

Partie 4 : Les composites renforcés de fibres de carbone

Introduction

Les fibres de carbone sont apparues d'abord dans le secteur aéronautique dans les années 80. Aujourd'hui, dans les avions, les structures en composite renforcé de ces matériaux concernent toutes les pièces primaires, y compris les ailes et le fuselage.

Ces fibres ont ensuite conquis progressivement les secteurs du sport et de l'industrie à partir des années 90. Aujourd'hui, la gamme des fibres de carbone sur le marché est de plus en plus vaste et elles font leur apparition dans les applications de masse et dans des créneaux de plus en plus variés, tirées par deux facteurs :

- D'une part, les prix ont connu une importante réduction et les fournisseurs sont devenus plus nombreux.
- D'autre part, la demande est forte pour des produits légers consommant moins d'énergie (automobile, aéronautique, éolien, électronique...).

Aujourd'hui, les composites sont toujours dominés largement (85%) par les fibres de verre, mais les fibres de carbone connaissent une belle croissance. Elles renforcent pour 72% des matrices époxy, pour 12% des polyester et pour 9% des phénoliques.

Le paysage industriel des fibres de carbone

Le spécialiste du marché des fibres de carbone Ch. Red (Composites Prévisions & Consulting LLC) estime que l'offre de fibres de carbone excède la demande et ce,

pour quelques années encore. En effet, le marché compte de nouveaux entrants et la productivité des installations existantes a été augmentée; par contre, certains marchés clients sont incertains (pales d'éoliennes) ou pourraient connaître une contraction.

Les fournisseurs de fibres de carbone à base de PAN sous forme de torons minces (66 % du marché) sont les suivants, par ordre décroissant de capacité: Toray Industries (Tokyo, Japan) – 31 %, Toho Tenax Co. Ltd. (Wuppertal, Germany) - 21%, Mitsubishi Rayon Co. Ltd. (Tokyo, Japan), Hexcel Inc. (Dublin, Calif.), Cytec Engineered Materials Inc. (Tempe, Ariz.) and Formosa Plastics Corp. (Taipei, Taiwan).

Les fournisseurs de fibres à plus de 24 000 brins sont Zoltek Inc. (St. Louis, Mo.) – 53%, SGL Group (Wiesbaden, Germany) - 27 %, Toho, PR China, Toray et quelques nouveaux petits producteurs chinois. La capacité totale de ce type de fibres ne représente que 50% de celle des torons minces.

Les nouveaux arrivants tels que Hyosung (Corée S), Sabic (Arabie Saoudite), DowAksa (Turquie), Alabuga Fiber (Russie) se concentrent sur la production de fibres industrielles dont le module est moins élevé : ces fibres sont destinées à d'autres marchés que l'high tech et l'aéronautique qui connaissent une croissance plus rapide. Ils sont cependant encore loin des producteurs de longue date.

Plusieurs nouvelles unités de fabrication de fibres de carbone sont planifiées, notamment en Chine, à court terme. Elles sont généralement associées à des producteurs de fibres acryliques, qui fournissent les précurseurs (PAN).

La capacité mondiale de production de fibres de carbone a été de 111 785 tonnes en 2012. Elle atteindra 156 845 t en 2016 et 169 300 t en 2020. Par rapport à ces capacités nominales, la production réelle ne représente qu'une partie, évaluée à 60% en 2012, 68% en 2016 et 72% en 2020.

Il existe quelque 100 grades commerciaux de fibres de carbone dont les 80-90% sont des fibres "standard"; les 10-20% restants sont des fibres à haut module ou à module intermédiaire.

En ce qui concerne la demande, le marché total des composites au carbone devrait passer de 14.6 milliards \$ en 2012 à 36 milliards \$ en 2020, avec une croissance moyenne de 13%/an, ce qui correspondra à une demande de 110 000 t de fibres de carbone. D'où la surcapacité évoquée plus haut. Cette situation pourrait contribuer à maintenir des prix compétitifs.

Les secteurs d'application

Une étude récente de Lux Research prévoit que la croissance du marché des composites au carbone (fibres, nanotubes, graphène) sera la plus grande dans

l'éolien et table sur une croissance de 16%/an d'ici 2020 et un doublement d'ici 5 ans. Les secteurs les plus prometteurs sont l'aéronautique, l'éolien, l'automobile. Le marché du pétrole et du gaz ne connaîtra qu'une croissance relativement lente – 5%/an - due au conservatisme de ce créneau. Le sport ne forme pas un secteur important en volume, mais les clients sont prêts à payer pour des performances.

L'aéronautique

Les structures aéronautiques demeurent l'application phare des composites à fibres de carbone à haut module, notamment en remplacement de l'aluminium.

Le secteur militaire est demandeur de nombreux produits différents - hélicoptères, satellites, roquettes, jets...- avec des exigences importantes en termes de matériaux : les températures sont extrêmes et les environnements variés, depuis les radiations pour les engins spatiaux jusqu'aux atmosphères océaniques pour les jets. Les avancées acquises ont été - et sont toujours - transférées au secteur de l'aviation commerciale.

Grâce à des fibres plus résistantes, plus rigides et à des résines plus ductiles, les composites thermosensibles se sont imposés dans les composants structureaux - fuselage, ailes, substructures. 50% de la structure du Boeing 787 ou de l'A350 XWB sont des composites, contre 8% pour la génération précédente. Les composites interviennent aussi dans les ailes, les empennages et d'autres composants dans des avions de toutes tailles, des engins volants ou des drones.

La demande en fibres de carbone du secteur de l'aéronautique en 2015 devrait représenter plus de 13 000 t dont 60% pour l'aviation commerciale.

L'industrie aéronautique est en développement et l'avenir des composites y est assurée. Mais le taux de croissance comporte quand même un facteur d'incertitude lié à des retards et dépassements de coûts pouvant entraîner des suppressions de commandes qui représentent des quantités non négligeables de composites.

En aéronautique, les pièces composites sont souvent de grandes structures (10 m par exemple), ce qui pose des défis particuliers aux concepteurs :

- des distorsions de forme dues aux effets thermiques;
- des déformations dans les tissus lors de la fabrication;
- des difficultés de mesure sur les grandes structures qui peuvent être relativement flexibles;
- des problèmes de manutention lors de l'assemblage des structures;
- des problèmes de rentabilité propres aux opérations de placement des fibres.

Ces questions sont de mieux en mieux maîtrisées, mais des évolutions sont encore possibles. Des développements portent sur :

- les matériaux multifonctionnels : structurels, conducteurs thermiques, résistants à des environnements variés;

- l'accélération des temps de cuisson;
- l'accélération des temps de conception et de mise sur le marché;
- la certification et la qualification des matériaux;
- le testing.

Les composites thermoplastiques sont limités aux aménagements intérieurs. Cependant, leur grande ténacité permet des conceptions légères. Leur mise en œuvre est rapide et robuste. Ils ont de bonnes propriétés FST (fire, smoke, toxicity) et sont recyclables. Et donc, les développements se poursuivent vers des pièces structurales comme des pièces de bords d'attaque d'aile en polyphénylène sulfone ou des cloisons en polyétherimide + carbone.

L'automobile

En 2050, il y aura 2.5 milliards de véhicules dans le monde, ce qui représente une production de 100 000 autos/an.

Le défi écologique est donc de taille. En Europe, les objectifs de réduction des émissions sont d'atteindre 125 g/km en 2015 et 95 g/km en 2020. On sait qu'un gain de 10% en masse permet de gagner 7% en consommation. Il faut gagner 200 kg/véhicule à l'horizon 2015-2020.

Réduction de la consommation de carburant, diminution des émissions de gaz à effet de serre, réduction de la consommation de matières,... Les composites sont en tête des développements dans cet axe, avec, en tête, l'Allemagne et le Japon. Il serait possible de gagner 50-60 % en poids en remplaçant l'acier des véhicules électriques et 30% en remplaçant l'aluminium par des composites à fibres de carbone.

Le besoin en composites de l'automobile est très élevé. Le Japonais Teijin calcule que, pour atteindre les objectifs de réduction des émissions de CO₂, les composites carbone atteindront 5-7% de tous les nouveaux véhicules en 2020.

Les faibles marges de l'industrie automobile et les longs processus de développement ont ralenti l'introduction des composites au carbone dans l'automobile, mais la croissance dans les années à venir sera importante, 17%/an. De nouvelles conceptions comme les véhicules électriques et hybrides permettent de repenser de nombreuses pièces.

Une étape décisive dans le processus d'introduction durable des composites renforcés de carbone dans l'automobile a été franchie par la sortie de la BMWi3. Ce véhicule tout électrique est équipée d'une cellule passager en composite renforcé de fibres de carbone. Elle sera produite à 30 000 unités par an et résulte d'un partenariat entre BMW et SGL Group qui a construit une unité de production spécifique pour cette application.

Du succès de cette production dépendra le développement des composites dans les véhicules de série (plusieurs dizaines de milliers par an). Il faudra en tout cas repenser la conception, revoir les procédés et faire appel à l'automatisation.

- Pour garantir de bonnes résistances mécaniques, il faut maîtriser l'alignement des fibres, la manipulation des préformes et leur dépôt dans les outils; jusqu'ici les techniques pour ce faire étaient surtout manuelles, lentes, difficiles à automatiser.
- Les techniques de mise en œuvre (RTM, compression,) qui doivent être intégrées dans les lignes automatisées de production de grandes séries doivent être optimisées dans cette perspective. Les temps de cycle qui comprennent les temps d'imprégnation, de polymérisation, de cuisson doivent être raccourcis.

Ainsi, par exemple, les constructeurs de machines allemands Dieffenbacher et KraussMaffei se sont associés pour développer de telles lignes automatisées pour le procédé RTM à haute pression (HP-RTM). Ces systèmes comprennent une unité de fabrication de préformes, une presse de mise en forme et une station de finition. Des firmes comme BMW, Audi ou Daimler se sont déjà équipées.

Globe Machine Manufacturing (US) a développé une presse étanche out-of-autoclave à haute vitesse. Le temps de cycle est de 17 min. Elle passe de 0.2 à 25 bar à raison de 5.5 MPa/min et de 43 °C à 288 °C en chauffage direct, puis à 482 °C en chauffage indirect.

Plasan met en œuvre des composites pour la Corvette Stingray 2014. Le prepreg carbone est -disposé dans l'outillage et scellé par un film silicone de 12.7 mm d'épaisseur. Le moule est chargé dans la chambre étanche de la presse Globe et une pression est appliquée par de l'air comprimé (< 10 bar) pour compacter le prepreg chauffé par l'outillage.

Quickstep Composites (US) exploite une technique automatisée d'infusion de résine avec polymérisation rapide. Le procédé appelé "resin spray transmission" (RST) commence la projection d'une résine dans le moule ouvert. Une préforme de carbone est ensuite placée sur la surface du moule pulvérisé. Celui-ci est fermé et la pièce est polymérisée. Le dispositif est équipé d'un chauffage et d'un refroidissement rapides (30 °C à 40 °C/min). Le temps de cycle est de 10 min, les coûts d'outillage sont faibles, l'automatisation est aisée et les pièces fabriquées sont de classe A.

- Les résines actuelles ont généralement des temps de cycle trop longs, incompatibles avec une production de masse. Les fournisseurs travaillent à améliorer les matières pour augmenter la rapidité de saturation des préformes et les temps de réticulation. Ainsi, les systèmes Epikote/Epikure de Momentive ont vu leur temps de cuisson passer de 90 min en 2000 à 30 min en 2009. Ils sont aujourd'hui à 3-5 min et devraient atteindre 2 min en 2015. La viscosité des résines est également un facteur important puisque les taux de fibres utilisés dans les pièces structurelles sont de 50% ou plus, ce qui rend les imprégnations difficiles.
- Les techniques de contrôle, en usage en aéronautique, doivent être adaptées de même que les méthodes de conception (spécialement au regard de la résistance à l'impact).

L'éolien

Le secteur de l'éolien, en forte croissance, sera le premier secteur utilisateur dans les années à venir, devant l'aéronautique, et représentera 60% du total du marché.

Depuis 7-8 ans, l'éolien, poussé par la volatilité des prix du pétrole et par les incitants publics, est en croissance rapide; on peut penser qu'il le sera encore dans les années à venir. On sait que la production d'éoliennes commerciales a été multipliée par 115 en 20 ans.

Pour des raisons économiques, les turbines sont de plus en plus grandes et de plus en plus puissantes. La taille moyenne des rotors est passée de 25 m de diamètre à plus de 80 m, avec certains modèles mesurant 123 m pour 5.0 MW, avec un poids de 17700 kg par pale. On fabrique aujourd'hui 40 000 pales par an.

On pourrait produire en 2019 82 000 pales où les composites au carbone interviendraient pour 6%.

Les équipements à pales plus longues et à zones de balayage plus grandes produisent plus de puissance pour un coût au kWh moindre. Ils peuvent aussi exploiter les vents à basse vitesse, ce qui permet de les rapprocher des centres urbains. En même temps, les éoliennes doivent avoir une durée de vie de 25 ans avec une maintenance minimale, surtout dans l'off-shore où elle est particulièrement difficile.

Les structures doivent donc répondre à des contraintes de plus en plus sévères; elles sont construites en séries plus grandes avec des standards de plus en plus élevés. Ces exigences qui s'expriment en termes de précision, de constance et de contrôle qualité percolent à travers toute la chaîne de valeur jusqu'aux fournisseurs de matériaux.

Les éoliennes sont constituées d'un composite polyester ou époxy renforcé de fibres de verre ou de carbone avec une âme moussée en PVC, PET, SAN ou balsa, des joints collés, un revêtement polyuréthane et des conducteurs métalliques.

Pour chaque kW installé, il faut 10 kg de matériau pour les pales, soit donc 75 t pour une turbine de 7.5 MW.

Ce secteur a consommé 15 000 t de fibres de carbone en 2012 et pourrait arriver à 23 000 tonnes en 2016 et 37 000 tonnes en 2020. Ces chiffres sont cependant moins optimistes que ceux qui avaient été avancés par les spécialistes dans les années précédentes. En effet, même si la pression sur l'utilisation des énergies renouvelables est forte et si les législations sont de plus en plus contraignantes, les politiques des pouvoirs publics en termes de subvention et les stratégies de développement (parcs offshore...) peuvent avoir une influence déterminante sur le marché des composites.

Réduction des coûts des fibres de carbone

Jusqu'il y a peu, les excellentes propriétés des composites à fibres de carbone ne pouvaient être mises à profit que dans des marchés high tech ou des marchés de niche compte tenu de leur prix élevé. Des évolutions techniques dans la fabrication des fibres et le développement de nouveaux précurseurs devraient avoir un impact sur les coûts dans les années à venir.

Quatre domaines principaux sont à l'étude :

- Les fibres de carbone sont fabriquées aujourd'hui par carbonisation d'un précurseur en fibre acrylique (PAN). Ces fibres PAN déterminent 50 % du prix de revient de la fibre de carbone et leur coût est lié à celui du pétrole. Le coût de la production des fibres de carbone est donc à la hausse. Des alternatives sont donc recherchées. Ainsi, une fibre issue de lignine reviendrait 30% - 50% moins cher qu'une fibre issue de PAN. Un développement mené au Oak Ridge National Laboratory sur les fibres de carbone à partir d'un nouveau précurseur, le polyéthylène, pourrait provoquer un bouleversement dans les marchés. A partir d'un procédé de filage multi-composant et de filières adaptées, les chercheurs fabriquent des filaments de 0.5 à 20 µm. Les faisceaux de filaments subissent ensuite un traitement de sulfonation qui les assemble en fibres, les rend infusibles et leur apporte certaines fonctionnalités. Un traitement de carbonisation à haute température élimine ensuite certains composants qui passent à l'état gazeux et laissent une matrice de carbone.
- D'autres recherches s'orientent vers les technologies de traitement alternatives : la conversion des fibres PAN par stabilisation thermique diffusionnelle et oxydation prend du temps, consomme beaucoup d'énergie et est coûteuse. Une "simple" accélération de l'oxydation pourrait réduire le prix de la fibre de carbone.
- La technologie au plasma et aux micro-ondes (Microwave Assisted Plasma, MAP) doit remplacer à terme les fours de carbonisation des procédés conventionnels. Cette technologie devrait accélérer la conversion.
- Les traitements de surface et de compatibilisation n'ont que peu d'impact sur les coûts, mais par contre un impact important sur les performances. Des techniques de 'formatting' adéquates doivent être développées pour pouvoir utiliser des fibres de carbone bon marché.

Au total, le précurseur polyoléfine associé à de nouveaux traitements thermiques (oxydation sous plasma atmosphérique, carbonisation sous plasma micro-ondes) pourrait faire passer le coût de la fibre de carbone de 21.2 \$/kg en 2012 à 10.5 \$/kg à l'échelle du pilote en 2017.

En conclusion

Les composites à fibres de carbone ont un bel avenir devant eux, même si certaines incertitudes ne permettent pas de prévoir l'évolution des marché avec exactitude.

Les innovations sont multiples tant dans les fibres et les renforts que dans les matrices thermoplastiques ou thermodurcissables, tant dans les procédés de mise en oeuvre que dans les outils de conception.

La réduction du coût des fibres, déjà entamée, mais qui devrait s'accélérer, permettra d'ouvrir de nouveaux créneaux prometteurs.

F. Monfort-Windels
Sirris

Cet article fait partie d'une série de chroniques techniques s'adressant aux industriels souhaitant renforcer leurs connaissances dans le domaine des matériaux composites. Il a été rédigé dans le cadre du projet +Composites (www.pluscomposites.eu).

Copyright partenaires du consortium +Composites.