

[12] MEKJIAN, A. (1994). Phenolic RTM - A Boon to Mass Transit. 49th Annual Conference Composites Institute , Session 4-A/1-4.

[13] Cellobond FRP Phenolic Resins for Composites. (1994). B.P. Chemicals.

[14] TAVAKOLI, S.M. RALFREY, R.A. et PHILIPS, M.G. (1989). Compatibility of Commercial Chopped-Strand Mats with a Phenolic Resin System for Hand Laminating. Composites, Vol. 20, pp. 159-165.

[15] REDJEL, B. et CHARENTENAY, F.X. (1987). Comportement mécanique des matériaux composites SMC. Matériaux et Technique, pp. 221-228.

[16] GUPTA, M.K., HOCH, D.W. et SALEE, G. (1986). Phenolic Sheet Molding Compound. 31st International SAMPS Meeting, pp.1480-1487.

[17] GABRISCH H.J. et LINDENBERGER, G. (1993). The Use of Thermoset Composites in Transportation; their Behaviour. SAMPE Journal, 29, pp. 23-27.

[18] TAVAKOLI,S.M., AVELLA, A. et PHILIPS, M.G. (1990). Fiber/Resin Compatibility in Glass/Phenolic Laminating Systems. Composites Science and Technology, Vol. 39, pp. 127-145.

[19] KAMAL, M.R. (1974). Thermoset Characterization for Moldability Analysis. Polymer Engineering Science, Vol. 14, pp. 231-239.

[20] SUSPENE, L., PEZRON, E. et YANG, Y.S. (1994). Gel Prediction of Insaturated Resins from a Resin Molecular Aspect. Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 13.

[21] MALLICK, P.K. (1997). Composites Engineering Handbook. Marcel Dekker, New York.

[22] Engineered Materials Handbook. (1987). Vol. 1 (Composites) and 2 (Engineering Plastics), ASM International, Metals Park, OH.

[23] RAFAAT, M. H. (1986). Composites Panels, Analysis and Design. Lancaster, PA.

[24] LUTZ, A., FUNCK, R., HARMINA,T. et FRIEDRICH, K. (1997). A New Impregnation Tool for On-Line Manufacturing of Thermoplastic Composites. Proceedings of the 11th ICCM, Vol. 4, pp. 112-131.

ANNEXE I

Les courbes contrainte-déformation en flexion trois points pour 12 formulation de résine phénolique

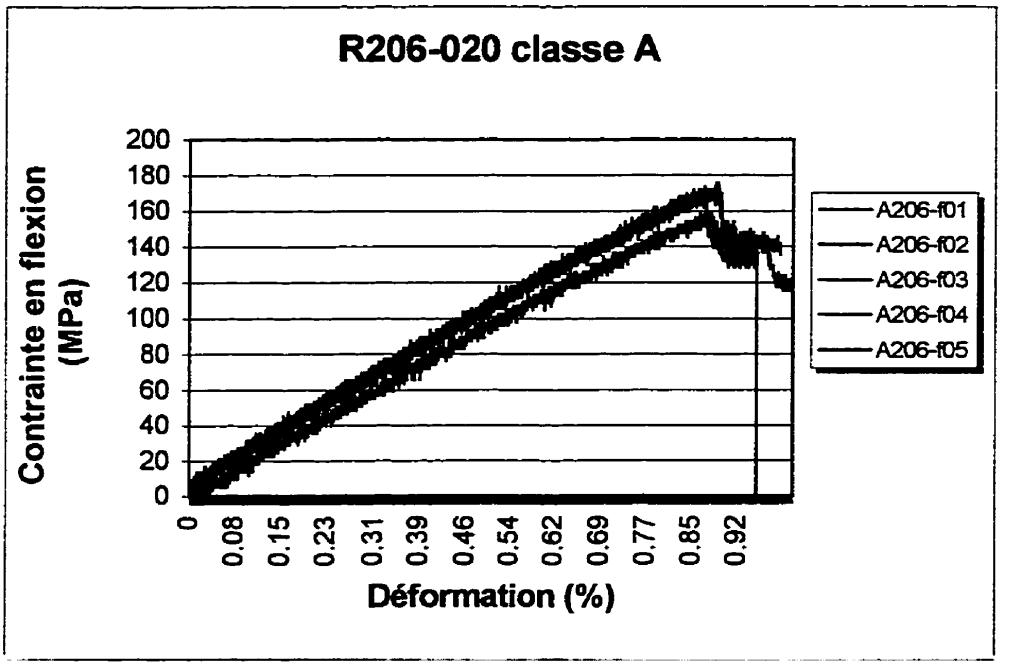


Figure A1 : contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R206-020

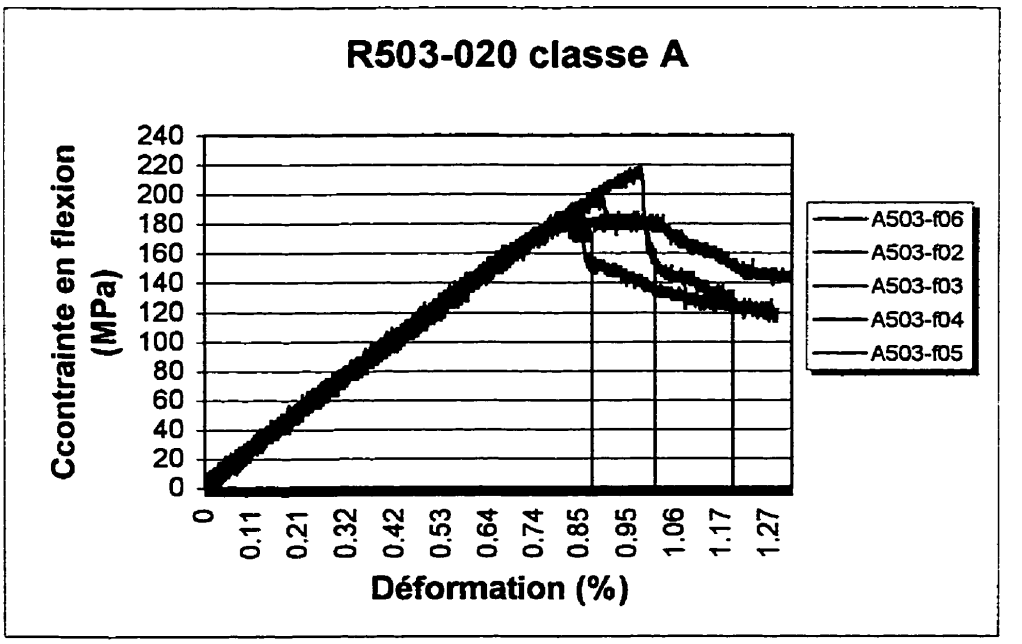


Figure A2 : *contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R503-020*

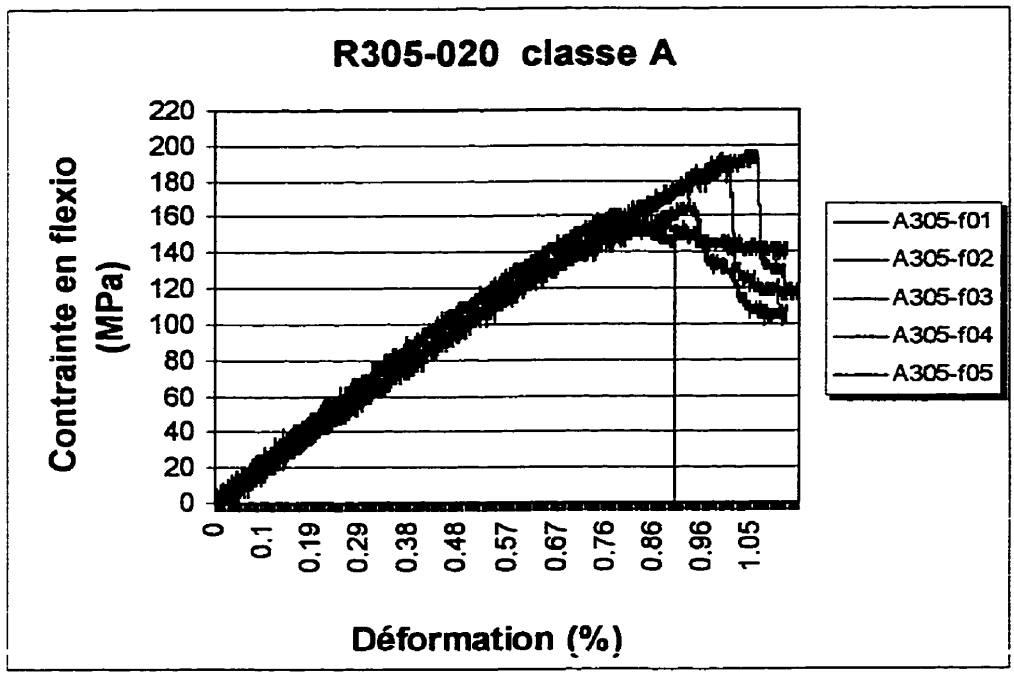


Figure A3 : *contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R305-020*

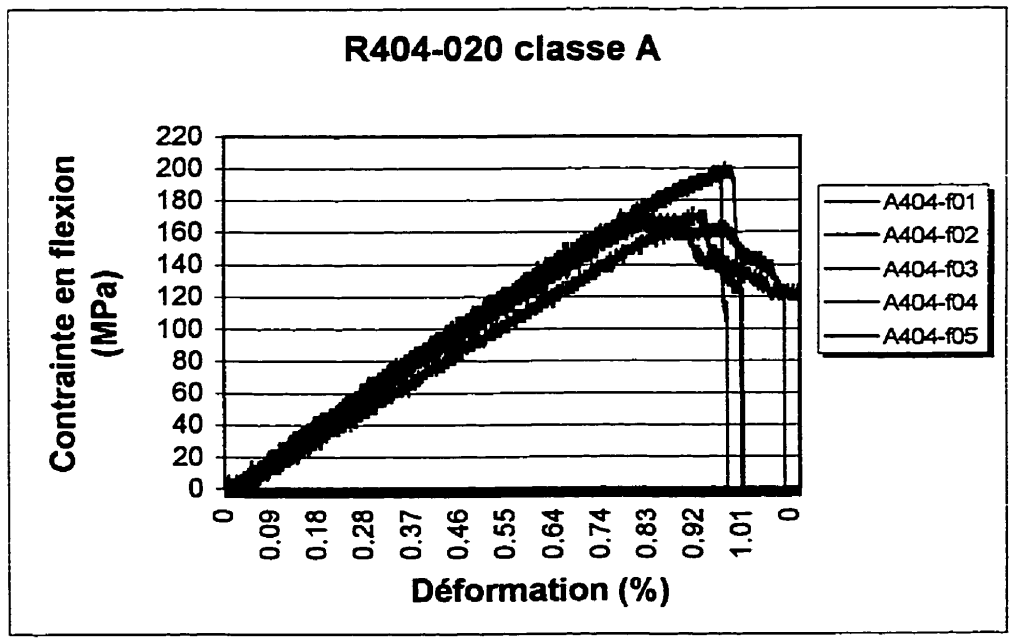


Figure A4 : *contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R404-020*

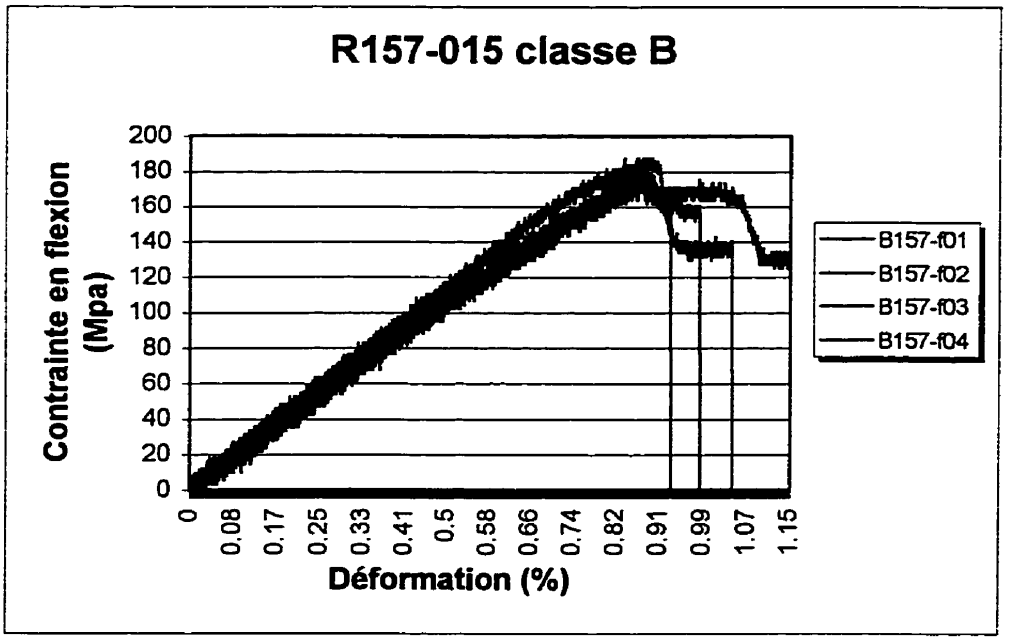


Figure A5 : *contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R157-015*

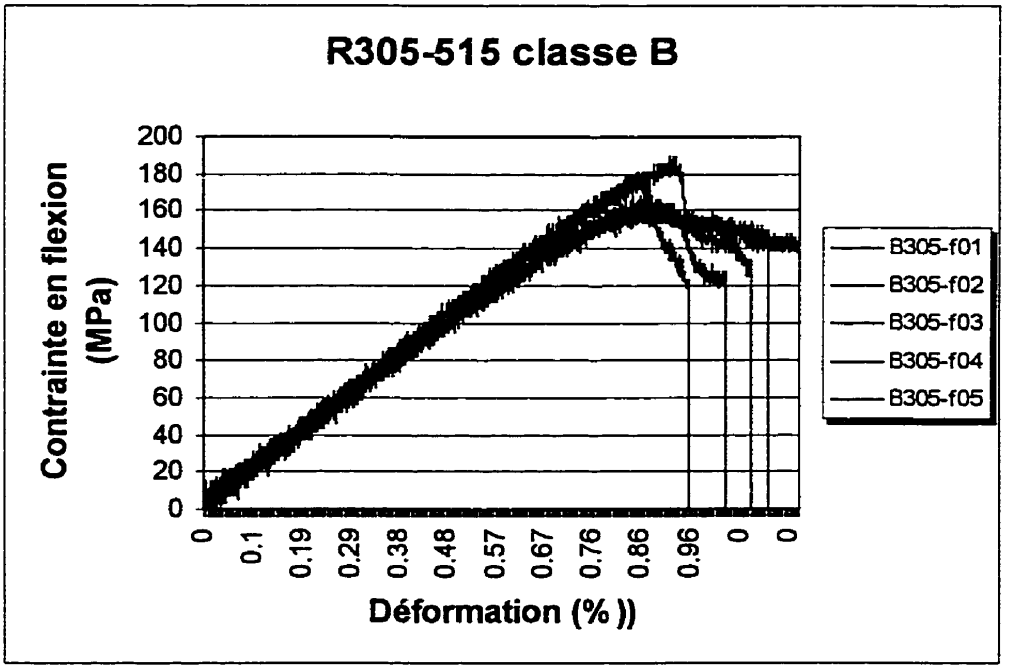


Figure A6 : *contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R305-515*

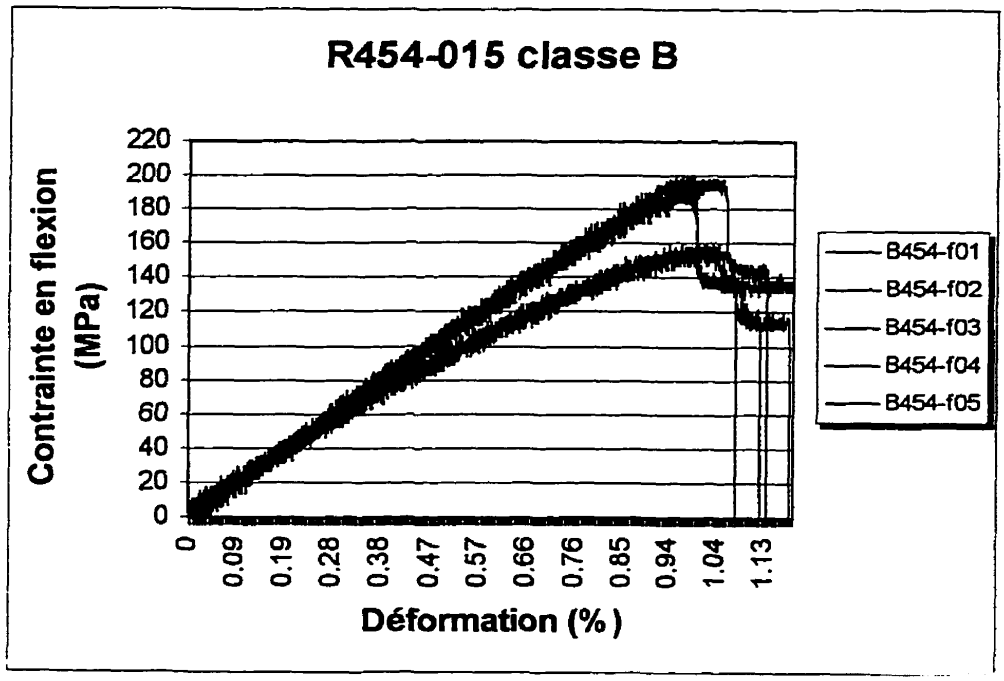


Figure A7 : *contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R454-015*

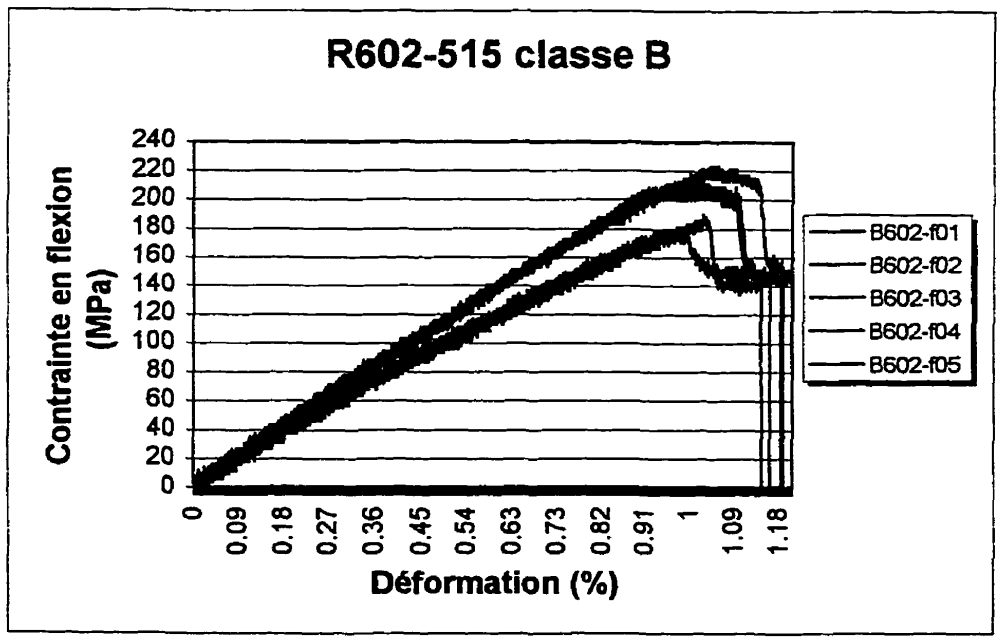


Figure A8 : *contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R602-515*

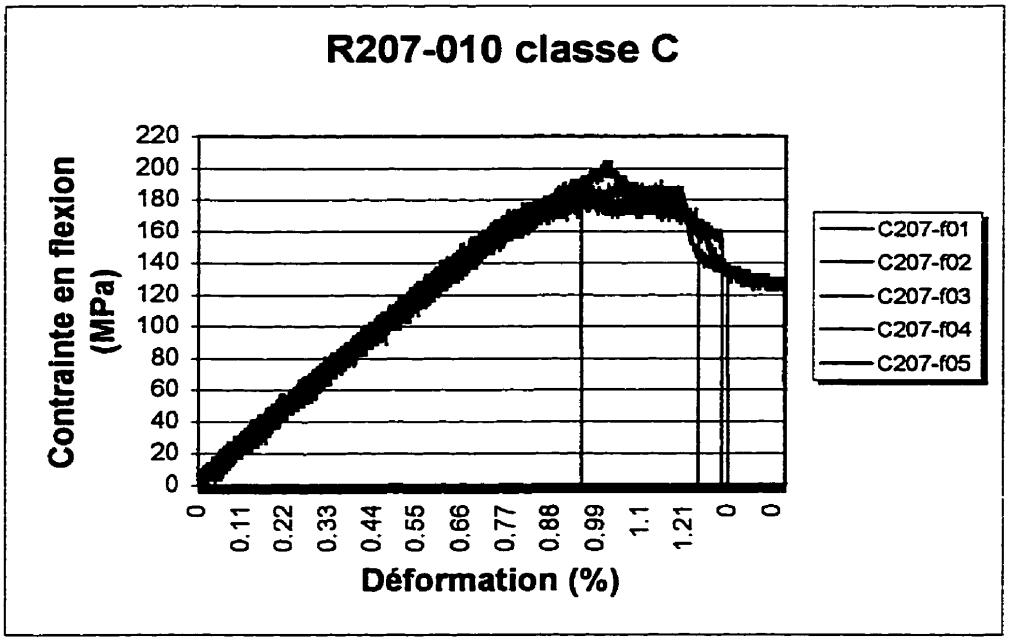


Figure A9 : *contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R207-010*

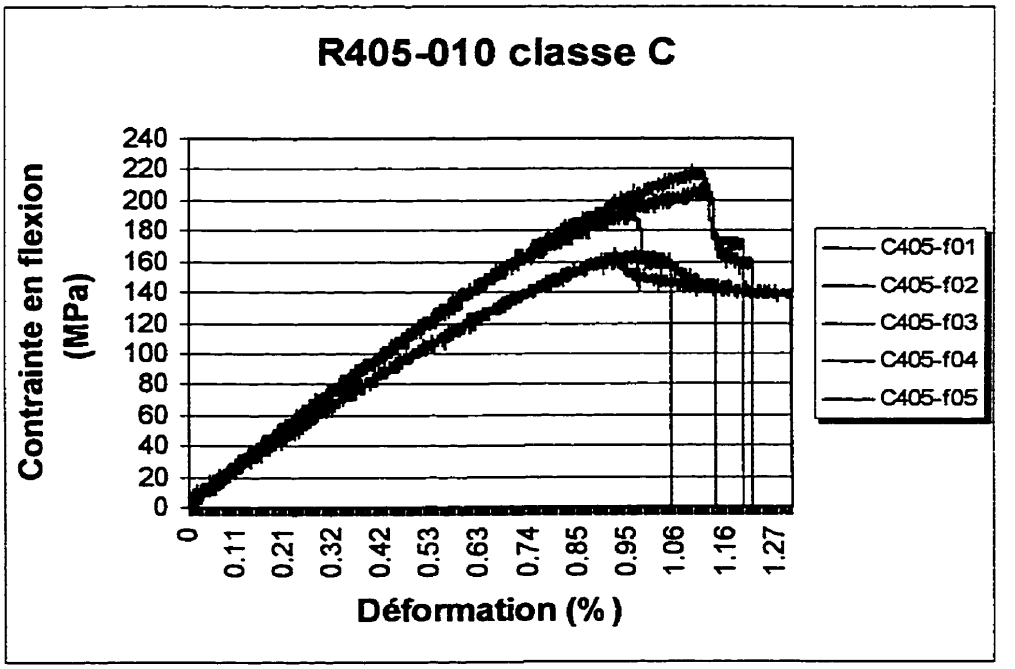


Figure A10 : *contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R405-010*

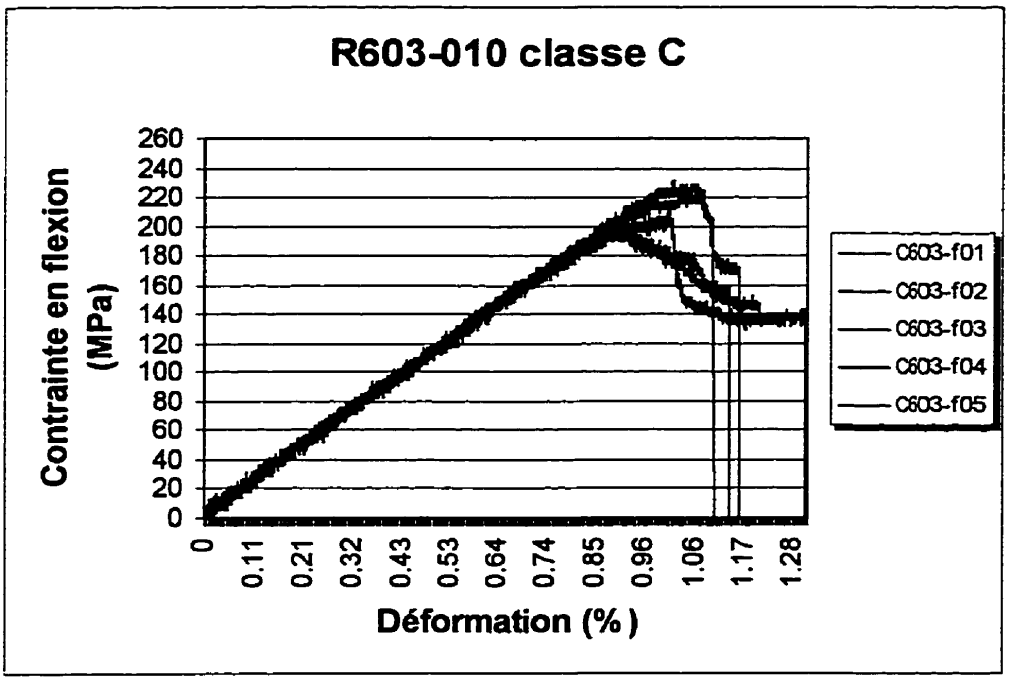


Figure A11 : *contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R603-010*

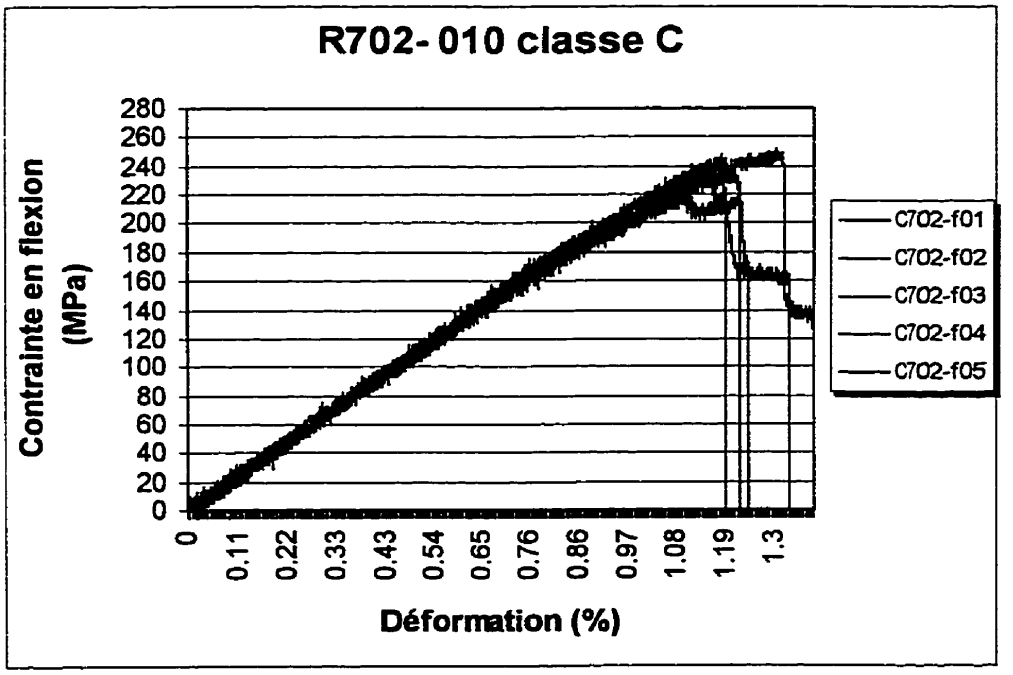


Figure A12 : *contrainte- déformation en flexion 3 points (l/h=32) pour la résine R702-010*