

Influence inattendue de la réticulation de matrices époxy sur la résistance en compression de composites à fibres continues

Unexpected influence of epoxy matrix cross-linking on the compressive strength of continuous fibre composites

Kylian Mahé-Flahaut¹, Cédric Bernard¹, Ahlem Bendaoued¹ et Vincent Keryvin¹

1 : Univ. Bretagne Sud,
UMR CNRS 6027 IRDL,
F-56321 Lorient

e-mail : kylian.mahe-flahaut@univ-ubs.fr, cedric.bernard@univ-ubs.fr,
ahlem.bendaoued@univ-ubs.fr et vincent.keryvin@univ-ubs.fr

Résumé

Les composites à matrice polymère renforcée de fibres continues de carbone (CFRP) sont largement utilisés pour leurs propriétés mécaniques, bien que leur résistance à la compression soit relativement faible, notamment sous forme de plis unidirectionnels (UD). Une étude multi-échelles a été réalisée pour comprendre comment le taux de réticulation de la résine influence la résistance en compression sens fibres de ces matériaux.

La résine époxy Se75 (Gurit) a été étudiée à travers trois cycles de cuisson produisant des degrés de réticulation variant de 92 à 100 % selon le cycle. Des essais mécaniques ont été réalisés à trois échelles : résine pure, pli UD, et stratifié (avec des fibres de carbone à module intermédiaire).

Les résultats montrent que le module de Young de la matrice, le module de cisaillement du pli UD, et la résistance en compression du composite diminuent avec l'augmentation du taux de réticulation. Le modèle de Budiansky et Fleck a permis d'expliquer ces observations, confirmant que la souplesse accrue de la résine à des taux de réticulation élevés se traduit par une baisse de la résistance en compression du composite.

Cette étude ouvre la voie à une meilleure compréhension et prédiction des propriétés mécaniques des composites en fonction du taux de réticulation, potentiellement applicable à d'autres systèmes de résine.

Abstract

Carbon fibre-reinforced polymer matrix composites (CFRP) are widely used for their mechanical properties, although their compressive strength is relatively low, particularly in the form of unidirectional (UD) plies. A multi-scale study was conducted to understand how the degree of resin cross-linking influences the fibre-direction compressive strength of these materials.

The epoxy resin Se75 (Gurit) was investigated through three curing cycles, producing degrees of cross-linking ranging from 92 to 100% depending on the cycle. Mechanical tests were conducted at three scales : pure resin, UD ply, and laminate (with intermediate modulus carbon fibres).

The results demonstrate that the Young's modulus of the matrix, the shear modulus of the UD ply, and the compressive strength of the composite decrease with increasing cross-linking. The Budiansky and Fleck model was used to explain these observations, confirming that the increased flexibility of the resin at higher cross-linking levels results in a decrease in the compressive strength of the composite.

This study paves the way for a better understanding and prediction of the mechanical properties of composites as a function of cross-linking, potentially applicable to other resin systems.

Mots Clés : Résistance en compression ; Cuisson ; Thermodurcissable ; Époxy ; Réticulation ; Multi-échelles

Keywords : Compressive strength ; Curing ; Thermoset ; Epoxy ; Polymerisation ; Multi-scale

1. Contexte

Les composites à matrice polymère renforcée de fibres continues de carbone (CFRP) sont largement utilisés pour leurs propriétés spécifiques, notamment une haute rigidité et une grande résistance. Cependant, du point de vue de la conception, leur point faible réside dans leur résistance relativement faible

résistance à la compression, en particulier lorsqu'ils se présentent sous la forme de plis unidirectionnels (UD). Une bonne estimation de cette propriété est essentielle pour assurer la fiabilité et la performance des structures composites.

Il est communément admis au sein des communautés de chercheurs et d'industriels que les meilleures propriétés mécaniques des composites sont atteintes lorsque la cuisson est "complète", c'est-à-dire lorsque la résine est totalement réticulée. Or, les fiches techniques de certaines résines indiquent que leur module de traction est plus élevé lorsque la réticulation n'est pas totale [1]. Ce phénomène a été confirmé par une étude de Marks et Snelgrove [2], qui ont montré que le module d'Young de cinq systèmes de résines thermodurcissables diminue lorsque le taux de réticulation augmente, de l'ordre de 25 à 30 % entre le point de gel et la réticulation totale.

À la lumière de ces résultats, nous nous demandons si cette évolution des propriétés des résines avec le taux de réticulation se traduit par une évolution équivalente des propriétés mécaniques à l'échelle de la structure composite. En particulier, quel est l'impact du taux de réticulation sur la résistance en compression ? En admettant que le mode de rupture des UD est le micro-flambage plastique sous forme de bandes de pliage, tel que proposé par Budiansky et Fleck [3], la résistance en compression est dépendante, entre autres facteurs, de la rigidité en cisaillement du pli. Celle-ci est fortement liée à la rigidité en cisaillement de la matrice, qui dépend directement de son module d'Young. Une baisse du module de la matrice devrait donc se traduire par une baisse de la résistance en compression du composite.

Pour répondre à cette question, nous avons réalisé une étude multi-échelles dont l'élément commun est une résine époxy présentant les caractéristiques décrites précédemment.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Matériaux et mise en œuvre

La résine Se75 (Gurit), connue pour l'évolution non monotone de sa rigidité en fonction du taux de réticulation [1], est notre objet d'étude. Trois cycles de cuisson (A, B et C) permettant d'obtenir des modules de traction très différents (3.8 ; 3.4 ; 3.0 GPa respectivement [1]) sont utilisés :

- Cycle A : 2°C/min jusqu'à 70°C et maintien 12 h
- Cycle B : 2°C/min jusqu'à 80°C et maintien 6 h
- Cycle C : 2°C/min jusqu'à 120°C et maintien 45 min

Les blocs de résine purs cuits suivant ces cycles ont été fournis par Gurit. Les composites fabriqués à partir de cette résine sont des composites unidirectionnels à fibre continue de carbone (module intermédiaire, IM2C, Hexcel, France) avec un grammage de 300 g/m². Des stratifiés sont fabriqués en drapage manuel puis cuits sous étuve suivant les cycles décrits précédemment. Ce sont des bibiais [+45°/-45°]_{2S} comportant 8 plis et des "quasi-unidirectionnels" [+45°/-45°/0°₁₀/+45°/-45°/0°₅]_S comportant 38 plis. Les stratifiés vont nous permettre de déterminer le comportement en cisaillement du pli UD alors que les quasi-UD permettent de mesurer la résistance en compression sens fibres.

Les **trois mêmes cycles** ont donc été mis en œuvre aux trois échelles d'étude – celles de la résine seule, du pli UD et du stratifié.

2.2. Réticulation et microstructure

Des essais de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisés à l'aide d'un appareil Mettler-Toledo DSC 822E (USA) à une vitesse de 20°C par minute sur chacun des objets d'étude. L'enthalpie résiduelle a été mesurée sur le composite pré-imprégné cru ainsi que sur les objets cuits selon différents cycles. Les degrés de conversion ont été calculés en comparant l'état cuit à l'état cru. L'idée est de pouvoir comparer si les degrés de réticulation sont les mêmes à toutes les échelles, ce qui est le cas, quelquefois à 1 ou 2 % près.

La fraction volumique de fibres des plis unidirectionnels (UD) a été déterminée à partir du grammage et de l'épaisseur des plis, ainsi que de la masse volumique des fibres, pour les deux stratifiés. Aucune

différence notable n'a été observée, et la fraction volumique de fibres s'est avérée être d'environ 55 ± 1 %.

L'angle de désalignement initial des fibres dans les trois lots quasi-UD a été mesuré par la méthode stéréologique de Yurgartis [4]. Cette méthode consiste à effectuer des coupes à certains angles sur les échantillons, générant ainsi des ellipses à partir des fibres circulaires IM2C. La mesure des caractéristiques géométriques de ces ellipses permet d'obtenir une distribution des angles, centrée sur l'angle de coupe, dont l'écart-type constitue ce que l'on appelle l'angle de désalignement. Une fois de plus, cette mesure a révélé que les trois composites ne présentaient pas de différence significative, avec un angle de désalignement (écart-type de la distribution des désalignements) de $1,05 \pm 0,05^\circ$.

2.3. Caractérisation mécanique

Pour chacun des trois cycles de cuisson, des essais mécaniques ont été mis en œuvre :

- Échelle de la résine pure : des essais de traction uniaxiale sont entrepris pour déterminer le comportement mécanique avec, par exemple, le module de traction E_m ;
- Échelle du pli UD : des essais de traction sur bibiais $[+45/-45]_s$ sont effectués pour mesurer le comportement en cisaillement du pli UD en extrayant le module de cisaillement plan de l'UD G_{UD} et les paramètres de non-linéarité en utilisant une loi de Ramberg-Osgood ;
- Échelle du stratifié : des essais de flexion quatre points (F4P) sont mis en œuvre pour mesurer la résistance en compression de l'UD le plus chargé σ_{UD}^{fail} dans le stratifié. Le protocole expérimental et la méthode de dépouillement spécifiques sont détaillés dans les références [5, 6, 7].

3. Résultats

Échelle	Toutes	Résine	Pli	Stratifié	Stratifié
Propriété	Réticulation	E_m	G_{UD}	σ_{UD}^{fail}	X_C
Unité	[%]	[GPa]	[GPa]	[MPa]	[MPa]
Cycle A	92 ± 0.1	3.62 ± 0.08	4.79 ± 0.09	1549 ± 64	1598 ± 75
Cycle B	$95 \pm 1.$	$3.40 [1]$	4.48 ± 0.13	1446 ± 58	1426 ± 92
Cycle C	99.8 ± 0.2	2.87 ± 0.05	3.64 ± 0.13	1363 ± 56	1171 ± 67

TAB. 1. – Résultats expérimentaux suivant le cycle de cuisson utilisé et estimation de la résistance en compression (X_C).

Les principaux résultats sont résumés dans le Tableau 1 et de façon graphique sur la Figure 1.

Les degrés de réticulation aux différentes échelles vont de 92 à 100 % (100 % correspondant à la réticulation complète) en allant du cycle A au cycle C. Comme attendu, le module de Young de la matrice E_m décroît quand le degré de réticulation augmente. En prenant comme référence l'état complètement cuit (cycle C), le module correspondant au cycle A est près de 30 % supérieur. Les mêmes constatations se font à l'échelle du pli UD pour le module de cisaillement G_{UD} et à l'échelle du stratifié pour la résistance en compression **dans les mêmes proportions**.

La résistance en compression peut être estimée par le modèle de Budiansky et Fleck [3] en prenant en compte le désalignement des fibres (effet du procédé de fabrication) et le comportement non-linéaire en cisaillement du pli UD (effet matériau, déterminé par les essais de traction à $\pm 45^\circ$) [8]. Dans le cas d'un stratifié quasi-UD soumis à un chargement de flexion (F4P), un effet de structure doit être pris en compte [9]. Cette démarche a été entreprise dans le cadre de cette étude et les tendances observées expérimentalement ont été retrouvées quantitativement dans les estimations.

Ces éléments permettent de répondre à la question initiale de cette étude. Le comportement, peu connu par les chercheurs et ingénieurs travaillant dans le domaine des matériaux composites, où la résine

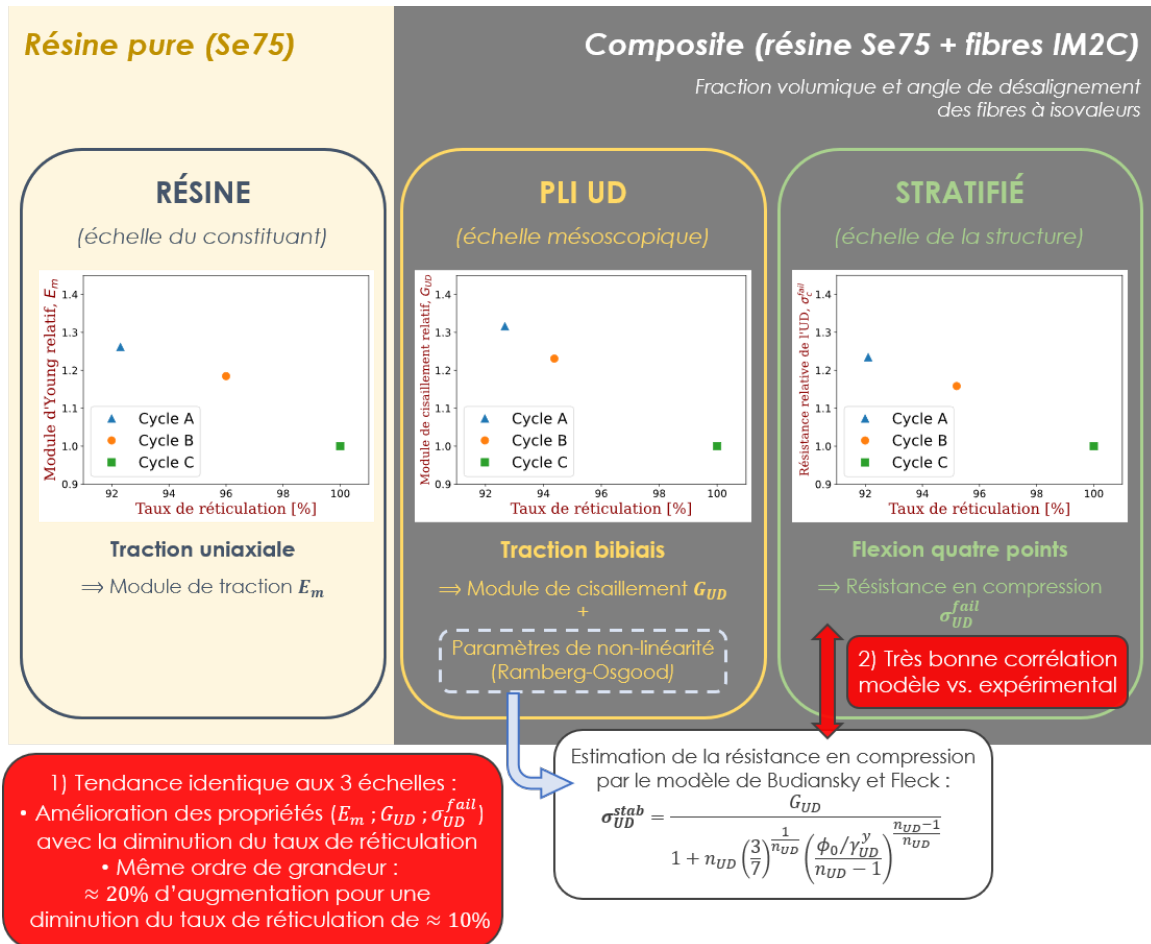


FIG. 1. – Synthèse de l'étude multi-échelles réalisée.

devient plus souple lorsque le degré de réticulation augmente, se propage de l'échelle de la résine seule à celle du pli unidirectionnel puis à celle du stratifié composite, dans les mêmes proportions. Cette propagation est complètement décrite par le modèle de Budiansky et Fleck [3, 9] qui peut permettre de conduire des études entre deux ou trois échelles.

4. Conclusions et perspectives

Cette étude a été réalisée sur un unique système de résine. Une question se pose alors : est-il possible de généraliser cette observation à d'autres systèmes de résine ? La concordance des résultats entre les différentes échelles ouvre la porte à l'étude isolée d'une propriété mécanique à une des trois échelles pour en déduire l'évolution du comportement mécanique due à un changement de taux de réticulation aux autres échelles. Par exemple, un simple essai de traction biaxiaux permettrait d'estimer les nouvelles performances en compression d'un stratifié suite à un changement de cycle de cuisson, sans devoir réaliser d'essai à l'échelle de la structure (e.g. F4P).

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier chaleureusement Mme Isabelle Pillin et MM. Pierre-Yves Méchin, Emmanuel Fabing et Antoine Le Palabe pour des discussions fructueuses.

Références

- [1] « Gurit Product Datasheet. Se75 - High Performance Prepreg System » <https://www.gurit.com>, 2023.
- [2] M. J. Marks, R. V. Snelgrove « Effect of Conversion on the Structure-Property Relationships of Amine-Cured Epoxy Thermosets », *ACS Applied Materials & Interfaces* Vol. 1 n° 4, pp. 921–926, 2009, ISSN 1944-8244.
- [3] B. Budiansky, N. A. Fleck « Compressive Failure of Fibre Composites », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* Vol. 41 n° 1, pp. 183–211, 1993, ISSN 0022-5096.
- [4] S. W. Yurgartis « Measurement of Small Angle Fiber Misalignments in Continuous Fiber Composites », *Composites Science and Technology* Vol. 30 n° 4, pp. 279–293, 1987, ISSN 0266-3538.
- [5] V. Keryvin, A. Marchandise, P. Y. Mechin, J. C. Grandidier « Determination of the Longitudinal Non Linear Elastic Behaviour and Compressive Strength of a CFRP Ply by Bending Tests on Laminates », *Composites Part B : Engineering* Vol. 187, pp. 107863, 2020, ISSN 1359-8368.
- [6] V. Keryvin, A. Marchandise, J. C. Grandidier « Non-Linear Elastic Longitudinal Behaviour of Continuous Carbon Fibres/Epoxy Matrix Composite Laminae : Material or Geometrical Feature? », *Composites Part B : Engineering* Vol. 247, pp. 110329, 2022, ISSN 1359-8368.
- [7] A. Marchandise, V. Keryvin, Y. Grohens, R. Le Borgne « Influence of the Lay-up and Curing Steps in the Manufacturing Process of Thick Laminate Composites on Their Compressive Strength », *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* Vol. 164, pp. 107302, 2023, ISSN 1359-835X.
- [8] P. Y. Mechin, V. Keryvin, J. C. Grandidier, D. Glehen « An Experimental Protocol to Measure the Parameters Affecting the Compressive Strength of CFRP with a Fibre Micro-Buckling Failure Criterion », *Composite Structures* Vol. 211, pp. 154–162, 2019, ISSN 0263-8223.
- [9] J. C. Grandidier, P. Casari, C. Jochum « A Fibre Direction Compressive Failure Criterion for Long Fibre Laminates at Ply Scale, Including Stacking Sequence and Laminate Thickness Effects », *Composite Structures* Vol. 94 n° 12, pp. 3799–3806, 2012, ISSN 0263-8223.
- [10] V. Keryvin, P. Y. Méchin, E. Fabing, I. Pillin, K. Mahé-Flahaut, A. Le Palabe « Counter-Intuitive Effect of the Degree of Cure of Epoxy Resins on the Compressive Strength of Continuous Fibre Composites », *Composites Part B : Engineering* Vol. 287, pp. 111836, 2024, ISSN 1359-8368.