



Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse

Maxime Boulanghien

► To cite this version:

Maxime Boulanghien. Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2014. Français. NNT : 2014EMAC0020 . tel-01726974

HAL Id: tel-01726974

<https://theses.hal.science/tel-01726974>

Submitted on 8 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux conjointement avec l'INP Toulouse

Soutenue le 28/11/2014 par :
MAXIME BOULANGHIEN

Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse

JURY

Jacques LAMON, Directeur de recherche CNRS, ENS Cachan, Rapporteur
Christophe DERAÏL, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Rapporteur
Nadia BAHLOULI, Professeur, Université de Strasbourg, Présidente
Gérard BERNHART, Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Directeur
Yannick SOUDAIS, Maître de conférence, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Co-directeur
Florentin BERTHET, Chargé de recherche, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Examinateur
Serge DA SILVA, Docteur-ingénieur, 6T-MIC Ingénierie, Toulouse, Invité

École doctorale et spécialité :

MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unités de Recherche :

Institut Clément Ader, site de l'École des Mines d'Albi-Carmaux

Centre RAPSODEE, CNRS - UMR 5302, École des Mines d'Albi-Carmaux

Directeurs de Thèse :

Gérard BERNHART et Yannick SOUDAIS

Rapporteurs :

Jacques LAMON et Christophe DERAÏL

Remerciements

Cette thèse a été une expérience enrichissante. Aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain, j’ai chaque jour appris, grâce à de nombreuses personnes. Il est bien entendu impossible de les remercier de manière exhaustive et c’est pourquoi dans ces premières lignes, je remercie de façon générale **l’ensemble des personnes qui ont contribué à une partie de ces travaux et ont rendu agréables ces trois années.**

Mes premiers remerciements personnels vont à l’ensemble de mes encadrants. **Gérard Bernhart**, directeur de thèse, pour la pleine autonomie et la confiance qu’il m’a accordé durant ces trois années ; **Yannick Soudais**, co-directeur de thèse, pour sa collaboration et les nombreuses discussions sur le traitement des composites par vapo-thermolyse et enfin **Florentin Berthet** pour son aide quotidienne aussi bien sur le plan expérimental que sur le plan théorique.

Je tiens ensuite à remercier le jury de thèse : **Jacques Lamon** et **Christophe Derail** pour avoir accepté d’examiner mon travail ainsi que **Nadia Bahlouli** pour avoir accepté de présider ce jury.

Je continue ces remerciements en m’adressant aux partenaires industriels : **Jean-Louis Pech**, directeur de Alpha Recyclage, **Laura Pech**, directrice de Alpha Recyclage Composites et **Serge Da Silva**, directeur de 6T-MIC, ayant suivi mes travaux trois années durant. Pour m’avoir donné l’opportunité d’effectuer des travaux de recherche sur un sujet que j’affectionne particulièrement, je vous remercie. De manière plus étendue, je remercie la société Alpha Recyclage Composites ainsi que l’ANRT (Association Nationale Recherche Technologie) pour le financement de ce projet.

Mes pensées vont également à l’ensemble des personnes qui ont contribué à l’aboutissement de ce projet. Sans qu’il n’y ait un quelconque ordre d’importance ou chronologique, je remercie : **Sheng, Andréa** et **Arezki** avec qui les discussions sur la vapo-thermolyse ont toujours été constructives ; **Mohamed R’Mili** pour m’avoir chaleureusement accueilli au sein de l’INSA de Lyon ; **Frédéric Leonardi, Sylvio** et l’ensemble du personnel de l’IPREM-EPCP de Pau ; **Didier, Serge, Fabrice, Céline, Cathy** et **Esther** chacun pour votre aide ainsi que les moments toujours agréables passés en votre compagnie.

Je tiens aussi à remercier l’ensemble des doctorants et autres membres des laboratoires (ICA et Rapsodee) : **Raffaele**, je me souviendrai des nombreux très bons moments et rires passés en ta compagnie, surtout en dehors de l’école. J’espère néanmoins que tu ne me raconteras plus jamais tes déboires sur Abaqus ! **Santiago**, toujours de bons et grands moments en ta compagnie ! **Marion**, les quelques pauses partagées avec toi sont toujours énergisantes, merci pour ta bonne humeur ! **Marta**, merci pour m’avoir fait découvrir la

Galice. J'y reviendrai ! **Ludovic**, merci pour les échanges et rires quotidiens. Je n'oublie pas toutes les autres personnes que j'ai pu découvrir ou avec qui j'ai pu partager un peu de temps : **Jonathan, Mehdi, les deux Thomas, Paul, Luc, Bruno, Andres Felipe, Hélène, Baptiste, Matthieu** et encore beaucoup d'autres ...

Je dois aussi remercier les copains d'Albi ou d'ailleurs qui ne me laisseront que de bons souvenirs de cette période. **Sebastian, Marjorie, Nico, Charline, Elodie, Romain, Delphine, Martin, Benoît, Elsa, Abdou, Karima, Antho, François, Hélène, Jerem, Marta, Fabian, François celui de la slack, Xav, Ingrid**, et tous les autres ! Une pensée particulière pour **Guy** et **Anaïs** encore en tour du monde au moment où ces lignes sont écrites. Et une seconde pensée à une seconde **Anaïs** avec qui chaque moment passé est précieux.

Finalement, je pense aussi à ma famille, particulièrement mes soeurs et mes parents. Et puis le meilleur étant toujours pour la fin, il faudra bien dire qu'avec **Anna**, la vie est douce et paisible même pendant une thèse !

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Nomenclature	v
Liste des Figures	ix
Liste des Tableaux	xi
Introduction générale	1
1 Etat de l'art sur les matériaux composites et leur recyclage	5
I Caractéristiques générales des matériaux composites à fibres de carbone	6
I.1 Constituants	6
I.2 Interface fibre/matrice	12
II Mise en oeuvre des matériaux composites à fibres courtes	18
II.1 Semi-produits	18
II.2 Transformation des semi-produits	21
II.3 Méthodes d'alignement des fibres courtes	23
III Traitement des matériaux composites usagés	24
III.1 Contexte	24
III.2 Procédés solvolytiques	26
III.3 Procédés thermiques	28
IV Caractérisation mécanique des fibres à rupture fragile	32
IV.1 Généralités sur les matériaux à rupture fragile	32
IV.2 Aspects statistiques de la rupture fragile	33
IV.3 Caractérisation des fibres à rupture fragile	34
V Valorisation de la fibre et son recyclage	36
V.1 Contexte	36
V.2 Extrusion de granulés thermoplastiques renforcés	37
V.3 Dispersion de fibres courtes dans une résine thermodure	41
V.4 Conservation de l'architecture initiale des fibres	42
V.5 Evaluation environnementale	44
VI Conclusion du Chapitre 1	46
Références bibliographiques du Chapitre 1	47
2 Matériaux et Méthodes	55
I Elaboration et traitement des composites	56

I.1	Elaboration des composites	56
I.2	Traitement des composites par vapo-thermolyse	59
II	Dispositifs expérimentaux d'analyse des fibres	62
II.1	Analyses physico-chimiques	62
II.2	Détermination des propriétés mécaniques	64
III	Mise en oeuvre des fibres	74
III.1	Thermocompression de plaques emboutissables	75
III.2	Injection de granulés renforcés	78
IV	Caractérisation des semi-produits composites	80
IV.1	Caractérisation structurale	80
IV.2	Caractérisation mécanique	84
V	Conclusions du Chapitre 2	87
	Références bibliographiques du Chapitre 2	88
3	Performances des fibres issues de la vapo-thermolyse de PRFC	91
I	Impact de la vapo-thermolyse sur les propriétés mécaniques des fibres .	92
I.1	Modifications morphologiques des fibres issues de la vapo-thermolyse	92
I.2	Caractérisation mécanique sur monofilament	94
I.3	Caractérisation mécanique sur mèches	102
I.4	Sources de variation des mesures mécaniques	107
I.5	Conclusion	112
II	Modifications de surface et influence sur la qualité du transfert de charge	112
II.1	Modifications physico-chimiques de surface	112
II.2	Evaluation du tranfert de charge fibre/matrice	116
II.3	Effet du taux d'oxygène en surface sur l'adhésion fibre/matrice .	121
III	Conclusion du Chapitre 3	128
	Références bibliographiques du Chapitre 3	129
4	Recyclage des fibres : mise en oeuvre par injection et thermocompression	131
I	Mise en oeuvre de fibres courtes par extrusion et injection	132
I.1	Développement du procédé de mise en oeuvre pour les fibres recyclées	132
I.2	Contrôle des échantillons après mise en oeuvre	134
I.3	Performances mécaniques en traction	137
I.4	Prévision des propriétés mécaniques	143
I.5	Bilan	148
II	Mise en oeuvre de fibres mi-longues par thermocompression	149
II.1	Développement du procédé de mise en oeuvre pour les fibres recyclées	149
II.2	Contrôle des échantillons après mise en oeuvre	151
II.3	Etude du comportement mécanique	154
II.4	Perspectives de développement	160
II.5	Bilan	165
III	Conclusion du Chapitre 4	166
	Références bibliographiques du Chapitre 4	167

Conclusion générale	171
Annexes	175
Annexe A : mouillabilité des fibres	175
Annexe B : interaction des photons X avec la matière en XPS	179
Annexe C : théorie BET	181
Annexe D : fiber bundle model	182
Annexe E : modèle micromécanique de Kelly-Tyson	184
Annexe F : TFP Optimat 50 - Fiche technique	186
Annexe G : stéréovision	187
Annexe H : table de la loi de Student	188
Annexe I : modèles de Halpin-Tsaï et MROM : calculs détaillés	189
Annexe J : modèles de prévisions des propriétés mécaniques	192
Références bibliographiques des Annexes	195

Nomenclature

Acronymes

PRFC	Plastique Renforcé de Fibres de Carbone
CET	Centre d'Enfouissement Technique
VHU	Véhicule Hors d'Usage
TGAP	Taxe Générale sur les Activités Polluantes
EOL	<i>End Of Life</i> - Fin de vie
CIFRE	Conventions Industrielles de Formation par la Recherche
ANRT	Association Nationale Recherche Technologie
ICA	Institut Clément Ader
TRE	Thermoplastique Renforcé Emboutissable
PAN	PolyAcryloNitrile
UG	(fibre de carbone) d'Usage Général
HR	(fibre de carbone) Haute Résistance
MI	(fibre de carbone) de Module Intermédiaire
HM	(fibre de carbone) de Haut Module
THM	(fibre de carbone) de Très Haut Module
PA-6	Polyamide 6
PA-66	Polyamide 6,6
IFSS	<i>InterFacial Shear Strength</i> - Contrainte de cisaillement à l'interface
MEB	Microscope Electronique à Balayage
ACV	Analyse de Cycle de Vie
LRI	<i>Liquid Resin Infusion</i> - Infusion de résine liquide
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> - Spectroscopie de photoelectrons X
BET	(Théorie) Brunauer, Emmet et Teller
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BTT	<i>Bundle Tensile Test</i> - Essai sur mèches
FBM	<i>Fiber Bundle Model</i> - Modèle de mèche
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> - Calorimétrie différentielle à balayage

Acronymes

EDyCO	(Pilote) Elaboration Dynamique de Composites Organiques
DIC	<i>Digital Image Correlation</i> - Corrélation d'images numériques
ANoVA	Analyse de la Variance
MROM	<i>Modified Rule of Mixture</i> - Loi des mélanges modifiée
SDS	Sodium Dodécyl Sulfate

Généralités

Symbole	Unité	Signification
T	°C	Température
t	s	Temps
ρ	g/cm ³	Masse volumique
d_f	m	Diamètre de la fibre
r_f	m	Rayon de la fibre
l_f	m	Longueur de la fibre
V_f	-	Fraction volumique de fibre
V_m	-	Fraction volumique de matrice
A_m	m ²	Section de la mèche
A_f	m ²	Section de la fibre
N	-	Nombre de fibres dans la mèche
x_c	-	Taux de cristallinité

Statistiques

Symbole	Unité	Signification
n	-	Taille d'une série
μ	-	Espérance d'une série
σ	-	Ecart-type d'une série
P_r	-	Probabilité de rupture
σ_0	-	Facteur d'échelle de Weibull
m	-	Module de Weibull
t	-	Quantile de la loi de Student
α	-	Seuil de confiance
R^2	-	Coefficient de détermination ajusté

Mécanique

Symbole	Unité	Signification
E	Pa	Module élastique
E_f	Pa	Module élastique de la fibre
E_m	Pa	Module élastique de la matrice
E_1	Pa	Module élastique longitudinal
G_m	Pa	Module de cisaillement de la matrice
ν_m	Pa	Coefficient de Poisson de la matrice
ϵ	-	Déformation
ϵ_c	-	Déformation du composite
$\sigma(\epsilon)$	Pa	Contrainte à une déformation ϵ
F_m	N	Charge appliquée à la mèche
τ	Pa	Contrainte de cisaillement interfaciale
l_c	m	Longueur critique de fibre
σ_{Rflc}	Pa	Contrainte à la rupture de la fibre à sa longueur critique
ε_{Rf}	m	Allongement à rupture de la fibre
ε_{Rm}	m	Allongement à rupture de la matrice
ϕ_{max}	-	Coefficient d'arrangement des fibres
k_1	-	Facteur d'orientation des fibres
k_2	m	Facteur de longueur des fibres

Mathématiques

Symbole	Unité	Signification
a	m	Grand axe d'ellipse
b	m	Petit axe d'ellipse
ϕ	rad	Angle de la fibre dans le plan
θ	rad	Angle de la fibre hors plan
T	-	Tenseur d'orientation

Thermique

Symbole	Unité	Signification
ΔH_f	J/g	Enthalpie de fusion du polymère
ΔH_f^0	J/g	Enthalpie de fusion théorique du polymère 100% cristallin
T_g	°C	Température de transition vitreuse
T_f	°C	Température de fusion

Chimie

Symbole	Unité	Signification
n^a	mol	Quantité de substance adsorbée
σ_m	m ²	Aire occupée par une molécule adsorbée à la surface d'un solide
m^s	g	Masse d'adsorbant
N^A	ol ⁻¹	Constante d'Avogadro
γ	J/m ²	Energie de surface
G	J	Energie libre d'un système
θ	rad	Angle de contact

Liste des Figures

1	Evolution de la demande mondiale en fibres de carbone [1]	2
2	Représentation schématique de la démarche adoptée	3
1.1	Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN [5]	7
1.2	Influence du taux de fibre de carbone sur le module d'Young du composite à matrice PA-6 (a) et PA-66 (b) [8]	10
1.3	Influence de la longueur de fibre de verre sur le module d'Young d'un composite à matrice polypropylène pour différents taux de fibre [9]	11
1.4	Influence de la longueur de fibre de carbone sur les propriétés de traction de composites PA-6/carbone [10]	11
1.5	Schématisation de l'interphase fibre/matrice dans un matériau composite [17]	13
1.6	Profil de contraintes au sein d'une fibre rompue - Modèle de Cox [21]	15
1.7	Profil de contraintes au sein d'une fibre rompue - Modèle de Kelly-Tyson [21]	15
1.8	Evolution de la contrainte de cisaillement à l'interface (IFSS) en fonction du temps de traitement de surface appliqué [25]	16
1.9	Schématisation du dispositif expérimental utilisé pour l'extrusion avec dosage séparé [36]	19
1.10	Illustration du procédé de fabrication de non-tissés par voie humide (Wet-Laid) [39]	20
1.11	Schématisation du moulage de granulés par injection [36]	21
1.12	Schématisation d'un empilement de films thermoplastiques et renforts fibreux prêts à être compressés [41]	22
1.13	Schématisation de différents mécanismes d'orientation des fibres : voie papetière (a), projection contre paroi (b,c)	24
1.14	Procédés de traitement des matériaux composites usagés.	25
1.15	Chaîne de recyclage par solvolysé idéalisée des PRFC	26
1.16	Comparaison des images de l'état de surface d'une fibre de carbone avant (a) et après traitement hydrolytique (b), obtenues par MEB, 6000x [59]	28
1.17	Comparaison des images de l'état de surface d'une fibre de carbone avant (a) et après traitement pyrolytique (b), obtenues par MEB, 5000x [67]	31
1.18	Illustration de la répartition des défauts dans un matériau de type fragile pour un module de Weibull faible (a) et un module de Weibull élevé (b)	34
1.19	Courbes contraintes-déformation et localisations des ruptures des fibres enregistrées par émission acoustique pendant un essai de traction sur mèches de fibres de verre pour deux longueurs [91]	36
1.20	Faciès de rupture des composites PPS renforcés de fibres recyclées (40% en masse). Vue d'ensemble à faible grossissement (a) et vue détaillée à plus fort grossissement (b) [96]	38

1.21	Résistances en traction obtenues pour plusieurs taux de fibres incorporés dans la matrice PA-6 [97]	39
1.22	Clichés de faciès de rupture obtenus par MEB des composites PA-6/fibres de carbone recyclées et traitées en surface (a) ou recyclées et simplement nettoyées (b) [97]	40
1.23	Clichés MEB des fragments composite traités thermiquement à 200°C, 300°C, 400°C, 500°C et 600°C (de gauche à droite) [101]	41
1.24	Evaluation des propriétés mécaniques des composites renforcés de fibres recyclées en traction (a) et en compression (c) [101]	41
1.25	Ratio entre les propriétés moyennes des composites recyclés (r) et composites vierges (v). r-B, r-D1 et r-D2 représentent différentes fibres recyclées issues de traitement de recyclage différents [102]	43
1.26	Evaluation et comparaison des impacts environnementaux de la mise en décharge, de l'incinération et du recyclage des PRFC [105]	45
2.1	Schématisation du dispositif expérimental utilisé pour les procédés LRI [1].	57
2.2	Analyse thermogravimétrique dynamique de la fibre de carbone AS4C . . .	58
2.3	Analyse thermogravimétrique cinétique de la fibre de carbone AS4C	59
2.4	Schématisation du dispositif pilote de vapo-thermolyse	60
2.5	Profil thermique et environnemental du traitement de vapo-thermolyse VT500	61
2.6	Principe de la mesure d'aire spécifique d'un adsorbant [10].	64
2.7	Schématisation d'une éprouvette monofilamentaire pour essai de traction . .	64
2.8	Montage expérimental du Single Fibre Tensile Test	65
2.9	Ajustement des courbes expérimentales et analytiques obtenues pour la fibre vierge AS4C	67
2.10	Probabilité de rupture d'une fibre de carbone vierge AS4C soumise à une déformation ϵ	68
2.11	Préparation et test de traction de mèches de fibres de carbone AS4C . . .	69
2.12	Schématisation de l'essai de fragmentation sur composite mono-filamentaire	70
2.13	Schématisation du moule en acier utilisé pour la conception d'éprouvettes monofilamentaires	71
2.14	Forme et dimensions de l'éprouvette de fragmentation monofilamentaire . .	71
2.15	Analyse thermique par DSC du PA-6 vierge et après transformation en éprouvette monofilamentaire	72
2.16	Montage expérimental du Single Fibre Fragmentation Test	74
2.17	Observation microscopique d'une fibre de carbone fragmentée dans la matrice PA-6 à grossissement x500	74
2.18	Photographie du pilote EDyCO et de son moule	77
2.19	Cycle thermique adopté pour la compression des plaques composites PA-6/fibres de carbone recyclées	77
2.20	Extrudeuse bi-vis de l'IPREM-EPCP employée pour la fabrication de granulés renforcés	79
2.21	Photographie de la presse d'injection DK-Codim et de son moule	80
2.22	Dimensions des éprouvettes de traction/flexion injectées	80
2.23	Observation microscopique sous lamelle de fibres pour la détermination de leur longueur par analyse d'image	81

2.24	Représentation de l'orientation d'une fibre et ambiguïté sur l'angle ϕ en 2D	82
2.25	Analyse d'images obtenues par microscopie avec le logiciel <i>Aphelion</i>	83
2.26	Photographie de la surface d'une éprouvette durant un essai de traction suivi par stéréovision	85
2.27	Installation typique d'un système de stéréovision	86
2.28	Photographie du montage expérimental de stéréovision pendant un essai mécanique	86
3.1	Analyse microscopique de l'état de surface des fibres FV (a et b), FR500 (c et d) et FR400 (e et f) aux grossissements x1000 et x5000	93
3.2	Courbes moyennes contrainte-déplacement des échantillons FV, FR400 et FR500 et écart-types associés	95
3.3	Evolution de l'erreur donnée par l'intervalle de confiance pour différents seuils (a) et résistances à rupture moyennes encadrées par leur intervalle de confiance à 64% (b)	97
3.4	Résistances à rupture moyennes et intervalles de confiance à 95% correspondants	98
3.5	Essais de traction sur monofilaments présentés dans un diagramme de Weibull (tracé log-log)	100
3.6	Probabilité de rupture cumulée des fibres FR500 - points expérimentaux et loi de Weibull unimodale associée	101
3.7	Courbes force-déformation et ajustement de la courbe analytique des fibres FV (a), FR400 (b), FR500 (c) et des trois échantillons cumulés (d)	103
3.8	Evolution de l'erreur donnée par l'intervalle de confiance pour différents seuils (a) et résistances à rupture moyennes encadrées par leur intervalle de confiance à 95% (b)	105
3.9	Courbes force-déformation et ajustement de la courbe analytique des fibres FR500 - trois essais différents	106
3.10	Analyse de Weibull - Probabilité cumulée de rupture en traction des filaments des échantillons testés lors de l'essai sur mèches	107
3.11	Dépendance volumique de la résistance en traction de fibres de carbone ex-PAN [19]	108
3.12	Comparaison des graphiques log-log issus d'une distribution de Weibull (faite à partir d'un estimateur empirique) et de ceux issus d'une distribution normale (calculés à partir des essais sur monofilaments)	109
3.13	Comparaison des distributions de probabilités cumulées de rupture issues d'une loi de Weibull et d'une loi normale (calculées à partir des essais sur mèches)	110
3.14	Comparaison des évolutions des résistances en traction obtenues pour une longueur utile de 60mm avec les essais sur mèches (en rouge) et sur monofilaments (en bleu) - Loi de Weibull	111
3.15	Spectre général XPS de la fibre FV et identification des éléments détectés	114
3.16	Comparaison des pics C1s des spectres XPS de la fibre FV et FR500	114
3.17	Spectre général XPS de la fibre FR400 et identification des éléments détectés	115
3.18	Contraintes de cisaillement interfaciales des échantillons et écart-types correspondants	119

3.19	Confrontation des résultats d'IFSS obtenus pour plusieurs essais micro-mécaniques dans douze universités différentes, sur composites carbone/époxy	120
3.20	Analyse microscopique de l'état de surface des fibres FR500-ox aux grossissements x1000 (a) et x5000 (b)	121
3.21	Evolution du rapport de forme critique suivant le rapport O/C (a) et la surface spécifique (b) et intervalles de confiance à 95% sur la moyenne associés	124
3.22	Evolution du rapport de forme critique suivant le rapport O/C (a) et la surface spécifique (b). Points expérimentaux et valeurs prévues par les modèles	126
4.1	Fibres recyclées en sortie du traitement de PRFC par vapo-thermolyse	133
4.2	Analyse microscopique en coupe des échantillons Latamid 66/FV (a et b), Latamid 66/FR500 (c et d) et Latamid 66 K20/2 (e et f) aux grossissements x200 et x1000	135
4.3	Comparaison des courbes DSC des trois échantillons composites - 1er cycle de chauffe/refroidissement - 5°C/min	137
4.4	Courbes contrainte-déformation des échantillons Latamid/FV (a), Latamid/FR500 (b), Latamid K20/2 (c) et Latamid nature (d)	139
4.5	Courbes contrainte-déformation des échantillons Latamid/FV (a), Latamid/FR500 (b), Latamid K20/2 (c) et Latamid nature (d) avec et sans reprise d'eau	140
4.6	Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons Latamid 66/FV aux grossissements x200 (a), x1000 (b), x2000 (c) et x5000 (d)	141
4.7	Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons Latamid 66/FR500 aux grossissements x200 (a), x1000 (b), x2000 (c) et x5000 (d)	142
4.8	Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons Latamid 66 K20/2 aux grossissements x200 (a) et x5000 (b)	142
4.9	Histogrammes de répartition des fibres par classe de longueur et distributions normales cumulées associées pour les fibres FV (a) et FR500 (b)	145
4.10	Schématisations de différents cas d'orientations des fibres	146
4.11	Principe de fabrication des mats de fibres de carbone (a) et photographie d'un mat obtenu après séchage (b)	149
4.12	Analyse microscopique en coupe des échantillons PA6/FV (a et b), PA6/FVD (c et d) et PA6/FR500 (e et f) aux grossissements x200 et x1000	152
4.13	Comparaison des courbes DSC des trois échantillons composites - 1er cycle de chauffe/refroidissement - 5°C/min	154
4.14	Propriétés mécaniques des échantillons sollicités dans deux directions de découpe (0 et 90°)	155
4.15	Courbes contrainte-déformation des échantillons PA6/FV découpés à 0°	156
4.16	Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons PA6/FV aux grossissements x200 (a), x2000 (b), x200 (c) et x700 (d)	157
4.17	Courbes contrainte-déformation des échantillons PA6/FVD (a) et PA6/FR500 (b)	157
4.18	Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons PA6/FVD aux grossissements x200 (a), x1000 (b), x500 (c) et x500 (d)	158
4.19	Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons PA6/FR500 aux grossissements x200 (a), x2000 (b), x500 (c) et x1500 (d)	159

4.20	Champs de déformation mesurés par stéréocorrélation d'images avant la rupture des éprouvettes PA6/FV (a et b), PA6/FVD (c), PA6/FR500 (d) pendant un essai de traction	160
4.21	Propriétés mécaniques des composites fabriqués à partir de mats de fibres FR500 élaborés par voie humide au laboratoire, ou par cardage industriel .	161
4.22	Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons PA6/FR500 (a) et PA6/FR500/C aux grossissements x200	162
4.23	Champs de déformation mesurés par stéréocorrélation d'images avant la rupture des éprouvettes PA6/FR500 (a) et PA6/FR500/C (b) pendant un essai de traction	162
4.24	Courbes contrainte-déformation (découpe à 90°) des échantillons PA6/FR500/C (a) et PA6/Optimat (b)	163
A.1	Schématisation de l'angle de mouillage d'une goutte de liquide sur une surface solide	176
A.2	Ménisque formé par un liquide soulevé par une fibre lors de la méthode de Wilhelmy modifiée	177
A.3	Géométrie d'une goutte posée sur un filament, en conformation axisymétrique	178
B.1	Interaction d'un photon X avec un la matière [7]	179
B.2	Niveaux d'énergie des électrons en XPS mesurés par rapport au niveau de Fermi [7].	180
G.1	Principe stéréoscopique dans le cas de l'utilisation d'une caméra (à gauche) et de deux caméras (à droite) [13]	187

Liste des Tableaux

1.1	Description des technologies utilisées dans le traitement thermique des déchets composites	29
1.2	Propriétés en traction des composites PPS renforcés de fibres de carbone vierges ou recyclées	38
2.1	Propriétés des fibres de carbone HexTow AS4C [2]	57
2.2	Caractéristiques du système à deux composants résine SR1710/durcisseur SD8822 polymérisé	58
2.3	Valeurs des paramètres opératoires de vapo-thermolyse choisis pour le traitement de composites Sicomin SR1710/AS4C	61
2.4	Résultats des analyses thermiques des deux échantillons de PA-6 (vierge et transformé)	73
2.5	Aperçu des différents semi-produits utilisés lors de l'étude	75
2.6	Principales propriétés du Polyamide-6 QuickDraw HS8171	75
2.7	Propriétés des deux grades de polyamide de l'étude	78
3.1	Diamètre moyen et pourcentage massique de résine éliminée des échantillons considérés	94
3.2	Résistances à rupture moyennes issues des essais sur monofilaments et paramètres statistiques associés	96
3.3	Paramètres de Weibull obtenus par les essais de traction sur monofilaments	99
3.4	Valeurs des résistances en traction des différents échantillons	103
3.5	Ensemble des paramètres obtenus des essais de traction sur mèches (analyse par loi normale)	105
3.6	Ensemble des paramètres obtenus des trois essais de traction sur mèches FR500 (analyse par loi normale)	105
3.7	Paramètres de Weibull obtenus par les essais de traction sur mèche	107
3.8	Valeurs des résistances en traction obtenues avec l'essai sur mèche et sur monofilament pour deux longueurs de jauge différentes - Loi de Weibull	111
3.9	Valeurs des pourcentages atomiques et du rapport O/C tirés des analyses XPS des échantillons de l'étude	113
3.10	Valeurs des surfaces spécifiques mesurées pour les différents échantillons	116
3.11	Longueurs critiques moyennes et écart-types associés	117
3.12	Valeurs des contraintes de cisaillement à l'interface avec le PA-6 et paramètres utilisés pour leur calcul	118
3.13	Propriétés des fibres de carbone FR500-ox	122
3.14	Rapport O/C et surface spécifique de l'ensemble des échantillons	122
3.15	IFSS et paramètres associés de l'ensemble des échantillons	123
3.16	Résumés des ajustements et estimations des coefficients correspondants	125

3.17	Résultats du test des effets des facteurs (Rapport O/C et Surface spécifique)	127
4.1	Description des granulés élaborés par extrusion destinés à l'injection	134
4.2	Taux de fibres et porosités mesurés sur les échantillon composites injectés	136
4.3	Température de fusion, enthalpie de fusion et taux de cristallinité dérivés de l'analyse DSC des échantillons composites injectés	137
4.4	Récapitulatif des propriétés mécaniques de traction mesurées pour les composites injectés	138
4.5	Récapitulatif des propriétés mécaniques de traction mesurées pour les composites injectés avec reprise d'eau	141
4.6	Récapitulatif des longueurs moyennes de fibres mesurées et écart-types associés	145
4.7	Tenseurs d'orientations calculés et facteurs d'orientations correspondants	146
4.8	Comparatif des propriétés mécaniques de traction des échantillons Latamid 66/FV et Latamid 66/FR500 mesurées expérimentalement et prévues par deux modèles analytiques	147
4.9	Description des échantillons destinés à la thermocompression	151
4.10	Taux de fibres et porosités mesurés sur les échantillon composites comprimés	153
4.11	Température de fusion, enthalpie de fusion et taux de cristallinité dérivés de l'analyse DSC des échantillons composites comprimés	153
4.12	Récapitulatif des propriétés mécaniques de traction mesurées pour les composites élaborés par thermocompression	155
4.13	Ecart-type de déformation maximum observé pendant un essai de traction sur une même éprouvette	160
4.14	Description des échantillons composites élaborés par thermocompression à partir de mats de qualité industrielle	162
4.15	Récapitulatif des propriétés mécaniques de traction mesurées pour les composites élaborés par thermocompression à partir de mats de qualité industrielle	163
4.16	Modules connus et prévus par différents modèles analytiques des fibres contenues dans les échantillons composites PA6/FR500 et PA6/Optimat	164
I.1	Modèle de Halpin-Tsai modifié - Paramètres relatifs au calcul analytique des propriétés mécaniques de traction des échantillons Latamid 66/FV et Latamid 66/FR500	190
I.2	Loi des mélanges modifiée MROM - Paramètres relatifs au calcul analytique des propriétés mécaniques de traction des échantillons Latamid 66/FV et Latamid 66/FR500	191

Introduction générale

L'utilisation de composites à fibres de carbone et matrice organique (*Polymères Renforcés de Fibres de Carbone - PRFC*) est en augmentation dans les nombreux secteurs où ils trouvent leur application comme le secteur sport ou bien le secteur aéronautique. Par ailleurs de nouveaux secteurs comme la construction éolienne ou le secteur automobile sont de plus en plus demandeurs, et donc consommateurs. La Figure 1 montre l'évolution annuelle de la demande mondiale en fibres de carbone. Elle est supposée atteindre 140 mille tonnes d'ici 2020. Elle se situe aujourd'hui, en 2013, à 50 mille tonnes [1]. Cependant, si l'utilisation de ce type de matériaux présente des avantages certains, elle constitue aussi un défi sur le plan environnemental. L'accroissement des volumes de PRFC utilisés aujourd'hui mène en effet à l'accroissement inévitable des volumes de déchets composites qui seront créés demain. Le traitement de ces déchets composites, comme tout autre matériau, devrait être effectué avec un impact minimum sur l'environnement. Jusqu'ici la mise en décharge et la valorisation énergétique par incinération étaient les solutions dominantes en termes de gestion des déchets composites, particulièrement pour les composites à matrice thermodurcissable qui ne peuvent pas être remis en oeuvre. En effet, la prédominance de l'utilisation des matrices thermodurcissables (70%) connues comme étant non-recyclables est un frein au développement de solutions de traitement des déchets composites, déjà limitées par la nature hétérogène du matériau. Le recyclage de ces matériaux composites est pourtant un scénario de fin de vie à privilégier. Bien que l'aspect écologique est un argument qui devrait en soi suffire à justifier la nécessité du recyclage, ce sont d'autres facteurs qui contribuent aujourd'hui à une forte activité de la recherche sur cette thématique :

- **Les mesures législatives.** Elles sont variées et leur but est d'encourager, promouvoir le recyclage des matériaux composites en restreignant les méthodes classiques comme l'incinération. A l'échelle européenne, une des restrictions les plus importantes concerne les VHU (*Véhicules Hors d'Usage*). La directive européenne 2000/53/CE [2] exige qu'à partir de 2015, 85% de la masse des nouveaux véhicules devra être réutilisée ou recyclée, 10% devra être valorisée énergétiquement et 5% devra être mise en décharge (contre 15% avant 2015). A l'échelle nationale, une mesure importante concerne le coût de la TGAP (*Taxe Générale sur les Activités Polluantes*) qui est augmenté de 300% entre 2009 et 2015 dans le cadre de la loi de finances 2009 [3]. Cette hausse de la TGAP a un impact direct sur le coût de la mise en décharge.
- **Le potentiel économique de l'activité recyclage.** Plusieurs aspects contribuent à la forte attractivité économique du recyclage de PRFC, et plus particulièrement de la fibre de carbone. Le premier concerne la fibre de carbone elle-même. Il s'agit d'une fibre à forte valeur ajoutée dont les propriétés remarquables lui permettent d'être utilisée afin d'alléger certains composants et ainsi participer aux réductions des consommations énergétiques. De nouveaux marchés et de nouveaux secteurs s'ouvrent régulièrement à son utilisation. La fibre de carbone recyclée constitue potentiellement un produit très

attractif. Le second aspect est lié aux quantités importantes de matière disponible. L'industrie du composite, et particulièrement celle de la fibre de carbone, connaît un essor rapide et régulier. Entre les composites usagés (*EOL - End Of Life*) et les déchets de fabrication, le gisement de déchets à valoriser pour l'industrie du recyclage est durable et conséquent. Enfin, le dernier aspect est purement économique. La fabrication de la fibre de carbone est très consommatrice d'énergie, de 200 à 600 GJ/tonne [4, 5] et donc très coûteuse. De même, la mise en décharge devient un scénario de fin de vie des composites coûteux et vétuste, principalement grâce aux mesures législatives décrites précédemment. Le recyclage des composites à fibres de carbone, la réutilisation de la fibre de carbone peuvent donc constituer de sérieuses alternatives.

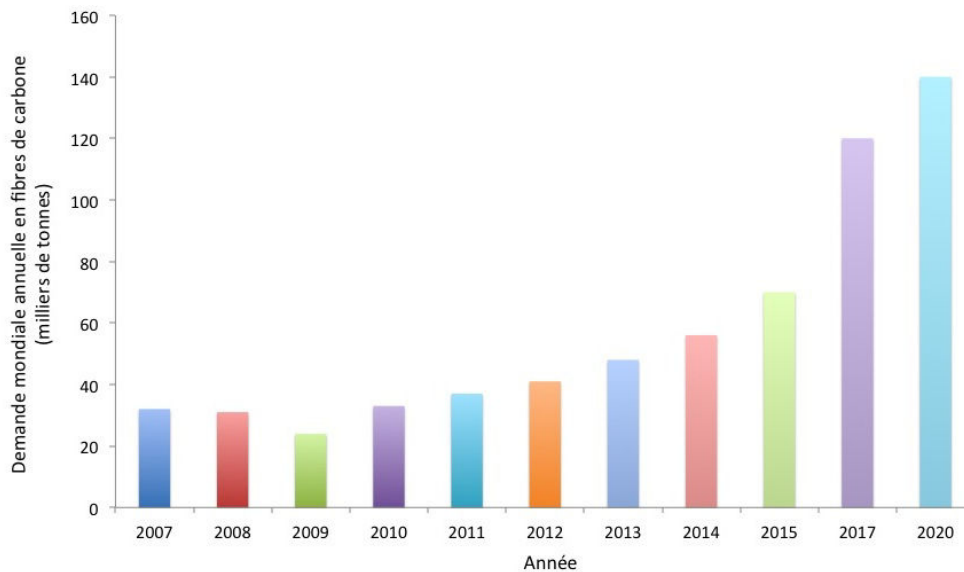


FIGURE 1 – Evolution de la demande mondiale en fibres de carbone [1]

C'est pourquoi l'industrie des matériaux composites a besoin de solutions fiables et durables pour la gestion des déchets composites. La forte activité de la recherche sur la thématique porte essentiellement sur l'amélioration de la recyclabilité des composites et plus récemment, sur la capacité de certaines technologies à récupérer les fibres de carbone à partir de PRFC. Pour cette dernière direction, plusieurs solutions ont récemment émergé, dont la vapo-thermolyse.

Cette thèse s'inscrit dans un projet industriel mené par la société Alpha Recyclage Composites. Créée en 2009, l'objectif d'Alpha Recyclage Composites est de développer une filière pérenne du recyclage des composites à fibres de carbone en France, du traitement par vapo-thermolyse des matériaux composites usagés à l'élaboration de semi-produits composites à partir de fibres de carbone recyclées. Autour de ce projet, deux thèses (dont une en cours) portent sur la valorisation de déchets composites à fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse. L'objectif est la détermination des paramètres optimaux de fonctionnement du procédé dans un souci de limitation de l'impact environnemental global. Les déchets composites étant de diverses natures, la gamme des PRFC étudiés dans ces thèses est large et sont pour la majeure partie des matériaux de qualité aéronautique ou bien utilisés dans l'industrie automobile. La thèse ici présentée se situe en

aval de ces travaux et porte sur la formulation de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone récupérées grâce au procédé de vapo-thermolyse. Elle bénéficie d'un financement de type CIFRE (*Conventions Industrielles de Formation par la Recherche*) mis en place par l'ANRT (*Association Nationale Recherche Technologie*) autour de la collaboration entre Alpha Recyclage Composites et les laboratoires ICA (*Institut Clément Ader*) et RAPSODEE de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.

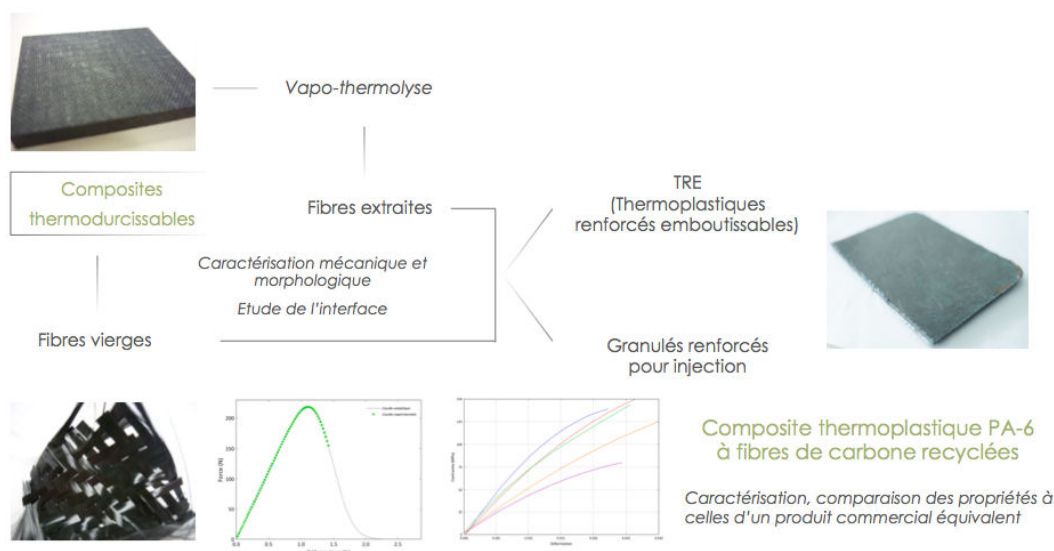


FIGURE 2 – Représentation schématique de la démarche adoptée

Dans le cadre de cette thèse, l'accent est mis sur le développement de matériaux composites à fibres de carbone recyclées pour l'industrie automobile. La Figure 2 présente sous forme d'organigramme la démarche entreprise pour y parvenir. Les déchets composites sont en réalité des composites fabriqués par LRI (*Liquid Resin Infusion*). Ils sont traités par vapo-thermolyse au sein du centre RAPSODEE de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux grâce à un mode opératoire optimal déterminé par une thèse précédente. Le premier objectif est alors de caractériser les propriétés mécaniques et morphologiques des fibres afin d'identifier et comprendre l'origine d'éventuelles modifications induites par le traitement de vapo-thermolyse. Un des enjeux majeurs est en effet l'obtention de fibres intègres ayant conservé leurs propriétés d'origine. Une seconde étape qui porte sur l'évaluation de la qualité du couplage entre le renfort et une matrice est alors entreprise. Celui-ci joue un rôle important sur les propriétés du composite élaboré, bien au-delà des seules propriétés intrinsèques de la fibre et de la matrice. L'étude de l'interphase dans son ensemble permettra de déterminer et comprendre les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du matériau. Les fibres étudiées sont par la suite mises en oeuvre selon deux filières distinctes : l'élaboration de granulés thermoplastiques pour l'injection de composites et l'élaboration de TRE (*Thermoplastique Renforcé Emboutissable*) par thermocompression. La caractérisation de ces produits et la comparaison de leurs propriétés mécaniques à celles de matériaux équivalents fabriqués à partir de références commerciales permettra de situer les performances des matériaux conçus mais aussi d'évaluer la viabilité du recyclage de la fibre de carbone par vapo-thermolyse.

Le mémoire de thèse est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre est un état de l'art, non-exhaustif, sur les PRFC, leur mise en oeuvre et le recyclage des fibres de carbone. Dans un premier temps, les composites à fibres de carbone ainsi que les principaux moyens de mise en oeuvre à partir de fibres courtes sont décrits. Les fibres de carbone récupérées par vapo-thermolyse sont en effet de faible longueur et dans cette optique, seuls les procédés d'élaboration à partir de fibres courtes sont considérés. Ensuite, un état de l'art est fait sur le recyclage des composites à fibres de carbone ainsi que sur la réutilisation des fibres de carbone recyclées par diverses voies de mise en oeuvre.

Le deuxième chapitre décrit les matériaux étudiés dans ces travaux ainsi que leurs moyens d'élaboration et de caractérisation physique, microstructurale et mécanique. Le pilote de vapo-thermolyse du centre RAPSODEE y est présenté. De façon générale, les différents détails sur les conditions opératoires sont donnés, tout comme les paramètres des procédés.

Le troisième chapitre présente l'étude des propriétés des fibres de carbone issues du traitement de PRFC par vapo-thermolyse dans le but d'identifier d'éventuelles pertes de performance induites par le traitement de vapo-thermolyse, et dans le cas contraire, valider l'efficacité du procédé en tant que technologie de recyclage des composites à fibres de carbone. Une première partie est consacrée à l'étude des propriétés mécaniques de différents lots de fibres alors qu'une seconde partie s'attache à l'étude des propriétés interfaciales. A l'issue de ce chapitre, une qualité de fibre recyclée est sélectionnée afin d'être remise en oeuvre dans de nouveaux matériaux composites.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à la caractérisation mécanique et morphologique des composites à fibres recyclées. Ces derniers ont été mis en oeuvre selon deux voies distinctes. L'étude de leurs propriétés permet de mettre en exergue le potentiel de la fibre recyclée en tant que renfort pour des composites à fibres courtes. A la fin du mémoire, une conclusion générale synthétise les résultats obtenus et ouvre de nouvelles perspectives pour les futurs travaux de recherche et de développement associés au projet.

Références bibliographiques

- [1] Smithers Apex Market INTELLIGENCE : The future of carbon fiber to 2017 : global market forecasts. 2012.
- [2] Parlement EUROPÉEN : Directive 2000/53/ce relative aux véhicules hors d'usage - déclarations de la commission. *Journal Officiel*, L 269:34–43, 2000.
- [3] Ministère de l'Ecologie du Développement Durable des Transport et du LOGEMENT : Premier bilan de la réforme de la tgap de 2009 et de la politique de soutien sur les déchets ménagers et assimilés. Rapport technique, <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf> [dernier accès mai 2014], 2011.
- [4] S. PIMENTA et S.T. PINHO : Recycling carbon fibres reinforced polymers for structural applications : technology review and market outlook. *Waste Management*, 31:378–392, 2011.
- [5] R.A. WITIK, R. TEUSCHER, V. MICHAUD, C. LUDWIG et J.A.E. MANSON : Carbon fibre reinforced composite waste : An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling. *Composites : Part A*, 49:89–99, 2013.

Chapitre 1

Etat de l'art sur les matériaux composites et leur recyclage

Sommaire

I	Caractéristiques générales des matériaux composites à fibres de carbone	6
I.1	Constituants	6
I.1.1	Fibre de carbone	6
I.1.2	Matrices organiques	7
I.1.3	Influence des constituants sur les propriétés du composite	9
I.2	Interface fibre/matrice	12
I.2.1	Rôle et fonction de l'interface	13
I.2.2	Transfert de charge de la fibre à la matrice	14
I.2.3	Adhésion interfaciale	15
II	Mise en oeuvre des matériaux composites à fibres courtes	18
II.1	Semi-produits	18
II.1.1	Granulés renforcés	18
II.1.2	Non-tissés à orientation aléatoire de fibres	19
II.2	Transformation des semi-produits	21
II.2.1	Moulage par injection de granulés renforcés	21
II.2.2	Moulage par compression	21
II.2.3	Moulage par estampage	22
II.3	Méthodes d'alignement des fibres courtes	23
II.3.1	Méthode convergente	23
II.3.2	Voie papetière	23
II.3.3	Alternatives récentes	23
III	Traitement des matériaux composites usagés	24
III.1	Contexte	24
III.2	Procédés solvolytiques	26
III.2.1	Description	26
III.2.2	Effets de la solvolysse sur les propriétés des fibres	27
III.2.3	Perspectives et limites	28
III.3	Procédés thermiques	28
III.3.1	Description	28
III.3.2	Effets des traitements sur les propriétés des fibres	30
III.3.3	Perspectives et limites	31
III.3.4	Industrialisation	32
IV	Caractérisation mécanique des fibres à rupture fragile	32

IV.1	Généralités sur les matériaux à rupture fragile	32
IV.1.1	La rupture fragile	32
IV.1.2	Défauts surfaciques et volumiques de la fibre de carbone	33
IV.2	Aspects statistiques de la rupture fragile	33
IV.2.1	Distribution statistique des défauts	33
IV.2.2	Loi de Weibull	33
IV.3	Caractérisation des fibres à rupture fragile	34
IV.3.1	Essai de traction sur monofilament	35
IV.3.2	Essai de traction sur mèche entière	35
IV.3.3	Essai de traction sur mèche imprégnée	36
V	Valorisation de la fibre et son recyclage	36
V.1	Contexte	36
V.2	Extrusion de granulés thermoplastiques renforcés	37
V.2.1	Association à une matrice PPS	37
V.2.2	Association à une matrice Polyamide-6	39
V.2.3	Autres formulations	40
V.3	Dispersion de fibres courtes dans une résine thermodule	41
V.4	Conservation de l'architecture initiale des fibres	42
V.5	Evaluation environnementale	44
V.5.1	Avant-propos	44
V.5.2	L'Analyse de Cycle de Vie	44
V.5.3	Etat de l'art	45
VI	Conclusion du Chapitre 1	46
	Références bibliographiques du Chapitre 1	47

I Caractéristiques générales des matériaux composites à fibres de carbone

I.1 Constituants

Un matériau composite est défini comme l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles afin d'obtenir des propriétés que les matériaux seuls ne possèdent pas. Au sein d'un matériau composite, on différencie deux constituants : une matrice et des renforts. De fait, le matériau composite est très souvent anisotrope, ses propriétés changent selon la direction considérée [1]. Le rôle du renfort est d'assurer la tenue mécanique du matériau. Il se présente généralement sous la forme de fibre mais on peut aussi trouver des charges sous forme de poudres minérales. L'assemblage des fibres sous forme de mèches, contenant des milliers de filaments, et leur tissage permet d'obtenir un tissu bidimensionnel. L'emploi de ces fibres continues est plébiscité dans les applications hautes performances. Cependant, l'industrie des composites dispose aussi de fibres courtes, coupées ou broyées, qui présentent davantage de facilité de mise en oeuvre lorsque les performances demandées sont moins exigeantes.

I.1.1 Fibre de carbone

La fibre de carbone est obtenue par pyrolyse d'un précurseur, généralement une fibre organique. La pyrolyse permet d'éliminer par dégradation thermique tous les éléments autres que le carbone afin d'obtenir une fibre d'un diamètre compris entre 5 et 7 micromètres. La fibre de carbone présente de très bonnes propriétés mécaniques et est, de ce fait, utilisée sous différentes formes en tant que renfort dans les matériaux composites : roving, tissu, pré-imprégnés, non-tissés ou encore sous forme de fibres courtes [2].

Production La production mondiale de fibres de carbone a connu un essor important depuis les années 1970, durant lesquelles le secteur aéronautique l'utilise presque exclusivement. D'abord utilisée pour la fabrication de pièces secondaires, l'amélioration des propriétés des fibres a permis une évolution rapide de son marché. Aujourd'hui, plus de 50% des matériaux utilisés dans la fabrication de structures d'avions civils comme l'Airbus A350 sont des composites à base de fibres de carbone. Entre 2005 et 2011, la quantité de fibres de carbone produites dans le monde a doublé [2]. L'industrie de la fibre de carbone connaît effectivement un essor rapide, passant d'une demande mondiale annuelle de 18 000 tonnes en 2001 à 48 000 tonnes en 2013 [3]. Jusqu'à 120 000 tonnes sont prévues pour 2017 avec une forte contribution attendue de la construction éolienne [4]. Deux procédés de fabrication de fibre de carbone sont aujourd'hui exploités. Les procédés diffèrent selon la nature du précurseur utilisé.

A partir de PAN (Polyacrylonitrile) : cette filière de production domine le marché mondial de fabrication de fibres de carbone. Les fibres de PAN sont des fibres polymères fabriquées selon les techniques de polymérisation et de filage des fibres textiles. Elles subissent ensuite divers traitements thermiques qui permettent d'obtenir la fibre de carbone. Une première oxydation à 300°C permet à la fibre de passer d'un état plastique à un état infusible, et stable thermiquement. La carbonisation intervient dans un second temps et s'effectue entre 700 et 1500°C sous atmosphère inerte. A l'issue de cette étape, la fibre

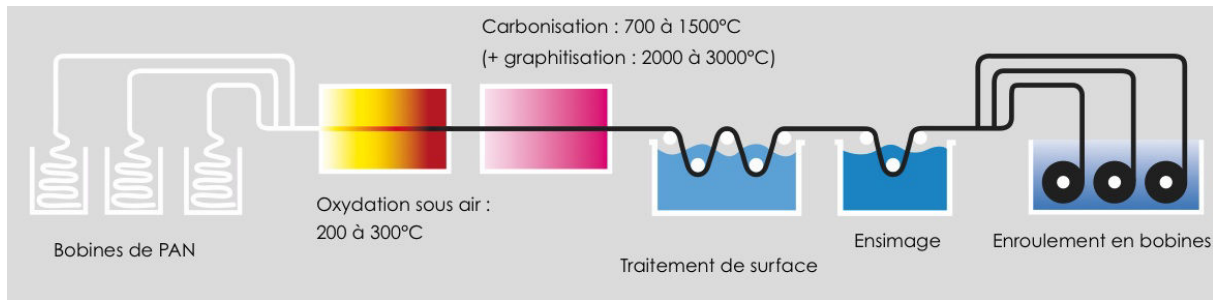


FIGURE 1.1 – Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN [5]

a perdu environ 60% de sa masse initiale et contient 90 à 97% de carbone. Inerte chimiquement, on obtient une fibre dite "haute résistance" d'un diamètre d'environ $7\ \mu\text{m}$. Une dernière étape de graphitisation à 3000°C peut intervenir pour l'obtention d'une fibre "haut module" dont le diamètre d'environ $5\ \mu\text{m}$ est légèrement inférieur. La fibre contient alors 99% de carbone. Ces différentes étapes sont récapitulées en Figure 1.1.

A partir de brai : cette seconde voie de production est moins importante car plus spécifique. Elle est principalement utilisée pour produire des fibres à haut et très haut module. Le brai est constitué de résidus de pétrole et peut être filé comme les fibres synthétiques de PAN. Les traitements thermiques appliqués pour obtenir la fibre de carbone sont similaires à ceux décrits pour les fibres ex-PAN. Malgré un taux de carbone supérieur à celles-ci, les résistances moyennes en traction sont inférieures, mais le module élastique est très élevé. Le diamètre des fibres obtenues varie entre 10 et $15\ \mu\text{m}$.

Propriétés Au-delà de leurs propriétés mécaniques, largement connues, les fibres de carbone possèdent une bonne conductivité électrique, bien que deux à trois fois inférieure à celle des métaux, une bonne résistance à la corrosion, une forte absorption des ondes électromagnétiques et une transparence aux rayons X. Elles sont également inertes chimiquement, d'où la difficulté d'obtenir une bonne adhésion fibre/matrice et la nécessité d'un traitement de surface dans la plupart des applications. Ces propriétés varient selon plusieurs facteurs [2] : origine de la fibre, fabrication, histoire thermique, composition chimique, microtexture, degré de graphitisation. En termes de propriétés mécaniques, les fibres peuvent être classées selon leur module élastique E . Et bien que ces données soient variables, on assiste globalement à un découpage en cinq catégories :

Les fibres d'usage général (UG) : $E < 200\ \text{GPa}$,
 Les fibres Haute Résistance (HR) : $200 < E < 250\ \text{GPa}$,
 Les fibres à module intermédiaire (MI) : $250 < E < 350\ \text{GPa}$,
 Les fibres Haut Module (HM) : $350 < E < 550\ \text{GPa}$,
 Les fibres de Très Haut Module (THM) : $E > 550\ \text{GPa}$.

I.1.2 Matrices organiques

Les matrices organiques représentent plus de 99% des quantités de production de composites dans le monde [1]. Leur résistance à la corrosion, aux attaques chimiques, leur pouvoir isolant, leur coût et leur facilité de mise en oeuvre en font des matériaux plébiscités dans la fabrication de composites. La matrice permet de mettre en forme le renfort

choisi et de le protéger d'éventuelles conditions environnementales défavorables. Elle assure également la transmission des efforts mécaniques au renfort (transfert de charge) et c'est pourquoi la nature de la matrice doit être choisie avec précaution afin d'assurer une compatibilité fibre/matrice optimale. Deux familles de matrice organiques existent : les polymères thermodurcissables et les polymères thermoplastiques.

Matrices thermodurcissables Elles représentent la majorité des matrices d'origine organique, environ 70 %. Un prix relativement bas couplé à une facilité de mise en oeuvre et d'imprégnation de la fibre en fait un matériau très apprécié dans la conception de composites. Ce sont également les plus utilisées dans l'industrie aéronautique pour leurs propriétés mécaniques et leur stabilité une fois transformées.

Ces polymères ont la particularité de réticuler lors d'une augmentation de température par formation d'un réseau tridimensionnel. Les liaisons covalentes créées lors de la réticulation entre les chaînes polymères rendent le réseau très dense, le matériau devient infusible : une énergie très importante est donc nécessaire pour les casser, ce qui lui donne la réputation d'être relativement difficile à recycler. C'est au cours de cette transformation que le polymère va durcir et acquérir les propriétés mécaniques nécessaires à la matrice du composite. La formation du réseau en trois dimensions est fonction de la réactivité des monomères qui comportent au moins deux groupements réactifs. Idéalement, une polymérisation totale serait attendue afin d'obtenir une stabilité chimique et des propriétés mécaniques optimales. En réalité, il est difficile voire impossible d'obtenir 100% de réticulation en raison de l'éloignement de groupes réactifs durant la réaction. La topologie du réseau réticulé comporte donc des hétérogénéités spatiales, c'est à dire des noeuds à densité de réticulation variable baignant dans une matrice dont le taux de polymérisation est différent.

Quatre grandes familles sont utilisées dans la formulation de composites : les polyesters insaturés, les vinylesters, les résines époxydes, les résines phénoliques. Les résines époxydes sont souvent utilisées dans le secteur aéronautique pour leurs performances. Ce secteur constituera probablement la plus grande source de déchets composites dans un avenir proche et c'est pourquoi, dans cette thèse, ce seront des composites à matrice thermodurcissable, de qualité aéronautique, qui seront traités afin d'en récupérer les fibres de carbone.

Matrices thermoplastiques Les polymères thermoplastiques sont moins demandés en raison de leur coût et de leurs performances parfois moins marquées. Mais ils présentent tout de même certains avantages comme une bonne tenue à l'impact ainsi qu'une résistance chimique élevée. Elles peuvent être réutilisées ou reformées sous certaines conditions car leur mise en oeuvre ne fait pas intervenir un changement d'état irréversible de leur structure chimique. Sous réserve de non-dégradation du matériau, la mise en forme effectuée à l'état caoutchoutique peut ainsi être répétée plusieurs fois. D'un point de vue structural, ils sont constitués de longues chaînes macromoléculaires linéaires ou ramifiées par polymérisation, copolymérisation ou polycondensation. Le nombre limité de ramifications entre les chaînes rend possible la dégradation du matériau [6]. Deux formes d'organisation peuvent être adoptées par ces chaînes macromoléculaires : celle du cristal (état cristallin) et celle du verre (état amorphe). Une organisation de leurs chaînes selon un réseau tridimen-

sionnel pour former une phase cristallisée est en effet possible. La phase non cristallisée est dite amorphe. Deux catégories de polymères thermoplastiques sont alors distinguées : les amorphes et les semi-cristallins.

L'assemblage désordonné des molécules des *polymères amorphes* amènent à des enchevêtrements qui confèrent au matériau des propriétés viscoélastiques. Ces polymères n'ont pas d'ordre moléculaire apparent, pas de température de fusion. Du fait de leur caractère amorphe, ils n'ont qu'une faible résistance chimique mais disposent d'une bonne tenue aux chocs et d'un faible retrait. On retrouve parmi les thermoplastiques amorphes courants le PEI (Polyéther imide), le PMMA (Plexiglas ®) ou bien le PVC (Polyvinyl chloride).

Les chaînes des zones cristallines dans les *thermoplastiques semi-cristallins* sont caractérisées soit par une structure conformationnelle régulière et symétrique, soit par des groupes moléculaires capables d'établir des liaisons fortes comme les liaisons hydrogène. Ces zones cristallines sont reliées entre elles par une matrice amorphe. Le polymère dans son ensemble présente une température de fusion. Contrairement aux amorphes, ils affichent une bonne résistance chimique mais aussi un faible coefficient de frottement ainsi qu'une moindre déformation en température. Parmi les plus courants, on retrouve le PP (Polypropylène), le PE (Polyéthylène) ou bien le PEEK (Polyéther-éther cétone) pour les applications hautes performances. On peut également citer les polyamides PA6, PA6-6 ou PA12.

Dans cette thèse, les composites à matrice polyamide constitueront la voie privilégiée de réutilisation des fibres de carbone. L'industrie automobile fait de plus en plus régulièrement appel à ces nouvelles technologies. Les polyamides techniques sont déjà des matériaux utilisés pour des pièces sous capot, des éléments de transmission, ou du circuit de refroidissement. Leur renforcement à partir de fibres de carbone permettrait d'élargir leur applicabilité dans l'industrie automobile, tout en tenant compte des récentes exigences en termes de masse et de recyclabilité.

I.1.3 Influence des constituants sur les propriétés du composite

Influence des caractéristiques du polymère Les caractéristiques du polymère vont gouverner diverses propriétés du composite. Peuvent être citées de façon non-exhaustive : l'opacité du polymère, sa rigidité mécanique, sa résilience, sa masse volumique, sa résistance chimique, ses propriétés électriques, sa stabilité dimensionnelle ou encore sa température de ramollissement [7].

La formulation chimique du polymère influe sur la qualité de l'adhésion entre la fibre et la matrice qui peut influencer certaines propriétés du composite, notamment mécaniques. La nature du polymère est un indicateur de la qualité de cette adhésion. Certains couples fibres/polymères sont incompatibles bien que des moyens existent ensuite pour optimiser l'adhésion, comme l'ensimage du renfort et/ou son traitement de surface. Les fibres naturelles, fortement hydrophiles puisque cellulosiques, sont par exemple naturellement incompatibles avec les polymères hydrophobes (Polystyrènes, PVC...). Parmi les autres éléments intervenant dans la formulation du polymère, les modifiants polymériques permettent de favoriser le couplage entre fibre et matrice. Les agents stabilisants, eux, agissent sur le comportement au vieillissement du polymère et donc du composite, permettant ainsi

d'optimiser sa durabilité. De manière générale, il existe des agents permettant d'améliorer la résistance chimique, la résistance à la chaleur, aux rayons UV, ainsi qu'aux métaux lourds [7].

Influence des propriétés du renfort fibreux Les caractéristiques morphologiques, les propriétés mécaniques et les propriétés de surface du renfort fibreux sont autant de leviers qui permettent chacun d'optimiser la formulation du composite.

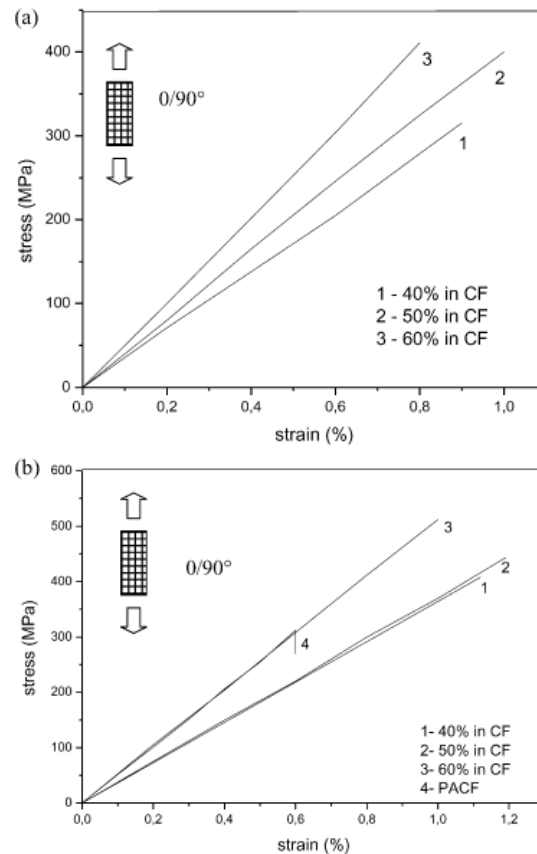


FIGURE 1.2 – Influence du taux de fibre de carbone sur le module d'Young du composite à matrice PA-6 (a) et PA-66 (b) [8]

Le taux de fibre affecte grandement deux propriétés : la masse volumique et les performances mécaniques. Un fort taux de fibre conduira à une augmentation certaine de sa masse volumique. En contrepartie, les propriétés mécaniques seront améliorées. Tout est question de compromis. Pour développer ces propos, la Figure 1.2 présente les courbes de traction contrainte/déformation de composites polyamide 6 et polyamide 6,6 renforcés de fibres de carbone pour plusieurs taux de renforcement [8].

La longueur de la fibre est un paramètre géométrique directement lié au transfert de charge entre le renfort et la matrice. En comparant deux polyamides 6-6 renforcés de fibres de verre courtes et longues, de nettes augmentations des résistances à la traction et à la flexion sont observées [7]. De même, J.L. Thomason s'est attaché à étudier l'influence du taux et des longueurs de fibres dans un composite sur ses propriétés mécaniques. Les

longueurs de fibre, dans un polypropylène, varient de 0,1 mm à 12 mm. Il est clairement constaté que le module de traction augmente avec la longueur de la fibre avant d'arriver à un niveau de stagnation à partir duquel la longueur perd de son influence. Ceci est illustré par la Figure 1.3 [9]. Aussi, dans le cadre d'une étude sur les relations structure-propriétés de composites polyamide-6 renforcés de fibres de carbone, A. Hassan et al. en 2003 ont également mis en évidence l'influence de la longueur de fibre sur les propriétés mécaniques de traction. La résistance en traction augmente avec la longueur de fibre utilisée pour le compound [10] comme le montre la Figure 1.4.

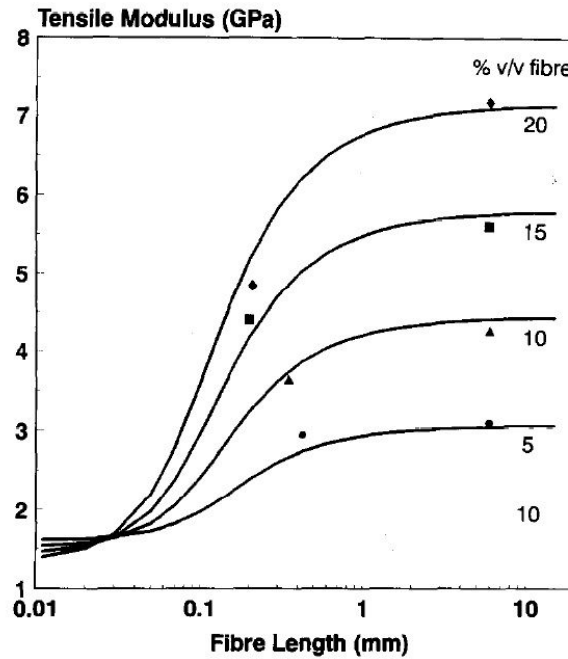


FIGURE 1.3 – Influence de la longueur de fibre de verre sur le module d'Young d'un composite à matrice polypropylène pour différents taux de fibre [9]

Composite	Fibre	V_f	Fracture strain (%)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Property index		
						Fracture strain	Tensile strength	Tensile modulus
SF21	short	0.21	1.68	124	13	standard	standard	standard
LF20	long	0.20	0.97	158	23	0.61	1.34	1.86
SF31	short	0.31	1.26	150	22	standard	standard	standard
LF32	long	0.32	0.78	173	29	0.60	1.12	1.28

FIGURE 1.4 – Influence de la longueur de fibre de carbone sur les propriétés de traction de composites PA-6/carbone [10]

Les propriétés mécaniques du renfort utilisé revêtent une grande importance pour les propriétés du composite élaboré, et notamment ses propriétés mécaniques. C'est en effet le renfort qui assure la tenue mécanique du matériau. Ces propos peuvent être illustrés par

une étude comparative des propriétés de deux matériaux composites élaborés à partir de fibres de verre et de fibres de carbone [7]. La formulation des deux matériaux est identique, seule la nature de la fibre change. Quelle que soit la matrice utilisée, une amélioration significative des propriétés mécaniques est systématiquement observée pour la formulation à partir de fibres de carbone. Pour le cas général des matériaux composites, une loi des mélanges modifiée est donnée par [11] :

$$\sigma_c = k_1 k_2 \sigma_{Rf} V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (1.1)$$

Avec σ_c la résistance à rupture du composite, k_1 un facteur d'orientation de fibre, k_2 un facteur de longueur de fibre, σ_{Rf} la résistance à rupture de la fibre, σ_m la résistance à rupture de la matrice et V_f la fraction volumique de fibres dans le composite. Pour une sollicitation dans une direction l d'un pli unidirectionnel dans un composite, la loi des mélanges devient [12] :

$$\sigma_c = \sigma_{Rf} \left[V_f + (1 - V_f) \frac{E_m}{E_f} \right] \quad (1.2)$$

Soit approximativement, si $E_f \gg E_m$:

$$\sigma_c \simeq \sigma_{Rf} V_f \quad (1.3)$$

Les propriétés mécaniques du renfort sont donc garanties de la performance du composite. Plusieurs méthodologies de caractérisation existent, notamment sur monofilaments. Une approche innovante consiste à effectuer un essai mécanique sur mèche entière. Il repose sur la rupture individuelle et aléatoire des fibres dans une mèche [13, 14]. Basé sur une approche statistique des propriétés, cet essai permet de prendre en compte une non-uniformité de la qualité des fibres et sera décrit dans le prochain chapitre. Enfin, les traitements superficiels des renforts fibreux après leur fabrication, permettent de favoriser la création de liaisons entre fibre et matrice. Dans le cas des fibres de carbone, les traitements de surface des fibres consistent dans la plupart des cas en une oxydation surfacique de la fibre. Cette fonctionnalisation de la fibre conduit à la création de groupes réactifs qui faciliteront l'établissement de liaisons entre fibres et matrice polymère.

I.2 Interface fibre/matrice

L'interface est définie comme la surface séparant la phase matrice de la phase renfort. Cette définition sous-entend que le passage d'une phase à l'autre se fait instantanément. La littérature, aujourd'hui, définit autrement la région limitrophe aux fibres et à la matrice. Il a plusieurs fois été montré que celle-ci présente une épaisseur non nulle. Aux abords de cette région, la composition varie, la structure et les propriétés changent et c'est pourquoi la notion d'interphase tend à remplacer celle d'interface dans le domaine des composites fibreux [15, 16]. Il s'agit en effet d'une troisième phase, à part entière. Il en résulte une structure complexe combinant de nombreux effets physico-chimiques. La structure chimique, les propriétés d'adhésion et de cohésion de cette interphase déterminent en grande partie les propriétés finales du composite. La Figure 1.5 [17] schématise

l'interphase d'un composite à matrice organique. Bien que le terme *interphase* paraisse mieux décrire la région séparant la matrice du renfort, le terme *interface* sera systématiquement employé afin d'être en cohérence avec la terminologie usuellement employée dans la littérature.

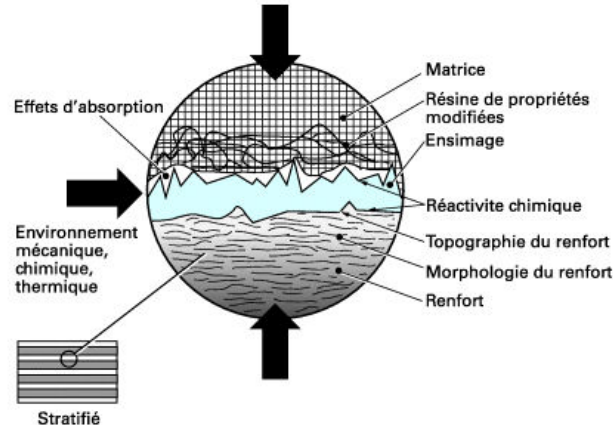


FIGURE 1.5 – Schématisation de l'interphase fibre/matrice dans un matériau composite [17]

I.2.1 Rôle et fonction de l'interface

L'interface tient un rôle important dans la qualité du composite, bien au-delà des seules propriétés intrinsèques des fibres et de la matrice. Sans une bonne interface, bien que cette notion soit difficile à définir, le composite ne répondra pas aux exigences imposées en termes de propriétés mécaniques. La difficulté réside dans le fait que, par définition, une interface seule n'existe pas et qu'il n'est donc pas possible de la caractériser indépendamment. Il est nécessaire d'analyser le comportement global du matériau pour comprendre les phénomènes interfaciaux. Globalement, l'interface est reconnue pour [18] :

- Assurer la continuité physique du matériau. Elle permet de passer d'une structure à une autre sans changement brutal qui pourrait conduire à une hétérogénéité importante. La continuité physique permet par exemple l'absence de porosité ou de points sensibles à l'humidité, fatals en termes de propriétés mécaniques et/ou de vieillissement.
- Transmettre les efforts. Dans les *PRFC- Polymères renforcés de fibres de carbone*, ce sont les fibres de carbone qui apportent la tenue mécanique du matériau. Pour autant, la matrice est un lien essentiel dans la redistribution des efforts d'une fibre à une autre. Sans une interface homogène, la répartition des charges n'est pas assurée correctement. Dans un travail de C. Ageorges de 1999 [19], il est mentionné que des contraintes thermiques résiduelles nuisent à la bonne transmission des efforts dans le composite. Ces contraintes résiduelles sont associées à une différence significative de rétrécissement volumétrique lors de la fabrication (différence de coefficient de dilatation thermique entre la fibre et la matrice) qui instaure un état de compression permanent dans la zone interfaciale.

I.2.2 Transfert de charge de la fibre à la matrice

L'un des rôles essentiels de l'interface est la transmission des efforts de la matrice à la fibre, laquelle est essentielle afin que le matériau composite remplisse pleinement sa fonction mécanique. Ce transfert de charge est largement conditionné par la réponse mécanique de l'interface. Au travers d'une description micro-mécanique simplifiée de la distribution des contraintes dans la fibre et à l'interface, le lien entre le transfert de charge et les propriétés mécaniques macroscopiques des composites à fibres discontinues peut être établi. Seule une approche simple et récapitulative des deux modèles pionniers développés pour modéliser le transfert de charge est ici présentée.

Modèle de Cox L'analyse de Cox, *shear-lag analysis*, fait l'hypothèse d'une interface liant parfaitement les deux phases en présence [20]. Il n'y a par conséquent aucun déplacement relatif de la fibre par rapport à la matrice. Il est également stipulé que ces deux dernières ont un comportement élastique. La validité du modèle est limitée au cas des matrices rigides ou déplacements faibles.

Lorsque la fibre est sollicitée suivant son axe, les efforts sont transmis aux fibres par l'intermédiaire des forces de cisaillement à l'interface. La contrainte de cisaillement à l'interface (*IFSS - InterFacial Shear Strength*) peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\tau = \epsilon_c \cdot E_f \cdot \tanh\left(A \frac{l_f}{r_f}\right) \quad (1.4)$$

avec

$$A^2 = \frac{G_m}{2E_f \ln\left(\frac{R}{r_f}\right)} \quad (1.5)$$

et G_m le module de cisaillement de la matrice, E_f le module d'Young de la fibre, r_f et l_f respectivement le rayon et la longueur de la fibre, R la distance moyenne entre deux fibres parallèles proches voisines et ϵ_c la déformation du composite.

D'après le modèle, l'IFSS est nulle au milieu de la fibre et maximum à ses extrémités. La Figure 1.6 illustre ces propos.

Modèle de Kelly-Tyson Également appelée transfert de charge par glissement, cette approche fait l'hypothèse d'une contrainte de cisaillement à l'interface (*IFSS*) constante dans la zone de transfert de charge. Dans cette zone, la fibre est supposée élastique, la matrice ductile, et l'adhésion nulle. L'IFSS est générée par friction entre la fibre et la matrice et conserve une valeur constante. La déformation de la fibre ne peut cependant dépasser celle du composite. La contrainte augmente linéairement de l'extrémité de la fibre jusqu'à une valeur seuil si la fibre est suffisamment longue, comme le montre la Figure 1.7. Il est alors possible d'établir un critère de longueur de fibre correspondant à la portion de fibre dans laquelle la contrainte n'a pas encore sa valeur maximale [20].

La longueur critique de fibre a ainsi été introduite. En-deçà de cette longueur la rupture se fait par cisaillement de la matrice, au-delà la rupture se fait par fragmentation des fibres. Plusieurs essais micro-mécaniques ont été développés afin de caractériser la qualité

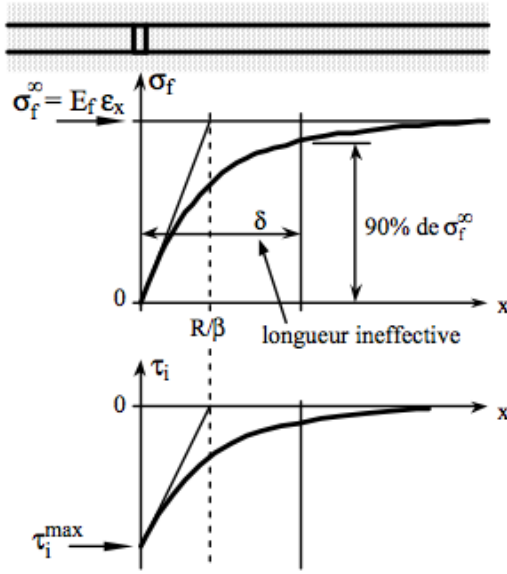


FIGURE 1.6 – Profil de contraintes au sein d'une fibre rompue - Modèle de Cox [21]

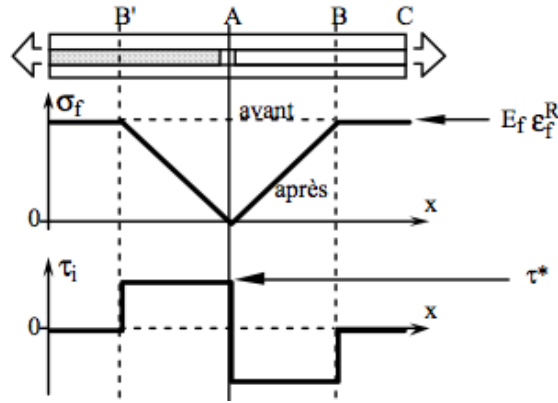


FIGURE 1.7 – Profil de contraintes au sein d'une fibre rompue - Modèle de Kelly-Tyson [21]

de l'interface d'un composite en termes de capacité de transfert de charge. Ces essais se basent, pour la plupart, sur le modèle de Kelly-Tyson et permettent ainsi de déterminer une contrainte de cisaillement à l'interface fibre/matrice (*IFSS*). La valeur de cette contrainte est une indication de la qualité de l'interface. Trois essais sont majoritairement employés : l'essai de fragmentation, l'essai de déchaussement [22, 23] ainsi que l'essai de micro-indentation [24].

I.2.3 Adhésion interfaciale

La qualité de l'adhésion entre la fibre et la matrice est garante de la qualité du transfert de charge de la matrice à la fibre au sein du composite soumis à un effort. Cette adhésion peut être l'objet d'améliorations grâce à différents moyens comme les traitements de surface de la fibre par exemple. Plusieurs modèles théoriques ont été développés dans le souci d'expliquer l'origine de l'adhésion interfaciale. Ils font intervenir des phénomènes physico-chimiques différents mais sont, dans la plupart des cas, complémentaires.

Adhésion mécanique Dans un premier temps, il est possible de séparer l'adhésion mécanique de l'adhésion spécifique. L'adhésion mécanique est due à un ancrage mécanique de deux surfaces menant à la formation d'une interface. La qualité de l'adhésion est alors influencée par les états de surface des matériaux correspondants, particulièrement leur rugosité. Dans le cas des fibres de carbone, la rugosité de surface peut nettement varier d'un traitement à un autre, et les phénomènes d'ancrage mécanique peuvent ainsi jouer un rôle majeur dans la qualité de l'adhésion interfaciale. Des travaux menés par l'Université de Soochow en Chine [25] sur des composites carbone/époxy ont mis en évidence l'influence de la rugosité sur la qualité de l'adhésion entre la fibre et la matrice dans le composite. Un traitement chimique à l'ammoniaque en solution aqueuse a été appliqué sur les fibres de carbone. Les analyses de surface ne montrent pas de changement de composition chimique de surface des fibres. Les mesures de rugosité par Microscopie à Force Atomique montrent, en revanche, une augmentation de la rugosité de surface liée à l'amélioration de l'adhésion avec la matrice époxy. L'évolution de la contrainte de cisaillement à l'interface ainsi résultante est décrite en fonction du temps de traitement appliqué en Figure 1.8. D'autres travaux donnent les mêmes conclusions pour d'autres traitements de surface sur des systèmes carbone/époxy [26, 27].

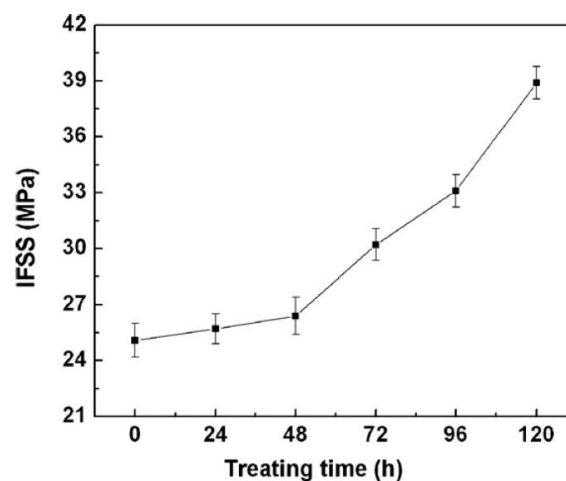


FIGURE 1.8 – Evolution de la contrainte de cisaillement à l'interface (IFSS) en fonction du temps de traitement de surface appliqué [25]

Adhésion spécifique L'adhésion spécifique peut être séparée selon 4 théories différentes [20, 28] : *Les interactions électrostatiques* qui seraient à l'origine de forces adhésives entre le substrat et la matrice par formation d'une double couche électronique ; *l'interdiffusion* des molécules des matériaux respectifs dans des zones superficielles ; la formation de *liaisons chimiques*, notamment des liaisons covalentes, appui direct à la création des mécanismes de pontage entre la fibre et la matrice ; et *l'adhésion thermodynamique*, pour laquelle les forces intermoléculaires assurent une énergie d'adhésion de même grandeur que les énergies de cohésion des deux matériaux en contact.

Dans la théorie de l'adhésion thermodynamique, le champ d'action des forces intermoléculaires est de même ordre de grandeur que les distances intermoléculaires. Un contact

intime entre les deux matériaux est ainsi exigé. Ce contact est obtenu par un bon mouillage et dans cette théorie, le critère d'adhésion est essentiellement un critère de mouillabilité. Les aspects généraux de la mouillabilité des fibres et de sa caractérisation sont développés en Annexe A. De nombreuses études dans la littérature montrent que les critères de mouillabilité sont de bons indicateurs de la qualité de l'adhésion fibre/matrice. Dans une étude de J. Xie et al. [29], un traitement plasma est appliqué sur des fibres de carbone. La mesure des angles de contact a permis de calculer l'énergie de surface de différents lots de fibres afin de montrer que plus celle-ci était grande, plus la contrainte de cisaillement à l'interface mesurée avec une matrice polyimide était élevée. Le caractère adhésif de la fibre de carbone avec la matrice polyimide était donc renforcé, ce que les différents critères de mouillabilité mesurés ont réussi à indiquer.

Traitements de surface usuels des fibres Généralement, l'adhésion mécanique et l'adhésion spécifique sont favorisées par des traitements de surface des fibres. Trois grands types de traitements de surface des fibres de carbone sont différenciés :

- *Les traitements chimiques par voie humide.* Le travail de C.U. Pittman et al. [30] sur l'utilisation de l'acide nitrique pour l'oxydation de la surface de fibres de carbone peut, entre autres, être cité à titre d'exemple. Grâce à l'apparition de fonctions carboxyles et hydroxyles en surface, l'ajout d'un réactif permet de générer des fonctions amines afin de garantir une adhésion fibre/matrice optimale, dans le cas de matrices de type polyuréthane ou époxy.
- *Les traitements chimiques par voie sèche.* Ils font généralement intervenir un plasma. Les méthodes de modification de surface par plasma sont largement utilisées et offrent l'avantage de ne dégrader que très peu les propriétés mécaniques de la fibre. M.C. Paiva et al. [31] ont utilisé un plasma oxygène pour l'oxydation de la surface de la fibre de carbone. Les concentrations en oxygène de surface augmentent significativement, passant de 3 à 10 % en moyenne selon le type de fibre traitée. En termes de propriétés interfaciales, la contrainte de cisaillement à l'interface passe de 12,0 à 31,0 MPa dans le cas d'éprouvettes thermoplastiques en polycarbonate (PC). D'autres travaux consacrés à l'oxydation des fibres de carbone par plasma oxygène arrivent aux mêmes conclusions [32].
- *Les traitements d'oxydation purement thermiques.* Y.C. Xia et J. Li en 2009 [33] ont étudié l'influence d'un traitement thermique à 450°C sous air sur les propriétés de composites de polyamide-6 renforcés de fibres de carbone. La qualité de l'adhésion a bien été améliorée avec un transfert de charge s'opérant mieux avec traitement de la fibre : la contrainte de cisaillement à l'interface est passée de 35 à 45 MPa. Néanmoins, les bénéfices de l'oxydation par voie thermique restent moindres comparativement aux méthodes de modification de surface plus conventionnelles.
- *Les traitements électrolytiques* sont les traitements conventionnels employés pour la modification de surface des fibres de carbone dans l'industrie. Il s'agit de plonger la fibre dans une solution électrolytique. La fibre de carbone étant conductrice, elle se comporte comme une anode. La cathode est généralement faite de platine. Par réaction électrochimique, la fibre de carbone s'oxyde avec un degré plus ou moins important

selon les paramètres opératoires. A. Bismarck et al. [34] ont étudié l'oxydation anodique de la fibre de carbone. Les quantités d'oxygène de surface peuvent être jusqu'à 5 fois plus importantes après oxydation, ce qui se traduit par une amélioration de l'adhésion interfaciale entre fibre et matrice.

II Mise en oeuvre des matériaux composites à fibres courtes

En termes de mise en oeuvre des composites à matrice organique, d'innombrables possibilités de choix, d'association à une matrice, d'arrangement, et d'orientation des renforts sont ouvertes par les spécificités exigées des semi-produits. La combinaison des différents constituants d'un matériau composite peut ainsi être réalisée de multiples manières. Les contraintes expérimentales imposées par le recyclage des matériaux composites à matrice organique impliquent en revanche l'utilisation de fibres recyclées discontinues. De nombreuses applications nécessitent l'utilisation de fibres coupées, c'est-à-dire des fibres de longueur finie, ayant un rapport de forme fini. Ce rapport est celui de la longueur sur le diamètre de la fibre. La rigidité des matériaux à fibres discontinues est plus faible que celle des composites unidirectionnels. Ils peuvent cependant être mis en forme plus facilement, particulièrement là où la production rapide de pièces à géométrie complexe est nécessaire. Ici sont donc exposés de façon non exhaustive, et sans exposer l'entière richesse des possibilités offertes, les principaux semi-produits composites à fibres courtes ainsi que les principes généraux de leur mise en oeuvre.

II.1 Semi-produits

II.1.1 Granulés renforcés

Les granulés renforcés sont des thermoplastiques auxquels des renforts fibreux non-continus ont été ajoutés. Ils se présentent donc sous la forme de granulés injectables. La longueur de fibre est généralement très faible, de 0,2 à 0,5 mm [35]. Leur fabrication fait intervenir le procédé d'extrusion, répandu dans l'industrie de la plasturgie. Dans le secteur composite, ce procédé devient une méthode de compoundage. Cinq éléments permettent alors d'obtenir une ligne de granulation : un mélangeur, un doseur, une extrudeuse, un dispositif de refroidissement et enfin un granulateur. Chacun de ces éléments est susceptible de faire intervenir des technologies différentes. Cependant, trois principales variantes du process existent [36].

Dans le cas du *prémélange*, il s'agit d'introduire dans l'extrudeuse un prémélange de résine et de fibres courtes. Le dosage des deux constituants est alors une étape qui se situe en amont du procédé. Il est également possible de doser séparément les deux constituants avant qu'ils soient introduits dans la trémie de l'extrudeuse. C'est le cas du *dosage séparé*. Les deux constituants sont acheminés vers des bandes doseuses qui assurent la régularité du débit voulu afin d'obtenir une composition donnée. Cette variante est illustrée par la Figure 1.9 [36]. Enfin, dans le cas de l'*introduction en matière fondue*, les fibres sont introduites après le premier tiers de la longueur de vis de l'extrudeuse. A ce niveau, le polymère thermoplastique se trouve à l'état fondu et est donc soumis à d'importantes

forces de cisaillement.

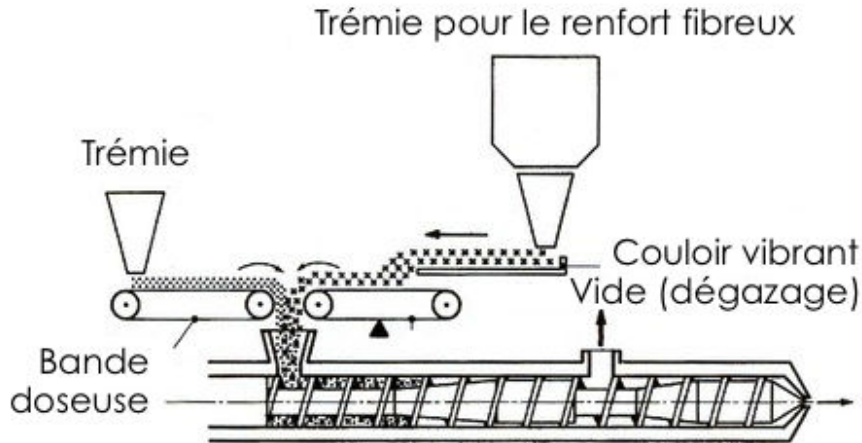


FIGURE 1.9 – Schématisation du dispositif expérimental utilisé pour l'extrusion avec dosage séparé [36]

II.1.2 Non-tissés à orientation aléatoire de fibres

Les non-tissés sont des produits textiles dont les fibres discontinues sont disposées de manière aléatoire. La distribution de l'orientation des fibres courtes est un facteur important qui détermine les propriétés du composite. Dans le cas où la distribution est uniforme, l'orientation aléatoire des fibres rend le matériau isotrope. Dans les non-tissés, les fibres sont liées par friction, cohésion ou adhésion. Aucun processus de tissage n'intervient dans leur conception. Ils offrent une solution technique à de nombreuses applications, notamment le renforcement de matériaux composites. Cependant, la fibre de carbone est rarement rencontrée dans les non-tissés en raison de son coût élevé. Il est clair qu'elle est préférée dans des structures tissées qui permettent de tirer pleinement profit de ses excellentes propriétés mécaniques. Toutefois, les problématiques liées à l'utilisation de fibres de carbone courtes recyclées ouvrent de nouvelles perspectives.

Plusieurs méthodes existent à l'heure actuelle pour la fabrication des non-tissés à l'échelle industrielle [37, 38]. Au premier stade, la fabrication des non-tissés, quel que soit le type de fibre, comporte la formation d'un voile ou d'un matelas de fibres ; celles-ci proviennent généralement de ballots de fibres coupées. On distingue trois méthodes de base pour la formation du voile, lesquelles servent le plus souvent à désigner les non-tissés : la voie sèche (DryLaid), la voie aérodynamique (AirLaid) ou bien la voie humide (WetLaid). Les voiles ainsi obtenus affichent une faible résistance après cette première étape seule. Ils doivent être consolidés. Pour y parvenir, une seconde étape de liage est nécessaire, voire indispensable. En général, le choix de la méthode de liage est au moins aussi important que le type de fibre utilisé pour les propriétés recherchées du matériau. On distingue le liage chimique, thermique et mécanique qui respectivement font intervenir les phénomènes d'adhésion, de cohésion et d'enchevêtrement pour lier les fibres au sein du voile.

Voie sèche : DryLaid La voie sèche est un procédé mécanique : il s'agit du cardage largement connu dans l'industrie textile. Les fibres sont mélangées et amenées à une

cardeuse par un tapis roulant. Plusieurs tambours rotatifs hérissés de dents peignent les fibres afin de former un voile. La configuration des cardes dépend de la masse prévue pour le non-tissé ou de l'orientation envisagée des fibres.

Voie aérodynamique : AirLaid La seconde méthode de formation de voile est la voie aérodynamique qui consiste à disperser les fibres dans un flux d'air qui les amène à un tablier transporteur ou bien un tambour rotatif. Les fibres s'y déposent aléatoirement pour y former un voile. Ce voile se caractérise, contrairement aux autres méthodes, par l'absence de structure laminaire.

Voie humide : Wetlaid Son principe, illustré par la Figure 1.10, est simple. Une pâte, très diluée, d'eau et de fibres est amenée sur un tapis mobile où l'eau est ensuite aspirée. Le voile est ensuite déshydraté puis consolidé par compression entre des cylindres et asséché. A ce stade intervient souvent une imprégnation du voile par liants. La voie humide, également appelée procédé papetier, offre le plus de possibilités dans l'orientation des fibres du voile, depuis le parallélisme des fibres jusqu'à leur disposition au hasard. Dans ce cas, la résistance du voile est pratiquement égale dans tous les sens. Ce procédé permet l'utilisation d'une large gamme de fibres naturelles, minérales, synthétiques ou artificielles, de longueur variée.

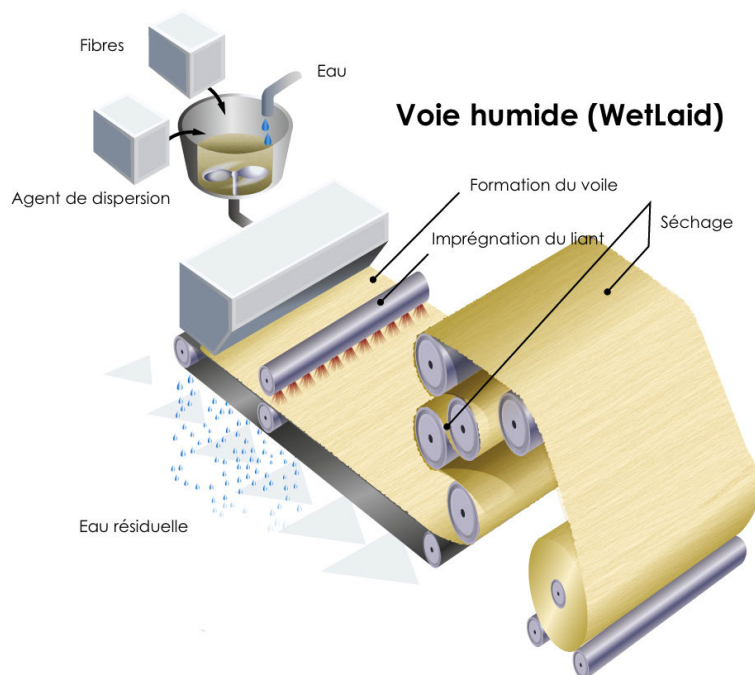


FIGURE 1.10 – Illustration du procédé de fabrication de non-tissés par voie humide (Wet-Laid) [39]

Cette étape est suivie d'un liage chimique. Trois groupes de matériaux sont utilisés : les polymères et copolymères d'acrylate, les copolymères de styrène-butadiène et les copolymères de vinylacétate-éthylène. Les systèmes à base d'eau sont largement utilisés bien que l'on puisse également trouver des adhésifs sous forme de poudres, de mousses ou même des solutions à base organique. Plusieurs moyens d'appliquer l'agent chimique existent. Il peut être appliqué uniformément par imprégnation, par dépôt ou bien par pulvérisation.

II.2 Transformation des semi-produits

II.2.1 Moulage par injection de granulés renforcés

L'injection de produits thermoplastiques pour leur renforcement s'effectue à partir de granulés renforcés. Le dispositif employé est relativement proche de celui de l'extrusion, à la différence qu'ici, un moulage est effectué. Ainsi, une presse à injecter comprend deux parties : une partie similaire à une extrudeuse dont l'objectif est de plastifier le matériau et une autre partie qui assure les mouvements d'ouverture et fermeture d'un moule [40]. Comme illustré par la Figure 1.11 [36], les granulés renforcés sont introduits dans un fourreau équipé d'une vis d'injection puis chauffés. La matière est plastifiée par la vis. Elle remplit une chambre d'injection à l'avant de la vis. Par un mouvement rapide de translation, la vis pousse la matière dans le moule à travers des canaux. Le refroidissement de la pièce intervient en dernière étape. Contrairement aux presses à injecter standards, le matériel utilisé pour l'injection des granulés renforcés comporte des traitements anti-usure, notamment sur la vis et le fourreau.

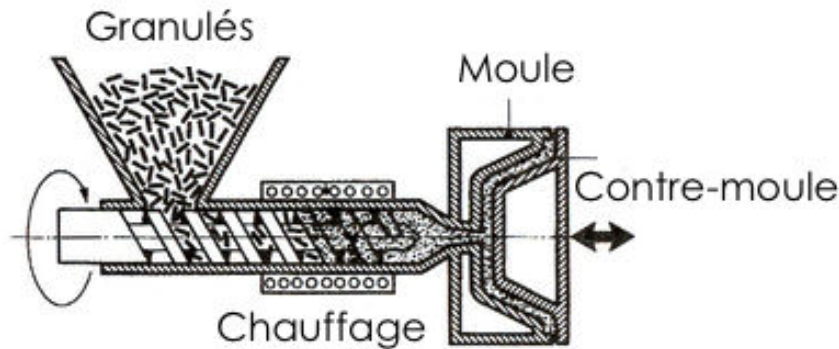


FIGURE 1.11 – Schématisation du moulage de granulés par injection [36]

Un des inconvénient majeurs du process réside dans l'anisotropie des propriétés de la pièce due à un écoulement préférentiel de la résine, et donc des fibres, dans l'empreinte. Il s'agit néanmoins du procédé le mieux adapté aux grandes séries et à la réalisation de pièces de formes complexes sans reprise d'usinage. C'est d'ailleurs pourquoi il est largement utilisé dans le secteur automobile pour de très nombreuses pièces comme des pièces sous capot ou bien même des pièces intérieures.

II.2.2 Moulage par compression

Ce procédé est en grande partie utilisé pour le moulage de préimprégnés thermoplastiques mais peut également faire intervenir des produits moins consolidés comme dans le cas du *film stacking* pour lequel des films thermoplastiques sont alternativement empilés avec le renfort. Dans ce cas précis, le renfort, des fibres sèches, peut à la fois se présenter sous forme continue ou bien sous forme discontinue comme un non-tissé par exemple. Dans les deux cas, la mise en oeuvre s'effectue par compression de l'ensemble entre deux plaques chaudes à des pressions pouvant atteindre 150 à 300 bars afin de remplir le moule par fluage. La matrice polymère liquéfiée s'écoule donc au sein du renfort fibreux. La Figure

1.12 schématise le dispositif de thermocompression appliqué au cas du *film stacking*. Le refroidissement intervient ensuite afin de figer le système et obtenir une pièce composite rigide.

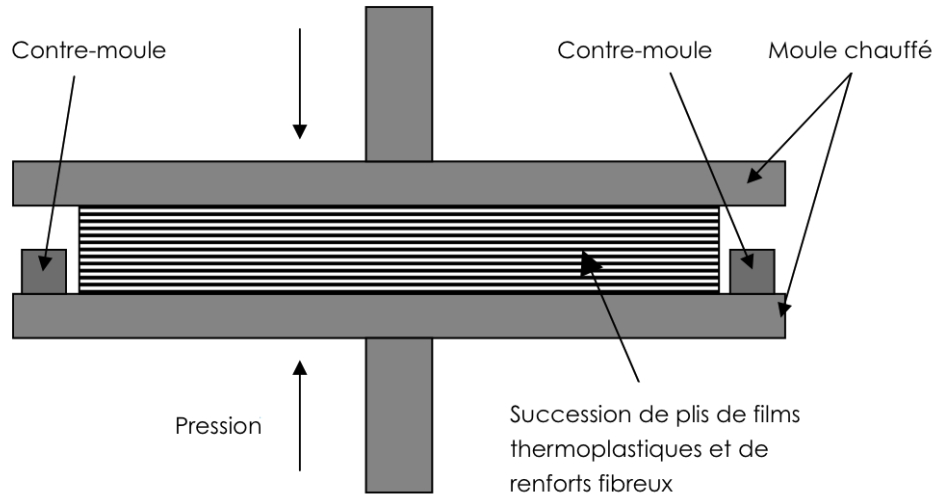


FIGURE 1.12 – Schématisation d'un empilement de films thermoplastiques et renforts fibreux prêts à être compressés [41]

II.2.3 Moulage par estampage

L'estampage est un procédé de transformation utilisé pour la mise en forme et la découpe de plaques thermoplastiques renforcées estampables (*TRE*) qui sont des plaques thermoplastiques renforcées de fibres mi-longues, principalement des fibres de verre sous forme de mats. Par extension, le TRE désigne souvent le procédé. Deux solutions existent en réalité : *l'emboutissage* et *l'estampage*. Dans le premier cas, les TRE sont emboutis dans un moule de la forme de la pièce désirée. La plaque est dans un premier temps chauffée à une température supérieure au point de ramolissement de la matrice avant d'être transposée dans un moule à froid. Les pressions sont adaptées selon la nature et l'épaisseur de la pièce à réaliser. Dans le second cas, les plaques TRE sont préchauffées. Le moulage d'effectue ensuite par écoulement de la matière dans l'empreinte d'un moule froid.

C'est un procédé qui connaît un succès certain, notamment dans l'industrie automobile, en raison des faibles coûts ainsi que des hautes cadences de production possibles. Aujourd'hui, le prix de la fibre de carbone est encore rédhibitoire pour une partie de l'industrie automobile malgré les nombreux avantages qu'elle offre, particulièrement en termes de gain de masse. En effet, si certains constructeurs l'intègrent déjà dans des véhicules haut de gamme, la majorité des véhicules grand public ne peuvent encore y prétendre. Néanmoins, l'éventuel coût réduit des fibres de carbone recyclées pourrait contribuer à l'expansion des PRFC dans l'industrie automobile et ainsi permettre leur intégration à plus grande échelle [36, 42].

II.3 Méthodes d'alignement des fibres courtes

Bien que peu répandues, il existe des méthodes permettant d'aligner les fibres courtes dans le matériau composite permettant ainsi de créer une direction préférentielle d'orientation des fibres pour laquelle les propriétés mécaniques seront haussées. La problématique, ici, réside principalement dans la rapidité des méthodes de réaligement des fibres courtes ainsi que dans leur applicabilité à différents types de fibres.

II.3.1 Méthode convergente

Cette méthode peut être divisée en trois étapes : la dispersion des fibres, l'alignement des fibres, et l'élimination du dispersant. Les fibres sont généralement en suspension dans un liquide à forte viscosité comme la glycérine. L'alignement est ensuite obtenu en projetant la suspension à travers une filière qui tend les fibres à s'orienter selon le sens de l'écoulement, à l'image des mécanismes d'orientation préférentielle des fibres observés pendant l'extrusion ou l'injection de granulés plastiques renforcés de fibres. Par ce moyen, et au stade actuel de la recherche, de bons taux d'alignement des fibres sont observés : jusqu'à 60% de fibres alignées à $\pm 3^\circ$ en utilisant des fibres d'une longueur pouvant aller jusqu'à 6mm [43]. Cependant, le principal inconvénient est la forte viscosité du dispersant utilisé, la glycérine, ayant été identifiée comme facteur ralentissant la productivité, pourtant primordiale dans la mise en oeuvre de fibres courtes [43–45]

II.3.2 Voie papetière

Avec une productivité augmentée, la voie papetière est une alternative à la méthode convergente. Le fluide utilisé pour la dispersion des fibres étant de plus faible viscosité, l'écoulement est plus rapide. L'eau est majoritairement utilisée à ce titre. Le mécanisme d'alignement des fibres est, lui, le même que pour la méthode convergente (Figure 1.13). Le taux d'alignement des fibres à partir de cette méthode n'est pas quantitativement connu. Cependant, une étude montre que les matériaux composites fabriqués à partir de ces fibres courtes alignées n'atteignent que 20% de la résistance en traction de composites à fibres continues, supposant que l'alignement est faible [46]. En revanche, ce procédé permet d'atteindre des taux de fibres volumiques relativement importants pour ce genre de procédés, jusqu'à 45% [47].

II.3.3 Alternatives récentes

Les deux méthodes conventionnelles d'alignement de fibres courtes présentent des limitations, comme cela a été précisé dans les paragraphes précédents. La thématique devenant aujourd'hui plus intéressante pour le développement des matériaux composites à fibres recyclées [46], qui présentent pour l'heure des fibres courtes, des alternatives sont en cours d'étude.

H. Yu et al. ont présenté en 2013 [48] une nouvelle méthode d'alignement des fibres courtes. Elle consiste à projeter une suspension de fibres dispersées dans l'eau contre une paroi inclinée comme illustré en Figure 1.13. Si la distance entre les deux parois inclinées est inférieure à la longueur de fibres utilisée, alors les fibres s'orientent perpendiculairement à leur direction initiale. Il a été montré que ce procédé, en plus d'être rapide, permet

l'obtention de matériaux composites à hautes performances mécaniques lorsqu'ils sont sollicités dans la direction d'alignement des fibres [48].

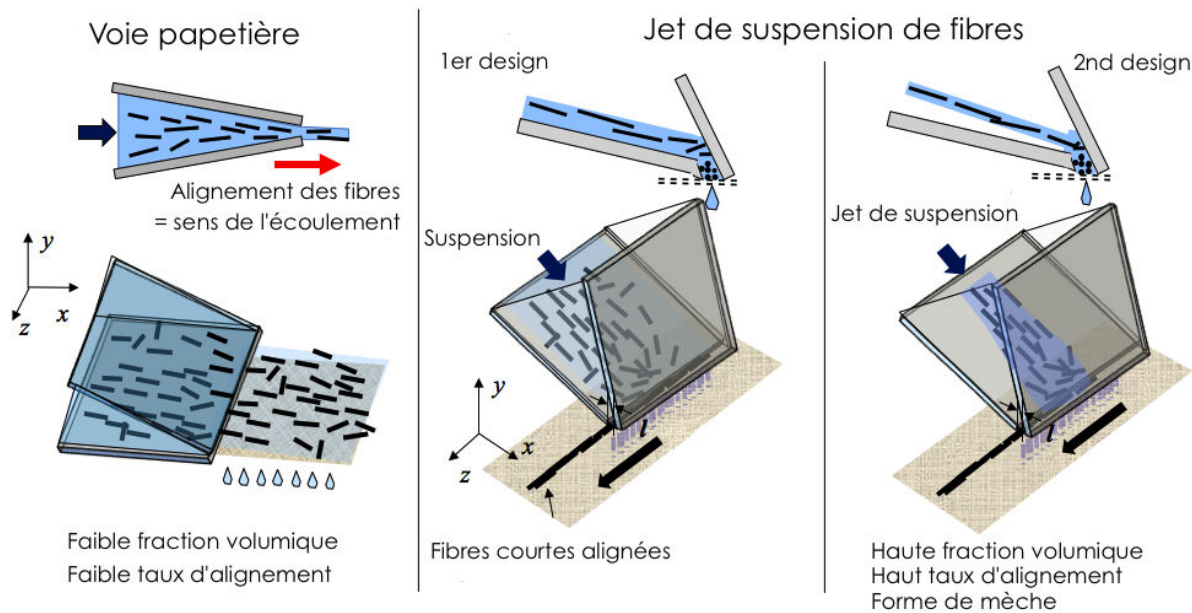


FIGURE 1.13 – Schématisation de différents mécanismes d'orientation des fibres : voie papetière (a), projection contre paroi (b,c)

III Traitement des matériaux composites usagés

III.1 Contexte

Les solutions de gestion et de réduction des impacts environnementaux sont généralement séparées de la façon suivante [49] :

- La *réduction* des déchets produits en agissant de façon préventive au sein des sources de production,
- La *réutilisation* du produit en fin de vie pour une application secondaire,
- Le *recyclage* de tout ou partie du produit en fin de vie,
- La *valorisation matière*,
- L'incinération avec ou sans *valorisation énergétique*,
- La *mise en décharge*.

Jusqu'ici la mise en décharge et la valorisation énergétique par incinération étaient les solutions dominantes en termes de gestion des déchets composites, particulièrement pour les composites à matrice thermodurcissable qui ne peuvent pas être remis en oeuvre. De nouvelles solutions tendent à émerger aujourd'hui sous l'impulsion de législations limitant la mise en décharge (cf. Introduction générale). D'autres arguments vont également dans le sens de cette démarche comme le gisement important de déchets composites ou le coût de la mise en décharge qui aura augmenté de 300% entre 2009 et 2015 dans le cadre de la

loi de finances 2009 [50]. Dans le cas des composites à fibres de carbone, peut être ajouté la forte attractivité de l'activité due à une forte valeur de la fibre. Pour les composites à matrice thermodure, les premières alternatives à la valorisation purement énergétique ont été le broyage et la co-incinération.

Le *broyage*, valorisation matière, a été une des premières alternatives mises en oeuvre industriellement. Elle consiste à broyer le composite et à séparer le broyat en produits poudreux d'une part (riches en résine) et produits fibreux d'autre part (riches en fibres). Les poudres pouvaient être réintroduites dans une matrice organique en tant que charge alors que les produits fibreux étaient généralement introduits dans les bétons de dallage pour une limitation de la variation dimensionnelle et de la fissuration du béton. Le faible nombre d'applications, les piètres performances obtenues et le coût élevé du broyage ont néanmoins contribué à l'exploration de nouvelles solutions. Ceci est d'autant plus vrai que la fibre de carbone présente un véritable potentiel de recyclabilité grâce à sa forte valeur ajoutée et c'est pourquoi ces solutions de broyage mécanique sont plutôt destinées aux composites à fibres de verre, la technologie étant relativement simple.

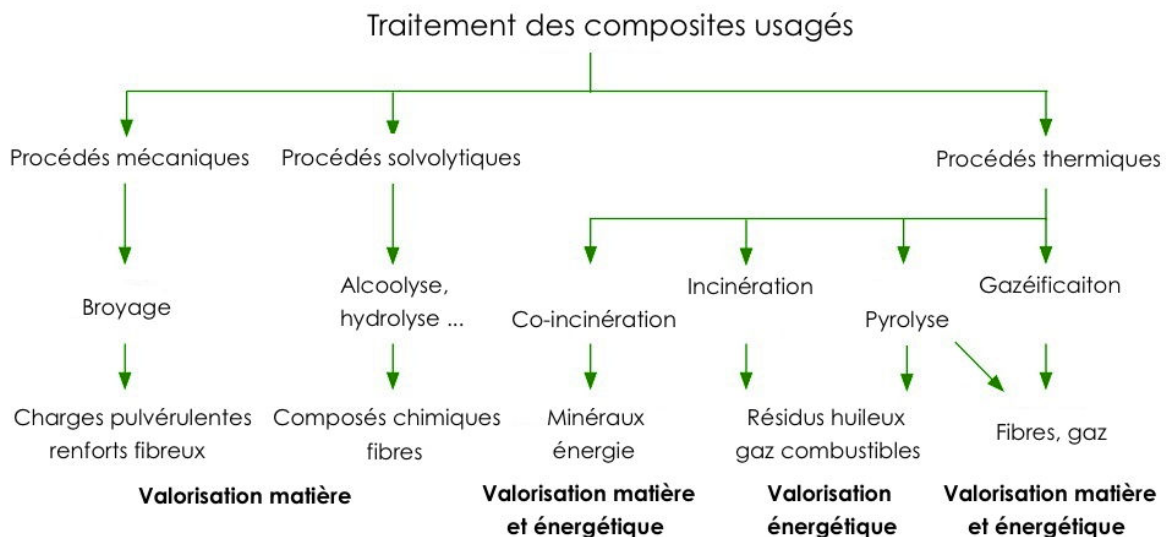


FIGURE 1.14 – Procédés de traitement des matériaux composites usagés.

La *co-incinération en cimenterie* permet d'utiliser les déchets composites comme combustibles de substitution. Là encore, cette voie de valorisation s'adresse essentiellement aux composites à fibres de verre. En effet, les fibres de verres sont riches en éléments minéraux (alumine, silice, CaCO_3) qui peuvent entrer dans la constitution du ciment. Ainsi, les fibres de verre deviennent une matière première pour la production du ciment alors que la partie organique de la matrice est brûlée pour une récupération énergétique qui permettra de contribuer au fonctionnement de la cimenterie.

Néanmoins, la recherche se dirige aujourd'hui vers des solutions permettant d'utiliser la fibre du composite autrement qu'en tant que charge, afin de tirer profit de ses propriétés de façon optimale. La valorisation matière des fibres impliquant leur réutilisation dans des composites de seconde génération aboutit à la distinction de deux grand types de traitement des composites usagés, comme le montre la Figure 1.14 : les procédés solvolytiques

et les procédés thermiques.

III.2 Procédés solvolytiques

III.2.1 Description

La solvolysse, plus souvent mentionnée sous le terme de recyclage chimique, consiste à décomposer chimiquement un produit grâce à un solvant réactif. Elle permet, entre autres, la dévulcanisation d'un caoutchouc ou bien, dans le cas qui nous intéresse, la dépolymérisation d'un polymère. Le solvant permet de rompre certaines liaisons du réseau macromoléculaire. Les composés obtenus étant solubles dans le solvant choisi en conséquence, le produit final est un mélange liquide de composés chimiques. On distingue alors plusieurs types de solvolyses, simplement classées selon la nature du solvant utilisé : l'eau, un alcool, un glycol ou bien un acide.

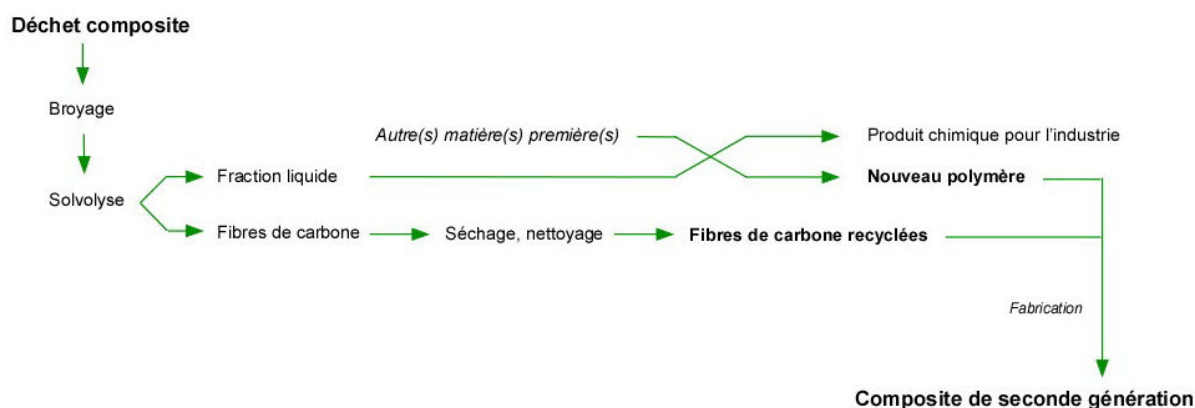


FIGURE 1.15 – Chaîne de recyclage par solvolysse idéalisée des PRFC

Cette technique est déjà exploitée industriellement dans le cas de la dépolymérisation de thermoplastiques courants comme le PET. Appliquée aux PRFC, elle pourrait devenir une solution viable pour leur recyclage. La fibre de carbone étant très stable chimiquement, deux sous-produits sont alors identifiés :

- Une fraction liquide qui contient les produits de dépolymérisation. Selon la nature de la matrice organique et du solvant utilisé, plusieurs cas se présentent. Pour certains thermoplastiques, la solvolysse permet de régénérer le monomère initial. Il est alors réutilisé pour la fabrication dudit thermoplastique. Dans tous les autres cas, et particulièrement celui des thermodurs, le procédé ne permet pas de retrouver le monomère de départ : le polymère ne pourra être de nouveau synthétisé. Le mélange liquide est alors potentiellement exploitable pour la formulation de nouveaux composés chimiques.
- Une fraction solide contenant tous les composés inorganiques, c'est-à-dire la fibre de carbone qu'il est possible de récupérer par filtration du mélange. Elle est donc réutilisée comme renfort par la suite, dans la formulation de nouveaux composites.

La Figure 1.15 illustre la chaîne de recyclage idéale que pourrait permettre la solvolysse.

III.2.2 Effets de la solvolysse sur les propriétés des fibres

Les effets d'un traitement solvolytique sur les propriétés de la fibre sont fortement dépendants des conditions opératoires ainsi que du type de solvolysse mise en oeuvre.

Cas de l'alcoolysse L'alcoolysse de polymères dans des conditions supercritiques a été l'objet d'études au Japon [51, 52] et en Chine [53, 54] mais c'est principalement en Angleterre à l'Université de Nottingham qu'elle a été appliquée sur des composites à fibres de carbone. Les conditions supercritiques sont atteintes lorsqu'un fluide est porté au-delà de sa température et de sa pression critique. Au-delà de ce point critique, le fluide présente des propriétés particulières (masse volumique, viscosité, diffusivité...). L'intérêt est qu'un alcool à l'état supercritique peut devenir un excellent solvant. Plusieurs alcools ont été évalués par l'équipe de S. Pickering à l'Université de Nottingham afin de connaître leur pouvoir solvateur sur des PRFC carbone/époxyde : le propanol, l'éthanol, le méthanol et l'acétone [55]. Les taux d'élimination de résine relevés ont été comparés pour différents traitements (température, temps, pression...). Des températures et des pressions élevées permettent d'obtenir de très bons résultats : jusqu'à 98 % de résine éliminée et jusqu'à 99 % de la résistance initiale en tension de la fibre de carbone est conservée avec le propanol. Ces résultats ont été obtenus grâce à l'utilisation d'un catalyseur qui, par ailleurs, autorise une réduction de température de 100°C au sein du réacteur.

Deux études supplémentaires, focalisées sur la capacité du 1-propanol en conditions supercritiques à recycler les PRFC ont été menées par la même équipe [56, 57]. Les résultats montrent que la texture et les propriétés mécaniques des fibres de carbone recyclées sont quasiment les mêmes que celles des fibres initiales. Il a toutefois été observé une déficience en oxygène de la surface de la fibre traitée. Le procédé a donc une influence sur la composition chimique de surface de la fibre qui pourrait se répercuter sur la qualité de l'adhésion interfaciale.

Cas de l'hydrolyse Elle fonctionne sur le même principe que toutes les solvolyses mais ici le solvant employé est de l'eau, exclusivement en conditions supercritiques. Deux études [58, 59] montrent que l'ajout d'un catalyseur permet d'obtenir de meilleurs résultats : la dissolution est plus rapide et l'efficacité du procédé est donc meilleure, passant de 79,3 % à 95,4 % de résine éliminée. Ces pourcentages laissent envisager des surfaces assez propres après traitement comme le montre la Figure 1.16 : les textures sont quasi identiques aux fibres neuves. En termes de propriétés mécaniques, des pertes allant de 2 à 10 % des propriétés initiales sont observées. Néanmoins, il a été noté que l'ajout d'un catalyseur de type alcalin dégrade certainement les propriétés mécaniques finales du matériau [58]. Un effort de recherche est donc à poursuivre dans ce sens. L'hydrolyse a également été appliquée sur des composites renforcés de fibres de verre [60] à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes. Il y est montré qu'elle est efficace en termes de dégradation de résine mais que des baisses significatives de résistance en traction des fibres pénalisent l'ensemble du process en vue du recyclage des fibres.

Autres cas étudiés D'autres solvolyses ont été considérées : l'acidolysse [61] et la glycolysse [62]. Peu d'articles y ont cependant été consacrés et les seuls existant se concentrent

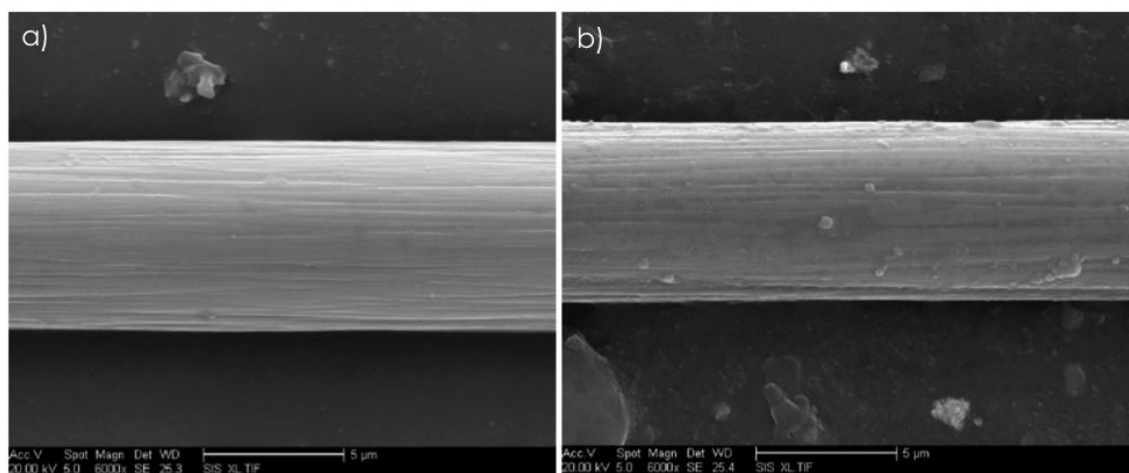


FIGURE 1.16 – Comparaison des images de l'état de surface d'une fibre de carbone avant (a) et après traitement hydrolytique (b), obtenues par MEB, 6000x [59]

sur le pouvoir du solvant à dissoudre la matrice. Aucun travail sur les propriétés des fibres de carbone n'a été réalisé.

III.2.3 Perspectives et limites

Au travers des différentes solvolyses décrites, il apparaît clairement que ces procédés permettent d'extraire des fibres propres, grâce à de hautes proportions de résine éliminée. Les résultats sont généralement très bons. Son développement nécessite tout de même d'être poursuivi avant son exploitation industrielle [63]. En effet, ces méthodes de valorisation sont spécifiquement développées pour un seul type de PRFC. Il est donc impératif de connaître la nature et la provenance du déchet composite : la coexistence de déchets de nature chimique différente n'est ici que peu envisageable. Industriellement, cela implique un tri rigoureux des déchets composites. Les éventuelles sources de contamination des déchets, dangereuses dès lors que l'on fait intervenir un processus chimique, sont également à prendre en compte. Enfin, bien que cela n'ait pas été mentionné dans la description des solvolyses, il est nécessaire d'avoir recours à un lavage des fibres en fin de traitement. Ceci implique l'utilisation de solvants chimiques qui peuvent avoir une incidence négative sur le plan environnemental.

III.3 Procédés thermiques

III.3.1 Description

Les procédés thermiques consistent à décomposer thermiquement un produit, par apport de chaleur. La dégradation fait intervenir deux phénomènes physico-chimiques majeurs :

- La scission des chaînes : elle intervient par apport d'énergie thermique. Lorsque cet apport est suffisant, il permet de rompre les chaînes moléculaires du réseau conduisant à la formation d'unités de plus faible masse moléculaire : unités volatiles, radicaux libres ou monomères de départ. A terme, le matériau est décomposé,

Procédé		Description
Pyrolyse	Basses températures	400°C, long temps de séjour : résidus solides favorisés.
	Hautes températures	700 à 800°C, faible temps de séjour : résidus gazeux favorisés.
	Sous vide	Haute proportion de produits décomposés en vapeurs.
	En bains de sels fondus	Neutralisation des polluants , le bain peut être catalytique pour améliorer le rendement énergétique.
Gazéification	A lit fixe	Formation d'un lit solide fixe par les déchets, à travers lequel on force la convection d'un fluide (air...). Technologie simple. Bonne conversion du carbone.
	A lit fluidisé	Suspension de particules solides dans un courant gazeux ascendant. Amélioration des transferts masse et chaleur. Meilleure homogénéité de la température. Forte autoconsommation.
	A lit entraîné	Déchet pulvérulent + soufflage d'oxygène = lit entraîné. Très bonne conversion du carbone. Peu de goudrons. Fort coût de préparation du dioxygène et du déchet.

TABLEAU 1.1 – Description des technologies utilisées dans le traitement thermique des déchets composites

- L'oxydation : si le produit est dégradé sous air, ce phénomène de thermo-oxydation s'explique par la diffusion de l'oxygène de l'air au sein du polymère considéré. Le rôle de l'oxydation lors de la dégradation thermique est complexe. Selon les cas, elle peut avoir un effet néfaste sur la dégradation (sur-réticulation par apport d'oxygène) ou au contraire un effet bénéfique (coupures de chaînes par formation de peroxydes), ou bien même les deux combinés [64].

Appliqués aux matériaux composites, les procédés thermiques visent à dégrader entièrement la partie organique afin de récupérer les fibres de carbone. La partie organique est fractionnée :

- En résidus solides : ils contiennent des cendres, des matières minérales et d'autres composés qui dépendent de la composition chimique du polymère dégradé. Après une étape de lavage et/ou séparation, il est possible de valoriser ces résidus par combustion sur place, ou bien en tant que charbon ou autre matière première pour l'industrie,
- En résidus gazeux : qui peuvent être condensables ou non. Ils peuvent aussi être brûlés sur place pour en récupérer l'énergie.

Terminologie Deux grands modes de traitement thermique des déchets sont repertoriés : la pyrolyse et la gazéification [65]. La *pyrolyse* désigne la dégradation purement thermique d'un déchet, effectuée à température modérée et donc sous atmosphère inerte. Les produits sont des gaz légers (dont une fraction permanente et une fraction condensable sous forme d'hydrocarbures) et du coke. La *gazéification* désigne la dégradation thermique d'un déchet effectuée sous atmosphère réactive, ce qui permet de transformer la totalité du carbone fixe du déchet en gaz de combustion. Le résidu solide est alors inerte.

Dans ce projet, un nouveau mode de traitement, appelé *vapo-thermolyse* est employé. Il intègre les deux processus décrits précédemment. Autrement dit, il s'agit d'une gazéification à des températures dites "basses" habituellement utilisées en pyrolyse. L'atmosphère réactive est constituée d'eau et d'azote dans des proportions bien définies. Ce procédé est en cours d'optimisation par l'équipe de Y. Soudais au sein du centre RAPSODEE de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux [66] dans lequel un pilote d'une capacité d'un litre utile a été installé. Il sera utilisé tout au long de ce projet pour la récupération des fibres de carbone des composites usagés.

Dans chaque cas, une valorisation énergétique (gaz de combustion) et une valorisation matière (fibres de carbone) sont considérées. Les technologies relatives au traitement des déchets par voie thermique sont nombreuses. Le Tableau 1.1 donne une description des avantages et inconvénients associés à chaque procédé.

III.3.2 Effets des traitements sur les propriétés des fibres

Cas de la pyrolyse La thermolyse est un procédé largement connu. L'innovation réside dans la récupération des fibres de carbone après pyrolyse du composite. Le procédé est déjà exploité industriellement par plusieurs sociétés implantées en Europe, dont ELG Carbon Fibre Ltd. (ex-Recycled Carbon Fibre Ltd). Les fibres produites par cette société sont performantes, d'après les travaux réalisés dans les Universités de Leeds et de Nottingham [67, 68]. Une baisse de module de 4 à 7% est observée alors que la résistance en tension uniaxiale subit une perte de 2 à 15 %. Une augmentation du diamètre moyen de la fibre est également reportée. La microscopie électronique (voir Figure 1.17) montre pourtant que la fibre extraite possède la même texture qu'une fibre vierge. Une modification chimique de surface est donc plausible. Il peut être noté, à ce sujet, que le traitement appliqué aux composites par ELG Carbon Fibres Ltd. n'est pas une véritable pyrolyse au sens propre du terme puisqu'elle est effectuée à 500°C sous air pendant 10 minutes. Une pyrolyse est habituellement effectuée sous atmosphère inerte.

Une récente étude effectuée à l'Université de Leeds en Angleterre [69] porte sur l'optimisation du procédé de pyrolyse. Il y est observé une baisse de 7% des propriétés en traction uniaxiale alors que le module d'Young n'est, lui, quasiment jamais affecté par le traitement pyrolytique. L'état de surface est comparable à celui d'une fibre neuve.

Ordinairement, la chaleur nécessaire à la pyrolyse est apportée par combustion des produits de la pyrolyse et éventuellement à l'aide d'un combustible d'appoint [65]. Un autre mode a été l'objet de recherches en 2004 à l'Université de Nottingham : la pyrolyse par chauffage micro-ondes [70]. Les résultats sont corrects mais légèrement moins significatifs que ceux obtenus pour d'autres technologies similaires. La fibre perd en effet 20% de sa

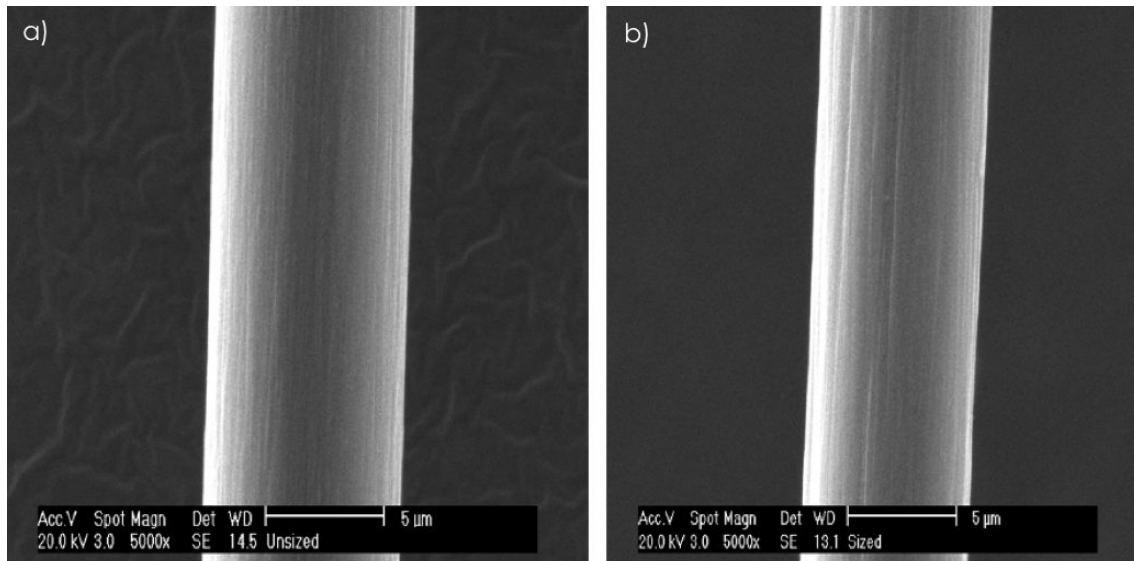


FIGURE 1.17 – Comparaison des images de l'état de surface d'une fibre de carbone avant (a) et après traitement pyrolytique (b), obtenues par MEB, 5000x [67]

résistance en traction, et 13% en module. L'état de surface des fibres est relativement propre mais la présence de nodules de résine non éliminés a toutefois été remarquée.

Cas de la gazéification Les travaux liés à la gazéification des PRFC sont rares. Les recherches effectuées jusqu'à présent l'ont été dans le cas de gazéification de composites à fibres de verre en lit fluidisé. Les résultats montrent qu'il est possible d'utiliser les fibres de verre extraites en mélange équitable avec des fibres neuves dans un nouveau composite, sans perte grossière des propriétés. Il est clair cependant, que les fibres récupérées ont subi une forte perte de résistance, plus de 50% [71, 72].

III.3.3 Perspectives et limites

Les traitements thermiques appliqués à l'extraction des fibres de carbone fournissent des fibres recyclées de bonne qualité. Le principal avantage du procédé réside dans le fait qu'il est hautement tolérant aux éventuelles contaminations du déchet à traiter. Tous types de PRFC peuvent être traités pour une même technologie. La bonne connaissance des technologies de traitement thermique dans d'autres domaines est aussi un atout dans une perspective de développement industriel. Preuve est faite par la société ELG Carbon Fibre Ltd. implantée au Royaume-Uni.

Il est évident, cependant, que la perte de performance mécanique de la fibre est légèrement plus conséquente que celle observée dans le cas d'un recyclage chimique. L'état de surface est également susceptible d'être plus facilement endommagé et la question du traitement de certains produits de pyrolyse est encore entière [73]. Dans le cas de la gazéification, il est reconnu que les pertes mécaniques sont plus importantes encore, ce qui pourrait restreindre le champs des applications potentielles.

III.3.4 Industrialisation

ELG Carbon Fibers Implantée au Royaume-Uni, il s'agit de la première société au monde à avoir industrialisé le procédé, breveté, de thermolyse en 2009 pour le recyclage des fibres de carbone en continu [74]. Leur capacité de traitement de composites dépasse les 2000 tonnes par an, et leur permet de proposer divers produits allant de la fibre broyée (jusqu'à 250 μm de longueur) à la fibre coupée (de 6 à 60 mm de longueur). Les fibres ainsi commercialisées restent non-ensimées, le traitement pyrolytique ne permettant pas de conserver l'ensimage original.

CFK Valley Stade Recycling Société allemande créée en 2007, leur premier centre de traitement des déchets composites d'une capacité de 1000 tonnes par an, a été ouvert en février 2011 après une collaboration avec l'entreprise danoise ReFiber ApS [75]. Après un tri rigoureux des types de déchets, le procédé pyrolytique permet de récupérer des fibres de carbone vierges qui seront par la suite traitées en surface. Ces fibres sont commercialisées sous le nom CarboNXT et sont disponibles sous forme courte (broyées ou coupées).

Karborek Il s'agit d'une société italienne créée en 1999. Leur pilote actuel de traitement des déchets composites fonctionne depuis 2013 et leur autorise une capacité annuelle de 1500 tonnes [76]. Une fois de plus, le procédé pyrolytique utilisé est breveté et les produits commercialisés sont des fibres de carbone courtes, coupées ou broyées. Celles-ci conserveraient plus de 90 % de leur résistance mécanique initiale.

IV Caractérisation mécanique des fibres à rupture fragile

IV.1 Généralités sur les matériaux à rupture fragile

IV.1.1 La rupture fragile

La rupture fragile se produit par clivage, spontanément et sans déformation plastique. Le clivage est le mécanisme de déformation qui met en jeu la rupture des liaisons atomiques dans le plan dense dans lequel doit se produire la déformation. Ce mécanisme ne présume pas d'une parfaite cristallisation du matériau. De fait, le clivage intervient aussi bien dans les matériaux parfaitement cristallisés que dans les matériaux partiellement cristallisés. La rupture de type fragile est donc contrôlée par la contrainte normale ou contrainte de clivage ; elle se produit sans déformation plastique : les ruptures sont transgranulaires (rupture dans un grain cohérent suivant des plans cristallographiques bien définis).

Les analyses classiques de la rupture utilisées pour les matériaux ductiles s'appliquent mal aux matériaux fragiles : ceux-ci rompent à une contrainte qui varie fortement d'un échantillon à l'autre. En effet, la présence de défauts surfaciques et volumiques est la source stochastique principale intervenant dans la rupture des matériaux à comportement mécanique fragile, rejetant ainsi l'hypothèse classique d'homogénéité du comportement mécanique. La présence d'un défaut crée des concentrations de contrainte près de l'extrémité de fissure, amorçant sa propagation puis la rupture du matériau. Celle-ci est ainsi essentiellement conditionnée par les caractéristiques des défauts, notamment leur taille et leur

répartition.

IV.1.2 Défauts surfaciques et volumiques de la fibre de carbone

Certains auteurs [77–79] montrent la présence de deux catégories de défauts à travers la présence d'une distribution bimodale des contraintes à ruptures observées. Les défauts surfaciques, ou externes, sont ainsi différenciés des défauts volumiques, ou internes. Les défauts volumiques sont toujours liés à la phase de production de la fibre de carbone. Ils peuvent être des pores ou bien des inclusions d'impuretés provenant du précurseur. Leur occurrence est généralement faible devant celle des défauts surfaciques. Ceux-ci peuvent être des porosités de surface, des inclusions d'impuretés provenant du précurseur, des particules adhérant à la surface de la fibre pendant sa manipulation ou bien un endommagement de sa surface, des rayures. Les défauts de surface sont généralement les plus critiques [80]. En effet, P. Zinck [81] a montré qu'au-delà d'une longueur de fibre de 10mm, les défauts de surface prennent le dessus sur les défauts de volume dans l'amorce de la rupture de la fibre des carbonnes.

IV.2 Aspects statistiques de la rupture fragile

Afin de décrire le comportement des matériaux à rupture fragile, la distribution de Weibull est une loi statistique largement utilisée. Elle est basée sur l'hypothèse du maillon le plus faible qui considère que le défaut le plus critique amorce la rupture du matériau. Ainsi la distribution statistique des dimensions des défauts est liée aux contraintes à rupture mesurées par des essais mécaniques.

IV.2.1 Distribution statistique des défauts

La rupture des matériaux de type fragile est généralement amorcée à partir des défauts présents dans le matériau. La résistance mécanique du matériau dépend ainsi de la taille du défaut le plus critique (celui qui amorce la rupture) qui varie d'une éprouvette à une autre pour chaque échantillon considéré. Ainsi, la résistance mécanique des matériaux de type fragile doit être décrite au moyen d'une analyse statistique. En effet, la probabilité de rupture du matériau ne dépend pas que de la charge qui lui est imposée mais aussi de son volume. Alors que la première observation est triviale, la seconde sous-entend qu'il est plus probable de trouver un défaut sévère menant à une rupture catastrophique dans une éprouvette de grandes dimensions que dans un échantillon de plus petites dimensions. Cet effet d'échelle est la conséquence directe de la dimension statistique de la distribution des résistances mécaniques d'un matériau de type fragile.

IV.2.2 Loi de Weibull

Weibull fût le premier à développer une théorie statistique de la rupture fragile [82]. La distribution de Weibull est aujourd'hui largement utilisée pour décrire la résistance mécanique des matériaux de type fragile. Celle-ci repose sur trois hypothèses générales [83] :

- Les résistances à rupture de chaque élément de volume sont modélisées par des variables aléatoires indépendantes. L'aspect aléatoire permet de prendre en compte la dispersion ;



FIGURE 1.18 – Illustration de la répartition des défauts dans un matériau de type fragile pour un module de Weibull faible (a) et un module de Weibull élevé (b)

l'indépendance, quant à elle, implique qu'il n'y ait pas d'interaction entre les volumes infinitésimaux, c'est-à-dire que la rupture soit un phénomène purement ponctuel. Ce modèle revient à considérer que chaque volume infinitésimal dV contient des défauts qui peuvent potentiellement conduire à la rupture. Selon l'état de contrainte du volume dV , chacun de ces défauts peut être activé ou non, l'activation d'un défaut correspondant à la rupture du volume infinitésimal.

- Le matériau répond à l'hypothèse du maillon le plus faible. La rupture du volume infinitésimal contenant le premier défaut activé entraîne la ruine de la structure. Dès que la rupture survient en un point, les fonctions mécaniques de la pièce entière sont considérées comme étant perdues.
- Une densité de défaut critique peut être définie, et la taille d'un défaut critique est uniquement liée à la résistance mécanique du matériau au travers de la loi de Griffith [84].

Si la distribution en taille des défauts suit une loi puissance, les paramètres de cette loi permettent de déterminer les paramètres de Weibull à partir de la distribution des résistances mécaniques mesurées expérimentalement. Pour un champ de contraintes uniforme et uniaxial (cas de la traction), une loi de Weibull unimodale à deux paramètres s'écrit :

$$P_r(\sigma) = 1 - \exp\left(\frac{-V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (1.6)$$

Où P_r est la probabilité de rupture, σ_0 la contrainte de Weibull, m le module de Weibull, V_0 un volume de référence (par exemple le volume de la partie utile de l'éprouvette pour lesquelles l'identification des paramètres a été faite) et V un volume de la structure analysée. Le module de Weibull m est une mesure de la dispersion des données : plus le module est grand, plus faible est la dispersion des données. La dispersion des données étant principalement induite par la dispersion de certaines caractéristiques des défauts, comme leur taille et leur répartition, un faible module de Weibull traduira donc une forte hétérogénéité des caractéristiques des défauts de la fibre. La Figure 1.18 illustre ces propos. Pour $V = V_0$ et $\sigma = \sigma_0$, la probabilité de rupture est égale à $1 - e^{-1} = 63\%$.

IV.3 Caractérisation des fibres à rupture fragile

Afin d'assurer la fiabilité des estimations faites sur les propriétés mécaniques des matériaux à rupture fragile, qui mènent naturellement à de fortes variabilités, il est nécessaire d'acquérir une base de données expérimentales solide, fondée sur une population conséquente. De manière générale, trois type d'essais peuvent être mis en oeuvre afin de caractériser les propriétés mécaniques d'une fibre à rupture fragile.

IV.3.1 Essai de traction sur monofilament

Cet essai est encadré par la norme internationale ISO 11566 de 1996. Le principe est commun à tous les essais de traction. Il s'agit d'enregistrer la courbe force-déplacement du matériau et d'en déduire la résistance en traction, c'est-à-dire la résistance ultime d'un matériau soumis à une charge de traction. Elle est déterminée, ici, comme étant la contrainte maximale que supporte la fibre durant l'essai. Les fibres sont sollicitées individuellement jusqu'à leur rupture. Il est donc nécessaire d'avoir recours à un nombre d'essais important sur ces éprouvettes monofilamentaires afin d'obtenir une base de données suffisamment représentative du matériau à rupture fragile qu'est la fibre de carbone.

Cet essai nécessite une longue préparation ainsi qu'une mise en place minutieuse et c'est pourquoi la norme ISO 11566 préconise l'utilisation d'une population de 20 éprouvettes. Dans la pratique, il apparait que cette population est rarement suffisante pour obtenir une confiance acceptable sur les résultats mécaniques obtenus [85, 86]. Pourtant, cet essai reste largement déployé dans la littérature et semble être l'outil de caractérisation mécanique des fibres de référence. Dans une étude de S. Pickering et al. de l'Université de Nottingham [56], des fibres de carbone ont été extraites de composites à matrice époxyde au moyen d'une solvolysse en conditions supercritiques. Les fibres de carbone extraites ont été caractérisées mécaniquement au moyen de l'essai de traction sur monofilament et ont montré la conservation des propriétés mécaniques après traitement solvolytique des composites. Cependant, les écarts obtenus sur la mesure des résistances à rupture ne sont pas communiqués et devraient naturellement être élevés, la fibre de carbone étant un matériau naturellement hétérogène. La faible population mise en oeuvre pour ce genre d'essais - dans ce cas une vingtaine d'éprouvettes- ne devrait donc pas être suffisante pour affirmer avec confiance que les propriétés des fibres de carbone issues de la solvolysse de composites sont conservées. De nombreuses études appliquent cette même méthode au recyclage des composites à fibres de carbone par solvolysse [55, 60, 87, 88] ou bien par thermolysse [69, 89]. De fait, l'essai sur monofilament reste l'essai de caractérisation mécanique des renforts fibreux le plus couramment mis en oeuvre dans la recherche académique.

IV.3.2 Essai de traction sur mèche entière

Cet essai a récemment été développé au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon-Villeurbanne, notamment par M. R'Mili et J. Lamon [13, 14].

Le principe reste l'enregistrement d'une courbe force-déformation durant un essai de traction. En revanche, le traitement des résultats diffère radicalement. L'objectif est de déterminer la résistance en traction d'une fibre à partir de la courbe force-déformation d'une mèche contenant des milliers de fibres. L'essai est ainsi basé sur le *Fiber bundle model* décrit dans l'Annexe D. Ce type de modèle a été introduit par Coleman [90]. Il est basé sur la rupture aléatoire et individuelle des fibres dans une mèche et met en jeu des lois statistiques. Cette approche statistique des données permet de s'affranchir de la majorité des problèmes fréquemment rencontrés dans l'essai de traction sur monofilaments, grâce à l'obtention rapide de données pour des milliers de filaments contenus dans une seule mèche.

En somme, l'essai de traction sur mèche sèche permet l'acquisition d'une base de données

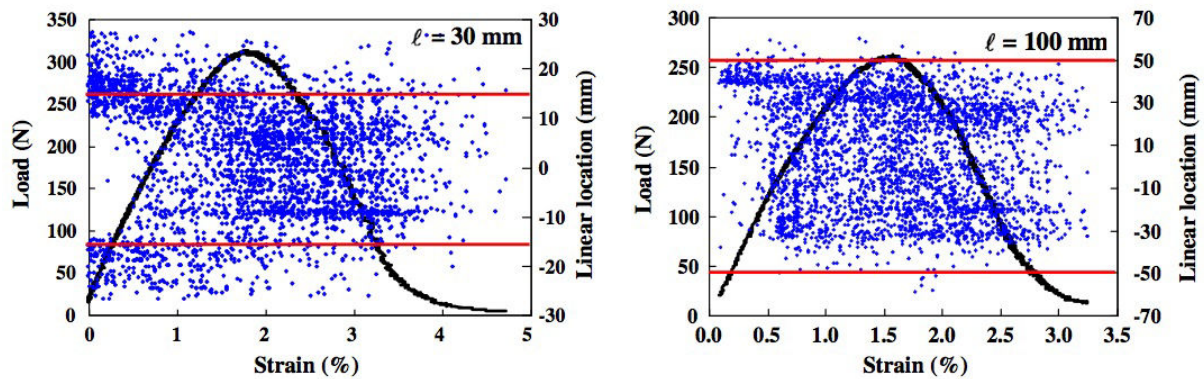


FIGURE 1.19 – Courbes contraintes-déformation et localisations des ruptures des fibres enregistrées par émission acoustique pendant un essai de traction sur mèches de fibres de verre pour deux longueurs [91]

expérimentale conséquente, solide et suffisamment représentative d'un matériau à rupture fragile naturellement soumis à de fortes variabilités comme le montre la Figure 1.19 sur laquelle plusieurs milliers de données sont obtenus en un seul essai. L'essai sur mèche a été utilisé avec succès sur des fibres de verre [91, 92], des fibres de carbone [13, 93] ainsi que des fibres céramiques [86]. Il constitue une réelle alternative pour la détermination des résistances en traction des fibres de carbone et permet d'aborder les problèmes liés à la variabilité des résultats mécaniques obtenus à partir d'essais sur fibres fragiles.

IV.3.3 Essai de traction sur mèche imprégnée

L'essai de traction sur mèche imprégnée, ou sur fil composite, est décrit par la norme NF EN ISO 10618 [94]. Il consiste à soumettre une mèche de fibres imprégnées par une résine thermoscurcissable à un essai de traction monotone. La charge à rupture du fil composite est mesurée à partir de cet essai. Par détermination de la section du fil, la résistance à rupture du fil composite peut ensuite être déterminée. Néanmoins, cet essai a tendance à surestimer la valeur de la résistance à rupture d'un filament, les interactions fibres-matrice et les phénomènes de transfert de charge entre ces deux étant négligés. C'est pourquoi ce type de caractérisation est exclusivement utilisé au niveau industriel, dans le cadre de contrôles qualité par exemple, pour lequel une grande rapidité de caractérisation est demandée. Les valeurs de résistance à rupture données par les fournisseurs de fibres de carbone sont généralement mesurées au moyen de cet essai.

V Valorisation de la fibre et son recyclage

V.1 Contexte

De nouveaux procédés innovants, mûrs ou en développement, permettent aujourd'hui de récupérer les fibres de carbone de composites usagés ou hors d'usage. Les fibres récupérées affichent de faibles pertes dans la plupart des cas et les propriétés mécaniques sont globalement conservées. Cependant, les possibilités de réaligement ou de restructuration des fibres courtes restent aujourd'hui moindres. Pourtant, ces paramètres géométriques

sont garants de la bonne tenue mécanique du composite. Ainsi, la réutilisation des fibres de carbone est principalement, pour l'heure, limitée aux applications 2D pour composites isotropes.

Ce type de matériau pourrait être utilisé comme matériau d'outillage pour l'industrie du composite, le principal besoin étant d'avoir la même dilatation thermique entre le matériau d'outillage et le produit afin de limiter les déformations [95]. L'utilisation de ce type de matériau dans l'industrie automobile peut également être évoquée. Ce n'est à l'heure actuelle qu'un marché assez restreint, mais il est destiné à prendre de l'ampleur au vu des directives européennes évoquées dans les paragraphes précédents et de la conjoncture actuelle. Les contraintes en termes de tenue mécanique sont moins dures que pour des applications aéronautiques mais pour autant, l'utilisation de PRFC permettrait d'alléger considérablement les véhicules dans une optique de diminution des consommations énergétiques des véhicules.

Si les matériaux composites isotropes 2D à fibres courtes pourraient bien trouver diverses applications, il reste que les fibres récupérées après le traitement des composites ont généralement complètement perdu leur ensimage. Celui-ci facilite la manipulation des fibres, notamment pendant leur mise en oeuvre industrielle. A partir de ce point, tous les aspects de la réutilisation des fibres de carbone issues de composites usagés n'ont pas encore été clairement établis. Bien que les innovations se concentrent aujourd'hui sur la réutilisation des fibres telles quelles, de nouveaux procédés de réorganisation des fibres devraient être développés dans les années qui viennent.

V.2 Extrusion de granulés thermoplastiques renforcés

Pour la réutilisation des fibres de carbone, leur remise en oeuvre par injection de granulés renforcés préalablement fabriqués par extrusion semble être une voie privilégiée. Cette voie de formulation sera d'ailleurs l'une des deux démarches adoptées durant ces travaux de thèse.

V.2.1 Association à une matrice PPS

Dans une étude consacrée à la réutilisation de fibres récupérées par pyrolyse d'un composite [96], K. Stoeffler et al. (Bell Helicopter) ont fabriqué un composite à partir de PPS (Polyphénylène sulfide). Les fibres de carbone ont donc été récupérées par la société Materials Innovation Technologies (Salt Lake City, Etats-Unis) par pyrolyse à partir d'un échantillon thermodur de 100kg. Il s'agit d'un déchet composite réel fourni par Bell Helicopter Textron Canada Ltd. Plusieurs analyses de surface des fibres ont été effectuées et confirment qu'elles n'ont pas été dégradées. Elles sont d'une longueur de 6mm et sont associées à une matrice PPS. Par co-extrusion, des granulés renforcés ont ainsi été obtenus.

Les résultats des essais mécaniques obtenus sont intéressants et récapitulés dans le Tableau 1.2. Les composites (PPS renforcé) montrent logiquement de meilleurs propriétés que le PPS pur. Pour un renforcement de 40% en masse, le module d'Young augmente de 680% et la résistance à la rupture augmente de 720%. Il est également noté que les propriétés des composites conçus à partir de fibres recyclées ont de meilleures propriétés que ceux fabriqués à partir de fibres neuves. Dans cette étude, les fibres recyclées proviennent

	Renforcement (%masse)	E (GPa)	Résistance à la rupture (MPa)
PPS pur	-	3,9	24
PPS/fibres vierges	20	14,7	107
PPS/fibres recyclées	20	17,4	146
PPS/fibres vierges	40	30,5	174
PPS/fibres recyclées	40	30,3	191

TABLEAU 1.2 – Propriétés en traction des composites PPS renforcés de fibres de carbone vierges ou recyclées

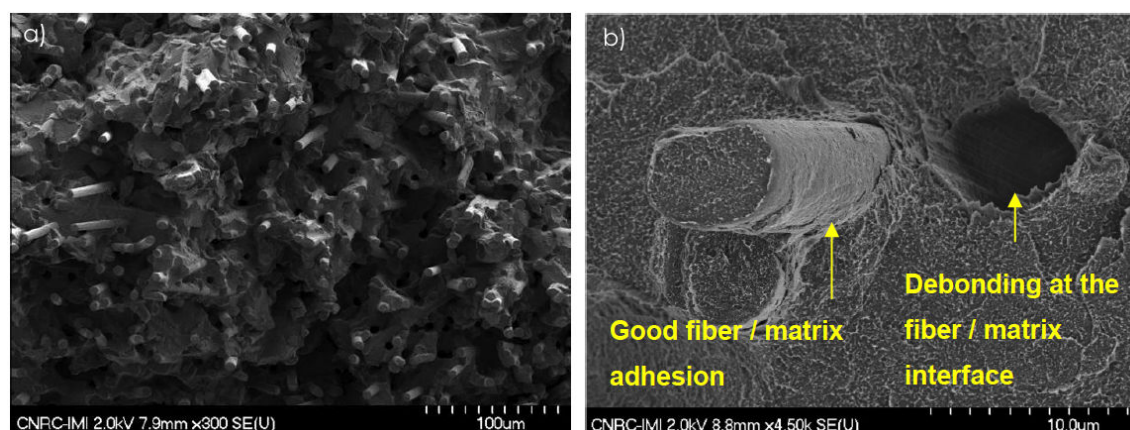


FIGURE 1.20 – Faciès de rupture des composites PPS renforcés de fibres recyclées (40% en masse). Vue d'ensemble à faible grossissement (a) et vue détaillée à plus fort grossissement (b) [96]

de différentes sources de déchets. Elles sont donc de nature inconnue alors que les fibres vierges de référence sont des fibres *Torayca T700S* typiquement utilisées dans l'industrie aéronautique. Les fibres ne sont donc pas les mêmes et il devient difficile d'établir une véritable comparaison qui permettrait d'évaluer précisément l'effet du processus de traitement des composites sur les propriétés des fibres et des composites formulés à partir de celles-ci.

Les faciès de rupture ont également été observés au MEB (Microscope Electronique à Balayage). Une bonne adhésion est généralement observée comme le montre la Figure 1.20 malgré l'absence d'ensimage en surface des fibres recyclées. Quelques cas de décohésion ont cependant été recensés bien que la rupture de la fibre semble être le mécanisme de rupture prédominant. En conclusion, les propriétés de traction des composites formulés sont comparées avec celles de compounds commerciaux de PPS renforcés de 20 et 40% de fibres de carbone (RTP Company). Les résultats montrent clairement que les fibres courtes recyclées peuvent logiquement être compétitives et équivalentes à leurs aînées, neuves et vierges. En effet, par rapport à la référence commerciale, les résistances en traction des composites fabriqués à partir des fibres recyclées sont inférieures d'environ 5% tandis que les modules élastiques sont équivalents.

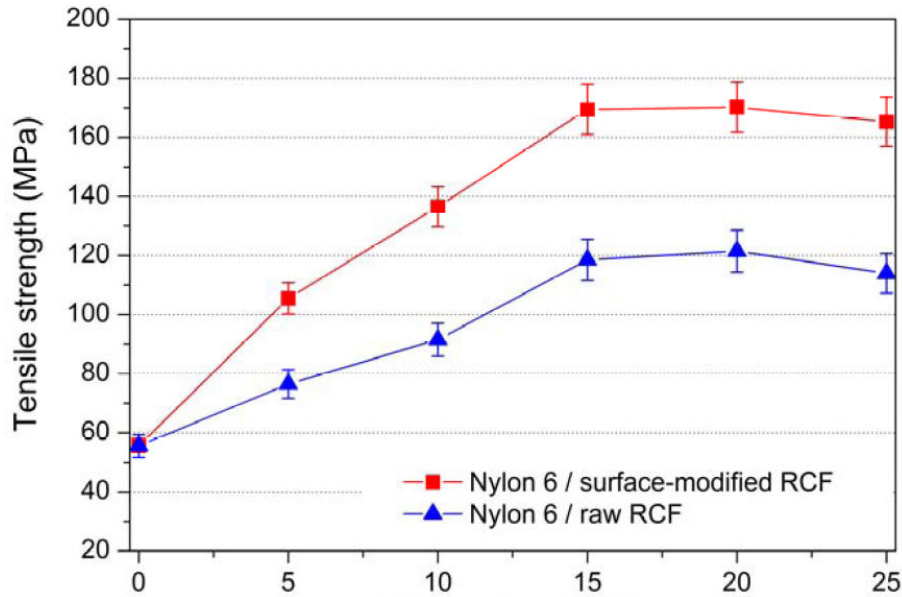


FIGURE 1.21 – Résistances en traction obtenues pour plusieurs taux de fibres incorporés dans la matrice PA-6 [97]

V.2.2 Association à une matrice Polyamide-6

Il s'agit de la voie de formulation qui a été adoptée au cours de cette thèse. Une étude de 2014 [97] a été publiée par Nan Feng et al. à l'Université des Technologies Chimiques de Pékin. Les fibres recyclées ont été fournies par Weiyuan Chemical Fiber Co (Chine). Elles proviennent d'un traitement thermo-oxydatif en lit fluidisé de déchets composites. Les fibres, ici, n'ont pas directement été utilisées dès leur sortie de traitement. Elles ont préalablement été fonctionnalisées par l'acide nitrique puis rincées à l'eau déminéralisée. Elles ont ensuite été retraitées en surface avec une solution de résine époxy (DGEBA - Diglycidyl Ether de Bisphénol A) et d'acétone. Sans évoquer les différents paramètres opératoires, les fibres ont ensuite été associées à une matrice PA-6 afin de fabriquer des granules renforcés par co-extrusion. Ces granules ont ensuite été injectés pour donner des éprouvettes composites.

Le traitement de surface appliqué sur la fibre est d'abord un besoin établi par la présence de résidus en surface des fibres en sortie de lit fluidisé. D'après les auteurs, il est indispensable et un ensimage de résine DGEBA permettrait de créer des groupes fonctionnels issus de réactions entre groupes époxy et groupes amines et imines du PA-6 à l'état fondu. L'intérêt est d'améliorer l'adhésion interfaciale. La Figure 1.21 montre les propriétés de traction du composite injecté avec différents taux de fibres recyclées. Même pour un faible taux de renfort de 5% massiques, on assiste à une augmentation de la résistance à la rupture de 90% comparativement à des échantillons de PA-6 purs. A un taux de 20%, on atteint la résistance maximum pour une augmentation de 200% environ. Sur la même Figure 1.21 sont également différenciées les propriétés obtenues avec des fibres seulement nettoyées (*raw RCF*) et des fibres nettoyées et ensimées (*surface modified RCF*). De nettes augmentations sont observées. L'absence d'une véritable référence vis-à-vis d'un produit commercial par exemple ne permet cependant pas de situer ces résultats.

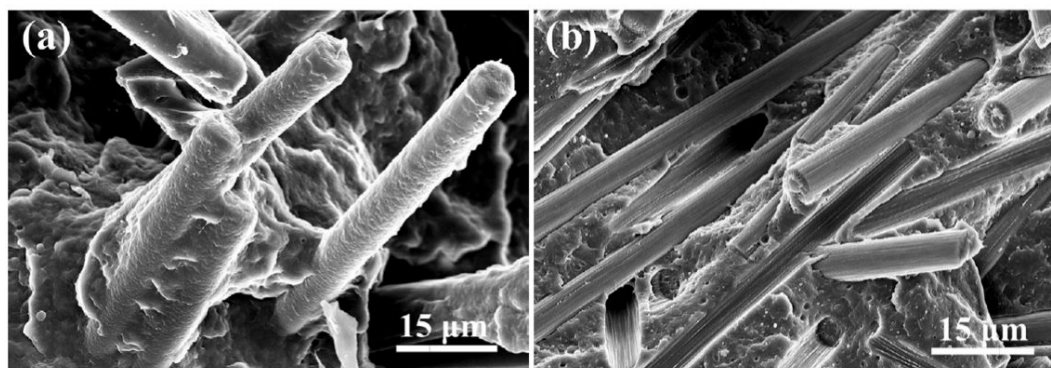


FIGURE 1.22 – Clichés de faciès de rupture obtenus par MEB des composites PA-6/fibres de carbone recyclées et traitées en surface (a) ou recyclées et simplement nettoyées (b) [97]

Des clichés obtenus par MEB des faciès de rupture des composites sont exposés en Figure 1.22. Ils montrent clairement que de longues fibres sont toujours imprégnées par la matrice. La majeure partie des fibres sont bien dispersées et individuelles indiquant que l'agent de couplage utilisé (résine époxy) améliore la mouillabilité des fibres dans la matrice PA-6. Ces phénomènes sont donc indicateurs d'une bonne adhésion interfaciale entre la fibre et la résine. En opposition, les clichés des surfaces des composites obtenus avec des fibres seulement nettoyées révèlent que la plupart des fibres sont déchaussées de la matrice, décollées sans interface. Les auteurs avancent une surface trop lisse et sans ensimage de ces fibres qui pourrait être responsable de leur faible compatibilité avec la matrice.

V.2.3 Autres formulations

L'Université des Technologies Chimiques de Pékin a été très active sur la thématique. Plusieurs études [98–100] se sont focalisées sur la réutilisation des fibres avec une matrice thermoplastique. Trois ont été utilisées et ont fait l'objet de trois études différentes : le PBT - Poly(Butylène Terephthalate), le PBS - Poly(Butylène Succinate) et le PLA - Poly(Acide Lactique).

L'origine des fibres et le mode de préparation sont à chaque fois communs et similaires à ceux présentés en IV.2.2. Après nettoyage à l'acide nitrique, un traitement de surface est effectué. Il en existe de deux sortes. Le premier est un dépôt de résine époxy de type DGEBA en surface de la fibre nettoyée. Il s'agit du même protocole que celui vu précédemment. Le second est un dépôt de 3-glycidoxy propyl triméthoxysilane. Les fibres ensuite sont rincées à l'eau déminéralisée avant d'être associées à une matrice thermoplastique puis extrudées pour obtenir des granulés renforcés qui seront la matière d'injection des futurs composites renforcés de fibres de carbone recyclées.

Les résultats mécaniques en tant que tels n'ont finalement que peu d'importance dans la mesure où aucune référence n'a été employée. Logiquement, et dans les trois cas étudiés, un renforcement (une incorporation de fibres recyclées) permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques des composites. Les taux de renforcement optimaux diffèrent évidemment d'une matrice à une autre bien que globalement les plus nettes augmentations des résistances en traction et module élastique sont observées à partir de 20%

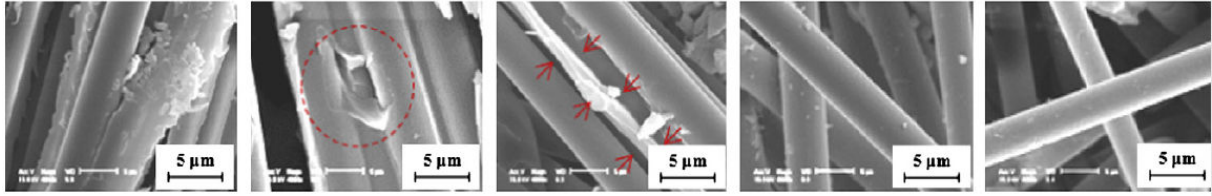


FIGURE 1.23 – Clichés MEB des fragments composite traités thermiquement à 200°C, 300°C, 400°C, 500°C et 600°C (de gauche à droite) [101]

de renfort en masse.

Les résultats obtenus en termes de propriétés macroscopiques des composites à fibres recyclées sont bons ; il semble néanmoins que le procédé de récupération des fibres en lit fluidisé exploité par Weiyuan Chemical Fiber ne permette pas d'obtenir de fibres propres. Ceci est à l'origine d'une étape supplémentaire de nettoyage des fibres à l'acide nitrique, relativement longue. L'étape d'ensimage est, elle aussi, relativement longue mais paraît améliorer la qualité de l'adhésion entre la fibre et la matrice.

V.3 Dispersion de fibres courtes dans une résine thermodure

La réutilisation des fibres avec une matrice thermodurcissable est à l'heure actuelle moins envisagée qu'avec une matrice thermoplastique. Bien que possible, les perspectives en termes d'applications devraient être limitées. J.-M. Park et son équipe de l'Université de Gyeongsang en Corée du Sud ont étudié le réemploi de fibres issues de composites usagés avec une résine phénolique [101].

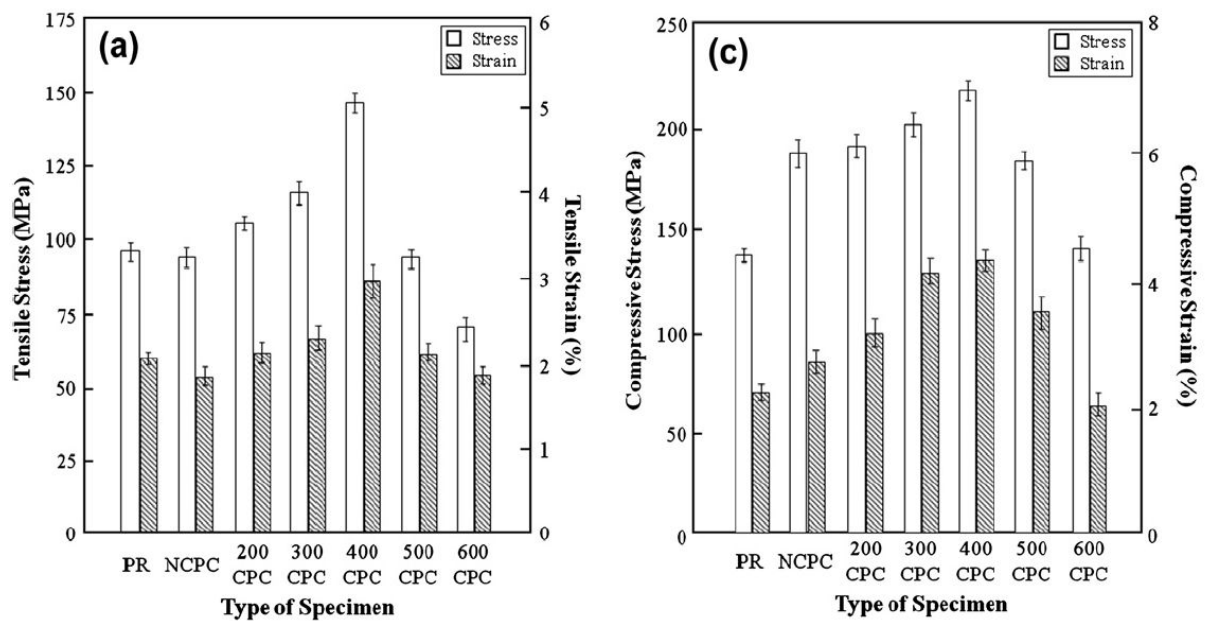


FIGURE 1.24 – Evaluation des propriétés mécaniques des composites renforcés de fibres recyclées en traction (a) et en compression (c) [101]

Une approche originale a ici été adoptée. Là où l'on cherche toujours une fibre la plus propre possible, l'équipe de J.-M. Park a décidé de traiter thermiquement des déchets de fabrication de l'industrie composite qui se présentent sous forme de petits fragments d'environ 0,5 mm de longueur. Plusieurs températures ont été mises en oeuvre, de 200°C à 600°C et évidemment la résine n'est souvent pas totalement éliminée, comme le montre la Figure 1.23. C'est cette fibre, parfois encore très largement imprégnée par la résine, qui est utilisée en tant que renfort. Une résine phénolique est ensuite diluée avec de l'acétone. Dans cette solution sont ajoutés les renforts afin qu'ils soient dispersés à l'aide d'ultrasons pendant 3 heures. Le solvant, l'acétone, est ensuite évaporé. La dispersion résultante est alors mise en autoclave pour un cycle de cuisson en trois étapes qui donnera un composite à fibres recyclées.

L'état de dispersion est un paramètre important régi par l'étape de fabrication. Des mesures de résistance électrique ont ainsi été effectuées pour le caractériser. La mesure de résistance électrique est considérée comme un outil pratique d'évaluation du degré de dispersion. Les fibres issues du traitement thermique à 400°C affichent la plus faible résistance électrique, témoignant d'une meilleure dispersion. Au-delà, la résistance électrique augmente. Les auteurs évoquent plusieurs causes. Durant les traitements à plus hautes températures, des changements de diamètre mais aussi des changements structuraux dans la fibre peuvent être observés.

Les effets des différents traitements thermiques sur les propriétés mécaniques des composites sont illustrés en Figure 1.24. Les fibres issues de traitements inférieurs à 200°C montrent les plus faibles propriétés. Les auteurs l'attribuent à une faible adhésion entre la fibre et la matrice. La présence massive de résine joue très probablement un rôle important dans cette mauvaise adhésion et donc cette baisse significative. Les traitements supérieurs à 400°C mènent à une dégradation significative des fibres de carbone qui serait responsable des baisses de résistance en traction et module élastique résultants. Finalement, le traitement à 400°C est celui qui conduit à l'obtention des meilleurs propriétés mécaniques (traction, compression, impact...). Aucune référence (fibre vierge, composite commercial ...) n'a cependant été utilisée pour situer les résultats obtenus.

V.4 Conservation de l'architecture initiale des fibres

S. Pimenta et S. T. Pinho, de l'Imperial College of London, ont envisagé la conservation de l'architecture initiale du composite recyclé [102]. Les composites carbone/époxy ont été traités par pyrolyse par la société ELG Carbon Fibre Ltd. au Royaume-Uni [74]. Plusieurs traitements ont été considérés.

Les tissus de fibres récupérés après traitement ont été remis en oeuvre dans les mêmes conditions que le matériau original, avec la même résine. Au-delà des caractérisations à l'échelle de la fibre qui permettent d'écarter certains traitements de pyrolyse considérés dans cette étude, les caractérisations ont principalement porté sur les performances mécaniques ainsi que la morphologie des composites à fibres recyclées. Les mesures de résistance en traction montrent qu'il est ainsi possible de conserver jusqu'à 95% des propriétés en traction initiales des composites. Le traitement de recyclage permettant d'atteindre ces résultats ne permet pas, en revanche, de dégrader la totalité de la résine du composite

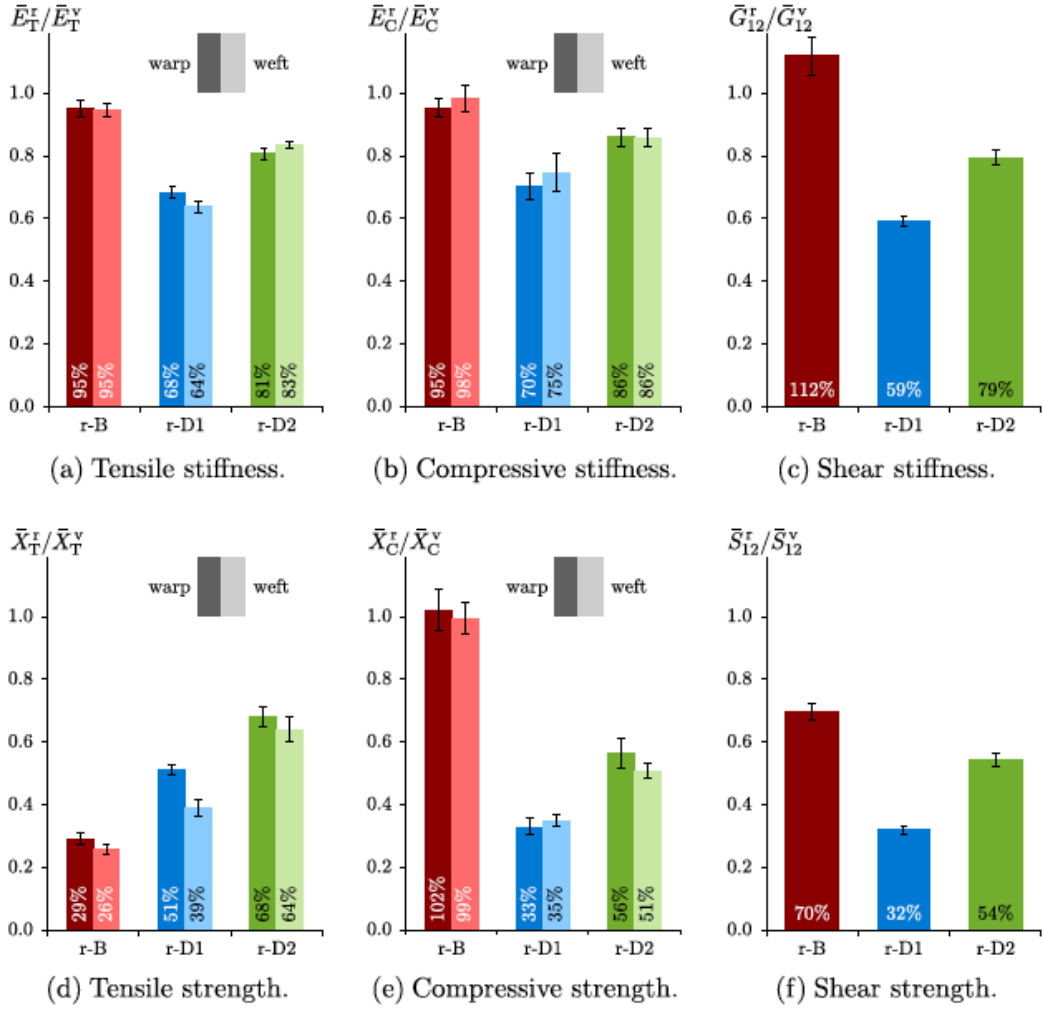


FIGURE 1.25 – Ratio entre les propriétés moyennes des composites recyclés (r) et composites vierges (v). r-B, r-D1 et r-D2 représentent différentes fibres recyclées issues de traitement de recyclage différents [102]

traité. Les mesures montrent que 7,6% de résine sont encore présents sur les fibres. Par conséquent, si les propriétés en traction sont conservées par ce biais, le comportement en compression devrait être affaibli par la dégradation des propriétés interfaciales affectées par les résidus de résine encore présents sur les fibres. De même, la résistance en cisaillement est également diminuée pour cette configuration.

Il est ainsi mentionné dans cette étude que l'utilisation de fibres recyclées devrait être possible pour des applications structurales dans le cas où l'application est clairement identifiée, tout comme les conditions, les contraintes auxquelles seront soumis les matériaux puisque leurs réponses mécaniques sont complexes et très variables. La Figure 1.25 illustre bien la variabilité des résultats selon le type de sollicitation considéré. Par ailleurs, seule la remise en oeuvre de plis sur lesquels la résine est encore présente en grande quantité (7,6%) est possible puisque ce sont les seuls à être manipulables. Néanmoins, leur remise en oeuvre est délicate en termes d'imprégnation. Enfin, la conservation de l'architecture initiale des fibres présente certaines contraintes en termes de vision industrielle, comme la difficulté de proposer un produit global.

V.5 Evaluation environnementale

Sans entrer de façon exhaustive dans les détails les plus pointus des études d'impact environnemental liées au sujet, les conclusions majeures tirées des différentes études publiées dans la littérature sont ici présentées.

V.5.1 Avant-propos

Différents rapports provenant d'industriels [103, 104] suggèrent que la pyrolyse utilisée pour récupérer les fibres de carbone à partir de déchets composites ne demanderait que 5 à 10 % de l'énergie nécessaire pour produire une fibre vierge. Le procédé est donc faible consommateur d'énergie comparativement à la production d'une fibre vierge. Bien que ceci implique qu'il est bénéfique de récupérer la fibre par pyrolyse, il est nécessaire d'étendre les études d'impact environnemental au-delà de la seule consommation énergétique. Les bénéfices du recyclage peuvent être mesurés quand un matériau est réintroduit avec succès dans un second système de produits. A partir de ce point, il est possible de supposer qu'un matériau vierge a été remplacé par un matériau recyclé. Les charges environnementales liées à la production du matériau vierge sont ainsi évitées. Le recyclage est alors considéré comme étant préférable à d'autres nombreuses alternatives. Des limitations existent pourtant. Afin que la solution du recyclage soit appropriée d'un point de vue environnemental, la somme des impacts liés au recyclage doit être inférieure aux impacts combinés de la production du matériau vierge et d'un scénario alternatif de traitement du déchet. Les bénéfices du recyclage, et donc sa viabilité, sont ainsi fortement influencés par le type et la quantité de matériau vierge éligible au recyclage après le traitement du déchet, ainsi que l'impact du procédé de récupération utilisé.

L'utilisation des Analyses de Cycle de Vie (ACV) est déjà bien implantée et connue dans de nombreux domaines. Dans celui des composites, elle tend à se répandre. C'est cette approche d'évaluation des impacts environnementaux qui est le plus souvent utilisée afin de déterminer les éventuels bénéfices du recyclage de la fibre de carbone.

V.5.2 L'Analyse de Cycle de Vie

L'ACV (Analyse de Cycle de Vie) permet de quantifier les impacts d'un produit (qu'il s'agisse d'un bien, d'un service voire d'un procédé), depuis l'extraction des matières premières qui le composent jusqu'à son élimination en fin de vie, en passant par les phases de distribution et d'utilisation. En pratique, les flux de matières et d'énergies entrants et sortants à chaque étape du cycle de vie sont inventoriés (inventaire du cycle de vie : ICV) puis on procède à une évaluation des impacts environnementaux à partir de ces données grâce à des coefficients pré-établis permettant de calculer la contribution de chaque flux aux divers impacts environnementaux étudiés. En fonction de l'objet de l'étude, les impacts couramment retenus sont l'effet de serre, l'épuisement des ressources naturelles...

L'enjeu de l'utilisation de l'ACV est d'identifier les principales sources d'impacts environnementaux et d'éviter ou, le cas échéant, d'arbitrer les déplacements de pollutions liés aux différentes alternatives envisagées. L'objectif est de présenter une vision globale des impacts générés par les produits déclinée selon différentes simulations, fournissant ainsi des éléments d'aide à la décision aux politiques industrielles : choix de conception et d'amé-

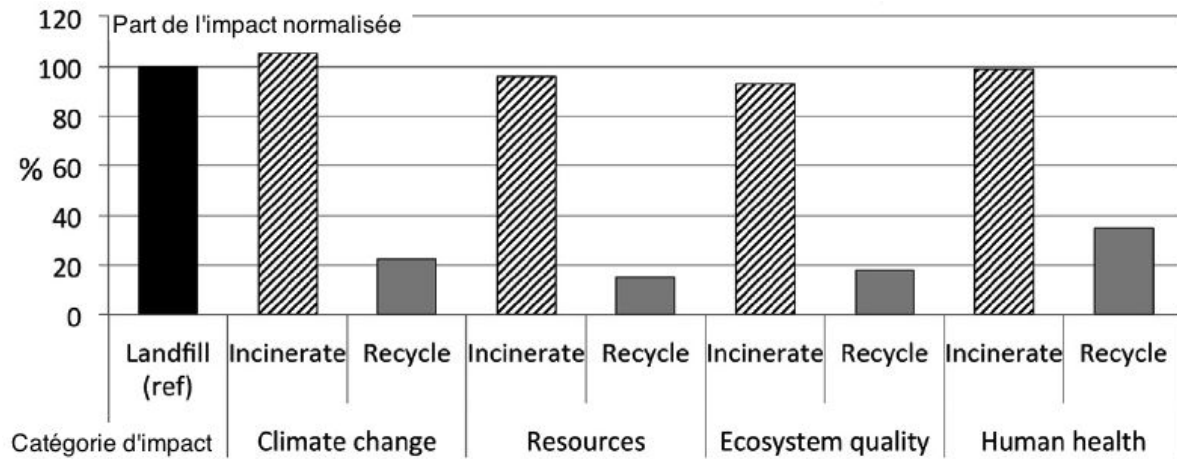


FIGURE 1.26 – Evaluation et comparaison des impacts environnementaux de la mise en décharge, de l'incinération et du recyclage des PRFC [105]

lioration de produits, choix de procédés ; ou publiques : choix de filières de valorisation, critères d'écocertification des produits. Le développement de l'ACV en fait aujourd'hui un outil puissant et attrayant tant du point de vue de sa construction que de ses applications en termes d'aide à la décision, d'informations et de communications diverses. Cependant, ses résultats reflètent la complexité des systèmes réels étudiés. La finesse de l'outil paraît parfois handicapante en termes de conclusions opérationnelles. Les systèmes étudiés peuvent être décrits, leurs points forts et points faibles identifiés, sans pour autant arriver à une hiérarchisation absolue des produits, filières ou procédés. C'est déjà un outil d'aide significative qui permet souvent d'initier les recherches nécessaires pour combler d'éventuelles lacunes à la connaissance du système étudié.

La norme ISO 14040 «Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Principes et cadres» décrit les caractéristiques essentielles de l'ACV et les bonnes pratiques de conduite d'une telle étude.

V.5.3 Etat de l'art

Peu d'études se sont concentrées sur l'évaluation des bénéfices environnementaux du recyclage des fibres de carbone issues de composites usagés, au moment où ces lignes sont écrites tout au moins. L'objectif n'est pas d'énoncer toutes les hypothèses et scénarios envisagés pour chacune des études, qui forment un système d'étude relativement vaste et complexe, mais seulement de présenter les différentes conclusions de façon succincte. Les résultats d'une ACV (Analyse de Cycle de Vie) sont présentés sous la forme de plusieurs catégories d'impact : le changement climatique, l'épuisement des ressources, la qualité de l'écosystème et la santé humaine. Par exemple, les émissions contribuant au réchauffement climatique sont considérées au sein de la catégorie "changement climatique". Les impacts liés aux énergies non renouvelables, à l'extraction de minerais sont regroupées dans la catégorie "épuisement des ressources".

Une récente étude de R.A. Witik et al. [105] se propose de comparer divers scénarios, à savoir la mise en décharge (scénario 1), l'incinération avec récupération d'énergie (scénario 2)

et le recyclage par pyrolyse (scénario 3) d'un kilogramme de PRFC (unité fonctionnelle). Deux systèmes sont étudiés dans chacun des cas. Le premier correspond à la production, l'utilisation et le traitement d'un PRFC alors que le second considère la production d'un nouveau PRFC à partir de fibres vierges (scénarios 1 et 2) ou de fibres recyclées (scénario 3). L'ensemble des hypothèses émises figure en référence [105]. La Figure 1.26 compare ainsi les différents impacts calculés. Quand la fibre de carbone recyclée est utilisée à des fins de remplacement de la fibre vierge (pour une même fonction), le recyclage montre clairement des bénéfices environnementaux. Il s'agit même du scénario de gestion du déchet le plus favorable. Comparativement à la mise en décharge, les impacts sont respectivement réduits de 78%, 84%, 82% et 65% pour le changement climatique, l'épuisement des ressources, la qualité de l'écosystème et la santé humaine. Les auteurs ajoutent que la production de la fibre de carbone, très coûteuse énergétiquement, est un facteur clé dans la détermination du niveau de bénéfice environnemental du recyclage.

Une étude de l'Oak Ridge National Laboratory aux Etats-Unis [106] arrive aux mêmes conclusions, bien que les résultats ne soient pas les mêmes en termes de niveaux d'impact. On peut également citer les travaux de thèse de Sheng Yin Ye [66] dans lesquels une étude de divers scénarios de gestion des déchets composites à fibres de carbone a été effectuée au moyen d'une ACV. Les conclusions sont là aussi les mêmes : le recyclage de la fibre de carbone (réutilisation pour la même fonction qu'une fibre neuve) permet de diminuer considérablement les différents impacts environnementaux considérés.

VI Conclusion du Chapitre 1

Cette présentation générale des matériaux composites à matrice organique, de leur mise en oeuvre, et des perspectives qu'offre le recyclage de leurs fibres permet de situer le contexte de cette étude. La croissance importante de l'industrie composite, liée à l'accroissement de la demande mondiale en fibres de carbone, montre que la problématique du recyclage de ces matériaux est une actualité forte.

Parmi les solutions de gestion des déchets composites à fibres de carbone, la récupération des fibres en vue de leur réutilisation pour la fabrication de nouveaux composites est l'alternative la plus viable, économiquement mais aussi écologiquement. Des procédés sont aujourd'hui développés pour récupérer les fibres des composites usagés, tout en conservant leur intégrité mécanique. Si de nombreux efforts ont été faits dans ce sens, et restent encore à faire, un travail de formulation des composites à partir des fibres recyclées est aujourd'hui indispensable afin de quantifier les bénéfices de la fibre recyclée, comparativement à la fibre vierge, à l'échelle macroscopique du composite. Quelques travaux ont d'ores et déjà été effectués et montrent qu'un des principaux aspects à prendre en compte est celui de la qualité de l'adhésion entre la fibre et la matrice. Si aujourd'hui, les études se focalisent sur la formulation à partir de matrices thermoplastiques, comme c'est le cas ici, il n'est pas exclu d'envisager dans l'avenir de pouvoir réorganiser les fibres recyclées et les réutiliser pour des applications nécessitant de très hautes performances mécaniques.

Références bibliographiques du Chapitre 1

- [1] C. BATHIAS : *Matériaux composites*. Dunod, 2009.
- [2] G. DUPUPET : Fibres de carbone, am5134. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2008.
- [3] M. ONISHI : Toray's strategy for carbon fiber composite materials. Rapport technique, [http ://www.toray.com/ir/pdf/lib/lib_a136.pdf](http://www.toray.com/ir/pdf/lib/lib_a136.pdf), 2012 [dernier accès août 2013].
- [4] Smithers Apex Market INTELLIGENCE : The future of carbon fiber to 2017 : global market forecasts. 2012.
- [5] SGL TECHNOLOGIES : Sigrafil, the pan-based carbon fiber. Rapport technique, 2013.
- [6] M. CHATAIN : Matières thermoplastiques - introduction, am3305. *www.techniques-ingenieur.fr*, 1998.
- [7] B. BITSCH : Amélioration des thermoplastiques - rôle du compoundeur, am3238. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2003.
- [8] E.C. BOTELHO, L. FIGIEL, M.C. REZENDE et B. LAUKE : Mechanical behavior of carbon fibre reinforced polyamide. *Composites Science and Technology*, 63:1843–1855, 2003.
- [9] J. L. THOMASON et M. A. VLUG : Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene : 1. tensile and flexural modulus. *Composites : Part. A*, 27A:477–484, 1996.
- [10] A. HASSAN, P.R. HORNSBY et M.J. FOLKES : Structure-property relationship of injection-molded carbon fibre-reinforced polyamide 6,6 composites : the effect of compounding routes. *Polymer Testing*, 22:185–189, 2003.
- [11] S. FU et L. BERND : Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 56:1179–1190, 1996.
- [12] D. GAY : *Matériaux composites - 5ème édition révisée*. Hermes Sciences, 2005.
- [13] M. R'MILI, T. BOUCHAOUR et P. MERLE : Estimation of weibull parameters from loose-bundle tests. *Composites Science and Technology*, 56:831–834, 1996.
- [14] M. R'MILI et M. MURAT : Caractérisation des fibres par amélioration de l'essai sur mèches avec mesure directe de la déformation. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 324:355–364, 1997.
- [15] R.L. Clark JR, R.G. KANDER et B. SAUER : Nylon 66/poly(vinyl pyrrolidone) reinforced composites : 1. interphase microstructure and evaluation of fiber-matrix adhesion. *Composites : Part. A*, 30:29–36, 1999.
- [16] T.H. CHENG, J. ZHANG, S. YUMITORI, F.R. JONES et C.W. ANDERSON : Sizing resin structure and interphase formation in carbon fibre composites. *Composites*, 25:661–670, 1994.
- [17] A. BERGERET et P. KRAWCZAK : Liaison renfort/matrice - définition et caractérisation, am5305. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2006.

- [18] J. Anders MANSON, P.-E. BOURBAN, L. CARLSSON et J.-P. MERCIER : *Matériaux composites à matrice organique (TM Volume 15)*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2004.
- [19] C. AGEORGES, K. FIREDRICH, T. SCHÜLLER et B. LAUKE : Single-fibre broutman test : fibre-matrix interface transverse debonding. *Composites : Part. A*, 30:1423–1434, 1999.
- [20] X. DIRAND : *Etude des interfaces et interphases verre/résine vinylester*. Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, 1994.
- [21] D. ROUBY : Transfert de charge à l'interface fibre-matrice (aspects mécaniques). Mémoire de D.E.A., Polycopié de cours de l'INSA de Lyon, 2005.
- [22] A. HAMPE, G. KALINKA, S. MERETZ et E. SCHULZ : An advanced equipment for single-fibre pull-out test designed to monitor the fracture process. *COMPOSITES*, 26, 1995.
- [23] C. Di FRANCIA, T. C. WARD et R. O. CLAUS : The single-fibre pull-out test. 1 : review and interpretation. *Composites : Part. A*, 27 A:597–612, 1996.
- [24] A.F. KALTON, S.J. HOWARD, J. JANCZAK-RUSCH et T.W. CLYNE : Measurement of interfacial fracture energy by single fibre push-out testing and its application to the titanium-silicon carbide system. *Acta materialia*, 46:3175–3189, 1998.
- [25] W. SONG, A. GU, G. LIANG et L. YUAN : Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites. *Applied Surface Science*, 257:4069–4074, 2011.
- [26] K.K.C. HO, A. F. LEE, S. LAMORINIERE et A. BISMARCK : Continuous atmospheric plasma fluorination of carbon fibres. *Composites : Part. A*, 39:364–373, 2008.
- [27] Z. XU, L. CHEN, Y. HUANG, J. LI, X. WU, X. LI et Y. JIAO : Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy. *European Polymer Journal*, 44:494–503, 2010.
- [28] S. ZHANDAROV et E. MÄDER : Characterization of fibre/matrix interface strength : applicability of different tests, approaches and parameters. *Composites Science and Technology*, 65:149–160, 2005.
- [29] J. XIE, D. XIN, H. CAO, C. WANG, Y. ZHAO, L. YAO, F. JI et Y. QIU : Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*, 206:191–201, 2011.
- [30] C.U. PITTMAN, G.-R. HE, B. WU et S.D. GARDNER : Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine. *Carbon*, 35:317–331, 1997.
- [31] M.C. PAIVA, C.A. BERNARDO et M. NARDIN : Mechanical, surface and interfacial characterisation of pitch and pan-based carbon fibres. *Carbon*, 38:1323–1337, 2000.
- [32] M.A. MONTES-MORAN, F.W.J. Van HATTUM, J.P. NUNES, A. MARTÍNEZ-ALONSO, J.M.D. TASCÓN et C.A. BERNARDO : A study of the effect of plasma treatment on the interfacial properties of carbon fibre/thermoplastic composites. *Carbon*, 43:1778–1814, 2005.
- [33] J. LI et Y. C. XIA : Interfacial studies of polyamide 6 composites filled with oxidation carbon fiber. *Indian Journal of Engineering and Materials Science*, 16:319–325, 2009.

- [34] A. BISMARCK, M.E. KUMRU, J. SPRINGER et J. SIMITZIS : Surface properties of pan-based carbon fibres tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems. *Applied Surface Science*, 143:45–55, 1999.
- [35] G. ZANELLA et P. LUCAS : Mise en oeuvre des composites tp - compounds à fibres longues et courtes, am5235. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2007.
- [36] A. CHEVALIER et F. BERBAIN : Mise en oeuvre des composites - méthodes et matériels, a3720. *www.techniques-ingenieur.fr*, 1997.
- [37] E.A. VAUGHN : Nonwoven manufacturing technology overview. Rapport technique, School of Materials Science and Engineering Clemson University.
- [38] N. JIANG : *Fabrication and evaluation of specialty nonwoven materials*. Thèse de doctorat, Graduate Faculty of the Louisiana State University, 2008.
- [39] The international association for the nonwovens EDANA : What are nonwovens ? [http ://www.edana.org/discover-nonwovens/what-are-nonwovens-](http://www.edana.org/discover-nonwovens/what-are-nonwovens-).
- [40] P. LUCAS et G. ZANELLA : Mise en oeuvre des composites tp - compounds à fibres courtes et longues, am5235. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2007.
- [41] P. OUAGNE, L. BIZET, C. BALEY et J. BRÉARD : Analysis of the film stacking processing parameters for plla/flax fibre biocomposites. *Journal of Composite Materials*, 44:1201–1215, 2010.
- [42] J. PALMER, L. SAVAGE, O.R. GHITA et K.E. EVANS : Sheet moulding compound (smc) from carbon fibre recycle. *Composites : Part. A*, 41:1232–1237, 2010.
- [43] T. FLEMMING, G. KRESS et M. FLEMMING : A new aligned short-carbon-fiber-reinforced thermoplastic prepreg. *Advanced Composite Materials*, 5, Issue 2:151–159, 1996.
- [44] A.K. SALARIYA et J.F.T. PITTMAN : Preparation of aligned discontinuous fibre pre-pregs by deposition from a suspension. *Polymer Engineering and Science*, 20:787–797, 1980.
- [45] T.D. PAPATHANASIOU et D.C. GUELL : *Flow-induced alignment in composite materials*. Woodhead Publishing Limited, 1997.
- [46] K.H. WONG, T.A. TURNER, S.J. PICKERING et N.A. WARRIOR : The potential for fibre alignment on the manufacture of polymer composites from recycled carbon fibre. *SAE International journal of Aerospace*, 2:225–231, 2009.
- [47] T.A. TURNER, S.J. PICKERING et N.A. WARRIOR : Development of high value composite materials using recycled carbon fibre. In *SAMPE 09 Conference, Baltimore, MD, USA*, 2009.
- [48] H. YU, K.D. POTTER et M.R. WISNOM : Aligned short fibre composites with high performance. In *The 19th International Conferences on Composite Materials*, 2013.
- [49] P. KRAWCZAK : Recyclage des composites, am5895. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2011.
- [50] Ministère de l'Ecologie du Développement Durable des Transport et du LOGEMENT : Premier bilan de la réforme de la tgap de 2009 et de la politique de soutien sur les déchets ménagers et assimilés. Rapport technique, [http ://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf](http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf) [dernier accès mai 2014], 2011.

- [51] T. SAKO, I. OKAJIMA, T. SUGETA, K. OTAKE, S. YODA, Y. TAKEBAYASHI et C. KAMIZAWA : Recovery of constituent monomers from polyethylene terephthalate with supercritical methanol. *Polymer Journal*, 32:178–181, 2000.
- [52] M. GENTA, M. GOTO et M. SASAKI : Heterogeneous continuous kinetics modeling of pet depolymerization in supercritical methanol. *Journal of Supercritical Fluids*, 52:266–275, 2010.
- [53] H. JIE, Z. Qing H. KE, C. LEI, W. YONGQIANG et Z. ZIBIN : Study on depolymerization of polycarbonate in supercritical ethanol. *Polymer Degradation and Stability*, 91:2307–2314, 2006.
- [54] J. HUANG, J. YANG, M. K. CHYU, Q. WANG et Z. ZHU : Continuous-distribution kinetics for degradation of polybutylene terephthalate (pbt) in supercritical methanol. *Polymer Degradation and Stability*, 94:2142–2148, 2009.
- [55] R. PINERO-HERNANZ : Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, 46:83–92, 2008.
- [56] G. JIANG, S.J. PICKERING, E.H. LESTER, T.A. TURNER, K.H. WONG et N.A. WARRIOR : Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol. *Composites Science and Technology*, 69:192–198, 2009.
- [57] J. R. HYDE, E. LESTER, S KINGMAN, S. PICKERING et K.H. WONG : Supercritical propanol, a possible route to composite carbon recovery : a viability study. *Composites : Part. A*, 37:2171–2175, 2006.
- [58] R. PINERO-HERNANZ, C. DODDS, J. HYDE, J. GARCIA-SERNA et M.J. Cocero S. Kingman S. Pickering K.H. Wong M. POLIAKOFF, E. Lester : Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. *Composites : Part. A*, 39:454–461, 2008.
- [59] L. YUYAN, S. GUOHUA et M. LINGHUI : Recycling of carbon fibre reinforced composites using water in subcritical conditions. *Materials Science and Engineering A*, 520:179–183, 2009.
- [60] E. Le Gal La Salle G. OLIVEUX, J.-L. Bailleul : Chemical recycling of glass fibre reinforced composites using subcritical water. *Composites : part A*, 43:1809–1818, 2012.
- [61] W. DANG, M. KUBOUCI, S. YAMAMOTO, H. SEMBOKUYA et K. TSUDA : An approach to chemical recycling of epoxy resin cured with amine using nitric acid. *Polymer*, 43:2953–2958, 2002.
- [62] K. El GERSIFI, G. DURAND et G. TERSAC : Solvolysis of bisphenol a diglycidyl ether/anhydride model networks. *Polymer Degradation and Stability*, 91:690–702, 2006.
- [63] C. MORIN, A. LOPPINET-SERANI, F. CANSELL et C. AYMONIER : Near and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (cfrps) for recycling carbon fibers as a valuable resource : State of the art. *The Journal of Supercritical Fluids*, 66:232–240, 2012.
- [64] X. BUCH : *Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000.

- [65] G. ANTONINI et M. HAZI : Pyrolyse- gazéification de déchets solides. partie 1 : état de l'art des procédés existants. Rapport technique, Ademe/Procedis, 2004.
- [66] S. YE, Y. SOUDAIS et R. BARNA : A comparative study between pyrolysis and steam-thermolysis for recycling cfrp waste. *Polymer Degradation and Stability*, page Manuscript Draft, 2011.
- [67] M.H. AKONDA, C.A. LAWRENCE et B.M. WEAGER : Recycled carbon fibre reinforced polypropylene thermoplastic composites. *Composites : Part. A*, 43:79–86, 2012.
- [68] S. PIMENTA, S.T. PINHO, P. ROBINSON, K.H. WONG et S.J. PICKERING : Mechanical analysis and toughening mechanisms of a multiphase recycled cfrp. *Composites Science and Technology*, 70:1713–1725, 2010.
- [69] M.A. NAHIL et P.T. WILLIAMS : Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91:67–75, 2011.
- [70] E. LESTER, S. KINGMAN, K.H. WONG, C. RUDD, S. PICKERING et N. HILAL : Microwave heating as a means for carbon fibre recovery from polmer composites : a technical feasibility study. *Materials Research Bulletin*, 39:1549–1556, 2004.
- [71] S. J. PICKERING, R.M. KELLY, J.R. KENNERLEY, C.D. RUDD et N.J. FENWICK : A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites. *Composites Science and Technology*, 60:509–523, 2000.
- [72] J. R. KENNERLY, R.M. KELLY, N.J. FENWICK, S.J. PICKERING et C.D. RUDD : The characterisation and reuse of glass fibres recycled from scrap composites by the action of a fluidised bed process. *Composites : Part. A*, 29A:839–845, 1998.
- [73] S. PIMENTA et S.T. PINHO : Recycling carbon fibres reinforced polymers for structural applications : technology review and market outlook. *Waste Management*, 31:378–392, 2011.
- [74] ELG Carbon Fibre LTD. : www.elgcf.com. [dernier accès mai 2014].
- [75] CFK Valley Stade RECYCLING : [http ://www.cfk-recycling.com/](http://www.cfk-recycling.com/). [dernier accès mai 2014].
- [76] Karborek Recycling Carbon FIBRES : [http ://www.karborekrcf.it/](http://www.karborekrcf.it/). [dernier accès mai 2014].
- [77] C.P. BEETZ : The analysis of carbon fibres strength exhibiting multiple modes of failure. *Fibre Science Technology*, 16:45–59, 1982.
- [78] T. JUNG, R.V. SUBRAMANIAN et V.S. MANORANJAN : Prediction of fibre strength at the critical length : a simulation and experimental verification for bimodally distributed carbon fibre strength. *Journal of Materials Science*, 28:4489–4496, 1993.
- [79] H. Rennhofer M. Müller H. Peterlik D. LOIDL, O. Paris : Skin-core structure and bimodal weibull distribution of the strength of carbon fibers. *Carbon*, 45:2801–2805, 2007.
- [80] Pierre BAUDRY : *Etude du résidu carboné et de la liaison fibre-matrice lors de la pyrolyse de composites carbone-phénolique*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2004.

- [81] P. ZINCK : Sample size dependence of flaw distributions for the prediction of brittle solids strength using additive weibull bimodal. *Engineering fracture Mechanics*, 78:1323–1327, 2011.
- [82] W. WEIBULL : A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of Applied Mechanics*, 18:293, 1951.
- [83] D. Loidl H. PETERLIK : Bimodal strength distributions and flaw populations of ceramics and fibres. *Engineering fracture Mechanics*, 68:253–262, 2001.
- [84] A.A. GRIFFITH : The theory of rupture. *Proc. First International Congress Applied Mechanics (Delft)*, edited. by C.B. Biezeno, 1:55–63, 1924.
- [85] J.L. THOMASON : On the application of weibull analysis to experimentally determined single fibre strength distributions. *Composites Science and Technology*, 77:74–80, 2013.
- [86] M. R'MILI, N. GODIN et J. LAMON : Flaw strength distributions and statistical parameters for ceramic fibers : the normal distribution. *Physical Review E*, 85, 2012.
- [87] J. Ding P. XU, J. Li : Chemical recycling of carbon fiber/epoxy composites in a mixed solution of peroxide hydrogen and n,n-dimethylformamide. *Composites Science and Technology*, 82:54–59, 2013.
- [88] P. T. Williams E. YILDIRIR, J. A. Onwudili : Recovery of carbon fibres and production of high quality fuel gas from the chemical recycling of carbon fibre reinforced plastic wastes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 92:107–114, 2014.
- [89] J. Liub W. Liua J. Wanga T. Tangb J. YANGA, b : Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen/oxygen atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, In press, 2015.
- [90] B.D. COLEMAN : On the strength of classical fibers and fibers bundle. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 7:60–70, 1958.
- [91] M. R'MILI, M. MOEVUS et N. GODIN : Statistical fracture of e-glass fibres using a bundle tensile test and acoustic emission monitoring. *Composites Science and Technology*, 68:1800–1808, 2008.
- [92] M. R'MILI et J. LAMON : Investigation of subcritical crack growth using load relaxation tests on fiber bundles. *Acta mater.*, 59:2850–2857, 2011.
- [93] M. R'MILI, V. MASSARDIER, P. MERLE, H. VINCENT et C. VINCENT : The effect of thermal exposure on the strength distribution of b4c coated carbon fibers. *Carbon*, 37:129–145, 1999.
- [94] Nf en iso 10618 janvier 2005 : Fibres de carbone - détermination des propriétés en traction sur fils imprégnés de résine -.
- [95] N. PERRY, O. MANTEAUX, D. LERAY et T. LORRIOT : Composite recycling : design for environmental approach requirements. *In Proceedings of IDMMME - Virtuel Concept*, 2010.
- [96] K. STOEFLER, S. ANDJELIC, N. LEGROS, J. ROBERGE et S.B. SCHOUGAARD : Polyphenylene sulfide (pps) composites reinforced with recycled carbon fiber. *Composites Science and Technology*, 2013.
- [97] N. FENG, X. WANG et D. WU : Surface modification of recycled carbon fiber and its reinforcement effect on nylon 6 composites : Mechanical properties, morphology and crystallization behaviors. *Current Applied Physics*, 13:2038–2050, 2013.

- [98] H. HAN, X. WANG et D. WU : Preparation, crystallization behaviors, and mechanical properties of biodegradable composites based on poly(l-lactic acid) and recycled carbon fiber. *Composites : Part A*, 43:1947–1958, 2012.
- [99] H. HAN, X. WANG et D. WU : Mechanical properties, morphology and crystallization kinetic studies of bio-based thermoplastic composites of poly(butylene succinate) with recycled carbon fiber. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88:1200–1211, 2013.
- [100] Y. CHEN, X. WANG et D. WU : Recycled carbon fiber reinforced poly(butylene terephthalate) thermoplastic composites : fabrication, crystallization behaviors and performance evaluation. *Polymers for Advanced Technologies*, 24:364–375, 2013.
- [101] J.M. PARK, D.J. KWON, Z.J. WANG, G.Y. GU et K.L. DEVRIES : Effect of thermal treatment temperatures on the reinforcing and interfacial properties of recycled carbon fiber-phenolic composites. *Composites : Part A*, 47:156–164, 2013.
- [102] S. PIMENTA et S.T. PINHO : The effect of recycling on the mechanical response of carbon fibres and their composites. *Composites Structures*, 94:3669–3684, 2012.
- [103] T.A. TURNER, S.J. PICKERING et N.A. WARRIOR : Development of recycled carbon fibre moulding compounds - preparation of waste composites. *Composites Part B*, 42:517–525, 2011.
- [104] K. GIANNADAKIS, M. SZPIEG et J. VARNA : Mechanical performance of recycled carbon fibre/pp composite. *Experimental Mechanics*, 51:767–777, 2010.
- [105] R.A. WITIK, R. TEUSCHER, V. MICHAUD, C. LUDWIG et J.A.E. MANSON : Carbon fibre reinforced composite waste : An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling. *Composites : Part A*, 49:89–99, 2013.
- [106] S. DAS : Life cycle assessment of carbon fiber-reinforced polymer composites. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 16:268–282, 2011.

Chapitre 2

Matériaux et Méthodes

Sommaire

I	Elaboration et traitement des composites	56
I.1	Elaboration des composites	56
I.1.1	Procédé	56
I.1.2	Matériaux	56
I.1.3	Conditions expérimentales	58
I.2	Traitement des composites par vapo-thermolyse	59
I.2.1	Principe et appareillage	59
I.2.2	Profil expérimental	61
II	Dispositifs expérimentaux d'analyse des fibres	62
II.1	Analyses physico-chimiques	62
II.1.1	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	62
II.1.2	Mesures de surface spécifique	63
II.2	Détermination des propriétés mécaniques	64
II.2.1	Traction sur monofilament	64
II.2.2	Traction sur mèche entière	65
II.2.3	Essai micromécanique - test de fragmentation sur éprouvette monofilamentaire	68
III	Mise en oeuvre des fibres	74
III.1	Thermocompression de plaques emboutissables	75
III.1.1	Matériaux	75
III.1.2	Appareillage : pilote EDyCO	76
III.2	Injection de granulés renforcés	78
III.2.1	Matériaux	78
III.2.2	Extrusion biva	78
III.2.3	Injection	79
IV	Caractérisation des semi-produits composites	80
IV.1	Caractérisation structurale	80
IV.1.1	Détermination du taux de fibre	80
IV.1.2	Mesures de masse volumique	81
IV.1.3	Mesures de longueurs de fibres	81
IV.1.4	Caractérisation de l'état d'orientation	81
IV.2	Caractérisation mécanique	84
IV.2.1	Essai mécanique de traction	84
IV.2.2	Mesure de déformation par Corrélation d'Images Numériques	84
V	Conclusions du Chapitre 2	87
	Références bibliographiques du Chapitre 2	88

Cette partie présente les différents procédés et techniques expérimentales mis en oeuvre lors de cette étude sur le processus de recyclage des fibres de carbone. La finalité est d'exposer la démarche ainsi que la méthodologie employée pour l'étude et la caractérisation des fibres de carbone issues du traitement de composites thermodurcissables, leur réemploi pour l'élaboration de composites thermoplastiques, et la caractérisation de ces derniers.

La première étape de la chaîne du recyclage des fibres de carbone, c'est-à-dire l'élaboration des composites à fibres de carbone et leur traitement par un procédé de vapo-thermolyse, sera dans un premier temps abordée. L'ensemble des procédés et conditions retenues seront exposés. La seconde partie est consacrée à la description des méthodes d'analyse des fibres de carbone récupérées après traitement. Parmi ces techniques, toutes n'ont pas lieu au sein des laboratoires d'accueil de l'Ecole des Mines d'Albi (Institut Clément Ader et centre RAPSODEE) ; certaines ont dû être réalisées ex-situ. Enfin, les deux dernières parties traitent des moyens mis en oeuvre pour la réutilisation des fibres et la caractérisation des composites thermoplastiques ainsi formulés.

I Elaboration et traitement des composites

I.1 Elaboration des composites

I.1.1 Procédé

Les composites à fibres de carbone destinés à être traités pour la récupération des fibres de carbone sont élaborés par un procédé LRI (Liquid Resin Infusion - *Infusion de résine liquide*) au sein du laboratoire. Les procédés par voie liquide sont basés sur l'écoulement progressif d'une résine liquide à travers l'épaisseur formée par les différents plis de tissus positionnés dans un moule. L'infusion de la résine à travers la préforme est provoquée par une différence de pression entre l'arrivée de la résine et l'évent par lequel le vide est tiré. Aucune pression d'injection n'est ici appliquée : le vide seul permet l'infusion de la résine. La Figure 2.1 présente le principe de ce procédé. Son principal avantage réside dans la possibilité de fabriquer des pièces complexes, de grande taille pour un coût abordable. En revanche, le composite obtenu ne dispose que d'une seule surface finie, ce qui est ici de moindre importance pour l'usage auquel il est destiné.

I.1.2 Matériaux

Fibres de carbone AS4C Elle est la seule fibre considérée durant ce projet. Il s'agit d'une fibre de carbone ex-PAN dite Haute Résistance (HR) fournie par Hexcel et référencée sous le nom HexTow AS4C. Elle est utilisée sous forme de tissu textile référencé sous le nom HexForce 46285 U1200 contenant des mèches de 6000 (6K) filaments. Il s'agit d'un sergé 2x2 utilisé pour la fabrication de composites hautes performances. Peu d'informations sont généralement délivrées par les manufacturiers quant aux propriétés des fibres de carbone commercialisées. Le Tableau 2.1 résume cependant les différentes données accessibles [2]. Les fibres de carbone AS4C ont un diamètre moyen d'environ 7 μm , comme c'est usuellement le cas pour les fibres HR.

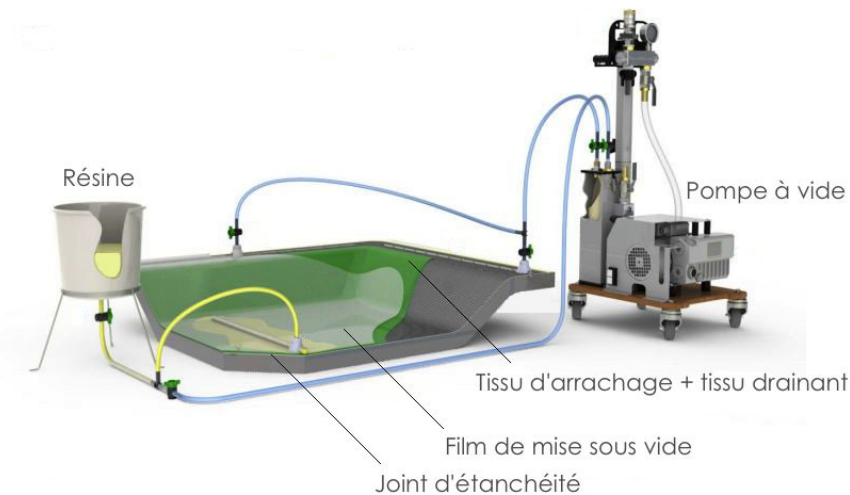


FIGURE 2.1 – Schématisation du dispositif expérimental utilisé pour les procédés LRI [1].

Fibre	Type	Diamètre moyen (μm)	σ_r (MPa)	E (GPa)
AS4C (HR)	ex-PAN	6,9	4385	230

TABLEAU 2.1 – Propriétés des fibres de carbone HexTow AS4C [2]

Ces fibres ont subi un traitement de surface qui permet d'améliorer l'adhésion fibre/matrice. Un ensimage dont la fonction est de faciliter la manipulation des mèches est également présent en surface des fibres. Sa composition est un secret bien gardé. Il est cependant possible de mettre en évidence la présence de cet ensimage par simple analyse thermogravimétrique et ce, afin d'estimer son pourcentage massique. La procédure consiste en une stabilisation de l'appareil de mesure pendant 10 minutes, suivie d'une montée en température jusqu'à 1000°C en cycle lent, 2°C par minute, ce qui permet de mieux dissocier les différentes pertes de masse. Les mesures ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote) pour des échantillons de 25 mg. Le taux d'ensimage massique estimé est compris entre 1 et 1,15 %. (Figure 2.2), la première perte de masse étant attribuée à la perte d'humidité des fibres ensimées. La dégradation est maximale à 357°C. En complétant ce résultat par une analyse thermogravimétrique cinétique à cette température de 357°C, une procédure de désensimage de la fibre AS4C est ainsi déterminée. La Figure 2.3 montre qu'un traitement thermique de la fibre d'une heure à 357°C sous atmosphère inerte permet d'éliminer son ensimage.

Résine époxyde Sicomin SR1710 La résine utilisée pour la fabrication de composites multidirectionnels est de type thermodurcissable. Une majorité des composites usagés est en effet à matrice thermodurcissable. La résine époxyde est fournie par la société Sicomin et référencée sous le nom de Sicomin SR1710. Il s'agit d'un système à deux composants (durcisseur lent Sicomin SD8822) affichant une basse viscosité et, de ce fait, particulièrement apprécié pour la mise en oeuvre des composite impliquant des transferts de résine, comme c'est le cas pour l'infusion par exemple (*LRI- Liquid Resin Infusion*).

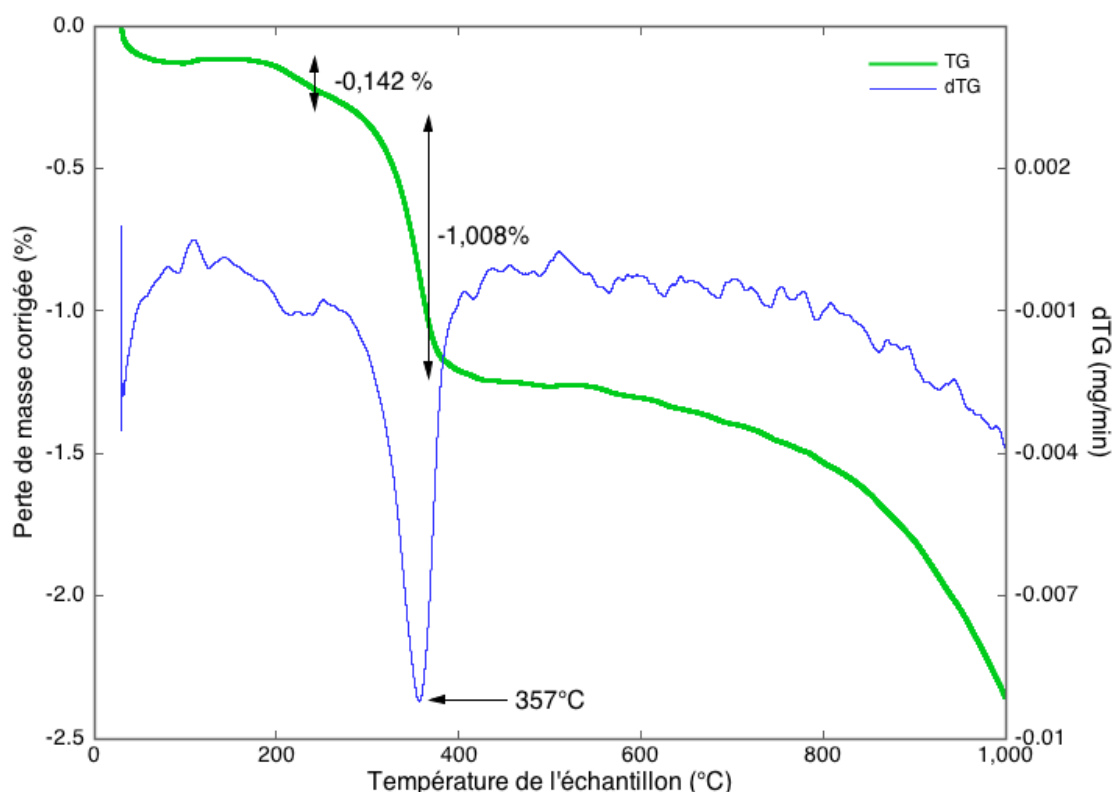


FIGURE 2.2 – Analyse thermogravimétrique dynamique de la fibre de carbone AS4C

Certaines des caractéristiques principales [3] de la résine sont rassemblées dans le Tableau 2.2. On notera que le système époxy Sicomin SR1710 se conserve à température ambiante pour une durée de 6 mois. Les matériaux composites fabriqués l'ont été dans ce délai. Ainsi, l'état de la résine et ses propriétés liées sont similaires pour tous les échantillons qui seront traités par vapo-thermolyse, durant laquelle ladite résine est dégradée thermiquement.

Résine	Polymérisation	σ_r (MPa)	E (MPa)	T_g (°C)
Sicomin SR1710	24h à TA + 16h à 60°C	85	3680	87

σ_r contrainte à rupture ; E module élastique ; T_g température de transition vitreuse

TABLEAU 2.2 – Caractéristiques du système à deux composants résine SR1710/durcisseur SD8822 polymérisé

I.1.3 Conditions expérimentales

Plusieurs séries de plaques ont été élaborées par l'empilement de 16 plis. D'une épaisseur finale de 4 mm, et d'une masse moyenne de 800 grammes, elles ont été fabriquées à partir de tissus de fibres de carbone AS4C (HexForce 46285 U1200) et de résine époxyde Sicomin SR1710. Le taux de résine final du composite obtenu est de 34 % en masse. En raison de différentes contraintes opératoires et expérimentales, les plaques sont découpées à l'aide d'une scie diamantée circulaire avant d'être traités par vapo-thermolyse :

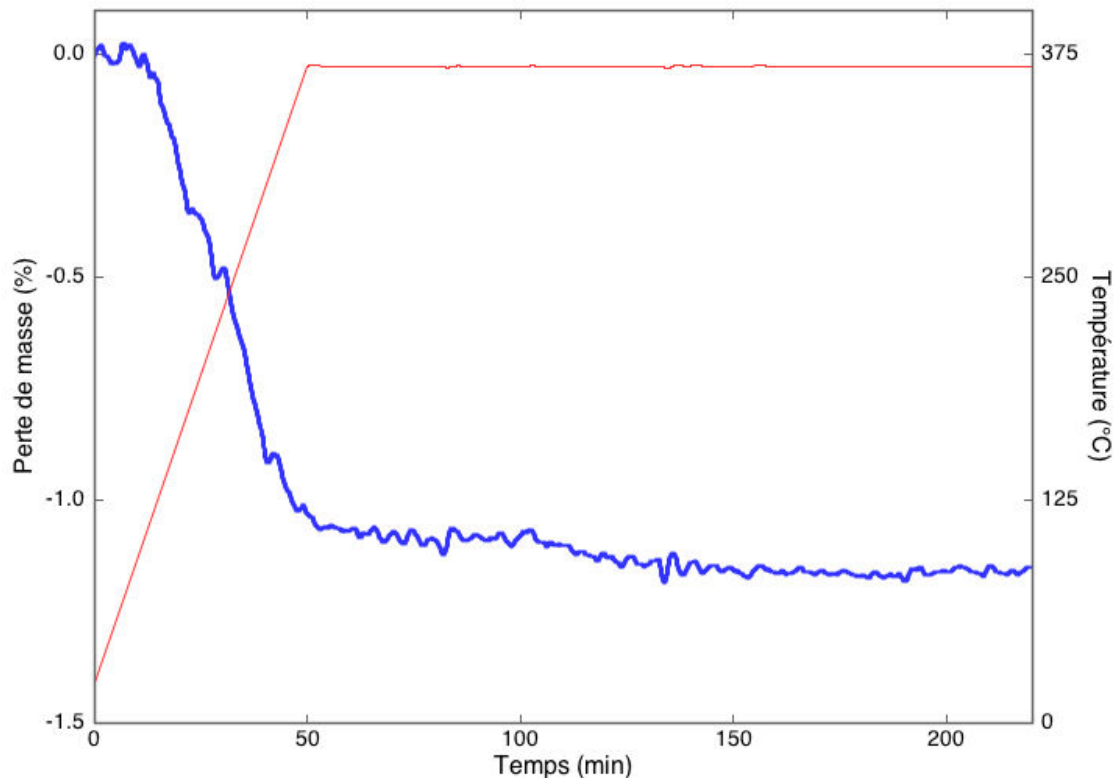


FIGURE 2.3 – Analyse thermogravimétrique cinétique de la fibre de carbone AS4C

- en échantillons de dimensions 4x12cm qui permettront de récupérer des mèches et/ou fibres de la même longueur pour leur caractérisation,
- en échantillons d'environ 1x1cm qui permettront de récupérer des fibres mi-longues qui seront réemployées pour la formulation de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées.

I.2 Traitement des composites par vapo-thermolyse

I.2.1 Principe et appareillage

Les composites à fibres de carbone sont traités par vapo-thermolyse afin d'en extraire les fibres. La vapo-thermolyse est un procédé innovant : c'est un procédé thermo-chimique qui utilise la vapeur d'eau surchauffée à pression ambiante afin de décomposer la matrice organique du composite. Son application sur les déchets composites est prometteuse tant sur le plan de la récupération des fibres de carbone que sur la valorisation énergétique de la matrice organique.

Les échantillons sont d'abord soigneusement déposés dans un sas à double ouverture, intérieure et extérieure, situé au-dessus de la zone de chauffage du four. Une fois la température consigne atteinte, un creuset couplé à un module de pesée et à un thermocouple est amené dans l'enceinte du four. A ce moment-là, l'ouverture intérieure du sas fait chuter les échantillons dans le creuset déjà situé dans la zone de chauffage à bonne température. Le contrôle de l'atmosphère est géré par un module comprenant un générateur de vapeur

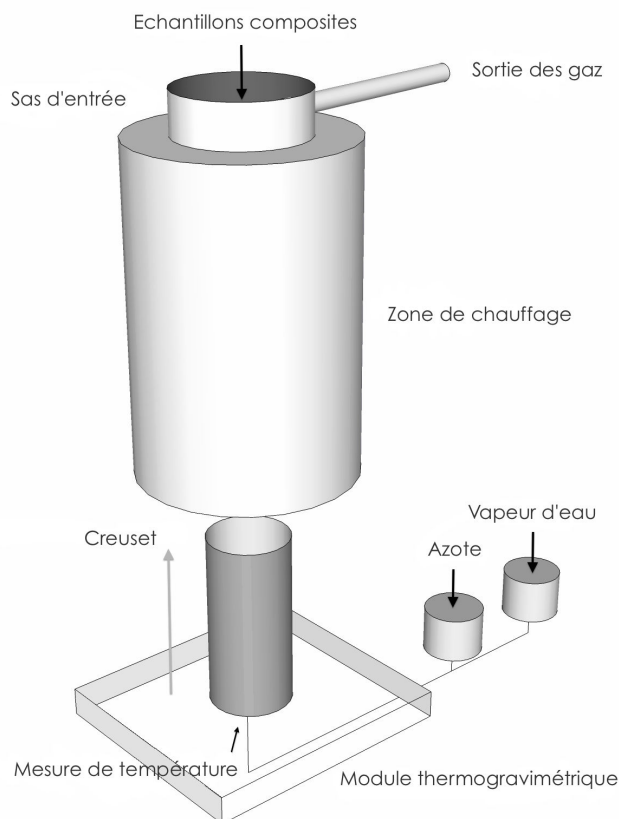


FIGURE 2.4 – Schématisation du dispositif pilote de vapo-thermolyse

d'eau et une entrée d'azote schématisé en Figure 2.4 [4].

Les échantillons composites traités donnent trois types de produits de sortie. La caractérisation de la phase organique a été menée au cours d'une précédente thèse effectuée par Sheng Yin Ye [5] :

- *Une fraction gazeuse permanente.* La phase gazeuse permanente a été analysée en temps réel durant le traitement thermique grâce à un appareil Micro-GC 3000 de Inficon. Elle contient principalement des méthanes (CH_4), dioxydes de carbone (CO_2) et monoxydes de carbone (CO), en plus d'autres produits comme l'éthane (C_2H_6) ou le propane (C_3H_8). Les proportions respectives de chacun de ces constituants est dépendante des paramètres opératoires choisis pour le traitement. Au-delà de leur importance pour la qualité des fibres de carbone récupérées, ils sont donc également déterminants pour la direction à donner au traitement de ces produits [4].
- *Une fraction gazeuse condensable.* L'identification des produits de dégradation présents dans la phase gazeuse condensable a été menée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Cette méthode permet au spectromètre de masse de détecter les molécules ionisées séparément, celles-ci étant dissociées en amont, à la sortie du chromatographe par des temps de rétention différents. L'appareil utilisé est un chromatographe Shimadzu GC/MS 17A/QP5050. Le phénol et ses dérivés représentent environ 96% du volume total des condensats. Des anilines (1%)

ainsi que des pyridines (2%) ont également été identifiés. La présence significative de ces molécules à faible masse moléculaire traduit l'efficacité du craquage des chaînes macromoléculaires.

- *Une fraction solide.* Il s'agit des fibres de carbone à recycler. Elles seront utilisées dans le cadre de cette thèse pour la formulation de composites thermoplastiques.

I.2.2 Profil expérimental

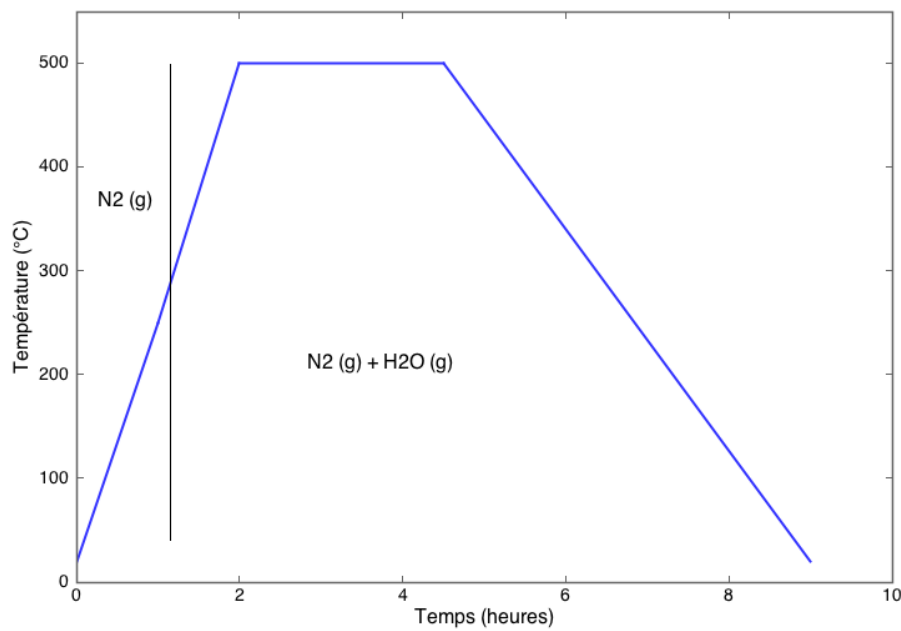


FIGURE 2.5 – Profil thermique et environnemental du traitement de vapo-thermolyse VT500

Plusieurs traitements ont été retenus. Ils sont issus d'un plan d'expérience sur l'optimisation des paramètres (*température, débit de vapeur d'eau et temps de palier*) de vapo-thermolyse pour la dégradation des composites à fibre de carbone. Il a été réalisé par Shengyin Ye durant ses travaux de thèse [4] à partir des mêmes matériaux et géométries que ceux décrits précédemment. Le Tableau 2.3 donne un descriptif des conditions retenues pour la réalisation de ce projet. L'un des traitements est illustré par la Figure 2.5. En complément, un débit d'azote de 10,8 L/min a été assuré pendant les traitements. On notera que l'optimisation des paramètres est centrée sur les taux de dégradation de résine obtenus ainsi que les propriétés des fibres de carbone.

Notation	Température (°C)	Temps de palier (h)	Débit vapeur eau (g/h)
VT400	400	1,5	90
VT500	500	1,5	90

TABLEAU 2.3 – Valeurs des paramètres opératoires de vapo-thermolyse choisis pour le traitement de composites Sicomin SR1710/AS4C

A partir de ces traitements, deux échantillons sont ainsi récupérés :

- FR400 : ce sont des fibres de carbone issues du traitement VT400,
- FR500 : ce sont des fibres de carbone issues du traitement VT500.

II Dispositifs expérimentaux d'analyse des fibres

II.1 Analyses physico-chimiques

II.1.1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Principe La spectroscopie des photoélectrons couramment appelée XPS, voire ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) exploite l'effet photoélectrique [6], résultant du choc inélastique entre un photon et un électron, découvert par Einstein. Dans la première étape, l'excitation, le photon X est absorbé par l'atome et un photoélectron est éjecté. L'atome est ainsi ionisé avec une vacance sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La relaxation de cet état ionisé primaire peut s'effectuer par une transition d'un électron suivie de l'un de ces deux processus en compétition : l'émission d'un photon caractéristique de la fluorescence X ou bien une désexcitation par effet Auger [7]. La physique quantique décrit la probabilité de ces transitions. En spectroscopie XPS, on détermine l'énergie des photoélectrons. L'Annexe B détaille plus amplement les interactions possibles des photons X avec la matière.

En XPS, l'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'un électron appartenant à une couche intérieure de l'atome. Un bilan énergétique lors de l'absorption d'un photon X est dressé en Annexe B [8]. L'analyse spectrale des électrons émis fournit des informations sur la composition chimique et la nature des liaisons chimiques, limitée aux couches atomiques voisines de la surface : la profondeur est limitée par le faible libre parcours moyen de l'électron. La spectroscopie XPS est donc une technique d'extrême surface qui permet de sonder environ 5 nm de profondeur.

Désignation des pics et analyse quantitative La spectroscopie XPS détecte tous les éléments à l'exception de l'hydrogène H et de l'hélium He. L'énergie du photoélectron émis est caractéristique de l'atome dont il a été extrait. A partir de l'analyse des spectres, un pic d'émission est associé à une couche orbitale de l'atome associé. Les pics principaux sont associés aux photoélectrons primaires c'est-à-dire ceux n'ayant pas subi de collision inélastique. La seule connaissance de la position des pics principaux en termes d'énergie de liaison permet d'identifier les éléments constituant l'échantillon. Aux pics principaux viennent s'ajouter des pics secondaires résultant d'une désexcitation par transition Auger, des pics satellites, et un fond continu principalement dû à l'émission d'électrons secondaires [9].

Après l'identification des pics vient la détermination des concentrations atomiques relatives. L'aire contenue sous chaque pic est proportionnelle au nombre de photoélectrons détectés. On peut ainsi remonter aux différentes concentrations relatives des éléments présents à la surface de l'échantillon.

Conditions expérimentales Les laboratoires de l'Ecole des Mines d'Albi ne disposant pas des équipements nécessaires, les mesures de spectrométrie XPS ont été effectuées au sein de l'équipe ECP de l'IPREM de Pau (Equipe Chimie-Physique de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux).

Les caractéristiques chimiques de surface ont donc été déterminées à partir d'un spectromètre Kratos AXIS ULTRA 165 sous ultra-vide équipé d'une source monochromatique $Al - k - \alpha$ (1486,6 eV). La surface d'échantillon irradiée est d'environ $400 \mu m^2$. Des spectres à large balayage ont été enregistrés dans le domaine 0-1200 eV par pas de 0,5 eV. Les scans ont été réalisés à deux positions différentes sur chaque échantillon sondé. La détermination de l'intensité des pics et le calcul des compositions moyennes de surface ont été effectués à partir du logiciel d'analyse fourni par le fabricant de l'appareillage.

II.1.2 Mesures de surface spécifique

Principe de la mesure de surface spécifique La mesure d'une surface spécifique est basée sur la théorie BET de Brunauer, Emmet et Teller [10]. Cette théorie s'appuie sur la théorie de Langmuir [11] pour décrire quantitativement les isothermes d'adsorption multimoléculaires. Elle est décrite en Annexe C. Lorsque la surface d'un solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées, il est possible de déterminer la valeur a de la surface spécifique à partir de la connaissance de la quantité d'adsorbable n_m^a nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire, et l'aire σ_m occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire. Ceci est illustré par la Figure 2.6 et se traduit par [11] :

$$a = \frac{n_m^a}{m^s} N^A \sigma_m \quad (2.1)$$

Avec m^s la masse de l'adsorbant et N^A la constante d'Avogadro.

Des recommandations de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) donnent des valeurs de σ_m pour différents gaz adsorbés à leur température de liquéfaction. La théorie BET permet ensuite le calcul de la capacité monomoléculaire n_m^a et de la constante C . Il s'agit pour cela d'utiliser l'équation transformée de BET (Annexe C), la forme linéaire de l'équation de BET :

$$\frac{p/p^0}{n^a(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C - 1}{n_m^a C} \frac{p}{p^0} \quad (2.2)$$

Le domaine dans lequel $(x/(n^a/m^s))(1 - x) = f(x)$, avec $x = p/p^0$, évolue linéairement permettra de déterminer une pente et une ordonnée à l'origine donnant accès à n_m^a et C . Le recueil de ces informations permet ensuite le calcul de l'aire spécifique du matériau adsorbant.

Conditions expérimentales Les mesures ont été effectuées au moyen d'un analyseur Mircomeritics ASAP 2010 K2. Il permet de mesurer le volume de gaz adsorbé à la surface de l'échantillon à la température de liquéfaction du gaz adsorbant choisi, ici l'azote. L'azote

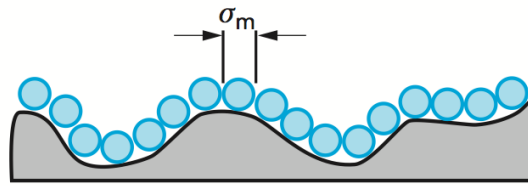


FIGURE 2.6 – Principe de la mesure d'aire spécifique d'un adsorbant [10].

est un gaz communément employé pour ce type de mesure, car de loin le plus simple à se procurer. De 0,5 gramme à un gramme par échantillon de fibre ont été placés dans l'appareil. Chacun d'entre eux a premièrement été dégazé à 100°C dans un flux de gaz porteur durant 24 heures ou plus. Cette étape permet d'éliminer toutes les molécules pouvant obstruer l'accès aux pores. Un étalonnage de l'appareil a par ailleurs été effectué avant les mesures. Au vu des surfaces spécifiques, l'isotherme d'adsorption n'a pu être faite que pour des valeurs de p/p^0 comprises entre 0 et 0,22.

II.2 Détermination des propriétés mécaniques

II.2.1 Traction sur monofilament

La mise en place de l'essai fait intervenir quelques astuces expérimentales sur le plan de la fabrication des éprouvettes, très bien décrites par la norme ISO 11566 qui encadre cet essai. En effet, le placement d'un monofilament dans les mors d'une machine de traction s'avère extrêmement délicat. Les filaments sont alors collés à chacune des extrémités d'un cadre en papier à l'aide d'une colle instantanée cyanoacrylate Loctite 409. L'éprouvette est schématisée dans la Figure 2.7. Après séchage, l'ensemble est alors aligné avec l'axe de la transverse d'une machine de traction monocolonne INSTRON 5942 spécialement dédiée aux essais à faible charge. La longueur utile des éprouvettes est de 25 mm. Un capteur de force de 5N a été utilisé. La vitesse d'essai a été fixée à 0,1 mm/min. Chacun des côtés du cadre papier est ensuite coupé en son milieu afin de libérer le filament suspendu entre les deux mors de la machine de traction, comme le montre la Figure 2.8.

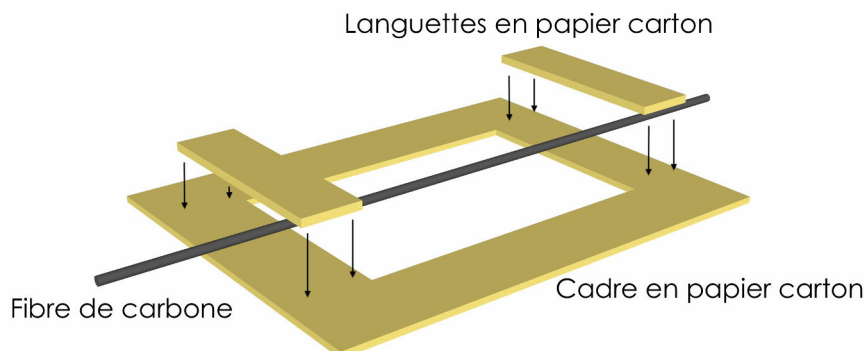


FIGURE 2.7 – Schématisation d'une éprouvette monofilamentaire pour essai de traction

Les fibres de carbone sont sollicitées jusqu'à leur rupture. Les échantillons testés l'ont tous été avec une population minimale de 40 éprouvettes. La norme ISO 11566 préconise

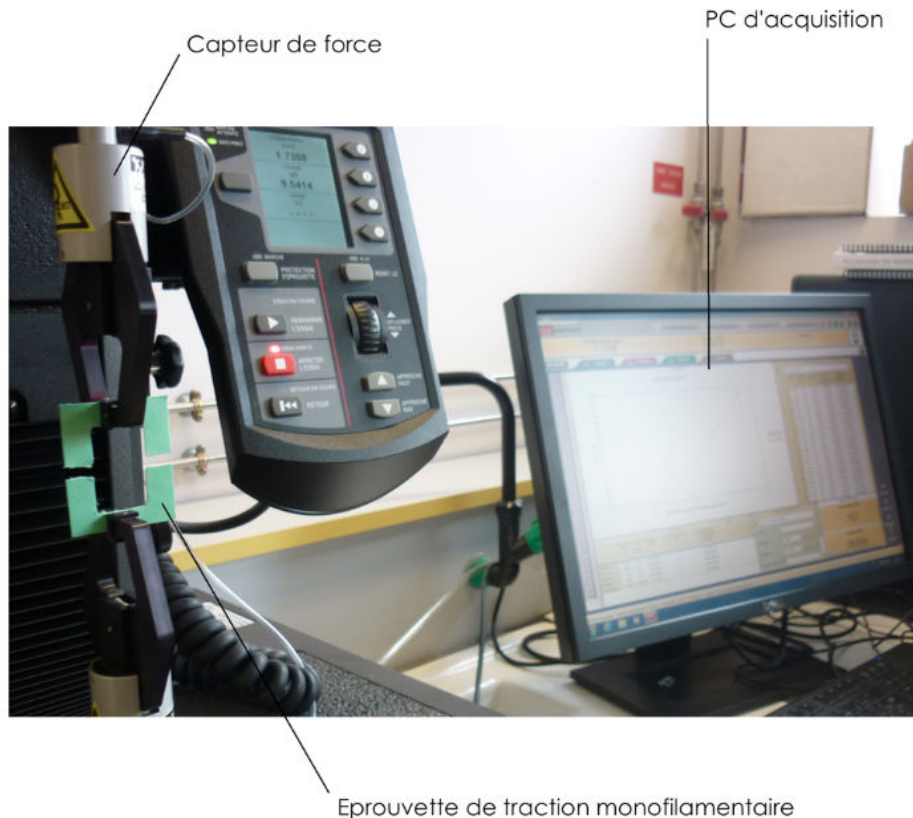


FIGURE 2.8 – Montage expérimental du Single Fibre Tensile Test

une population minimale de 20 éprouvettes.

La rupture de la fibre est probablement amorcée par le défaut de plus grande taille de la fibre dans sa longueur utile. Ainsi, une grande distribution des résistances à la rupture est attendue, dépendant de la distribution de la largeur des défauts, mais aussi de la distribution des diamètres des fibres. Un traitement statistique des données est indispensable. L'analyse de Weibull est une méthode largement connue pour l'analyse de ce type de matériaux. Il est également possible d'utiliser une loi normale (moyenne, écart-type).

II.2.2 Traction sur mèche entière

L'essai de traction sur mèches de carbone (BTT - Bundle Tensile Test) a également été utilisé afin de quantifier la résistance en traction des différents types de monofilaments. Cet essai a récemment été développé au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon-Villeurbanne, notamment par M. R'Mili et J. Lamon [12, 13]. Une collaboration scientifique a été entamée avec M. R'Mili.

Démarche L'essai de traction sur mèche donne une courbe de forme parabolique, parfois gaussienne, comme le montre la Figure 2.9. Lorsque la rupture des fibres n'est pas totalement contrôlée, c'est-à-dire que les fibres ne rompent pas séparément, la courbe n'est pas complète.

A partir du *FBM - Fibre Bundle Model*, on peut écrire :

$$\sigma(\epsilon) = E\epsilon[1 - P(E\epsilon)] \quad (2.3)$$

Avec $\sigma(\epsilon)$ la contrainte à une déformation ϵ , E le module élastique de la fibre et $[1 - P(E\epsilon)]$ la fraction de fibres intactes à une déformation ϵ . Pour une fibre, on peut écrire :

$$\sigma_f = E_f \cdot \epsilon \quad (2.4)$$

La charge F_m appliquée à l'ensemble de la mèche, en supposant que toutes les fibres soient intactes, peut s'écrire :

$$F_m = A_m \cdot \sigma_m = N \cdot A_f \cdot \sigma_f \quad (2.5)$$

Avec A_m la section de la mèche, A_f la section d'une fibre, N le nombre de fibres dans une mèche, σ_f et σ_m les contraintes respectivement appliquées à une fibre et à la mèche. En reprenant les équations 2.4 et 2.5, la charge appliquée à la mèche pour une déformation ϵ peut s'exprimer de la façon suivante :

$$F_m = N(\epsilon) \cdot A_f \cdot \sigma_f = N_0 \cdot A_f \cdot E_f \cdot \epsilon \cdot S(\epsilon) \quad (2.6)$$

Avec $S(\epsilon)$ la fonction de distribution associée à la probabilité de survie d'une fibre soumise à une déformation ϵ qui peut encore s'écrire :

$$S(\epsilon) = 1 - P(\epsilon) \quad (2.7)$$

Grâce à l'équation précédente, il est possible d'obtenir des données qui permettent de tracer une courbe analytique $F_m = f(\epsilon)$. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser une loi statistique permettant de déterminer les probabilités de survie des fibres soumises à une déformation ϵ . Une loi normale est ici utilisée, mais la même démarche peut être adoptée avec une loi de Weibull. La détermination de ces paramètres statistiques se fait par ajustement d'une courbe analytique à la courbe expérimentale précédemment obtenue. En effet, pour une loi normale, on peut écrire :

$$P(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} p(\epsilon, \sigma, \mu) d\epsilon \quad (2.8)$$

$$p(\epsilon, E, \mu) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\Pi}} \exp\left(-\frac{(\epsilon - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon - \mu}{\sigma}\right)^2 \quad (2.9)$$

Avec ϵ la déformation d'une fibre, μ la moyenne des déformations à la rupture d'une fibre dans la mèche et σ l'écart-type correspondant. Deux paramètres seulement sont inconnus : μ et E . Par ajustement de ces deux inconnues, il est possible d'ajuster la courbe analytique sur la courbe expérimentale. En effet, la quantité $N_0 \cdot A_f \cdot E_f$ correspond à la pente

de la partie linéaire de la courbe expérimentale. Dans un premier temps, par ajustement des parties linéaires des courbes expérimentales et analytiques, on détermine $N_0.A_f.E_f$. Dans un second temps, par ajustement des parties non-linéaires des courbes expérimentales et analytiques, on détermine les déformations moyennes à la rupture μ ainsi que leurs écart-type E correspondants. Par connaissance de E , le module d'Young, on arrive à la résistance moyenne à la rupture d'une fibre σ_R et à son écart-type correspondant.

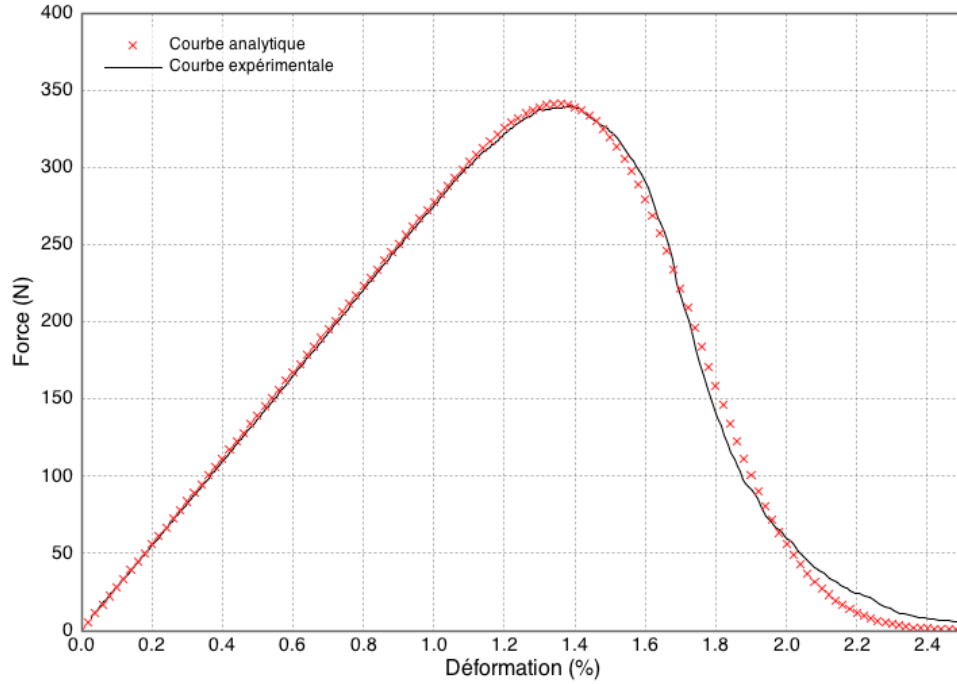


FIGURE 2.9 – Ajustement des courbes expérimentales et analytiques obtenues pour la fibre vierge AS4C

Ainsi, grâce à l'acquisition de la courbe $F - \epsilon$, il est possible de déterminer la probabilité de survie d'une fibre soumise à une déformation ϵ , dont la distribution est tracée en Figure 2.10, par ajustement d'une courbe analytique (Figure 2.9). Cette donnée permettra par la suite de déterminer le nombre de fibres dans la mèche N_0 .

Enfin, l'obtention des conditions de Coleman nécessaires à la validité du *FBM - Fibre Bundle Model* exige l'emploi d'un liquide lubrifiant appliqué au sein de la mèche. En effet, les phénomènes de friction sont trop importants sans celui-ci et mènent à une rupture prématurée qui fausse les résultats de l'essai. Différentes problématiques sont liées à l'utilisation d'un lubrifiant, notamment en termes de pénétration et d'efficacité au sein du réseau de fibres.

Procédure expérimentale L'essai de traction d'une mèche de fibres de carbone nécessite une minutieuse mise en place expérimentale. La procédure est décrite en référence [13]. La difficulté réside dans la mesure de déformation réelle de la mèche. Pour cela, l'équipe du laboratoire MATEIS s'est attachée à la mise au point d'un protocole expérimental faisant intervenir un extensomètre pour la mesure du déplacement. La fixation de cet

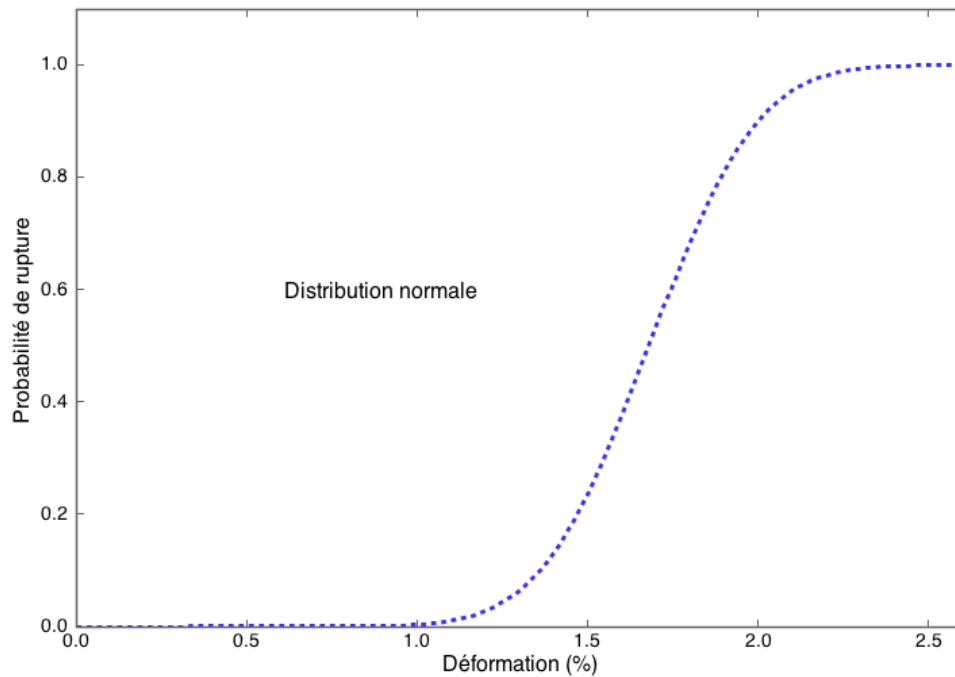


FIGURE 2.10 – Probabilité de rupture d'une fibre de carbone vierge AS4C soumise à une déformation ϵ

extensomètre est délicate. Des gaines thermorétractables sont alors placées à chaque extrémité de la mèche (Figure 2.11), ce qui permet également de mieux définir la longueur utile de la mèche. Chaque extrémité de la mèche, en dehors de la zone utile, est ensuite imprégnée de résine (Araldite 2015) puis polymérisée par étuvage à 70°C pendant une heure. Cette extrémité imprégnée est alors placée au sein d'un tube métallique qui sera chargé de résine Araldite. Un serrage uniforme des extrémités de la mèche par les mors de la machine sera ainsi garanti, grâce à l'utilisation des tubes métalliques.

L'éprouvette est ensuite placée entre les mors d'une machine de traction (Figure 2.11) équipée d'un capteur de force de 2 kN. Avant qu'elle soit sollicitée, la mèche est lubrifiée par mouillage avec du pétrole désaromatisé. Cette précaution indispensable permet d'éviter, dans la mesure du possible, les problèmes de friction entre les fibres de la mèche et pouvant conduire à leur rupture prématurée. L'extensomètre est ensuite fixé sur les gaines thermorétractables. La longueur utile des éprouvettes est de 60mm. La vitesse d'essai a été fixée à $1\mu\text{m}/\text{s}$. Les mèches sont chargées jusqu'à leur rupture. Jusqu'à trois éprouvettes sont testées par échantillon. Chaque mèche contient théoriquement 6000 filaments.

II.2.3 Essai micromécanique - test de fragmentation sur éprouvette monofilamentaire

Principe de l'essai Les essais mécaniques de fragmentation [14] ont été utilisés à partir des années 1970 et sont aujourd'hui les plus utilisés [15] pour caractériser la qualité du transfert de charge. Ils ont été introduits par Kelly & Tyson dont le modèle sur lequel ils reposent est introduit dans le Chapitre 1 et détaillé en Annexe E. Ils permettent de déterminer la contrainte de cisaillement à l'interface (*IFSS - Interfacial Shear Strength*)

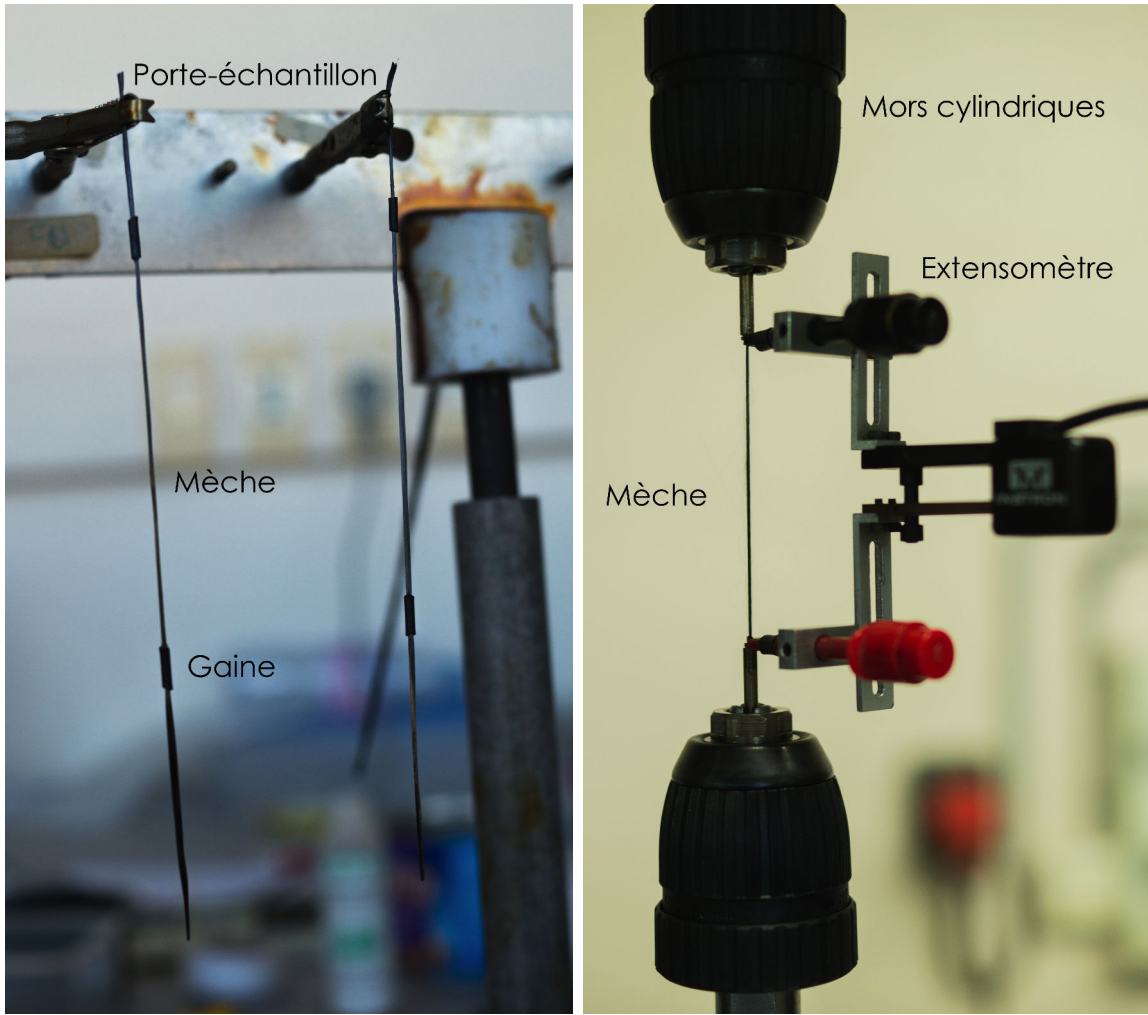


FIGURE 2.11 – Préparation et test de traction de mèches de fibres de carbone AS4C

d'un matériau composite, généralement à matrice organique. Une fibre est entièrement enchâssée dans une éprouvette polymère. Cette éprouvette est ensuite sollicitée en traction uniaxiale : la fibre va alors se fragmenter chaque fois que sa résistance en traction sera atteinte. Il arrive un moment à partir duquel les longueurs des segments de fibre atteignent une taille pour laquelle le transfert de charge entre fibre et matrice n'est plus suffisant pour fragmenter la fibre de nouveau. La longueur critique de fibre est alors introduite comme étant la plus petite longueur de fibre pour laquelle la fragmentation est encore possible, comme ceci est explicité en Figure 2.12 [16]. Elle est notée l_c . La valeur moyenne de la résistance interfaciale au cisaillement est alors donnée par :

$$\tau_i = \frac{\sigma_{Rf} l_c \cdot r_f}{l_c} \quad (2.10)$$

lorsque $\varepsilon_{Rf} \ll \varepsilon_{Rm}$ avec ε_{Rf} et ε_{Rm} les allongements à la rupture respectifs de la fibre et de la matrice et $\sigma_{Rf} l_c$ la contrainte à la rupture de la fibre à sa longueur critique.

Deux inconnues nécessitent ici d'être déterminées : $\sigma_{Rf}(l_c)$ et r_f/l_c . Pour déterminer $\sigma_{Rf}(l_c)$, il est envisageable de mesurer la contrainte à la rupture de la même fibre pour

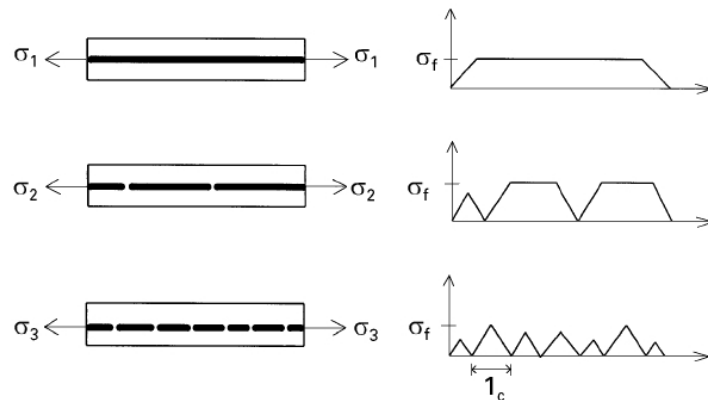


FIGURE 2.12 – Schématisation de l'essai de fragmentation sur composite monofilamentaire

différentes longueurs l , accessibles par l'expérience puis, par extrapolation, déterminer la contrainte à la rupture de la fibre à sa longueur critique. Trois ou quatre longueurs sont généralement utilisées [16, 17]. Une alternative consiste à employer une loi statistique de Weibull afin d'approximer la contrainte à la rupture à partir d'une distribution des contraintes pour une longueur l donnée. C'est cette dernière qui est ici utilisée. Pour la détermination de r_f/l_c , également appelé facteur de forme, il est calculé approximativement par le biais d'une formule empirique introduite par Ohsawa [18] : $l_c = (4/3)l = (4/3)L/(N + 1)$ avec L la longueur de l'éprouvette et N le nombre de fragments de fibre. La connaissance de N est impérative. La matrice PA-6 étant transparente, la microscopie optique peut être mise en oeuvre : il s'agit de compter manuellement les fragments de fibres.

Fabrication des éprouvettes Pour des résines époxydes, la fabrication des échantillons peut se faire à partir de moules en silicone. L'éprouvette est donc constituée d'une fibre de carbone entièrement encastrée dans une éprouvette polymère de forme classique. Généralement la résine est préchauffée puis introduite dans le moule. Pour un thermoplastique, le dispositif diffère. La littérature montre qu'un système film thermoplastique - filament - film thermoplastique est généralement placé sous presse chauffante au-delà du point de ramollissement du polymère considéré puis refroidi brutalement afin d'éviter une cristallisation du système qui le rendrait opaque [19, 20]. Les éprouvettes sont ensuite découpées aux dimensions souhaitées. Le choix de la matrice n'est pas anodin puisque celle-ci doit être suffisamment déformable par rapport à la fibre. Il est admis que la déformation à la rupture de la matrice doit être, au minimum, trois fois supérieure à celle de la fibre utilisée.

Les fibres ici utilisées sont les fibres de l'étude, à savoir les différents échantillons de fibres AS4C. Les résistances en traction des fibres à leur longueur critique a été calculée grâce à une statistique de Weibull à partir des valeurs obtenues par essais de traction sur mèches de carbone. Le polymère utilisé est un thermoplastique de type polyamide PA-6 sous forme de film plastique.

Un moule en acier inoxydable a spécifiquement été conçu et usiné pour cet essai, comme montré en Figure 2.13. Après avoir disposé un premier film thermoplastique le long du

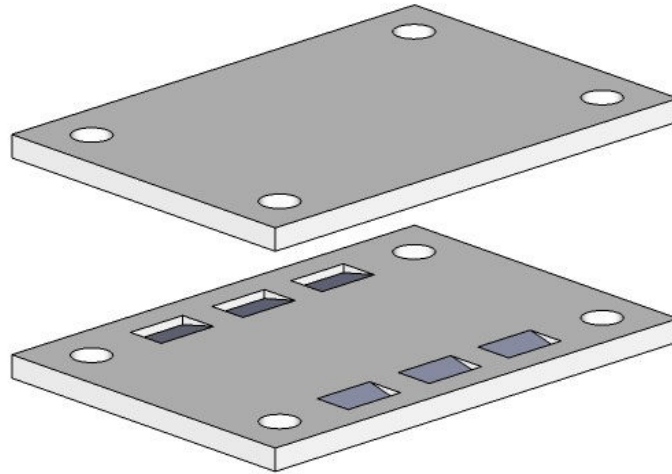


FIGURE 2.13 – Schématisation du moule en acier utilisé pour la conception d'éprouvettes monofilamentaires

moule, trois fibres de carbone ont été alignées et fixées à l'aide d'un ruban adhésif en aluminium. Afin d'éviter la création d'un relief pouvant entraîner une non-uniformité de l'éprouvette, de légères empreintes ont été usinées dans le moule pour y disposer les languettes de ruban adhésif en aluminium. Un second film thermoplastique est ensuite disposé par-dessus l'ensemble avant de fermer le moule. Les films de PA-6, d'une épaisseur de $75\ \mu\text{m}$ et de dimensions $5 \times 10\ \text{cm}$, ont préalablement été séchés sous étuve durant une nuit à 90°C , le polymère étant fortement hydrophile. Le moule est placé sous étuve durant une heure à 270°C sous une charge de 10 kilogrammes. Après thermocompression, le moule est immédiatement placé dans un récipient contenant de l'eau à 15°C pendant 30 secondes, toujours sous une charge de 10 kg. Cette étape de trempe thermique permet de maîtriser la cristallisation du PA-6 autant que possible. Une cristallisation trop importante diminuerait la transparence du film pouvant rendre l'analyse de fragmentation plus délicate. Par ailleurs, la modification chimique du polymère pourrait influencer sur la qualité d'adhésion interfaciale. Finalement, les éprouvettes ont minutieusement été découpées en forme d'haltères à l'aide d'un cutter. Les dimensions finales de l'éprouvette sont détaillées en Figure 2.14.

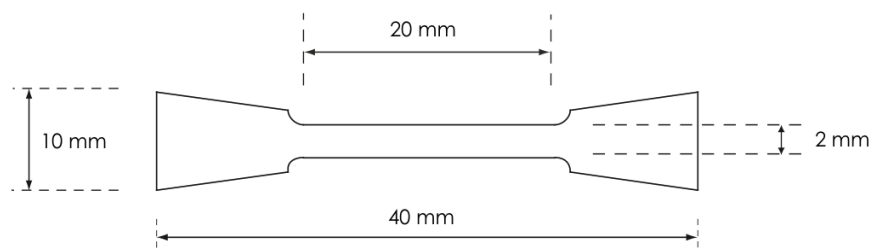


FIGURE 2.14 – Forme et dimensions de l'éprouvette de fragmentation monofilamentaire

Analyse thermique des éprouvettes Des analyses thermiques par DSC (Differential Scanning Calorimetry) du polymère avant et après le cycle de cuisson ont été menées

afin de vérifier que l'étape de trempe thermique a réellement été efficace. Cette technique permet de mesurer les échanges énergétiques nécessaires à assurer le maintien d'une montée ou d'une descente en température programmée, à vitesse constante. Par ce moyen, il est possible de détecter un certain nombre de transitions physiques comme la fusion, la transition vitreuse ou bien la cristallisation. Si le polymère analysé est apte à cristalliser, comme c'est le cas du PA-6 ici utilisé qui est un polymère semi-cristallin, une hausse du flux de chaleur pourra être mesurée par DSC.

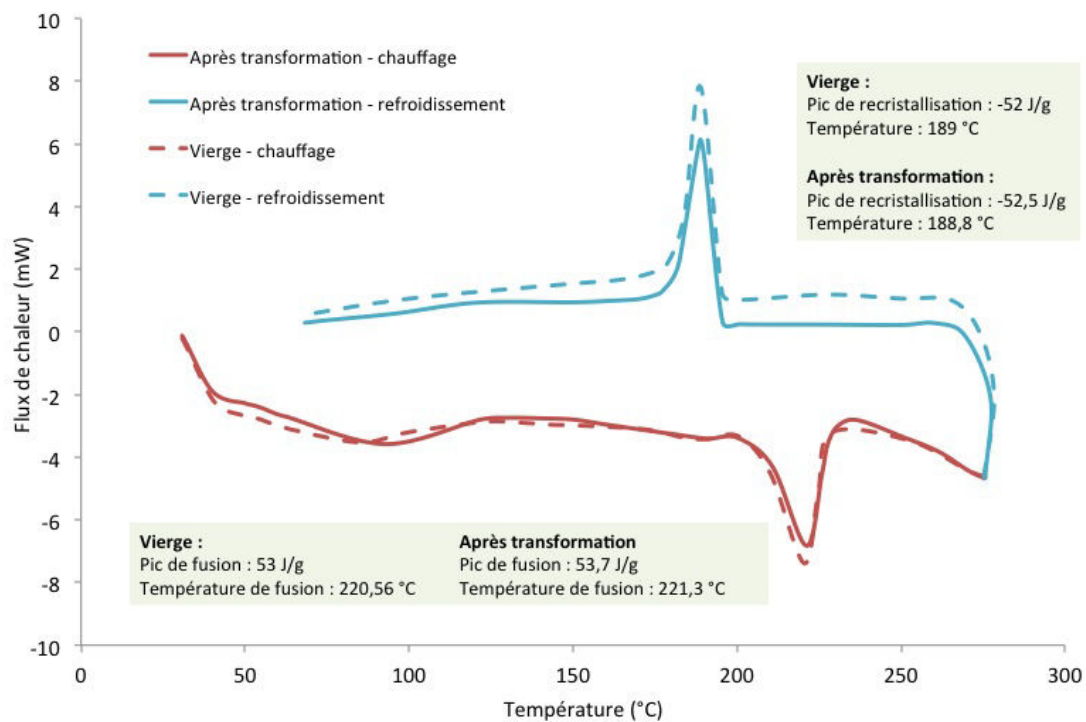


FIGURE 2.15 – Analyse thermique par DSC du PA-6 vierge et après transformation en éprouvette monofilamentaire

Les mesures ont été effectuées sur un appareil TG-DSC Setaram 111. La régulation en température se fait en présence d'azote qui permet de travailler en atmosphère inerte. Trois éprouvettes différentes d'environ 10 milligrammes chacune par échantillon ont été analysées, comme le stipule la norme NFT51-223. Un cycle thermique composé d'un chauffage de 30°C à 280°C à 5°C/min suivi d'un refroidissement de 280°C à 30°C à 5°C/min a été appliqué.

Le taux de cristallinité x_c de l'échantillon est donné par :

$$x_c = 100 \times \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (2.11)$$

Avec ΔH_f l'enthalpie de fusion du polymère analysé, et ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion théorique du polymère 100% cristallin. Elle est de l'ordre de 230 J/g pour le PA-6. Les courbes obtenues sont montrées en Figure 2.15. La faible intensité de la transition vitreuse, théoriquement située aux alentours de 50°C, indique une forte structure cristalline dans les

deux cas. La présence d'un pic endothermique de fusion confirme ce propos. Globalement, les comportements thermiques des deux échantillons sont très proches l'un de l'autre et confirment ainsi la conservation des propriétés du polymère après sa transformation pour la fabrication des éprouvettes monofilamentaires. La transparence initiale de la matrice a ainsi pu être conservée. Les résultats sont explicités dans le Tableau 2.4. Pour chaque mesure, les résultats sont similaires. Les taux de cristallinité devant rester relativement constants, le contrôle de l'étape de cuisson/refroidissement est de grande importance.

Echantillon	$T_{fusion}(^{\circ}C)$	$\Delta H_f(J/g)$	Cristallinité $x_c(\%)$
PA-6 vierge (PA-V)	220,6	53	23,1
PA-6 transformé (PA - M)	221,3	53,7	23,3

TABLEAU 2.4 – Résultats des analyses thermiques des deux échantillons de PA-6 (vierge et transformé)

Traction des éprouvettes et analyse Les éprouvettes sont soumises à un essai de traction monotone. Une machine de traction monocolonne INSTRON 5942 spécialement dédiée aux essais à faible charge et équipée capteur de force de 500 N a été employée (Figure 2.16). La longueur utile des éprouvettes est de 25 mm. La vitesse d'essai a été fixée à 1mm/min. Les éprouvettes sont soumises à chargement jusqu'à atteindre une déformation de 30%. Bien que la fragmentation se termine avant cette limite, cette procédure permet d'accentuer l'allongement de l'éprouvette et ainsi augmenter l'espace entre les fragments pour faciliter l'analyse. Une population minimale de 5 éprouvettes a été testée par échantillon.

Un microscope optique numérique Keyence VHX-1000E équipé d'un objectif VH-Z100R/VH-Z100W est ensuite employé pour le comptage des fragments. La Figure 2.17 est un exemple d'image d'une fibre fragmentée dans la résine PA-6, obtenue par microscopie en transmission. L'analyse est ensuite faite numériquement afin d'avoir accès à une contrainte de cisaillement interfaciale.



FIGURE 2.16 – Montage expérimental du Single Fibre Fragmentation Test

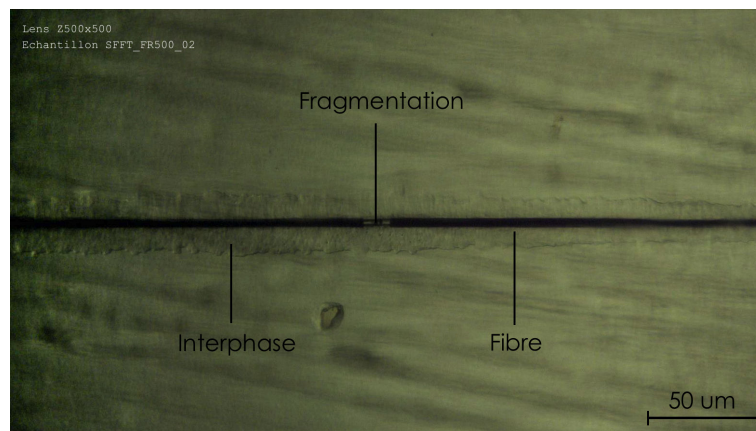


FIGURE 2.17 – Observation microscopique d'une fibre de carbone fragmentée dans la matrice PA-6 à grossissement x500

III Mise en oeuvre des fibres

Deux voies de mise en oeuvre des fibres recyclées sont considérées pour la conception de semi-produits composites à partir de celles-ci. La première est la voie thermocompression pour l'obtention de plaques composites emboutissables. La seconde est la voie extrusion pour l'obtention de granulés renforcés qui permettront de fabriquer des pièces moulées par injection. Les deux procédés présentent un intérêt certain. Les cadences de production peuvent être fortes et donc adaptées à l'industrie automobile. Plusieurs configurations sont mises en places. Le Tableau 2.5 donne un aperçu des semi-produits qui seront fabriqués

dans le but de comparer leurs propriétés.

		Thermocompression	Extrusion / Injection
Composite référence	réf-	Films PA-6 + fibres vierges AS4C	PA-66 (Latamid Nat) + fibres vierges AS4C
Composite à fibres recyclées		Films PA-6 + fibres recyclées	PA-66 (Latamid Nat)+ fibres recyclées
Composite commercial	com-	Films PA-6 + mat à fibres de carbone commercial (TFP Optimat)	PA-66 renforcé de fibres de carbone (Latamid K20)

TABLEAU 2.5 – Aperçu des différents semi-produits utilisés lors de l'étude

III.1 Thermocompression de plaques emboutissables

III.1.1 Matériaux

PA-6 (Polyamide-6) C'est un thermoplastique de la famille des polyamides, développé en 1938. Il s'agit du premier plastique technique à avoir été synthétisé. Il est utilisé pour des pièces techniques : engrenages, carters d'outillages, tuyaux. Généralement les polyamides ont de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la fatigue et à l'usure, un faible coefficient de frottement et un bon comportement à la chaleur et au froid ainsi qu'aux produits chimiques et aux hydrocarbures. Cependant il a une mauvaise tenue à l'eau et sa mise en oeuvre nécessite un étuvage puisqu'il possède une reprise d'humidité élevée [21]. Dans le Tableau 2.6, quelques-unes de ses principales propriétés physiques ont été mesurées.

Polymère	PA-6
Masse volumique (g.cm-3)	1,14
Température de fusion (°C)	221
Module élastique (GPa)	3,2
Résistance à la rupture (MPa)	76

TABLEAU 2.6 – Principales propriétés du Polyamide-6 QuickDraw HS8171

Dans ce projet, le PA-6 est utilisé sous forme de films plastiques QuickDraw HS 8171 d'une épaisseur de 75 μm fournis par Richmond Aerovac.

Mats de fibres de carbone Dans la mesure où les fibres de carbone récupérées après le traitement de vapo-thermolyse ne sont pas continues et présentent donc une longueur limitée, il convient de choisir une solution adaptée à leur morphologie. Le mat, ou feutre, de fibres est un non-tissé fabriqué à partir de fibres courtes coupées et un liant organique. Les fibres y sont distribuées aléatoirement, ce qui permet d'obtenir une orientation aléatoire ainsi qu'un taux de fibre relativement constant dans l'espace. Bien que traditionnellement utilisés pour les finitions de surface à partir de fibres de verre, ils peuvent aussi

être utilisés comme composants semi-structuraux dans certaines applications composites à fibres de carbone. Deux types de voiles de carbone à orientation aléatoire sont utilisés. Les premiers sont des voiles commerciaux fournis par la société TFP Global (Technical Fibre Products) d'un grammage de 50 g.m^2 . Sa fiche technique est présentée en Annexe F. Les seconds sont des voiles fabriqués à partir de fibres AS4C, soit neuves soit issues d'un composite traité par vapo-thermolyse, par une technique mise en place au sein du laboratoire et présentée dans le dernier chapitre.

Les films de PA-6 et les mats de carbone sont découpés aux dimensions 20x20cm avant d'être empilés par couches successives et compressés pour obtenir un composite final sous forme de plaque d'épaisseur 2mm. Avant d'être compressés, les films de PA-6 ont été étuvés 24h à 90°C afin d'en éliminer l'humidité résiduelle qui pourrait affecter ses propriétés mécaniques. Les films ont ensuite été enveloppés dans un film polyimide qui permet d'éviter d'éventuelles bavures pendant la compression faite sous une forte pression.

III.1.2 Appareillage : pilote EDyCO

Présentation de l'installation Le pilote de thermocompression EDyCO (Elaboration Dynamique de Composites Organiques) a été acquis par l'Institut Clément Ader au cours de l'année 2010. Il est visible en Figure 2.18. Ce pilote est destiné à l'étude de la fabrication et de la mise en forme de composites à matrice organique par thermocompression. A la différence d'une presse conventionnelle, ce dispositif permet de compresser et de chauffer simultanément le composite lors de sa mise en forme à l'aide d'un système de chauffage par induction électromagnétique développé par Roctool (technologie 3iTech® de Roctool). L'utilisation de l'induction électromagnétique pour le chauffage permet de pallier au problème d'inertie thermique. En effet, seule l'extrême surface du moule est chauffée par induction, ce qui permet d'atteindre des rampes de chauffage de l'ordre de $200^\circ\text{C}/\text{min}$ et de réaliser des cycles thermiques complexes. L'absence de système de chauffage intrusif dans le moule a également permis de positionner des canaux de refroidissement au plus proche de la surface moulante. Le refroidissement est de ce fait plus efficace et l'abaissement de la température de surface du moule peut être réalisé avec des rampes du même ordre de grandeur qu'en chauffage. Les études menées sur ce pilote montrent que la cuisson de résines thermodurcissables est envisageable industriellement hors autoclave avec un gain de temps significatif par rapport à ce même procédé [22, 23]. De même, les études en cours sur la fabrication de composites à matrice thermoplastique révèlent qu'il est possible d'optimiser la consolidation de ces matériaux en réduisant drastiquement les temps de cycle [24].

Conditions expérimentales Le temps, la pression et la température sont les paramètres clés du contrôle du procédé. Les valeurs de ces paramètres dépendent de la nature du polymère, et plus particulièrement de sa température de fusion, de sa viscosité mais aussi de la pression et de la température que les fibres peuvent soutenir. Dans les cas des fibres de carbone, cette dernière condition ne devrait pas être prise en compte. O. Ishida et al., de l'Institut de Technologie de Kanazawa, ont étudié les effets des conditions de thermocompression de films PA-6/tissus fibres de carbone sur les propriétés d'imprégnation et mécaniques obtenues. Ils ont montré que l'imprégnation était suffisante pour une température de 310°C en utilisant de faibles pressions et temps de maintien [24].

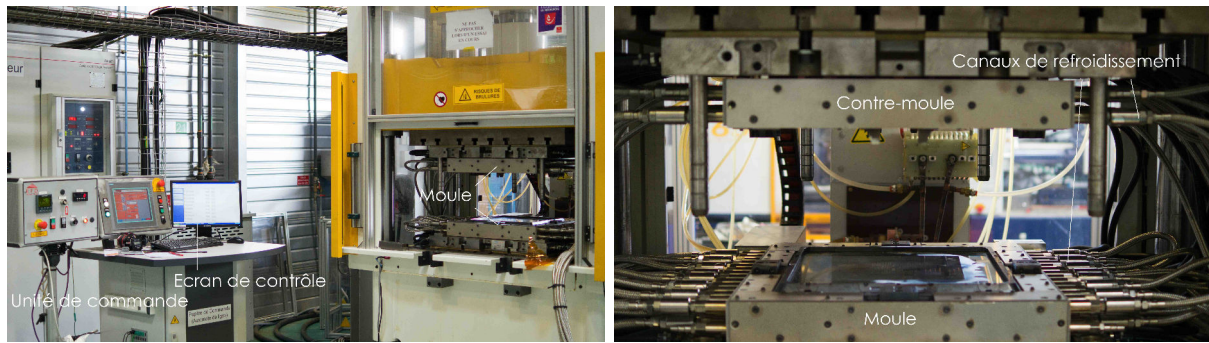


FIGURE 2.18 – Photographie du pilote EDyCO et de son moule

Afin de se placer dans des conditions simples, et de s'affranchir des problèmes liés aux dimensions trop importantes, l'épaisseur des plaques est fixée à 2mm (soit 24 plis de films polymères) de 200mm de longueur et de largeur. Le cycle de thermocompression (voir Figure 2.19) adapté a été déterminé suite à plusieurs essais qui ont permis de préconiser un palier isotherme de 15 minutes à 270°C avec une montée en température de 50°C/min et un refroidissement atteignant 20°C/min. La durée totale du cycle est d'environ 20 minutes. La force appliquée atteint 40 kN réels et est appliquée à partir de 220°C.

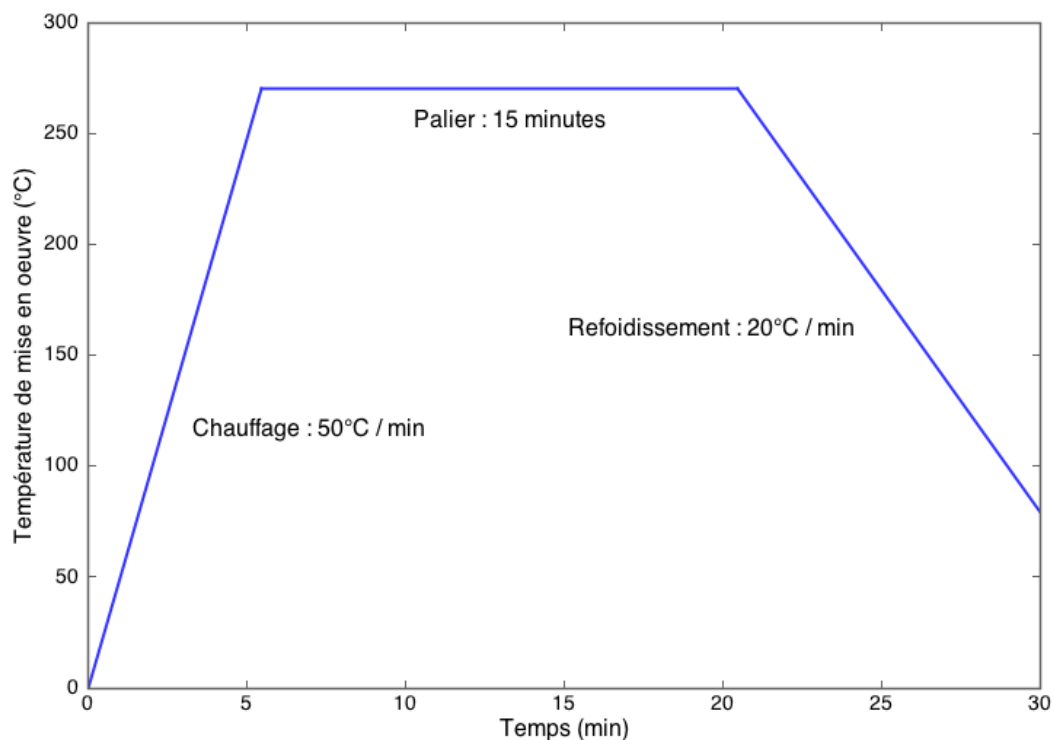


FIGURE 2.19 – Cycle thermique adopté pour la compression des plaques composites PA-6/fibres de carbone recyclées

III.2 Injection de granulés renforcés

La fabrication de granulés renforcés de fibres de carbone issues du traitement de composites usagés est la deuxième voie de recyclage des fibres envisagée.

III.2.1 Matériaux

Deux grades de polyamide 6,6 (Latamid 66) sont fournis par LATI. Leurs propriétés figurent dans le Tableau 2.7 [25]. Le premier grade, nature, sera renforcé à partir de fibres de carbone AS4C neuves ou bien issues du traitement par vapo-thermolyse des composites fabriqués initialement par infusion. Le second grade commercial est déjà renforcé de fibres de carbone à 20% en masse. Le polyamide 6,6 est utilisé pour des pièces de petite taille et offre, par rapport au PA-6, une dureté et une résistance à l'usure légèrement plus élevée. Comparé aux types de polyamides coulés, ce matériau présente toutefois, lui aussi, une reprise d'humidité accrue. Il présente également une bonne solidité mécanique, une bonne capacité d'amortissement ainsi qu'une résistance à l'impact élevée.

Grade	Latamid 66 Nat	Latamid 66 H2 K20
Description	Polyamide 66 nature	Polyamide 66 renforcé de fibres de carbone à 20% en masse
Masse volumique (g.cm ³)	1,14	1,23
Module élastique (GPa)	3,1	15,5
Résistance à la rupture (MPa)	90	200
Température de mise en oeuvre (°C)	260 – 290	260 – 290

TABLEAU 2.7 – Propriétés des deux grades de polyamide de l'étude

III.2.2 Extrusion bivis

Les installations disponibles au sein de l'Ecole des Mines d'Albi ne permettant pas de réaliser les essais d'extrusion, ceux-ci ont été réalisés à l'IPREM-EPCP (Institut Pluridisciplinaire de recherche sur l'Environnement et les Matériaux - Equipe de physique et chimie des polymères). L'appareil est une extrudeuse bi-vis de LabTech Engineering Company Ltd. ayant un diamètre de 16 mm et un rapport longueur/ diamètre (L/D) de 40. Elle possède des éléments de montage classiques : trémie, fourreau, colliers chauffants thermostatés. Quelques-uns de ces éléments peuvent être aperçus en Figure 2.20. Le fourreau associé dispose de neuf zones thermostatées. Les huit premières zones ont été chauffées à 270°C tandis que la dernière, en sortie de filière, a été chauffée à 250°C afin de filer le polymère dans de bonnes conditions en termes de viscosité. La vitesse de la vis pendant l'extrusion a été fixée à 100 rpm (rotations par minute).

Avant extrusion, les granulés de PA-6,6 ont été étuvés 24h à 90°C afin d'en éliminer l'humidité résiduelle. Habituellement, un pré-mélange de fibres et polymère aux proportions souhaitées est d'abord effectué avant de l'introduire dans un mélangeur qui alimente

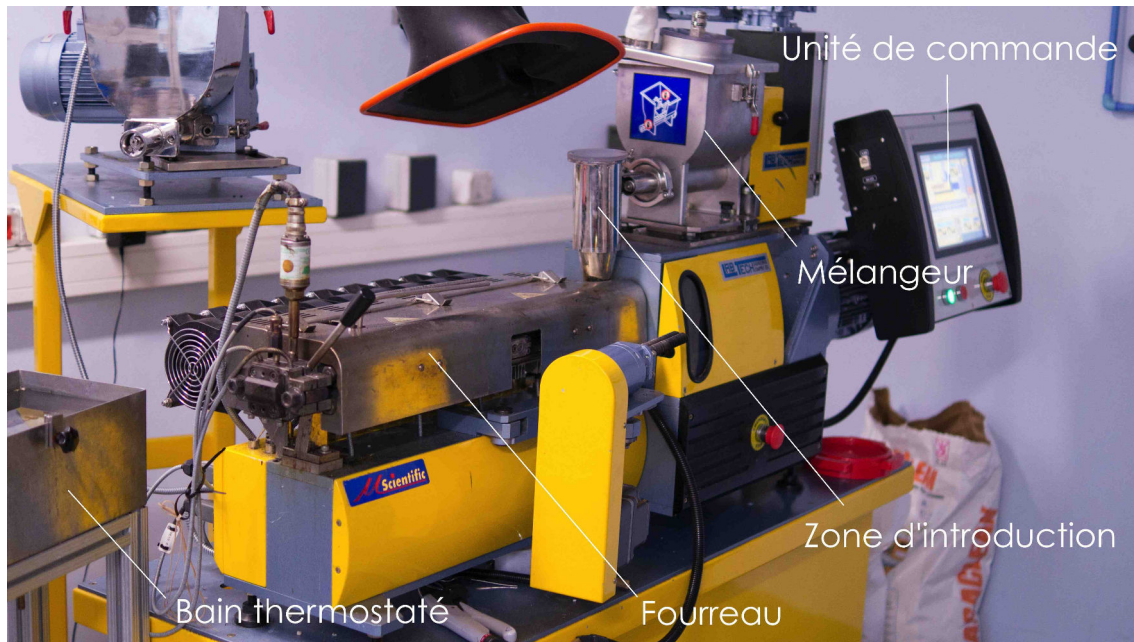


FIGURE 2.20 – Extrudeuse bi-vis de l'IPREM-EPCP employée pour la fabrication de granulés renforcés

l'extrudeuse. Durant cette phase du projet, la fibre et le polymère présentant de fortes différences de longueurs, le pré-mélange ne fut pas homogène. Les fibres ayant une longueur conséquente pour ce type d'opérations, il ne fut pas rare d'observer une obstruction de la zone d'alimentation lorsque le mélange n'était pas homogène, et qu'un excès de fibres était donc amené dans cette zone. C'est pourquoi une introduction manuelle a été préférée. Celle-ci consiste à introduire des pré-mélanges de petites quantités manuellement, à intervalles de temps réguliers, et directement dans la zone d'alimentation de la vis. Ceci a notamment permis d'éviter un fort encombrement de la vis dû à d'éventuels excès de fibres sèches. Néanmoins, cette méthode n'a pas permis d'obtenir des taux de renforcement supérieurs à 10% massiques.

Après filage du polymère renforcé, celui-ci est refroidi dans un bain thermostaté à 23°C puis coupé à l'aide d'un granulateur qui permet d'obtenir des granulés renforcés de 3mm environ.

III.2.3 Injection

Les essais d'injection sont réalisés à l'Institut Clément Ader sur le site d'Albi au moyen d'une presse d'injection DK-Codim. L'installation expérimentale est visible sur la Figure 2.21. Une unité de commande informatisée permet de contrôler les paramètres du cycle d'injection. Un système informatisé d'acquisition de données est connecté sur l'unité d'injection et sur le moule. Il permet de mesurer l'évolution des paramètres de mise en forme en temps réel, en particulier la force de fermeture du moule, la vitesse de rotation de la vis, sa position et la pression hydraulique appliquée à l'arrière de la vis.

Le moule utilisé pour ces essais permet d'injecter des pièces dont la géométrie est représentée sur la Figure 2.22. Ce sont des éprouvettes en forme "haltère" qui répondent à la



FIGURE 2.21 – Photographie de la presse d'injection DK-Codim et de son moule

norme ISO527-2 portant sur les conditions d'essai pour la détermination des propriétés en traction des plastiques destinés au moulage et à l'extrusion. Les éprouvettes ont une épaisseur de 4mm. Les autres dimensions des pièces ainsi fabriquées sont détaillées en Figure 2.22.

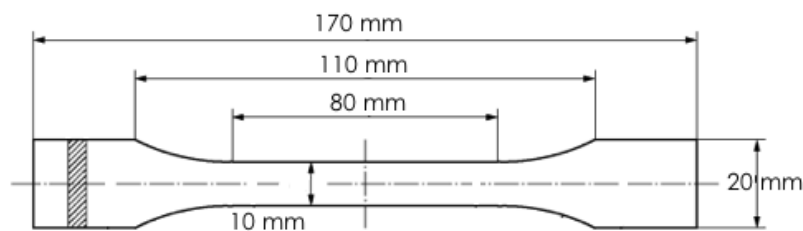


FIGURE 2.22 – Dimensions des éprouvettes de traction/flexion injectées

Avant leur mise en oeuvre, les différents granulés ont été étuvés 24h à 90°C afin d'éliminer l'humidité résiduelle. La température d'injection des granulés de PA-6,6 renforcés de fibres de carbone est de 290°C. La pression d'injection appliquée est de 35 bars ; la vitesse d'injection de 75mm/s.

IV Caractérisation des semi-produits composites

IV.1 Caractérisation structurale

IV.1.1 Détermination du taux de fibre

La détermination du taux de fibre dans un composite est une mesure couramment mise en oeuvre dans ces travaux. Plusieurs moyens de le déterminer existent et sont décrits par la norme NF EN 2564 de 1998 [26] : *détermination de la teneur volumique et massique en fibres, et par corrélation, de la teneur volumique et massique en résine et du taux volumique*

de porosité des stratifiés de carbone polymérisés. La méthode la plus utilisée est celle de la dégradation chimique. Il s'agit de faire subir une attaque chimique (par acide sulfurique à chaud) aux pièces composites. La matrice polymère est ainsi entièrement dégradée et seules les fibres sont récupérées. Par connaissance des diverses masses du système, on détermine les teneurs massiques, volumiques de fibre dans le composite.

IV.1.2 Mesures de masse volumique

Les masses volumiques ont été mesurées au moyen d'un pycnomètre à gaz (Helium) Accupyc 1340 de Micromeritics. Il permet de déterminer avec précision le volume de l'échantillon introduit dans l'enceinte de l'appareil. Connaissant la masse de l'échantillon préalablement mesuré au moyen d'une balance de précision, il est possible de connaître sa masse volumique. Dix mesures sont systématiquement effectuées par essai. Les mesures de masses volumiques, couplées aux mesures de taux de fibres, permettent notamment de déterminer les taux de porosité.

IV.1.3 Mesures de longueurs de fibres

La technique la plus usuelle est celle de la mesure de la distribution de longueur après dissolution de la matrice de l'échantillon. C'est celle qui a été mise en oeuvre dans ces travaux. Couplée à une analyse d'images, cette technique permet d'avoir accès à une longueur moyenne de fibres en nombre. Il s'agit donc d'avoir recours à une attaque chimique sur le composite afin d'en extraire les fibres, suivant la même norme que celle utilisée pour la détermination des taux de fibre. Les fibres sont ensuite positionnées sous une lame en verre avant d'être observées par microscopie optique au moyen d'un microscope optique numérique Keyence VHX-1000E équipé d'un objectif VH-Z100R/VH-Z100W. Les différents clichés, dont certains sont montrés en Figure 2.23, sont ensuite analysés grâce au logiciel ImageJ permettant de mesurer les longueurs de fibres et d'en déduire les paramètres statistiques associés. Un ensemble de 500 fibres a été mesuré pour chaque échantillon.

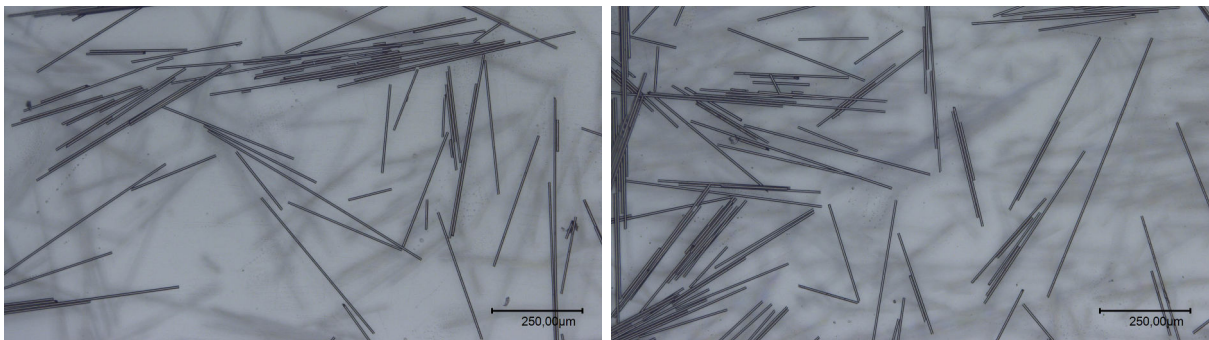


FIGURE 2.23 – Observation microscopique sous lamelle de fibres pour la détermination de leur longueur par analyse d'image

IV.1.4 Caractérisation de l'état d'orientation

Plusieurs méthodes existent pour la caractérisation de l'état d'orientation des fibres, comme le piquage manuel [27] ou bien la microtomographie [28]. Ici, elle est effectuée par l'étude de la géométrie des ellipses formées par la section de fibres circulaires issues

de l'observation en coupe d'un échantillon composite [29]. La méthode consiste à déterminer les paramètres géométriques de ces ellipses par analyse d'images. Ces paramètres permettront de déterminer un angle d'orientation pour chaque fibre. Une population minimale de 500 fibres a été contrôlée. Un tenseur d'orientation est ensuite estimé.

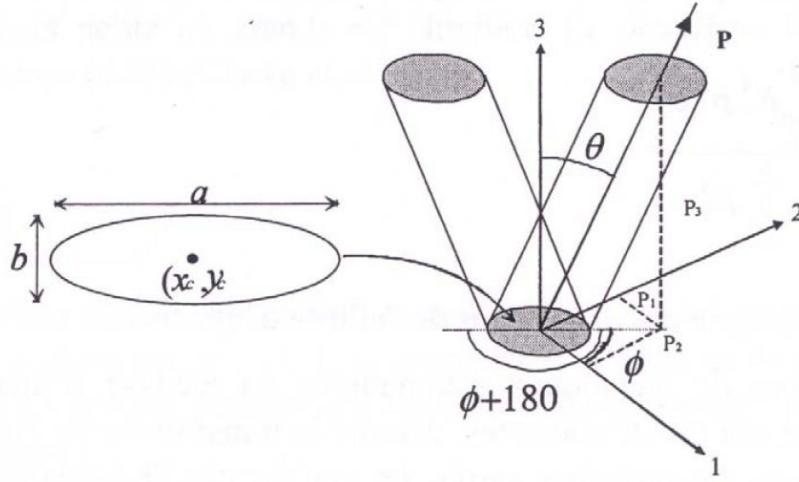


FIGURE 2.24 – Représentation de l'orientation d'une fibre et ambiguïté sur l'angle ϕ en 2D

Principe L'orientation d'une fibre est décrite à partir de l'analyse d'image des ellipses formées par l'intersection du plan de coupe et de la fibre. Les fibres apparaissent sous forme de bâtonnets lorsqu'elles appartiennent au plan de coupe, ou sous forme d'ellipses lorsqu'elles forment un angle par rapport à ce plan. Ainsi, l'analyse d'image permet d'obtenir les dimensions des ellipses : le grand axe a et le petit axe b ainsi que l'angle ϕ de la fibre dans le plan. Ces dimensions sont représentées en Figure 2.24. A partir de ces données, il est possible de déterminer les angles hors plan θ qui décrivent l'orientation d'une fibre à partir de :

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{b}{a} \right) \quad (2.12)$$

Le tenseur d'orientation T , lui, est donnée par ce système d'équations :

$$\begin{cases} T_{11} = \langle \sin^2 \theta \cos^2 \phi \rangle \\ T_{22} = \langle \sin^2 \theta \sin^2 \phi \rangle \\ T_{33} = \langle \cos^2 \theta \rangle \\ T_{12} = T_{21} = \langle \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi \rangle \\ T_{13} = T_{31} = \langle \sin \theta \cos \theta \cos \phi \rangle \\ T_{23} = T_{32} = \langle \sin \theta \cos \theta \sin \phi \rangle \end{cases}$$

Cette approche 2D, cependant, pose toutefois une ambiguïté sur l'angle ϕ à plus ou moins 180° comme le montre la Figure 2.24. Elle se traduit par l'impossibilité d'obtenir les composants T_{13} et T_{23} du tenseur d'orientation. Une solution consiste à utiliser leur valeur

absolue. Le lecteur pourra consulter les références [29–31] pour les détails de cette méthode. De même, diverses corrections sont apportées aux erreurs systématiques affectant les mesures d'orientation 2D. Elles sont reportées dans ces mêmes références.

Préparation des échantillons Les différents échantillons sont enrobés dans une résine époxy avant de subir une étape de polissage. Cette opération est commune et préliminaire à toutes les observations microscopiques. Cependant, elle revêt une grande importance et requiert une certaine rigueur ici, dans la mesure où la qualité du contraste obtenu en microscopie dépend en grande partie du soin apporté à la phase de polissage des échantillons. Le contraste est un des éléments clés pour le succès des analyses d'images. Sans un bon contraste entre la fibre et la matrice, la différenciation de ces deux éléments en analyse d'image devient complexe et source d'introduction d'erreurs dans la mesure des différents paramètres géométriques recherchés. La phase de polissage est suivie d'une phase d'observation microscopique classique au moyen d'un microscope optique numérique Keyence VHX-1000E équipé d'un objectif VH-Z100R/VH-Z100W. Une vingtaine de clichés par échantillon est obtenue.

Analyse d'images Chaque image est ensuite traitée avec le logiciel d'analyse d'images *Aphelion 3.3*. Il est d'abord nécessaire de définir une macro adaptée aux images à analyser et aux résultats souhaitées. Il est notamment important de veiller, dans la définition de la macro, à ce qu'aucune fibre ne soit connectée avec sa voisine lors de l'analyse afin de ne pas introduire d'erreurs. La macro a été configurée pour séparer les fibres connectées et éliminer les fibres cassées lors du polissage. Une vérification visuelle a toutefois systématiquement été faite sur chacune des vingt images de chaque échantillon. Les paramètres géométriques des ellipses formées par les autres fibres sont ensuite déterminées. La Figure 2.25 illustre cette étape.

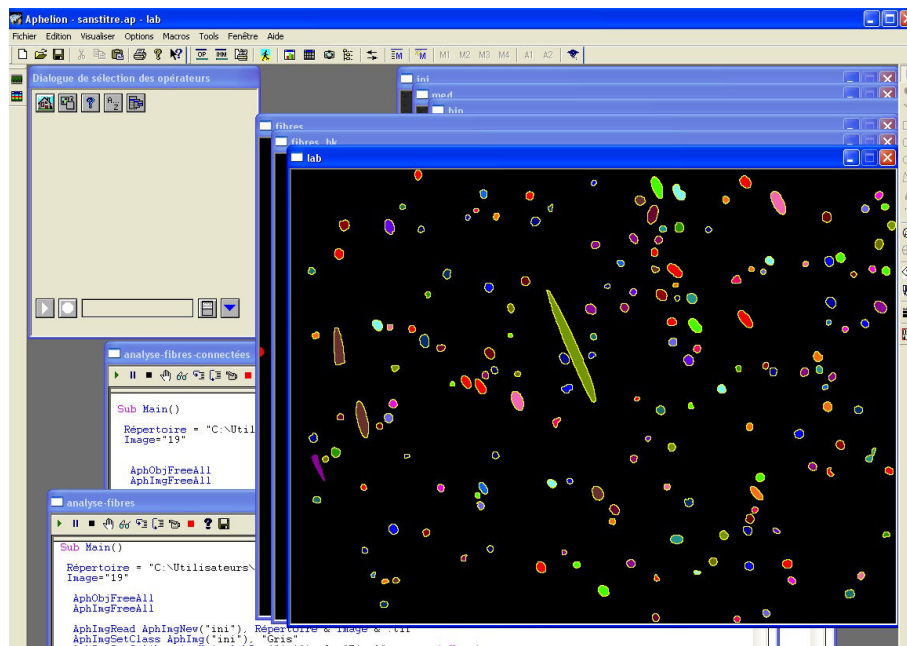


FIGURE 2.25 – Analyse d'images obtenues par microscopie avec le logiciel *Aphelion*

Post-traitement Il s'agit de la dernière phase. Elle consiste à traiter les fichiers contenant les informations géométriques des ellipses formées par les fibres observées. A l'aide du logiciel *Matlab*, un simple code a été créé afin de calculer un tenseur d'orientation à partir de ces informations.

IV.2 Caractérisation mécanique

IV.2.1 Essai mécanique de traction

Eprouvettes Les éprouvettes ont été de deux types. Celles issues de l'injection de granulés renforcés sont des éprouvettes moulées aux dimensions 10x4x80mm et correspondent au type 1A décrit par la norme ISO527-2. Les éprouvettes issues de la thermocompression par film stacking sont de dimensions inférieures en raison de la quantité limitée de matériaux disponibles. Les éprouvettes ont été découpées à l'aide d'une scie circulaire en forme de coupons rectangulaires d'une dimension 12,5x2x125mm, soit un facteur de réduction 1/2 des éprouvettes de type 3 de la norme ISO527-4. Ont ensuite été ajoutés des talons en aluminium à chaque extrémité, à l'aide d'une colle cyanoacrylate Loctite 409. Toutes les éprouvettes, issues de l'injection ou de la thermocompression, ont été séchées sous étuve à 90°C avant les essais.

Essai Les essais de traction ont été effectués selon les standards de la norme ISO527-2. Une machine de traction INSTRON 5800R équipée d'une cellule de force de 30kN a été utilisée. La vitesse d'essai a été fixée à 1mm/min jusqu'à rupture de l'éprouvette. Les mesures de déformation ont été faites à la fois au moyen d'un extensomètre et par corrélation d'images, technique décrite dans le paragraphe suivant. Pour chaque échantillon, cinq éprouvettes ont été testées, comme le préconise la norme correspondante.

IV.2.2 Mesure de déformation par Corrélation d'Images Numériques

Principe La technique de corrélation d'images [32] est une méthode optique sans contact de mesure de champs cinématiques. Elle consiste à mettre en correspondance deux images numériques d'une surface plane observée à deux états distincts de déformation, un état dit de référence et un état dit déformé. Les images sont discrétisées spatialement par un capteur numérique et on obtient, pour chaque pixel, une valeur de niveau de gris. Le pixel homologue de la première image est déterminé dans la seconde mesurant la ressemblance entre deux pixels en maximisant un coefficient de corrélation sur leur voisinage. Cette technique est appelée appariement temporel. La corrélation consiste donc à rechercher des vraisemblances entre deux signaux enregistrés à des moments différents. Cette méthode permet notamment de déterminer des décalages entre signaux. Ce décalage correspond au déplacement inconnu que l'on cherche à caractériser. La technique de corrélation peut fonctionner correctement seulement avec des objets ayant une surface avec une texture suffisamment aléatoire. Si l'objet n'est pas naturellement texturé, diverses techniques existent pour déposer un mouchetis sur sa surface et permettre l'utilisation de la corrélation. La qualité des images et les niveaux de gris appliqués sur les structures sont la base du calcul effectué par les logiciels de corrélation. Les niveaux de gris sont habituellement créés par l'application de peinture noire et blanche sur la zone de mesure.

Ici, la stéréo-vision a été adoptée. Il s'agit d'une variante utilisant deux caméras CCD (*Charge Coupled Device* - à transfert de charge), ce qui permet d'éviter des contraintes expérimentales liées au parallélisme du plan de déformation et du plan image [33, 34] et décrites dans l'Annexe G. Généralement, l'utilisation de la corrélation d'images (DIC - Digital Image Correlation) requiert trois étapes consécutives : la préparation des éprouvettes et du matériel expérimental, l'enregistrement d'images de la surface plane de l'éprouvette, puis l'analyse desdites images en utilisant un programme informatique dédié au calcul des déplacements et déformations.

Mise en place de la mesure La Figure 2.27 est une illustration de l'installation classique nécessaire à la mise en oeuvre de la méthode. La surface des éprouvettes doit présenter un motif gris moucheté dont l'intensité des couleurs est aléatoire. Ce motif se déforme avec l'éprouvette et sa surface devient ainsi un moyen de véhiculer les informations de déformation. Le motif est fait artificiellement par pulvérisations alternatives de peintures mates blanche et noire. Des pulvérisateurs de type CRC Acryl 9010 ont été employés à cet effet. La Figure 2.26 présente une photographie d'une éprouvette mouchetée en cours de traction.



FIGURE 2.26 – Photographie de la surface d'une éprouvette durant un essai de traction suivi par stéréovision

Un des problèmes à prendre en compte lors de l'acquisition des images numériques est l'éclairage de la structure étudiée. Les différentes étapes de la chaîne de mesure reposent sur la corrélation en niveaux de gris. Les images acquises doivent posséder des niveaux de gris couvrant au mieux cet intervalle sur toute l'image, mais également localement (les niveaux de gris associés à deux pixels voisins doivent être distincts). Ainsi, l'éclairage de la structure étudiée, et donc du motif déposé, ne doit pas laisser de zones sombres qui induiraient une saturation du capteur, ni être trop intense. Un éclairage indirect est ainsi préconisé. Des projecteurs de 500 W ont été employés à cet effet. Ils permettent d'obtenir une lumière puissante et diffuse dans la pièce, et particulièrement à la surface de l'échantillon étudié.

En corrélation d'images, la surface de l'éprouvette doit être plane, et rester dans le même plan parallèle au capteur CCD pendant l'effort auquel elle est soumise. Cela implique que le capteur CCD et la surface de l'objet soient parallèles, et que le déplacement en

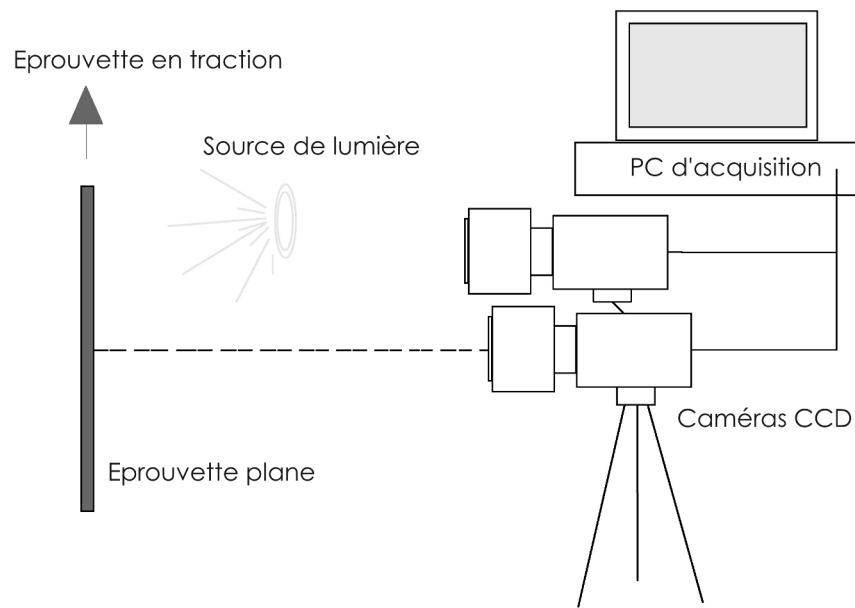


FIGURE 2.27 – Installation typique d'un système de stéréovision

dehors du plan pendant l'effort doit être suffisamment petit pour pouvoir être négligé. Les déplacements hors-plan conduisent à un changement du grossissement sur les images enregistrées. Pour palier à cette contrainte, la stéréovision (Annexe G) a été employée. Deux caméras CCD 8-bit Qimaging Qicam d'une résolution de 1360x1036 pixels ont été utilisées. La Figure 2.28 est une photographie de l'installation dans son ensemble.



FIGURE 2.28 – Photographie du montage expérimental de stéréovision pendant un essai mécanique

Après avoir enregistré les images de la surface de l'éprouvette avant et après déformation, les mouvements de chaque point de l'image sont calculés en comparant les images à

différents états. Les détails et principes basiques de ces calculs ne seront ici pas décrits. Pour de plus amples informations, le lecteur pourra consulter les références [34, 35]. Les images sont ensuite traitées avec le logiciel VIC-3D de Correlated Solutions. Grâce à ce dispositif il est possible de mesurer les déplacements et les déformations à la surface d'un objet avec une résolution de l'ordre du micron en déplacement et de 1000 à 2000 $\mu\text{m/m}$ en déformations.

V Conclusions du Chapitre 2

Ce chapitre expose la démarche expérimentale adoptée au cours de cette thèse ainsi que les matériaux et techniques expérimentales qui y sont associés. La première étape consiste à élaborer des composites à fibres de carbone à matrice thermodurcissable. Ils constituent une représentation d'un déchet composite classique. Ces composites sont par la suite traités par le procédé de vapo-thermolyse afin d'en extraire les fibres de carbone. Celles-ci sont destinées à être réutilisées pour la fabrication de composites thermoplastiques renforcés de fibres de carbone. Deux voies d'élaboration des composites thermoplastiques sont explorées : la fabrication de mats à orientation aléatoire destinés aux TRE (Thermoplastique Renforcé Emboutissables) et la fabrication de granulés extrudés destinés à l'injection thermoplastique. Une caractérisation mécanique et morphologique pourra être entreprise afin de situer les performances des composites formulés à partir de fibres recyclées par rapport à celles de composites élaborés à partir de fibres vierges. Avant cette étape cependant, il est important de caractériser les performances des fibres en sortie de vapo-thermolyse. L'enjeu est d'identifier et anticiper d'éventuelles pertes de performance des fibres dont la vapo-thermolyse serait responsable. Les différentes méthodes de caractérisation ici présentées seront alors mises en oeuvre afin de confirmer ou infirmer l'efficacité du traitement de vapo-thermolyse et ainsi estimer le potentiel de la fibre de carbone recyclée en tant que renfort pour un matériau composite. C'est ce dont il est question dans le prochain chapitre.

Références bibliographiques du Chapitre 2

- [1] P. WANG, J. MOLIMARD, S. DRAPIER, A. VAUTRIN et P. HENRAT : Suivi du procédé de la fabrication liquid resin infusion (lri) sur simulateur industriel par capteurs distribués. *JNC16, Toulouse : France (2009)*, 2009.
- [2] HTTP ://WWW.HEXCEL.COM/RESOURCES/DATASHEETS : Hextow® carbon fiber data sheets. [dernier accès mai 2014].
- [3] HTTP ://WWW.SICOMIN.COM/DOWNLOADS.ASPX?FT=TECHNIQUE : Sr 1710 injection sd 882x ft fr. [dernier accès mai 2014].
- [4] B. D. COLEMAN : Time dependence of mechanical breakdown phenomena. *J. Appl. Phys.*, 27:862, 1956.
- [5] S. YE : *Valorisation de déchets composites à matrice polymérique renforcés de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012.
- [6] T.M. DUC : Analyse de surface par esca - principe et instrumentation, p2625. *www.techniques-ingenieur.fr*, 1998.
- [7] G. AMAND et J.-L. MARTIN : *Traité des matériaux - Tome 3, Caractérisation expérimentale des matériaux : analyse par rayons X, électrons et neutrons*. 1998.
- [8] N. HELLALA : *Synthèse et Caractérisation chimique de cristaux et films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [9] D. LANDOLT : *Traité des matériaux - Volume 12 - Chimie et corrosion de surfaces des métaux*. 1997.
- [10] L.-M. SUN et F. MEUNIER : Adsorption - aspects théoriques, j2730. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2003.
- [11] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL et J. ROUQUEROL : Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, p1050. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2003.
- [12] M. R'MILI, T. BOUCHAOUR et P. MERLE : Estimation of weibull parameters from loose-bundle tests. *Composites Science and Technology*, 56:831–834, 1996.
- [13] M. R'MILI et M. MURAT : Caractérisation des fibres par amélioration de l'essai sur mèches avec mesure directe de la déformation. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 324:355–364, 1997.
- [14] S. ZHANDAROV et E. MÄDER : Characterization of fibre/matrix interface strength : applicability of different tests, approaches and parameters. *Composites Science and Technology*, 65:149–160, 2005.
- [15] J. Anders MANSON, P.-E. BOURBAN, L. CARLSSON et J.-P. MERCIER : *Matériaux composites à matrice organique (TM Volume 15)*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2004.
- [16] D. TRIPATHI et F.R. JONES : Review : Single fibre fragmentation test for assessing adhesion in fibre reinforced composites. *Journal of Materials Science*, 33:1–16, 1998.

- [17] J.-P. FAVRE et D. JACQUES : Stress transfer by shear in carbon fibre model composites. part 1 : Results of single-fibre fragmentation tests with thermosetting resins. *Journal of Materials Science*, 25:1373–1380, 1990.
- [18] T. OHSAWA, O. NAKAYAMA, M. MIWA et A. HASEGAWA : Temperature dependence of critical fiber length for glass fiber-reinforced thermosetting resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 22:3203–3212, 1978.
- [19] S. ERDEN, K.K.C. HO, S. LAMORINIERE, A.F. LEE, H. YILDIZ et A. BISMARCK : Continuous atmospheric plasma oxidation of carbon fibres : influence of the fibre surface and bulk properties and adhesion to polyamide 12. *Plasma Chem Plasma Process*, 30:471–487, 2010.
- [20] M. A. MONTES-MORAN, A. MARTINEZ-ALONSO, J.M.D. TASCÓN et R.J. YOUNG : Effect of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of ultra-high modulus carbon fibres. *Composites : Part. A*, 32:361–371, 2001.
- [21] B. GUÉRIN : Polyamides pa, a3360. *www.techniques-ingenieur.fr*, 1994.
- [22] C. PARIS : *Etude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice therm durcissable*. Thèse de doctorat, Insitut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [23] E. BESSARD : *Matériaux composites structuraux à base PEEK élaborés par thermo-compression dynamique : relation procédé-propriétés*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse Paul Sabatier, 2012.
- [24] O. ISHIDA, W. OKUMURA, H. SAITO, M. KIMIZU, K. UZAWA et I. KIMPARA : Effects of press molding conditions on impregnation and mechanical properties of carbon fiber fabric/pa-6 film composite. *In 19th International Conferences on Composite Materials*, 2013.
- [25] High Performance Thermoplastics LATI : Latamid 66 h2 k/20 | compound based on polyamide 66 (pa 66). heat stabilised. carbon fibre. Rapport technique, <http://lambda.lati.it/pDettaglioProdotto.aspx?idM=124>, 2009.
- [26] Nf en 2564 : Stratifiés de fibres de carbone - détermination de la teneur en fibres en résine et du taux de porosité.
- [27] T.H. LE, P.J.J. DUMONT, L. ORGÉAS, L. SALVI et E. BOLLER : X-ray phase contrast microtomography for the analysis of the fibrous microstructure of smc composites. *Composites Part A*, 39:91–103, 2008.
- [28] A. MEGALLY : *Etude et modélisation de l'orientation de fibres dans des thermoplastiques renforcés*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [29] P.A. O'CONNELL et R.A. DUCKETT : Measurements of fibre orientation in short-fibre-reinforced thermoplastics. *Composites Science and Technology*, 42:329–347, 1991.
- [30] S.G. ADVANI et C.L. TUCKER : The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites. *Journal of Rheology*, 3:751–784, 1987.
- [31] G. ZAK, C.B. PARK et B. BENHABIB : Estimation of three-dimensional fibre orientation distribution in short-fibre composites by a two-section method. *Journal of Composite Materials*, 35:316–339, 2001.

- [32] B. WATRISSE, A. CHRYSOCHOOS, J.-M. MURACCIOLE et M. NÉMOZ-GAILLARD : Analysis of strain localization during tensile tests by digital image correlation. *Experimental Mechanics*, 41:29–39, 2001.
- [33] P. CLERC : *Mesure de champs de déplacements et de déformations par stéréovision et corrélation d'images numériques*. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2001.
- [34] J.-J. ORTEU : Mesure 3d de formes et de déformations par stéréovision, bm7015. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2002.
- [35] S. MGUIL-TOUCHAL, F. MORESTIN et M. BRUNET : Various experimental applications of digital image correlation method. Rapport technique, Laboratoire de Mécanique des Solides, INSA de Lyon, 1997.

Chapitre 3

Performances des fibres issues de la vapo-thermolyse de PRFC

Sommaire

I	Impact de la vapo-thermolyse sur les propriétés mécaniques des fibres	92
I.1	Modifications morphologiques des fibres issues de la vapo-thermolyse . . .	92
I.1.1	Analyses MEB	92
I.1.2	Contrôle du diamètre	93
I.1.3	Contrôle du pourcentage de résine éliminée	94
I.2	Caractérisation mécanique sur monofilament	94
I.2.1	Mesure de la résistance moyenne en traction	94
I.2.2	Significativité des écarts estimés	96
I.2.3	Analyse de Weibull	97
I.2.4	Discussion	99
I.3	Caractérisation mécanique sur mèches	102
I.3.1	Mesure de la résistance moyenne en traction	102
I.3.2	Significativité des écarts estimés	104
I.3.3	Répétabilité des mesures	104
I.3.4	Analyse de Weibull	106
I.4	Sources de variation des mesures mécaniques	107
I.4.1	Influence des paramètres géométriques des fibres	107
I.4.2	Influence de la nature du traitement statistique	109
I.4.3	Influence de la nature de l'essai	110
I.5	Conclusion	112
II	Modifications de surface et influence sur la qualité du transfert de charge	112
II.1	Modifications physico-chimiques de surface	112
II.1.1	Analyse chimique de surface par spectrométrie XPS	112
II.1.2	Mesures de surface spécifique	115
II.2	Evaluation du tranfert de charge fibre/matrice	116
II.2.1	Longueur critique	116
II.2.2	Calcul de la contrainte de cisaillement à l'interface	117
II.2.3	Discussion sur la fiabilité des tests micro-mécaniques	119
II.3	Effet du taux d'oxygène en surface sur l'adhésion fibre/matrice	121
II.3.1	Application d'un traitement de surface oxydant sur la fibre FR500	121
II.3.2	Modifications physico-chimiques induites par un traitement de surface oxydant	122

II.3.3	Mise en évidence de l'effet du taux d'oxygène sur la qualité de l'adhésion	123
II.3.4	Bilan	127
III	Conclusion du Chapitre 3	128
	Références bibliographiques du Chapitre 3	129

Des matériaux composites renforcés de fibres de carbone ont été fabriqués par LRI (Infusion de Résine Liquide) selon les méthodes décrites dans le chapitre précédent. Ils ont par la suite été traités par vapo-thermolyse afin d'en extraire des fibres de carbone sèches pouvant être, potentiellement, réutilisées en tant que renfort pour de nouveaux matériaux composites. Deux types de fibres ont été extraites : la fibre FR400 issue d'une vapo-thermolyse à 400°C, et la fibre FR500 issue d'une vapo-thermolyse à 500°C. C'est autour de ces deux échantillons que s'articule, dans ce chapitre, l'étude des performances de fibres de carbone issues de la vapo-thermolyse de composites renforcés de fibres de carbone. La fibre de carbone vierge, nommée FV, est également considérée en tant que fibre référence dans le but de situer les performances des deux fibres considérées, FR400 et FR500.

I Impact de la vapo-thermolyse sur les propriétés mécaniques des fibres

I.1 Modifications morphologiques des fibres issues de la vapo-thermolyse

Certaines modifications des paramètres géométriques des fibres peuvent directement contribuer à la modification de leurs performances mécaniques. La vapo-thermolyse étant susceptible d'introduire des modifications de ce type sur les fibres considérées, une phase préliminaire consistant à les identifier est dans un premier temps nécessaire avant de procéder à la caractérisation purement mécanique.

I.1.1 Analyses MEB

D'éventuelles modifications de surface peuvent être mises en évidence par une observation des échantillons au MEB (Microscope Electronique à Balayage). Les clichés sont réunis sur la Figure 3.1. D'une façon générale, leur examen montre clairement qu'aucune altération majeure des fibres n'est visible. Ni creux, ni surface irrégulière, ni autres endommagements ne sont constatés. Les surfaces des fibres FV et FR500 sont particulièrement propres, régulières et similaires, ce qui semble indiquer que la vapo-thermolyse à 500°C a été efficace et a permis d'éliminer la majeure partie, voire la totalité, de la résine du matériau composite initial. Les études liées à l'optimisation des paramètres de vapo-thermolyse le montraient également (*i.e.* 99% d'élimination de résine).

En revanche, la fibre FR400 présente un état de surface légèrement plus encombré. Le traitement moins agressif, à 400°C, laisse de nombreuses particules collées en surface. Il s'agit de résine non dégradée par la vapo-thermolyse. La présence de résine empêche une séparation correcte des fibres de façon individuelle. La taille des particules de résine est variable, allant de 2 μm à une vingtaine de micromètres. Ces observations mettent en exergue l'importance de la température sur les cinétiques de dégradation en vapo-thermolyse. Cependant, une exposition prolongée de la fibre dans un environnement oxydant à haute température pourrait, dans une certaine mesure, affecter ses propriétés notamment mécaniques.

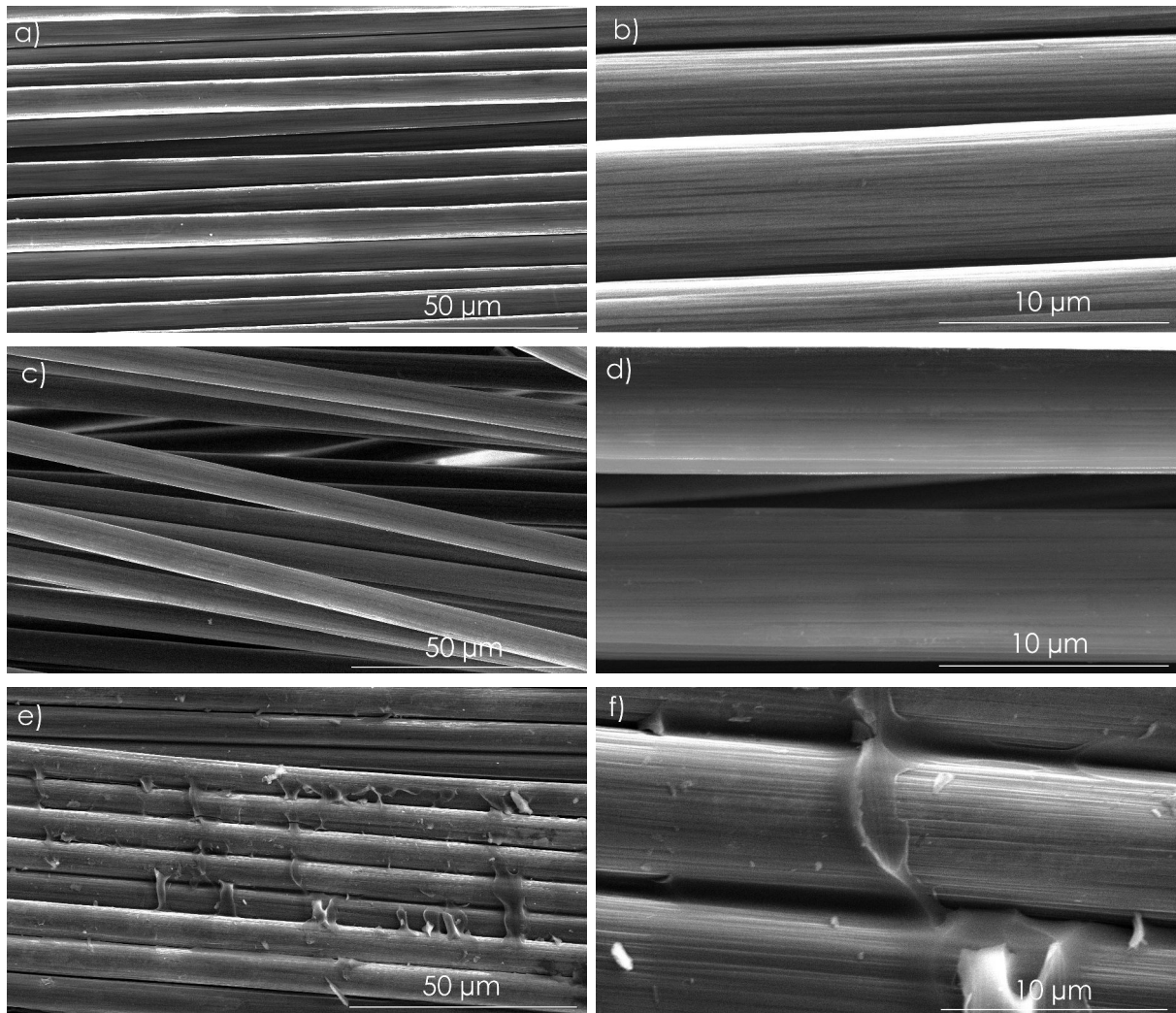


FIGURE 3.1 – Analyse microscopique de l'état de surface des fibres FV (a et b), FR500 (c et d) et FR400 (e et f) aux grossissements x1000 et x5000

I.1.2 Contrôle du diamètre

Les mesures de diamètres au moyen des images MEB ne permettant d'obtenir qu'une moindre représentativité statistique, les fibres issues des différents échantillons ont été imprégnées d'une résine époxyde par LRI, enrobées, polies puis observées microscopiquement. Les images issues de cette analyse microscopique ont été traitées par le logiciel ImageJ qui permet de déterminer le diamètre moyen des cercles définis. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 3.1 sur la base d'une mesure d'environ 1000 fibres.

Les diamètres moyens sont très proches les uns des autres. Une légère baisse est notée pour les fibres FR400 et FR500 comparativement à la fibre vierge FV. Néanmoins, cette baisse est à nuancer en raison des écart-types conséquents mesurés sur chacun des échantillons. La vapo-thermolyse semble ainsi ne pas avoir eu d'impact significatif sur ce paramètre géométrique, indiquant que les traitements appliqués ne sont pas agressifs pour la fibre de carbone. Les paramètres géométriques actualisés pourront être intégrés aux futurs calculs mécaniques.

I.1.3 Contrôle du pourcentage de résine éliminée

Le contrôle visuel des fibres au moyen du MEB donne une bonne indication qualitative de l'état d'encombrement des fibres par d'éventuels résidus de résine non éliminée par le traitement de vapo-thermolyse. Des mesures de pourcentage de résine non-éliminée par attaque chimique permettent de préciser ces informations de manière quantitative. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.1 et montrent que la fibre FR500 est quasiment dépourvue de la totalité de la résine initialement présente dans le composite. En revanche, la fibre FR400 contient environ 5% en masse de la résine initiale à sa surface, ce qui est en accord avec le contrôle visuel effectué par MEB.

Echantillon	FV	FR400	FR500
Diamètre moyen [écart-type] (μm)	7,1 [0,7]	6,9 [0,7]	6,9 [0,7]
Pourcentage de résine éliminée (%)	-	95	> 99

TABLEAU 3.1 – Diamètre moyen et pourcentage massique de résine éliminée des échantillons considérés

I.2 Caractérisation mécanique sur monofilament

La rupture de la fibre de carbone, fibre fragile, est probablement amorcée par le défaut de plus grande taille de la fibre dans sa longueur utile. De ce fait, une grande distribution des résistances à la rupture est attendue, dépendant de la distribution de la largeur des défauts, mais aussi de la distribution des diamètres des fibres. Un traitement statistique des données est indispensable dans ce cas. L'analyse de Weibull est une méthode largement connue pour l'analyse de ce type de matériaux. Il est également possible d'utiliser une loi normale (moyenne, écart-type).

I.2.1 Mesure de la résistance moyenne en traction

L'essai de traction sur monofilament est l'essai le plus couramment mis en oeuvre dans la littérature afin de caractériser mécaniquement des monofilaments. Les courbes moyennes contrainte-déplacement correspondant aux trois échantillons étudiés sont présentées sur la Figure 3.2. La forme des courbes est classique des matériaux à rupture fragile. Il est entendu, par matériaux à rupture fragile, des matériaux dont les réponses contrainte-déformation macroscopiques sont essentiellement linéaires. La rupture se fait en mode élastique et la courbe ne présente donc pas de partie plastique. Il n'y a ni non-linéarité, ni adoucissement : la rupture est brutale au pic. Cependant, les dispersions sont relativement importantes. Par exemple, la résistance en traction de la fibre vierge FV varie entre 2936 MPa et 4529 MPa. L'ensemble des résultats est exprimé sous forme d'une moyenne des résistances en traction et de son écart-type correspondant, dans le Tableau 3.2.

Les trois fibres présentent des paramètres sensiblement différents, avec une résistance moyenne variant de 3272 MPa à 3776 MPa. La fibre vierge (FV) et la fibre issue d'une vapo-thermolyse à 500°C (FR500) sont très semblables. Leur résistance en traction est quasi-similaire. L'écart-type sur la moyenne de la résistance en traction est également

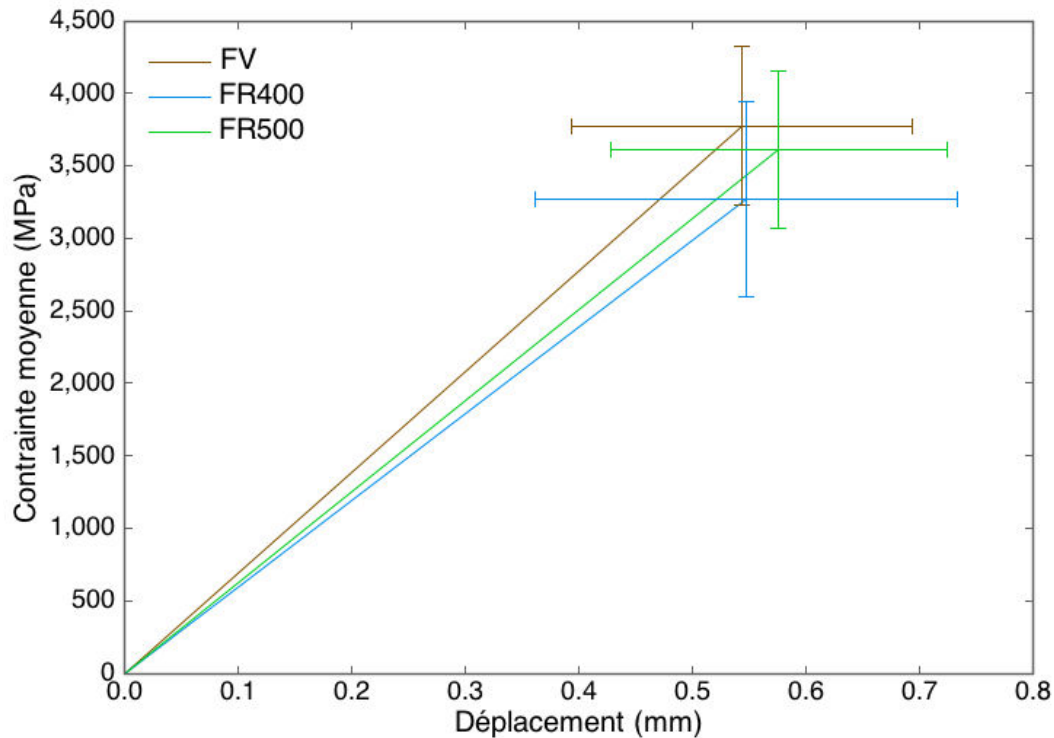


FIGURE 3.2 – Courbes moyennes contrainte-déplacement des échantillons FV, FR400 et FR500 et écart-types associés

très proche. En revanche, la fibre FR400 affiche une résistance en traction inférieure d'environ 10% ainsi qu'un écart-type supérieur aux deux autres fibres. En effet, la fibre FR400 n'est pas totalement propre en surface : environ 5% en masse de résine n'a pas été éliminée au cours du traitement de vapo-thermolyse du composite à 400°C. Ainsi, les nodules de résine subsistant à la surface de la fibre peuvent jouer un rôle de concentrateur de contrainte [1]. Ceux-ci contribueraient à une rupture prématurée du filament, avant que la résistance en traction intrinsèque du filament n'ait été réellement atteinte. Ces propos pourraient être appuyés par la valeur moyenne de déformation à la rupture des filaments FR400 (voir Figure 3.2) inférieure à la valeur moyenne des fibres FV et FR500 : la fibre rompt avant d'avoir atteint son niveau de contrainte maximum qu'elle peut supporter. De même, les écart-types supérieurs mènent à penser que la rupture se fait de façon moins homogène sur l'échantillon dans son ensemble, laissant plus de place aux phénomènes aléatoires engendrés par la présence de résine en surface de la fibre ; on ne contrôle ni sa présence, ni son taux sur les monofilaments testés.

En termes de niveau, les valeurs mesurées sont en-deçà des données fournies par le fabricant. La fibre AS4C affiche une résistance en traction de 4320 MPa d'après Hexcel [2]. Les données ici recueillies sont par conséquent de 15 % à 30 % inférieures. La nature des essais employés peut expliquer cette différence. Dans l'industrie de la fibre de carbone, les essais de traction sont effectués à partir de mèches directement imprégnées après leur sortie de la ligne de production. Celles-ci sont ensuite sollicitées en traction, à vitesse constante jusqu'à la rupture. A partir du calcul de l'aire de la section de l'échantillon de fil, la résistance en traction est déterminée. Bien que cette méthode d'essai soit décrite par

la norme NF EN ISO 10618, sa fidélité n'est pas connue. La principale différence réside dans le fait que c'est bien un matériau composite qui est dans ce cas testé alors que l'essai sur monofilament fait intervenir une fibre sèche. D'autres facteurs de variation peuvent intervenir ; ils seront explicités et discutés dans le dernier paragraphe de cette partie.

Echantillon	FV	FR400	FR500
Moyenne des résistances en traction (MPa)	3776	3272	3610
Minimum (MPa)	2936	2030	3013
Maximum (MPa)	4529	4438	5266
Ecart-type (MPa)	547	672	540
Intervalle de confiance à 95% (MPa)	[3776 ±174]	[3272 ±214]	[3610 ±172]

TABLEAU 3.2 – Résistances à rupture moyennes issues des essais sur monofilaments et paramètres statistiques associés

La fibre FR500, issue de la vapo-thermolyse à 500°C, semble ainsi conserver son intégrité mécanique avec une baisse de la résistance en traction de seulement 4%. Compte-tenu des écart-types mesurés relativement importants, la significativité de cet écart de seulement 4% peut toutefois être discutée.

I.2.2 Significativité des écarts estimés

L'écart type sert à mesurer la dispersion d'un ensemble de données. Plus il est faible, plus les valeurs sont regroupées autour de la moyenne. Il peut aussi être utilisé pour construire un intervalle de confiance attribuable à un échantillon.

Intervalle de confiance Il évalue la précision de l'estimation d'un paramètre statistique. A 95%, l'encadrement donné est correct 95 fois sur cent. Pour une série de taille $n = 40$, d'espérance μ et d'écart-type σ , l'intervalle de confiance associé à l'espérance de la série, pour un seuil de confiance de 95% est défini par [3] :

$$I_c = \left[\mu - 2,02 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}; \mu + 2,02 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right] \quad (3.1)$$

De manière générale, lorsque la variance et donc l'écart-type d'une série sont calculés de manière empirique, pour un quantile t de la loi de Student à 40 degrés de liberté, l'intervalle de confiance de μ au seuil de confiance α est donné par :

$$I_c = \left[\mu - t_{1-\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}; \mu + t_{1-\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right] \quad (3.2)$$

Le quantile $t_{1-\alpha/2}$ d'ordre $1 - \alpha/2$ de la loi de Student à $n - 1$ degrés de liberté est déterminé par consultation d'une table de la loi de Student comme celle de l'Annexe H. L'intervalle de confiance associé au seuil de confiance α est ainsi accessible.

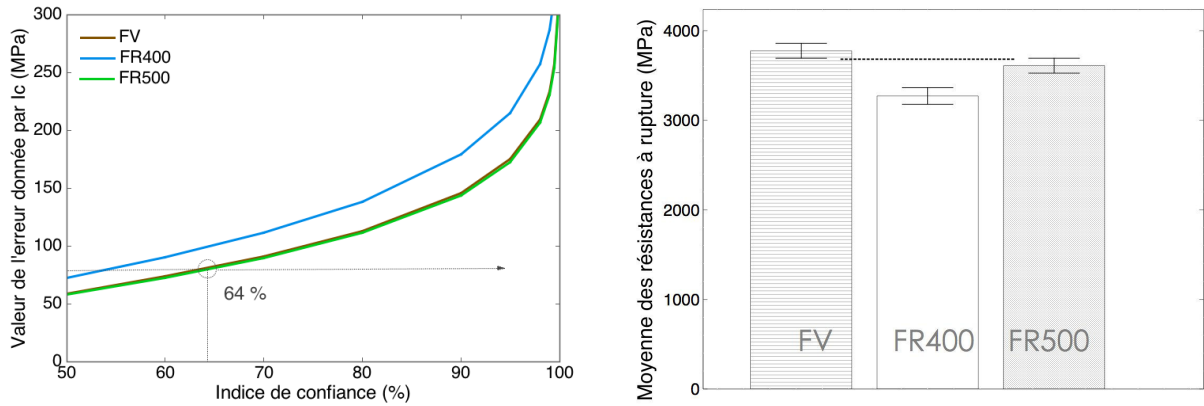


FIGURE 3.3 – Evolution de l'erreur donnée par l'intervalle de confiance pour différents seuils (a) et résistances à rupture moyennes encadrées par leur intervalle de confiance à 64% (b)

Calcul des intervalles de confiance à 95% La Figure 3.3 (a) montre l'évolution de la valeur de l'erreur sur la moyenne des résistances en traction, estimée pour plusieurs seuils de confiance. L'écart entre les valeurs de résistance des fibres FV et FR500 ne devient significatif qu'en dessous d'un seuil de confiance de 64%. Ce qui implique qu'environ quatre fois sur dix, les résistances considérées se trouvent en-dehors de l'intervalle de confiance à 64%. A ce niveau de confiance, il est difficile d'affirmer que l'écart entre la fibre FR500 et la fibre FV est significatif. Il est d'usage de donner un encadrement pour un seuil de confiance de 95%. Or, à ce niveau de confiance, les intervalles des deux fibres se confondent largement (Figure 3.4). Il est ainsi difficile de savoir si les propriétés mécaniques de la fibre FR500 ont été conservées ou dégradées comparativement à la fibre FV. La possibilité qu'une fibre ait une résistance égale ou différente à l'autre ne peut pas être exclue. Ceci appuie l'idée que la confiance obtenue en ces résultats n'est pas suffisamment grande.

La Figure 3.4 dresse un bilan des essais mécaniques sur monofilaments. Compte tenu des écarts obtenus sur les résistances en traction des fibres FV et FR500, il est clair qu'il est possible de se tromper en affirmant que les propriétés mécaniques de la fibre FR500 sont conservées, bien que cette incertitude ne concerne qu'une toute légère baisse sur la moyenne. Concernant la fibre FR400, la même démarche montre en revanche qu'à un seuil de confiance de 95%, l'écart sur la valeur de la moyenne de la résistance en traction des fibres FV et FR400 est significatif : 95 fois sur cent, la résistance en traction de la fibre FR400 sera dans la fenêtre donnée par l'intervalle de confiance à 95% et inférieure à la résistance des deux autres échantillons. Ceci ne fait que renforcer le faisceau d'indices soutenant le possible rôle de concentrateur de contrainte de la résine subsistant à la surface du monofilament. Le Tableau 3.2 récapitule l'ensemble des résultats.

I.2.3 Analyse de Weibull

Le diagramme de Weibull est une manière classique et très largement employée dans la littérature pour présenter ce type de résultats [4–7]. L'analyse de Weibull [8, 9] est spécialement dédiée aux matériaux dont la rupture est conditionnée par la présence de défauts en surface, au niveau desquels la concentration de contraintes induit une propagation de

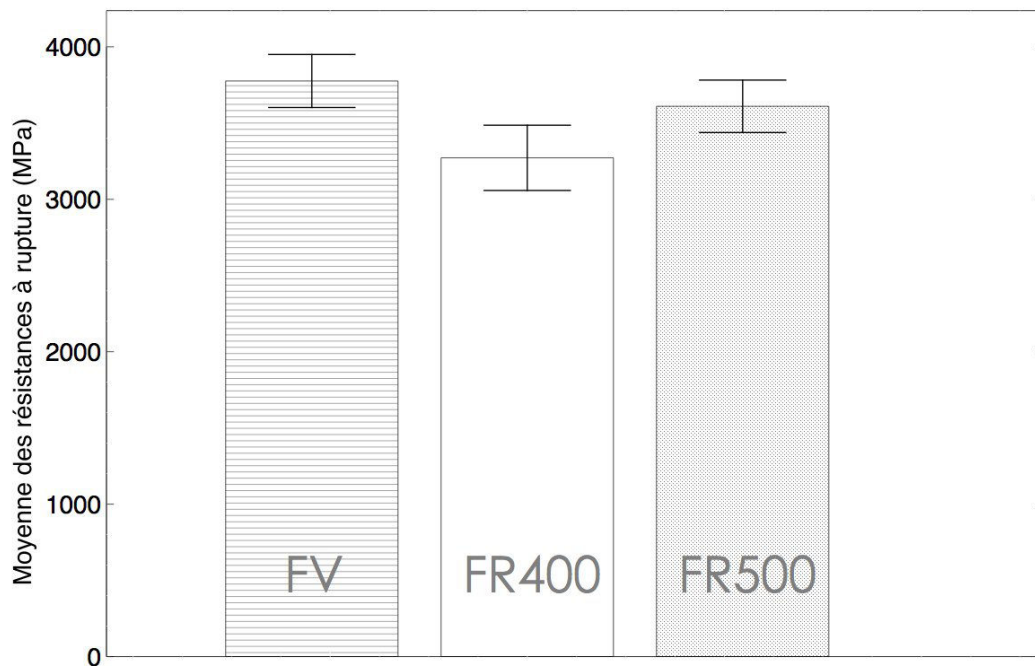


FIGURE 3.4 – Résistances à rupture moyennes et intervalles de confiance à 95% correspondants

fissure. C'est le cas de la fibre de carbone. Des aspects statistiques liés à la distribution de la taille des défauts sont ainsi mis en jeu. Les résultats sont exprimés sous forme d'un facteur d'échelle σ_0 et d'un module de Weibull m . Ce facteur d'échelle transcrit la contrainte moyenne d'activation des fissures amenant à la rupture du matériau. Le module de Weibull, lui, est caractéristique de la dispersion des défauts pour un matériau donné. Plus il est grand, plus la disparité des défauts est faible, et donc la disparité des contraintes d'activation des défauts aussi.

Dans le modèle de Weibull, la fibre est supposée être constituée de maillons ayant chacun leur propre résistance à rupture. La fracture de la fibre intervient donc quand le maillon le plus faible se rompt. Pour chaque maillon, il existe une probabilité de rupture. La loi de Weibull y associe une densité de probabilité. En supposant que la contrainte dans la fibre est uniforme, une loi de Weibull à deux paramètres s'écrit dans le cas de la traction [10] :

$$P_r(\sigma) = 1 - \exp\left(\frac{-V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (3.3)$$

Où P_r est la probabilité de rupture, σ_0 la contrainte de Weibull, m le module de Weibull, V_0 un volume de référence (par exemple le volume de la partie utile de l'éprouvette pour lesquelles l'identification des paramètres a été faite) et V un volume de la structure analysée (égal à V_0). Cette loi, postulée de manière entièrement heuristique, ne prend pas directement en compte la cause de la rupture (i.e. les défauts initiaux). Si un matériau obéit à une loi de Weibull, la relation entre $\ln(\ln(1/(1 - P_r)))$ et $\ln(\sigma)$ est linéaire. L'objectif est de déterminer les deux paramètres de Weibull à partir de cette relation linéaire. Un grand nombre d'essais est préférablement nécessaire pour déterminer les paramètres

de Weibull et prendre en compte l'aspect probabiliste. Les essais de traction sur monofilament font ici l'objet d'une campagne d'environ 40 éprouvettes par échantillon. Pour la détermination des paramètres de Weibull, la probabilité de rupture des éprouvettes à différents niveaux de charge peut être calculée à partir des réponses mesurées. Un estimateur empirique de la probabilité est couramment utilisé :

$$P_r = \frac{i - 0,5}{N} \quad (3.4)$$

avec N le nombre d'éprouvettes et i le numéro de l'échantillon à avoir la i ème plus petite contrainte à rupture. Après simplification des volumes et linéarisation de l'équation 3.3, on obtient :

$$\ln(-\ln(1 - P_r)) = m \ln(\sigma) - m \ln(\sigma_0) \quad (3.5)$$

En traçant $\ln(-\ln(1 - P_r))$ en fonction de $\ln(\sigma)$, une courbe permettant de déterminer les paramètres de Weibull est ainsi obtenue. La courbe théorique, au sens du modèle, étant une droite, une simple interpolation linéaire permet de déterminer le module de Weibull m et le facteur σ_0 . Les résultats de l'analyse sont regroupés dans le Tableau 3.3.

Echantillon	FV	FR400	FR500
Module de Weibull	8,37	5,76	7,85
Facteur d'échelle σ_0 (MPa)	4001	3535	3837

TABLEAU 3.3 – Paramètres de Weibull obtenus par les essais de traction sur monofilaments

L'évolution du facteur d'échelle σ_0 est identique à l'évolution des résistances moyennes en traction. De même, l'évolution du module de Weibull est en accord avec les écart-types précédemment discutés. Plus ce paramètre est petit, plus la dispersion est élevée. On retrouve bien le module de Weibull de la fibre FR400 inférieur à celui des fibres FV et FR500. Ceci semble indiquer que la répartition des défauts à l'origine de la rupture de la fibre est plus hétérogène dans le cas de la fibre FR400 que dans le cas des fibres FV et FR500. La présence de résine en surface de la fibre FR400 est sans aucun doute la cause de cette hétérogénéité qui mène à une forte dispersion des résultats. Ces propos soulignent également le fait que la fibre FR500 est relativement semblable à la fibre FV en termes de répartition des défauts, ce qui confirme que les états de surface des deux fibres semblent être relativement proches. A ce niveau de l'analyse, une distribution de Weibull donne donc lieu aux mêmes interprétations qu'une analyse basée sur une loi normale de probabilité bien que les niveaux des paramètres associés à chacune des lois diffèrent. Cependant, l'objectif premier, qui est la validation de l'intégrité mécanique des fibres recyclées, se mène à une échelle comparative.

I.2.4 Discussion

La Figure 3.5 montre le type de corrélation qu'il est possible d'obtenir pour les trois échantillons. Les points expérimentaux, dont la probabilité de rupture associée a été calculée

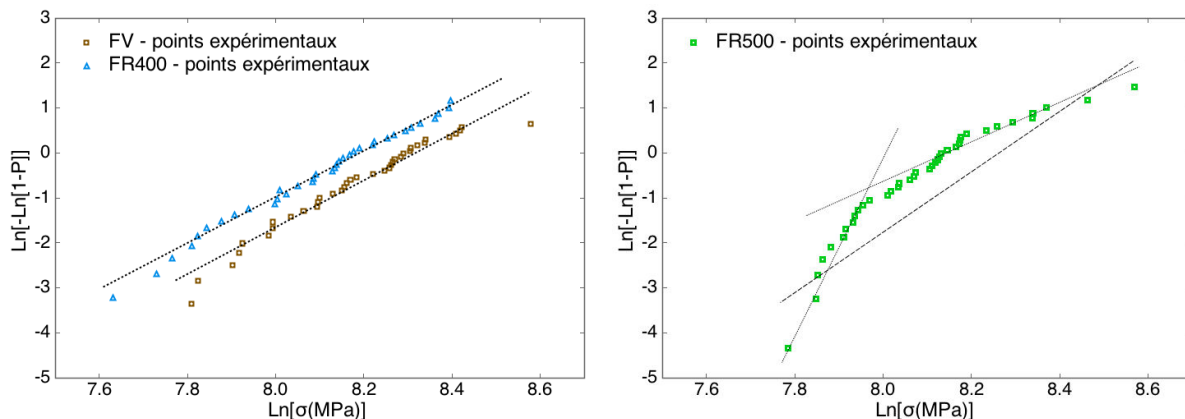


FIGURE 3.5 – Essais de traction sur monofilaments présentés dans un diagramme de Weibull (tracé log-log)

par un estimateur empirique, sont opposés à une courbe analytique dont les probabilités de rupture associées ont été calculées par une loi de Weibull à deux paramètres, lesquels ont été déterminés précédemment. Si pour les fibres FV et FR400, la loi de Weibull semble adaptée au vu de la linéarité satisfaisante des points expérimentaux, ce n'est pas le cas pour la fibre FR500. Pour celle-ci, il est moins évident de conclure sur l'unimodalité de la distribution des probabilités. Il est en effet possible de tracer deux droites de pentes différentes, menant ainsi à une distribution de type bimodale qui traduirait des modes de ruptures différents. Les diagrammes de Weibull linéarisés montrent parfois une divergence aux contraintes les plus faibles, comme c'est le cas ici pour la fibre FR500. Le phénomène étant récurrent, de nombreuses recherches se sont étendues sur le sujet. Plusieurs explications sont avancées :

- L'utilisation d'une loi de Weibull unimodale à deux paramètres.** Le comportement mécanique des matériaux fragiles comme la fibre de carbone peut être gouverné par plusieurs distributions des défauts. Il existerait ainsi des défauts internes et externes dont les proportions numériques varient en fonction de la longueur de la fibre. Plusieurs études [11–13] reportent ces deux catégories de défauts et préconisent ainsi l'utilisation d'une fonction de distribution bimodale afin de décrire le comportement en rupture de la fibre de carbone. Cependant, bien que ces deux catégories de défauts existent, ceci est surtout vrai aux faibles longueurs de fibres pour lesquelles les défauts surfaciques et volumiques peuvent entrer en compétition et ainsi conduire à de fortes divergences sur les résistances mesurées. Une étude de R. Danzer [14] a entre autres montré que l'approche classique de Weibull n'est plus suffisante pour des échantillons dont le volume est inférieur à 10^{-4} mm^3 en raison d'une mauvaise prédiction de la fonction de répartition en tailles des défauts. Une autre étude [15] montre qu'à partir d'une longueur utile de 10 mm, les fonctions de distribution unimodale et bimodale sont équivalentes. Les longueurs utilisées ici sont de 25 mm. D'ailleurs, l'apparition d'un nouveau mode de rupture n'est pas trouvée sur les échantillons FV et FR400. De plus, la densité de probabilité de rupture des fibres FR500 tracée en Figure 3.6 ne reflète pas de population bimodale mais, en revanche, une différence évidente entre les distributions calculées à partir d'un estimateur empirique et celles calculées à partir des paramètres de Weibull déterminés précédemment.

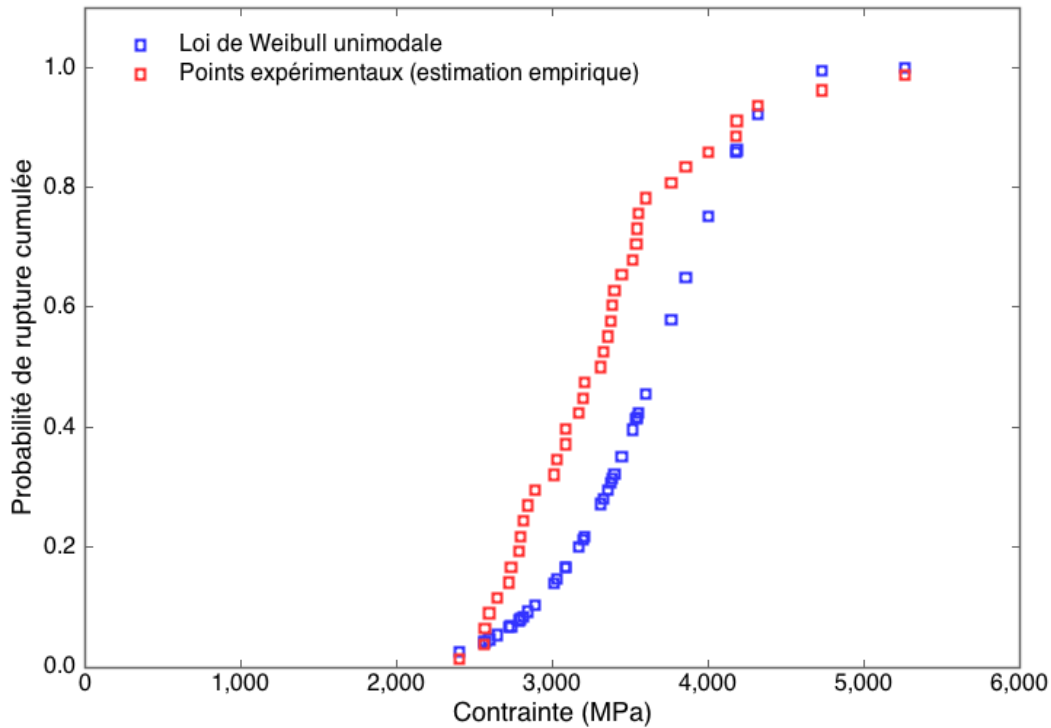


FIGURE 3.6 – Probabilité de rupture cumulée des fibres FR500 - points expérimentaux et loi de Weibull unimodale associée

- L'utilisation d'un estimateur empirique.** Les probabilités de rupture calculées pour construire le diagramme de Weibull l'ont été à partir d'un estimateur empirique. Son utilisation peut être responsable des divergences constatées aux faibles valeurs de résistances sur les diagrammes. Cet effet avait déjà été souligné en 1989 dans une étude de El. M. Asloun [16]. Il y est montré que l'utilisation d'un estimateur empirique non adapté est une source de variation et mène à des résultats biaisés dans le cas où la population n'est pas suffisamment représentative de l'échantillon. L'échelle logarithmique utilisée pour tracer un diagramme de Weibull ne fait qu'amplifier les erreurs introduites. Il y est alors conseillé d'avoir recours à une population d'au moins 35 éprouvettes.
- La nature de l'essai.** L'essai sur monofilament peut également être mis en cause. Afin d'être capable d'assurer la préparation des échantillons (isolation d'une fibre, collage, montage), il est nécessaire que celle-ci ait un niveau minimum de résistance, sans quoi elle rompt avant même la préparation de l'éprouvette terminée. Ceci est d'autant plus vrai dans la cadre de notre étude où l'absence d'ensimage sur les fibres FR500 facilite leur endommagement. Dans une très récente étude [17], les conséquences de ces limitations expérimentales ont été explorées et il est montré que ce sont elles qui conduisent à une divergence significative des faibles résistances dans le diagramme de Weibull classique. Il y est par ailleurs souligné l'importance de ce résultat dans la mesure où cet effet est souvent interprété comme étant la preuve de la présence de deux catégories de défauts dans la fibre. L'influence de la sélection des fibres durant la phase de préparation de l'essai sur monofilament avait également été identifiée dans une étude de M.

R'Mili [18].

- **La taille de l'échantillon.** Pour de nombreux matériaux, une sélection de 40 éprouvettes suffirait amplement. Dans le cas des fibres de carbone, et de nombreuses autres fibres, la taille de l'échantillon est un facteur de variabilité important. Dans une étude de M. R'Mili [18], il est montré que la divergence observée aux basses contraintes s'atténue avec l'augmentation de la taille de l'échantillon testé. Ici, bien que la population de 40 éprouvettes fût suffisante pour obtenir une distribution unimodale dans le cas des fibres FV et FR400, il est fort probable que ces résultats auraient pu être différents si les expériences venaient à être répétées. Ce phénomène est à corrélérer avec la sélection forcée des éprouvettes durant la préparation de l'essai : augmenter la taille de l'échantillon conduit à estomper les effets introduits par la sélection des fibres durant la phase de préparation.

Finalement, la sélection de fibres individuelles durant la préparation de l'essai est aussi en partie responsable des larges dispersions obtenues lors de la détermination des paramètres statistiques. La fibre de carbone est naturellement très hétérogène. En considérant une sélection restreinte des éprouvettes, une large distribution de la taille des défauts est inévitable. La variabilité ne peut être évitée tant qu'une population suffisamment représentative de l'hétérogénéité de la fibre n'est pas utilisée pour l'analyse. Au moyen de l'essai sur monofilaments, elle est donc forte et inévitable. En l'absence d'une distribution de référence, il n'y a par conséquent aucun moyen d'évaluer la validité de ces sélections et donc la conservation des propriétés mécaniques de la fibre FR500. En alternative, l'essai sur mèche est mis en oeuvre afin d'établir des distributions de référence pour chacune des fibres de l'étude.

I.3 Caractérisation mécanique sur mèches

L'essai de traction sur mèche entière permet la détermination des propriétés mécaniques du filament de carbone. Il a été développé au laboratoire MATEIS (Matériaux Ingénierie et Sciences) de l'INSA (Institut National des Sciences Appliquées) de Lyon. Face aux grandes dispersions observées au cours des mesures effectuées par l'essai de traction sur monofilament, cet essai, basé sur la rupture aléatoire et individuelle des fibres dans une mèche, met en jeu des lois statistiques. Cette approche statistique des données permet de prendre en compte une grande population de monofilaments.

I.3.1 Mesure de la résistance moyenne en traction

Les courbes force-déformation expérimentales obtenues à partir de l'essai sur mèches sont présentées en Figure 3.7. Les courbes analytiques basées sur une loi de probabilité normale y sont surposées après ajustement des deux paramètres de la loi normale (espérance, écart-type). De cette façon, une estimation de la moyenne des résistances à la rupture des filaments de la mèche testée peut être obtenue, tout comme leur écart-type correspondant. Sur la Figure 3.7, il est aisé de voir qu'un bon ajustement a été obtenu entre l'expérimental et la théorie, ce qui montre que les phénomènes de friction entre les fibres ont été évités. Car en effet, le modèle (*Fiber bundle model*) sur lequel est basé cet essai fait l'hypothèse qu'aucun autre phénomène que la charge imposée à la mèche ne doit mener à la rupture des filaments. Ici, l'ajustement entre l'expérimental et la théorie est bon, ce qui signifie que les hypothèses du modèle, les conditions de Coleman (Annexe D), sont vérifiées. Par ailleurs,

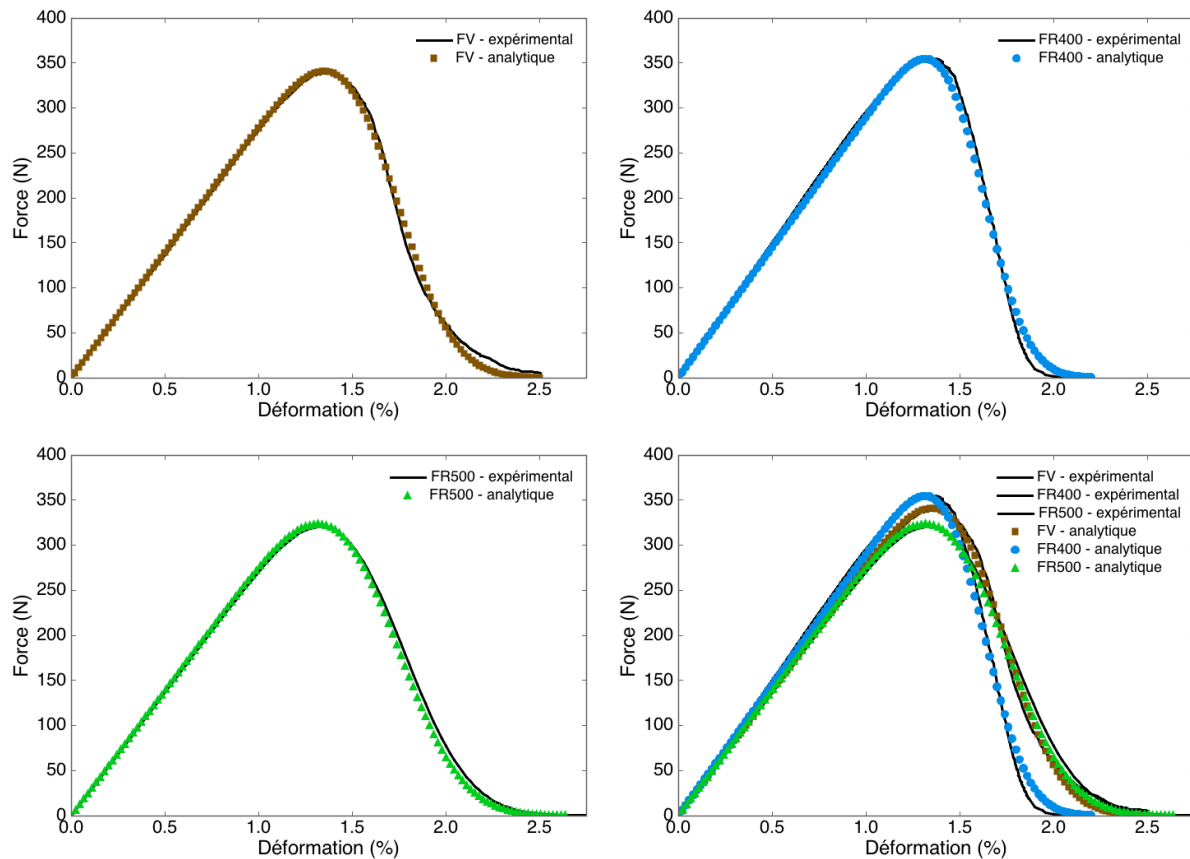


FIGURE 3.7 – Courbes force-déformation et ajustement de la courbe analytique des fibres FV (a), FR400 (b), FR500 (c) et des trois échantillons cumulés (d)

les ruptures de fibres sont contrôlées : elles se font progressivement. Lors de la rupture d'un filament, la charge supplémentaire est transférée aux fibres survivantes et ainsi de suite, jusqu'à rupture du dernier filament. De cette façon, la courbe force-déformation est lisse, parfaitement contrôlée. L'ajustement de la courbe analytique est alors facilité. La charge maximale dépend du nombre de filaments exact ayant été testé dans la mèche et n'est donc pas systématiquement la même pour chacun des échantillons. Le nombre de filaments testés est déterminé à partir de la pente initiale de la courbe expérimentale. Les paramètres statistiques extraits de l'analyse de ces essais sont listés dans le Tableau 3.4.

Echantillon	FV	FR400	FR500
Moyenne des résistances en traction (MPa)	3864	3657	3852
Ecart-type (MPa)	573	437	591
Nombre de filaments testés	3240	3390	2940

TABLEAU 3.4 – Valeurs des résistances en traction des différents échantillons

Les fibres FV et FR500 présentent des résistances quasiment identiques. Une différence de seulement 0,3% les sépare. En revanche, la fibre FR400 est victime d'une baisse de résistance en traction d'environ 200 MPa, soit un peu plus de 5% comparativement à la fibre vierge. La fibre FR400, issue de la vapo-thermolyse d'un composite à 400°C, n'est pas totalement propre en surface. De nombreux nodules de résine sont encore présents et n'ont

pas été dégradés suite à la vapo-thermolyse. En plus d'être favorables à des concentrations locales de contrainte comme cela a été abordé précédemment, ils sont aussi responsables d'une augmentation de la friction entre les filaments. Il est probable que la fibre, de manière intrinsèque, n'ait subi aucune perte de propriétés. Les nodules sont une contribution directe à l'augmentation de la friction entre les filaments au sein de la mèche carbone. Malgré la lubrification de la mèche, cette augmentation de friction conduit à une rupture prématurée des filaments, et par effet de contagion, à une rupture catastrophique de la mèche. Ce phénomène, au-delà d'abaisser directement la résistance des fibres, peut aussi considérablement gêner l'analyse des résultats.

Les écart-types supérieurs sur la fibre FV et FR500 laissent penser que la rupture se fait de façon moins homogène sur ces deux échantillons. Une explication pourrait être que le nombre de filaments testés est moins importants pour ces deux échantillons que pour la fibre FR400, pour laquelle la représentativité statistique est donc mieux assurée. Plus le nombre de filaments testés est grand, plus l'écart-type diminue. Cependant, certaines contraintes expérimentales sont limitantes : plus le nombre de filaments dans la mèche est grand, plus il est difficile d'éviter les phénomènes de friction et donc d'obtenir des courbes exploitables.

I.3.2 Significativité des écarts estimés

En suivant la logique appliquée au cas des essais de traction sur monofilaments, la Figure 3.8 (a) montre l'évolution de la valeur de l'erreur sur la moyenne des résistances en traction, estimée pour plusieurs seuils de confiance. Il est clair que les intervalles donnés sont nettement inférieurs dans ce cas. L'amplitude de l'intervalle de confiance dépend directement de la taille de l'échantillon. Plus la taille de l'échantillon est importante, plus l'intervalle de confiance est petit (voir équation 3.2). C'est là tout l'intérêt de l'utilisation de l'essai sur mèche. Dans chaque mèche, environ 3000 filaments ont été testés. La forte population de filaments sollicités en un seul essai permet de déterminer un encadrement plus précis des valeurs de résistance moyenne en traction. La représentativité statistique qu'offre cette population significative permet d'affirmer avec certitude que la fibre issue d'une vapo-thermolyse à 500°C conserve les mêmes propriétés mécaniques que la fibre vierge AS4C, les écarts étant minimes comme le montre le Tableau 3.5 ainsi que la Figure 3.8 (b) qui récapitule l'ensemble des résultats. Pour un niveau de confiance de 95%, seule une incertitude relative de 0,5% affecte les mesures effectuées à partir des essais sur mèche. Les propriétés des fibres FR500 ne sont donc pas affectées par le traitement de vapo-thermolyse. Concernant la fibre FR400, compte tenu des faibles incertitudes relatives, la baisse de résistance en traction est bien réelle, bien que légère. Ceci confirme le rôle des nodules de résine encore présents en surface sur la dégradation des propriétés mécaniques.

I.3.3 Répétabilité des mesures

Au moyen d'une seule mesure, l'essai sur mèche ouvre l'accès à des données fiables et représentatives statistiquement, en tenant compte de la forte hétérogénéité naturelle du matériau, la fibre de carbone. La question de la répétabilité de cette mesure peut toutefois être posée. La Figure 3.9 montre trois courbes force-déformation obtenues pour la fibre FR500. Il est aisé de voir que les courbes ne se superposent pas. Pour autant, les

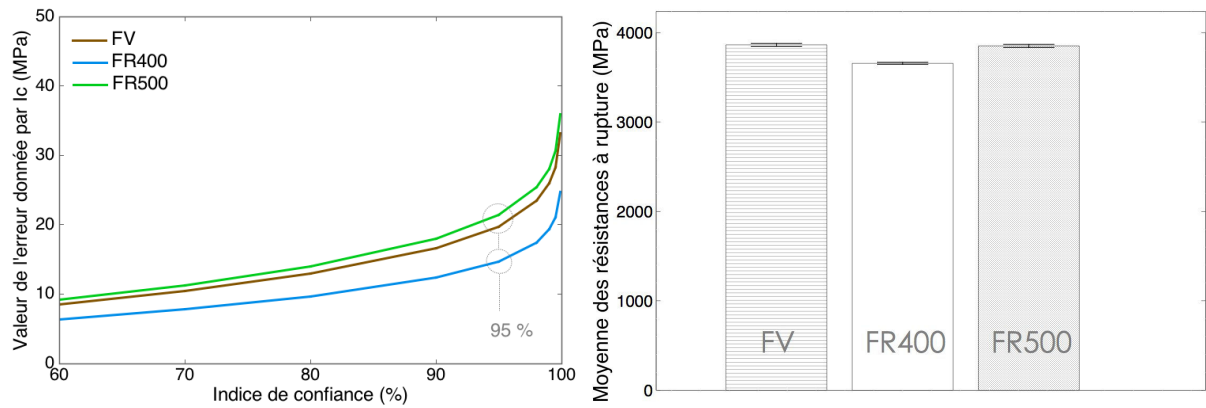


FIGURE 3.8 – Evolution de l'erreur donnée par l'intervalle de confiance pour différents seuils (a) et résistances à rupture moyennes encadrées par leur intervalle de confiance à 95% (b)

Echantillon	FV	FR400	FR500
Moyenne des résistances en traction (MPa)	3864	3657	3852
Nombre de filaments testés	3240	3390	2940
Ecart-type (MPa)	573	437	591
Intervalle de confiance à 95% (MPa)	$[3864 \pm 20]$	$[3657 \pm 15]$	$[3852 \pm 21]$

TABLEAU 3.5 – Ensemble des paramètres obtenus des essais de traction sur mèches (analyse par loi normale)

paramètres statistiques dérivés de leur analyse sont identiques. En raison de certaines contraintes expérimentales, il n'a pas été possible de tester le même nombre de filaments. Ce nombre influe directement sur la force maximum supportée par la mèche mais aussi sur la pente de la courbe enregistrée. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.6 et montrent que l'essai sur mèche, lorsqu'il est effectué dans de bonnes conditions, est un essai fiable et répétable. Aussi, il est important de retenir que la confiance obtenue en chaque résultat est bonne.

Echantillon	FR500 (1)	FR500 (2)	FR500 (3)
Moyenne des résistances en traction (MPa)	3852	3849	3864
Nombre de filaments testés	2940	2615	2850
Ecart-type (MPa)	591	598	644
Intervalle de confiance à 95% (MPa)	$[3852 \pm 18]$	$[3849 \pm 19]$	$[3864 \pm 19]$

TABLEAU 3.6 – Ensemble des paramètres obtenus des trois essais de traction sur mèches FR500 (analyse par loi normale)

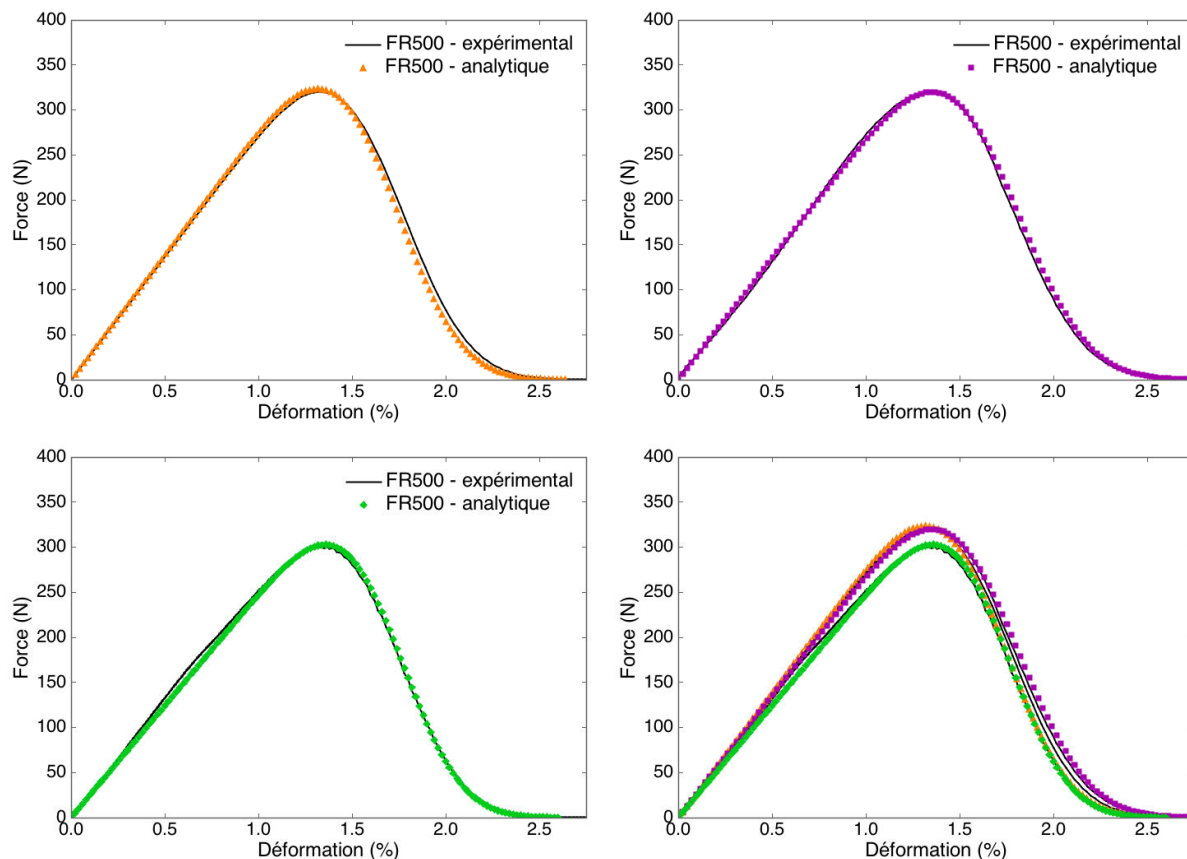


FIGURE 3.9 – Courbes force-déformation et ajustement de la courbe analytique des fibres FR500 - trois essais différents

I.3.4 Analyse de Weibull

La détermination des paramètres de Weibull est différente dans le cas de l'essai sur mèches. Précédemment, l'exploitation de la courbe expérimentale a été faite par ajustement d'une loi normale de probabilité aux points expérimentaux. Il est donc possible de procéder de la même manière avec une loi de Weibull afin de déterminer les deux paramètres m et σ_0 d'une loi de Weibull à deux paramètres. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.7 et la loi de probabilité obtenue pour chacune des fibres est tracée en Figure 3.10.

Cette analyse est en bon accord avec l'analyse faite par une loi de probabilité normale. Elle ne fait que retranscrire les observations effectuées précédemment. La pente plus abrupte de la loi de probabilité de la fibre FR400 confirme un écart-type plus faible pour cette fibre. Et en effet, le module de Weibull est bien le plus élevé des trois pour cette fibre dans le cas de l'essai sur mèches. En revanche, la probabilité de rupture maximale est atteinte plus tôt indiquant que la résistance en traction de la fibre FR400 est moins grande que celle des deux autres fibres. Sur ce point, les fibres FR500 et FV sont très proches l'une de l'autre puisque la probabilité de rupture maximale est atteinte au même niveau de contrainte. De même, les pentes sont similaires. La conservation des propriétés mécaniques de la fibre FR500 issue d'un traitement de composite par vapo-thermolyse est donc là aussi confirmée.

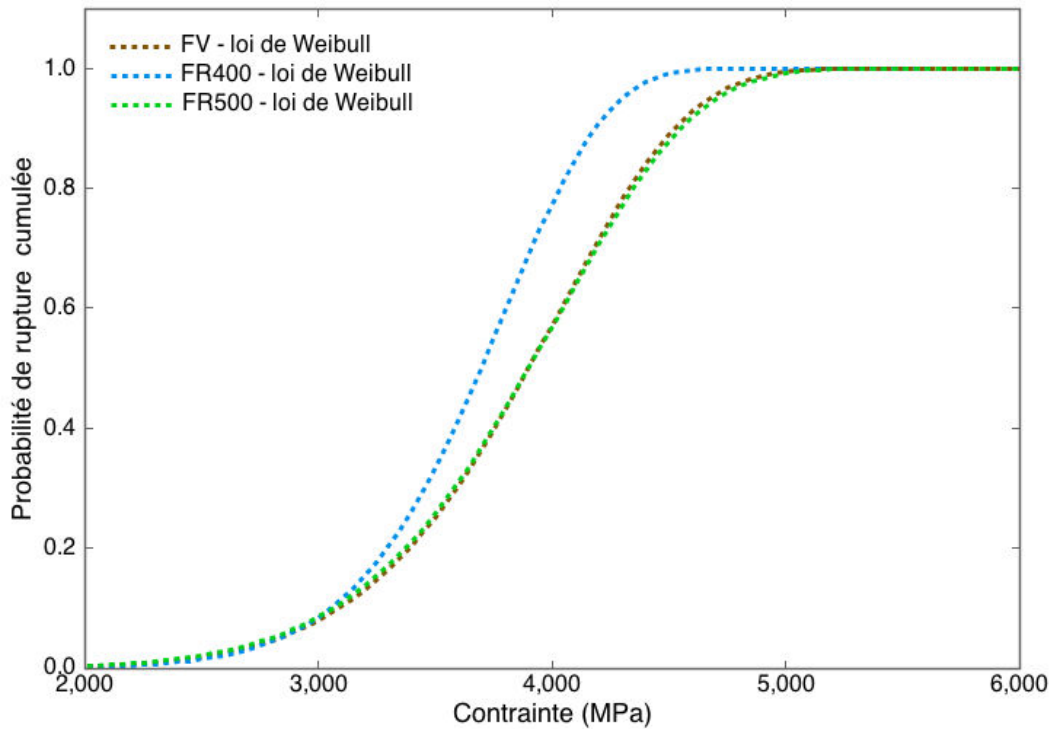


FIGURE 3.10 – Analyse de Weibull - Probabilité cumulée de rupture en traction des filaments des échantillons testés lors de l'essai sur mèches

Echantillon	FV	FR400	FR500
Module de Weibull	8,1	9,8	7,8
Facteur d'échelle σ_0 (MPa)	4082	3841	4090

TABLEAU 3.7 – Paramètres de Weibull obtenus par les essais de traction sur mèche

I.4 Sources de variation des mesures mécaniques

I.4.1 Influence des paramètres géométriques des fibres

Influence de la longueur Il a été vu au cours du premier chapitre bibliographique que la longueur de fibre au sein d'un composite peut avoir une influence considérable sur ses propriétés mécaniques, notamment aux environs de la longueur critique de fibre. Dans le cas de la détermination de la résistance en traction des filaments, la longueur utile de fibre mise en tension est également un paramètre bien connu et étudié pour son influence sur les résultats.

T. Tagawa et T. Miyata, à l'Université de Nagoya au Japon en 1997, ont mis en évidence la dépendance de la résistance en traction de fibres de carbone à différents critères géométriques, dont la longueur utile de la fibre [19]. Ainsi, il a été observé qu'une augmentation de la longueur utile testée menait à une diminution de la résistance en traction mesurée. Bien que la dépendance de la résistance en traction à ces effets de taille soit 10 fois supérieure dans les directions radiales que dans les directions axiales, il s'agit d'un élément à prendre compte dans l'identification des erreurs possibles de mesure. La Figure

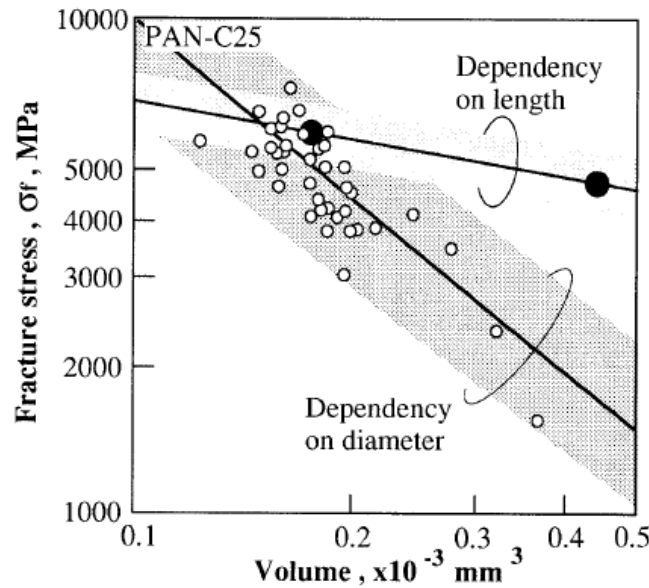


FIGURE 3.11 – Dépendance volumique de la résistance en traction de fibres de carbone ex-PAN [19]

3.11 présente les résultats qui ont été obtenus pour différentes longueurs utiles et différents diamètres à partir de fibres de carbone ex-PAN de Haute Résistance. Elle illustre la dépendance de la résistance en traction des fibres de carbone à ses dimensions géométriques (diamètre, longueur utile). Les mêmes conclusions ont été tirées à partir d'essais de traction sur mèches de fibres de verre par M. R'Mili en 2008 [20]. Cette dépendance à la longueur s'explique par le fait que plus celle-ci est grande, plus la chance de trouver un défaut critique menant à la rupture de la fibre est grande. La longueur de fibre influe directement sur la distribution de probabilité de rupture de la fibre.

Que ce soit pour l'essai sur mèche ou sur monofilament, il est difficile de s'assurer que toutes les fibres sollicitées aient exactement la même longueur. Il est possible que de légères différences de longueurs de fibres existent, et gênent ainsi l'analyse des résultats bien que cet aspect soit particulièrement renforcé dans le cas de l'essai sur monofilament.

Influence du diamètre La fibre de carbone est une fibre irrégulière. Son diamètre n'est pas constant sur toute sa longueur et il existe donc une distribution du diamètre de la fibre de carbone. Que ce soit dans le cas de l'essai sur mèche ou de l'essai sur monofilament, la variabilité du diamètre de la fibre est une source d'erreurs inévitable. Dans le cas de l'essai sur mèche, sa connaissance n'est pas indispensable pour le calcul de la résistance moyenne. Pour la détermination du nombre de filaments dans la mèche en revanche, il devient incontournable, et les sources d'erreurs provenant de la mesure du diamètre se répercutent sur la détermination du nombre de filaments. Dans le cas de l'essai sur monofilaments, le diamètre intervient directement dans le calcul de la résistance de la fibre. Les irrégularités du diamètre de la fibre ont un impact direct et important sur les valeurs de résistance en traction mesurées [21].

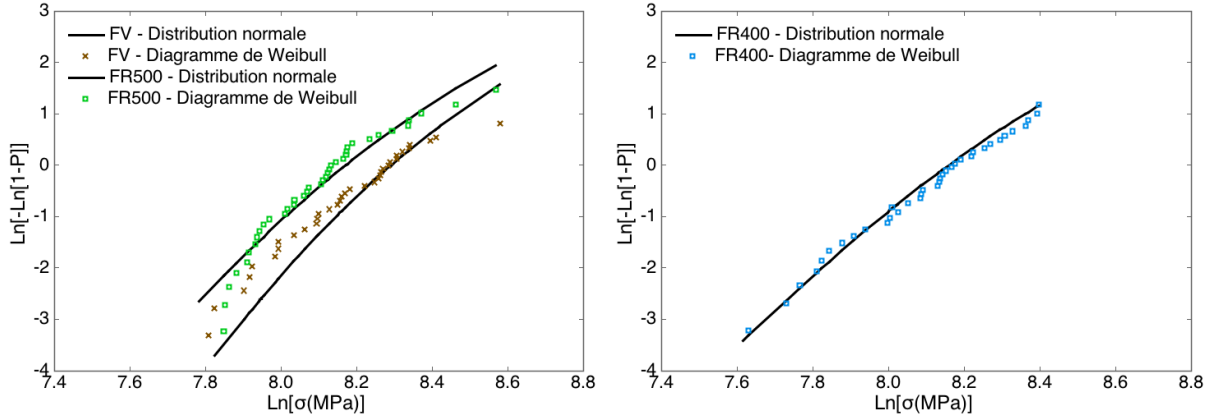


FIGURE 3.12 – Comparaison des graphiques log-log issus d’une distribution de Weibull (faite à partir d’un estimateur empirique) et de ceux issus d’une distribution normale (calculés à partir des essais sur monofilaments)

I.4.2 Influence de la nature du traitement statistique

La nature du traitement statistique influe sur les résultats obtenus. Ils ont jusqu’ici été exprimés soit sous forme d’une moyenne et d’un écart-type, soit sous forme d’un facteur d’échelle σ_0 et d’un module de Weibull m selon la loi de probabilité envisagée. Concernant les essais sur monofilaments, la Figure 3.12 compare les graphiques log-log issus d’une distribution normale avec ceux issus d’une distribution de Weibull. Une assez nette divergence entre les deux distributions est observée aux faibles contraintes pour les fibres FV et FR500. Pour la fibre FR400 en revanche, une bonne similitude est obtenue. De nombreuses sources d’erreur affectant cet essai ont précédemment été soulignées, notamment l’utilisation d’un estimateur empirique de type $P = (i - 0,5)/N$ pour la détermination de la probabilité de rupture d’un filament. Les observations ici faites sembleraient aller dans ce sens.

La Figure 3.13 oppose les probabilités de rupture cumulée issues d’une analyse de Weibull à celles issues d’une analyse normale. Ces résultats proviennent des essais sur mèche. Pour les trois fibres étudiées, les distributions sont similaires. Ceci montre que l’estimateur empirique utilisé pour apprécier une distribution de Weibull donne de bons résultats dans la mesure où il est mis en oeuvre pour un grand nombre d’éprouvettes comme c’est le cas pour l’essai sur mèche. Dans cette configuration, les deux distributions sont équivalentes et donc toutes deux valables pour décrire le comportement des échantillons. Les résultats obtenus en termes de résistance en traction sont pourtant différents. C’est pourquoi il est important de souligner que dans ces deux cas, ce n’est pas rigoureusement la même grandeur qui est mesurée. Dans l’analyse de Weibull, le facteur d’échelle transcrit la contrainte moyenne d’activation des fissures amenant à la rupture du matériau. Ce qui est différent d’une moyenne arithmétique. Le module de Weibull, lui, est caractéristique de la dispersion des défauts pour un matériau donné. Plus il est grand, plus la disparité des défauts est faible, et donc la disparité des contraintes d’activation des défauts aussi.

Aussi, il bon de rappeler que l’étude est ici uniquement comparative, l’objectif étant d’identifier une éventuelle dégradation des propriétés mécaniques des fibres issues de la

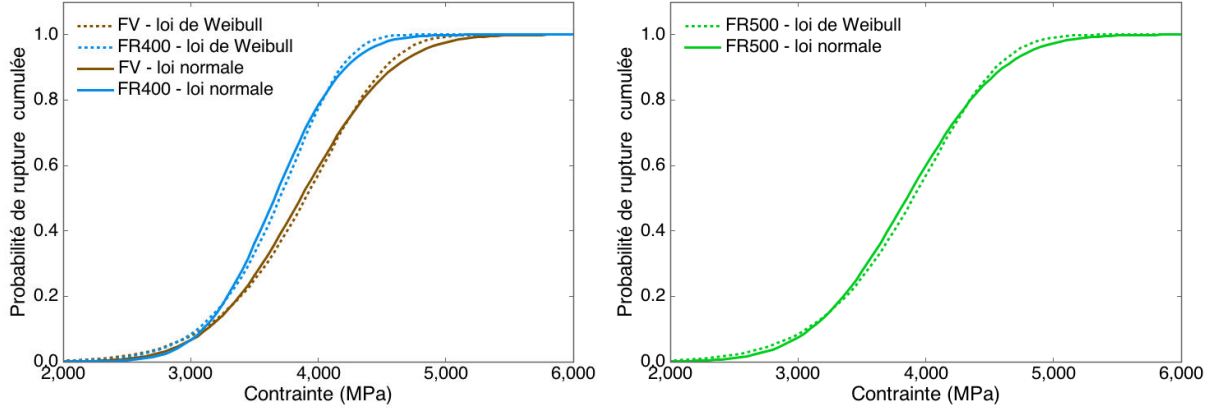


FIGURE 3.13 – Comparaison des distributions de probabilités cumulées de rupture issues d’une loi de Weibull et d’une loi normale (calculées à partir des essais sur mèches)

vapo-thermolyse, et si elle existe, la quantifier. Les différents niveaux mesurés n’ont alors qu’une moindre importance dans la mesure où, dans les deux cas, ils retracent les mêmes évolutions et les mêmes conclusions, à savoir que la fibre FR500 a intégralement conservé sa résistance en traction comparativement à la fibre de carbone AS4C vierge. Le choix du modèle probabiliste est donc important dans le cas où l’on voudrait fournir une valeur réelle de la résistance en traction de la fibre. Dans le cadre d’une étude comparative, comme c’est le cas ici, les évolutions sont identiques. Il existe d’ailleurs une méthode rapide de passage d’un modèle à l’autre pour l’estimation de leurs paramètres [5], dont la relation est explicitée dans l’équation suivante :

$$\frac{\text{ecart} - \text{type}}{\text{moyenne}} = \left[\frac{\Gamma(1 + 2/m)}{\Gamma^2(1 + 1/m)} - 1 \right]^{1/2} \simeq \frac{1,2}{m} \quad (3.6)$$

I.4.3 Influence de la nature de l’essai

La Figure 3.14 présente une comparaison des résistances en traction des différents échantillons issues des deux types d’essais ayant été effectués. Au vu des observations faites précédemment, les données ont été calculées à partir d’une statistique de Weibull pour une même longueur de jauge. En effet, les essais sur monofilaments ont été réalisés sur des éprouvettes d’une longueur utile de 25 mm ; les essais sur mèches ont quant à eux été réalisés sur des éprouvettes d’une longueur utile de 60 mm. Il est ainsi nécessaire, pour émettre une comparaison, de normaliser les résultats des deux essais à une même longueur. La loi de Weibull permet d’écrire :

$$\sigma_0(l) = \sigma_0(L_0) \left(\frac{L_0}{l} \right)^{1/m} \quad (3.7)$$

Les résultats figurent également dans le Tableau 3.8. Les différences de valeurs obtenues d’un essai à l’autre sont conséquentes. Néanmoins, l’évolution est la même dans les deux cas. Pour autant, les résultats obtenus sont en retrait dans le cas de l’essai sur monofilaments. L’origine de ce retrait peut être expliquée par de nombreuses sources d’erreurs :



FIGURE 3.14 – Comparaison des évolutions des résistances en traction obtenues pour une longueur utile de 60mm avec les essais sur mèches (en rouge) et sur monofilaments (en bleu) - Loi de Weibull

Essai sur monofilaments

Echantillon	FV	FR400	FR500
Facteur d'échelle σ_0 à $L_0 = 25mm$ (MPa)	4001	3535	3837
Facteur d'échelle σ_0 à $L_0 = 60mm$ (MPa)	3606	3036	3432

Essai sur mèches

Echantillon	FV	FR400	FR500
Facteur d'échelle σ_0 à $L_0 = 25mm$ (MPa)	4546	4199	4576
Facteur d'échelle σ_0 à $L_0 = 60mm$ (MPa)	4082	3841	4090

TABLEAU 3.8 – Valeurs des résistances en traction obtenues avec l'essai sur mèche et sur monofilament pour deux longueurs de jauge différentes - Loi de Weibull

- Difficulté d'obtenir un alignement parfait du filament avec l'axe de la machine de traction,
- Altération de la fibre pendant sa manipulation,
- Sélection de quelques fibres dans une mèche,
- Faible représentativité statistique,

L'essai sur mèches de carbone est lui aussi sujet aux erreurs expérimentales, notamment sur le plan de la lubrification de la mèche qui s'avère être fondamentale pour la réussite de l'essai. Aussi, un mauvais centrage de la mèche imprégnée dans le tube métallique peut conduire à un mauvais alignement de la mèche avec l'axe de traction de la machine.

L'introduction de ces erreurs met en évidence les forces et les faiblesses des deux essais.

Surtout, les différences observées d'un essai à l'autre soulignent la dépendance du résultat à la nature de l'essai et donc la nécessité de prêter une attention particulière à son analyse. Finalement, la détermination de la résistance en traction des fibres de carbone se prête particulièrement bien au cas d'essais comparatifs appliqués à l'étude de traitements de surface par exemple. C'est ce qui permet d'affirmer ici que le traitement de vapo-thermolyse n'altère aucunement les propriétés de la fibre FR500 en termes de résistance en traction.

I.5 Conclusion

La détermination des propriétés mécaniques en traction des fibres de carbone, et des fibres plus généralement, est sujette à de nombreuses sources d'erreurs. La méthode choisie pour la mesure, les caractéristiques géométriques de la fibre ou bien la nature de la loi statistique choisie pour traiter les résultats sont autant de paramètres contribuant à une fluctuation des valeurs. Pour autant, dans le cadre d'une étude comparative pour laquelle les conditions opératoires et sources d'introduction d'erreurs sont fixes, il est possible de déterminer raisonnablement l'évolution des propriétés de la fibre. L'essai de traction sur mèches, basé sur une approche statistique des propriétés, est très pratique et efficace pour la détermination des résistances à la rupture. Il s'agit d'un essai fiable, rapide et répétable. Particulièrement, dans cette étude, les résultats obtenus montrent que la vapo-thermolyse permet la conservation des propriétés mécaniques de traction grâce à un état de surface de la fibre particulièrement propre.

II Modifications de surface et influence sur la qualité du transfert de charge

II.1 Modifications physico-chimiques de surface

II.1.1 Analyse chimique de surface par spectrométrie XPS

La fibre de carbone est globalement bon conducteur et le signal enregistré est à chaque fois de bonne qualité. Un examen général a permis l'identification des éléments chimiques présents à la surface du matériau tandis que les degrés d'oxydation, les environnements chimiques, fonctions chimiques de surface ont été déterminés par une étude de plus haute résolution. L'ensemble des pourcentages atomiques retrouvés pour chaque élément sont présentés dans le Tableau 3.9. Non mesurable en spectrométrie XPS, l'élément hydrogène n'est pas inclus dans les quantifications atomiques. La surface analysée étant de 400 x 400 μm , les mesures, reproductibles, sont données avec une incertitude relative maximale de 10 %. La limite de détection est d'environ 0,1 % atomique.

Les résultats font état, d'un point de vue quantitatif, d'une proportion conséquente de carbone (de 77,5 à 85,7%) associée aux fibres. Par ailleurs, le taux d'oxygène se situant aux alentours de 10% s'établit par la présence de différentes fonctions oxydes en surface des fibres ou entre les fibres par la présence d'ensimage ou de résine. Des traces résiduelles de calcium, chlore, silicium et azote ont été enregistrées comme le Tableau 3.9 l'indique.

%at.	Echantillon :	FV	FR400	FR500
C		84,5	77,5	85,7
O		14,8	11,8	8,5
N		0,2	10,0	4,1
Si		0,2	0,4	1,4
Ca		0,05	0,1	0,1
Cl		0,1	0,05	-
O/C		0,175	0,152	0,099

TABLEAU 3.9 – Valeurs des pourcentages atomiques et du rapport O/C tirés des analyses XPS des échantillons de l'étude

Absence d'ensimage sur la fibre FR500 Les pourcentages atomiques de carbone sur la fibre vierge et la fibre FR500 sont relativement similaires. Le pourcentage d'oxygène, en revanche, baisse considérablement. Il passe de 14,8 à 8,5%. L'oxygène est un élément important pour les aspects d'adhésion puisqu'il est en effet un élément indispensable à la création de liaisons covalentes avec la matrice par des groupes fonctionnels comme des groupes hydroxyles. Cette baisse pourrait refléter une baisse de la qualité de l'adhésion de la fibre avec une matrice polymère. Sur la fibre vierge FV, c'est en effet l'ensimage qui est sondé, et non pas la fibre de carbone. La faible proportion d'azote, pourtant bien présent dans la composition des fibres HR (Haute Résistance) comme les fibres AS4C, le laisse supposer. Le spectre de la surface de la fibre visible en Figure 3.15 le confirme. Comme le montre la Figure 3.16, le pic C1s se décompose en deux massifs : la composante à 285,0 eV est caractéristique des liaisons C-C/C-H intrinsèques aux fibres alors que la composante à 286,8 eV peut être attribuée à deux environnements recensés dans les tables d'identification : C-OH (286,5 eV) ou bien C-O-R (287,0 eV). A ce niveau, l'étude du signal 1s de l'oxygène permet de lever cette ambiguïté : la composante à 533,3 eV correspond à un pont époxy. Ceci permet d'attribuer un environnement C-O-C à la composante C1s à 286,8 eV. Ces données permettent ainsi d'apprendre que la fibre AS4C est recouverte d'une résine époxyde en surface.

Sur la fibre FR500, les pics C1s sont beaucoup plus fins et sont de 1,5 à 2 fois moins larges. La cristallinité n'est donc pas la même que celle de la fibre vierge. Une composante de faible intensité enregistrée à 283,8eV correspond à une fraction graphitique de grande pureté (Figure 3.16). Le taux d'oxygène a légèrement diminué et celui d'azote, en contrepartie, a été multiplié par 20 par rapport aux fibres références (Tableau 3.9). Enfin, des traces d'eau chimisorbée sont présentes en faibles quantités (pics O1s à 534,3eV). Tous ces éléments sont des indicateurs de l'absence d'ensimage en surface des fibres.

Absence de résidus de résine sur la fibre FR500 L'absence de résidus de résine sur la fibre FR500 provenant du matériau composite traité est également confirmée par la spectrométrie XPS. Le spectre de la fibre FR400, sur laquelle des résidus de résine sont visuellement identifiés par les analyses MEB, est montré en Figure 3.17. Dans son ensemble, il ressemble fortement à l'échantillon FR500 avec cependant des quantités élémentaires différentes (voir Tableau 3.9). Le taux de carbone baisse alors que celui d'azote augmente.

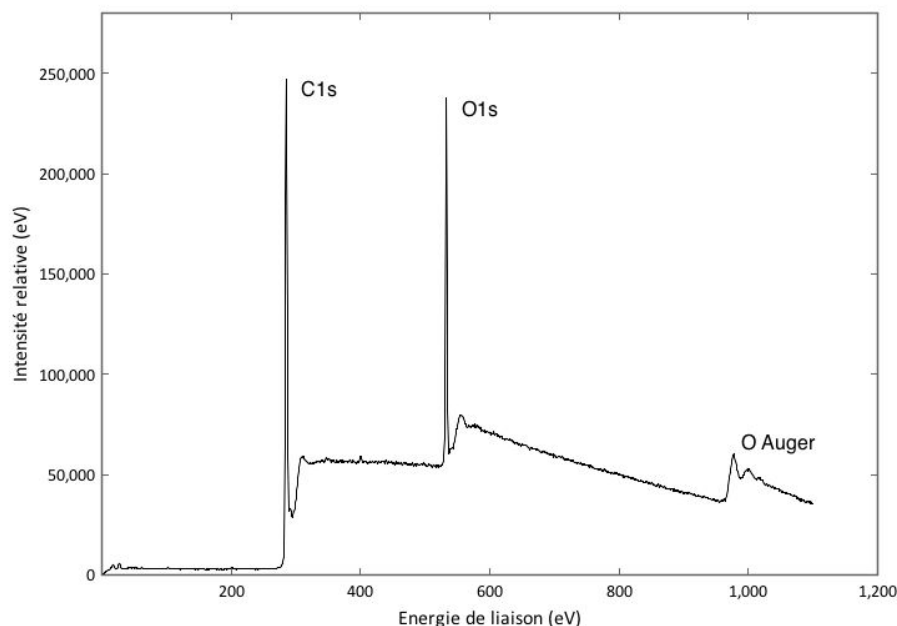


FIGURE 3.15 – Spectre général XPS de la fibre FV et identification des éléments détectés

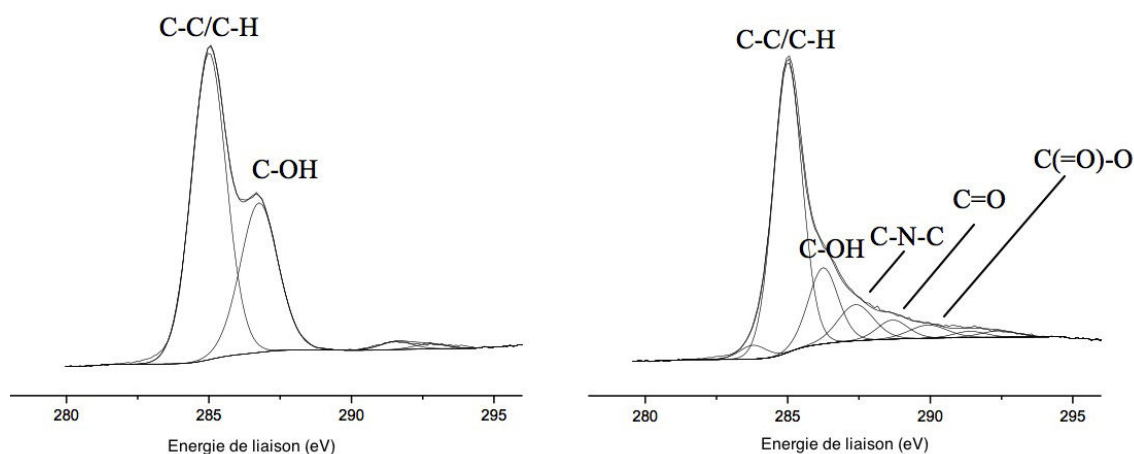


FIGURE 3.16 – Comparaison des pics C1s des spectres XPS de la fibre FV et FR500

Ce changement est probablement dû aux résidus de résine qui altéreraient dans ce cas l'analyse quantitative. Un balancement d'intensité entre les composantes dites A et B sur le spectre N1s intervient associé à un rééquilibrage de ces deux types d'espèces azotées en surface, comparativement à la fibre FR500. Ceci semble indiquer que les groupes de type N-R2 ou N-R3 sont présents en plus grande quantité sur la fibre FR400. Ils pourraient provenir des résidus de résine époxyde présents en surface. En effet, la résine utilisée pour la fabrication des composites est une résine époxyde Sicomin associée à un durcisseur contenant des groupes aminés. Ces éléments coïncident donc avec l'analyse du spectre. Enfin, des traces d'eau chimisorbée sont toujours présentes en surface, ce qui indique bien que certaines parties de la fibre FR400 sont tout de même à nu.

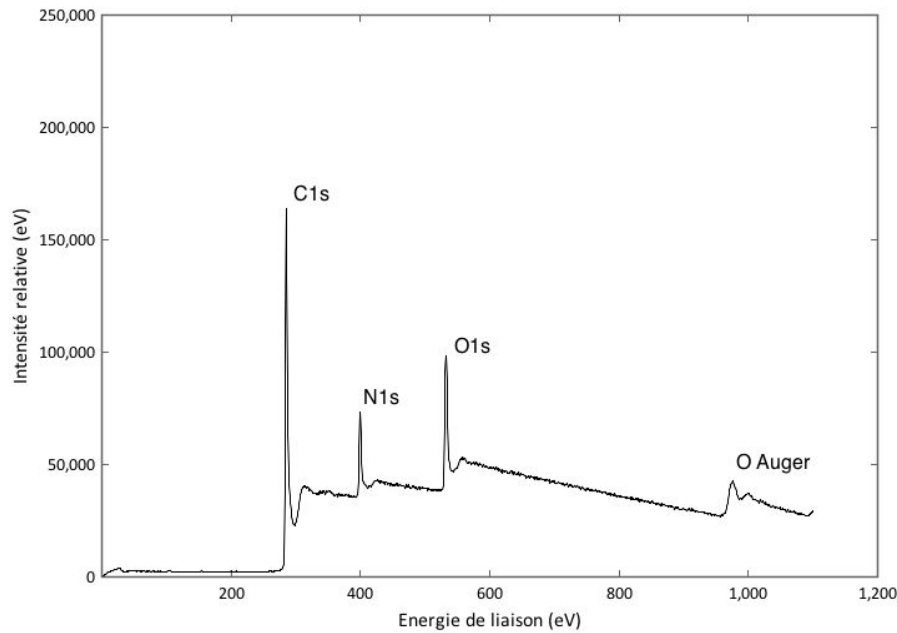


FIGURE 3.17 – Spectre général XPS de la fibre FR400 et identification des éléments détectés

Meilleur rapport O/C de la fibre FR400 En complément des éléments qui ont été décrits dans le paragraphe précédent, il convient d'ajouter que la fibre FR400 présente un ratio O/C plus important que celui de la fibre FR500. Cette augmentation pourrait être le résultat de la présence de résine à sa surface.

Présence d'impuretés Les principaux éléments présents sont donc le carbone (285,0 eV), l'oxygène (533,0 eV) et l'azote (400,4 eV). La fibre FR500 contient environ 1,4% de silicium. Cette concentration en silicium diminue pour les autres fibres. Il peut s'agir d'une impureté résultant du procédé de fabrication du PAN (PolyAcryloNitrile). Les filaments de ce précurseur sont généralement recouverts d'un agent de protection parmi lesquels un produit siliconé. Il permet de prévenir le collage des filaments entre eux. Sa présence sur les fibres laisse supposer que cet agent n'a pas été totalement dégradé lors des différentes phases de fabrication de la fibre de carbone. Si sa concentration est moins importante sur les fibres FV et FR400, c'est probablement parce que l'ensimage y est encore présent. De même, la présence d'éléments alcalins tel le calcium est probablement due à l'emploi de sels alcalins lors de la fabrication du précurseur. Il en résulte alors un faible taux d'impuretés dans la fibre de PAN qu'il est possible de retrouver dans la fibre de carbone.

II.1.2 Mesures de surface spécifique

Les mesures de surface spécifique sont un indicateur de l'adhésion mécanique entre la fibre et la matrice. Celle-ci se manifeste par un ancrage mécanique de deux surfaces menant à la formation d'une interface. La qualité de l'adhésion est alors influencée par les états de surface des matériaux correspondants, et plus particulièrement leur rugosité. Ici, la surface spécifique peut nettement varier d'un traitement à un autre, selon l'histoire de la fibre de carbone. Certains traitements permettent d'ailleurs d'activer la surface de la fibre afin d'obtenir des surface spécifiques particulièrement élevées. Les phénomènes

d'ancrage mécanique de la fibre à la matrice sont alors favorisés, avec pour objectif une amélioration de la qualité de l'adhésion. Plus la surface en contact avec la matrice est grande, meilleure sera l'adhésion. Il est donc ici proposé de mesurer la surface spécifique des différents échantillons. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 3.10.

Echantillon :	FV	FR400	FR500
Surface spécifique (m ² /g)	14,5	14,6	10,9

TABLEAU 3.10 – Valeurs des surfaces spécifiques mesurées pour les différents échantillons

Les fibres FV et FR400 présentent une surface spécifique très proche. La fibre FR500 affiche, elle, une diminution d'environ 25% par rapport aux deux fibres précédentes. En termes d'erreurs, elles sont difficiles à mesurer et seule la reproductibilité des mesures permet de conforter ces valeurs. Ainsi, le changement de surface spécifique de la fibre FR500 est significatif bien qu'aucun changement visuel n'ait réellement été observé sur les clichés des surfaces obtenus par MEB. Les éventuelles conséquences sur les aspects d'adhésion entre la fibre et la matrice restent à déterminer. Par ailleurs, les constantes C mesurées lors de l'adsorption de gaz à la surface des fibres sont nettement différentes d'une fibre à l'autre. Cette constante est caractéristique des interactions entre le gaz adsorbé et la surface de la fibre. Cela signifie que l'état de surface de la fibre, notamment chimique, est différent d'une fibre à l'autre, ce qui semble être en accord avec les observations faites jusqu'ici.

II.2 Evaluation du transfert de charge fibre/matrice

L'évaluation de la qualité de l'adhésion entre la fibre et la matrice peut se faire par plusieurs moyens. Une bonne adhésion entre la fibre et la matrice est avant tout un moyen de transférer correctement la charge de la fibre à la matrice, lorsque le matériau composite est sous effort. C'est pourquoi le test de fragmentation monofilamentaire a été choisi pour caractériser ce transfert de charge à partir du calcul de la contrainte de cisaillement à l'interface (IFSS- InterFacial Shear Strength). Cet essai, encore appelé essai Fraser-Di Benedetto, est une technique largement mise en œuvre pour la caractérisation du transfert de charge. Elle se fait ici à partir d'une matrice thermoplastique PA-6 (Polyamide-6) puisqu'il s'agit de l'un des matériaux considérés pour la remise en œuvre des fibres recyclées dans cette thèse.

II.2.1 Longueur critique

La longueur critique est la longueur minimale que la fibre doit avoir pour qu'elle puisse rompre. Dès que la contrainte maximale de la fibre est atteinte, elle rompt. Et ainsi de suite jusqu'à atteindre la longueur critique à partir de laquelle elle ne pourra plus rompre et donc ne pourra plus atteindre son niveau de charge maximal. En d'autres termes, plus la longueur critique est petite, meilleur est le transfert de charge. Durant leurs travaux en 1978, Ohsawa et Tadashi ont mis au point une méthode permettant de déterminer efficacement la longueur critique. Si la longueur moyenne critique $\bar{l}$ peut être mesurée, la

Echantillon	FV	FR400	FR500
Nombre moyen de fragments	38,2	35,4	33,8
Longueur critique moyenne (mm)	0,68	0,73	0,77
Ecart-type (mm)	0,04	0,03	0,05

TABLEAU 3.11 – Longueurs critiques moyennes et écart-types associés

longueur critique peut s'exprimer comme [22]

$$l_c = \frac{4}{3}\bar{l} \quad (3.8)$$

Les moyens expérimentaux ne permettant pas de mesurer correctement chaque fragment de fibre après l'essai de fragmentation, c'est à partir de cette relation que la longueur critique de fibre est évaluée pour chaque essai. Connaissant la longueur utile de fibre dans l'éprouvette monofilamentaire, le nombre de fragments a été compté sur cette longueur et utilisé pour calculer la longueur moyenne des fragments. Dans le Tableau 3.11 figurent l'ensemble des paramètres mesurés et calculés pour chaque échantillon.

II.2.2 Calcul de la contrainte de cisaillement à l'interface

La mesure de la contrainte de cisaillement à l'interface permet d'apprécier, indirectement, la qualité de l'adhésion entre la fibre et le PA-6. La contrainte de cisaillement à l'interface est en effet un indicateur de la qualité du transfert de charge, qui dépend de la qualité de l'adhésion mais aussi de la résistance mécanique de la fibre considérée. Dans le cadre de l'essai de fragmentation sur éprouvette composite monofilamentaire (voir Matériaux et Méthodes), elle s'écrit :

$$\tau = \frac{\sigma_{Rfl_c} \cdot r_f}{l_c} \quad (3.9)$$

Avec τ la contrainte de cisaillement à l'interface avec le PA-6, l_c la longueur critique de fibre, r_f le rayon de la fibre et σ_{Rfl_c} la contrainte de rupture en traction de la fibre à sa longueur critique l_c . Cette grandeur est déterminée à partir des essais de traction sur mèches dont la longueur utile testée était de 60mm. A partir d'une statistique de Weibull, il est possible de les évaluer pour la longueur critique considérée. La loi de Weibull permet d'écrire :

$$\sigma_0(l) = \sigma_0(L_0) \cdot \left(\frac{L_0}{l} \right)^{(1/m)} \quad (3.10)$$

Avec $\sigma_0(L_0)$ la contrainte considérée à la longueur référence connue L_0 , $\sigma_0(l)$ la contrainte considérée à une longueur l et m le module de Weibull de la fibre. Le Tableau 3.12 présente alors les résultats obtenus. Les valeurs de résistances à la longueur référence sont celles ayant été obtenues à partir de l'essai de traction sur mèches.

Echantillon	FV	FR400	FR500
Contrainte $\sigma_R(L_0 = 60mm)$ (MPa)	4082	3841	4090
Contrainte $\sigma_R(l_c)$ (MPa)	7096	5956	7494
Longueur critique moyenne l_c (mm)	0,68	0,73	0,77
Contrainte de cisaillement à l'interface moyenne (MPa)	36,32	28,45	34,23
Ecart-type (MPa)	2,2	1,3	2,4

TABLEAU 3.12 – Valeurs des contraintes de cisaillement à l'interface avec le PA-6 et paramètres utilisés pour leur calcul

Lors du traitement des essais de traction sur monofilament par une statistique de Weibull, il avait été montré que deux modes de rupture des fibres étaient susceptibles d'exister aux faibles longueurs de fibres. Une étude de P. Zinck montrait alors qu'en-deçà d'une longueur de 10 mm, il existait bien des différences entre les distributions de probabilité de rupture calculées à partir d'une loi de probabilité unimodale ou bimodale. Dans l'essai de fragmentation ici présenté, les résistances en traction sont calculées pour une longueur inférieure au millimètre. Elles seraient donc fausses car calculées à partir d'une loi de Weibull de type unimodale. D'ailleurs, les recherches de S.R. Dai et M.R. Pigott en 1993 [23] montrent que l'utilisation d'une loi de Weibull avec des fibres de carbone peut être erronée. Les résistances en traction calculées pour différentes longueurs à partir de cette loi ont été comparées aux résistances directement mesurées à ces longueurs. De fortes variations ont été observées et il est conclu que la statistique de Weibull n'offre pas une solution adaptée au calcul des contraintes de cisaillement interfaciales. Néanmoins, l'étude ici menée est uniquement comparative et n'a pas pour objectif de déterminer les valeurs vraies de ces contraintes. Seule l'identification des éventuelles variations en termes de qualité du transfert de charge est envisagée. Et c'est pourquoi la loi de Weibull, de par sa simplicité de mise en oeuvre, constitue une bonne alternative. Les propriétés mécaniques dérivées de cette analyse figurent dans le Tableau 3.12.

La Figure 3.18 reprend les résultats Tableau 3.12 en y associant les écart-types. Les valeurs se situent aux alentours de 30 MPa, ce qui les positionne dans l'ordre de grandeur des valeurs typiquement recueillies dans la littérature allant de 30 à 100 MPa, pour des essais de fragmentation sur composites monofilamentaires à fibre de carbone avec une matrice thermoplastique [24]. La contrainte de cisaillement interfaciale est plus forte pour la fibre vierge. La bonne adhésion interfaciale et la bonne résistance en traction conduisent de façon synergétique à un transfert de charge efficace des fibres vers la matrice. L'ensimage, de type époxy, pourrait en effet agir comme un agent de couplage établissant des liaisons covalentes avec la matrice PA-6, bien que celle-ci soit de nature chimique relativement différente [25]. La baisse de la contrainte de cisaillement interfaciale de la fibre FR400 atteint 20%. Elle est principalement due à la baisse de résistance en traction de la fibre FR400 après le traitement de vapo-thermolyse. Cette baisse ne traduit donc pas forcément une moins bonne adhésion de la fibre à la matrice, même si celle-ci existe bien au vu des longueurs critiques déterminées. En effet, les résistances à rupture à la longueur critique prises en compte pour la détermination de la contrainte de cisaillement à l'interface sont

calculées à partir d'une loi de Weibull qui a tendance à magnifier les écarts initialement constatés. C'est pourquoi il est préférable de ne juger que du rapport de forme l_c/d_f (d_f le diamètre de la fibre) dans le cas où seuls les effets de l'adhésion sur le transfert de charge veulent être étudiés.

La fibre FR500 montre une baisse moins significative, environ 6%. Les résistances en traction à la longueur critique de fibre étant quasiment les mêmes, celles-ci ne peuvent justifier cette limitation du transfert de charge. Les différences observées sur les longueurs critiques de fibres en revanche sont un peu plus conséquentes. L'origine de la baisse de la capacité de transfert de charge est donc la moins bonne adhésion de la fibre FR500 à la matrice PA-6 comparativement aux deux autres échantillons et particulièrement la fibre vierge. Les analyses XPS ont montré que sur la fibre FR500, l'ensimage n'était plus présent. Son absence limiterait la création de liaisons avec la matrice. De même, la surface spécifique de la fibre FR500 est en retrait par rapport aux deux autres échantillons. L'adhésion spécifique et l'adhésion mécanique seraient donc affectées par le traitement de vapo-thermolyse au travers de modifications physico-chimiques de surface. Afin de vérifier ces propos, l'influence du rapport oxygène/carbone et de la surface spécifique sur l'adhésion et donc le transfert de charge est discutée dans un paragraphe ultérieur.

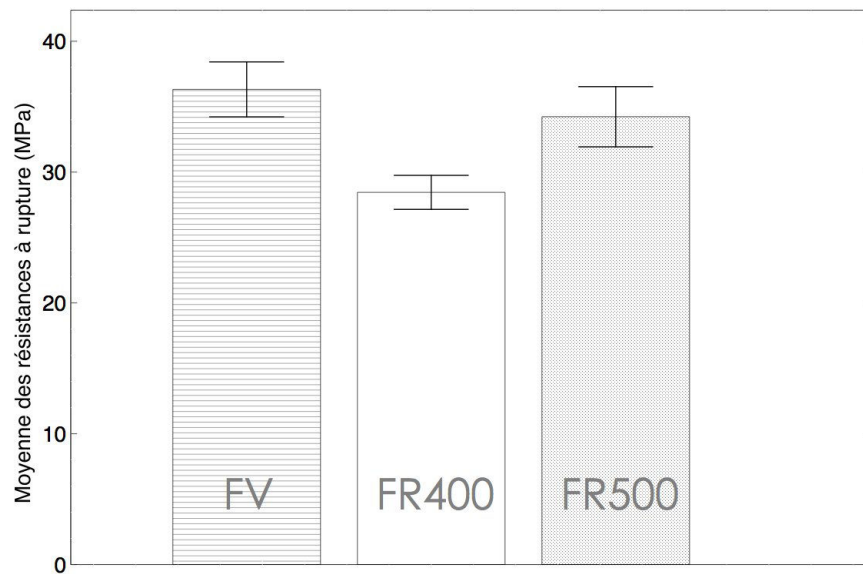


FIGURE 3.18 – Contraintes de cisaillement interfaciales des échantillons et écart-types correspondants

II.2.3 Discussion sur la fiabilité des tests micro-mécaniques

La fiabilité des tests micro-mécaniques et leur aptitude à transcrire la distribution des contraintes dans le composite réel font l'objet de nombreuses discussions dans la littérature. Outre la mise en place expérimentale compliquée, notamment au niveau de la préparation des échantillons, il est vrai que l'état de contrainte dans lequel se trouve le mono-filament utilisé dans ces essais n'est pas réellement comparable à celui du composite global : les interactions entre fibres voisines sont ignorées. Ainsi, ces essais ne peuvent

donner une valeur absolue de la résistance interfaciale en cisaillement (IFSS) : celle-ci varie selon le type d'essai, l'expérimentateur ou même le protocole expérimental. La plus significative des études à ce sujet a été menée dans douze universités différentes [26] afin de comparer les résultats des principales techniques d'analyse micro-mécaniques (fragmentation, déchaussement, micro-goutte et micro-indentation). Les essais ont tous été effectués à partir des mêmes matériaux, des mêmes traitements de surface et mêmes protocoles expérimentaux. L'influence d'un traitement de surface sur l'adhésion interfaciale est difficile à quantifier. On observe en effet de fortes variations dans la mesure de l'IFSS pour les mêmes systèmes, y compris pour un même type d'essai. La Figure 3.19 illustre clairement ces conclusions.

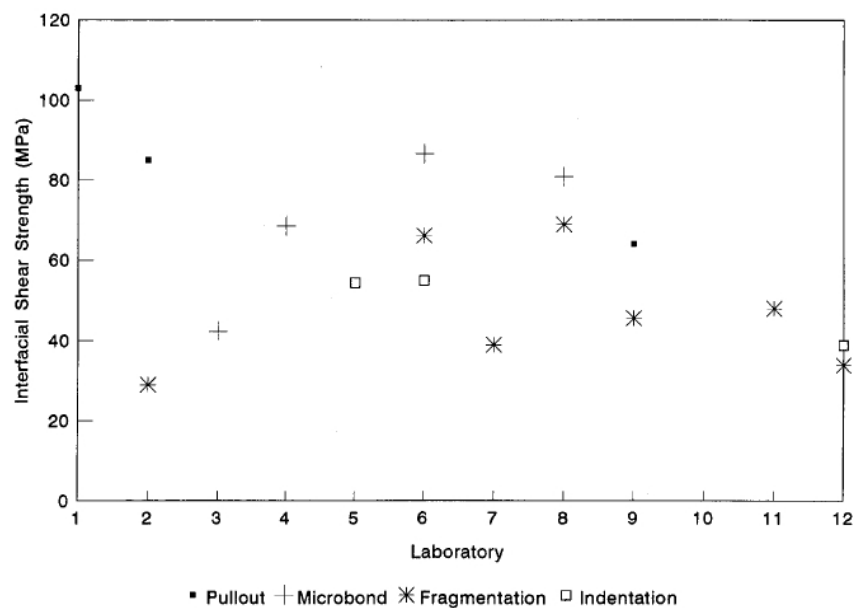


FIGURE 3.19 – Confrontation des résultats d'IFSS obtenus pour plusieurs essais micro-mécaniques dans douze universités différentes, sur composites carbone/époxy

D'autres travaux conduits par l'Université de Californie à Los Angeles soulignent des différences allant jusqu'à 50% entre les essais de déchaussement et de fragmentation [27]. Des explications relatives à la nature même de l'expérimentation ont été avancées. Dans un cas, c'est la contrainte de cisaillement minimum pouvant provoquer un décollement fibre/matrice qui est mesurée et dans l'autre, la contrainte de cisaillement au moment où la fragmentation de la fibre est critique.

Il est donc délicat de quantifier intrinsèquement la qualité de l'interface. Néanmoins, les essais micro-mécaniques permettent d'obtenir des résultats intéressants sur cette interface dans la mesure où le travail, toujours effectué dans les mêmes conditions, est comparatif (choix d'un traitement de surface, optimisation du traitement...).

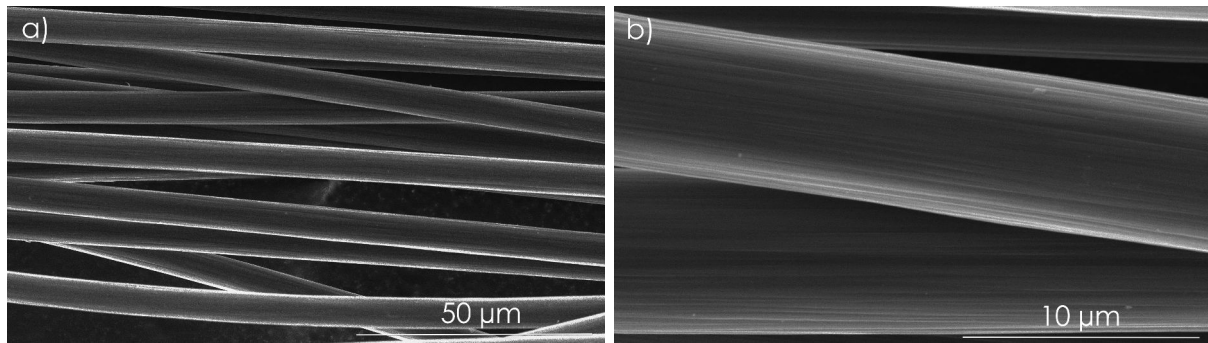


FIGURE 3.20 – Analyse microscopique de l'état de surface des fibres FR500-ox aux grossissements $\times 1000$ (a) et $\times 5000$ (b)

II.3 Effet du taux d'oxygène en surface sur l'adhésion fibre/matrice

II.3.1 Application d'un traitement de surface oxydant sur la fibre FR500

Le carbone est peu réactif et présente naturellement une faible adhérence vis-à-vis d'une matrice polymère. Les fibres de carbone sont donc fabriquées de façon à ce qu'elles présentent une adhérence améliorée. Cette condition est obtenue en traitant la fibre en surface par un procédé physique ou chimique. Avec comme finalité une amélioration de l'adhésion fibre/matrice de la fibre FR500, un traitement de surface oxydant a été appliqué sur cette fibre. Il consiste en une oxydation sous air à 450°C d'une durée d'une heure. Il devrait avoir pour effet de créer des fonction chimiques polaires qui sont essentiellement des dérivés d'oxydation du carbone, c'est-à-dire des fonctions hydroxyle, cétone et carboxyle. La fibre issue de ce traitement est nommée FR500-ox.

Contrôle morphologique de la fibre FR500 oxydée De la même manière et dans la logique des travaux présentés jusqu'ici, un contrôle visuel par MEB a été effectué sur les fibres FR500-ox. La Figure 3.20 présente les clichés obtenus. Ils ne montrent aucun signe de changement morphologique. Les surfaces sont lisses, propres et similaires à celles des fibres FR500. Par ailleurs, aucun signe d'endommagement ou dégradation n'est observé. Le diamètre moyen de la fibre a également été contrôlé. Il est le même que celui de la fibre FR500, soit $6,9\ \mu\text{m}$.

Contrôle des propriétés mécaniques L'oxydation des fibres de carbone a pour principal effet d'apporter de l'oxygène en surface. Or la tenue mécanique de la fibre de carbone est principalement due à sa structure et sa forte teneur en carbone. L'apport d'oxygène pourrait ainsi contribuer à une baisse de sa résistance en traction. La résistance en traction de la fibre FR500-ox a été mesurée au moyen de l'essai sur mèche, dans les mêmes conditions que les autres échantillons de cette étude. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.13. Une légère baisse est observée et n'est pas surprenante. L'enjeu est de savoir si cette baisse se répercutera sur la qualité du transfert de charge ou bien si, au contraire, l'apport d'oxygène en surface et les éventuelles modifications physiques permettront de la compenser, voire de la surpasser.

Fibre	Traitement	Diamètre moyen (μm)	σ_R (MPa)
FR500-ox	450°C sous air (1h)	6,9	3736

σ_R représente la moyenne des résistances à rupture (MPa)

TABLEAU 3.13 – Propriétés des fibres de carbone FR500-ox

Echantillon	FV	FR400	FR500	FR500-ox
Rapport O/C	0,175	0,152	0,099	0,119
Surface spécifique (m ² /g)	14,49	14,6	10,86	19,25

TABLEAU 3.14 – Rapport O/C et surface spécifique de l'ensemble des échantillons

II.3.2 Modifications physico-chimiques induites par un traitement de surface oxydant

Propriétés de surface Le Tableau 3.14 reprend les propriétés de surface (rapport O/C et surface spécifique) des différents échantillons étudiés jusqu'ici auxquelles ont été intégrées celles de la fibre FR500-ox, la fibre FR500 ayant été soumise à un traitement de surface oxydant.

Le rapport O/C de l'échantillon a sensiblement augmenté, passant de 0,099 à 0,119 soit environ 20% d'augmentation. Il n'y a pas eu de changement notables dans la nature des fonctions chimiques enregistrées à la surface de la fibre. Seul leur nombre a sensiblement augmenté, ce qui indique que l'oxydation a bien eu lieu pendant ce traitement. En termes de surface spécifique, une nette augmentation a été enregistrée. Elle indique que le traitement de surface oxydant agit à la fois sur la morphologie de la fibre et sur sa chimie de surface. Ces deux leviers devraient permettre d'influer sur la qualité de l'adhésion à l'interface.

Transfert de charge Le Tableau 3.15 rend compte des différentes contraintes de cisaillement à l'interface mesurées pour chacun des échantillons. La fibre FR500-ox n'enregistre aucune augmentation comparativement à la fibre FR500. En réalité, le transfert de charge se fait mieux, mais la fibre étant moins résistante, la charge totale transférée d'une fibre à la matrice n'est pas plus importante pour la fibre FR500-ox que pour la fibre FR500. C'est ce que laissent penser les valeurs de longueur critiques mesurées. L'oxydation sous air, en tant que traitement de surface, a donc bien contribué à améliorer le transfert de charge par une meilleure adhésion de la fibre à la matrice. Cette amélioration est probablement une combinaison de la contribution des défauts de surface créés par le traitement et mis en évidence par l'augmentation de la surface spécifique, mais aussi de l'introduction de fonctions chimiques polaires mise en évidence par l'augmentation de la concentration en oxygène en surface de la fibre. Cependant, cette amélioration se fait au dépend de la résistance mécanique de la fibre. Les propriétés interfaciales ne sont donc, au final, pas améliorées.

Echantillon	FV	FR400	FR500	FR500-ox
Contrainte de cisaillement à l'interface moyenne (MPa)	36,3	28,5	34,2	34,2
Ecart-type (MPa)	2,2	1,3	2,4	2,4
Intervalle de confiance à 95% (MPa)	[36,3 ±2, 5]	[28,5 ±1, 5]	[34,2 ±2, 7]	[34,2 ±2, 7]
Longueur critique moyenne l_c (μm)	0,68	0,73	0,77	0,75
Ecart-type (μm)	0,04	0,03	0,05	0,05
Rapport de forme critique l_c/d_f	99,1	106,2	111,1	108,5
Ecart-type	5,1	4,2	6,6	6,4
Intervalle de confiance à 95% (MPa)	[99,1 ±5, 9]	[106,2 ±4, 8]	[111,1 ±7, 5]	[108,5 ±7, 3]

TABLEAU 3.15 – IFSS et paramètres associés de l'ensemble des échantillons

II.3.3 Mise en évidence de l'effet du taux d'oxygène sur la qualité de l'adhésion

Deux phénomènes régissent globalement la qualité de l'adhésion entre la fibre et la matrice : l'ancrage mécanique, et les interactions physico-chimiques comme l'établissement de liaisons covalentes entre la fibre et la matrice. L'influence du traitement de vapo-thermolyse sur ces deux aspects a été évaluée via les mesures XPS et BET. La Figure 3.21 présente alors l'évolution du rapport de forme critique l_c/d_f , avec d_f le diamètre de la fibre, en fonction du rapport O/C. En effet, pour un couple fibre/matrice donné, ce rapport est fortement dépendant du niveau d'adhésion de ce couple [28]. Pour un système donné, plus la longueur critique de fibre est petite, meilleure est l'adhésion. Il en est donc de même pour le rapport de forme critique. Le principal avantage de l'utilisation de ce rapport est l'exclusion des fluctuations dues aux variations de résistance mécanique des fibres lors du calcul de l'IFSS. Ce rapport ne tient donc compte que du caractère adhésif de la fibre à la matrice.

L'adhésion de la fibre à la matrice est meilleure lorsque le rapport O/C est plus important, c'est-à-dire lorsque la concentration en oxygène à la surface de la fibre est plus importante. L'évolution n'est pas linéaire mais la tendance est claire, notamment au-delà d'un rapport O/C supérieur à 0,16. Un apport d'oxygène en surface, contribue à une meilleure compatibilité chimique entre la surface de la fibre et la matrice. Il en résulte un transfert de charge de la fibre à la matrice plus efficace. Sur la Figure 3.21, l'effet de la variation de la surface spécifique semble être moins clair. Il n'y a pas de tendance globale qui conduirait à penser que les variations de surface spécifique mesurées ont un rôle clair sur la qualité de l'adhésion entre la fibre et la matrice. Afin de vérifier ces propos et d'identifier dans quelle mesure chacun de ces aspects contribue à améliorer l'adhésion interfaciale, une analyse de variance est mise en oeuvre et permettra de conduire une étude plus fine de l'influence de ces deux paramètres (rapport O/C, surface spécifique).

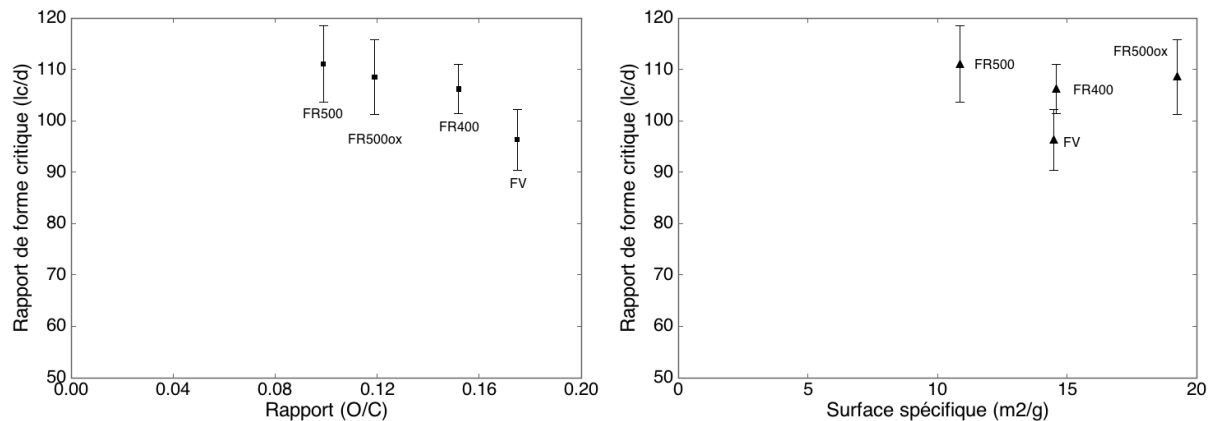


FIGURE 3.21 – Evolution du rapport de forme critique suivant le rapport O/C (a) et la surface spécifique (b) et intervalles de confiance à 95% sur la moyenne associés

L'analyse de variance L'ANOVA (ANalysis of VAriance) est un outil entrant dans le cadre général du modèle linéaire et où une variable quantitative est expliquée par une ou plusieurs variables qualitatives. L'objectif est alors de comparer les moyennes empiriques de la variable quantitative observées pour différentes catégories d'unités statistiques. Ces catégories sont définies par l'observation des facteurs. Il s'agit donc de savoir si un facteur ou une combinaison de facteurs (interactions ...) a un effet sur la variable quantitative. L'analyse de variance apparait comme un cas particulier de la régression linéaire multiple en associant à chaque modalité une variable indicatrice et en cherchant à expliquer une variable quantitative par ces variable indicatrices. L'analyse de variance doit son nom au fait que ce test statistique est fondé sur des comparaisons de sommes de carrés de variation.

L'analyse de variance est souvent utilisée pour analyser des données issues d'une planification d'expérience au cours de laquelle l'expérimentateur a la possibilité de contrôler à priori les niveaux des facteurs. Ceci conduit en particulier à construire des facteurs orthogonaux deux à deux afin de minimiser la variance des estimateurs. Ce ne sera pas le cas dans l'analyse ici effectuée, le rapport (O/C) et la surface spécifique des fibres étudiées, qui seront les deux facteurs, étant difficiles à contrôler.

Mise en oeuvre de l'analyse de variance Avant d'entamer une analyse de variance à deux facteurs considérant les effets de la surface spécifique et du rapport O/C cumulés, deux analyses sont conduites distinctivement pour chacun de ces facteurs. Il s'agit donc de deux analyses de variance à un facteur testant chacune l'effet d'un facteur "contrôlé" (surface spécifique et rapport O/C) ayant p modalités sur les moyennes d'une variable quantitative (la moyenne des rapports de forme critiques). L'ensemble des détails relatifs aux conditions d'application de l'analyse (indépendance des variable et normalité des variables quantitatives) ainsi qu'au principe mathématique du test de comparaison des variances n'est pas explicité ici. Si le lecteur le souhaite, il pourra se renseigner à partir des références [29, 30].

Les hypothèses de travail sont les suivantes :

- H_O^1 : il n'existe pas de lien entre l_c/d_f et rapport O/C,

Résumé de l'ajustement $l_c/d_f = f(O/C)$

R^2 ajusté	0,86
Somme des carrés	79,7
Dont résidus	7,7
Estimation des coefficients	
Constante	125,9 $\pm$ 4,7
Rapport O/C	-145,8 $\pm$ 33,5

Résumé de l'ajustement $l_c/d = f(\text{surface spécifique})$

R^2 ajusté	-0,5
Somme des carrés	79,7
Dont résidus	78,6
Estimation des coefficients	
Constante	108,8 $\pm$ 15,9
Surface spécifique	-0,2 $\pm$ 1,1

TABLEAU 3.16 – Résumés des ajustements et estimations des coefficients correspondants

- H_0^2 : il n'existe pas de lien entre l_c/d_f et surface spécifique,
- H_1^1 : il existe un lien entre l_c/d_f et rapport O/C,
- H_1^2 : il existe un lien entre l_c/d_f et surface spécifique.

A partir d'une régression linéaire effectuée par la méthode des moindres carrés, il est possible d'estimer les paramètres d'un modèle linéaire du rapport de forme critique. Les données utilisées pour le calcul de l'estimation de ces paramètres sont celles qui ont été mesurées jusqu'ici : rapport O/C, surface spécifique et rapport de forme critique pour chacun des échantillons. Le Tableau 3.16 présente un résumé des principaux résultats des deux régressions linéaires effectuées.

Dans une analyse de régression, le coefficient de détermination ajusté R^2 indique si le modèle établi ajuste correctement les données. En d'autres termes, il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées. Il est compris entre 0 et 1. S'il vaut 1, l'équation de la droite de régression est capable de déterminer 100% de la distribution des points. Pour l'ajustement de l_c/d_f au rapport O/C, il est de 0,86, ce qui signifie que l'ajustement est bon sans être optimal. Pour l'ajustement de l_c/d_f à la surface spécifique, il est de -0,47, ce qui laisse penser qu'il n'y a pas de lien entre ces deux variables. En effet, soit le modèle linéaire n'est pas du tout adapté à cette modélisation, soit la surface spécifique n'a pas d'effet sur le rapport de forme critique. La Figure 3.22 oppose le rapport de forme critique observé et celui prévu par les deux modèles. Les résidus sont dix fois moins importants pour l'ajustement de $l_c/d_f = f(O/C)$.

Le Tableau 3.17 montre le résultat du test des effets des facteurs (rapport O/C, surface spécifique). Il est en effet indispensable de soumettre l'estimation des facteurs à un test

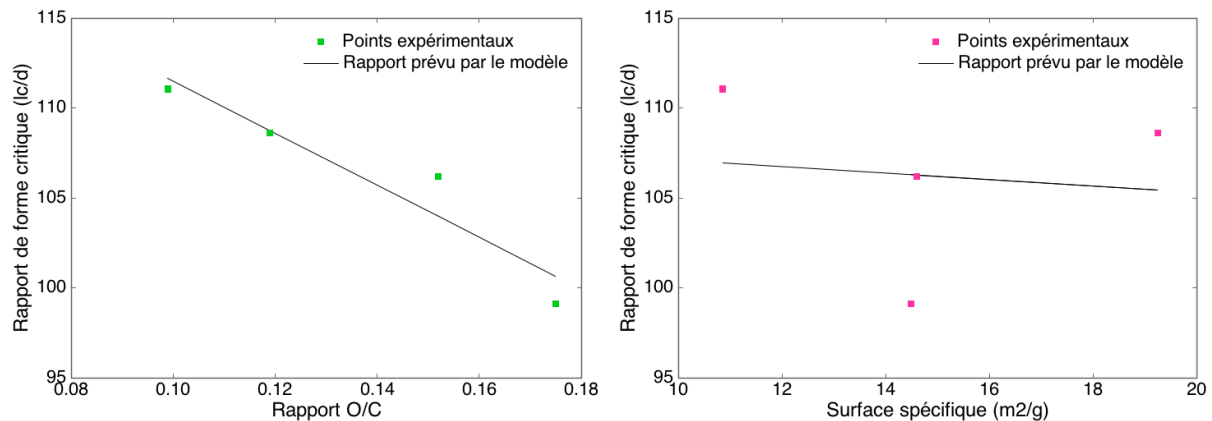


FIGURE 3.22 – Evolution du rapport de forme critique suivant le rapport O/C (a) et la surface spécifique (b). Points expérimentaux et valeurs prévues par les modèles

de probabilité, sous peine d'accepter une hypothèse alors que celle-ci est fausse, ou bien de la rejeter alors que celle-ci est vraie. Afin de tester les effets d'un facteur, on utilise la p-value. La p-value est la probabilité, sous H_0 , d'obtenir une statistique aussi extrême que la valeur observée sur l'échantillon. Pour un seuil de significativité α donné, on compare p et α afin d'accepter ou rejeter H_0 .

- Si $p \leq \alpha$, on va rejeter l'hypothèse H_0 en faveur de H_1 ,
- Si $p > \alpha$, on va rejeter H_1 en faveur de H_0 .

On peut alors interpréter la p-value comme le plus petit seuil de significativité pour lequel l'hypothèse nulle est acceptée. Dans le Tableau 3.17 on voit que la p-value de l'effet du facteur (Surface spécifique) est de 0,88 ce qui signifie que sous l'hypothèse H_0^2 les résultats observés sont très probables. La valeur de la p-value de 88% est bien supérieure au seuil de 5%. D'ailleurs, le coefficient associé à l'effet de la surface spécifique sur la rapport de forme critique est quasiment nul. Au contraire, la p-value de l'effet du facteur (Rapport O/C) est de 0,049, ce qui signifie que sous l'hypothèse H_0^1 , les résultats observés sont peu probables (4,9%). L'hypothèse H_1^1 est alors privilégiée puisque cette valeur reste légèrement inférieure au seuil de confiance usuel α de 5%. L'effet du facteur (rapport O/C) sur le rapport de forme critique peut alors être considéré comme étant significatif. Pour ces raisons, il n'est pas nécessaire d'aller plus loin dans l'analyse, la surface spécifique n'ayant aucun effet, dans le cadre de cette étude, sur la qualité du transfert de charge. En tenant compte du sens physique de cette analyse, une autre forme de modèle ne saurait être considérée.

Pour une interprétation plus large, l'effet de la variation de la surface spécifique de la fibre sur la qualité du transfert de charge semble être moins évident que celui de la variation du rapport O/C. Le degré d'oxydation de la fibre semble avoir un effet plus significatif dans l'évolution de l'IFSS que sa surface spécifique. L'adhésion physique est pourtant un des leviers connus pour améliorer l'adhésion. C'est ce qui pousse à croire que les valeurs mesurées de surface spécifique sont en réalité regroupées et qu'il n'existe pas de différence réelle ou bien, si elle existe, pas assez importante pour contribuer à une amélioration du transfert de charge. Des niveaux d'activation bien supérieurs à ceux obtenus devraient être

Test des effets

Source	Estimation	Somme des carrés	p-value
Rapport O/C	-144,75	11,53	0,049
Surface spécifique	-0,18	1,06	0,883

TABLEAU 3.17 – Résultats du test des effets des facteurs (Rapport O/C et Surface spécifique)

atteints pour y arriver. Dans cette logique, la matrice thermoplastique PA-6 utilisée, bien plus visqueuse que les résines thermodurcissables, ne réussirait pas à imprégner correctement les défauts de surface créés par le traitement thermo-oxydatif d'où l'absence de gain réel en termes d'adhésion et donc de transfert de charge. En revanche, la concentration en oxygène à la surface de la fibre peut avoir une influence sur la qualité du transfert de charge bien qu'au final la performance de la fibre FR500-ox soit la même que celle de la fibre FR500 meilleure mécaniquement.

II.3.4 Bilan

Dans cette partie, il a été question d'étudier la qualité du transfert de charge de la fibre recyclée vers la matrice polyamide PA-6 mise en oeuvre. Deux facteurs influent cette capacité à transférer la charge imposée à un composite de la fibre vers la matrice : la résistance de la fibre, et l'adhésion de la fibre à la matrice. Il est toutefois délicat de savoir dans quelle mesure l'un ou l'autre de ces deux paramètres y contribue. La fibre référence, c'est-à-dire la fibre vierge, présente la meilleure capacité de transfert de charge : il s'agit de la fibre ayant la meilleure résistance en traction, et l'ensimage de type époxy est une possible contribution à la création de ponts chimiques entre la fibre et la matrice menant à une meilleure adhésion interfaciale. La fibre FR500 est la fibre issue d'un traitement de vapo-thermolyse à 500°C. Cette fibre possède la même résistance en traction que la fibre référence. Elle est également particulièrement propre ; la quasi-totalité de la résine initiale a été éliminée et aucun résidu n'est visible à sa surface. Cependant, l'ensimage n'a pu être conservé pendant le traitement de vapo-thermolyse dont elle est issue. Et c'est probablement cette perte qui tend à diminuer légèrement son adhésion avec la matrice polyamide, et par conséquent sa capacité de transfert de charge. Néanmoins, la baisse de contrainte de cisaillement interfaciale n'est que de 6% par rapport à la fibre vierge.

Un traitement thermo-oxydatif a été appliqué en vue d'améliorer la qualité d'adhésion interfaciale de la fibre FR500 et ainsi combler la perte enregistrée. Une étude statistique a permis de mettre en évidence l'effet de la concentration en oxygène à la surface de la fibre sur l'adhésion avec la matrice. Plus la quantité d'oxygène est importante, meilleur est le transfert de charge. Les fonctions chimiques polaires de surface sont favorables à la création de liaisons chimiques avec la matrice polymère. Toutefois, le traitement thermo-oxydatif a contribué à dégrader la résistance mécanique de traction de la fibre FR500 entraînant l'annihilation de l'effet du gain d'adhésion fibre/matrice sur le transfert de charge.

III Conclusion du Chapitre 3

Au cours de ce chapitre, les performances de fibres de carbone issues du traitement de composites par vapo-thermolyse ont été situées. Dans un premier temps, la difficulté d'obtenir des résultats fiables en termes de résistances mécaniques de traction des fibres a largement été soulignée. Obtenir une valeur vraie de la résistance est délicat et de nombreux paramètres et sources d'erreurs peuvent venir perturber les résultats. Néanmoins, dans le cadre d'une étude comparative, l'essai sur mèche, statistiquement représentatif, montre que la vapo-thermolyse permet de récupérer des fibres intègres mécaniquement grâce à un état de surface particulièrement propre. Ce n'est néanmoins pas le seul critère garant des bonnes performances d'un composite renforcé de ces fibres. A l'échelle de la fibre, ses propriétés de surface peuvent avoir une influence directe sur les performances du composite au travers du transfert de charge. Ce transfert de charge dépend non seulement de la résistance mécanique de la fibre mais aussi de son caractère adhésif à la matrice mise en oeuvre. Pour cela, des essais de fragmentation sur composites monofilamentaires ont été mis en oeuvre afin de déterminer les contraintes de cisaillement interfaciales des différents échantillons considérés. Celles-ci ont été confrontées aux différentes analyses de surface effectuées et ont montré que la fibre FR500 ne souffrait que d'une très légère baisse de l'IFSS. Un traitement thermo-oxydantif a été entrepris pour combler cette perte mais n'a pas permis d'améliorer considérablement le transfert de charge car la résistance mécanique de la fibre a été dégradée au cours de ce traitement. Ainsi, la fibre FR500 sera mise en oeuvre telle quelle pour la fabrication de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées. Cette fibre présente une surface particulièrement propre, et c'est un critère important puisque d'éventuels résidus de résine rendent la fibre rigide, et donc difficile à remettre en oeuvre, à manipuler. Les différences observées en termes d'adhésion et de transfert de charge restent minimales, d'autant plus si l'on tient compte des erreurs mesurées pendant l'essai de fragmentation sur composite monofilamentaire. Le prochain chapitre tentera donc de vérifier si les propriétés du composite, à l'échelle macroscopique, en seront véritablement affectées.

Références bibliographiques du Chapitre 3

- [1] S. PIMENTA et S.T. PINHO : The effect of recycling on the mechanical response of carbon fibres and their composites. *Composites Structures*, 94:3669–3684, 2012.
- [2] HTTP ://WWW.HEXCEL.COM/RESOURCES/DATASHEETS : Hextow® carbon fiber data sheets. [dernier accès mai 2014].
- [3] B. JOURDAIN : Probabilités et statistiques. Rapport technique, CERMICS, Ecole des Ponts PariTech, 2013.
- [4] G. JIANG, S.J. PICKERING, E.H. LESTER, T.A. TURNER, K.H. WONG et N.A. WARRIOR : Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol. *Composites Science and Technology*, 69:192–198, 2009.
- [5] D. ROUBY : Résistance mécanique des solides fragiles. statistique de weibull. Mémoire de D.E.A., Polycopié de cours de l'INSA de Lyon, 2005.
- [6] G. OLIVEUX, J.-L. BAILLEUL et E. Le Gal La SALLE : Chemical recycling of glass fibre reinforced composites using subcritical water. *Composites : part A*, 43:1809–1818, 2012.
- [7] S. DENG, L. YE, Y.-W. MAI et H.-Y. LIU : Evaluation of fibre tensile strength and fibre/matrix adhesion using single fibre fragmentation tests. *Composites part A*, 29:423–434, 1998.
- [8] W. WEIBULL : A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of Applied Mechanics*, 18:293, 1951.
- [9] R. PINERO-HERNANZ : Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, 46:83–92, 2008.
- [10] L.M. SURHONE : *Weibull Distribution*. BetaScript Publishing, 2010.
- [11] C.P. BEETZ : The analysis of carbon fibres strength exhibiting multiple modes of failure. *Fibre Science Technology*, 16:45–59, 1982.
- [12] T. JUNG, R.V. SUBRAMANIAN et V.S. MANORANJAN : Prediction of fibre strength at the critical length : a simulation and experimental verification for bimodally distributed carbon fibre strength. *Journal of Materials Science*, 28:4489–4496, 1993.
- [13] D. LOIDL, O. PARIS, H. RENNHOFFER, M. MÜLLER et H. PETERLIK : Skin-core structure and bimodal weibull distribution of the strength of carbon fibers. *Carbon*, 45:2801–2805, 2007.
- [14] R. DANZER : Some notes on the correlation between fracture and defect statistics : Are weibull statistics valid for very small specimens? *Journal of European Ceramic Society*, 26:3043–3049, 2006.
- [15] P. ZINCK : Sample size dependence of flaw distributions for the prediction of brittle solids strength using additive weibull bimodal. *Engineering fracture Mechanics*, 78:1323–1327, 2011.
- [16] El. L. ASLOUN, J.B. DONNET, G. GUILPAIN, M. NARDIN et J. SCHULTZ : On the estimation of the tensile strength of carbon fibres at short lengths. *Journal of Materials Science*, 24:3504–3510, 1989.

- [17] J.L. THOMASON : On the application of weibull analysis to experimentally determined single fibre strength distributions. *Composites Science and Technology*, 77:74–80, 2013.
- [18] M. R'MILI, N. GODIN et J. LAMON : Flaw strength distributions and statistical parameters for ceramic fibers : the normal distribution. *Physical Review E*, 85, 2012.
- [19] T. TAGAWA et T. MIYATA : Size effects on tensile strength of carbon fibers. *Materials Science and Engineering A*, 238:336–342, 1997.
- [20] M. R'MILI, M. MOEVUS et N. GODIN : Statistical fracture of e-glass fibres using a bundle tensile test and acoustic emission monitoring. *Composites Science and Technology*, 68:1800–1808, 2008.
- [21] I. KRUCINSKA et W. ZUREK : The influence of fibre irregularity on the tensile properties of carbon and glass fibres. *Composites Science and Technology*, 54:169–175, 1995.
- [22] T. OHSAWA, A. NAKAYAMA, M. MIWA et A. HASEGAWA : Temperature dependence of critical fiber length for glass fiber-reinforced thermosetting resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 22:3203–3212, 1978.
- [23] S.-R. DAI et M.R. PIGGOTT : The strengths of carbon and kevlar fibres as a function of their lengths. *Composites Science and Technology*, 49:81–87, 1993.
- [24] S. ERDEN, K.K.C. HO, S. LAMORINIERE, A.F. LEE, H. YILDIZ et A. BISMARCK : Continuous atmospheric plasma oxidation of carbon fibres : influence of the fibre surface and bulk properties and adhesion to polyamide 12. *Plasma Chem Plasma Process*, 30:471–487, 2010.
- [25] N. FENG, X. WANG et D. WU : Surface modification of recycled carbon fibre and its reinforcement effect on nylon 6 composites : mechanical properties, morphology and crystallization behaviors. *Current Applied Physics*, 2013.
- [26] M. J. PITKETHLY, J.P. FAVRE, U. GAUR, J. JAKUBOWSKI, S.F. MUDRICH et D.L. CALDWELL : A round-robin programme on interfacial tests methods. *Composites Science and Technology*, 48:205–214, 1993.
- [27] X.-F. ZHOU, H.D. WAGNER et S.R. NUTT : Interfacial properties of polymer composites measured by push-out and fragmentation tests. *Composites : Part. A*, 32:1543–1551, 2001.
- [28] M. NARDIN et J. SCHULTZ : Effect of elastic moduli and interfacial adhesion energy on the critical fibre aspect ratio in single-fibre composites. *Journal of Materials Science*, 12:1245–1247, 1993.
- [29] G. SAPORTA : *Probabilités, analyse des données et statistique*. 2006.
- [30] J.-M. AZAÏS et J.-M. BARDET : *Le modèle linéaire par l'exemple : régression, analyse de la variance et plans d'expérience*. 2005.

Chapitre 4

Recyclage des fibres : mise en oeuvre par injection et thermocompression

Sommaire

I	Mise en oeuvre de fibres courtes par extrusion et injection	132
I.1	Développement du procédé de mise en oeuvre pour les fibres recyclées . .	132
I.1.1	Identification des contraintes liées à la mise en oeuvre de fibres recyclées	132
I.1.2	Choix des matériaux	133
I.2	Contrôle des échantillons après mise en oeuvre	134
I.2.1	Observations microscopiques	134
I.2.2	Taux de fibre et porosité	134
I.2.3	Taux de cristallinité	136
I.3	Performances mécaniques en traction	137
I.3.1	Eprouvettes sèches	138
I.3.2	Eprouvettes humides	139
I.3.3	Faciès de rupture	140
I.4	Prévision des propriétés mécaniques	143
I.4.1	Modèles de prévision des propriétés mécaniques	143
I.4.2	Détermination d'un coefficient de longueur moyenne	144
I.4.3	Détermination d'un tenseur d'orientation	145
I.4.4	Mise en oeuvre des modèles	146
I.5	Bilan	148
II	Mise en oeuvre de fibres mi-longues par thermocompression	149
II.1	Développement du procédé de mise en oeuvre pour les fibres recyclées . .	149
II.1.1	Fabrication de mats à orientation aléatoire à l'échelle laboratoire .	149
II.1.2	Fabrication de mats à orientation aléatoire à l'aide d'un prototype industriel	150
II.1.3	Identification des contraintes liées à la mise en oeuvre de fibres recyclées	150
II.1.4	Choix des matériaux	150
II.2	Contrôle des échantillons après mise en oeuvre	151
II.2.1	Observations microscopiques	151
II.2.2	Taux de fibre et porosité	152
II.2.3	Taux de cristallinité	153
II.3	Etude du comportement mécanique	154
II.3.1	Résultats des essais mécaniques de traction	154

II.3.2	Etude du comportement mécanique des composites PA6/FV . . .	155
II.3.3	Etude du comportement mécanique des composites PA6/FVD et FR500	156
II.3.4	Hétérogénéité du comportement mécanique	158
II.4	Perspectives de développement	160
II.4.1	Importance du rôle de l'architecture sur les propriétés mécaniques	161
II.4.2	Essais mécaniques sur composites fabriqués à partir de mats de qualité industrielle	161
II.4.3	Prévision du module élastique	164
II.5	Bilan	165
III	Conclusion du Chapitre 4	166
	Références bibliographiques du Chapitre 4	167

L'aboutissement du précédent chapitre a permis de mieux connaître et situer les performances offertes par les fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse. Afin d'aller plus loin dans cette démarche, la formulation de composites thermoplastiques à partir de ces fibres est ici envisagée et permettra de connaître les opportunités que peuvent offrir ce type de composites. Le recyclage des matériaux composites à fibres de carbone conduit à l'obtention de fibres mi-longues, discontinues. Deux voies de mises en oeuvre sont alors considérées pour réaliser de nouveaux matériaux composites : la fabrication de granulés thermoplastiques renforcés par extrusion destinés à être injectés ; la fabrication de mats à orientation aléatoire destinés à être mis en oeuvre par estampage (*TRE - Thermoplastique Renforcé Emboutissable*) avec des films thermoplastiques. Il convient alors d'étudier les caractéristiques de ces matériaux composites pour, dans un temps futur, exploiter leurs particularités pouvant leur conférer un domaine de compétitivité face aux matériaux composites classiques contenant des fibres de carbone ou de verre neuves.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la mise en oeuvre des fibres de carbone par extrusion puis injection. Il s'agira de maîtriser la phase d'élaboration et d'identifier les paramètres clés pouvant avoir un impact sur les propriétés mécaniques des composites. En effet, les particularités des fibres peuvent considérablement moduler les performances finales du matériau. Il conviendra alors d'analyser l'influence de la variabilité du renfort. In fine, la caractérisation mécanique des divers échantillons permettra de situer les performances des composites à fibres recyclées par rapport à un matériau commercial ou bien élaboré à partir de fibres neuves. Dans une seconde partie, la même démarche sera adoptée au cas de la mise en oeuvre des fibres recyclées par thermocompression.

I Mise en oeuvre de fibres courtes par extrusion et injection

I.1 Développement du procédé de mise en oeuvre pour les fibres recyclées

I.1.1 Identification des contraintes liées à la mise en oeuvre de fibres recyclées

La mise en oeuvre de fibres de carbone recyclées par extrusion présente quelques contraintes inhérentes à la forme des fibres. En sortie du réacteur de vapo-thermolyse, elles se présentent sous forme d'amas de fibres d'une longueur d'environ un centimètre, comme le montre la Figure 4.1. L'extrusion de granulés renforcés de fibres nécessite une étape préalable de mélange des deux constituants, fibre et matrice thermoplastique. L'homogénéité du mélange est importante dans la mesure où elle peut directement avoir un impact sur les propriétés morphologiques des granulés extrudés, et donc sur les propriétés mécaniques des composites injectés à partir de ces granulés. Plusieurs moyens de mélange existent. Le pré-mélange consiste à effectuer un mélange des granulés thermoplastiques et des fibres de carbone avant de l'introduire dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse. L'importante différence de taille des deux constituants ne permet cependant pas d'obtenir un mélange homogène. Les granulés ont classiquement une longueur d'environ 3 mm alors que les fibres ont une longueur d'environ un centimètre. Le prémélange mène ainsi à l'obtention de zones très riches en granulés, et d'autres très riches en fibres, rendant

cette solution inadaptée. La présence d'amas de fibres mène systématiquement à une obstruction de la zone d'alimentation de l'extrudeuse. Plus largement, aucune autre solution n'est réellement adaptée au vu des moyens disponibles et de la longueur de fibre utilisée. Pourtant, la conservation de cette longueur semble être intéressante dans la mesure où l'important cisaillement auquel seront soumises les fibres durant les phases d'extrusion et d'injection aura pour effet une diminution importante de la longueur des fibres. C'est pourquoi une introduction manuelle a été le meilleur compromis. Elle consiste à introduire des pré-mélanges de petites quantités manuellement, à intervalles de temps réguliers, et directement dans la zone d'alimentation de la vis. Ceci a notamment permis d'éviter un fort encombrement de la vis dû à d'éventuels excès de fibres sèches. En contrepartie, cette méthode n'a pas permis d'obtenir des taux de renforcement supérieurs à 10% massiques.



FIGURE 4.1 – Fibres recyclées en sortie du traitement de PRFC par vapo-thermolyse

I.1.2 Choix des matériaux

Comme suggéré précédemment, la phase d'élaboration a été adaptée à la forme sous laquelle se présentent les matériaux à disposition. En effet, les matériaux ont été choisis et approvisionnés avant la phase de mise en oeuvre des fibres recyclées. Des granulés thermoplastiques de polyamide 6,6 (PA-6,6) ont été approvisionnés par *Lati*. Ce choix a été fait car il s'agit d'un matériau couramment utilisé dans l'industrie automobile, un des secteurs potentiellement demandeur de composites renforcés de fibres de carbone les prochaines années. Deux grades ont été approvisionnés : un grade nature (*Latamid 66 Nat*) et un grade renforcé à 20% de fibres de carbone (*Latamid 66 H2 K20*). Ce dernier grade commercial ayant été choisi afin de situer les performances des composites à fibres recyclées, il sera dilué avec le grade nature afin d'abaisser son taux de fibre à 10% massiques, niveau maximal atteint lors de la phase d'extrusion des granulés renforcés de fibres recyclées. Ce nouveau grade est alors nommé *Latamid 66 K20/2*.

En matière de renfort, les fibres FR500 et FV seront mises en oeuvre avec le grade de polyamide nature. Il s'agit des fibres précédemment étudiées lors de la phase de caractérisation des performances mécaniques et interfaciales des fibres recyclées. Dans la logique et la continuité des travaux jusqu'ici présentés, la fibre FV est la fibre vierge de référence qui permettra de repérer d'éventuelles pertes de performances des fibres recyclées FR500. En effet, comme la nature et le type de fibre de carbone utilisée dans le grade commercial Latamid 66 K20/2 n'est pas connu, celui-ci ne peut être utilisée comme valeur référence mais permettra de situer les performances de composites à fibres recyclées comparative-ment à un produit existant déjà sur le marché. Les échantillons sont référencés dans le Tableau 4.1.

Nom de l'échantillon	Matrice	Fibre
Latamid 66/FV	Latamid 66 Nat	FV
Latamid 66/FR500	Latamid 66 Nat	FR500
Latamid 66 K20/2	Latamid 66 Nat	inconnu

TABLEAU 4.1 – Description des granulés élaborés par extrusion destinés à l'injection

I.2 Contrôle des échantillons après mise en oeuvre

Dans la mesure où il est délicat d'identifier quelles peuvent être les sources de variation des propriétés mécaniques des éprouvettes injectées, tant les facteurs sont nombreux, une caractérisation morphologique est indispensable. Elle permet de s'assurer de la bonne maîtrise du procédé d'élaboration et de sa répétabilité sur chacune des éprouvettes. Il est important d'obtenir des éprouvettes les plus homogènes possibles afin d'augmenter le pouvoir comparatif de cette étude.

I.2.1 Observations microscopiques

Des clichés microscopiques ont été obtenus par microscopie optique numérique. La Figure 4.2 reprend ces clichés pour chacun des échantillons. L'observation des éprouvettes injectées en coupe permet d'apprécier visuellement la présence de défauts, porosités ainsi que l'homogénéité de l'éprouvette en termes de répartition des fibres. Il est également possible de repérer la présence d'amas de fibres ou de constater une certaine orientation préférentielle dans le cas où celle-ci serait marquée. La Figure 4.2 indique qu'il n'y a pas de forte hétérogénéité en termes de répartition des fibres sur aucun des échantillons : elles semblent uniformément réparties. De même, toutes les formes d'ellipses sont globalement représentées, des petits bâtonnets aux cercles presque parfaits, sur chacun des échantillons. Cette observation visuelle indique donc que de façon générale, il n'existe pas de différence morphologique observable d'un échantillon à un autre et que les composites injectés semblent bien imprégnés au vu des moindres porosités observées.

I.2.2 Taux de fibre et porosité

Le taux de fibre pèse fortement sur les propriétés mécaniques mesurées des composites. C'est pourquoi il est important de s'assurer que celui-ci reste le même d'une série d'échan-tillons à une autre. Les taux massiques de fibres mesurés sont reportés dans le Tableau 4.2

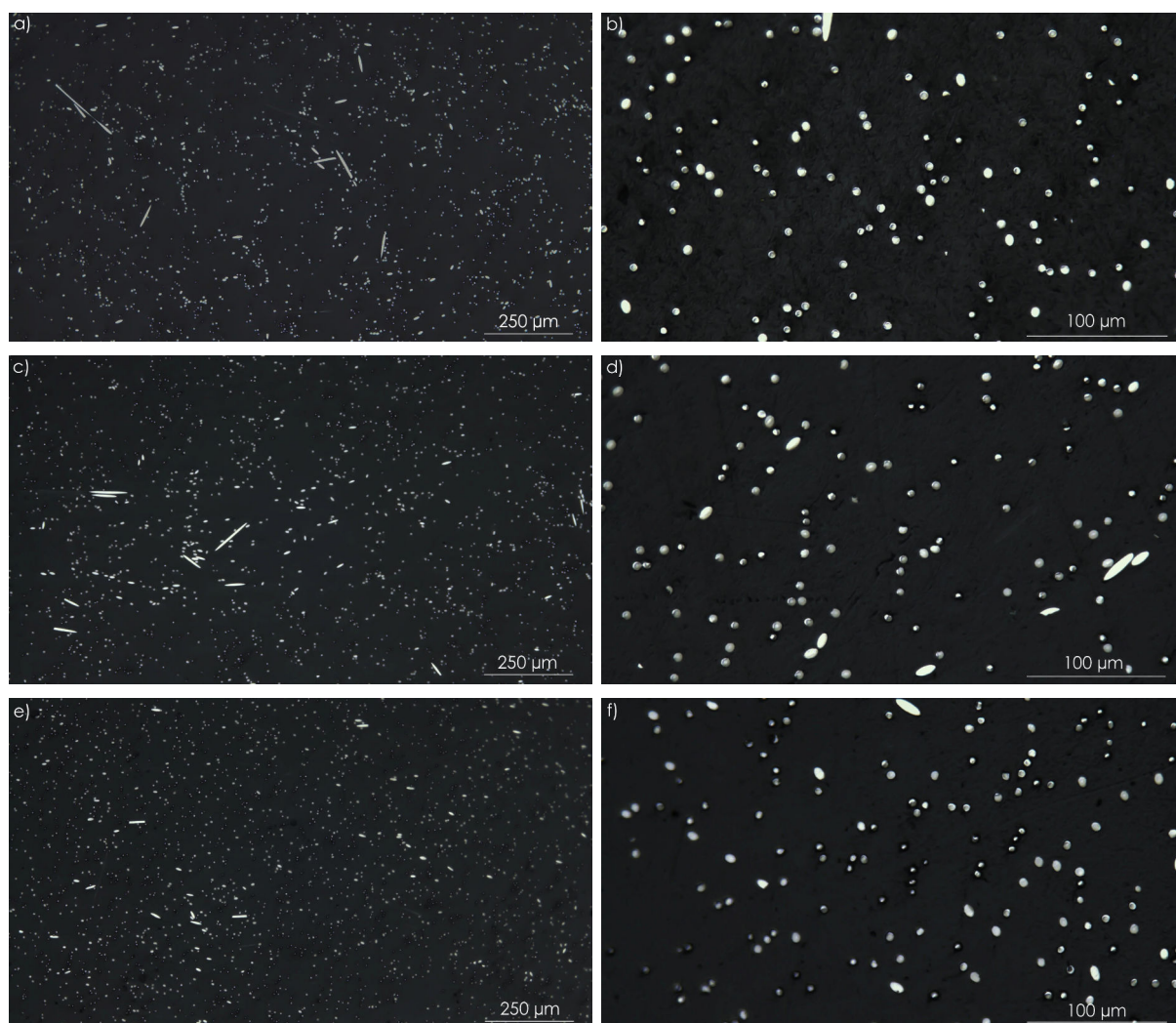


FIGURE 4.2 – Analyse microscopique en coupe des échantillons Latamid 66/FV (a et b), Latamid 66/FR500 (c et d) et Latamid 66 K20/2 (e et f) aux grossissements x200 et x1000

et montrent de légères différences. Le taux réel le plus proche du taux ciblé est celui de l'échantillon commercial Latamid K20/2. Ce lot commercial a été mélangé avec le grade de PA66 nature pour atteindre un taux de fibre massique de 10%. De cette façon, le mélange fut facile et précis. En revanche, les deux autres lots proviennent de granulés extrudés par introduction de fibres manuelle dans la trémie de l'extrudeuse. Cette introduction manuelle ne facilite pas l'atteinte du taux de fibre visé avec précision. C'est pourquoi les deux taux mesurés sont légèrement en retrait par rapport aux 10% massiques visés bien que relativement proche l'un de l'autre.

Les taux massiques de fibres mesurés étant différents d'un échantillon à l'autre, il sera nécessaire de normaliser les propriétés mécaniques mesurées. En termes de porosité, les taux mesurés confirment les observations visuellement faites à partir des clichés microscopiques, à savoir que l'imprégnation du polymère aux fibres est bonne.

Echantillon	Taux de fibre massique (%)	Taux de fibre vo- luminique (%)	Porosité volu- mique (%)
Latamid 66/FV	8,9	5,8	0,1
Latamid 66/FR500	9,3	6,1	0,1
Latamid 66 K20/2	10,1	6,6	0,1

TABLEAU 4.2 – Taux de fibres et porosités mesurés sur les échantillon composites injectés

I.2.3 Taux de cristallinité

Le PA-6,6 est un polymère semi-cristallin : il présente une phase cristalline et une phase amorphe. Cette particularité morphologique peut être une source de variation des propriétés mécaniques mais aussi du comportement à l'endommagement des matériaux. En effet, lors de la mise en forme et plus spécifiquement pendant la phase de refroidissement du matériau, la matrice présente un retrait fortement dépendant de sa morphologie, le retrait de la phase cristalline étant plus important que celui de la phase amorphe [1, 2]. Des contraintes résiduelles peuvent ainsi apparaître et être responsables de la création de défauts comme des fissures matricielles, qui altéreraient les propriétés du matériau composite. La vitesse de refroidissement est donc un paramètre clé, qu'il est important de maîtriser. Par ailleurs, plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus le taux de cristallinité et la taille des cristaux sont faibles. Dans ce cas, la diminution du taux de cristallinité contribue à une diminution des contraintes résiduelles mais ces mêmes contraintes résiduelles peuvent aussi être plus importantes en raison du refroidissement rapide de la phase amorphe. Les cinétiques de cristallisation et l'histoire thermique du polymère jouent donc un rôle important sur le développement de contraintes résiduelles et donc sur les propriétés mécaniques du composite [3]. Dans ce travail, des analyses enthalpiques différentielles (*Differential Scanning Calorimetry* - *DSC*) ont ainsi été conduites sur chacun des échantillons injectés afin de déterminer les propriétés thermiques du PA-6,6 mis en oeuvre, ainsi que son taux de cristallinité. Les données mesurées sont bien celles des granulés ayant été injectés, donc après transformation. La présence de fibres de carbone peut influencer le taux de cristallinité [4] mais les mesures ne s'attachent qu'à vérifier que les propriétés considérées sont bien les mêmes d'un échantillon à l'autre. La Figure 4.3 présente les courbes de flux de chaleur en fonction de la température. Le Tableau 4.3 résume les caractéristiques thermiques et microstructurales issues de l'analyse des courbes.

En début d'analyse, la température de transition vitreuse (T_g) est très étalée et donc mal définie. Avant la fusion, un léger pic exotherme peut être remarqué et correspond probablement à une cristallisation due au fait que le polymère n'a pas atteint son maximum de cristallinité, en particulier pour le Latamid 66/FV. Globalement, les valeurs mesurées de température de fusion et de taux de cristallinité sont toutes en accord et permettent ainsi d'éliminer une hypothétique source de variations des propriétés mécaniques des échantillons composites injectés. Les taux de cristallinité sont compris entre 32 et 33%. Pour rappel, le taux de cristallinité x_c de l'échantillon est donné par :

$$x_c = 100 \times \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (4.1)$$

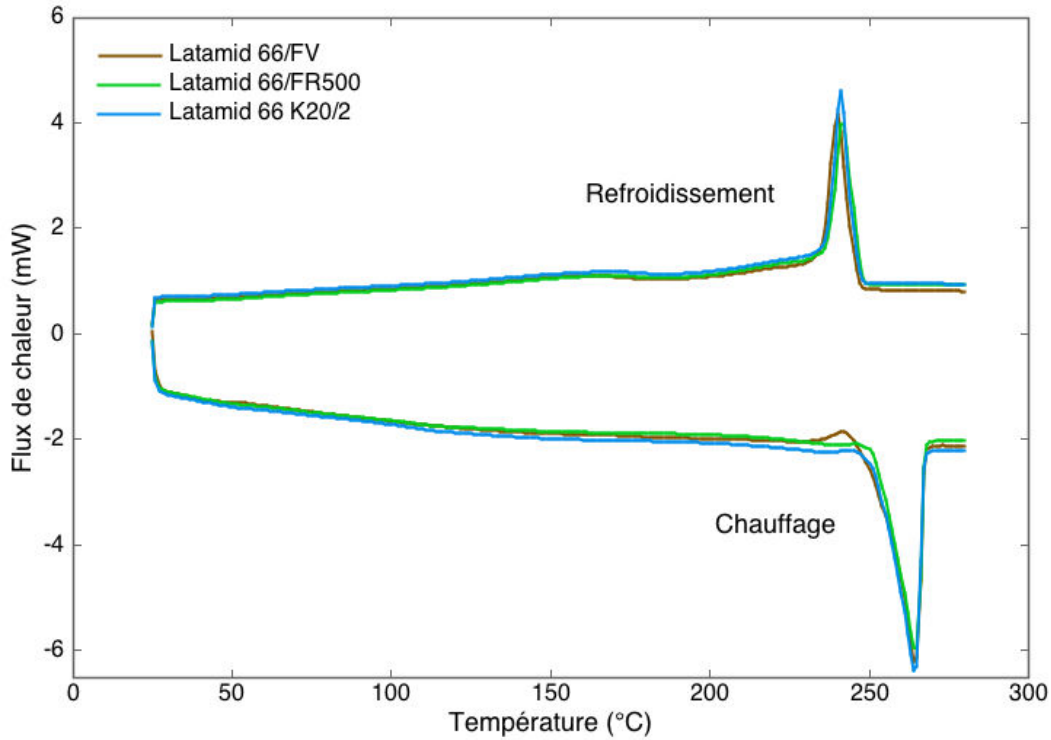


FIGURE 4.3 – Comparaison des courbes DSC des trois échantillons composites - 1er cycle de chauffe/refroidissement - 5°C/min

Avec ΔH_f l'enthalpie de fusion du polymère analysé, et ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion théorique du polymère 100% cristallin. La littérature donne une plage de variation de ΔH_f^0 se situant entre 130 et 230 J/g [5]. La valeur de 196 J/g est ici admise [6]. Ce travail est essentiellement motivé par l'étude comparative des propriétés des différents échantillons considérés.

Echantillon	$T_{fusion}(^{\circ}C)$	$\Delta H_f(J/g)$	Cristallinité $x_c(\%)$
Latamid 66/FV	250,3	63,7	32,5
Latamid 66/FR500	254,6	64,7	33,0
Latamid 66 K20/2	254,6	65,2	33,2

TABEAU 4.3 – Température de fusion, enthalpie de fusion et taux de cristallinité dérivés de l'analyse DSC des échantillons composites injectés

I.3 Performances mécaniques en traction

Dans le polyamide 6,6, les groupes polaires génèrent de fortes interactions aussi bien dans la phase cristalline que dans la phase amorphe, notamment grâce à la présence de liaisons hydrogènes établies entre molécules voisines. Malgré cela, les liaisons hydrogènes présentent le désavantage certain de mener à l'absorption d'eau. L'absorption d'eau dans les polyamides peut éventuellement augmenter la mobilité des chaînes et mener à une plus forte plastification du polymère qui peut impacter ses propriétés mécaniques [7].

C'est pourquoi deux lots d'éprouvettes ont ici été testés pour chaque échantillon : un lot d'éprouvettes sèches ainsi qu'un lot ayant été soumis à une reprise d'eau durant 1h à 80°C selon la norme NF EN ISO 62 (1999). Les essais de traction ont été conduits à 1 mm/min.

I.3.1 Eprouvettes sèches

La caractérisation du comportement mécanique des composites injectés a été effectuée à température ambiante. Il s'agit d'essais de traction monotone qui permettent de déterminer la résistance à rupture ainsi que le module élastique des matériaux. La Figure 4.4 représente les courbes contrainte-déformation des différents échantillons ainsi que celles du polyamide 6,6 nature. Les résultats bruts et normalisés sur un taux de fibre massique de 10% sont reportés dans le Tableau 4.4. Plusieurs méthodes de normalisation existent, et ici la méthode la plus directe a été appliquée. Elle est définie par [8] :

$$\sigma_{normal} = \sigma_{mesure} \cdot \frac{V_f^{normal}}{V_f^{mesure}} \quad (4.2)$$

Avec σ_{normal} la contrainte normalisée, σ_{mesure} la contrainte mesurée, V_f^{normal} la fraction volumique de fibres choisi pour la normalisation et V_f^{mesure} la fraction volumique de fibres mesuré.

Echantillon	Résistance à rupture (MPa)		Module élastique (GPa)	
	<i>Brute</i>	<i>Normalisée</i>	<i>Brut</i>	<i>Normalisé</i>
Latamid 66/FV	124 ±5	141 ±5	7,3 ±0,2	8,9 ±0,2
Latamid 66/FR500	127 ±2	136 ±2	7,8 ±0,2	8,4 ±0,2
Latamid 66 K20/2	143 ±3	142 ±6	8,9 ±0,5	8,9 ±0,5
Latamid 66 nature	90 ±3	-	3,2 ±0,1	-

Les erreurs représentent l'écart-type sur la moyenne

TABLEAU 4.4 – Récapitulatif des propriétés mécaniques de traction mesurées pour les composites injectés

Chacun des trois composites montre un comportement similaire. L'apparition d'un plateau sur la courbe contrainte-déformation du polyamide 6,6 nature montre qu'une forte plastification a lieu (Figure 4.4d) alors que l'ajout de fibres de carbone conduit au comportement mécanique fragile du matériau. En effet, pour les trois matériaux composites observés, le comportement mécanique est élastique quasi-linéaire jusqu'à rupture. L'ajout de fibres de carbone permet d'améliorer nettement les propriétés. Le Tableau 4.4 montre que les valeurs de contrainte à rupture et de module élastique des composites sont très proches les uns des autres malgré une légère baisse pour le composite injecté à partir de fibres FR500. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cette baisse : orientation des fibres, longueur de fibre, qualité de l'adhésion interfaciale. La dispersion légèrement plus importante des résultats sur éprouvettes injectées à partir de granulés commerciaux (Latamid K20/2) peut s'expliquer par le fait que l'injection, pour cet échantillon, a été

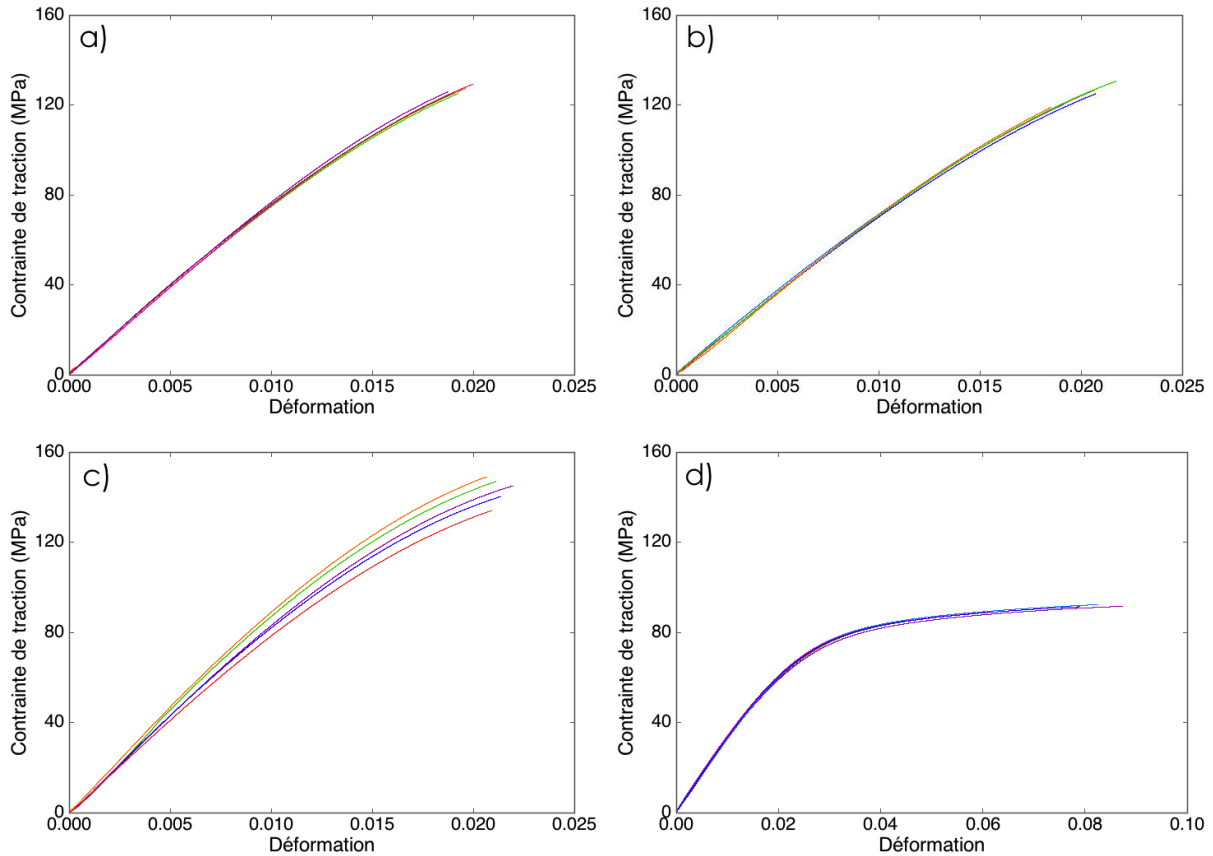


FIGURE 4.4 – Courbes contrainte-déformation des échantillons Latamid/FV (a), Latamid/FR500 (b), Latamid K20/2 (c) et Latamid nature (d)

faite à partir d'un mélange de granulés renforcés à 20% massiques et de granulés de polyamide nature. Ce mélange n'a peut-être pas permis d'obtenir une homogénéité aussi bonne que pourrait le donner une étape d'extrusion. En revanche, les résultats observés sur les éprouvettes Latamid 66/FR500 et FV sont très répétables, ce qui témoigne de la maîtrise du procédé et de l'homogénéité des matériaux. Les résultats sont globalement bons et montrent que l'utilisation de fibres de carbone recyclées permet d'obtenir des composites aux propriétés très proches de composites fabriqués à partir de la même fibre à l'état neuf, mais aussi aux propriétés très proches d'un grade commercial.

I.3.2 Eprouvettes humides

Les éprouvettes humides affichent une reprise d'eau de 1,02%. Malgré cette faible reprise, les propriétés mécaniques de traction sont globalement en baisse par rapport aux propriétés mécaniques mesurées sur éprouvettes sèches. Les résultats sont reportés dans le Tableau 4.5. Le comportement du polyamide 6,6 nature est le plus affecté par la reprise d'eau. Une plastification prononcée est en effet remarquée, poussant l'allongement à rupture aux alentours de 25% comme le montre la Figure 4.5. Cet effet est bien décrit par la littérature, bien qu'elle suggère qu'il faut des reprises d'eau plus élevées pour observer des allongements significativement plus importants et qui se situent aux alentours de 50% habituellement [9].

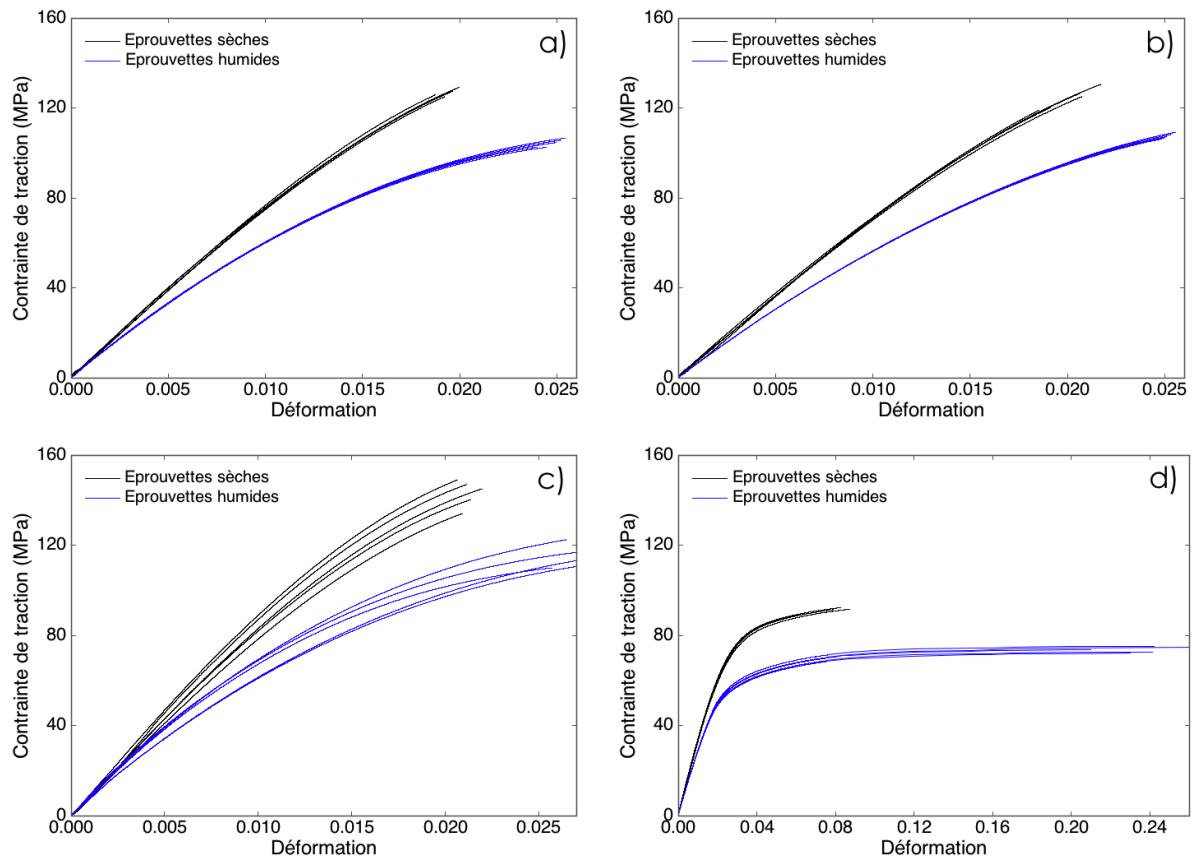


FIGURE 4.5 – Courbes contrainte-déformation des échantillons Latamid/FV (a), Latamid/FR500 (b), Latamid K20/2 (c) et Latamid nature (d) avec et sans reprise d'eau

La résistance en traction de l'échantillon Latamid 66 Nature diminue de 20% en moyenne par rapport à l'échantillon sec. Les échantillons composites, eux, affichent une baisse comprise entre 11% et 20% pour le module et entre 18% et 22% pour la résistance. Il est important de retenir ici que la présence d'eau au sein du polyamide n'altère en rien les performances des fibres recyclées. Le composite élaboré à partir de celles-ci affiche toujours des propriétés extrêmement proches de celles du composite élaboré à partir de fibres neuves. Ses propriétés mécaniques de traction sont même très légèrement au-dessus du grade commercial Latamid K20/2. Ces résultats mettent en exergue le potentiel de la fibre de carbone recyclée par vapo-thermolyse en tant que renfort pour les composites thermoplastiques à fibres courtes.

I.3.3 Faciès de rupture

Les Figures 4.6, 4.7 et 4.8 montrent les faciès de rupture observés par MEB provenant des échantillons testés mécaniquement. Il est clairement observé qu'une majeure partie des fibres est sujette à décohésion de la matrice. Les déchaussements de la fibre à la matrice sont nombreux quel que soit l'échantillon considéré et suggèrent que la décohésion fibre/matrice est le principal mode de dégradation du matériau conduisant à son endommagement. Plusieurs études se sont concentrées sur les mécanismes d'endommagements de composites à matrice PA-66 [9–11] et ont montré que l'endommagement est principalement initié par la décohésion des fibres de la matrice. Celle-ci intervient majoritairement

Echantillon	Résistance à rupture (MPa)		Module élastique (GPa)	
	<i>Brute</i>	<i>Normalisée</i>	<i>Brut</i>	<i>Normalisé</i>
Latamid 66/FV	105 ±4	119 ±4	6,1 ±0,2	6,9 ±0,2
Latamid 66/FR500	107 ±3	115 ±3	6,3 ±0,1	7,2 ±0,1
Latamid 66 K20/2	117 ±5	116 ±5	8,0 ±0,5	7,9 ±0,5
Latamid 66 nature	74 ±2	-	3,0 ±0,1	-

Les erreurs représentent l'écart-type sur la moyenne

TABLEAU 4.5 – Récapitulatif des propriétés mécaniques de traction mesurées pour les composites injectés avec reprise d'eau

aux extrémités de fibres mais aussi aux endroits où les fibres sont très proches l'une de l'autre comme sur la Figure 4.6b. Des ruptures de fibres peuvent également être mises en évidence (Figure 4.7b). Leur occurrence étant relativement faible, elles ne peuvent cependant être considérées comme prédominantes en termes de mode d'endommagement. Enfin, la présence de fissures matricielles peut également être notée.

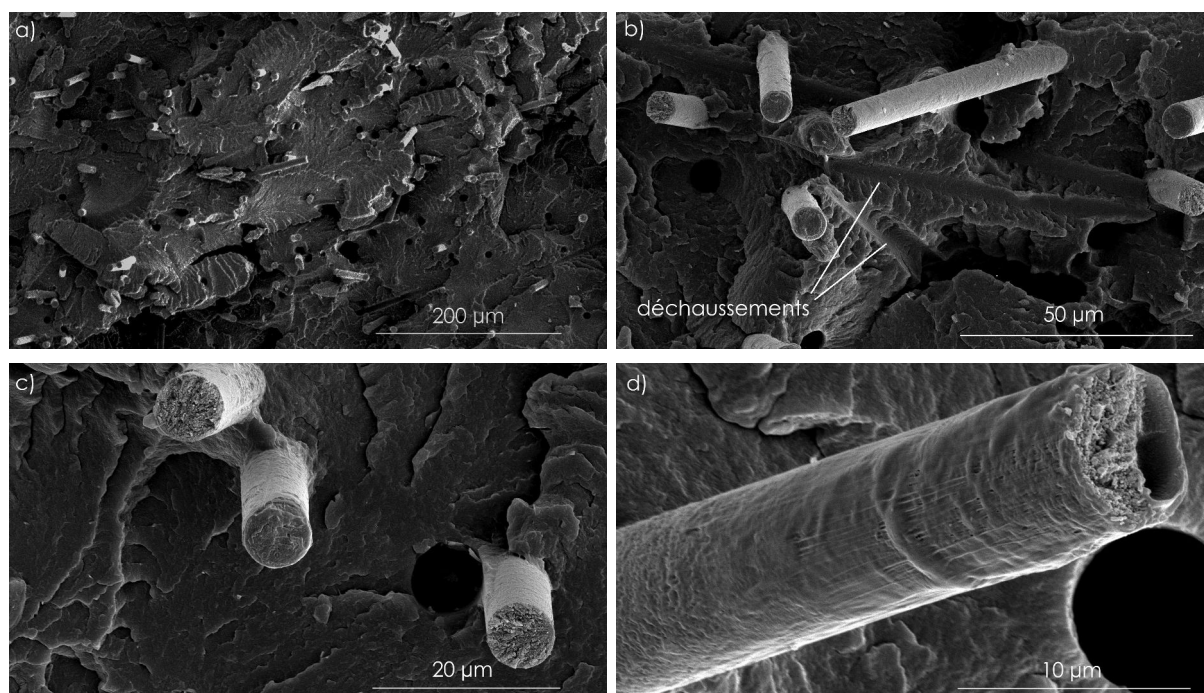


FIGURE 4.6 – Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons Latamid 66/FV aux grossissements x200 (a), x1000 (b), x2000 (c) et x5000 (d)

Par ailleurs, la plupart des fibres sont bien dispersées dans la matrice et apparaissent comme des fibres unitaires, individuelles, soulignant ainsi la bonne homogénéité du matériau en termes de répartition des fibres. Sur les clichés des Figures 4.8b et 4.7d, une fine couche de résine couvre une fibre de carbone déchaussée, ce qui indique un bon mouillage de la fibre à la matrice PA-66. Néanmoins, la plupart des clichés montrent que la décohésion fibre/matrice semble aisée et certaines fibres semblent même ne pas avoir été

correctement imprégnées, puisqu'aucun résidu de résine ne reste collé à leur surface comme le montre aussi le cliché de la Figure 4.8b. A partir de ces observations, il est possible d'imaginer que la compatibilité chimique entre la fibre et la matrice, donc leur caractère adhésif, peut être améliorée à partir d'un traitement de surface adapté aux formulations à partir de résines thermoplastiques par exemple. La fibre vierge FV est pourtant une fibre ensimée, ce qui laisse penser que l'ensimage initialement présent est une formulation plutôt adaptée aux résines époxy comme cela avait été souligné dans le chapitre précédent. De façon générale, aucun des trois échantillons n'affiche de faciès de rupture radicalement différent, y compris l'échantillon commercial dont le type de fibre n'est pas connu. Ceci va dans le sens de la forte proximité des résultats mécaniques précédemment énoncés.

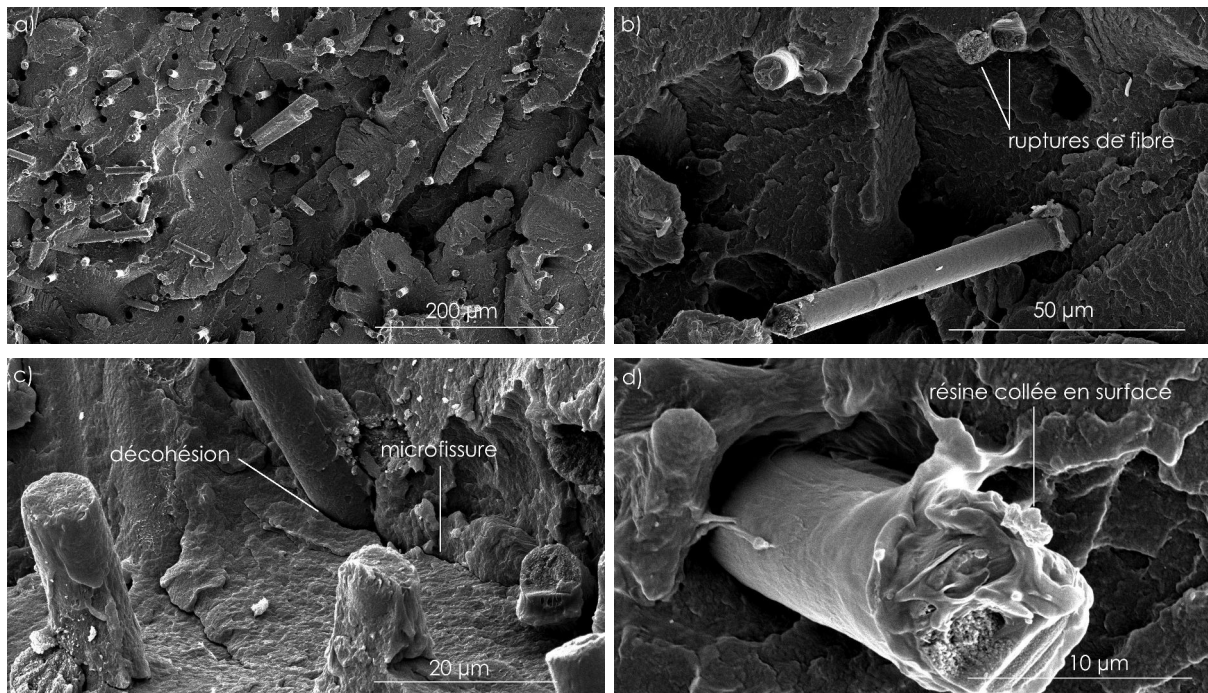


FIGURE 4.7 – Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons Latamid 66/FR500 aux grossissements x200 (a), x1000 (b), x2000 (c) et x5000 (d)

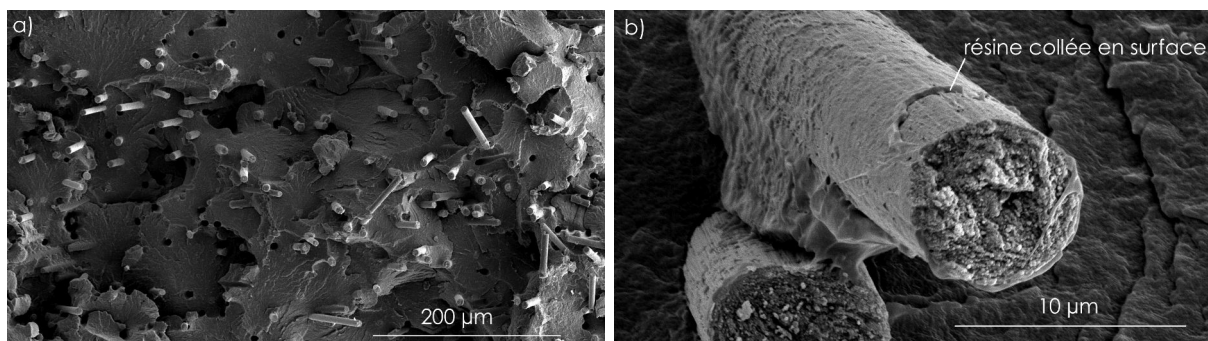


FIGURE 4.8 – Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons Latamid 66 K20/2 aux grossissements x200 (a) et x5000 (b)

I.4 Prévision des propriétés mécaniques

Les variations observées entre les propriétés mécaniques des échantillons renforcés de fibre neuves FV et celles des échantillons renforcés de fibres FR500 sont faibles. Il semble néanmoins intéressant de vérifier si cette baisse observable expérimentalement est également observable analytiquement grâce à la mise en oeuvre de plusieurs modèles analytiques de prévision des propriétés mécaniques de composites à fibres courtes qui ont été développés dans la littérature. L'objectif est également l'identification d'un modèle analytique fiable permettant de prévoir les propriétés mécaniques des composites à fibres courtes ici injectés.

I.4.1 Modèles de prévision des propriétés mécaniques

Plusieurs modèles analytiques ont été proposés dans la littérature afin de prévoir la résistance en traction ainsi que le module élastique de composites renforcés de fibres courtes à orientation aléatoire. La plupart des modèles supposent qu'une adhésion parfaite est obtenue entre la fibre et la matrice : la loi des mélanges (*ROM - Rule of Mixture*), la loi des mélanges inversée (*IROM - Inverse Rule of Mixture*) et le modèle de Hirsch [12]. Les faciès de rupture des différents échantillons ont pourtant montré que ce n'est pas le cas. De même, l'orientation des fibres n'est pas systématiquement prise en compte dans les modèles proposés. Pourtant, les propriétés mécaniques du matériau composite dépendent de nombreux facteurs, dont principalement [13] :

- La fraction volumique de fibres,
- la qualité de l'adhésion entre les deux phases, fibres et matrice,
- la taille des fibres et leur distribution,
- l'orientation des fibres,
- la porositi  dans le matériau.

Ces variables devraient donc être prises en compte dans l'estimation des résistances et modules fournies par les différents modèles de prévision des propriétés mécaniques des composites à fibres courtes. Parmi les nombreux modèles existants, certains ont été modifiés afin d'introduire de nouveaux termes prenant en compte la qualité de l'adhésion, la longueur des fibres ou leur orientation. Parmi ceux-ci, deux modèles sont couramment mis en oeuvre et présentent une structure mathématique simple et accessible au regard des données disponibles dans le cadre de cette étude.

Modèle de Halpin-Tsaï modifié L.E. Nielsen [14, 15] modifia l'équation de Halpin-Tsaï en incluant un terme relatif à l'arrangement des fibres dans le composite, ϕ_{max} , égal à 0,82 dans le cas d'un arrangement aléatoire. La résistance en traction et le module élastique sont décrits par :

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{1+A\eta_1 V_f}{1-\eta_1 \psi V_f} \quad E_c = E_m \frac{1+A\eta_2 V_f}{1-\eta_2 \psi V_f} \quad (4.3)$$

$$\eta_1 = \frac{\sigma_f/\sigma_m - 1}{\sigma_f/\sigma_m + A} \quad \eta_2 = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + A} \quad \psi = 1 + \frac{1-\phi_{max}}{\phi_{max}^2} V_f \quad A = 2l/d \quad (4.4)$$

Avec σ_c et σ_m la résistance en traction du composite et de la matrice, E_c et E_m les modules élastiques, V_f la fraction volumique de fibres, l la longueur moyenne de fibre et d son diamètre.

Modified Rule of Mixture - MROM Ce modèle est issu de la loi des mélanges modifiée par P.T. Curtis et al. [16] afin de tenir compte de l'orientation des fibres, la longueur des fibres ainsi que l'efficacité du transfert de charge à travers plusieurs termes [17, 18]. La résistance en traction est décrite par :

$$\sigma_c = \sigma_f k_1 k_2 V_f + \sigma_m V_m \quad (4.5)$$

Avec k_1 le facteur d'orientation des fibres qui sera explicité ultérieurement. Si $l < l_c$, avec l la longueur moyenne de fibre et l_c la longueur critique de fibre, alors :

$$k_2 = l / (2l_c) \quad (4.6)$$

Le module élastique du composite, E_c , est décrit par :

$$E_c = k_1 k_2 E_f V_f + E_m V_m \quad (4.7)$$

Avec E_f et E_m les modules élastiques de la fibre et de la matrice, k_1 le facteur d'orientation et k_2 défini ci-dessus. Une correction du facteur k_2 a été proposée par P.T Curtis et al. pour une meilleure estimation du module [16] :

$$k_2 \text{ corrigé} = 1 - (\tanh(ns)/ns) \quad n^2 = 2E_m / (E_f(1 + \nu_m) \ln(\phi_{max}/V_f)) \quad (4.8)$$

ν_m étant le coefficient de Poisson de la matrice et ϕ_{max} un facteur d'arrangement des fibres déjà défini précédemment. Afin de pouvoir exploiter ces deux modèles de prévision des propriétés mécaniques, il est d'abord nécessaire de déterminer le facteur d'orientation des fibres k_1 ainsi que leur longueur moyenne afin d'obtenir k_2 . Les longueurs critiques de fibres utilisées seront celles déterminées dans le précédent chapitre.

I.4.2 Détermination d'un coefficient de longueur moyenne

Durant les étapes d'extrusion et d'injection, les fibres sont soumises à de fortes contraintes de cisaillement amenant une réduction de leur taille [19]. Les longueurs de fibres ont alors été mesurées grâce à l'analyse de clichés microscopiques, selon une méthode décrite au cours du Chapitre 2. Les résultats sont reportés dans le Tableau 4.6 dans lequel sont également rappelées les valeurs de longueur critique de fibre mesurées dans le chapitre précédent. La Figure 4.9 montre que la distribution des longueurs peut être associée à une distribution normale. Les longueurs observées sont très proches d'un échantillon à l'autre.

Echantillon	Longueur moyenne (μm)	Longueur critique (μm)
Latamid 66/FV	321 ± 125	680 ± 40
Latamid 66/FR500	313 ± 141	770 ± 50
Latamid 66 K20/2	335 ± 137	-

Les erreurs représentent l'écart-type sur la moyenne

TABLEAU 4.6 – Récapitulatif des longueurs moyennes de fibres mesurées et écart-types associés

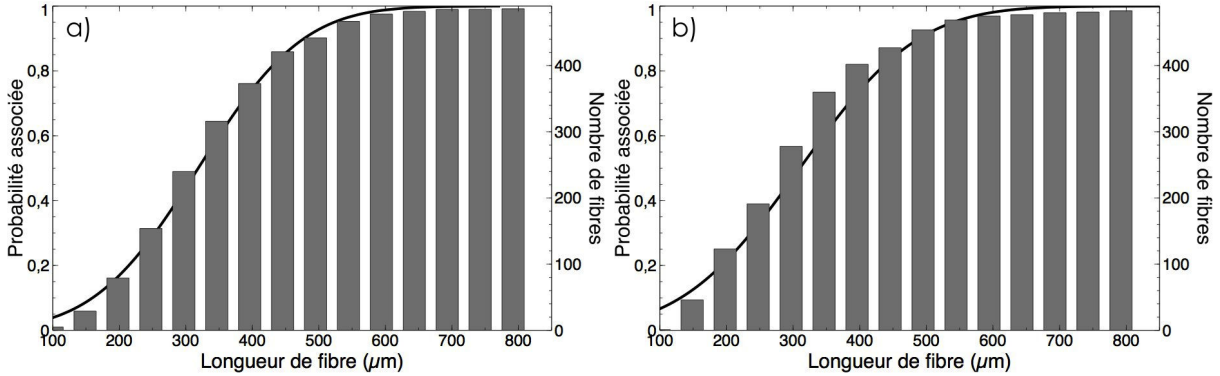


FIGURE 4.9 – Histogrammes de répartition des fibres par classe de longueur et distributions normales cumulées associées pour les fibres FV (a) et FR500 (b)

I.4.3 Détermination d'un tenseur d'orientation

L'influence du procédé de mise en forme, et particulièrement l'injection, sur l'orientation des fibres dans les thermoplastiques renforcés de fibres courtes est bien connue. L'orientation des fibres est gouvernée par différents mécanismes qui peuvent parfois se combiner pour donner lieu à des orientations privilégiées. Les propriétés rhéologiques du polymère mis en forme sont aussi largement influencées par l'état d'orientation des fibres et celui-ci affecte à son tour le profil de l'écoulement. La maîtrise de l'orientation des fibres est donc un problème complexe. Or, la présentation des modèles de prévision des propriétés mécaniques a montré que l'orientation des fibres peut être un facteur déterminant pour les performances mécaniques des composites. La mise en forme par injection entraîne l'anisotropie des propriétés mécaniques, et il est donc nécessaire de connaître l'état d'orientation des fibres pour prévoir les propriétés mécaniques des composites.

L'état d'orientation est décrit par un tenseur d'orientation. Le Tableau 4.7 donne les tenseurs d'orientation calculés. La Figure 4.10 schématise différents cas d'orientation des fibres dans les pièces injectées. Il est important de souligner que les valeurs mesurées l'ont été sur une série de clichés microscopiques choisis de manière aléatoire dans l'épaisseur de la pièce, et représentent environ 3000 fibres. L'état d'orientation peut différer au sein de l'épaisseur de la pièce [20] et il s'agit donc ici d'une valeur moyenne sur l'ensemble de l'épaisseur.

Une valeur de T_{11} nulle signifie que toutes les fibres sont orientées dans la direction or-

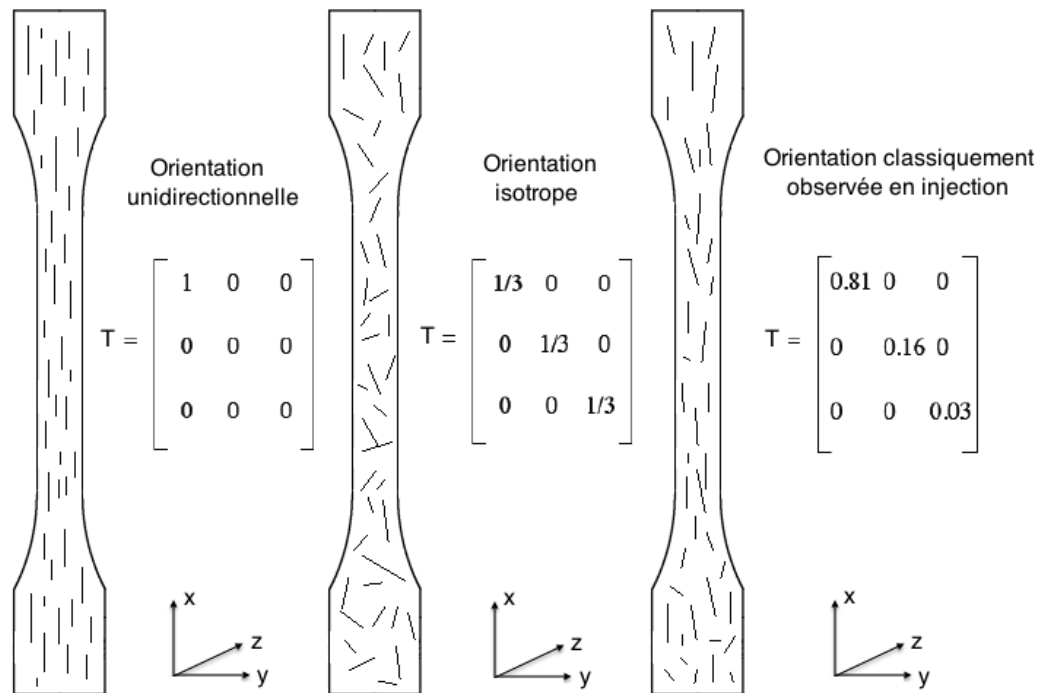


FIGURE 4.10 – Schématisations de différents cas d'orientations des fibres

Latamid 66/FV	Latamid 66/FR500	Latamid 66 K20/2
<i>Tenseurs d'orientations</i>		
$\begin{bmatrix} 0,69 & 0 & 0 \\ 0 & 0,27 & 0 \\ 0 & 0 & 0,04 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,67 & 0 & 0 \\ 0 & 0,30 & 0 \\ 0 & 0 & 0,03 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,77 & 0 & 0 \\ 0 & 0,19 & 0 \\ 0 & 0 & 0,04 \end{bmatrix}$
<i>Coefficients d'orientations</i>		
0,69	0,67	0,77

TABLEAU 4.7 – Tenseurs d'orientations calculés et facteurs d'orientations correspondants

thogonale à la direction de l'écoulement alors qu'une valeur de T_{11} égale à 1 correspond à une orientation parfaite des fibres dans la direction de l'écoulement. La Figure 4.10 explicite les différents cas d'orientation. Le coefficient d'orientation k_1 est ici choisi comme étant la composante T_{11} du tenseur d'orientation. Comme c'est classiquement le cas lors de l'injection, les tenseurs d'orientation révèlent qu'il existe une orientation préférentielle des fibres dans la direction de l'écoulement. Les trois échantillons sont proches les uns des autres bien que le grade commercial affiche une orientation préférentielle encore plus marquée.

I.4.4 Mise en oeuvre des modèles

Deux modèles ont été appliqués (*Halpin-Tsai modifié* et *loi des mélanges modifiée - MROM*) afin de prévoir la résistance des composites injectés à partir des fibres FV et des fibres FR500. Le grade commercial Latamid 66 K20/2 n'a pu faire partie de l'étude

puisque le type de fibre, et donc sa résistance en traction, est inconnu. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.8. Les étapes intermédiaires sont détaillées en Annexe I.

Les valeurs expérimentales de référence utilisées sont les valeurs brutes mesurées à un taux de fibre massique d'environ 9%. Les modèles considérés intègrent en effet le taux de fibre dans la prévision des propriétés, il n'est donc pas nécessaire d'avoir des valeurs normalisées à un taux de fibres de 10% massiques dans la mesure où il s'agit ici de situer les résultats issus des modèles aux résultats expérimentaux. Les résultats fournis par le modèle de Halpin-Tsaï ne sont pas satisfaisants puisque les valeurs calculées sont nettement supérieures aux valeurs expérimentales ; la résistance en traction prévue est en effet deux fois supérieure à la résistance mesurée. Ce modèle intègre un paramètre relatif à la longueur de fibre, mais aucun relatif à la qualité de l'adhésion interfaciale ou à l'orientation des fibres. Bien qu'imprécis, il réussit tout de même à transcrire les mêmes variations que celles observées expérimentalement.

La loi des mélanges modifiée (MROM) conduit à de meilleurs résultats. Les valeurs de la résistance sont très proches de celles observées expérimentalement, bien que l'écart avec les résultats expérimentaux soit légèrement plus prononcé pour le composite Latamid 66/FR500. Les modules prédits sont néanmoins en-deçà des observations expérimentales. A.R. Sanadi et M.R. Piggott [21] avaient déjà observé cet écart entre valeurs expérimentales et valeurs prévues dans une étude sur des composites à résine époxyde.

Echantillon	Latamid 66/FV	Latamid 66/FR500
Taux volumique de fibre (%)	5,7	6,1
Mesures expérimentales brutes		
Résistance en traction (MPa)	124	127
Module élastique E (GPa)	7,3	7,8
Modèle de Halpin-Tsaï modifié		
Résistance en traction (MPa)	249	262
Module élastique E (GPa)	10,7	11,3
Loi des mélanges modifiée		
Résistance en traction (MPa)	125	122
Module élastique E (GPa)	5,3	5,1
Module élastique E corrigé (GPa)	9,8	10,1

TABLEAU 4.8 – Comparatif des propriétés mécaniques de traction des échantillons Latamid 66/FV et Latamid 66/FR500 mesurées expérimentalement et prévues par deux modèles analytiques

L'écart des résistances observé analytiquement ne traduit pas la même évolution que l'écart observé expérimentalement. Les résultats étant très proches, cette différence peut simplement être expliquée par l'introduction d'erreurs expérimentales dans les modèles mais aussi par leur relative imprécision. Au final, les valeurs calculées analytiquement oscillent autour des valeurs expérimentales et une concordance parfaite semble difficile à

obtenir. La loi des mélanges modifiée fournit donc une bonne prévision de la résistance mécanique des composites injectés mais a tendance à surestimer les modules élastiques. Ce modèle semi-empirique, ayant un sens physique, est donc adapté à la prévision de la résistance mécanique des composites injectés, mais seulement dans cette configuration. Il a par exemple été montré que les résultats divergent à des taux volumiques de fibres plus élevés ou bien à des longueurs de fibres plus ou moins grandes [18]. Ce type de modèle semi-empirique n'est en effet adapté qu'à une configuration spécifique et rarement à un cas général.

La relative imprécision du modèle MROM cumulée aux faibles écarts séparant les propriétés mécaniques des deux échantillons composites rend délicat l'identification d'un facteur dominant à l'origine de ces écarts. En réalité, ce modèle permet de se rendre compte que de nombreuses sources de variations des résultats peuvent entrer en jeu et expliquer les écarts mesurés sur les résistances et les modules : la longueur de fibre, l'orientation des fibres et la longueur critique de fibre soit la qualité de l'adhésion interfaciale. Ces trois paramètres sont pris en compte dans le modèle MROM et tous trois peuvent expliquer les maigres écarts observés. Il semble toutefois difficile de départager avec précision et certitude les rôles de chacun des trois paramètres et d'identifier un seul facteur prédominant. Compte-tenu des erreurs expérimentales inévitablement accumulées, tout porte à croire que les deux échantillons se situent au même niveau de performance mécanique. Ainsi, la différence de qualité d'adhésion entre les fibres FV et FR500 constatée au chapitre précédent ne semble pas impacter de manière forte les propriétés du composite. Si ces différences existent bien à l'échelle du monofilament, elles semblent être trop faibles pour pouvoir être correctement mesurées et se fondent dans l'erreur expérimentale à l'échelle macroscopique. Les faciès de rupture précédemment observés montraient déjà que dans les deux cas, l'endommagement des composites se faisait principalement par décohésion de la fibre à la matrice, indiquant que l'ensimage de type époxy de la fibre FV n'est pas le plus adéquat pour une formulation à partir de résine thermoplastique.

I.5 Bilan

Des granulés thermoplastiques renforcés de fibres de carbone recyclées ont été élaborés par extrusion. Ils ont ensuite été injectés avec succès. Différentes caractérisations morphologiques montrent que le composite obtenu est homogène, témoignant de la maîtrise de la phase d'élaboration du composite. Les bonnes propriétés mécaniques de la fibre de carbone recyclée permettent d'obtenir des composites dont les propriétés mécaniques sont comparables à celles d'un composite formulé à partir de fibres neuves. De maigres écarts ont bien été mesurés expérimentalement mais s'expliquent simplement par l'introduction, inévitable, de nombreuses sources d'erreurs. Divers modèles analytiques de prévision des propriétés mécaniques de composites à fibres courtes ont été appliqués et permettent de s'en rendre compte. Les propriétés remarquables des composites à fibres recyclées ont également été comparées à des composites équivalents disponibles dans le commerce. Bien que le type de fibre ne soit probablement pas le même, les performances très proches montrent que la fibre de carbone recyclée par vapo-thermolyse est une fibre hautement attractive pour ce type de composites.

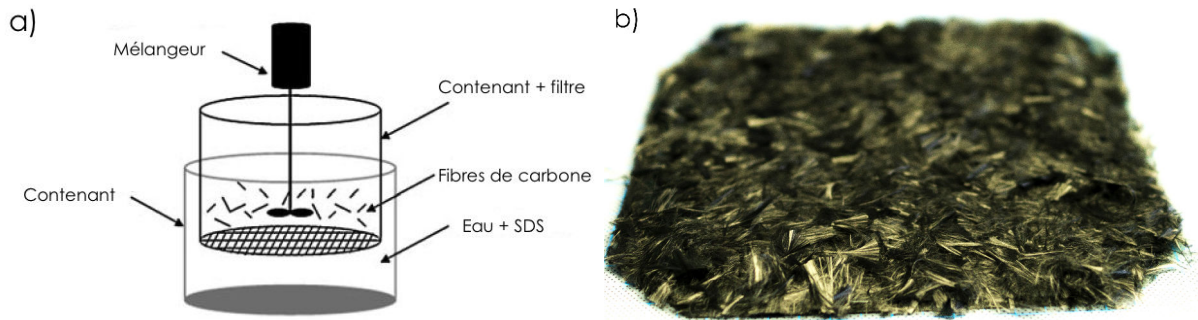


FIGURE 4.11 – Principe de fabrication des mats de fibres de carbone (a) et photographie d'un mat obtenu après séchage (b)

II Mise en oeuvre de fibres mi-longues par thermocompression

La première section de ce chapitre a permis de mettre en évidence les performances adaptées de la fibre FR500 en vu de son recyclage, et plus spécifiquement en vu de sa réutilisation en tant que renfort pour l'injection de composites renforcés de fibres courtes. Dans une optique de conservation maximale de la longueur de fibre, une seconde voie de mise en oeuvre est considérée : la thermocompression à partir de mats de fibres recyclées à orientation aléatoire.

II.1 Développement du procédé de mise en oeuvre pour les fibres recyclées

II.1.1 Fabrication de mats à orientation aléatoire à l'échelle laboratoire

Choix d'une voie de formation du non-tissé Plusieurs méthodes existent à l'heure actuelle pour la fabrication de non-tissés à l'échelle industrielle [22, 23]. Sur la base de l'un de ces procédés, un dispositif d'élaboration de non-tissé a été mis au point à l'échelle du laboratoire. Par soucis de simplicité de montage, d'utilisation et d'approvisionnement du matériel, c'est la voie *WetLaid* décrite au cours du premier chapitre bibliographique qui a été choisie.

Adaptation du procédé L'adaptation du procédé industriel *WetLaid* s'inspire de deux montages expérimentaux précédemment mis au point par K. Giannadakis et al. à l'Université de Lulea en 2011 [24] et par G. Jiang et S.J. Pickering à l'Université de Nottingham en 2011 également [25]. Dans les deux cas, il s'agit de mettre en oeuvre des fibres recyclées par différentes méthodes de traitement des composites.

Les fibres de carbone sont dispersées dans de l'eau distillée par agitation mécanique, comme c'est illustré dans la Figure 4.11. Dans un soucis d'amélioration de la dispersion des fibres, un agent surfactant, le dodécylsulfate de sodium (*SDS*), a été ajouté. Après dispersion, l'ensemble a été filtré au moyen d'une grille métallique. Ces deux étapes sont illustrées par la Figure 4.11. Une fois la majorité de l'eau évacuée, la préforme est séchée sur la même grille dans une étuve à 80°C pendant 12 heures. Afin de s'assurer que le voile

ne contienne plus d'humidité, il a ensuite été séparé de la grille métallique pour un séchage à l'air à température ambiante. Par convection de l'air, l'eau restante est ainsi éliminée. La pulvérisation d'un agent liant vient finir l'étape de fabrication du voile. Un aérosol *3M Scotch-Weld 75* a été utilisé pour cette étape. Il s'agit d'une colle repositionnable qui permet ainsi de conserver l'architecture du voile, mais aussi de maintenir la position des films de PA-6 qui seront par la suite empilés entre les voiles pour le film stacking.

II.1.2 Fabrication de mats à orientation aléatoire à l'aide d'un prototype industriel

En complément des mats fabriqués au sein du laboratoire au moyen de la méthode décrite dans le précédent paragraphe, des mats ont été élaborés par cardage par un partenaire industriel. Le cardage est une technique de fabrication de non-tissés largement utilisée dans l'industrie textile. Elle est cependant appliquée aux fibres traditionnelles de façon majoritaire et très peu d'entreprises la consacre aux fibres techniques, particulièrement la fibre de carbone. Le partenaire industriel disposant d'un prototype dédié aux petites quantités, il a tout de même été possible de carder quelques unités de mats afin de se rapprocher des conditions rencontrées industriellement pour ce type de problématique.

II.1.3 Identification des contraintes liées à la mise en oeuvre de fibres recyclées

La mise en oeuvre de fibres de carbone recyclées par thermocompression se sépare en deux étapes : la fabrication d'un mat à orientation aléatoire et la compression d'un empilement de ces mats avec des films thermoplastiques. Les contraintes expérimentales sont principalement liées à la phase de fabrication du non-tissé. En effet, le procédé mécanique employé pour disperser les fibres dans l'eau distillée ne permet pas l'obtention de mats de la même qualité que ce qui est rencontré dans l'industrie. La qualité de la fabrication du mat joue pourtant un rôle important sur la qualité du composite fabriqué par la suite. Certains industriels conçoivent des non-tissés à partir de fibres de carbone, mais ils sont rares. De nombreuses contraintes liées à la manipulation des fibres de carbone existent sur le plan sanitaire mais aussi sur le plan matériel : la fibre de carbone, conductrice, force le recours à une isolation électrique des équipements. C'est pourquoi l'identification d'un partenaire industriel pour la fabrication, délicate, de ces mats de fibres de carbone constitue une contrainte forte dans ce projet.

Sur la partie thermocompression, les contraintes expérimentales sont liées au procédé lui-même. L'une des principales problématiques est la porosité généralement rencontrée dans les composites conçus avec ce type de procédés. Il est donc nécessaire d'ajuster au mieux les paramètres expérimentaux afin d'obtenir une plaque saine, sans porosités et bien imprégnée.

II.1.4 Choix des matériaux

Dans la logique des travaux entamés jusqu'ici, une matrice polyamide a été choisie afin d'être associée aux fibres recyclées. L'offre automobile se situe en effet sur les polyamides utilisés pour les pièces d'usure majoritairement. Ce secteur est actuellement demandeur

de composites renforcés de fibres de carbone. Un polyamide 6 a été approvisionné en raison de sa haute fluidité. Il s'agit du moins visqueux des thermoplastiques. Ce caractère permet une meilleure imprégnation de la résine au sein du réseau fibreux formé par les mats durant la compression, et ainsi, une meilleure consolidation.

En matière de renfort, les fibres FR500 et FV seront mises en oeuvre avec le polyamide 6 nature. Il s'agit des fibres précédemment étudiées lors de la phase de caractérisation des performances mécaniques et interfaciales des fibres recyclées. La fibre FV désensimée (selon une procédure explicitée dans le second chapitre) sera également étudiée. L'ensimage aidant les fibres à se maintenir sous forme de mèche, l'obtention d'une dispersion homogène des fibres lors de l'élaboration des mats est plus difficile. Les échantillons sont référencés dans le Tableau 4.9.

Nom de l'échantillon	Matrice	Fibre
PA6/FV	PA-6	FV
PA6/FVD	PA-6	FV désensimée
PA6/FR500	PA-6	FR500

TABLEAU 4.9 – Description des échantillons destinés à la thermocompression

II.2 Contrôle des échantillons après mise en oeuvre

II.2.1 Observations microscopiques

La Figure 4.12 montre des clichés microscopiques de chaque échantillon. De forts contrastes en termes de répartition des fibres, de présence de défauts et porosités sont observés.

Les composites fabriqués à partir des fibres FV montrent de nombreuses porosités dont la longueur peut atteindre $200\ \mu\text{m}$. Sur la Figure 4.12a, la répartition spatiale des fibres n'est pas homogène. Elles sont regroupées et forment des paquets contenant des centaines de fibres laissant certaines zones du matériau dépourvues de renfort et donc uniquement constituées de matrice. Sur l'ensemble du cliché, toutes les orientations de fibres semblent être représentées mais ce n'est pas le cas localement où les paquets de fibres ne contiennent que des fibres toutes orientées dans la même direction. Il est possible que l'origine de cette forte hétérogénéité du matériau soit la mauvaise qualité de dispersion des fibres FV obtenue lors de la phase d'élaboration du mat. Ces fibres disposent d'un ensimage en surface qui les rend solidaires les unes des autres, les empêchant de se disperser de façon unitaire. C'est bien pourquoi un désensimage des fibres FV fût entrepris.

Les clichés des échantillons élaborés à partir de fibres recyclées FR500 et de fibres neuves désensimées FVD sont en revanche similaires (Figure 4.12c, d, e et f). La répartition spatiale des fibres est beaucoup plus homogène bien que localement, il est aisé d'imaginer que les taux de fibres ainsi que leur orientation peuvent être soumis à des variations. Quelques porosités sont présentes mais globalement, l'imprégnation est satisfaisante et semble indiquer une bonne consolidation du matériau.

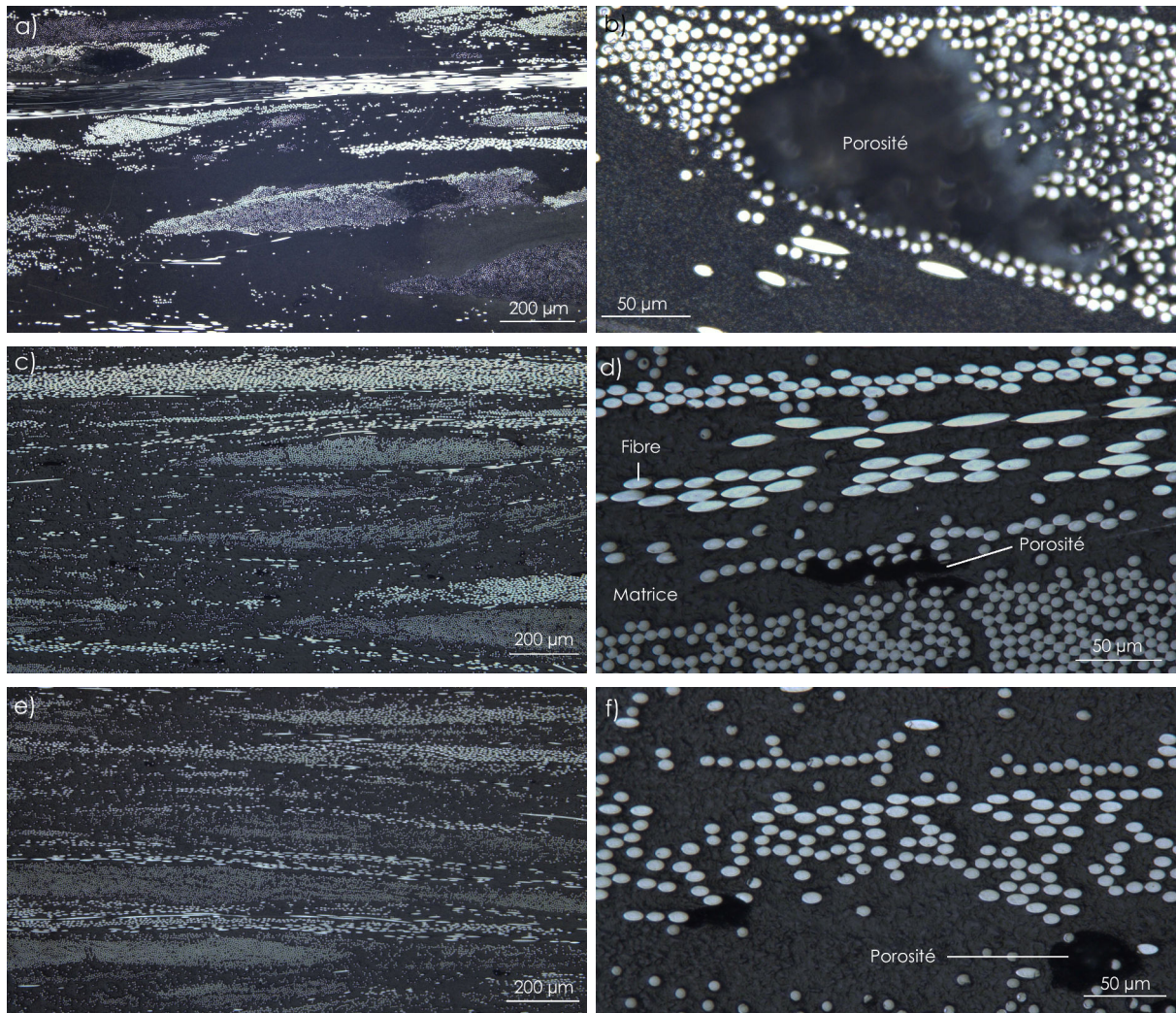


FIGURE 4.12 – Analyse microscopique en coupe des échantillons PA6/FV (a et b), PA6/FVD (c et d) et PA6/FR500 (e et f) aux grossissements x200 et x1000

II.2.2 Taux de fibre et porosité

Le procédé de fabrication des mats à orientation aléatoire ne permet pas de contrôler avec précision le taux de fibre visé. Il est ici de 30% massique mais les résultats figurant dans le Tableau 4.10 font état de nettes différences d'un échantillon à l'autre, les valeurs oscillant autour de la cible de 30%. Il sera donc nécessaire de normaliser ces propriétés ultérieurement.

En termes de porosité, les résultats peuvent être en contradiction avec l'analyse microscopique. Pour le matériau PA6/FV, le faible taux volumique de porosité mesuré laisse penser que l'imprégnation a eu lieu correctement et que le matériau est bien consolidé. Seulement, les analyses microscopiques ont montré le contraire avec la présence de macroporosités. Les taux de porosités sont en effet calculés à partir des taux de fibre et donc sur des prélèvements de matériaux de petites dimensions. Compte-tenu de l'inhomogénéité du matériau PA6/FV, il est clair que le prélèvement effectué peut ne pas être représentatif de l'ensemble de l'échantillon. C'est pourquoi localement, il est possible de mesurer de faibles

Echantillon	Taux de fibre massique (%)	Taux de fibre volumique (%)	Porosité volumique (%)
PA6/FV	36,7	27,2	0,9
PA6/FVD	32,7	23,8	1,1
PA6/FR500	28,7	20,5	1,4

TABLEAU 4.10 – Taux de fibres et porosités mesurés sur les échantillon composites compressés

taux de porosité tout comme localement, des macro-porosités peuvent être observées par analyse microscopique. Pour les deux autres échantillons, les taux mesurés sont en accord avec les analyses microscopiques et confirment que l'imprégnation de la résine au sein du renfort fibreux est un paramètre clé à maîtriser pour l'obtention de plaques composites de bonne qualité.

II.2.3 Taux de cristallinité

Le PA-6, tout comme le PA-66, est un polymère semi-cristallin. Malgré l'attention particulière apportée à la maîtrise de la vitesse de refroidissement afin de ne pas introduire de variations de propriétés cristallines entre les différents échantillons, il est nécessaire de s'assurer du maintien du taux de cristallinité sur l'ensemble des échantillons considérés. C'est pourquoi des analyses enthalpiques différentielles (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*) ont ainsi été conduites afin de déterminer les propriétés thermiques du PA-6 mis en oeuvre, ainsi que le taux de cristallinité. Les données mesurées sont bien celles des plaques composites, donc après transformation. La Figure 4.13 présente les courbes de flux de chaleur en fonction de la température. Le Tableau 4.11 résume les caractéristiques thermiques et microstructurales issues de l'analyse des courbes.

Echantillon	$T_{fusion}(^{\circ}C)$	$\Delta H_f(J/g)$	Cristallinité $x_c(\%)$
PA6/FV	208,3	49,4	21,4
PA6/FVD	207,9	48,6	21,2
PA6/FR500	206,7	49,2	21,4

TABLEAU 4.11 – Température de fusion, enthalpie de fusion et taux de cristallinité dérivés de l'analyse DSC des échantillons composites compressés

En début d'analyse, un pic endotherme correspondant à la température de transition vitreuse est noté aux alentours de 50°C. Celui-ci est très étalé et encore une fois, mal défini. Globalement, les valeurs mesurées de température de fusion et de taux de cristallinité sont toutes en accord. Les taux de cristallinité sont compris entre 21 et 22%. Les données de la littérature montrent que l'enthalpie de fusion du PA-6 varie entre 190 et 278 J/g mais une majorité d'auteurs s'entend pour prendre la valeur de la phase cristalline α du PA-6, soit 230 J/g [6, 26].

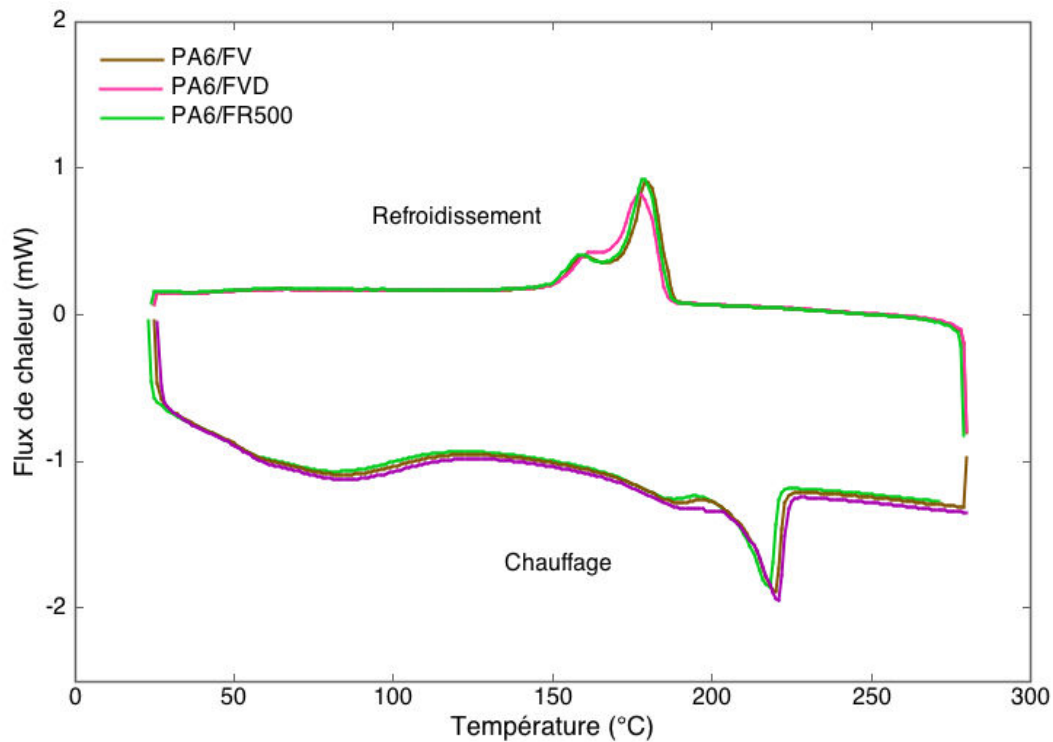


FIGURE 4.13 – Comparaison des courbes DSC des trois échantillons composites - 1er cycle de chauffe/refroidissement - 5°C/min

II.3 Etude du comportement mécanique

Des éprouvettes de traction ont été découpées des plaques réalisées par thermocompression et soumises à un essai de traction monotone, dont la mesure de déplacement a été suivie mécaniquement mais aussi par stéréo-corrélation d'images. En effet, les mats fabriqués sont susceptibles d'être hétérogènes en termes de taux de fibres mais aussi d'orientation. Dès lors, la possibilité de mesurer localement les champs de déplacement devient intéressante dans la mesure où elle donnera une indication des zones perturbées du matériau et donc des possibles améliorations à apporter à la phase de fabrication du semi-produit.

II.3.1 Résultats des essais mécaniques de traction

Pour les essais de traction monotone, des éprouvettes rectangulaires sont découpées dans les plaques suivant deux directions (0° et 90°) de façon à tester l'isotropie du matériau. Le Tableau 4.12 fait état des résistances en traction et des modules élastiques bruts et normalisés par rapport au taux de fibre à partir de l'équation 4.2, pour chacune des deux directions de découpe.

Plusieurs éléments sont notés :

- Les modules élastiques et résistances à rupture des trois échantillons sont nettement différents,
- Les écart-types sur ces deux grandeurs sont importants pour un essai de traction habituellement répétable, et pourraient témoigner de la forte hétérogénéité du matériau,

Résistance à rupture (MPa)		PA6/FV	PA6/FVD	PA6/FR500
0°	Brute	116 ±18	162 ±8	121 ±10
	Normalisée	96 ±15	153 ±7	137 ±10
90°	Brute	113 ±22	156 ±18	111 ±12
	Normalisée	93 ±18	143 ±13	116 ±13
Module élastique (GPa)				
0°	Brut	13 ±3	15 ±3	14 ±3
	Normalisé	14 ±3	14 ±3	16 ±3
90°	Brut	12 ±4	15 ±4	12 ±3
	Normalisé	12 ±4	15 ±5	12 ±3

Les erreurs représentent l'écart-type sur la moyenne

TABLEAU 4.12 – Récapitulatif des propriétés mécaniques de traction mesurées pour les composites élaborés par thermocompression

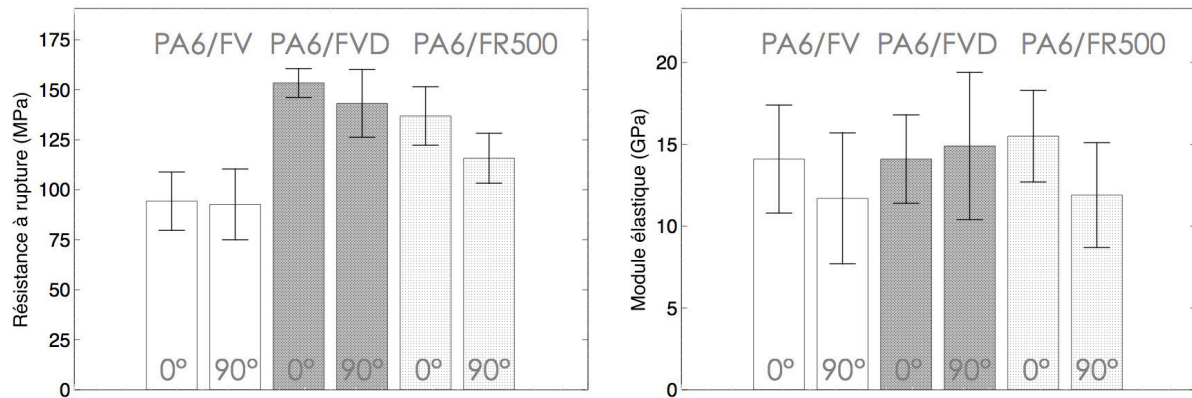


FIGURE 4.14 – Propriétés mécaniques des échantillons sollicités dans deux directions de découpe (0 et 90°)

- La direction de découpe sollicitée a une influence sur les résultats, comme le montre la Figure 4.14 : les échantillons ne sont pas isotropes.

II.3.2 Etude du comportement mécanique des composites PA6/FV

Les performances mécaniques des composites fabriqués à partir des fibres vierges FV sont logiquement les moins bonnes. La forte hétérogénéité de la répartition spatiale des fibres dans cet échantillon engendre la présence de zones très pauvres en fibres. Ces zones pourraient être les premières à initier la rupture du matériau. La Figure 4.15 montre les courbes contrainte-déformation obtenues pour une sollicitation à 0°. Sur chacune des courbes, des artefacts peuvent être observés. Ils correspondent à des chutes momentanées de contraintes liées à l'endommagement du matériau (rupture de fibres, fissuration matricielle, délaminage ...). Les courbes sont dispersées : certaines montrent un comportement élastique quasi-linéaire prononcé tandis que d'autres courbes montrent un allongement à rupture plus grand ainsi qu'une déformation plastique plus prononcée. Le renfort n'aurait

donc, dans ce cas, que très peu d'effet sur les propriétés mécaniques du matériau puisque ce comportement est plutôt caractéristique d'un polyamide 6 nature. La Figure 4.16 présentant les faciès de rupture des éprouvettes illustre bien ces propos. Des décohésions fibre/matrice sont remarquées (Figure 4.16b) mais il est difficile d'analyser ces faciès tant les fibres sèches sont nombreuses. Ces zones sèches, mal imprégnées, cotoient des zones purement polymériques (Figure 4.16c et d). Les fibres se présentant sous forme de paquets, la résine n'a pu s'écouler uniformément au sein du renfort fibreux. Cette forte hétérogénéité structurale expliquerait la faiblesse des propriétés mécaniques mesurées mais aussi leur forte dispersion.

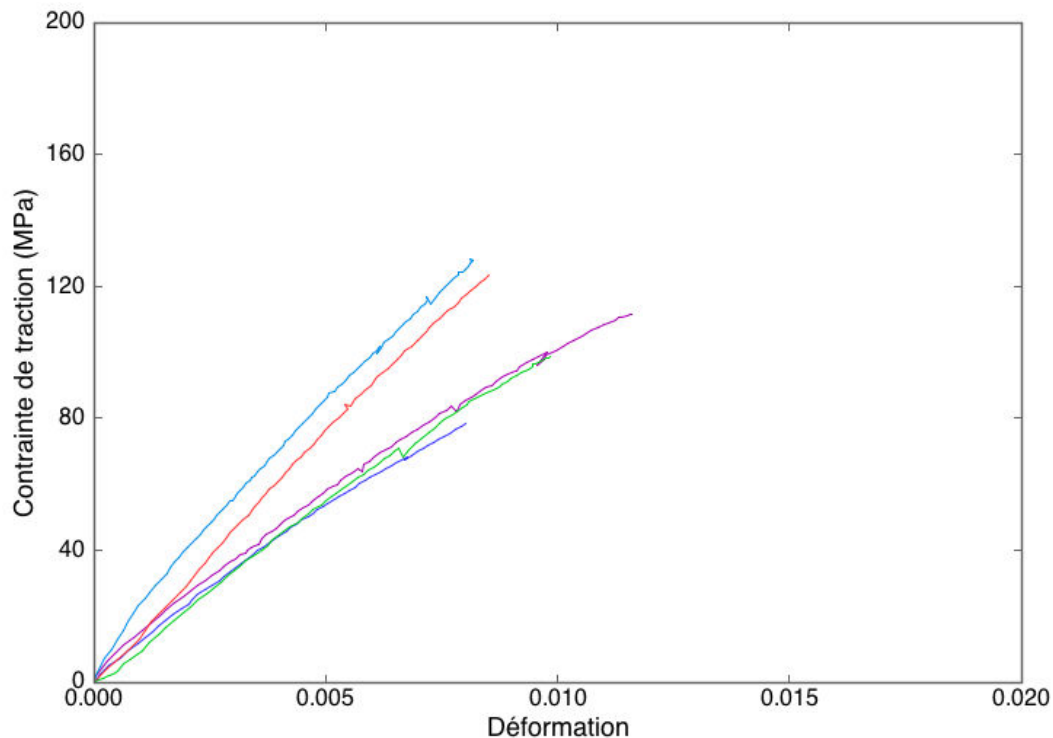


FIGURE 4.15 – Courbes contrainte-déformation des échantillons PA6/FV découpés à 0°

II.3.3 Etude du comportement mécanique des composites PA6/FVD et FR500

Les résistances moyennes des composites PA6/FVD et PA6/FR500 de 148,3 MPa et 126,2 MPa indiquent que les performances du composite sont moyennes. Elles semblent même faibles compte tenu des résultats obtenus en injection avec un taux de renforcement de seulement 10% massiques, contre 30% massiques ici.

Toutefois, le désensimage de la fibre FV permet d'obtenir de meilleures propriétés, notamment grâce à une meilleure dispersion des fibres lors de l'élaboration du mat. Au vu des piètres qualités obtenues pour le composite PA6/FV, le composite PA6/FVD constitue la nouvelle référence pour situer les performances du composite élaboré à partir de fibres recyclées, PA6/FR500. Celui-ci affiche une baisse de 15% de la résistance en traction et de 6% du module élastique par rapport au composite PA6/FVD. Il serait toutefois prématuré d'imputer cette baisse à la seule nature de la fibre. D'une part, la formulation de composites à partir de ces fibres en injection a montré le contraire et d'autre part, les

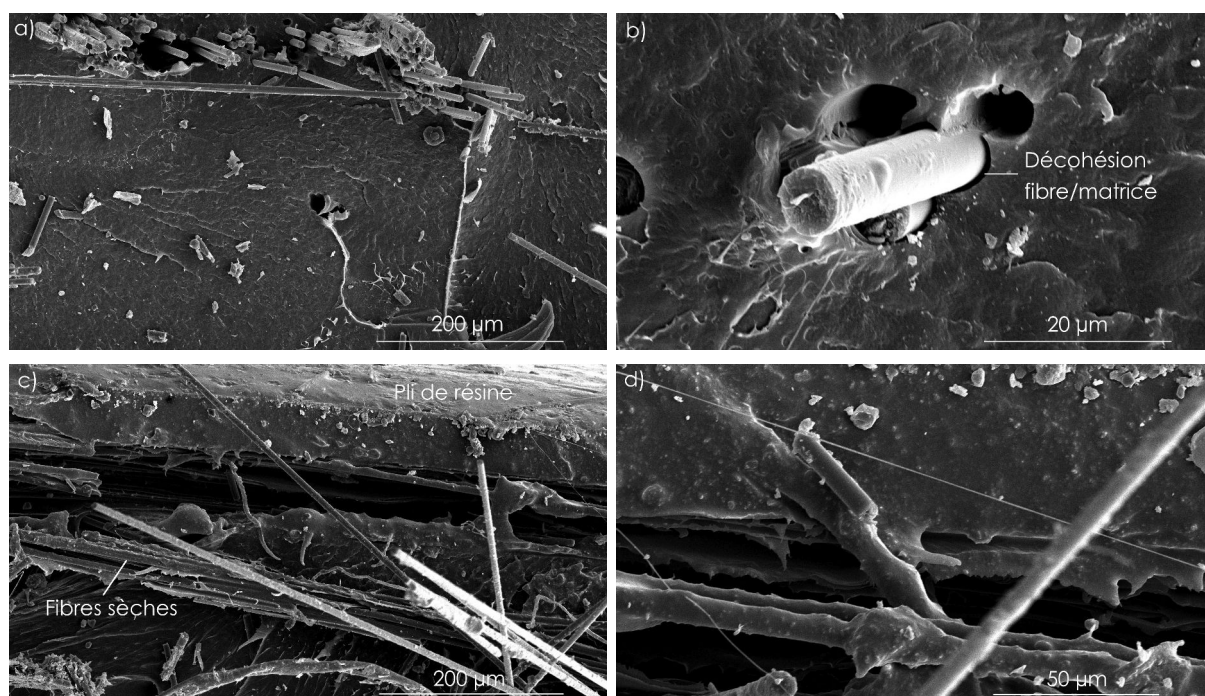


FIGURE 4.16 – Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons PA6/FV aux grossissements x200 (a), x2000 (b), x200 (c) et x700 (d)

propriétés mécaniques du composite PA6/FR500 dans la direction 0° sont très proches de celles du composite PA6/FVD, voire supérieures dans le cas du module élastique. Ce qui laisserait déjà supposer que le rôle de l'architecture du matériau prédomine sur celui des propriétés de la fibre mise en oeuvre.

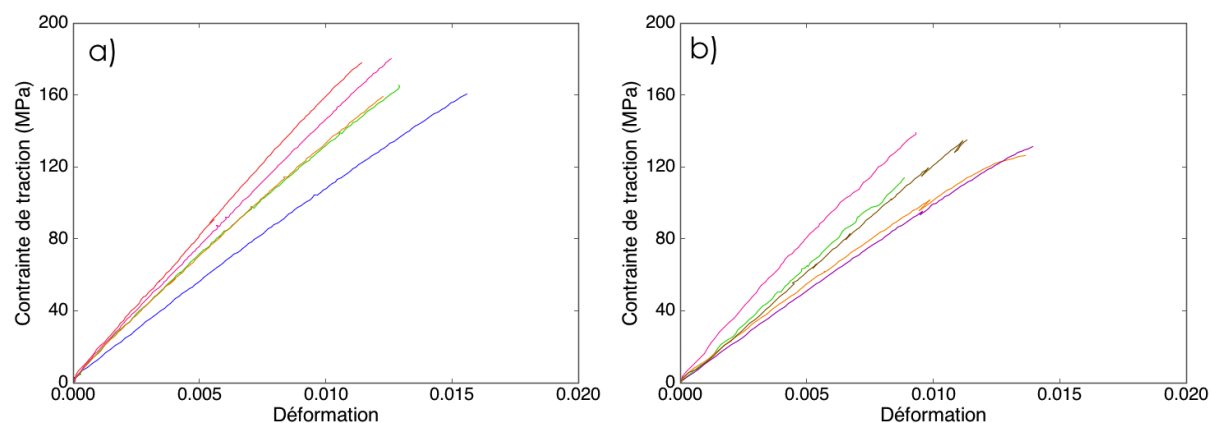


FIGURE 4.17 – Courbes contrainte-déformation des échantillons PA6/FVD (a) et PA6/FR500 (b)

Les courbes contrainte-déformation des deux échantillons sont présentées en Figure 4.17. Il s'agit des courbes brutes, qui ne sont donc pas normalisées par rapport au taux de fibre réel. Le comportement est également élastique linéaire et les mêmes chutes de contrainte durant l'endommagement du matériau peuvent être remarqués.

La dispersion des courbes reste forte et au regard des faciès de rupture observés (Figure 4.18 et 4.19), les mêmes causes peuvent être avancées, à savoir une forte hétérogénéité de la structure du matériau, bien que l'absence d'ensimage sur chacune des fibres ait permis de favoriser la dispersion des fibres de façon unitaire lors de la phase d'élaboration du mat. Les clichés a et b mettent en évidence la présence de fibres dénudées de matrice alors que les clichés c et d de la Figure 4.18 montrent des fibres disposées aléatoirement de façon unitaire et uniforme. Sur les clichés a et b, des zones sèches apparaissent, dans lesquelles il ne peut y avoir de transfert de charge. Ces zones peuvent donc conduire à une rupture prématurée du matériau. Ainsi, les propriétés mesurées ne reflètent que les propriétés de ces zones défailantes. Les clichés de la Figure 4.19 arrivent aux mêmes conclusions bien qu'une plus grande proportion de fibres dénudées ait été constatée et mènerait ainsi à une dégradation encore plus importante des interfaces. La mauvaise imprégnation de la résine au sein du renfort fibreux en est la cause et celle-ci s'explique par son hétérogénéité qui incite la résine à trouver des chemins d'écoulement préférentiels.

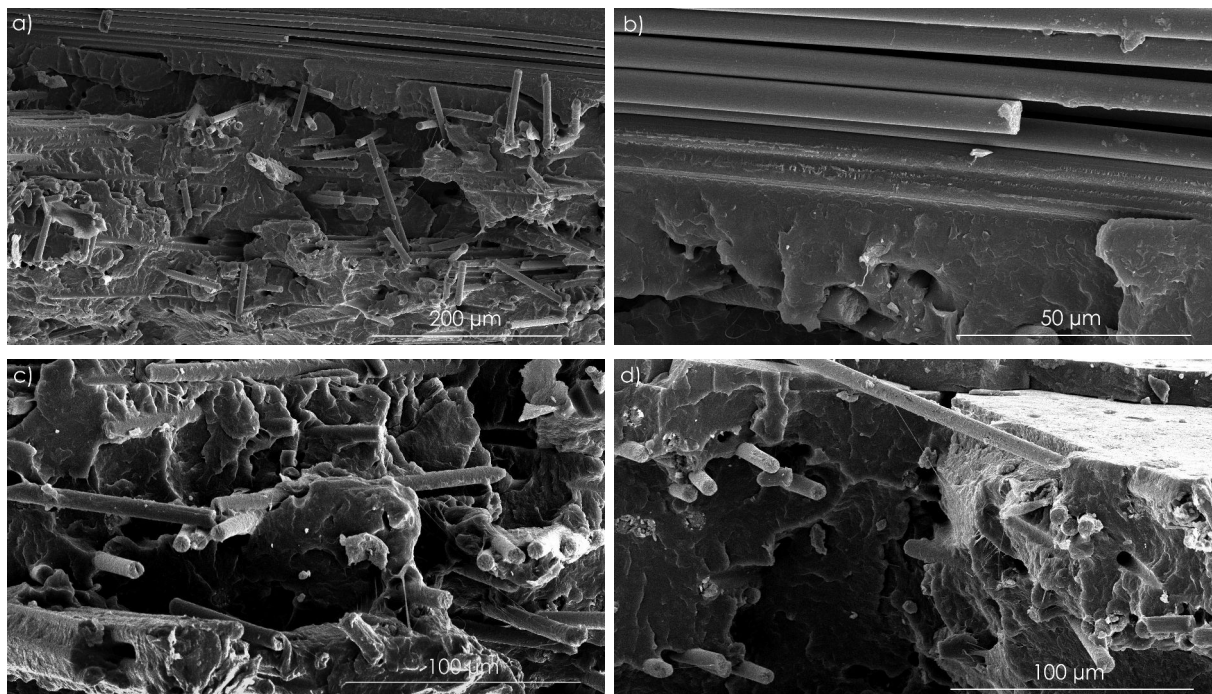


FIGURE 4.18 – Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons PA6/FVD aux grossissements x200 (a), x1000 (b), x500 (c) et x500 (d)

II.3.4 Hétérogénéité du comportement mécanique

Les hétérogénéités structurales observées au sein des matériaux composites conduiraient à l'obtention de propriétés mécaniques dispersées. C'est ce que confirme l'utilisation de la stéréocorrélation d'images qui permet de mesurer des champs de déplacement à la surface des échantillons. La Figure 4.20 montre le champ de déformation en surface des échantillons durant un essai de traction monotone. Elle permet de mettre en exergue le caractère local des hétérogénéités déjà observées par microscopie, et ses répercussions sur le comportement mécanique du composite. Les déformations mesurées sont clairement inégales. Des zones défailantes apparaissent. Elles sont plus faibles que le reste de l'éprouvette

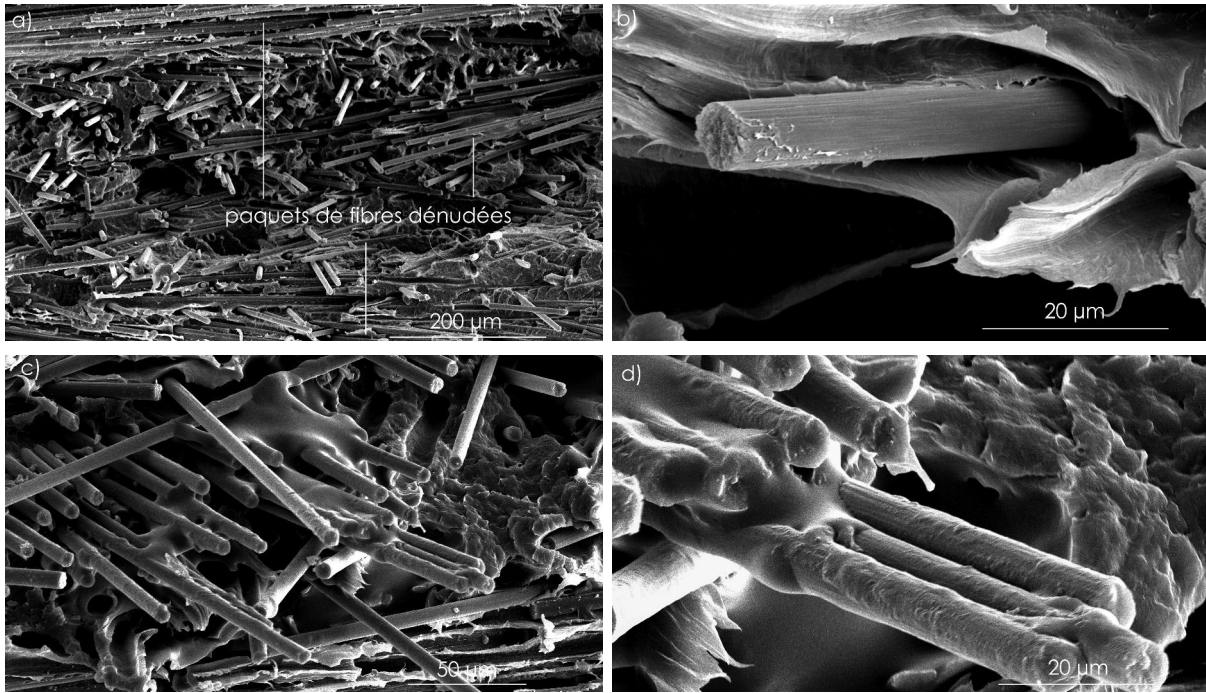


FIGURE 4.19 – Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons PA6/FR500 aux grossissements x200 (a), x2000 (b), x500 (c) et x1500 (d)

vis-à-vis de la charge qui est imposée à l'ensemble du matériau. Le phénomène est bien présent sur les composites PA6/FVD et PA6/FR500 mais moins marqué que sur PA6/FV, comme en atteste l'écart-type maximum de déformation mesuré sur les éprouvettes d'un échantillon, et présenté dans le Tableau 4.13.

Ainsi, l'anisotropie des propriétés des matériaux composites élaborés peut être expliquée par le caractère local des différentes hétérogénéités jusqu'ici constatées : fraction volumique de fibre, orientation de fibre et qualité du transfert de charge défavorable due à une mauvaise imprégnation. Il est difficile de savoir quel phénomène est prépondérant dans la baisse des propriétés mécaniques. Cependant, tous dépendent de la qualité du mat de fibres élaboré, et plus particulièrement de son architecture. S. Pimenta et S.T. Pinho ont également souligné l'importance de l'architecture du composite sur ses performances mécaniques dans une récente étude [27] sur le recyclage de fibres de carbone. Il est montré que la présence de paquets de fibres, comme ceux qui ont été observés ici, mène à l'affaiblissement des propriétés mécaniques. Leur taille est un critère particulièrement important à contrôler afin de réduire les taux volumiques de porosité et ainsi faciliter l'imprégnation du matériau pour une meilleure consolidation et de meilleures performances. Idéalement, pour des composites à fibres courtes, la présence de paquets de fibres doit être évitée car elle est responsable des différentes hétérogénéités observées qui conduisent inéluctablement à un endommagement plus rapide du matériau, voire à une ruine catastrophique. Ceci passe par l'optimisation du procédé de fabrication des mats de fibres de carbone.

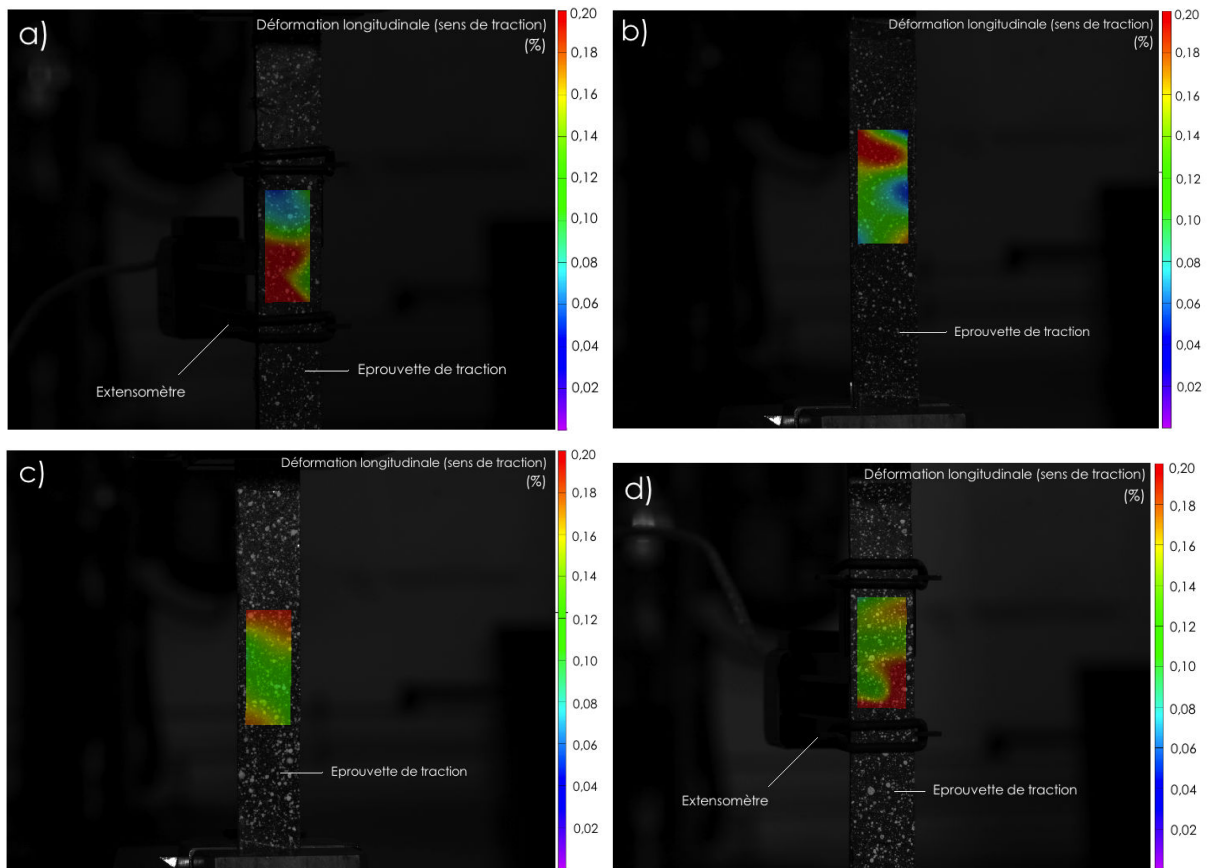


FIGURE 4.20 – Champs de déformation mesurés par stéréocorrélation d’images avant la rupture des éprouvettes PA6/FV (a et b), PA6/FVD (c), PA6/FR500 (d) pendant un essai de traction

Echantillon	Ecart-type maximum de déformation (%)
PA6/FV	0,70
PA6/FVD	0,25
PA6/FR500	0,29

TABLEAU 4.13 – Ecart-type de déformation maximum observé pendant un essai de traction sur une même éprouvette

II.4 Perspectives de développement

Dans un souci d’investigation des possibilités qu’offre la fibre de carbone recyclée remise en oeuvre par un procédé de formation de non-tissé, des mats de fibres ont été conçus par cardage au moyen d’un prototype industriel puis compressés avec une résine PA-6. Les composites ainsi élaborés sont nommés PA6/FR500/C. Leurs propriétés mécaniques sont comparées avec celles des composites PA6/FR500 et celles de composites fabriqués à partir de mats de fibres de carbone distribués commercialement.

II.4.1 Importance du rôle de l'architecture sur les propriétés mécaniques

La Figure 4.21 compare les propriétés mécaniques moyennes, encadrées par leur écart-type, mesurées sur les échantillons composites fabriqués à partir des fibres FR500. L'un de ces matériaux contient des mats ayant été fabriqués par la méthode "laboratoire", tandis que l'autre contient des mats ayant été fabriqués par la méthode pilote industriel. Les taux de fibres massiques sont de 20%. Les essais mécaniques sur PA6/FR500 ont donc été réitérés pour un renforcement de 20% en masse.

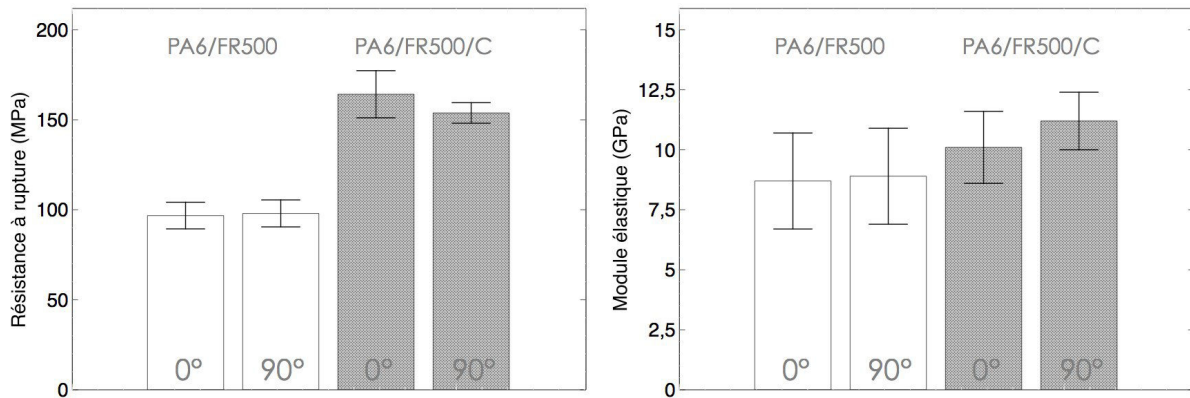


FIGURE 4.21 – Propriétés mécaniques des composites fabriqués à partir de mats de fibres FR500 élaborés par voie humide au laboratoire, ou par cardage industriel

Les différences constatées sont grandes et s'expliquent par l'architecture du matériau. La Figure 4.22 montre les faciès de rupture des deux matériaux. Les différences sont évidentes. Sur l'un des matériaux, des paquets de fibres dénudées de matrice sont mis en évidence alors que sur l'autre, les fibres sont unitaires et semblent bien dispersées grâce à un mélange plus intime. L'absence de paquets de fibres sur l'échantillon PA6/FR500/C, qui ne peut être contrôlée que par la maîtrise du procédé de fabrication du mat, permet d'estomper la majeure partie des hétérogénéités (fraction volumique de fibres, orientation locale des fibres, qualité du transfert de charge) énoncées jusqu'ici. La Figure 4.23 montre le champ de déformation en surface des deux échantillons durant un essai de traction monotone. Les déformations mesurées pour PA6/FR500/C ne sont pas sujettes à d'importantes variations locales, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon PA6/FR500. L'homogénéité du champ de déformation témoigne de l'homogénéité structurale du matériau et donc de l'importance de son architecture sur les propriétés mécaniques mesurées qui sont ici augmentées de près de 70% pour la résistance à rupture. La maîtrise de l'élaboration des mats de fibres de carbone est donc d'une importance cruciale pour l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. Il convient donc de faire un effort dans ce sens.

II.4.2 Essais mécaniques sur composites fabriqués à partir de mats de qualité industrielle

Le Tableau 4.14 présente les propriétés morphologiques et le Tableau 4.15 les propriétés mécaniques mesurées sur deux composites : les composites PA6/FR500/C et les composites fabriqués à partir de mats Optimat (Annexe 6) fournis par TFP Global Ltd. Ceux-ci sont nommés PA6/Optimat. Les propriétés mécaniques sont normalisées par rapport au

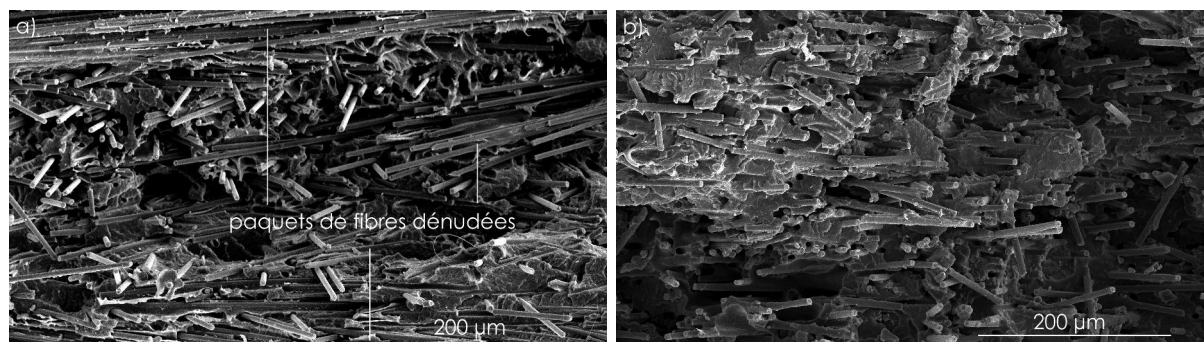


FIGURE 4.22 – Clichés MEB des faciès de rupture des échantillons PA6/FR500 (a) et PA6/FR500/C aux grossissements x200

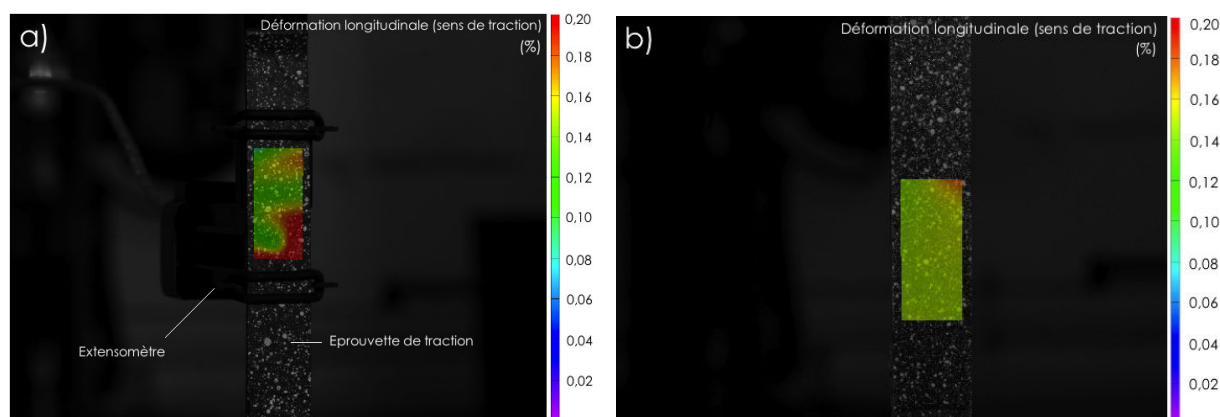


FIGURE 4.23 – Champs de déformation mesurés par stéréocorrélation d'images avant la rupture des éprouvettes PA6/FR500 (a) et PA6/FR500/C (b) pendant un essai de traction

taux de fibre (voir équation 4.2) qui, en raison des faibles quantités de matière disponibles, est de 20% massiques.

Echantillon	PA6/FR500/C	PA6/Optimat
Elaboration du mat	Cardage	Voie humide
Type de fibre	FR500	inconnu
Taux de fibre massique (%)	18,9	24,4
Taux de porosité volumique (%)	0,9	0,8

TABLEAU 4.14 – Description des échantillons composites élaborés par thermocompression à partir de mats de qualité industrielle

La Figure 4.24 montre les courbes contrainte-déformation des deux échantillons. Des chutes momentanées de contrainte liées à l'endommagement du matériau sont toujours constatées. Il est clair que les courbes sont moins dispersées que celles obtenues pour les composites fabriqués à partir de mats fabriqués par la méthode laboratoire. Les écart-types mesurés figurant dans le Tableau 4.15 confirment ces propos. En termes de niveau, les ré-

Résistance à rupture (MPa)		PA6/FR500/C	PA6/Optimat
0°	Brute	165 ± 8	257 ± 2
	Normalisée	175 ± 9	210 ± 2
90°	Brute	145 ± 5	193 ± 3
	Normalisée	154 ± 6	158 ± 7
Module élastique (GPa)			
0°	Brut	12 ± 1	15 ± 1
	Normalisé	13 ± 1	13 ± 1
90°	Brut	9 ± 1	11 ± 1
	Normalisé	10 ± 1	9 ± 1

Les erreurs représentent l'écart-type sur la moyenne

TABLEAU 4.15 – Récapitulatif des propriétés mécaniques de traction mesurées pour les composites élaborés par thermocompression à partir de mats de qualité industrielle

sultats bruts font état d'une nette différence entre les deux échantillons. La normalisation de ces résultats tend à faire disparaître cet écart pour arriver à des modules élastiques quasi-identiques et des résistances en traction séparées de seulement 12% en faveur de l'échantillon PA6/Optimat. Afin d'obtenir une indication sur l'origine de cette sensible différence, il est proposé de mettre en oeuvre un modèle mécanique simple permettant de prévoir le module élastique d'un composite à fibres mi-longues orientées aléatoirement et ainsi situer les performances de ces deux échantillons.

Il est bon de noter que dans les deux cas, ces mats à orientation aléatoire, élaborés à partir d'équipements industriels, ne conduisent pas à l'obtention de propriétés mécaniques isotropes. De fortes différences sont mesurées selon la direction de découpe des éprouvettes, particulièrement pour l'échantillon PA6/Optimat dont le mat a été fabriqué par voie humide.

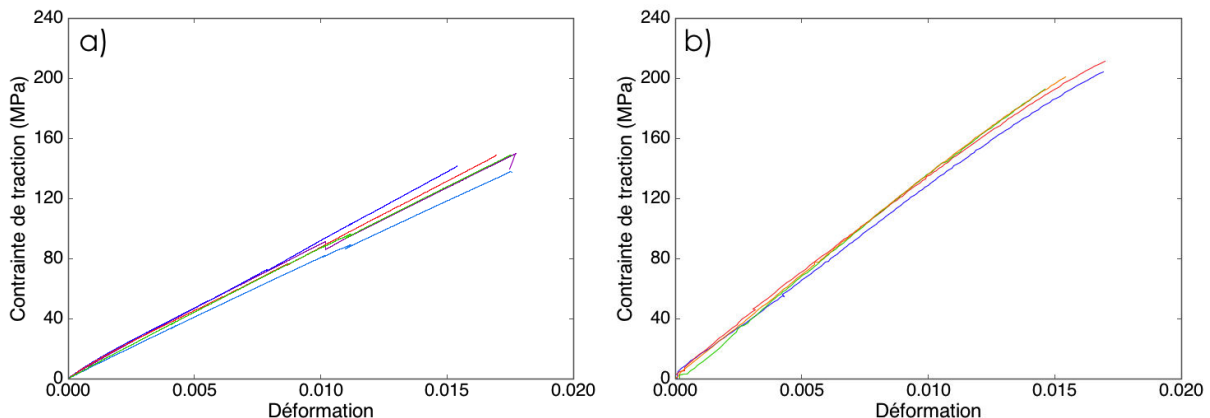


FIGURE 4.24 – Courbes contrainte-déformation (découpe à 90°) des échantillons PA6/FR500/C (a) et PA6/Optimat (b)

II.4.3 Prévision du module élastique

Plusieurs modèles de prévision du module élastique existent dans la littérature et ont été mis en oeuvre pour des composites à fibres mi-longues distribuées aléatoirement. Deux approches existent. La première consiste à utiliser la théorie des stratifiés en association avec un modèle micro-mécanique afin d'assimiler un composite fabriqué à partir de mats à orientation aléatoire à un stratifié contenant plusieurs plis de fibres courtes orientées unidirectionnellement [28, 29]. L'inconvénient majeur de la méthode est la nécessité de connaître de nombreux paramètres qui sont ici inconnus. La seconde approche est semi-empirique. De nombreux auteurs ont proposé des expressions simplifiées à partir de différentes approches mécaniques afin de déterminer le module élastique de ce type de composites. Elles sont simples et pratiques à mettre en oeuvre. Leur description est faite en Annexe J. Les modèles utilisés pour prévoir les propriétés mécaniques des composites injectés ne peuvent ici être utilisés en raison de la plus grande longueur des fibres menant à une importante surestimation des propriétés.

Plusieurs modèles, dont les expressions figurent en Annexe J, sont donc appliqués de manière inverse. Plutôt que d'obtenir un module élastique pour un composite à fibres courtes à partir des données des fibres, c'est bien le module élastique de la fibre de chacun des deux matériaux qui sera calculé à partir, entre autres, de leur module élastique mesuré expérimentalement. Les résultats sont listés dans le Tableau 4.16.

Module �lastique E (GPa)		
Fibre	FR500	issue du mat Optimat
Valeur connue*	230	-
Modèle de		
Manera	162	180
Christensen	174	194
Pan	194	215
Loewenstein	204	216
Cox	232	246

* : valeur fournie par le fabricant et supposée inchangée pour la fibre FR500

TABLEAU 4.16 – Modules connus et prévus par différents modèles analytiques des fibres contenues dans les échantillons composites PA6/FR500 et PA6/Optimat

Le Tableau 4.16 montre que les différents modèles analytiques mis en oeuvre mènent à l'obtention de résultats dispersés. Il est reconnu que ce type de modèle est difficile à développer et mène rarement à un résultat précis en raison de la complexité des interactions entre la fibre et la matrice à l'interface, ainsi que la faible longueur des fibres menant à la création d'effets de bords à leur extrémité [30]. Par ailleurs, ce sont des modèles extrêmement simplifiés reposant sur de nombreuses hypothèses comme la rigoureuse similitude des fibres, leur distribution uniforme, leur parfaite adhésion à la matrice ainsi que l'absence d'interactions entre elles. Néanmoins, les résultats sont intéressants dans la mesure où ils parviennent à décrire à partir des résultats bruts expérimentaux, une différence certaine

de module entre les deux fibres, ce que la loi de normalisation par rapport au taux de fibre utilisée jusque là ne permettait pas de faire. Quelque soit le modèle mis en oeuvre, la valeur prévue du module élastique de la fibre utilisée dans le composite PA6/Optimat est supérieure à celle du composite PA6/FR500. Sachant que chacun de ces modèles prend en compte la fraction volumique de fibre dans le composite, ce n'est pas à ce dernier facteur que cet écart peut être attribué. Deux explications peuvent être avancées. D'une part, le type de fibre sur le composite PA6/Optimat n'est pas connu. Il est alors possible que cette fibre possède une résistance et un module plus élevé que la fibre FR500, ce qui expliquerait ses meilleurs propriétés mécaniques en traction. D'autre part, la fabrication des mats de fibres FR500 par cardage est sujette à améliorations. Elle mène, pour l'heure, à l'obtention de mats dont l'homogénéité n'est pas parfaite et dont la consolidation peut être optimisée. Ce manque de consolidation pourrait être une des causes de l'écart mesuré sur les résistances et modules des deux échantillons et ainsi expliquer l'écart observé sur les modules des fibres prévus par les modèles. Finalement, ce maigre écart de module n'est que l'effet de la méthode de normalisation utilisée qui accroît cet écart en défaveur de l'échantillon PA6/Optimat.

De ces deux explications, il est difficile de départager l'une de l'autre et quantifier leur influence réelle sur les résultats. Finalement, ils montrent clairement et simplement que la fibre FR500 constitue une fibre compétitive dans la mesure où le procédé de mise en oeuvre est bien maîtrisé. La possibilité d'optimisation de l'étape de cardage laisse entrevoir de futures améliorations des performances mécaniques des composites fabriqués à partir des fibres FR500.

II.5 Bilan

Le procédé de fabrication des composites, et plus particulièrement du mat à orientation aléatoire de fibres, peut grandement déséquilibrer la microstructure du matériau. Deux paramètres sont grandement touchés par la phase de fabrication : l'alignement des fibres ainsi que les fractions volumiques locales de fibres. Des perturbations d'alignement ou de répartition des fibres jouent un rôle important sur l'anisotropie des propriétés mécaniques du composite ainsi que sur les mécanismes de son endommagement. Ces variations peuvent aussi amener à la présence de zones locales, défailtantes et très anisotropes. Ces zones sont probablement à l'origine de l'amorçage de la rupture du matériau et dans ce cas, à l'obtention de propriétés moyennes. Un des paramètres clés non maîtrisés est ici la fraction volumique locale de fibres. La forte hétérogénéité du matériau se traduit par la création de régions où la fraction volumique de fibres est très faible et d'autres où elle est très forte. C'est pourquoi il est nécessaire de porter une attention particulière à la phase de fabrication des mats à orientation aléatoire et qu'un travail approfondi est à poursuivre dans ce sens afin de contrôler au mieux l'architecture du matériau et ainsi tirer meilleur profit des fibres de carbone recyclées. Les essais sur composites élaborés à partir de mats de qualité industrielle montrent en effet que les fibres de carbone recyclées savent se montrer compétitives par rapport à des matériaux équivalents, quand elles sont utilisées dans de bonnes conditions.

III Conclusion du Chapitre 4

L'aboutissement de ce chapitre a permis de mieux connaître les performances mécaniques que peuvent offrir les fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse, lorsqu'elles sont associées à une matrice thermoplastique. Deux polyamides ont été approvisionnés. Des granulés de polyamide 6,6 ont été associés aux fibres de carbone recyclées afin de réaliser des granulés renforcés par extrusion. Ces granulés ont ensuite été injectés afin d'obtenir des éprouvettes composites. Leur microstructure homogène montre que la phase d'élaboration a été maîtrisée et réalisée dans de bonnes conditions. Les propriétés mécaniques des composites à fibres recyclées sont comparables à celles de composites élaborés à partir de fibres neuves. Un grade commercial, dont le type de fibre est inconnu, se situe également au même niveau de performances mécaniques. La viabilité du procédé d'injection pour la remise en oeuvre de fibres recyclées par vapo-thermolyse a ainsi été démontrée, tout comme les performances remarquables obtenues à partir de celles-ci.

Un polyamide 6 a également été approvisionné afin d'être associé à des mats de fibres recyclées par thermocompression. Les propriétés des composites élaborés sont largement impactées par la qualité de fabrication du mat à orientation aléatoire. Celui-ci peut en effet grandement affecter la microstructure du matériau. L'architecture du matériau joue pourtant un rôle majeur dans l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. La présence de paquets de fibres, conséquence directe de la non-maîtrise du procédé d'élaboration des mats, est un facteur à l'origine de la forte variabilité des propriétés morphologiques et structurales des matériaux. Elle engendre dans certains cas, de fortes perturbations locales d'alignement et de fraction volumique des fibres. L'apparition de zones défailtantes, très anisotropes, est à l'origine de l'amorçage de la rupture du matériau et ne reflète donc pas son véritable potentiel. C'est pourquoi il est capital de porter une attention particulière à la maîtrise du procédé de fabrication des mats à orientation aléatoire, et que cette phase est une étape clé pour l'obtention de matériaux composites attractifs. Des essais sur composites élaborés à partir de mats de qualité industrielle montrent en effet que les fibres de carbone recyclées savent se montrer compétitives par rapport à des matériaux équivalents, quand elles sont utilisées dans de bonnes conditions.

Enfin, il est possible d'ajouter que dans le cas d'une faible adhérence entre la fibre et la matrice, la rupture de la matrice dans le composite traverse les fibres sans qu'il y ait rupture des fibres mais avec décohésion de l'interface fibre/matrice. Dans certains cas, les propagations de fissure mènent à un profil de la surface de rupture en escalier [31]. Dans ce travail, c'est ce qui a été observé sur la majeure partie des faciès de rupture, et cela mène donc à penser que la qualité de l'adhésion entre fibre et matrice peut être optimisée au travers, par exemple, d'un ensimage adaptée aux formulations thermoplastiques. A. C. Caba [32] a étudié l'influence de différents ensimages sur les propriétés mécaniques de composites thermoplastiques élaborés à partir de mats de fibres de carbone. Une augmentation de plus de 20% de la résistance à rupture a ainsi pu être obtenue grâce à un ensimage adapté, comparativement à une fibre non ensimée. De même C. Ozkan et al. [33] ont montré qu'un ensimage inadapté pouvait même mener à une baisse des propriétés mécaniques de composites thermoplastiques, comparativement à une fibre non ensimée. Dans le futur, il est possible d'envisager un travail spécifique dans ce sens.

Références bibliographiques du Chapitre 4

- [1] P.P. PARLEVLIET, H.E.N. BERSEE et A. BEUKERS : Residual stresses in thermoplastic composites-a study of the litterature. part i : Formation of residual stresse. *Composites part A : Applied Science and Manufacturing*, 37:1847–1857, 2006.
- [2] P.P. PARLEVLIET, H.E.N. BERSEE et A. BEUKERS : Residual stresses in thermoplastic composites-a study of the litterature. part iii : effects of thermal residual stresses. *Composites part A : Applied Science and Manufacturing*, 38:15981–1596, 2007.
- [3] C. THOMAS : *Etude des mécanismes d'endommagement des composites fibres de carbone / matrice polyamide : application à la réalisation de réservoirs de réservoirs de stockage sous haute pression de type IV*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.
- [4] N. FENG, X. WANG et D. WU : Surface modification of recycled carbon fiber and its reinforcement effect on nylon 6 composites : Mechanical properties, morphology and crystallization behaviors. *Current Applied Physics*, 13:2038–2050, 2013.
- [5] J.M.H. RAMIREZ : *Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.
- [6] J. BRANDRUP, E.H. IMMERGUT et E.A. GRULKE : *Polymer Handbook Fourth Edition*. New York : Wiley InterScience, 1999.
- [7] A. HASSAN, N.A. RAHMAN et R. YAHYA : Moisture absorption effect on thermal, dynamic mechanical and mechanical properties of injection-molded short glass-fiber/polymaide 6,6 composites. *Fibers and Polymers*, 13:899–906, 2012.
- [8] U.S. Army Research LABORATORY : *Composite materials handbook*. 2002.
- [9] M.F. ARIF, F. MERAGHNI, Y. CHEMISKYA, N. DESPRINGREA et G. ROBERT : In situ damage mechanisms investigation of pa66/gf30 composite : Effect of relative humidity. *Composites part B : Engineering*, 58:487–495, 2014.
- [10] A. GHORBEL, N. SAINTIER et A. DHIAB : Investigation of damage evolution in short glass fibers reinforced polyamide 6,6 under tensile loading using infrared thermography. *Procedia Engineering*, 10:2123–2128, 2011.
- [11] N. SATO, T. KURAUCHI, S. SATO et O. KAMIGAITO : Microfailure behaviour of randomly dispersed short fibre reinforced thermoplastic composites obtained by direct sem observation. *Journal of Materials Science*, 26:3891–3898, 1991.
- [12] G. KALAPRASAD, K. JOSEPH, S. THOMAS et C. PAVITHRAN : Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites. *Journal of Materials Science*, 32:4261–4257, 1997.
- [13] S. THOMAS, J. KURUVILLA, S.K. MALHOTRA, K. GODA et M.S. SREEKALA : *Polymer Composites. Volume 1 : Macro and microcomposites*. Wiley-VCH, 2012.
- [14] L.E. NIELSEN et M. DEKKER : Mechanical properties of polymers and composites. *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition*, 13:120–121, 1974.
- [15] M.A. ISLAM et K. BEGUM : Prediction models for the elastic modulus fo fiber-reinforced polymer composites : An analysis. *Journal of Scientific Research*, 3:225–238, 2011.

- [16] P.T. CURTIS, M.G. BADER et J.E. BAILEY : The stiffness and strength of a polyamide thermoplastic reinforced with glass and carbon fibers. *Journal of Material Science*, 13:377–390, 1978.
- [17] S. FU et L. BERND : Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 56:1179–1190, 1996.
- [18] M.L. MEHAN et L.S. SCHADLE : Micromechanical behavior of short-fiber polymer composites. *Composites Science and Technology*, 60:1013–1026, 2000.
- [19] P. OUAGNE, L. BIZET, C. BALEY et J. BRÉARD : Analysis of the film stacking processing parameters for plla/flax fibre biocomposites. *Journal of Composite Materials*, 44:1201–1215, 2010.
- [20] A. MEGALLY : *Etude et modélisation de l'orientation de fibres dans des thermoplastiques renforcés*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [21] A.R. SANADI et M.R. PIGGOTT : Interfacial effects in carbon-epoxies. part 2 : Strength and modulus with short random fibres. *Journal of Materials Science*, 20: 431–437, 1985.
- [22] E.A. VAUGHN : Nonwoven manufacturing technology overview. Rapport technique, School of Materials Science and Engineering Clemson University.
- [23] N. JIANG : *Fabrication and evaluation of specialty nonwoven materials*. Thèse de doctorat, Graduate Faculty of the Louisiana State University, 2008.
- [24] K. GIANNADAKIS, M. SZPIEG et J. VARNA : Mechanical performance of a recycled carbon fibre/pp composite. *Experimental Mechanics*, 51:767–777, 2011.
- [25] G. JIANG et S. J. PICKERING : Measurement of surface energy of recycled carbon fibres using a capillary intrusion method. In *18th International Conferences on Composite Materials*, 2011.
- [26] C. IBANES : *Relations structure-propriétés mécaniques de fibres de polyamide 6 renforcées de nanoparticules organiques ou minérales*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [27] S. PIMENTA et S.T. PINHO : The influence of micromechanical properties and reinforcement architecture on the mechanical response of recycled composites. *Composites part A* :, 56:213–225, 2014.
- [28] J.C. HALPIN, K. JERINA et J.M. WHITNEY : The laminate analogy for 2 and 3 dimensional composite materials. *Journal of Composite Materials*, 5:36–49, 1971.
- [29] J.C. HALPIN : Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites. *Journal of Composite Materials*, 3:732–734, 1969.
- [30] N. PAN : The elastic constants of randomly oriented fiber composite : A new approach to prediction. *Science and Engineering of composite materials*, 5:63–72, 1996.
- [31] E.S. GREENHALGH : *Failure analysis and fractography of polymer composites*. Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [32] A.C. CABA : *Characterization of carbon mat thermoplastic composites : flow and mechanical properties*. Thèse de doctorat, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005.

- [33] C. OZKANA, N.G. KARSLIB, A. AYTACA et V. DENIZA : Short carbon fibre reinforced polycarbonate composites : effects of different sizing materials. *Composites Part B : Engineering*, 62:230–235, 2014.

Conclusion générale

Le recyclage des composites renforcés de fibres de carbone est une thématique de recherche en plein essor dont la dynamique est justifiée par la situation actuelle. Les tendances montrent en effet que :

- La consommation des matériaux composites à fibres de carbone augmente régulièrement chaque année. La demande mondiale en fibres de carbone est supposée atteindre 140 mille tonnes d'ici 2020. Elle se situe aujourd'hui, en 2013, à 50 mille tonnes. De nouveaux secteurs comme la construction éolienne ou le secteur automobile sont de plus en plus demandeurs, et donc consommateurs.
- La fabrication de la fibre de carbone est une activité nécessitant de grandes ressources énergétiques. Les températures à atteindre durant certaines phases de fabrication, pouvant aller jusqu'à 3000°C, nécessite un apport énergétique important.
- Les premières générations d'avions contenant des matériaux composites renforcés de fibres de carbone atteindront leur fin de vie dans les 10 prochaines années.
- Les législations, notamment européennes, deviennent de plus en plus contraignantes sur les thématiques de gestion des déchets et leur recyclabilité.

La nécessité pour l'industrie des matériaux composites de développer une technologie de recyclage des composites à fibres de carbone est donc grande. Parmi les solutions de gestion des déchets composites à fibres de carbone, la récupération des fibres en vue de leur réutilisation pour la fabrication de nouveaux composites est l'alternative la plus viable, économiquement mais aussi écologiquement. Des procédés sont aujourd'hui développés pour récupérer les fibres des composites usagés, tout en conservant leur intégrité mécanique. Si de nombreux efforts ont été faits dans ce sens, et restent encore à faire, un travail de formulation des composites à partir des fibres recyclées est indispensable afin d'évaluer son potentiel en tant que renfort. C'est autour de ce cadre que prend place le projet d'Alpha Recyclage Composites qui est de développer une filière pérenne du recyclage par vapo-thermolyse des composites à fibres de carbone en France. Les présents travaux de thèse s'inscrivent dans un objectif de formulation de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par le procédé de vapo-thermolyse.

Des composites à fibres de carbone ont été fabriqués par LRI (*Liquid Resin Infusion*) à partir d'une résine époxyde Sicomin SR1710 et de fibres de carbone AS4C utilisées sous forme d'un sergé 2x2. Ils ont ensuite été traités par vapo-thermolyse afin d'en extraire les fibres. La vapo-thermolyse est un procédé thermo-chimique qui utilise la vapeur d'eau surchauffée à pression ambiante afin de décomposer la matrice organique du composite. Par la suite, les performances de fibres de carbone issues du traitement de composites par

vapo-thermolyse ont été situées.

La mise en oeuvre de l'essai sur mèches, statistiquement représentatif, a permis de montrer que la vapo-thermolyse est un procédé efficace conduisant à l'obtention de fibres dont l'intégrité mécanique est conservée. Les analyses de surface ont montré que l'état de surface des fibres recyclées est similaire à celui d'une fibre vierge. Cette surface particulièrement propre est importante car elle permet de faciliter la manipulation des fibres pour leur remise en oeuvre. Les caractérisations mécaniques des fibres de carbone recyclées ont également été l'occasion de souligner la difficulté d'obtenir des résultats fiables en termes de résistances mécaniques de traction. Obtenir une valeur vraie de la résistance est délicat et de nombreux paramètres et sources d'erreurs peuvent venir perturber les résultats. Dans le cadre d'une étude comparative comme celle-ci, l'essai sur mèche permet tout de même d'obtenir une bonne indication des performances mécaniques des fibres considérées. Néanmoins, la conservation de la seule résistance en traction des fibres ne suffit pas à garantir de bonnes performances. A l'échelle de la fibre, ses propriétés de surface peuvent avoir une influence sur les performances du composite au travers du transfert de charge. Celui-ci dépend non seulement de la résistance mécanique de la fibre mais aussi de son adhésion à la matrice. Pour cela, des essais de fragmentation sur composites monofilamentaires ont été mis en oeuvre afin de déterminer les contraintes de cisaillement interfaciales des échantillons considérés. Celles-ci ont été confrontées aux analyses de surface effectuées et ont montré que les fibres recyclées ne souffraient que d'une très légère baisse de l'IFSS (*Interfacial Shear Strength* - Contrainte de cisaillement à l'interface). Un traitement thermo-oxydatif a été entrepris pour combler cette perte mais n'a pas permis d'améliorer le transfert de charge car la résistance mécanique de la fibre a été dégradée au cours de ce traitement. Toutefois, les différences observées sont minimales et c'est pourquoi les fibres recyclées ont été mises en oeuvre telles quelle pour la fabrication de composite à fibres courtes à partir d'une résine thermoplastique.

Deux voies de mises en oeuvre des composites à partir de fibres courtes recyclées ont été considérées : l'élaboration de granulés renforcés pour l'injection ainsi que l'élaboration de mats à orientation aléatoire pour la fabrication de TRE (*Thermoplastique Renforcé Emboutissable*) par thermocompression.

Deux polyamides ont été approvisionnés. Des granulés de polyamide 66 ont été associés aux fibres de carbone recyclées afin de réaliser des granulés renforcés par extrusion. Ces granulés ont ensuite été injectés afin d'obtenir des éprouvettes composites. Leur microstructure homogène montre que la phase d'élaboration a été maîtrisée et réalisée dans de bonnes conditions. Les propriétés mécaniques des composites à fibres recyclées sont comparables à celles de composites élaborés à partir de fibres neuves. Un grade commercial, dont le type de fibre est inconnu, se situe également au même niveau de performances mécaniques. La viabilité du procédé d'injection pour la remise en oeuvre de fibres recyclées par vapo-thermolyse a ainsi été démontrée, tout comme les performances remarquables obtenues à partir de celles-ci.

Un polyamide 6 a également été approvisionné afin d'être associé à des mats de fibres recyclées par thermocompression. Il a été montré que les propriétés des composites élaborés sont grandement affectées par la qualité de fabrication du mat à orientation aléatoire.

Celui-ci peut en effet impacter la microstructure du matériau. L'architecture du matériau joue pourtant un rôle majeur dans l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. La présence de paquets de fibres, conséquence directe de la non-maîtrise du procédé d'élaboration des mats, est un facteur à l'origine de la forte variabilité des propriétés morphologiques et structurales des matériaux. Elle engendre dans certains cas, de fortes perturbations locales d'alignement et de fraction volumique des fibres. L'apparition de zones défailtantes, très anisotropes, est probablement à l'origine de l'amorce de la rupture du matériau et ne reflète donc pas son véritable potentiel. C'est pourquoi il est capital de porter une attention particulière à la maîtrise du procédé de fabrication des mats à orientation aléatoire, cette phase étant une étape clé pour l'obtention de matériaux composites attractifs. Des essais sur composites élaborés à partir de mats de qualité industrielle montrent en effet que les fibres de carbone recyclées savent se montrer compétitives par rapport à des matériaux équivalents, quand elles sont utilisées dans de bonnes conditions.

L'aboutissement de ces travaux a ainsi permis de mieux connaître les performances mécaniques que peuvent offrir les fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse, lorsqu'elles sont associées à une matrice thermoplastique. Certes, les propriétés mécaniques mesurées sur les deux types de composites sont inférieures à celles rencontrées sur des composites hautes performances, mais les thermoplastiques renforcés de fibres offrent d'autres avantages par rapport aux composites hautes performances. En plus d'offrir une grande liberté de conception grâce aux procédés de mise en oeuvre qui permettent la réalisation de pièces de géométrie complexe, le renforcement thermoplastique donne une grande marge de manoeuvre pour alléger les pièces. C'est dans cette optique que l'industrie automobile plébiscite aujourd'hui les thermoplastiques renforcés de fibres de verre. Ils tendent à remplacer certaines pièces traditionnellement métalliques. Dans une logique d'allègement des véhicules permettant de tenir les objectifs de réduction de leur consommation énergétique et donc des émissions de dioxyde de carbone, les constructeurs ont massivement recours aux thermoplastiques renforcés de fibres de verre qui leur permettent également de maintenir des coûts de production bas dans ce secteur concurrentiel. Cependant, plusieurs points permettent de penser que le secteur automobile est un secteur privilégié pour l'utilisation de la fibre de carbone recyclée :

- Le prix relativement élevé de la fibre de carbone a longtemps été un frein à son entrée dans le secteur automobile. Si le prix de la fibre de carbone recyclée est moins élevé que celui d'une fibre de carbone neuve, son introduction dans ce secteur serait facilitée.
- Les procédés de production associés à son utilisation avec une matrice thermoplastique autorisent des cadences fortes, compatibles avec celles de l'automobile pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers d'exemplaire par jour pour des véhicules de grande diffusion. Leur forte automatisation est également compatible avec la logique de minimisation des coûts dans ce secteur hautement concurrentiel.
- L'utilisation de composites renforcés de fibres de carbone permet de respecter les contraintes imposées par les récentes mesures législatives européennes sur le devenir des VHU (*Véhicules Hors d'Usage*). Les composites à fibres de carbone sont en effet recyclables. Certaines technologies le permettent aujourd'hui, mais il s'agit surtout d'une activité économique viable comme en témoigne les entreprises anglaises ou allemandes

déjà installées sur ce marché. En revanche, ce n'est probablement pas le cas des composites à fibre de verre pour lesquels l'attractivité de la fibre de verre est moins importante, en raison de sa moindre valeur marchande.

- Les thermoplastiques renforcés de fibres de carbone pourraient conduire à des gains de masse importants. Ce sont aujourd'hui les thermoplastiques renforcés de fibres de verre qui remplissent cette tâche. En collaboration avec les industries chimiques, les fournisseurs d'équipements automobiles développent des pièces légères dans lesquelles les thermoplastiques renforcés de fibres de verre remplacent les métaux. A titre d'exemple, Mann+Hummel a développé en collaboration avec Dupont un collecteur d'admission actif en PA-6 renforcé de fibres de verre, avec un gain de masse de 50% par rapport à l'ancien collecteur conçu en aluminium [1]. A un taux de renforcement de 40% massiques, l'utilisation de la fibre de carbone permettrait d'économiser 20% supplémentaires en passant de 4,1 kg à 3,3 kg pour ce même collecteur d'admission. Par ailleurs, certaines applications sont aujourd'hui refusées aux thermoplastiques renforcés de fibres de verre en raison de leur faible stabilité dimensionnelle. La fibre de carbone permettant d'améliorer la stabilité dimensionnelle, de nouvelles applications à plus haute température peuvent ainsi être imaginées.

Néanmoins, si aujourd'hui, les études sur l'utilisation de fibres de carbone recyclées se focalisent quasi-exclusivement sur la formulation à partir de matrices thermoplastiques, comme c'est le cas ici, il n'est pas exclu d'envisager dans l'avenir de pouvoir réorganiser les fibres recyclées et les réutiliser pour des applications plus critiques. En effet, mis à part le secteur automobile qui présente certaines spécificités, il est important de ne pas entrer en compétition frontale avec d'autres produits équivalents à faible prix, dont la disponibilité est importante. C'est pourquoi les recherches futures pourraient se diriger vers la pleine exploitation des propriétés mécaniques des fibres de carbone recyclées, dans le but d'augmenter la valeur des composites formulés à partir de celles-ci. Pour tirer meilleur profit de leurs propriétés mécaniques, la voie privilégiée est le réalignement de ces fibres courtes issues du traitement de composites. L'alignement est en effet un point clé pour améliorer les performances mécaniques des composites élaborés à partir de fibres discontinues, d'autant plus que des taux de renforcement plus importants pourraient être atteints. De même, la recherche d'un ensimage adapté aux formulations thermoplastiques pourrait être un levier pour l'obtention de meilleures propriétés mécaniques qui constituera donc le prochain défi auquel la recherche sera confrontée. Enfin, dans cette étude, l'origine des fibres est maîtrisée. Ceci ne devrait pas être la réalité industrielle. L'origine des déchets composites devrait être très variable et les fibres issues du traitement de ces déchets devraient donc être de diverses natures. Il sera alors important d'étudier la robustesse des propriétés mécaniques des composites élaborés à partir de fibres recyclées de natures diverses.

Référence bibliographique

- [1] F. SPITZNAGEL et M. WELCH : Puissance accrue pour la rover 75. *Engineering Design : Les Polymères Techniques de DuPont en action*, pages 8–9, 2000.

Annexe A

Mouillabilité des fibres

A.1 Théorie

A.1.1 Energie de surface

L'énergie de surface γ d'un solide [1] est définie par le travail $\gamma.dA$ nécessaire pour créer de manière irréversible et isotherme un élément d'aire dA du milieu dans le vide. Elle est définie par :

$$\gamma = dG/dA \quad (4.1)$$

avec G l'énergie libre du système.

L'énergie superficielle d'un matériau reflète donc la nature des liaisons entre les atomes et molécules qui le constituent. Elle peut s'exprimer comme une somme des énergies liées aux différentes interactions mises en jeu : les interactions de dispersion de London, de type acide-base (caractère partiellement ionique et/ou partiellement covalent) et les interactions dipolaires (induits et permanents).

$$\gamma = \gamma^{VanderWaals} + \gamma^{acide-base} + \gamma^{covalent} + \gamma^{ionique} + \dots \quad (4.2)$$

Dans le cas des fibres de carbone, il est possible de regrouper les interactions non-dispersives (polaires et acide-base), et on peut ainsi écrire la relation précédente sous la forme :

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^{nD} \quad (4.3)$$

Avec γ^D la contribution des interactions dispersives et γ^{nD} la contribution des interactions non-dispersives (polaires).

Plus l'énergie de surface d'un solide est importante, plus son caractère adhésif est renforcé. Cette grandeur constitue donc un critère permettant d'appréhender les phénomènes d'adhésion de surface.

A.1.2 Angle de contact

Durant, la fabrication d'un matériau composite par voie liquide, la matrice se présente dans un état très fluide. C'est pourquoi on parle de mouillabilité de la fibre de carbone. Cette notion traduit l'aptitude de la fibre de carbone à être mouillée par un liquide. Elle dépend de l'angle de contact θ d'une goutte de liquide avec la surface solide à l'équilibre comme le montre la Figure A.1 [1]. L'angle de contact θ est décrit par la relation de Young-Dupré [2, 3] pour une surface solide, lisse et homogène :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (4.4)$$

Avec γ_{SV} l'énergie de surface du solide dans la vapeur du liquide, γ_{SL} l'énergie interfaciale solide-liquide et γ_{LV} l'énergie de surface du liquide dans sa vapeur.

Dans le cas où $\theta = 180^\circ$, on dit que le mouillage est nul. Dans le cas où $\theta = 0^\circ$ on dit que le mouillage est parfait. La qualité de mouillage peut constituer un critère d'adhésion interfaciale. C'est pourquoi des propriétés de mouillage des fibres comme les angles de contact et énergies interfaciales peuvent être utilisées pour la formulation des composites.

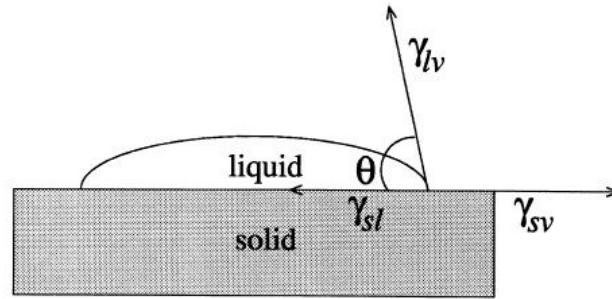


FIGURE A.1 – Schématisation de l'angle de mouillage d'une goutte de liquide sur une surface solide

On définit par ailleurs le travail d'adhésion W_a qui représente l'énergie nécessaire pour séparer de façon réversible une unité d'une interface solide/liquide en une unité de surface liquide et une unité de surface solide. Il est défini par [1] :

$$W_a = \gamma_{LV} \cdot (1 + \cos(\theta)) \quad (4.5)$$

A.2 Caractérisation de la mouillabilité

La caractérisation de la mouillabilité se traduit par la mesure de l'angle de mouillage ou angle de contact θ défini précédemment, afin de déterminer une énergie de surface. Elles ont surtout été mises au point pour des surfaces planes mais quelques-unes d'entre elles peuvent et ont été appliquées au cas des fibres. Deux d'entre elles, couramment citées dans la littérature, sont décrites.

A.2.1 Balance de Wilhelmy : méthode tensiométrique

Cette méthode est habituellement utilisée pour des matériaux se présentant sous la forme d'une plaque mais elle peut aussi être appliquée aux fibres. Elle est alors appelée méthode de Wilhelmy modifiée. Le principe est de plonger le matériau dans un liquide dont la tension superficielle est connue, puis de mesurer la force de traction nécessaire pour détacher la plaque (ou la fibre) du liquide contenu dans un récipient. Grâce à la connaissance de cette force, l'angle de contact, décrit par le ménisque formé lors des cycles d'immersion - émergence illustré en Figure A.2 [3], peut être déterminé.

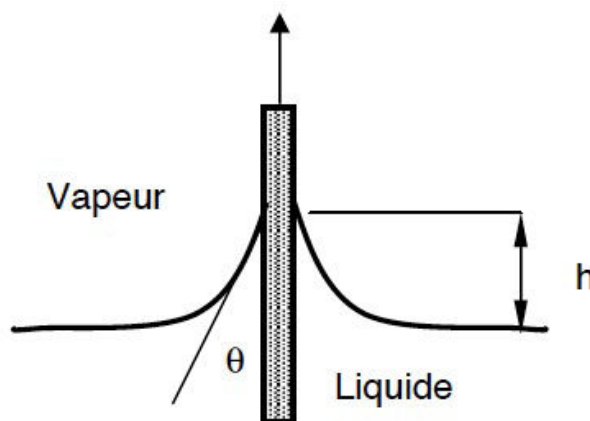


FIGURE A.2 – Ménisque formé par un liquide soulevé par une fibre lors de la méthode de Wilhelmy modifiée

En effet, après un bilan des forces, on peut écrire :

$$\cos(\theta) = \frac{F}{p \cdot \gamma_{LV}} \quad (4.6)$$

Avec p le périmètre de la fibre et F la force de mouillage égale au poids du volume de liquide soulevé lorsque le système est à l'équilibre. Le périmètre de la fibre peut être calculé par détermination de son rayon soit par microscopie, soit par la méthode de la balance de Wilhelmy en utilisant un liquide totalement mouillant. Expérimentalement, une balance de précision est requise. Elle doit disposer d'une chambre d'isolation, d'un crochet et d'un plateau permettant des déplacements de grande précision. Ce dispositif permet d'enregistrer les variations de masse de liquide soulevé par le filament en fonction de la profondeur d'immersion. La tension superficielle du liquide employé doit être connue. Elle peut être mesurée à l'aide d'un tensiomètre si besoin [4].

A.2.2 Mesure directe : méthode de la goutte posée

Il s'agit de déposer une goutte de liquide sur un monofilament placé à l'horizontale. Trois cas de figure se présentent :

- La goutte s'étale spontanément sur la fibre : le mouillage est total,
- La goutte est axisymétrique : elle prend place de part et d'autre du filament de façon symétrique,
- La goutte est non-axisymétrique : elle ne prend place que d'un seul côté du filament.

En raison de l'importance de la variation du rayon de courbure de la goutte, la mesure de l'angle de contact est délicate et se fait donc par le calcul. Une modélisation de la conformation axisymétrique de la goutte a été proposée par B.J. Carroll [?]. Elle permet de calculer l'angle de contact, en connaissance de paramètres géométriques du système comme la longueur de la goutte l , le rayon de la goutte r_g et le rayon de la fibre r_f . D'autres méthodes tenant compte de critères géométriques [5] supplémentaires ont également été proposées (voir Figure A.3). Des programmes ont été développés pour le traitement informatique de ce calcul, notamment par Yamaki & Katayama [2, 3]. Dans la pratique, ce genre de mesure s'effectue grâce à un goniomètre ou bien sous MEB (Microscope Électronique à Balayage) [1].

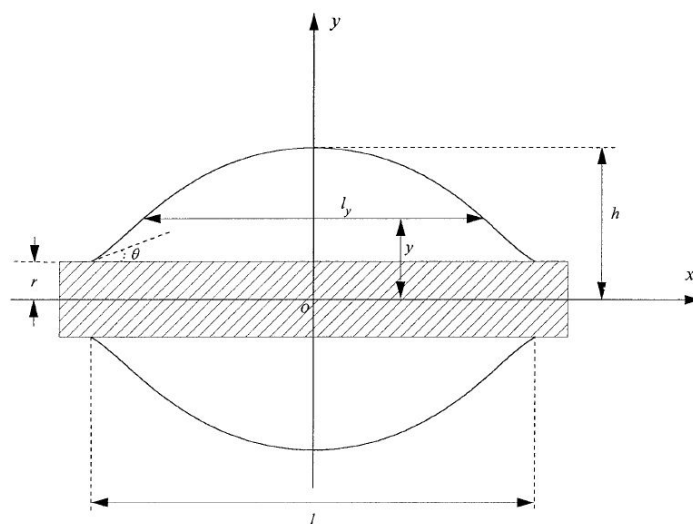


FIGURE A.3 – Géométrie d'une goutte posée sur un filament, en conformation axisymétrique

Annexe B

Interaction des photons X avec la matière

B.1 Interactions élastiques et inélastiques

La spectroscopie de photoélectrons XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) repose sur l'interaction rayonnement-matière. Deux types d'interactions avec la matière ont lieu sous rayonnement X. La première est appelée interaction élastique ou effet Thomson. Le photon X incident interagit avec le nuage électronique global de l'atome. Le photon conserve son énergie initiale, donc sa longueur d'onde. Comme pour les électrons, des interférences constructives de photons diffusés élastiquement sont à l'origine de faisceaux diffractés dans des directions bien définies de l'espace. La seconde interaction est inélastique. Un premier processus, l'effet Compton, consiste en un choc avec un électron de l'atome cible. Ce dernier augmente son énergie cinétique au détriment de celle du photon dont la longueur d'onde associée croît. La spectroscopie Compton fournit des informations sur la nature des liaisons chimiques dans les liquides et les gaz. L'excitation des niveaux atomiques profonds est le second processus inélastique. Si l'énergie du photon est suffisante, il peut arracher un électron alors appelé photoélectron. Il s'agit pour le photon du phénomène d'absorption photoélectrique [6]. La Figure B.1 schématise ces mécanismes d'excitation.

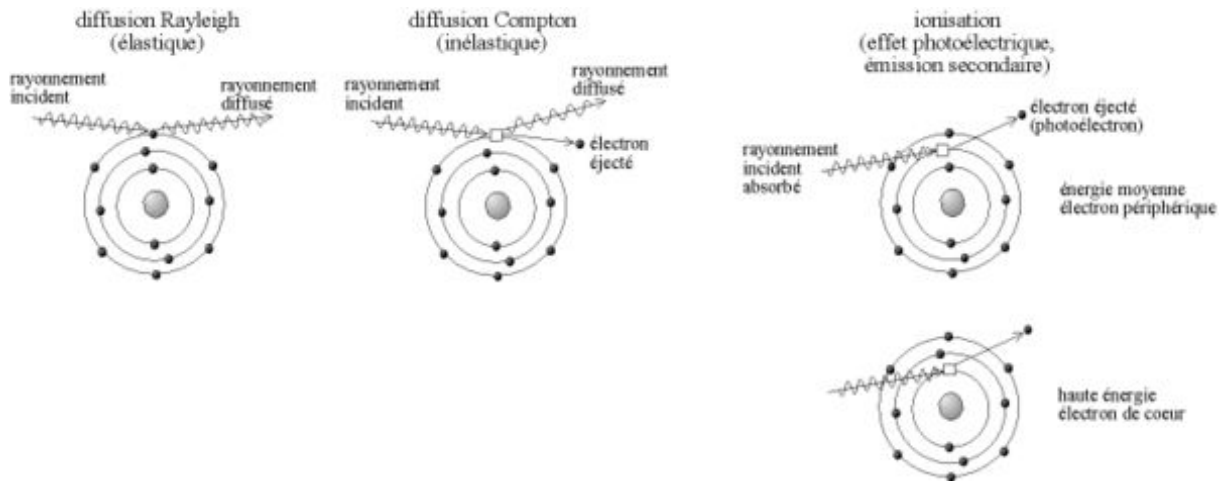


FIGURE B.1 – Interaction d'un photon X avec un la matière [7]

B.2 Bilan énergétique

Le spectromètre XPS mesure l'énergie cinétique E_{kin} des photoélectrons émis par l'échantillon. Le contact électrique entre l'échantillon et l'analyseur permet d'égaliser leur potentiel électrique et, de ce fait, leur niveau de Fermi. Le niveau de Fermi constitue ainsi une référence de mesure. Arbitrairement, on pose $E_F = 0$. Le principe de conservation d'éner-

gie permet ainsi d'écrire le bilan suivant, illustré par la Figure B.2, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $E = h\nu$:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi_{w,det} \quad (4.7)$$

où E_b correspond à l'écart entre le niveau de Fermi et l'énergie nécessaire pour extraire le photoélectron. Cette valeur est caractéristique de l'élément qui a émis le photoélectron. Quant au travail de sortie du détecteur $\Phi_{w,det}$, il caractérise la différence entre le niveau de Fermi de l'analyseur et le vide. Mais dans la pratique, plutôt que de déterminer cette grandeur, on étalonne l'analyseur grâce à des échantillons standard, tel l'or, dont on connaît l'énergie des photoélectrons. La méthode XPS s'applique mieux aux matériaux conducteurs, comme c'est le cas pour la fibre de carbone. Dans le cas contraire, les niveaux de Fermi de l'analyseur et de l'échantillon risquent d'être différents, diminuant ainsi la précision des résultats [7, 8].

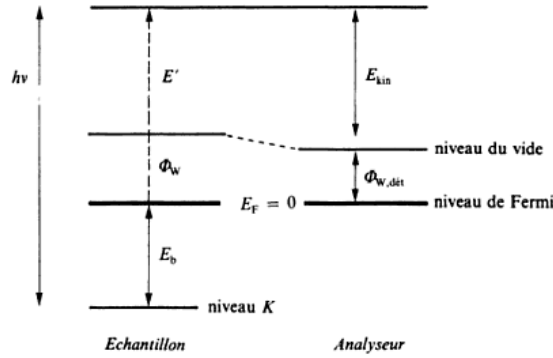


FIGURE B.2 – Niveaux d'énergie des électrons en XPS mesurés par rapport au niveau de Fermi [7].

Annexe C

Théorie BET

La théorie BET de Brunauer, Emmet et Teller [9] se base sur l'adsorption multimoléculaire. Elle s'appuie sur la théorie de Langmuir [10] pour décrire quantitativement les isothermes d'adsorption multimoléculaires. Il est considéré que, en présence d'une substance adsorbable, la surface de l'adsorbant peut être représentée par un ensemble de surfaces sur lesquelles sont adsorbées respectivement plusieurs couches de molécules. Les molécules adsorbées d'une couche constituent des sites d'adsorption pour une nouvelle couche. Cette approche statistique de la théorie monomoléculaire permet de considérer un très grand nombre de couches adsorbées.

Les hypothèses de base de la théorie de Langmuir sont admises : un seul site d'adsorption indépendant, et pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il est considéré que la théorie de Langmuir s'applique entre chaque fraction de surface. A partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction. Une équation liant la quantité adsorbée à la pression relative d'équilibre peut ainsi être établie :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{Cx}{1-x} \frac{1 - (N+1)x^N + Nx^{N+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{N+1}} \quad (4.8)$$

Avec x la pression relative d'équilibre, N le nombre de couches adsorbées, n_a la quantité de substance adsorbée, n_m^a la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire et C une constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_l , à la température T de l'adsorption et à la constante molaire des gaz R selon la relation $C \simeq \exp((E_1 - E_l)/RT)$.

Lorsque N tend vers l'infini, l'équation se simplifie et s'écrit :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (4.9)$$

Annexe D

Fiber bundle model

Dans cette Annexe, le *Classical Fiber Bundle Model* est présenté. Le système considéré est un ensemble discret de N fibres parallèles. Les fibres peuvent uniquement supporter une déformation longitudinale. Le domaine d'étude est ainsi limité au chargement du faisceau parallèle aux fibres. Lorsque la mèche est soumise à une charge externe croissante, les fibres se comportent de façon linéaire élastique jusqu'à leur rupture à une charge σ_i , $i = 1, \dots, N$. Le comportement élastique des fibres se caractérise par le module d'Young E , qui est identique pour toutes les fibres. Les résistances à la rupture σ_i sont des variables indépendantes, distribuées aléatoirement avec une densité de probabilité $p(\sigma_i)$ et une fonction de distribution $P(\sigma_i)$. Le caractère aléatoire des seuils de rupture est supposé représenter le désordre des matériaux hétérogènes. Couramment, une distribution de Weibull est utilisée dans la description du *FBM - Fiber Bundle Model* :

$$P(\sigma_i) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (4.10)$$

où m et σ_0 sont les paramètres de la loi statistique considérée (respectivement module de Weibull et le facteur d'échelle).

Lorsqu'intervient la rupture d'une fibre, la charge supplémentaire est uniformément redistribuée. Deux cas de redistribution des charges sont historiquement distingués. Dans le premier cas, *GLS - Global Load Sharing*, la charge est uniformément répartie sur l'ensemble des fibres survivantes de la mèche. Dans le second cas, *LLS - Local Load Sharing*, la charge supplémentaire est redistribuée uniformément sur les fibres plus proches voisines, ce qui induit des concentrations de contraintes. Ces modèles nécessitent une résolution numérique contrairement au modèles *GLS*. C'est ce dernier qui est ici considéré. Les conditions de Coleman [11] doivent être satisfaites, soit :

- La longueur des fibres est constante au sein de la mèche,
- La relation contrainte-déformation pour une fibre suit la loi de Hooke jusqu'à sa rupture,
- La charge supplémentaire consécutive à la rupture d'une fibre est uniformément répartie sur l'ensemble des fibres survivantes,
- Aucun autre phénomène ne peut mener à la rupture d'une des fibres au sein de la mèche. Les phénomènes de friction entre les fibres, qui peuvent conduire à des ruptures catastrophiques, doivent alors être évités.

Lorsque la déformation ϵ de la mèche est contrôlée, la charge sur les fibres est toujours déterminée par la déformation imposée. La description de la contrainte au sein d'une fibre est alors donnée par :

$$\sigma(\epsilon) = E\epsilon[1 - P(E\epsilon)] \quad (4.11)$$

où $[1 - P(E\epsilon)]$ est la fraction de fibres intactes à la déformation ϵ .

Annexe E

Modèle micromécanique de Kelly-Tyson

Le modèle de Kelly-Tyson est une analyse alternative du modèle micromécanique de Cox auquel on peut se référer en [12]. Le modèle de Cox montre que le transfert de charge conduit au développement de contraintes interfaciales de cisaillement dont l'amplitude est maximale aux extrémités de la fibre. Dans la réalité, ces concentrations de contraintes sont limitées par le seuil de plasticité de la matrice ou la mise en glissement de l'interface. Par ailleurs, l'approche élastique n'est plus valable dès lors que la contrainte de traction dans la matrice excède sa limite d'élasticité. Ces phénomènes ont été mis initialement en évidence par Kelly et Tyson [?]. La très faible limite d'élasticité de la matrice se traduit alors, sous chargement de traction, par le développement précoce et progressif d'une zone de déformation plastique à partir des extrémités de la fibre.

Le modèle de Kelly Tyson décrit le transfert de contraintes dans les composites à fibres courtes à travers, notamment, l'introduction du concept de longueur critique d'une fibre. En effet, l'utilisation de fibres courtes dans un composite impose une longueur de fibre minimale pour laquelle le transfert de contrainte est possible, engendrant ainsi la rupture des fibres. On considère la contrainte de cisaillement interfaciale τ constante aux extrémités de la fibre. L'équilibre élastique de la fibre dans cette zone peut s'écrire :

$$\sigma = \frac{4}{d_f} \tau \cdot x \quad (4.12)$$

Avec σ la contrainte sur la fibre, d_f son diamètre, τ la contrainte de cisaillement à l'interface et x la position considérée le long de la fibre. Puisque la contrainte dans les fibres est nulle aux deux extrémités, la contrainte σ doit être symétrique autour de $x = l/2$. Le maximum de contrainte dans les fibres à mi-longueur d'une fibre est alors donné par :

$$\sigma_{max} = \frac{2\tau \cdot l}{d_f} \quad (4.13)$$

Cette équation indique clairement que le maximum de la contrainte dans les fibres augmente proportionnellement à la longueur des fibres. La déformation dans la fibre ne peut excéder la déformation du composite, ce qui signifie que la contrainte σ augmente linéairement à partir de l'extrémité de la fibre. Il existe alors une portion de fibre dans laquelle la contrainte de traction n'a pas encore atteint sa valeur maximale. On introduit alors la notion de longueur critique de fibre. Elle est définie comme la longueur minimale de la fibre requise pour que la rupture de la fibre dans un composite à fibres courtes se produise. Elle peut s'écrire :

$$l_c = \frac{d_f \sigma_{max}}{2\tau} \quad (4.14)$$

Avec τ la contrainte de cisaillement à l'interface. Il est important de noter que ce modèle prend seulement en compte le transfert de charge se produisant dans la zone plastique située aux extrémités de la fibre. Les effets de transfert de charge élastiques dans la portion centrale de la fibre sont totalement négligés. Cette approche n'est valable que si le seuil de plasticité de la matrice (où le seuil de glissement à l'interface) est très bas. Dans ce cas, la déformation plastique (ou le glissement) intervient dès le début de la mise en charge, sans phase de mise en charge élastique préalable. On notera que les distributions de contrainte considérées ne sont valables que pour des matériaux à fibres courtes et que la contrainte maximale ne peut pas dépasser celle des fibres d'un composite à fibres continues sous traction longitudinale.

Annexe F

TFP Optimat 50 - Fiche technique

Optimat®

Technical Data Sheet

20301A
Carbon Veil

Description: Wet-laid nonwoven carbon fibre veil
Fibre length: 6 mm / 0.25" and 12 mm / 0.5"
Binder: PVA (poly vinyl alcohol)

Areal Weight		Thickness at 10 kPa/(1.45lb/in ²)		Tensile Strength		*Surface Resistivity
g/m ²	oz/yd ²	mm	Mil	N/15mm	lb/in	Ω/square
8	0.2	0.12	5	14	5	10
10	0.3	0.14	6	18	7	8
17	0.5	0.21	8	31	12	5
20	0.6	0.24	9	36	14	4
30	0.9	0.37	15	54	21	3
34	1.0	0.41	16	61	23	3
50	1.5	0.60	24	90	34	2
60	1.8	0.70	28	108	41	2
68	2.0	0.78	31	122	46	2
80	2.4	1.00	39	144	55	2
100	2.9	1.30	51	180	69	2
200	5.9	2.60	102	360	137	1

The above data represent indicative values only.

The user must be satisfied that the product is entirely suitable for the intended application.

*Surface resistivity is measured using a Vermason 75 mm square contact block. The test sample size fits the contact block and a 1.0 kg deadweight is loaded centrally on top of the contact block assembly.

Optimat® is a customisable range of fibrous nonwoven veils and mats manufactured using a unique wet-forming process.

Fibre dimension and binder can be specifically optimised to produce tailor-made solutions. Binders can be selected for compatibility with a wide range of resins to aid processing.

Optimat® veils and mats are suitable for use in all major composite fabrication techniques and compatible with most common resin systems. The key benefits of the materials include; excellent resin uptake, tuneable properties and exceptionally even fibre distribution.

The result: Optimat® is the ideal candidate for delivering lightweight, cost effective surface engineering solutions for composite applications.

Optimat® is a registered trademark of Technical Fibre Products Ltd.



www.tfpglobal.com

Technical Fibre Products Ltd • Burnside Mills • Kendal • Cumbria • LA9 6PZ • UK
 Email: inquiries@tfp-europe.com • Tel: +44 1539 818220

Technical Fibre Products Inc • 679 Mariaville Road • Schenectady • NY 12306 • USA
 Email: inquiries@tfp-americas.com • Tel: +1 518 280 8500

www.tfp-europe.com • www.tfp-americas.com • www.tfp-asia.com



Issue 1 : 03/2012

Annexe G

Stéréovision

La corrélation d'image présente deux inconvénients principaux : elle ne permet de mesurer que des déformations planes et d'un point de vue expérimental, elle nécessite que le plan de déformation et le plan image de la caméra soient parallèles et le restent pendant l'essai, ce qui est difficile à garantir. La technique de stéréo-corrélation d'images qui est ici présentée apporte une solution à ces deux problèmes.

La stéréovision, décrite sur la Figure G.1 est basée sur le principe de triangulation qui nécessite de déterminer le correspondant d'un pixel de la première image dans la seconde et de calculer l'intersection des deux droites projectives (projection du point dans les plans des deux capteurs numériques). Le calibrage est l'étape fondamentale qui sert à déterminer tous les paramètres géométriques nécessaires au calcul de la transformation colinéaire : la distance et l'angle entre les caméras, la distance foyer/objectif. Il permet de quantifier les aberrations optiques afin qu'elles puissent être prises en compte dans les calculs. Une plaque de calibrage de dimensions équivalentes à la surface de mesure est utilisée. Elle est placée à une distance de mesure fixe. Au cours de ce processus, plusieurs images de la plaque sont prises dans différentes positions. La plaque de calibrage est constellée de points blancs dont l'éloignement est connu. La précision obtenue au cours du calibrage est inférieure au pixel, ce qui correspond à une erreur de l'ordre du micron en déplacement.

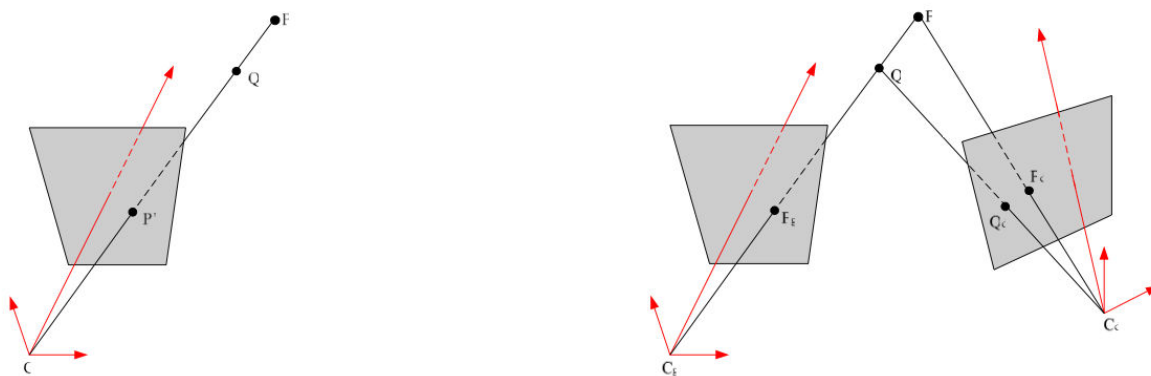


FIGURE G.1 – Principe stéréoscopique dans le cas de l'utilisation d'une caméra (à gauche) et de deux caméras (à droite) [13]

L'appariement de deux images acquises, à un moment donné, par deux caméras stéréoscopiques différentes s'appelle appariement par stéréo-corrélation. La mesure des champs du déplacement 3D employant la stéréovision met en application simultanément l'appariement temporel et l'appariement par stéréo-corrélation [14, 15].

Annexe H

Table de la loi de Student

Table de la Loi de Student – Test t

	Seuil de risque α (bilatéral)														
DDL	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001	
1	0,1584	0,3249	0,5095	0,7265	1	1,3764	1,9626	3,0777	6,3137	12,706	31,821	63,656	127,32	636,58	
2	0,1421	0,2887	0,4447	0,6172	0,8165	1,0607	1,3862	1,8856	2,92	4,3027	6,9645	9,925	14,089	31,6	
3	0,1366	0,2767	0,4242	0,5844	0,7649	0,9785	1,2498	1,6377	2,3534	3,1824	4,5407	5,8408	7,4532	12,924	
4	0,1338	0,2707	0,4142	0,5686	0,7407	0,941	1,1896	1,5332	2,1318	2,7765	3,7469	4,6041	5,5975	8,6101	
5	0,1322	0,2672	0,4082	0,5594	0,7267	0,9195	1,1558	1,4759	2,015	2,5706	3,3649	4,0321	4,7733	6,8685	
6	0,1311	0,2648	0,4043	0,5534	0,7176	0,9057	1,1342	1,4398	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074	4,3168	5,9585	
7	0,1303	0,2632	0,4015	0,5491	0,7111	0,896	1,1192	1,4149	1,8946	2,3646	2,9979	3,4995	4,0294	5,4085	
8	0,1297	0,2619	0,3995	0,5459	0,7064	0,8889	1,1081	1,3968	1,8595	2,306	2,8965	3,3554	3,8325	5,0414	
9	0,1293	0,261	0,3979	0,5435	0,7027	0,8834	1,0997	1,383	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498	3,6896	4,7809	
10	0,1289	0,2602	0,3966	0,5415	0,6998	0,8791	1,0931	1,3722	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	3,5814	4,5868	
11	0,1286	0,2596	0,3956	0,5399	0,6974	0,8755	1,0877	1,3634	1,7959	2,201	2,7181	3,1058	3,4966	4,4369	
12	0,1283	0,259	0,3947	0,5386	0,6955	0,8726	1,0832	1,3562	1,7823	2,1788	2,681	3,0545	3,4284	4,3178	
13	0,1281	0,2586	0,394	0,5375	0,6938	0,8702	1,0795	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123	3,3725	4,2209	
14	0,128	0,2582	0,3933	0,5366	0,6924	0,8681	1,0763	1,345	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768	3,3257	4,1403	
15	0,1278	0,2579	0,3928	0,5357	0,6912	0,8662	1,0735	1,3406	1,7531	2,1315	2,6025	2,9467	3,286	4,0728	
16	0,1277	0,2576	0,3923	0,535	0,6901	0,8647	1,0711	1,3368	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208	3,252	4,0149	
17	0,1276	0,2573	0,3919	0,5344	0,6892	0,8633	1,069	1,3334	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982	3,2224	3,9651	
18	0,1274	0,2571	0,3915	0,5338	0,6884	0,862	1,0672	1,3304	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784	3,1966	3,9217	
19	0,1274	0,2569	0,3912	0,5333	0,6876	0,861	1,0655	1,3277	1,7291	2,093	2,5395	2,8609	3,1737	3,8833	
20	0,1273	0,2567	0,3909	0,5329	0,687	0,86	1,064	1,3253	1,7247	2,086	2,528	2,8453	3,1534	3,8496	
21	0,1272	0,2566	0,3906	0,5325	0,6864	0,8591	1,0627	1,3232	1,7207	2,0796	2,5176	2,8314	3,1352	3,8193	
22	0,1271	0,2564	0,3904	0,5321	0,6858	0,8583	1,0614	1,3212	1,7171	2,0739	2,5083	2,8188	3,1188	3,7922	
23	0,1271	0,2563	0,3902	0,5317	0,6853	0,8575	1,0603	1,3195	1,7139	2,0687	2,4999	2,8073	3,104	3,7676	
24	0,127	0,2562	0,39	0,5314	0,6848	0,8569	1,0593	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,797	3,0905	3,7454	
25	0,1269	0,2561	0,3898	0,5312	0,6844	0,8562	1,0584	1,3163	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,0782	3,7251	
26	0,1269	0,256	0,3896	0,5309	0,684	0,8557	1,0575	1,315	1,7056	2,0555	2,4786	2,7787	3,0669	3,7067	
27	0,1268	0,2559	0,3894	0,5306	0,6837	0,8551	1,0567	1,3137	1,7033	2,0518	2,4727	2,7707	3,0565	3,6895	
28	0,1268	0,2558	0,3893	0,5304	0,6834	0,8546	1,056	1,3125	1,7011	2,0484	2,4671	2,7633	3,047	3,6739	
29	0,1268	0,2557	0,3892	0,5302	0,683	0,8542	1,0553	1,3114	1,6991	2,0452	2,462	2,7564	3,038	3,6595	
30	0,1267	0,2556	0,389	0,53	0,6828	0,8538	1,0547	1,3104	1,6973	2,0423	2,4573	2,75	3,0298	3,646	
31	0,1267	0,2555	0,3889	0,5298	0,6825	0,8534	1,0541	1,3095	1,6955	2,0395	2,4528	2,744	3,0221	3,6335	
32	0,1267	0,2555	0,3888	0,5297	0,6822	0,853	1,0535	1,3086	1,6939	2,0369	2,4487	2,7385	3,0149	3,6218	
33	0,1266	0,2554	0,3887	0,5295	0,682	0,8526	1,053	1,3077	1,6924	2,0345	2,4448	2,7333	3,0082	3,6109	
34	0,1266	0,2553	0,3886	0,5294	0,6818	0,8523	1,0525	1,307	1,6909	2,0322	2,4411	2,7284	3,002	3,6007	
35	0,1266	0,2553	0,3885	0,5292	0,6816	0,852	1,052	1,3062	1,6896	2,0301	2,4377	2,7238	2,9961	3,5911	
36	0,1266	0,2552	0,3884	0,5291	0,6814	0,8517	1,0516	1,3055	1,6883	2,0281	2,4345	2,7195	2,9905	3,5821	
37	0,1265	0,2552	0,3883	0,5289	0,6812	0,8514	1,0512	1,3049	1,6871	2,0262	2,4314	2,7154	2,9853	3,5737	
38	0,1265	0,2551	0,3882	0,5288	0,681	0,8512	1,0508	1,3042	1,686	2,0244	2,4286	2,7116	2,9803	3,5657	
39	0,1265	0,2551	0,3882	0,5287	0,6808	0,8509	1,0504	1,3036	1,6849	2,0227	2,4258	2,7079	2,9756	3,5581	
40	0,1265	0,255	0,3881	0,5286	0,6807	0,8507	1,05	1,3031	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045	2,9712	3,551	
41	0,1264	0,255	0,388	0,5285	0,6805	0,8505	1,0497	1,3025	1,6829	2,0195	2,4208	2,7012	2,967	3,5443	
42	0,1264	0,255	0,388	0,5284	0,6804	0,8503	1,0494	1,302	1,682	2,0181	2,4185	2,6981	2,963	3,5377	
43	0,1264	0,2549	0,3879	0,5283	0,6802	0,8501	1,0491	1,3016	1,6811	2,0167	2,4163	2,6951	2,9592	3,5316	
44	0,1264	0,2549	0,3878	0,5282	0,6801	0,8499	1,0488	1,3011	1,6802	2,0154	2,4141	2,6923	2,9555	3,5258	
45	0,1264	0,2549	0,3878	0,5281	0,68	0,8497	1,0485	1,3007	1,6794	2,0141	2,4121	2,6896	2,9521	3,5203	
46	0,1264	0,2548	0,3877	0,5281	0,6799	0,8495	1,0482	1,3002	1,6787	2,0129	2,4102	2,687	2,9488	3,5149	
47	0,1263	0,2548	0,3877	0,528	0,6797	0,8493	1,048	1,2998	1,6779	2,0117	2,4083	2,6846	2,9456	3,5099	
48	0,1263	0,2548	0,3876	0,5279	0,6796	0,8492	1,0478	1,2994	1,6772	2,0106	2,4066	2,6822	2,9426	3,505	
49	0,1263	0,2547	0,3876	0,5278	0,6795	0,849	1,0475	1,2991	1,6766	2,0096	2,4049	2,68	2,9397	3,5005	
50	0,1263	0,2547	0,3875	0,5278	0,6794	0,8489	1,0473	1,2987	1,6759	2,0086	2,4033	2,6778	2,937	3,496	
60	0,1262	0,2545	0,3872	0,5272	0,6786	0,8477	1,0455	1,2958	1,6706	2,0003	2,3901	2,6603	2,9146	3,4602	
70	0,1261	0,2543	0,3869	0,5268	0,678	0,8468	1,0442	1,2938	1,6669	1,9944	2,3808	2,6479	2,8987	3,435	
80	0,1261	0,2542	0,3867	0,5265	0,6776	0,8461	1,0432	1,2922	1,6641	1,9901	2,3739	2,6387	2,887	3,4164	
90	0,126	0,2541	0,3866	0,5263	0,6772	0,8456	1,0424	1,291	1,662	1,9867	2,3685	2,6316	2,8779	3,4019	
100	0,126	0,254	0,3864	0,5261	0,677	0,8452	1,0418	1,2901	1,6602	1,984	2,3642	2,6259	2,8707	3,3905	
110	0,126	0,254	0,3863	0,5259	0,6767	0,8449	1,0413	1,2893	1,6588	1,9818	2,3607	2,6213	2,8648	3,3811	
120	0,1259	0,2539	0,3862	0,5258	0,6765	0,8446	1,0409	1,2886	1,6576	1,9799	2,3578	2,6174	2,8599	3,3734	
130	0,1259	0,2539	0,3862	0,5257	0,6764	0,8444	1,0406	1,2881	1,6567	1,9784	2,3554	2,6142	2,8557	3,367	
140	0,1259	0,2538	0,3861	0,5256	0,6762	0,8442	1,0403	1,2876	1,6558	1,9771	2,3533	2,6114	2,8522	3,3613	
infini	0,1257	0,2533	0,3853	0,5244	0,6744	0,8416	1,0364	1,2816	1,6449	1,96	2,3264	2,5759	2,8072	3,2903	

Annexe I

Modèles de Halpin-Tsai et MROM : calculs détaillés

Dans cette annexe sont présentés les résultats détaillés de la mise en oeuvre du modèle de Halpin-Tsai modifié et de la loi des mélanges modifiée (MROM) pour la prévision des propriétés mécaniques des composites injectés à partir de fibres FV et FR500. Les différentes expressions des modèles sont également rappelées.

Modèle de Halpin-Tsai modifié La résistance en traction et le module élastique sont décrits par :

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{1+A\eta_1 V_f}{1-\eta_1 \psi V_f} \quad E_c = E_m \frac{1+A\eta_2 V_f}{1-\eta_2 \psi V_f} \quad (4.15)$$

$$\eta_1 = \frac{\sigma_f/\sigma_m - 1}{\sigma_f/\sigma_m + A} \quad \eta_2 = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + A} \quad \psi = 1 + \frac{1-\phi_{max}}{\phi_{max}^2} V_f \quad A = 2l/d \quad (4.16)$$

Avec σ_c et σ_m la résistance en traction du composite et de la matrice, E_c et E_m les modules élastiques, V_f la fraction volumique de fibres, l la longueur moyenne de fibre et d son diamètre.

Modified Rule of Mixture - MROM La résistance en traction est décrite par :

$$\sigma_c = \sigma_f k_1 k_2 V_f + \sigma_m V_m \quad (4.17)$$

Avec k_1 le facteur d'orientation des fibres. Si $l < l_c$, avec l la longueur moyenne de fibre et l_c la longueur critique de fibre, alors :

$$k_2 = l/(2l_c) \quad (4.18)$$

Le module élastique du composite, E_c , est décrit par :

$$E_c = k_1 k_2 E_f V_f + E_m V_m \quad (4.19)$$

Avec E_f et E_m les modules élastiques de la fibre et de la matrice, k_1 le facteur d'orientation et k_2 défini ci-dessus. Une correction du facteur k_2 a été proposée par P.T Curtis et al. pour une meilleure estimation du module [16] :

$$k_2 \text{ corrigé} = 1 - (\tanh(ns)/ns) \quad n^2 = 2E_m/(E_f(1 + \nu_m)\ln(\phi_{max}/V_f)) \quad (4.20)$$

ν_m étant le coefficient de Poisson de la matrice et ϕ_{max} un facteur d'arrangement des fibres.

Echantillon	Latamid 66/FV	Latamid 66/FR500
Paramètres matériaux		
Taux volumique de fibre (%)	5,7	6,1
Diamètre de fibre (μm)	7,1	6,9
Longueur moyenne de fibre (μm)	320	311
Longueur critique de fibre (μm)	750	680
Rapport de forme	45,0704	45,0724
Rapport de forme critique	91,6	102,9
Résistance à rupture de la fibre* (MPa)	4082	4090
Résistance à rupture matrice (MPa)	90	90
Module élastique fibre (GPa)	230	230
Module élastique matrice (GPa)	3,0	3,0
Paramètres modèle		
ϕ_{max}	0,82	0,82
A	90,1408	90,1449
$\eta_{résistance}$	0,3332	0,3343
η_{module}	0,4375	0,4374
ψ	1,0153	1,0164
Résultats modèle de Halpin-Tsaï modifié		
Résistance en traction (MPa)	249	262
Module élastique E (GPa)	10,7	11,3

* : facteur d'échelle de Weibull (essai sur mèche)

TABLEAU I.1 – Modèle de Halpin-Tsaï modifié - Paramètres relatifs au calcul analytique des propriétés mécaniques de traction des échantillons Latamid 66/FV et Latamid 66/FR500

Echantillon	Latamid 66/FV	Latamid 66/FR500
Paramètres matériaux		
Taux volumique de fibre (%)	5,7	6,1
Diamètre de fibre (μm)	7,1	6,9
Longueur moyenne de fibre (μm)	320	311
Longueur critique de fibre (μm)	750	680
Rapport de forme	45,0704	45,0724
Rapport de forme critique	91,6	102,9
Coefficient d'orientation	0,69	0,67
Résistance à rupture de la fibre* (MPa)	4082	4090
Résistance à rupture matrice (MPa)	90	90
Module élastique fibre (GPa)	230	230
Module élastique matrice (GPa)	3,0	3,0
Coefficient Poisson matrice	0,3	0,3
Paramètres modèle		
k_1	0,69	0,67
$k_2(l < l_c)$	0,2461	0,2190
n	0,0891	0,0891
k_2 corrigé	0,75124	0,75125
Résultats loi des mélanges modifiée		
Résistance en traction (MPa)	125	122
Module élastique E (GPa)	5,3	5,1
Module élastique E corrigé (GPa)	9,8	10,1

* : facteur d'échelle de Weibull (essai sur mèche)

TABLEAU I.2 – Loi des mélanges modifiée MROM - Paramètres relatifs au calcul analytique des propriétés mécaniques de traction des échantillons Latamid 66/FV et Latamid 66/FR500

Annexe J

Modèles de prévisions des propriétés mécaniques

Dans cette annexe sont présentés les expressions de différents modèles de prévision du module élastique de composites à fibres courtes orientées aléatoirement. Il s'agit de modèles semi-empiriques. Seuls ceux ayant été mis en oeuvre au cours du chapitre 4 sont présentés, il ne s'agit donc pas d'une liste exhaustive. De nombreuses autres expressions ou méthodes peuvent être trouvées dans la littérature.

J.1 Modèle de Manera

M. Manera [17] proposa une expression pour calculer les propriétés élastiques d'un composite à orientation de fibres aléatoire à partir des propriétés de la fibre et de la matrice. Pour y aboutir, ont été utilisées les propriétés invariantes des coefficients élastiques de la matrice des composites définies par S.W. Tsai et N.J. Pagano [18] ainsi qu'un modèle micromécanique de description de la rupture des fibres. Le composite est assimilé à un stratifié comportant un nombre infini de plis dont les fibres sont orientées dans toutes les directions. L'expression approximative simplifiée du module élastique proposée est définie par :

$$E = \left(\frac{16}{45} \cdot E_f + 2E_m\right) \cdot V_f + \frac{8}{9} \cdot E_m \quad (4.21)$$

Avec E , le module élastique du composite à orientation de fibres aléatoire, E_f le module élastique de la fibre, E_m le module élastique de la matrice et V_f la fraction volumique de fibres.

Certaines limitations existent afin d'assurer la conformité de cette expression, avec notamment une fraction volumique de fibres devant être comprise entre 10 et 40% ainsi qu'un module élastique de la matrice devant être compris entre 2 et 4 GPa.

J.2 Modèle de Christensen et Waals

R.M. Christensen et F.M. Waals [19] ont étudié le comportement d'un composite à fibres orientées aléatoirement en considérant les effets de l'interaction entre la fibre et la matrice. Pour un état de contrainte dans le plan, et pour de faibles fractions volumiques de fibres (inférieures à 20%), le module élastique du composite est défini dans sa forme simplifiée par :

$$E = \frac{V_f}{3} \cdot E_f + (1 + V_f) E_m \quad (4.22)$$

Avec E , le module élastique du composite à orientation de fibres aléatoire, E_f le module élastique de la fibre, E_m le module élastique de la matrice et V_f la fraction volumique de

fibres.

Une surestimation des résultats de 15% en moyenne a été observée par N.Pan [20] sur des composites à fibres de verre. Cet écart est attribué aux nombreux facteurs physiques non pris en compte dans le modèle, dont la qualité de l'adhésion fibre/matrice qui n'est pas parfaite en réalité.

J.3 Modèle de Pan

N. Pan [20] développa une approche innovante à partir de la classique loi des mélanges. Dans son article original, il est expliqué que la loi des mélanges peut être appliquée au calcul des propriétés élastiques d'un composite dont les fibres sont orientées aléatoirement si une expression peut définir la relation entre la fraction volumique de fibre et la surface qu'elle occupe dans une direction donnée. Une expression générale est alors définie pour un état de contrainte dans le plan et hors-plan. Appliquée au cas bidimensionnel, l'expression est simple et donnée par :

$$E = \frac{V_f}{\pi} \cdot E_f + \left(1 - \frac{V_f}{\pi}\right) \cdot E_m \quad (4.23)$$

Avec E , le module élastique du composite à orientation de fibres aléatoire, E_f le module élastique de la fibre, E_m le module élastique de la matrice et V_f la fraction volumique de fibres.

Contrairement aux expressions précédemment données, il n'existe pas de restrictions sur la fraction volumique de fibres. C'est là son principal avantage car il ne permet d'obtenir une meilleure précision sur les résultats que ces deux autres modèles.

J.4 Modèle de Cox, modèle de Loewenstein

Certaines approches montrent qu'il est possible de calculer les propriétés d'un composite à fibres courtes orientées aléatoirement à partir des propriétés du même composite dont l'orientation des fibres est unidirectionnelle. Ainsi H.L. Cox [21] proposa de calculer le module d'un composite à orientation aléatoire à partir de :

$$E = \frac{E_{11}}{3} \quad (4.24)$$

Avec E , le module élastique du composite à orientation de fibres aléatoire et E_{11} le module longitudinal du même composite à orientation de fibre unidirectionnelle. K.L. Loewenstein proposa une autre expression [22] :

$$E = \frac{3}{8} \cdot E_{11} \quad (4.25)$$

Ces équations ont des formes extrêmement simples. Cependant, les prévisions obtenues ne sont bonnes que lorsque le taux volumique de fibre ne dépasse pas 20%. B.F. Blumentritt [23] expliqua que cette déviation était due à l'augmentation des défauts dans le

composite lorsque le taux de renfort augmente.

J.5 Calcul du module longitudinal E_{11}

Le module longitudinal E_{11} du composite considéré dont les fibres seraient orientées de façon unidirectionnelle, est nécessaire afin de mettre en oeuvre les deux derniers modèles présentés (modèle de Cox, modèle de Loewenstein). Pour y arriver, le *Shear-lag model* introduit par H. Cox en 1952 [21] est utilisé. Il s'agit d'un modèle micromécanique largement utilisé à cet effet. Une unique fibre de longueur l et de rayon r_f est considérée. Elle est imprégnée dans une matrice à forme cylindrique de rayon R . L'expression suivante est obtenue :

$$E_{11} = \eta_l V_f E_f + (1 - V_f) \cdot E_m \quad (4.26)$$

Avec

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh(\beta l/2)}{\beta l/2} \quad (4.27)$$

Et

$$\beta = \left(\frac{H}{\pi r_f^2 E_f} \right)^{1/2} \quad (4.28)$$

$$H = \frac{2\pi G_m}{\ln(R/r_f)} \quad (4.29)$$

$$R = r_f (K_R/V_f)^{1/2} \quad (4.30)$$

Références bibliographiques des Annexes

- [1] D. Y. KWOK et A. W. NEUMANN : Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloids and Interface Science*, 81:167–249, 1999.
- [2] J.-M. SÉNÉCOT : *Etude de l'imprégnation capillaire de tissus de verre*. Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 2002.
- [3] O. Ben AICHA : *Modification de surface des fibres de PA6-6 par greffage chimique*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et technologies de Lille I, 2004.
- [4] K.K.C. HO, A. F. LEE, S. LAMORINIERE et A. BISMARCK : Continuous atmospheric plasma fluorination of carbon fibres. *Composites : Part. A*, 39:364–373, 2008.
- [5] B. SONG, A. BISMARCK, R. TAHHAN et J. SPRINGER : A generalized drop length - height method for determination of contact angle in drop-on-fiber systems. *Journal of Colloids and Interface Science*, 197:68–77, 1998.
- [6] T.M. DUC : Analyse de surface par esca - principe et instrumentation, p2625. *www.techniques-ingenieur.fr*, 1998.
- [7] G. AMAND et J.-L. MARTIN : *Traité des matériaux - Tome 3, Caractérisation expérimentale des matériaux : analyse par rayons X, électrons et neutrons*. 1998.
- [8] N. HELLALA : *Synthèse et Caractérisation chimique de cristaux et films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [9] L.-M. SUN et F. MEUNIER : Adsorption - aspects théoriques, j2730. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2003.
- [10] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL et J. ROUQUEROL : Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, p1050. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2003.
- [11] B.D. COLEMAN : On the strength of classical fibers and fibers bundle. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 7:60–70, 1958.
- [12] J. Anders MANSON, P.-E. BOURBAN, L. CARLSSON et J.-P. MERCIER : *Matériaux composites à matrice organique (TM Volume 15)*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2004.
- [13] M. FAZZINI : Stéréo-corrélation d'image : Application aux vibrations d'une paroi mince en usinage. Mémoire de D.E.A., Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes, 2009.
- [14] P. CLERC : *Mesure de champs de déplacements et de déformations par stéréovision et corrélation d'images numériques*. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2001.
- [15] J.-J. ORTEU : Mesure 3d de formes et de déformations par stéréovision, bm7015. *www.techniques-ingenieur.fr*, 2002.
- [16] P.T. CURTIS, M.G. BADER et J.E. BAILEY : The stiffness and strength of a polyamide thermoplastic reinforced with glass and carbon fibers. *Journal of Material Science*, 13:377–390, 1978.
- [17] M. MANERA : Elastic properties of randomly oriented short fiber-glass composites. *Journal of Composite Materials*, 11:235–247, 1977.

- [18] S.W. TSAÏ et N.J. PAGANO : *Invariant properties of composite materials*. Ft. Belvoir Defense Technical Information Center, 1968.
- [19] R.M. CHRISTENSEN et F.M. WAALS : Effective stiffness of randomly oriented fiber composites. *Journal of Composite Materials*, 6:518–532, 1972.
- [20] N. PAN : The elastic constants of randomly oriented fiber composite : A new approach to prediction. *Science and Engineering of composite materials*, 5:63–72, 1996.
- [21] H.L. COX : The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, 3:72–79, 1952.
- [22] K.L. LOEWENSTEIN : *Composite Materials*. Holliday and Elsevier, New York, 1966.
- [23] B.F. BLUMENTRITT, B.T. VU et S.L. COOPER : Mechanical properties of discontinuous fiber reinforced thermoplastics. ii. random-in-plane fiber orientation. *Polymer Engineering and Science*, 15:428–436, 1975.

Formulation de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse

Résumé : L'industrie de la fibre de carbone connaît actuellement une forte croissance, passant d'une demande annuelle mondiale de 18 000 tonnes en 2001 à 48 000 tonnes en 2013. Entre l'important gisement de déchets composites à valoriser et les différentes mesures législatives françaises et européennes prises en faveur d'une gestion durable des déchets, le recyclage des composites carbone (*PRFC - Polymères Renforcés de Fibres de Carbone*) offre d'intéressantes perspectives environnementales et économiques. L'objectif de ce travail de thèse est d'obtenir des composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées. Des fibres de carbone ont ainsi été récupérées du traitement par vapo-thermolyse de composites à matrice époxyde fabriqués par LRI (*Liquid Resin Infusion*). La vapo-thermolyse est un procédé thermochimique utilisant la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique pour la dégradation de la matrice organique des composites et la récupération des fibres de carbone. De prime abord, l'étude des propriétés des fibres montre que le procédé est particulièrement efficace pour dégrader la résine tout en préservant les propriétés mécaniques des fibres récupérées. Deux voies de formulation sont alors proposées. La première concerne l'élaboration de granulés thermoplastiques pour l'injection ; la seconde l'élaboration de mats à orientation aléatoire pour la fabrication de TRE (*Thermoplastique Renforcé Emboutissable*). L'étude des propriétés mécaniques des composites ainsi élaborés montre des résultats comparables à ceux obtenus pour des matériaux élaborés à partir de fibres vierges. La fibre de carbone recyclée par vapo-thermolyse constitue donc une fibre compétitive en tant que renfort pour des composites thermoplastiques à fibres courtes.

Mots-clés : Fibres de carbone recyclées, Matériaux composites, Recyclage, Vapo-thermolyse, Injection, Thermocompression, Thermoplastiques, Propriétés mécaniques.

Thermoplastic composites formulation from carbon fibres recycled by a steam-thermal process

Abstract : World need in carbon fibre grew from 18,000 tons per year in 2001 to 48,000 tons in 2013. With the increasing amount of composite waste and the recent French or European legislation focused towards a sustainable waste management, carbon fibre composites recycling offers interesting economic and environmental perspectives. This project aims at enabling the manufacturing of thermoplastic composites from recycled carbon fibres. To reach this goal, PAN-based carbon fibres were recycled from epoxy resin/carbon fibre composites by steam-thermolysis. It is a thermochemical process using superheated steam at environmental pressure to degrade the organic matrix of composites and thus to recover carbon fibres. Reclaimed carbon fibres were first studied so as to show that the steam-thermal process is particularly efficient to degrade the epoxy resin of composites while maintaining fibres mechanical properties. Two kinds of composites were then considered : short-fibre reinforced compounds for injection and randomly-oriented fibre mat reinforced thermoplastics. Their mechanical properties were studied and results show that mechanical performances of recycled carbon fibre-based composites are similar to those of virgin carbon fibre-based composites. Steam-thermolysis recycled carbon fibre is a competitive fibre while being used as reinforcement for short fibre reinforced thermoplastics.

Keywords : Recycled carbon fibres, Composite Materials, Recycling, Steam-thermolysis, Injection, Thermocompression, Thermoplastics, Mechanical properties.
