



Composites à fibres de carbone recyclées : variabilité des sources et optimisation des performances mécaniques

Sabrine Jlassi

► To cite this version:

Sabrine Jlassi. Composites à fibres de carbone recyclées : variabilité des sources et optimisation des performances mécaniques. Matériaux. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2019. Français. NNT : 2019EMAC0006 . tel-02476022

HAL Id: tel-02476022

<https://theses.hal.science/tel-02476022>

Submitted on 12 Feb 2020

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

IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Sabrine Jlassi

le 06 mars 2019

Composites à fibres de carbone recyclées : variabilité des sources et optimisation des performances mécaniques

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de recherche :

Institut Clément Ader, UMR CNRS 5312, IMT Mines Albi

Directeurs de thèse :

Gérard BERNHART, Professeur, IMT Mines Albi

Florentin BERTHET, Maître de Recherche, IMT Mines Albi

Jury :

Pierre OUAGNE, Professeur des Universités, ENI Tarbes, (Président)

Christiane WAGNER-KOCHER, Maître de Conférences, HdR, Université de Montpellier,
(Rapporteur)

Damien SOULAT, Professeur des Universités, ENSAIT Roubaix, (Rapporteur)

Olivier MANTAUX, Maître de Conférences, IUT de Bordeaux, (Examineur)

Serge DA SILVA, Directeur de Recherche, Alpha Recyclage Composites, (Invité)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut Clément Ader de l'École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux dans le cadre du projet VAPOCARB mené par la PME Toulousaine Alpha Recyclage Composites et soutenu par la Direction Générale de l'Armement. Que les différents partenaires impliqués dans ce projet soient ici remerciés.

Je tiens à adresser tout d'abord toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse Gérard BERNHART et Florentin BERTHET pour m'avoir proposé ce sujet de recherche et accordé leur confiance en me laissant une grande liberté quant au déroulement et à l'organisation de mes recherches. Merci de votre écoute, votre compréhension et vos conseils au moment opportun. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous pendant ces trois années, durant lesquelles j'ai énormément appris.

Je remercie particulièrement Florentin BERTHET pour sa disponibilité, son aide, ses conseils pertinents, les discussions que nous avons partagées et surtout sa sympathie au quotidien. Merci pour avoir su m'orienter et me motiver dans les moments difficiles.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux. Je remercie Christiane WAGNER-KOCHER et Damien SOULAT pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire et pour leurs remarques critiques et constructives. Je tiens aussi à remercier Olivier MANTAUX, Serge DA SILVA et Pierre OUAGNE pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse et d'examiner mes travaux.

Mes remerciements vont également à Laura PECH, Serge DA SILVA et Philippe BROSSON pour leur réactivité qui m'a permis d'avancer dans mes travaux et pour leur encouragement.

Je tiens à remercier Marcel HOFMANN, pour m'avoir accueillie chaleureusement au sein de l'Institut de Recherche Textile STFI en Allemagne.

Je tiens à remercier tous les techniciens et ingénieurs du Labo, en particulier Aurélien MAZZONI et Adrien LIEUREY pour les 33 plaques composites moulées sur EDyCO et Fabrice Rossi pour son aide lors des préparations aux essais mécaniques.

Merci aux anciens et actuels doctorants avec lesquels j'ai partagé ces années. Merci à Sylvain, Abdel, Benjamin, Stella, Sinan et Tarek avec lesquels j'ai eu le privilège de partager mon bureau. Merci pour tous les moments de convivialité et les franches rigolades. Je remercie particulièrement Lilia, Julien, Cousin Romeu, Mahmoud & Imen, Phuong, Nico & Stella, Sinan & Marion, et Sylvain d'avoir si chaleureusement accueilli Sarah. Merci de l'avoir gâtée dès sa naissance.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance envers Lilia, pour les merveilleux moments passés ensemble durant ces trois années. Nous avons entrepris notre aventure en même temps et nous avons su la boucler en même temps aussi. Je n'oublierai jamais tout ce que tu as fait pour moi et pour ma famille avant et après la naissance de Sarah. Je suis fière de t'avoir connue et de partager des moments de bonheur avec toi.

J'adresse enfin un remerciement particulier à Stella, pour tous nos moments passés ensemble. Ce fut un réel plaisir de partager avec toi ces années de thèse, les piazzas Ponte DEL Vecchio, les folies du shopping et les Merci&DeeeeRien...

Un grand merci à mes parents et mes sœurs dont le soutien moral était d'une grande utilité pour l'aboutissement de ces si longues années. Un profond merci à mon cher époux Radhouene pour son soutien de tous les jours, sa patience et son réconfort dans les moments difficiles.

Je remercie enfin de tout cœur ma petite Sarah d'avoir été gentille et patiente durant neuf mois de stress sans fin. Sa présence me tenait compagnie et chacun de ses petits mouvements m'apportaient joie, bonheur et inspirations.

Merci à tous !

Table des matières

Remerciements.....	1
Table des matières.....	3
Table des figures.....	7
Liste des tableaux.....	13
Introduction générale	15
Chapitre 1 Etude bibliographique.....	19
1. Généralités sur le recyclage des matériaux composites renforcés de fibres de carbone	21
1.1. Constituants des matériaux composites	21
1.1.1. Le renfort : fibres de carbone.....	21
1.1.2. La matrice	22
1.1.3. Interface fibre de carbone /matrice.....	22
1.2. Recyclage des composites à renforts carbone & matrices organiques	23
1.2.1. Recyclage mécanique par broyage	23
1.2.2. Recyclage chimique : solvolyse	24
1.2.3. Recyclage thermique.....	25
1.2.4. Recyclage par vapo-thermolyse	26
2. Valorisation des fibres de carbone recyclées.....	28
2.1. Valorisation en renforts non-tissés	28
2.1.1. Mise en œuvre des non-tissés par voie humide /papetière	29
2.1.2. Mise en œuvre des non-tissés par voie sèche	29
2.1.3. Procédés de consolidation	33
2.1.4. Anisotropie des non-tissés : méthodes de caractérisation.....	35
2.2. Valorisation des fibres de carbone recyclées en fils	38
2.2.1. Procédés de filature	39
2.2.2. Transformation des fibres de carbone recyclées en fils et composites.....	40
3. Prédiction des propriétés mécaniques des composites à renforts textiles.....	43
3.1. Prédiction du module d'élasticité des composites : lois des mélanges.....	43

3.1.1. Lois classiques	43
3.1.2. Modèles de COX et KRENCHER	45
3.2. Comportement mécanique des composites à renforts aléatoires : les mats.	47
3.3. Exemple de comparaison des différents modèles	48
4. Conclusion	49
Chapitre 2 Matériaux et techniques de caractérisation.....	51
1. Matériaux.....	53
1.1. Renforts	53
1.1.1. Constituants.....	53
1.1.2. Mise en forme des non-tissés	55
1.2. Matrice	62
2. Mise en œuvre des composites	63
2.1. Détermination des séquences d'empilement renfort/matrice.....	63
2.2. Mise en œuvre par thermocompression	64
3. Techniques de caractérisation	65
3.1. Méthodes de caractérisation des propriétés structurales	65
3.1.1. Méthodes de caractérisation des propriétés structurales des non-tissés	65
3.1.2. Méthodes de caractérisation des propriétés structurales des composites	66
3.2. Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques.....	67
3.2.1. Caractérisation des fibres de carbone en traction sur monofilament.....	67
3.2.2. Caractérisation des composites en traction uniaxiale	68
3.2.3. Caractérisation des composites en flexion 3-points	69
3.3. Plan de découpe des plaques	70
4. Conclusion	71
Chapitre 3 Etude de l'influence de la variabilité des propriétés des fibres de carbone sur les propriétés des composites à renforts non-tissés.....	73
1. Caractérisation structurale des matériaux.....	75
1.1. Caractérisation des non-tissés	75
1.1.1. Détermination de la masse surfacique.....	75
1.1.2. Etude de la microstructure des non-tissés	76
1.1.3. Etude de la distribution de l'orientation des fibres dans les non-tissés	78
1.2. Caractérisation structurale des plaques composites	80
2. Comportement mécanique des composites à renforts non-tissés	81
2.1. Comportement en traction des composites à renforts non-tissés.....	81
2.1.1. Analyse des résultats.....	81

2.1.2. Propriétés mécaniques en traction	84
2.2. Comportement en flexion 3-points des composites à renforts non-tissés	87
2.2.1. Analyse des résultats	87
2.2.2. Propriétés mécaniques en flexion 3-points	90
3. Influence de la variation des propriétés des fibres : analyses statistiques	92
3.1. Analyse en composantes principales (ACP)	92
3.1.1. Méthodologie	92
3.1.2. Résultats	93
3.2. Régression linéaire multiple	95
3.2.1. Méthodologie	95
3.2.2. Résultats de régression	96
4. Détermination du module d'élasticité des composites à renforts non-tissés par analogie avec la théorie des stratifiés	100
4.1. Démarche	101
4.1.1. Détermination des séquences d'empilement	101
4.1.2. Détermination des propriétés élastiques des plis	102
4.1.3. Détermination de la matrice de rigidité	102
4.2. Comparaison des résultats	103
5. Conclusion	104
Chapitre 4 Effet du recyclage et de la mise en forme des fibres de carbone sur les propriétés mécaniques des composites 2.0	107
1. Caractérisation des fibres de carbone recyclées	109
1.1. Traitement thermique des fibres de carbone	109
1.1.1. Analyses thermogravimétriques	109
1.1.2. Observations MEB des fibres avant et après traitement thermique	112
1.2. Caractérisation mécanique des fibres de carbone recyclées en traction sur monofilament	113
2. Caractérisation structurale des composites à renforts non-tissés	114
2.1. Caractérisation structurale des non-tissés	115
2.1.1. Evaluation de l'homogénéité des non-tissés	115
2.1.2. Etude de la microstructure des non-tissés	116
2.2. Caractérisation structurale des plaques composites	118
3. Comportement mécanique des composites	119
3.1. Comportement mécanique en traction uniaxiale	119
3.1.1. Analyse des résultats	119

3.1.2. Comparaison des propriétés mécaniques en traction des composites	123
3.2. Comportement mécanique flexion 3-points.....	126
3.2.1. Analyse des résultats.....	126
3.2.2. Propriétés mécaniques en flexion 3-points des composites.....	129
4. Mise en évidence de l'influence de l'orientation des fibres dans le renfort sur les propriétés des composites.....	131
5. Conclusion	133
Conclusion générale et perspectives.....	135
Annexe I Caractérisation des fibres en traction sur monofilaments ...	139
Annexe II Résultats de caractérisation des composites C1-C10	141
Annexe III Résultats de caractérisation des composites FCv/r-200, FCv/r-530	145
Bibliographie.....	146
Résumé et abstract.....	155

Table des figures

Figure A. 1: Coûts de production des composites renforcés de fibres de carbone [4].....	15
Figure A. 2: Sources des fibres de carbone à recycler	16
Figure 1. 1: Schéma du principe du recyclage mécanique des composites par broyage	23
Figure 1. 2: Conditions supercritiques [30].....	24
Figure 1. 3: Comparaison des propriétés mécaniques des FCr par solvolysé et celles des fibres vierges [30]	25
Figure 1. 4: Analyse microscopique de l'état de surface des fibres vierges et des FCr par pyrolyse [35]	26
Figure 1. 5: Analyse microscopique de l'état de surface des fibres vierges (a et b) et des fibres recyclées par vapo-thermolyse (c et d) [5]	27
Figure 1. 6: Comparaison des résultats des essais de traction des fibres de carbone vierges et recyclées [5]	28
Figure 1. 7: Etapes de formation d'un non-tissé par voie papetière [40]	29
Figure 1. 8: Système de fabrication des non-tissés par voie aérodynamique [42]	30
Figure 1. 9: Schéma d'une carte double sortie (CENT-France)	30
Figure 1. 10: Positions des cylindres travailleurs et dépouilleurs [39].....	31
Figure 1. 11: Schéma du dispositif de changement d'orientation des fibres dans le voile de carte avec : (a) un agencement classique du cylindre peigneur - (b) rouleau perturbateur [39].....	31
Figure 1. 12: (a) Préforme (b) Pièce composite pour BMW i-series [43]	32
Figure 1. 13: Etapes de transformation des fibres de carbone recyclées en composite 2 nd génération Hitachi Chemical Technical Report No.56 [44]	32
Figure 1. 14: Procédés de nappage des non-tissés.....	33
Figure 1. 15: Exemple d'aiguille à encoches [46]	34
Figure 1. 16: Exemple d'unité d'application des poudres sur les non-tissés [39]	34
Figure 1. 17: Angle d'orientation d'une fibre dans un non-tissé	35
Figure 1. 18: Estimation de l'orientation des fibres dans un non-tissé [52].....	36
Figure 1. 19: Comparaison des propriétés mécaniques des composites thermoplastiques en polypropylène renforcés par des fibres naturelles [54]	37

Figure 1. 20: Dispositif de peignage des rubans et transformation en non-tissé [54]	37
Figure 1. 21: Distribution de l'orientation des fibres [54].....	37
Figure 1. 22: (a) Banc d'étirage-craquage Schappe Techniques, (b) Principe de guipage [21-57]	38
Figure 1. 23: Etapes de filature conventionnelle.....	39
Figure 1. 24: Comparaison des rubans étirés de longueur de fibres 40 et 60 mm [61]	41
Figure 1. 25: Propriétés mécaniques des fils en fonction de la longueur des fibres, du taux de fibres et de la torsion appliquée [61]	41
Figure 1. 26: (a) Mélange FCr/PP (42:58), (b) Ruban de carde, (c) fil comélé.....	42
Figure 1. 27: (a) Résistance à la traction, (b) Module d'élasticité [29].....	42
Figure 1. 28: Classification des modèles micromécaniques des composites	43
Figure 1. 29: Schéma simplifié d'une traction longitudinale.....	44
Figure 1. 30: Lois des mélanges pour les modules d'élasticité longitudinal et transversal	45
Figure 1. 31: Comparaison des modèles analytiques couramment utilisés pour la prédiction du module d'élasticité des composites [78].....	48
Figure 2. 1: Observations MEB pour la mise en évidence de la morphologie des fibres de carbone : Etat de surface	54
Figure 2. 2: Observations MEB pour la mise en évidence de la morphologie des fibres de carbone : Section	55
Figure 2. 3: Représentation des mélanges à trois constituants sur un triangle équilatéral...	56
Figure 2. 4: Représentation graphique du plan double mélanges : (a) Mélange de fibres, (b) Mélange de longueurs.....	57
Figure 2. 5: Ligne de cardage Autefa (STFI)	58
Figure 2. 6: Machine d'ouvraison et de mélange	59
Figure 2. 7: Fibres de carbone avant et après ouvraison	59
Figure 2. 8: Disposition des différents rouleaux de la carde	60
Figure 2. 9: Opération de nappage : (a) Voile issu de la carde, (b) Nappes de voiles superposés	60
Figure 2. 10: Aiguille type 15*17*42*3,5"	61
Figure 2. 11: Non-tissé (100% FC) à la sortie de la ligne de production.....	62
Figure 2. 12: Séquence d'empilement des matériaux.....	64
Figure 2. 13: Moule EDyCO et exemple d'empilement	64

Figure 2. 14: Cycle de mise en œuvre par thermocompression	65
Figure 2. 15: Montage d'essai de traction sur éprouvette monofilament	68
Figure 2. 16: Eprouvette plate à talons (ISO 527-5)	68
Figure 2. 17: Schéma illustratif d'un essai de flexion 3-points et dimensions de l'éprouvette	69
Figure 2. 18: Plan de découpe des plaques selon les sens MD et CD.....	71
Figure 3. 1: Histogramme de comparaison des masses surfaciques des non-tissés étudiés ...	76
Figure 3. 2: Observations MEB de la microstructure des non-tissés (Exemple NT-4) : (A) Vue de dessus (Surface), (B) Vue de coupe selon la direction CD et (C) Vue de coupe selon la direction MD.....	77
Figure 3. 3: Distribution de l'orientation des fibres (Exemple Non-tissé : NT-1)	78
Figure 3. 4: Résultats de l'étude de la distribution de l'orientation des fibres dans les non-tissés NT1-NT10.....	79
Figure 3. 5: Pourcentages des constituants des composites dans l'épaisseur des plaques à caractériser dans le sens CD.....	80
Figure 3. 6: Pourcentages des constituants des composites dans l'épaisseur des plaques à caractériser dans le sens MD.	81
Figure 3. 7: Courbes de contrainte-déformation des composites C1 à C10	82
Figure 3. 8: Exemple d'éprouvettes après rupture en traction.....	83
Figure 3. 9: Observations MEB des faciès de rupture sens CD et MD du composite C3	84
Figure 3. 10: Histogramme de comparaison des modules (MPa) des composites de 1 à 10	85
Figure 3. 11: Histogramme de comparaison des résistances (MPa) des composites de 1 à 10	85
Figure 3. 12: Histogramme de comparaison des déformations des composites de 1 à 10	86
Figure 3. 13: Courbes de contrainte-déformation de flexion des composites C1 à C10	88
Figure 3. 14: Observation des faces supérieure et inférieure au cours d'un essai de flexion..	89
Figure 3. 15: Eprouvettes de flexion rompues	89
Figure 3. 16: Histogramme de comparaison des modules de flexion des composites C1 à C10	90
Figure 3. 17: Histogramme de comparaison des contraintes de flexion des composites C1 à C10	91
Figure 3. 18: Histogramme de comparaison des déformations de flexion des composites C1 à C10	91
Figure 3. 19: Schéma global des paramètres d'entrée et de sortie des analyses.....	92

Figure 3. 20: Diagramme de détermination des composantes principales.....	93
Figure 3. 21: Analyse en composantes principales des différents paramètres et projection sur le cercle factoriel de corrélation	94
Figure 3. 22: Comparaison du module CD obtenu par régression au module expérimental ..	97
Figure 3. 23: Comparaison du module MD obtenu par régression au module expérimental .	98
Figure 3. 24: Comparaison de la résistance CD obtenue par régression à la résistance expérimentale.....	100
Figure 3. 25: Comparaison de la résistance MD obtenue par régression à la résistance expérimentale.....	100
Figure 3. 26: Séquence d'empilement.....	101
Figure 3. 27: Comparaison des résultats de la CLT au module expérimental CD	103
Figure 3. 28: Comparaison des résultats de la CLT au module expérimental MD.....	104
Figure 4. 1: ATG sous Azote des fibres T700 ensimées : rampe de 25 à 750°C.....	110
Figure 4. 2: ATG Sous Azote des fibres ensimées (Perte de masse totale de 1,17%).....	111
Figure 4. 3: ATG Sous Air des fibres ensimées (Perte de masse totale de 0,8 %).....	111
Figure 4. 4: Cycle de désensimage des fibres de carbone.....	112
Figure 4. 5: Observations MEB des fibres avant et après traitement thermique	112
Figure 4. 6: Courbes de contrainte-déformation des fibres de carbone recyclées	113
Figure 4. 7: Photos des non-tissés en 100% FC (FCr-200) et comélé (FCr-530).....	115
Figure 4. 8: Histogramme de comparaison des masses surfaciques des non-tissés.....	116
Figure 4. 9: Observations MEB des non-tissés : Vue de dessus (à gauche), Vue en coupe selon la direction CD (à droite).....	117
Figure 4. 10: Pourcentages des constituants des composites dans l'épaisseur des plaques à caractériser dans le sens CD.....	118
Figure 4. 11: Pourcentages des constituants des composites dans l'épaisseur des plaques à caractériser dans le sens MD	119
Figure 4. 12: Courbes de contrainte-déformation des composites étudiés.....	120
Figure 4. 13: Zones de rupture des éprouvettes de traction	121
Figure 4. 14: Observations MEB des faciès de rupture des composites dans les directions CD et MD	122
Figure 4. 15: Histogramme de comparaison des modules (MPa)	123
Figure 4. 16: Histogramme de comparaison des résistances à la rupture (MPa)	123

Figure 4. 17: Histogramme de comparaison des modules (MPa)	125
Figure 4. 18: Histogramme de comparaison des résistances à la rupture (MPa)	126
Figure 4. 19: Courbes de contrainte de flexion–déformation de flexion	127
Figure 4. 20: Rupture des éprouvettes de flexion.....	127
Figure 4. 21: Observations MEB des faciès de rupture des composites en flexion dans les directions CD et MD	128
Figure 4. 22: Histogramme de comparaison des modules de flexion (MPa)	129
Figure 4. 23: Histogramme de comparaison des contraintes de flexion (MPa).....	130
Figure 4. 24: Distribution de l'orientation des fibres dans les Non-tissés.....	131
Figure 4. 25: Comparaison des résultats de la CLT au module CD expérimental	132
Figure 4. 26: Comparaison des résultats de la CLT au module MD expérimental.....	133

Liste des tableaux

Tableau 1. 1: Propriétés en traction des fibres et mèches de fibres recyclées et vierges [5] ...	27
Tableau 1. 2: Caractéristiques des fibres utilisées [61]	40
Tableau 1. 3: Valeurs du facteur d'orientation des fibres en fonction de l'architecture du renfort [65-67-68]	46
Tableau 2. 1: Propriétés physiques et mécaniques des fibres de carbone	54
Tableau 2. 2: Les différents non-tissés étudiés.....	56
Tableau 2. 3: Caractéristiques du film PA6.....	62
Tableau 2. 4: Caractéristiques des fibres PA6.....	63
Tableau 3. 1: Résultats de détermination de la masse surfacique.....	76
Tableau 3. 2: Plan double mélanges : longueurs et types de fibres.....	86
Tableau 3. 3: Tableau des significativités de l'influence du facteur type sur le module CD...	96
Tableau 3. 4: Tableau des significativités de l'influence du facteur longueur sur le module CD	96
Tableau 3. 5: Tableau des significativités de l'influence du facteur type sur le module MD..	97
Tableau 3. 6: Tableau des significativités de l'influence du facteur longueur sur le module MD	97
Tableau 3. 7: Tableau des significativités de l'influence du facteur type sur la résistance CD	98
Tableau 3. 8: Tableau des significativités de l'influence du facteur longueur sur la résistance CD	99
Tableau 3. 9: Tableau des significativités de l'influence du facteur type sur la résistance MD	99
Tableau 3. 10: Tableau des significativités de l'influence du facteur longueur sur la résistance MD.....	99
Tableau 3. 11: Propriétés élastiques des plis UD des composites C1 à C10.....	102
Tableau 4. 1: Tableau récapitulatif des analyses thermogravimétriques	109
Tableau 4. 2: Propriétés mécaniques des fibres vierges et recyclées	114

Tableau 4. 3: Compositions et masses surfaciques théoriques des non-tissés étudiés	114
Tableau 4. 4: Tableau de comparaison des masses surfaciques des non-tissés	116
Tableau 4. 5: Récapitulatif des propriétés des composites en traction	123
Tableau 4. 6: Ratio de propriétés CD/MD	124
Tableau 4. 7: Caractéristiques des matériaux développés par ELG [10]	125
Tableau 4. 8: Propriétés des composites en flexion normalisées à $V_f=28\%$	129

Introduction générale

La production des matériaux composites renforcés de fibres de carbone a bénéficié d'une croissance rapide et régulière au cours de ces dernières années. Grâce à leurs performances mécaniques, légèreté et durabilité, ces matériaux se sont développés dans les industries aéronautique, aérospatiale et actuellement, automobile (BMW i3 et i8) malgré le coût élevé de production de la fibre de carbone elle-même (Figure A.1) et la complexité des procédés de mise en forme [1-2-3]. Toutefois, dans une approche globale plus respectueuse de l'environnement, la principale limitation à l'utilisation de ces composites reste leur recyclabilité. La fin de vie de ces matériaux pose des problèmes de recyclage en raison de l'hétérogénéité de leurs compositions car le mélange de résine organique et de fibres de carbone est quasi indissociable. Il devient nécessaire de mettre en œuvre des solutions écologiquement et économiquement viables à ce problème. Actuellement, les matériaux issus des déchets de production sont mis en décharge, broyés ou parfois incinérés en cimenterie. Ces solutions ne sont pas satisfaisantes à long terme, surtout avec l'usage croissant de ces composites dans l'industrie automobile. Les démarches du recyclage consistent non seulement à réduire la quantité de déchets déposés en décharges ou enfouis mais aussi de valoriser ces déchets en les réutilisant pour diverses applications. En effet, les fibres de carbone contenues dans ces composites sont des produits à forte valeur qu'il serait intéressant de pouvoir récupérer pour d'autres utilisations.

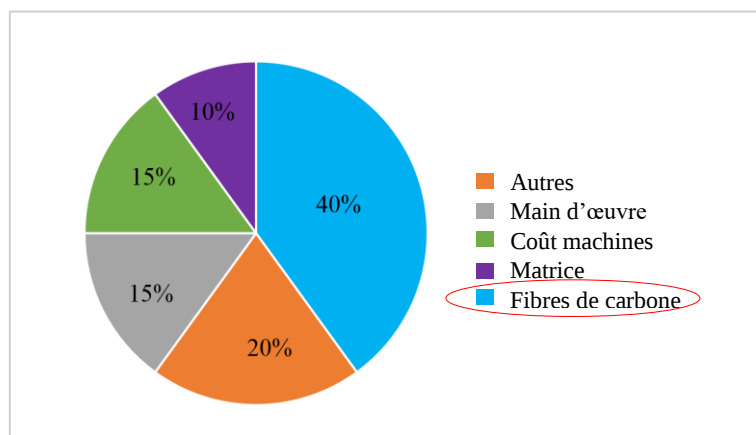


Figure A. 1: Coûts de production des composites renforcés de fibres de carbone [4]

Plusieurs méthodes de recyclage sont envisageables, et au-delà des procédés de broyage, pyrolyse et solvolyse des composites usagés, la vapo-thermolyse est un procédé thermochimique permettant la récupération des fibres de carbone dont les propriétés mécaniques sont conservées à 95% [5]. Dans le cadre d'un projet mené par la PME Toulousaine Alpha Recyclage Composites (ARC) et en

collaboration avec les laboratoires de recherche, Institut Clément Ader (ICA) et Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement (RAPSODEE), de l'IMT Mines d'Albi-Carmaux, une étude multi-échelle de ce procédé a été réalisée, dont l'objectif est de séparer les fibres de carbone des matrices polymériques en utilisant la vapeur d'eau surchauffée [6]. ARC a lancé, depuis 2009, un projet global dans le but d'organiser une filière complète de recyclage, partant du traitement des matériaux composites par ce procédé, jusqu'aux possibilités de valorisation commerciale des fibres de carbone recyclées (FCr), sous forme de fibres ou de semi-produits.

VAPOCARB constitue une nouvelle étape de ce projet avec le soutien conjoint des Ministères de la Défense (DGA) et de l'Economie, de l'Industrie et du Numérique et en collaboration avec l'ICA. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de ce projet et dans la continuité des études précédentes. Elle vise à démontrer la faisabilité préindustrielle de la technologie de vapo-thermolyse appliquée au traitement des déchets de composites à base de fibres de carbone sans aucun tri préalable et à valider à une échelle représentative, les conditions de mise en forme des FCr en semi-produits ainsi que leur utilisation dans des composites thermoplastiques de seconde génération (Composites 2.0).



Figure A. 2: Sources des fibres de carbone à recycler

D'un point de vue industriel et économique, il existe un défi majeur lié au tri préalable des composites par type/grade de fibres. Toutefois, les FCr par vapo-thermolyse proviennent de diverses sources (Figure A.2) et le grade de la fibre est le plus souvent inconnu. De nombreuses études ont été menées sur l'influence des propriétés des fibres de carbone recyclées en fonction du processus de recyclage sur les performances mécaniques des composites [7-8]. En revanche, l'influence de la variabilité des sources de fibres n'a pas été étudiée jusqu'à maintenant [9]. ELG CF, premier fabricant de non-tissés en fibres de carbone recyclées en Europe, a expliqué que le mélange de différents grades de fibre de carbone réduit la variation des propriétés dans les matériaux composites sans avoir toutefois recours à une étude scientifique [10]. Dans le cadre de cette thèse,

l'accent est ainsi mis sur l'influence de la variabilité des sources de fibres de carbone sur les propriétés mécaniques des composites de seconde génération (composites 2.0) élaborés à partir de renforts non-tissés.

Le manuscrit s'organise en quatre chapitres :

Le **Chapitre 1** constitue un apport bibliographique. La première partie présente quelques généralités sur le recyclage des matériaux composites renforcés de fibres de carbone. La deuxième partie constitue un état de l'art des différentes techniques de valorisation des FCr, connues à ce jour, en renforts fibreux et en matériaux composites actuellement sur le marché et en cours de développement. La dernière partie de ce chapitre présente les différents modèles analytiques de prédiction des propriétés mécaniques des matériaux composites renforcés de fibres discontinues.

Le **Chapitre 2** est consacré à la présentation des différents matériaux utilisés dans cette étude, les procédés de mise en forme des non-tissés et de mise en œuvre des composites ainsi que les différentes méthodes de caractérisation structurale et mécanique.

L'objectif du **Chapitre 3** est d'étudier l'influence de la variabilité des sources de fibres de carbone sur les propriétés mécaniques des composites à renforts non-tissés. Ce chapitre s'intéresse au début à la caractérisation structurale de dix différents composites thermoplastiques, élaborés à partir de non-tissés fabriqués en se basant sur un plan d'expériences type plan de mélange. La deuxième partie concerne la caractérisation du comportement mécanique de ces composites selon deux types de sollicitation : traction et flexion 3-points. Afin de mieux comprendre l'influence des paramètres d'entrée du plan d'expériences sur les propriétés mécaniques des composites, une analyse statistique a été réalisée sur les résultats de caractérisation en traction. Les résultats de cette analyse font donc l'objet de la troisième partie de ce chapitre. Enfin, une attention particulière a été portée sur l'influence de l'architecture du renfort non-tissé sur les propriétés des composites en comparant le module d'élasticité expérimental à celui déterminé par analogie avec la théorie classique des stratifiés.

Le **Chapitre 4** porte sur la caractérisation structurale et mécanique des composites renforcés par deux types de renforts non-tissés en fibres de carbone vierges et recyclées. Après avoir dans un premier temps caractérisé la surface et les propriétés mécaniques des fibres avant et après traitement thermique, l'influence des propriétés des fibres recyclées ainsi que la méthode de mise en forme sur les propriétés mécaniques des composites a été étudiée. Enfin, les propriétés élastiques des composites ont été modélisées en fonction des propriétés des fibres recyclées et de l'architecture du renfort non-tissé.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Sommaire

1. Généralités sur le recyclage des matériaux composites renforcés de fibres de carbone	21
1.1. Constituants des matériaux composites	21
1.1.1. Le renfort : fibres de carbone.....	21
1.1.2. La matrice	22
1.1.3. Interface fibre de carbone /matrice.....	22
1.2. Recyclage des composites à renforts carbone & matrices organiques	23
1.2.1. Recyclage mécanique par broyage	23
1.2.2. Recyclage chimique : solvolysé	24
1.2.3. Recyclage thermique.....	25
1.2.4. Recyclage par vapo-thermolyse	26
2. Valorisation des fibres de carbone recyclées.....	28
2.1. Valorisation en renforts non-tissés	28
2.1.1. Mise en œuvre des non-tissés par voie humide /papetière	29
2.1.2. Mise en œuvre des non-tissés par voie sèche	29
2.1.3. Procédés de consolidation	33
2.1.4. Anisotropie des non-tissés : méthodes de caractérisation.....	35
2.2. Valorisation des fibres de carbone recyclées en fils	38
2.2.1. Procédés de filature	39
2.2.2. Transformation des fibres de carbone recyclées en fils et composites.....	40
3. Prédiction des propriétés mécaniques des composites à renforts textiles.....	43
3.1. Prédiction du module d'élasticité des composites : lois des mélanges.....	43
3.1.1. Lois classiques	43
3.1.2. Modèles de COX et KRENCHER.....	45
3.2. Comportement mécanique des composites à renforts aléatoires : les mats.	47
3.3. Exemple de comparaison des différents modèles	48
4. Conclusion	49

Introduction

D'un point de vue environnemental, il a été démontré que lors de la mise en œuvre des matériaux composites, c'est la production de la fibre de carbone qui est la plus impactante. Une réponse économique et environnementale à cet état de fait consiste donc à industrialiser le développement de composites utilisant des renforts recyclés. Différents procédés de recyclage ont été développés, durant ces dernières années, en vue de récupérer les fibres de carbone à partir des composites usagés.

Ce chapitre constitue un apport bibliographique présentant, dans une première partie, quelques généralités sur la structure des matériaux composites, à matrice organique, renforcés de fibres de carbone ainsi que les différents procédés de recyclage. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux techniques de valorisation des fibres de carbone recyclées (FCr), connues à ce jour, sous forme de renforts textiles et de matériaux composites. Une attention particulière sera portée sur les propriétés des nouveaux matériaux composites renforcés de FCr actuellement sur le marché et en cours de développement. La dernière partie de cette étude présente les différents modèles analytiques de prédiction des propriétés mécaniques des matériaux composites à renforts fibreux.

1. Généralités sur le recyclage des matériaux composites renforcés de fibres de carbone

1.1. Constituants des matériaux composites

Les matériaux composites à matrice organique renforcés de fibres de carbone, résultent de l'association intime d'un renfort en fibres de carbone et d'une matrice, non miscibles dont les qualités mécaniques se combinent. Ces matériaux sont à l'origine développés pour des applications hautement techniques dans l'aéronautique et le spatial. Depuis plusieurs années, leur usage s'est élargi aux industries de l'automobile. Ils sont ainsi candidats pour des pièces composites des voitures de demain dans le but d'alléger les structures et de réduire leur consommation d'énergie [11].

1.1.1. Le renfort : fibres de carbone

Les fibres de carbone ont été utilisées, pour la première fois, en 1981 dans les voitures de Formule 1. Actuellement leur coût très élevé limite leur utilisation aux applications hautes performances dans l'aéronautique, l'éolien, l'automobile ou pour certains articles de sports et loisirs. Le prix de ces fibres reste relativement élevé mais il n'a cessé de diminuer avec l'augmentation des volumes de production [11-12]. Par ailleurs, la capacité mondiale de production de ces fibres a été évaluée à 111785 tonnes en 2012 et estimée d'atteindre 169300 tonnes en 2020. Par rapport à ces capacités nominales, la production réelle ne représente qu'une partie évaluée à 60% en 2012 et estimée à 72% en 2020.

Il existe trois principaux fabricants de fibres de carbone, Hexcel (Etat-Unis), Toray et Toho-Tenax (Japon) mais le procédé de fabrication est globalement le même. Les fibres sont produites à haute température (1000°C à 1500°C) par un procédé de carbonisation, sous une atmosphère de diazote,

de l'un des trois matériaux précurseurs que sont la rayonne (cellulose régénérée), le brai (issu de résidus de houille de pétrole) et le polymère très cohésif polyacrylonitrile $[(CH_2-CH-CN)_n]$ (PAN) [11-13]. Il est à noter que la plus grande partie de la production est réalisée à partir de PAN [14].

Une étape supplémentaire, la graphitisation, peut être introduite dans le but d'obtenir des fibres composées à 99% de carbone et plus rigides (fibre Haut Module). Cette étape s'effectue à une température de 2500°C à 3000°C pour une durée d'environ une minute [15]. Le module d'Young de la fibre augmente régulièrement avec la température tandis que sa résistance en traction passe par un maximum à 1500°C avant de décroître.

La mise en forme des fibres de carbone dépend généralement des propriétés mécaniques recherchées pour le matériau composite. Elles peuvent être sous forme de :

- fibres coupées de longueur moyenne, 10 à 100 mm, avec ou sans direction privilégiée : mats/non-tissés. Il s'agit des renforts des matériaux composites les plus utilisés dans l'industrie automobile.
- nappes unidirectionnelles à fibres longues : pour des applications nécessitant un taux de fibres important.
- tissus bidirectionnels : toile, sergé, taffetas, satin, etc....
- structures complexes : tissus tri-axiaux, tresses, assemblages 3D, etc....

1.1.2. La matrice

Les matrices polymériques pouvant être associées aux fibres de carbone sont les matrices thermodurcissables et les matrices thermoplastiques [16]. Les matrices thermodurcissables subissent pendant le moulage une réaction chimique de polymérisation. Cette transformation est irréversible quel que soit le traitement thermique qui leur est appliqué ultérieurement. Les thermoplastiques sont des matériaux ramollissant à la chaleur et qui ne passent par aucune réaction chimique lors du moulage.

1.1.3. Interface fibre de carbone /matrice

Les propriétés des composites dépendent fortement de la nature et de la qualité de l'interface fibre/matrice et donc de la qualité du transfert de charges entre les deux [17-18]. Le carbone présente naturellement une faible adhérence vis-à-vis d'une matrice polymérique, qui peut être améliorée en traitant la fibre en surface par un procédé chimique telle que l'oxydation [19] (un procédé qui permet une meilleure adhérence par la création de fonctions chimiques polaires à la surface de ces fibres) ou physique (permettant la création de fibrilles à la surface des fibres qui assurent la liaison avec la matrice) [19-20]. L'ensimage est aussi un traitement complémentaire qui s'applique sur les filaments et qui permet d'améliorer certaines performances techniques de la fibre [20]. Ce procédé consiste à déposer des agents antistatiques [21] ou des agents de liaison (agents collants) pour augmenter la cohésion des filaments entre eux et améliorer par conséquent la résistance aux frottements. Ce traitement facilite les manipulations ultérieures de mise en forme et permet un bon mouillage de la fibre au cours de l'imprégnation. En revanche, l'ensimage reste spécifique pour une résine et un procédé de mise en œuvre de composites donnés.

1.2. Recyclage des composites à renforts carbone & matrices organiques

Le recyclage des matériaux en fin de vie est devenu une priorité qui permettra de diminuer certains impacts anthropiques en réduisant les quantités de matières premières nécessaires à sa production [22]. Il s'agit de mettre en place des procédés industriels qui permettent non seulement de traiter simplement les matériaux composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable et renforcés de fibres de carbone, mais aussi d'assurer la récupération des fibres à forte valeur ajoutée pour d'autres utilisations. Ces fibres peuvent être récupérées à partir des pièces en fin de vie ou des déchets de fabrication et de mise en œuvre des matériaux composites tels que les pré-imprégnés et les déchets de fibres sèches.

Le développement des technologies de recyclage suscite de plus en plus d'intérêt pour répondre aux besoins industriels et réglementaires. Actuellement, plusieurs solutions ont atteint une échelle industrielle et sont commercialement exploitées par, ELG Carbon Fibre Ltd (à titre d'exemple), pour le recyclage des chutes de production en fibres de carbone et des matériaux composites à renfort carbone et à matrice organique [23]. En revanche, d'autres procédés restent en cours de développement à savoir le recyclage mécanique par broyage, le recyclage chimique et le recyclage thermique.

1.2.1. Recyclage mécanique par broyage

Le recyclage mécanique par broyage a été étudié pour les composites thermodurcissables renforcés de fibres de verre ou de fibres de carbone. Ce procédé consiste à broyer intégralement le composite dans un broyeur à haute vitesse. Le matériau se transforme donc en éléments plus fins allant typiquement de 4 mm de longueur à des particules micronisées de moins de 50 μ m [24]. Une opération de tamisage finale permet de fractionner le recyclat obtenu en 3 lots selon la longueur des fibres récupérées : fibres longues, fibres courtes et poudre micronisée (Figure 1.1) [25-26].

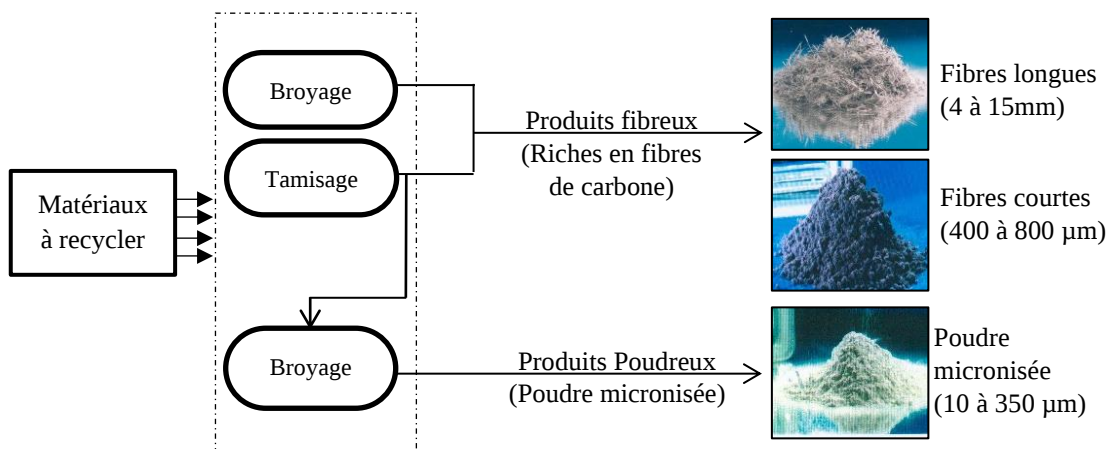


Figure 1. 1: Schéma du principe du recyclage mécanique des composites par broyage

Les recyclats sont utilisés sous forme de broyats dans le bâtiment et le génie civil et sont aussi intégrés dans l'industrie automobile sous forme de charges dans des parties non structurales. Ce procédé a été généralement utilisé pour le traitement des composites renforcés de fibres de verre [27] et appliqué à l'échelle industrielle par différentes sociétés telles que ERCOM Composites Recycling en Allemagne, Phoenix Fiberglass au Canada ou MCR en France [28].

Dans le cas du recyclage mécanique des composites thermoplastiques, le broyage permet d'obtenir des granulés réintégrables dans les cycles d'injection/extrusion. Cette technique reste très agressive et provoque une dégradation des fibres de carbone. Du fait de la faible longueur (inférieure à 25mm) et de la disparité d'orientation des fibres ainsi produites, il n'est pas possible d'exploiter leur résistance en tant que renfort pour de futurs matériaux composites de seconde génération [20]. Cependant, seules les fibres plus ou moins longues (Figure 1.1) peuvent être récupérées par tamisage, mais leur principal intérêt à savoir renforcer les pièces composites dans des directions privilégiées, est alors perdu [26]. Ces dernières peuvent être utilisées en mélange avec de nouvelles matrices polymériques (des résines thermoplastiques pour l'injection ou des résines type polyester ou vinylester) pour les procédés SMC (Sheet Moulding Compound) ou BMC (Bulk Moulding Compound) [29].

Il paraît donc évident qu'une meilleure valorisation nécessite une séparation des renforts fibreux de leur matrice. Cette valorisation se base sur des procédés chimiques et thermiques qui permettent la récupération des structures fibreuses et des fibres discontinues plus ou moins longues.

1.2.2. Recyclage chimique : solvololyse

Le recyclage chimique, basé sur la solvololyse, consiste à traiter le polymère par un solvant réactif (eau, méthanol, ...), en conditions supercritiques (température inférieure à 450°C et pression de l'ordre de 250 bars). Dans ces conditions, l'eau devient supercritique et dispose des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre celles de l'état gazeux et de l'état liquide (Figure 1.2). Le solvant est capable de couper les liaisons présentes dans la structure macromoléculaire selon le degré de polymérisation de la matrice et pendant un temps de cycle bien précis [30]. Une fois le cycle terminé, les fibres sont dissociées de la résine et la résine est dissoute dans l'eau.

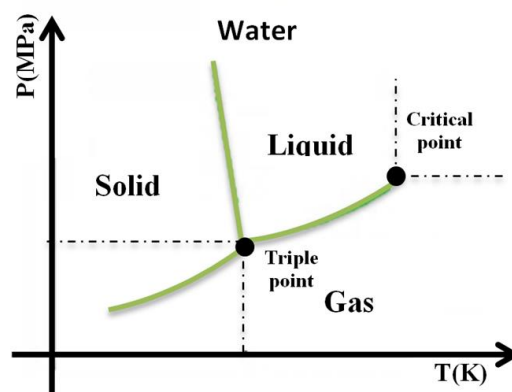


Figure 1. 2: Conditions supercritiques [30]

Ce procédé permet de récupérer des fibres de carbone assez longues et avec une topologie de surface quasi identique aux fibres vierges. La longueur des FCr dépend généralement des dimensions de la pièce composite à recycler et de celles du réacteur du traitement [24]. En outre, il a été démontré dans [30] que les propriétés mécaniques atteignent 90 % de celles des fibres vierges (Figure 1.3).

Dans certains cas, cette méthode améliore de plus les propriétés électriques des matériaux [24-31]. Néanmoins, la viabilité économique du recyclage chimique doit encore être démontrée et validée à l'échelle industrielle vue qu'il nécessite plusieurs étapes supplémentaires de lavage dans des bains d'acides pour éliminer les solvants, d'essorage et de séchage [32].

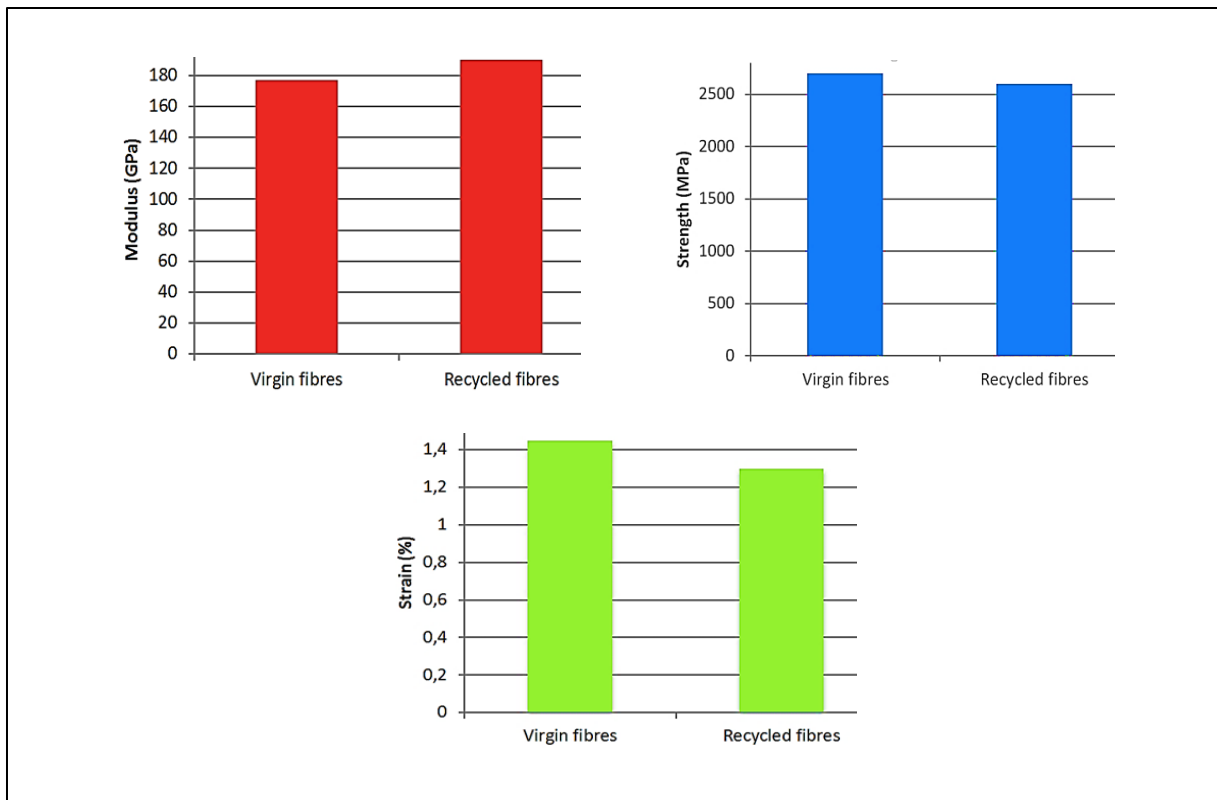


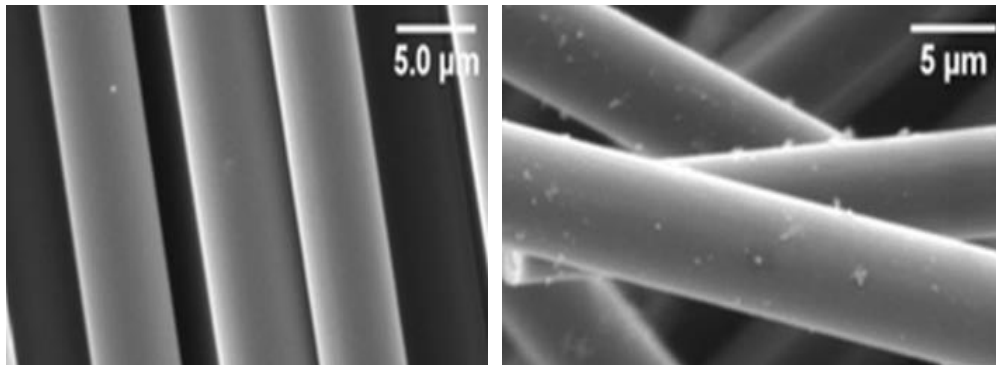
Figure 1. 3: Comparaison des propriétés mécaniques des FCr par solvolyse et celles des fibres vierges [30]

1.2.3. Recyclage thermique

Un recyclage thermique peut être réalisé par pyrolyse, par oxydation en lit fluidisé ou par un traitement en bain de sels fondus [22]. Ces techniques sont classiques et peuvent provoquer la déstructuration de l'architecture fibreuse ou la dégradation des propriétés du renfort.

À ce jour, la pyrolyse est la technique la plus utilisée à l'échelle industrielle [33]. Il s'agit d'un procédé de recyclage thermique des matériaux composites sous conditions de température et de pression contrôlées. Ce procédé permet la dégradation de la résine, accompagnée par un

dégagement de fumées qui seront obligatoirement traitées, et la récupération des fibres sous forme de peluche. La Figure 1.4 montre des observations microscopiques des fibres recyclées présentant à la surface des résidus de résine comparées aux fibres vierges. Ces fibres peuvent être valorisées sous forme de fibres coupées, SMC, non-tissés [31] ou de tissus et UD après une étape de réalignement.



Fibres vierges

Fibres recyclées

Figure 1. 4: Analyse microscopique de l'état de surface des fibres vierges et des FCr par pyrolyse [35]

Ce procédé de recyclage est utilisé exclusivement pour la fibre de carbone et appliqué à l'échelle industrielle par ELG Carbon Fiber Ltd au Royaume-Uni, entreprise impliquée dans le recyclage des chutes de production du Boeing 787 en pièces non-structurelles et CFK Valley Recycling GmbH en Allemagne [34]. Les conditions opératoires de ce procédé ont une influence importante sur les performances de la fibre d'où la nécessité de recycler dans des applications moins exigeantes (pièces non-structurelles d'avion, produits industriels, ...).

1.2.4. Recyclage par vapo-thermolyse

A la base développée pour le traitement des pneumatiques et la récupération du noir de carbone, la vapo-thermolyse est un procédé thermochimique qui utilise la vapeur d'eau surchauffée à pression ambiante afin de décomposer la matrice organique du composite. Dans le cadre d'un projet mené par la PME Toulousaine Alpha Recyclage Composites et en collaboration avec les laboratoires de recherche ICA et RAPSODEE de l'IMT Mines d'Albi-Carmaux, une étude multi-échelle du procédé de vapo-thermolyse a été réalisée, dont l'objectif est de séparer les fibres de carbone des matrices polymériques en utilisant la vapeur d'eau surchauffée et d'éliminer jusqu'à 99% de la résine du matériau composite initial [5-6].

Les fibres de carbone récupérées à partir des conditions du processus optimisées apparaissent propres, sans résine, assez longues (en fonction toutefois des dimensions de la pièce initiale à recycler et de celles du réacteur), quasi-équivalentes à des fibres neuves (Figure 1.5) et permettent d'envisager une nouvelle utilisation industrielle [5-6-36-37].

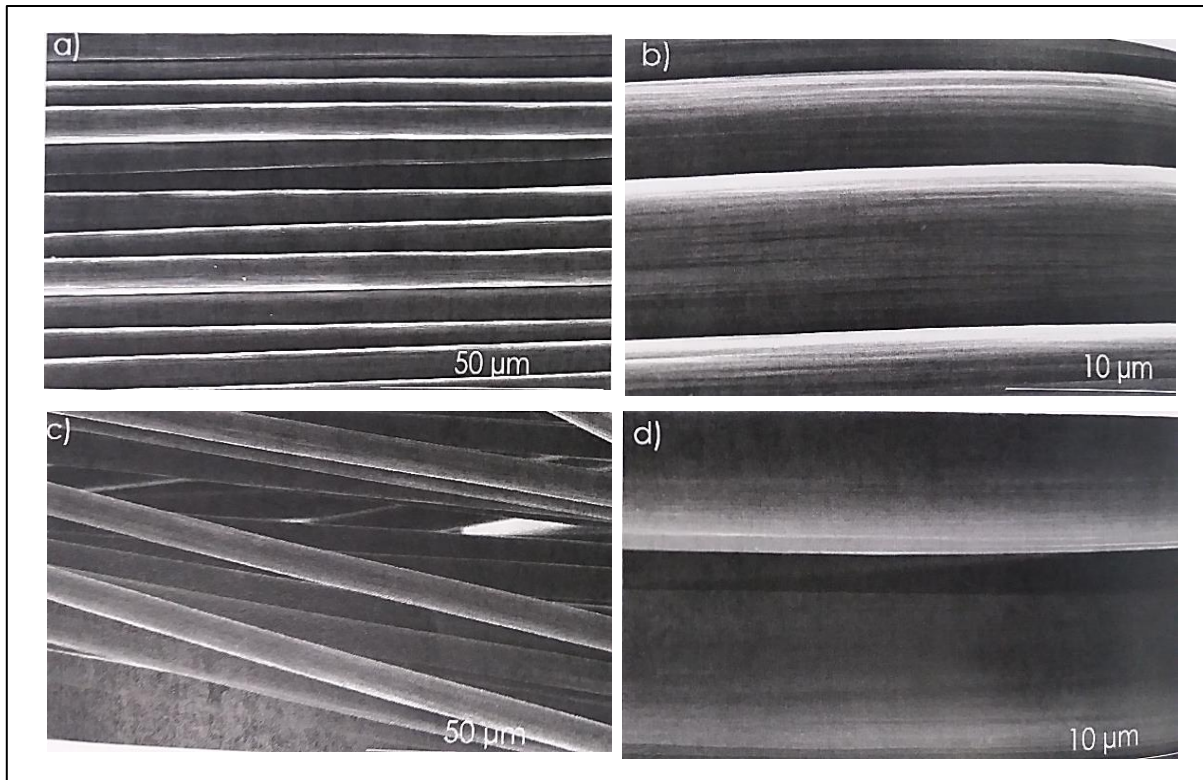


Figure 1. 5: Analyse microscopique de l'état de surface des fibres vierges (a et b) et des fibres recyclées par vapo-thermolyse (c et d) [5]

Des essais mécaniques de traction ont été conduits sur des monofilaments et des mèches après traitement par vapo-thermolyse dans un pilote laboratoire [6]. Les résultats des essais sur monofilaments ont montré une préservation des propriétés mécaniques à au moins 90 % de leur résistance à la traction d'origine (Figure 1.6 et Tableau 1.1). Les essais de traction sur mèches ont montré que les propriétés mécaniques des fibres recyclées sont quasi-équivalentes à celles des fibres vierges [38]. Il a été conclu que les fibres de carbone récupérées après le traitement par vapo-thermolyse des matériaux composites usagés possèdent des propriétés proches de celles des fibres de carbone vierge et peuvent être réintégrées dans de nouveaux composites.

Deux voies de valorisation des fibres recyclées en composites de seconde génération ont été exploitées dans [35] : l'injection des fibres courtes et la thermocompression des mats de fibres courtes à orientation aléatoire. Il a été démontré que les propriétés mécaniques de ces composites sont comparables à celles des composites renforcés de fibres vierges.

	Fibres vierges	Fibres recyclées
Résistance à la traction des fibres (MPa)	3776 ± 174	3610 ± 172
Résistance à la traction des mèches (MPa)	3864 ± 20	3852 ± 21

Tableau 1. 1: Propriétés en traction des fibres et mèches de fibres recyclées et vierges [5]

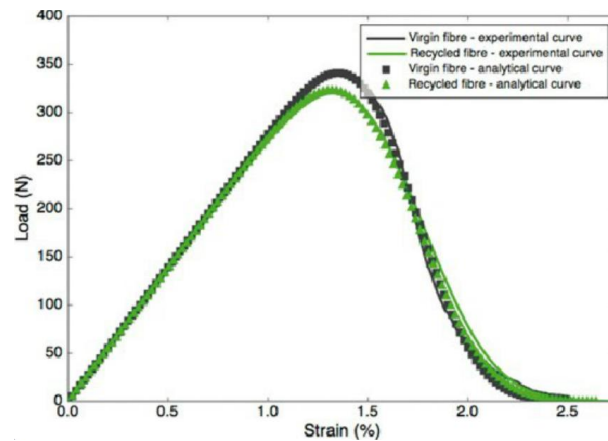


Figure 1. 6: Comparaison des résultats des essais de traction des fibres de carbone vierges et recyclées [5]

Actuellement, les fibres de carbone recyclées sont commercialisées sous forme de plusieurs architectures de renforts. Les différents types de renfort peuvent être classés en fonction de l'orientation et de la longueur des fibres. Les fibres courtes dont la longueur est inférieure à 3mm sont utilisées pour renforcer les composites obtenus par compoundage. Pour des longueurs supérieures à 3mm, les fibres peuvent être transformées en mats/non-tissés, obtenus par différentes techniques de mise en forme (voir §2), pour renforcer les composites thermoplastiques utilisés dans l'industrie automobile. Elles peuvent être aussi transformées en filés ou mèches de fibres pour la fabrication des tissus ou des unidirectionnels.

L'un des objectifs de cette thèse est de développer des semi-produits et des composites à base de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse. En partant de ces considérations, les procédés de valorisation des fibres en renforts non-tissés et en filés de fibres seront présentés dans le paragraphe suivant.

2. Valorisation des fibres de carbone recyclées

2.1. Valorisation en renforts non-tissés

Actuellement la fabrication des non-tissés en FCr est la solution la plus répandue dans l'industrie des composites de l'automobile. Le non-tissé est défini par l'EDANA (European Disposal and Nonwoven Association) comme étant un produit réalisé à partir de nappes de fibres individuelles, déposées quasiment parallèles au sens de fabrication ou orientées au hasard et liées par friction, cohésion ou adhésion [39].

L'industrie des non-tissés utilise quatre techniques différentes : la voie sèche (cardage), la voie aérodynamique, la voie fondue (extrusion d'un polymère) et la voie humide. En amont, la préparation de la fibre est une étape essentielle pour garantir l'efficacité du procédé et la performance du produit final. Excepté la technique de voie fondue, il est nécessaire de consolider la majorité des non-tissés par voie chimique, thermique, mécanique ou hydraulique [39].

2.1.1. Mise en œuvre des non-tissés par voie humide /papetière

Ce procédé est similaire au procédé de fabrication des papiers (voie papetière). Les fibres utilisées sont dispersées puis diluées dans une grande quantité d'eau pour former une pâte. Cette pâte est amenée ensuite sur un tapis mobile d'égouttage servant à l'aspiration de l'eau et la formation d'un matelas de fibres ou voile. Une fois déshydraté, le voile est ensuite séché et compacté entre deux cylindres chauffés. Ce procédé permet l'utilisation d'une très large gamme de fibres (naturelles, synthétiques, régénérées ou minérales) mais se limite à une longueur maximale de fibres de 30mm [39].

La Figure 1.7 décrit les étapes de formation d'un non-tissé en FCr comélées avec des fibres de polyamide 6 à l'échelle laboratoire. Ce procédé conduit à des non tissés plus homogènes et permet surtout la réalisation de produits nécessitant un très bon contrôle de l'orientation des fibres : des produits très orientés où les fibres sont quasiment parallèles au sens de fabrication ou au sens travers, et des produits aléatoires où les fibres sont orientées au hasard. Plusieurs travaux de recherche ont été menés sur les renforts non-tissés des matériaux composites en fibres de carbone vierges ou recyclées obtenus par voie papetière en utilisant des fibres de 6 mm de longueur [40-41].

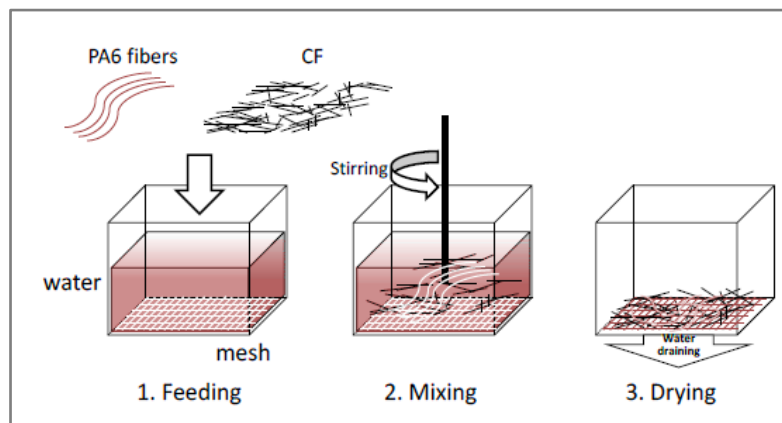


Figure 1. 7: Etapes de formation d'un non-tissé par voie papetière [40]

2.1.2. Mise en œuvre des non-tissés par voie sèche

Deux méthodes mènent à la formation du voile par voie sèche, le procédé aérodynamique (Airlaid) et le cardage (procédé mécanique-Drylaid carded).

2.1.2.1. Le procédé aérodynamique

Ce procédé consiste à véhiculer et à disperser des fibres dans un flux d'air en mouvement rapide à travers des cylindres rotatifs perforés pour former un voile sur une toile transporteuse où les fibres sont maintenues par aspiration (Figure 1.8). Dans ce cas, la longueur des fibres utilisées varie généralement de 5 à 120mm. Ce procédé présente plusieurs avantages par rapport aux autres, il :

- offre la possibilité de produire directement des voiles lourds (3D).
- réduit au minimum le contact fibre-composants mécaniques.

- préserve la longueur des fibres au cours de la formation du voile.
- distribue et oriente uniformément les fibres dans le voile (via le débit de matière dans la zone de formation du voile).

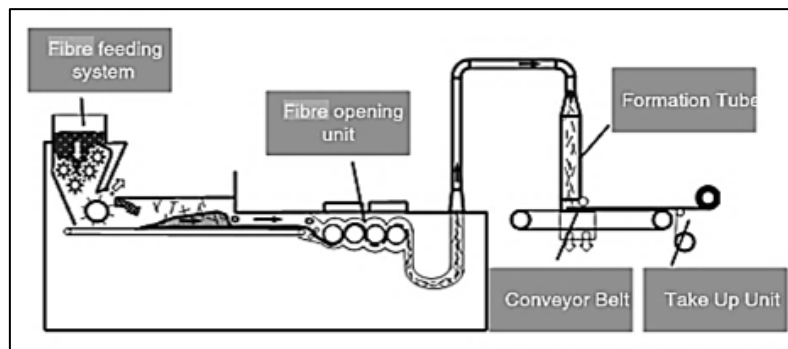


Figure 1. 8: Système de fabrication des non-tissés par voie aérodynamique [42]

2.1.2.2. Le cardage

Il s'agit de l'une des techniques de base de l'industrie textile. Alimentée en fibres brutes, la cardé fournit un voile dont les fibres sont parallèles ou distribuées aléatoirement. Le principe de fonctionnement d'une telle machine est représenté dans la Figure 1.9. Une cardé comprend généralement trois parties :

- la première partie permet l'introduction des fibres via des "cylindres alimentaires".
- la seconde partie effectue l'opération de cardage proprement dite. Elle comporte un "tambour principal", entouré de "cylindres travailleurs" associés à des "cylindres dépouilleurs". Le tambour principal et les cylindres travailleurs sont dotés d'un revêtement garni de pointes assurant le cardage (Figure 1.10). Les cylindres dépouilleurs sont chargés du nettoyage des cylindres travailleurs [39].
- la troisième partie récupère le voile ainsi formé grâce à un "tambour peigneur".

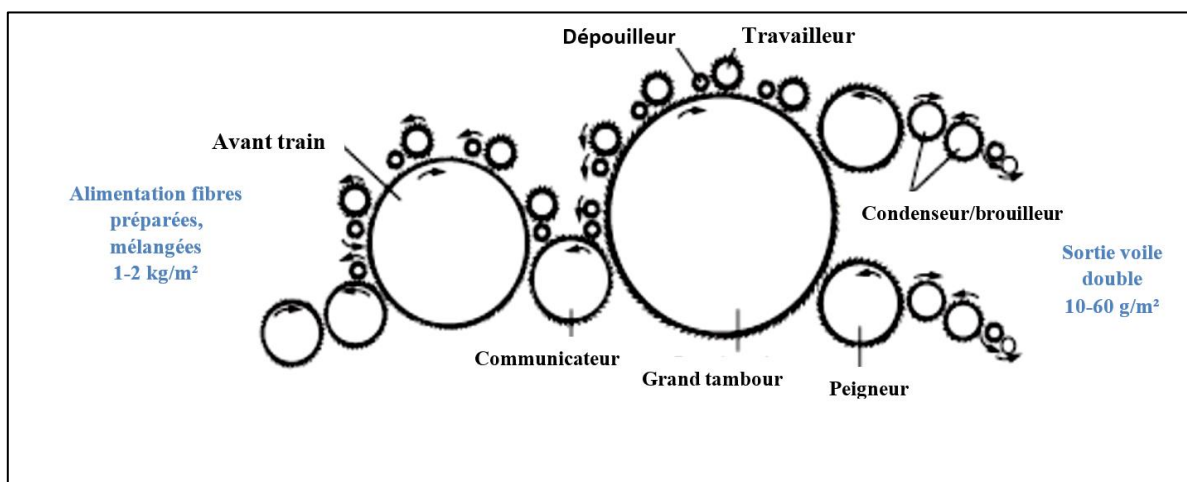


Figure 1. 9: Schéma d'une cardé double sortie (CENT-France)

La géométrie et la structure du voile formé peuvent être modifiées dans la dernière partie de la carte grâce à un agencement précis des rouleaux dont l'objectif est d'améliorer l'isotropie. Cette dernière est le plus souvent déterminée par le ratio «MD/CD» de la résistance mécanique à la traction du non-tissé dans la direction de production (MD : Machine Direction) par celle de la direction transversale (CD : Cross Direction).

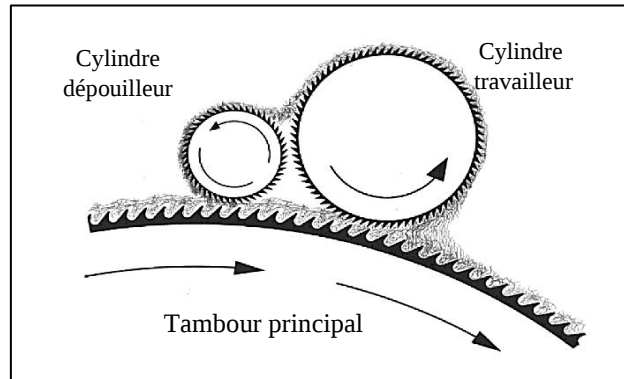


Figure 1.10: Positions des cylindres travailleurs et dépouilleurs [39]

La Figure 1.11-(a) montre un agencement classique du cylindre peigneur qui conduit à l'obtention d'un voile anisotrope avec un ratio (MD/CD) élevé. Le voile de carte dans ce cas est nettement plus résistant dans la direction de production (MD) que dans la direction transversale (CD) à cause du travail successif des rouleaux qui confèrent aux fibres un degré de parallélisme élevé. Des rouleaux de changement d'orientation des fibres peuvent être utilisés entre le cylindre principal et le peigneur final pour augmenter l'isotropie du voile (Figure 1.11-(b)). Ces rouleaux permettent de «perturber» l'orientation et assurent une distribution aléatoire des fibres dans le voile. Ils modifient instantanément la direction d'écoulement des fibres en faisant un cardage inverse à grande vitesse. Cette technique permet d'avoir un ratio (MD/CD) proche de 1 et d'augmenter l'isotropie du voile et par conséquent celle du non-tissé final.

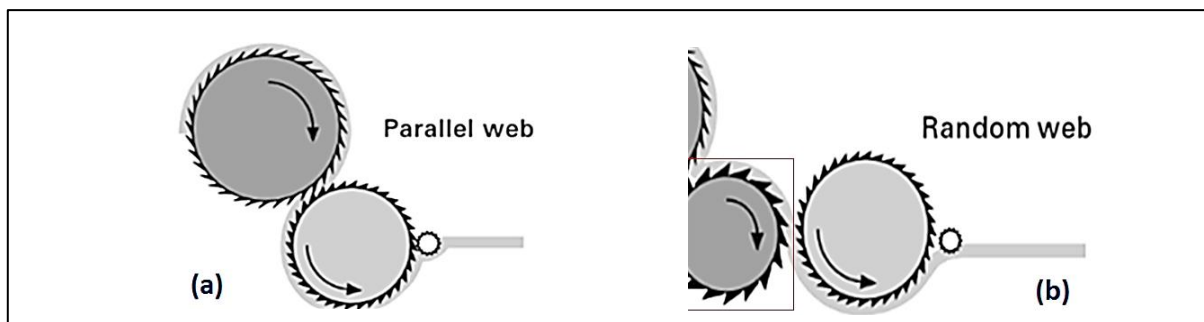


Figure 1.11: Schéma du dispositif de changement d'orientation des fibres dans le voile de carte avec : (a) un agencement classique du cylindre peigneur - (b) rouleau perturbateur [39]

La création du voile à l'aide d'une carte présente l'avantage d'utiliser des fibres relativement longues (la longueur varie de 5 à 120 mm). Les fibres dans le voile sont le plus souvent liées par

imprégnation ou pulvérisation avant de passer dans un four pour séchage et polymérisation. D'autres techniques telles que l'aiguilletage, la consolidation hydraulique ou des calandres chauffées, peuvent également assurer la cohésion de la structure (voir paragraphe suivant). La densité surfacique d'un voile de carde varie généralement de 10 à 60 g/m².

SGL Automotive Carbon fibers et ELG ltd ont utilisé ce procédé pour transformer les FCr à partir de déchets de préformes sèches en renfort non-tissé pour des pièces composites destinées à l'industrie automobile. Ce renfort est consolidé par piquage à l'aide de multi-filaments de fibres de carbone (Figure 1.12-(a)) et transformé en un matériau composite (Figure 1.12-(b)) utilisé dans la structure du siège arrière de la BMW-i3 et les toits des BMW-i3 et i8.

De même, la société Hitachi Chemical a utilisé le cardage pour fabriquer des non-tissés à base de FCr par solvolyse à partir des raquettes de tennis (Figure 1.13) en utilisant des machines parfaitement isolées afin d'éviter les problèmes de conductivité des fibres de carbone. Le matériau composite est ensuite obtenu par moulage des préformes par thermocompression [44].

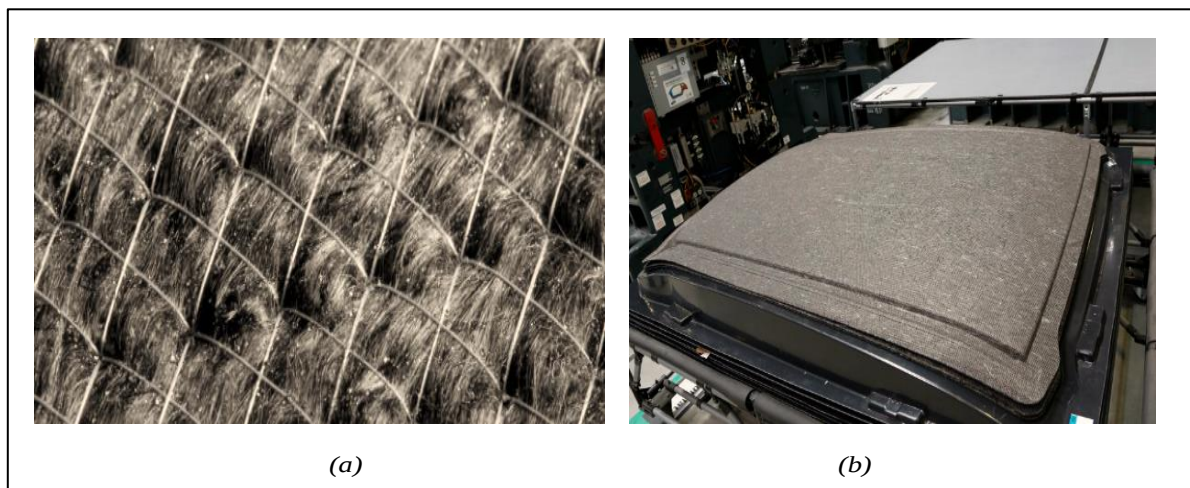


Figure 1. 12: (a) Préforme (b) Pièce composite pour BMW i-series [43]



Figure 1. 13: Etapes de transformation des fibres de carbone recyclées en composite 2nd génération Hitachi Chemical Technical Report No.56 [44]

Pour des applications nécessitant de bonnes propriétés mécaniques, il est nécessaire d'augmenter l'épaisseur et donc la masse surfacique du voile obtenu par une opération de nappage. Il s'agit d'un procédé de stratification des voiles issus de la carte sur un convoyeur se déplaçant à un angle précis de sorte que les fibres soient orientées dans le sens souhaité tout en augmentant la largeur et le poids du non-tissé (Figure 1.14) [39-45]. La technique de nappage dépend toutefois de l'application ultérieure des non-tissés. A titre d'exemple le nappage en accordéon est utilisé dans la fabrication des filtres Air-Moteur. L'orientation des fibres dépend essentiellement de la vitesse de distribution des nappes et de la vitesse de la bande transporteuse. Cependant le non-tissé ainsi formé n'est pas doté d'une résistance suffisante pour des opérations ultérieures : il doit subir une consolidation liant les nappes de fibres entre elles.

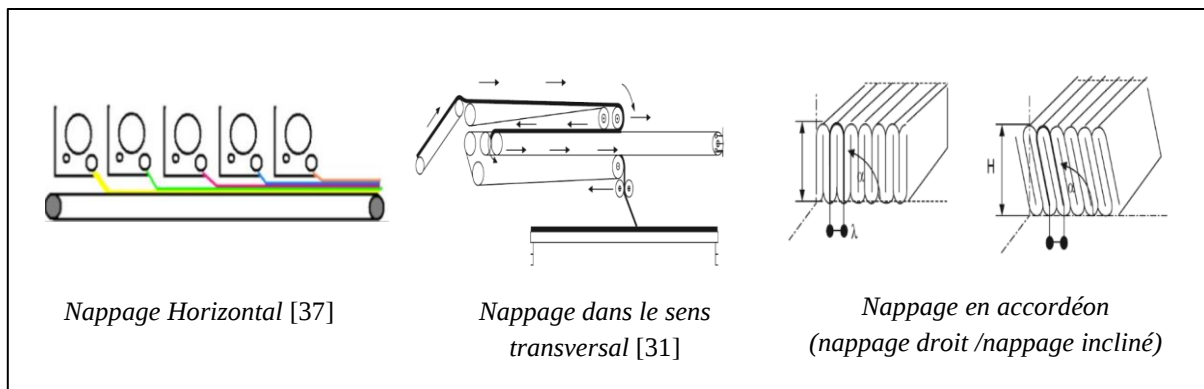


Figure 1. 14: Procédés de nappage des non-tissés

2.1.3. Procédés de consolidation

Aucun des voiles produits par les méthodes précédentes, à l'exception de la voie fondue, n'est pourvu d'une résistance suffisante s'il ne subit pas une consolidation subséquente, qui d'une manière ou d'une autre lie les nappes de fibres entre elles. Cette étape (la consolidation) est cruciale dans la production des non-tissés. Par ailleurs, la méthode de consolidation choisie a autant d'importance pour assurer les propriétés fonctionnelles du non-tissé que la formation du voile. Trois procédés de consolidation peuvent être distingués :

- mécanique (liage par friction)
- thermique (cohésion par échauffement des fibres thermoplastique)
- chimique (liage par adhésion fibre/liant)

2.1.3.1. Consolidation mécanique

Le renforcement du voile dans ce cas provient de la friction des fibres qui résulte de leur enchevêtrement physique. Il y a deux types de liage mécanique :

- L'Aiguilletage : cette technique peut s'appliquer sur la plupart des fibres utilisées. Des aiguilles métalliques à encoches (ou barbes) (Figure 1.15), spécialement conçues, pénètrent et traversent

le voile, conduisant à l'enchevêtrement des fibres entre elles. La technique d'aiguilletage permet de produire des non-tissés avec une masse surfacique de 200 à 4000g/m².

- L'Hydroliage : il s'agit d'un enchevêtrement des fibres par jet d'eau sous hautes pressions. Le voile serré entre une grille et une bande de compression est compacté et humidifié sur une face puis sur l'autre. L'eau résiduelle est éliminée par aspiration puis par séchage [39]. La technique d'hydroliage permet de produire des non-tissés possédant une masse surfacique de 15 à 400g/m². Les paramètres d'hydroliage influençant la structure du non tissé final sont la pression des jets d'eau (de 20 à 800bars), l'orientation et la géométrie des buses d'injecteur (diamètre variant de 80 à 150µm) ainsi que la densité et le nombre de rangées d'injecteurs [39].

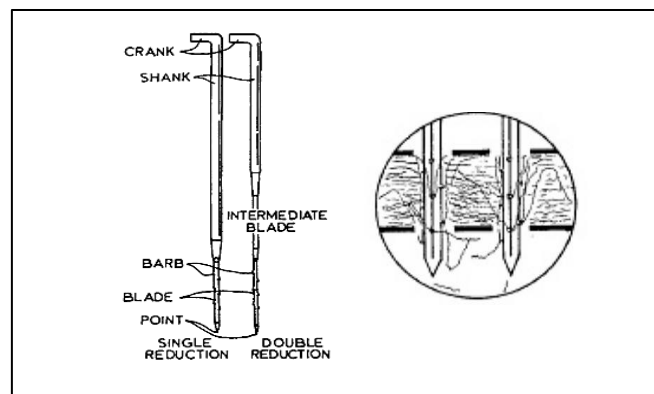


Figure 1. 15: Exemple d'aiguille à encoches [46]

2.1.3.2. Consolidation chimique

Le liage chimique consiste à appliquer un agent liant à l'état liquide, le plus souvent du latex, par pulvérisation par buses, saturation (imprégnation par foulardage) ou enduction par impression pour assurer la cohésion des fibres. On peut également utiliser comme liant des adhésifs en poudre (Figure 1.16).

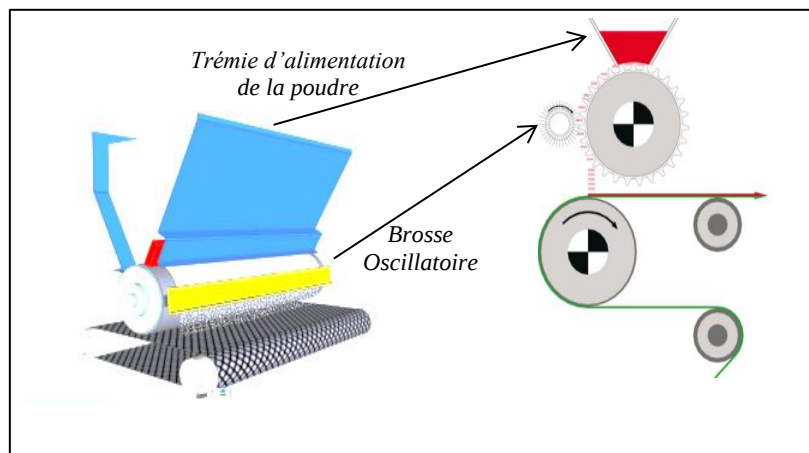


Figure 1. 16: Exemple d'unité d'application des poudres sur les non-tissés [39]

2.1.3.3. Consolidation thermique

Cette méthode met à profit les propriétés de thermo-fixation de certaines fibres synthétiques pour créer l'adhésion des fibres entre elles [46]. Ces fibres synthétiques peuvent constituer le voile ou être introduites avec d'autres fibres dans le voile. La chaleur permettant la fixation thermique peut être apportée par un four à air chaud, une calandre chauffée, des cylindres sécheurs ou un système haute fréquence.

2.1.4. Anisotropie des non-tissés : méthodes de caractérisation

L'anisotropie est une caractéristique permettant de distinguer les non-tissés des autres textiles et qui dépend des méthodes d'entremêlement des fibres (fabrication et consolidation). Il est donc indispensable d'étudier l'effet de l'anisotropie sur les propriétés des non-tissés qui sont déterminées en fonction de plusieurs paramètres à savoir :

- les propriétés physiques des fibres (diamètre, section, fréquences, longueur, densité...).
- les propriétés mécaniques (Module, Résistance, Ténacité) et propriétés chimiques [39].
- le type de cohésion inter fibres.
- l'architecture et dimensions du non-tissé (variation dimensionnelle, grammage, stabilité, uniformité de l'épaisseur)
- la porosité [48].
- l'orientation des fibres.

L'orientation et l'alignement des fibres sont comptés parmi les paramètres qui conditionnent les propriétés mécaniques du non-tissé et celles du composite qui lui est associé.

2.1.4.1. Distribution et orientation des fibres dans un non-tissé

Dans une structure 2D l'orientation des fibres est mesurée par l'angle d'orientation d'une fibre par rapport à la direction de production (Figure 1.17). L'angle (α) peut être déterminé par photomicrographie de la structure ou directement par microscopie et analyse d'image.

Il existe plusieurs méthodes permettant la détermination de l'orientation des fibres dans une structure fibreuse. Elle peut être déterminée par le calcul du ratio de la rigidité dans le sens MD et CD selon la méthode décrite dans la norme [49] ou par l'utilisation de liquide [50] (Observation de la distribution de l'écoulement d'une goutte d'eau sur la surface d'une bande de non-tissé). D.Das et Al [51] ont développé une méthode qui consiste à utiliser des fibres traceuses colorées dont l'orientation est déterminée par une méthode optique d'analyse d'images.

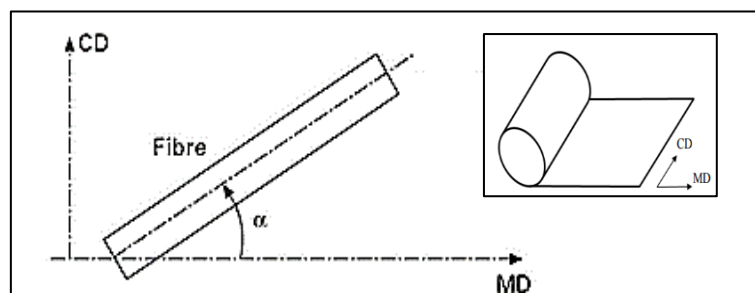


Figure 1. 17: Angle d'orientation d'une fibre dans un non-tissé

L'une des méthodes optiques la plus utilisée dans la littérature est le traitement d'images par la transformée rapide de Fourier en 2D (Fast Fourier Transform FFT). Cette méthode permet d'explorer la composition fréquentielle des observations microscopiques des non-tissés et de lui appliquer des opérateurs de filtrage. Cette technique a été utilisée dans plusieurs travaux de recherche, résumés dans [52] et [53] pour tenter de caractériser les images des contextures textiles. Il suffit alors d'utiliser Matlab pour développer un code permettant la représentation graphique polaire à partir de la FFT de l'image. Celle-ci représente une estimation des angles d'orientation des fibres (Figure 1.18) et de la distribution globale des fibres dans la structure fibreuse. Une description complète de cette méthode peut être trouvée dans [52] et [53].

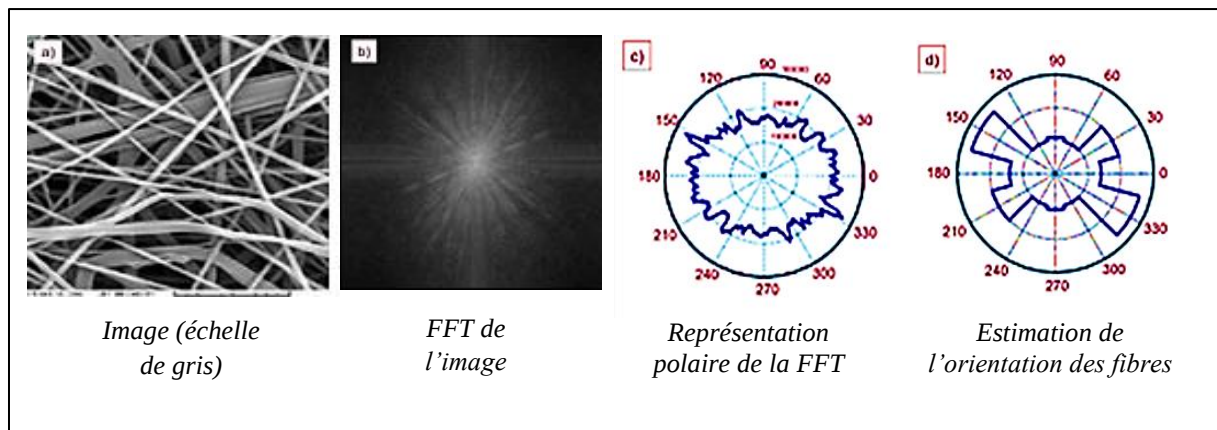


Figure 1. 18: Estimation de l'orientation des fibres dans un non-tissé [52]

2.1.4.2. Méthode d'alignement des fibres dans un non-tissé

Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques des non-tissés dans une direction privilégiée, des travaux de recherche réalisés au sein d'un laboratoire de recherche en Australie [54] ont permis de montrer qu'il existe une méthode d'alignement des fibres de lin dans un non-tissé permettant d'obtenir des composites (lin/polypropylène (40/60)) dont les propriétés mécaniques sont proches de celles des tissus et des UD (Figure 1.19).

Cette méthode consiste à faire passer des rubans de cardé juxtaposés (produits à partir des voiles de cardé lin /pp) sur un dispositif de peignage appelé « Intersecting gills » (Figure 1.20) permettant de peigner les fibres et de les orienter parfaitement dans la direction de production. La consolidation des nappes de fibres parfaitement orientées est assurée par deux techniques différentes : aiguilletage et calandrage à chaud ($T < 135^{\circ}\text{C}$). Le matériau composite est enfin obtenu par thermocompression de 6 nappes de 600 g/m^2 , superposées en parallèle, à 190°C .

Les premiers résultats de la caractérisation du renfort sec présentés dans la Figure 1.21 montrent que l'orientation des fibres dans le nouveau non-tissé permet d'atteindre des propriétés très proches de celles d'un tissu unidirectionnel.

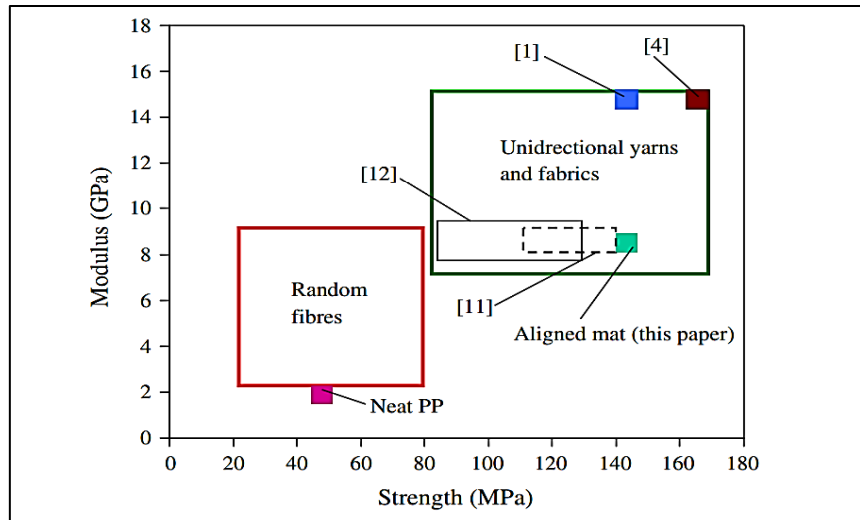


Figure 1. 19: Comparaison des propriétés mécaniques des composites thermoplastiques en polypropylène renforcés par des fibres naturelles [54]

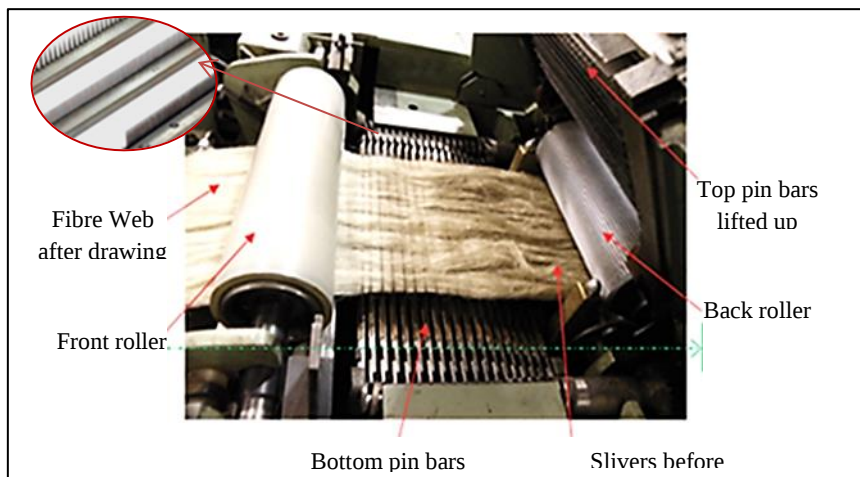


Figure 1. 20: Dispositif de peignage des rubans et transformation en non-tissé [54]

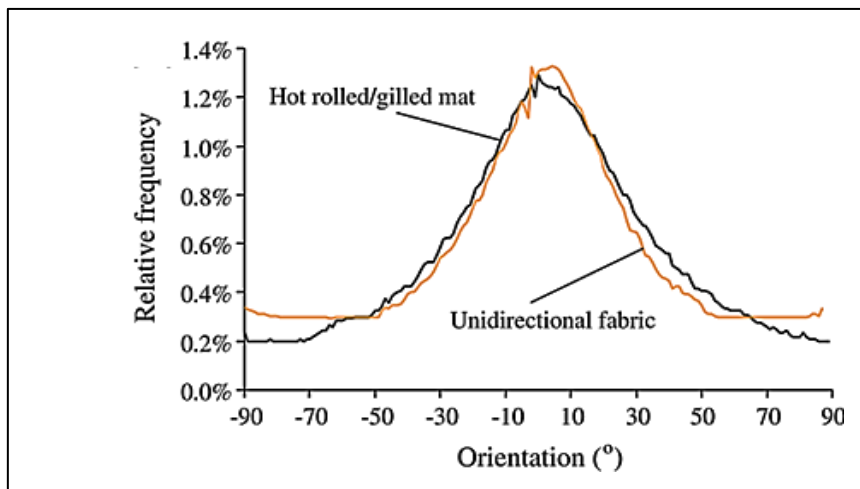


Figure 1. 21: Distribution de l'orientation des fibres [54]

La transformation des fibres de carbone en non-tissés suivie d'une étape de ce type de réalignement, paraît très agressive. Deux méthodes de réalignement ont été développées à l'université de Nottingham basées sur la transformation de fibres en non-tissés à orientation maîtrisée par voie humide [55]. Malgré un taux d'alignement de 90%, ces méthodes ont permis de fabriquer des non-tissés de faible densité. Un nouveau procédé de dé-tissage et de réalignement a été développé récemment à l'Université de Bordeaux [56]. Cette technique sert à développer des bandes de fibres alignées mais nécessite encore des améliorations.

Il est clair que toutes ces techniques ne sont pas satisfaisantes et nécessitent encore du perfectionnement et de l'optimisation. Afin de bénéficier des propriétés des fibres de carbone, de leur alignement et de leur capacité de renforcement des composites, la deuxième possibilité serait de transformer ces fibres en fils.

2.2. Valorisation des fibres de carbone recyclées en fils

La transformation des fibres de carbone recyclées en non-tissé paraît particulièrement facile en adoptant les solutions déjà existantes et spécifiques. En revanche, il s'avère encore difficile de les transformer en fils par une technique de filature conventionnelle [21]. La société Schappe Techniques [57] a mis au point une technique de filature brevetée à partir de fibres de carbone vierges coupées [58]. Ce procédé débute par le craquage des câbles ou des filaments continus en rubans de fibres longues discontinues [59]. Pour cela il suffit d'appliquer un étirage provoquant la rupture des filaments entre deux paires de rouleaux tournants (Figure 1.22-(a)).

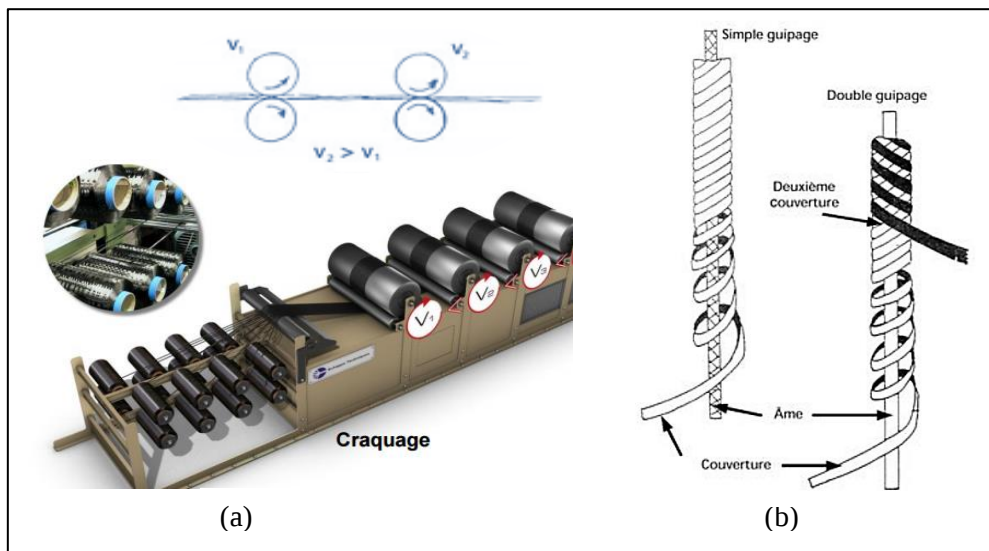


Figure 1. 22: (a) Banc d'étirage-craquage Schappe Techniques, (b) Principe de guipage [21-57]

La cohésion du fil ou du câble formé de fibres craquées discontinues peut être apportée par guipage (Figure 1.22-(b)), par exemple au moyen de filaments synthétiques ou naturels enroulés hélicoïdalement autour du fil obtenu « appelé âme », et par retordage. Ces fils peuvent être utilisés pour fabriquer les préformes textiles des composites thermoplastiques hautes performances et peuvent servir comme fils de couture afin d'assembler des tissus de carbone, des feutres ou des

structures complexes en carbone. Cette méthode n'est pas applicable pour les FCr, il faut donc passer par une technique de filature conventionnelle pour les transformer en fils. Il s'agit de la filature des fibres courtes (longueur moyenne de 40 mm) type coton ou de la filature des fibres longues (longueur moyenne de 80 mm) type laine.

2.2.1. Procédés de filature

La filature permet de fabriquer un fil à partir de fibres (naturelles, artificielles ou synthétiques). Le fil s'appellera un « filé de fibres ». Le procédé général de filature des fibres naturelles, artificielles ou synthétiques [21] consiste à démêler, orienter et paralléliser les fibres pour arriver à un voile, que l'on regroupe sous la forme d'un ruban. Ce ruban sera transformé ensuite en mèche puis en fil par étirages successifs et mise en torsion. Ces étapes sont présentées dans la Figure 1.23.

Les opérations d'homogénéisation et de cardage ont le même objectif que celles dans la production des non-tissés. L'étirage permet de paralléliser et de régulariser les rubans de cardage dans le but d'augmenter la cohésion des fibres. L'étape de peignage est une étape secondaire généralement appliquée pour les deux procédés : elle permet d'augmenter le degré de parallélisme et d'éliminer les fibres courtes. Ces étapes sont suivies par une étape d'affinage réalisée à l'aide d'un Banc à broches permettant d'appliquer une fausse torsion et de réduire le nombre de fibres à la section [42]. Toutefois, l'application d'une réelle torsion au fil est nécessaire pour donner une robustesse au faisceau de fibres. Celle-ci est assurée par passage des mèches sur un continu à filer dont la torsion est assurée par le mouvement de rotation d'un anneau.

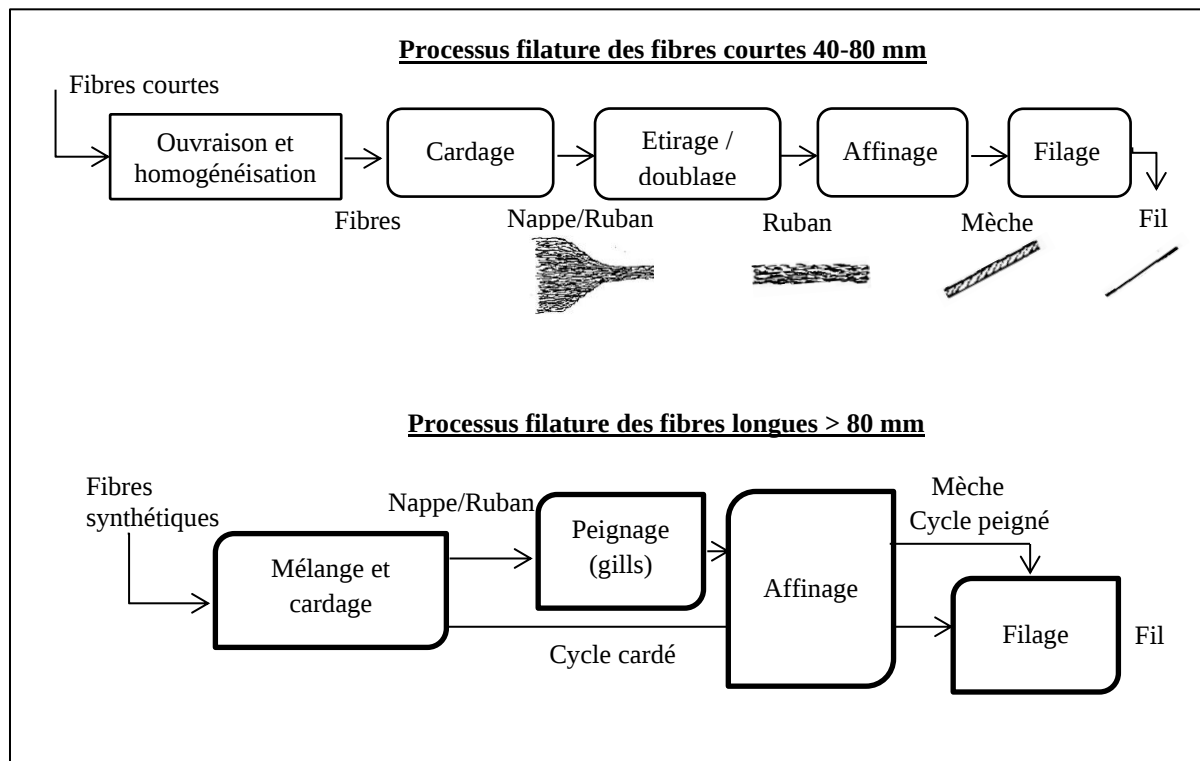


Figure 1. 23: Etapes de filature conventionnelle

Les opérations sur lesquelles est basée la transformation des fibres en fils sont valables quelle que soit la nature de la matière première. Toutefois, les caractéristiques des fibres employées et le type du fil à produire ont des répercussions sur les moyens mis en œuvre et sur les modalités d'exécution. Ces différentes opérations sont le plus souvent agressives et conduisent à un important taux de casse des fibres au cours du processus ce qui conduit à une mauvaise régularité du fil.

2.2.2. Transformation des fibres de carbone recyclées en fils et composites

Plusieurs procédés brevetés ont été développés dans le but de produire des fils à partir des FCr. Nous pouvons noter, à titre d'exemple, le brevet déposé par Karborek (WO 2013050942 A1) [60] d'un procédé de transformation des FCr discontinues en fils et câbles de filaments. Ce procédé comprend une étape d'homogénéisation de longueur par découpe suivie d'une étape d'ensimage pour protéger les fibres des sollicitations mécaniques durant le processus. Les fibres sont ensuite mélangées avec d'autres types de fibres et passées sur la cardé pour obtenir un ruban. Celui-ci est transformé ultérieurement en un fil dont la destination suivante est le tissage.

Actuellement la technique de transformation des fibres en fils fait l'objet de plusieurs projets de recherche mettant en évidence l'influence du taux de fibres, la longueur minimale et le type de la fibre thermoplastique sur les propriétés mécaniques des composites thermoplastiques pour des applications dans l'industrie automobile. Des travaux de recherche menés par le laboratoire ITM (Institute of Textile Machinery and High Performance Material Technology) en Allemagne [61] portent essentiellement sur le développement, par cardage et étirage, de rubans et de filés de fibres de carbone vierges (FCv) comélées à des fibres de polyamide 6 (PA6), dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.2. Les fibres de polyamide utilisées sont dotées d'une frisure (ondulation) permettant de faciliter la manipulation et le transport des fibres de carbone.

	Longueur	Finesse	Résistance	Diamètre
Fibre de carbone SIGRAFIL	40 et 60mm	0,67dTex	205cN/dtex	7µm
Fibre de PA 6	60mm	3,3dTex	4,6cN/tex	19,2µm
	40mm	2dTex		

Tableau 1. 2: Caractéristiques des fibres utilisées [61]

L'étude de l'influence du processus de fabrication sur la distribution des fibres a montré que dans des rubans obtenus à partir d'un mélange FCv/PA6 (30/70), l'orientation des fibres est plus importante dans le ruban de fibres de 60mm de longueur (Figure 1.24) : ceci peut être justifié par le fait que la longueur 40mm n'est pas optimale pour que les fibres soient saisies par les dents de la cardé. De plus la longueur moyenne des fibres de carbone dans le ruban étiré a chuté de 40 à 31,4mm et de 60 à 48,2mm. Cette chute est due généralement aux casses des fibres durant la production.

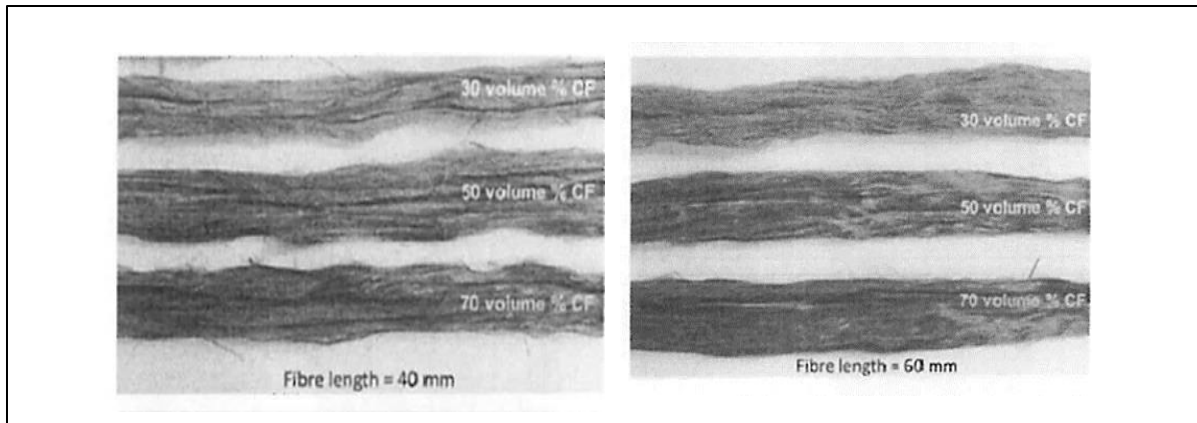


Figure 1. 24: Comparaison des rubans étirés de longueur de fibres 40 et 60 mm [61]

Les fils hybrides sont ensuite obtenus par application d'une torsion sur les rubans. La Figure 1.25 présente les évolutions des propriétés mécaniques des fils en fonction de la longueur des fibres (40-60mm), du taux de fibres (30-50-70) et de la torsion appliquée en (Tours/min). Ces graphiques montrent que la résistance des fils est plus importante pour un mélange de 70% FCv et 60mm de longueur.

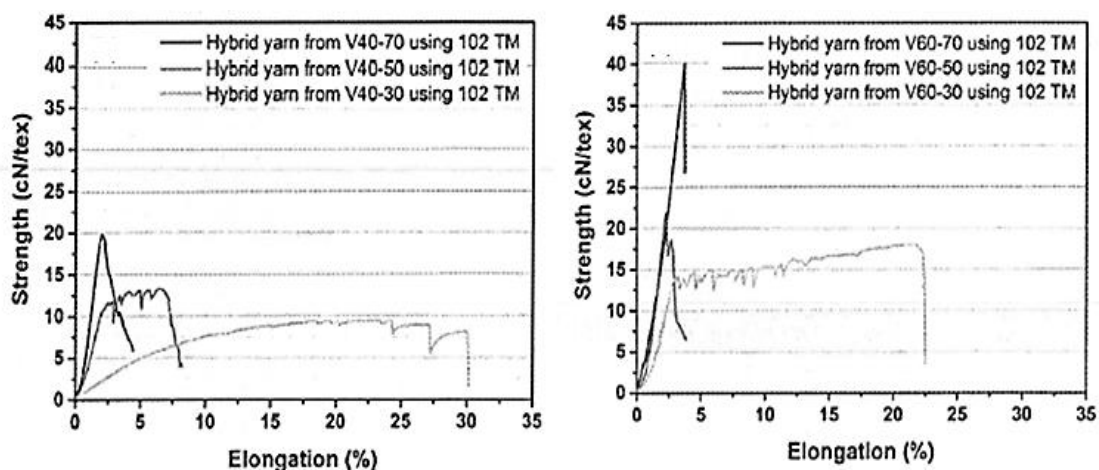


Figure 1. 25: Propriétés mécaniques des fils en fonction de la longueur des fibres, du taux de fibres et de la torsion appliquée [61]

Une autre étude a été réalisée par M. Akonda et al [29] dans le but de caractériser les composites thermoplastiques de 2nd génération à partir des fils comelés de FCr (55mm de longueur, 7-8 μ m de diamètre) et de polypropylène (PP) (60mm de longueur, 28 μ m de diamètre) obtenus par des procédés de cardage et filage modifiés (Figure 1.26). La caractérisation des fils obtenus met en évidence la chute des longueurs moyennes des fibres de carbone de 55mm à 23 $\pm$ 3mm dans un mélange 30/70 et à 17 $\pm$ 3mm dans un mélange 50/50 et la chute du taux de fibre de 30 à 25% et de 50 à 42%. Le composite C1, d'épaisseur 1,15mm, est réalisé à partir du fil 1 (mélange 30/70) avec un taux volumique de fibres de 15%. Le composite C2, d'épaisseur 1,4mm, est réalisé à partir du fil 2 (mélange 50/50) avec un taux volumique de fibres de 27,7%.

Les propriétés mécaniques du composite C2 sont plus élevées que celles du composites C1 (Figure 1.27) et augmentent avec l'augmentation du taux de fibres. Il a été conclu donc que, grâce aux propriétés mécaniques obtenues, ces composites thermoplastiques fabriqués à partir de FCr peuvent être utilisés comme des matériaux de faible coût et pour de nombreuses applications non structurelles.

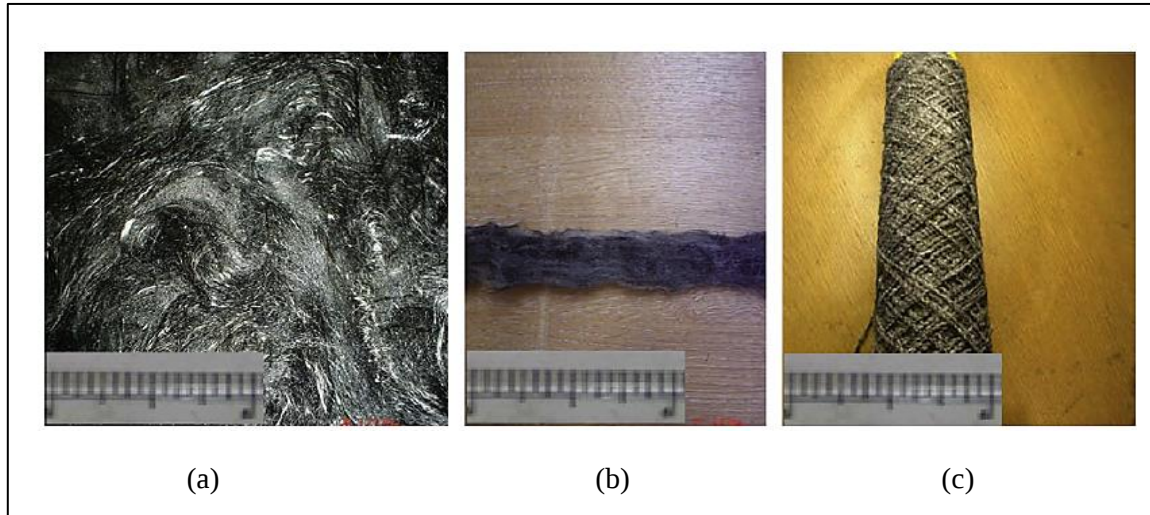


Figure 1. 26: (a) Mélange FCr/PP (42/58), (b) Ruban de carde, (c) fil comélé.

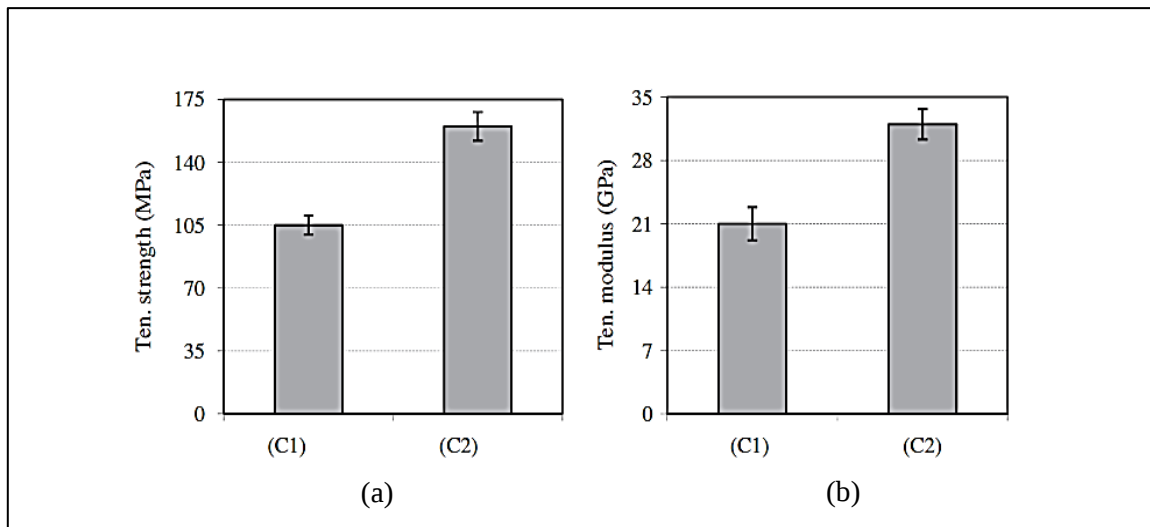


Figure 1. 27: (a) Résistance à la traction, (b) Module d'élasticité [29]

Il est important de noter que les propriétés physiques et mécaniques des fibres ainsi que l'architecture du renfort ont une influence sur les propriétés mécaniques des matériaux composites. Afin d'étudier la relation entre les propriétés des composites et celles des constituants, différents modèles de prédiction des propriétés mécaniques des composites à renforts textiles ont été développés. Ces modèles feront l'objet du paragraphe suivant.

3. Prédiction des propriétés mécaniques des composites à renforts textiles

Les études de comportement mécanique des matériaux composites à renforts fibreux se concentrent principalement sur les structures les plus simples : unidirectionnelles continues ou aléatoires (isotropes). Ces études passent généralement par l'utilisation du concept d'homogénéisation [62]. Ce concept permet de contourner les problèmes liés aux hétérogénéités dues à la présence de différents constituants disposés assez souvent de manière aléatoire. Il s'avère donc indispensable d'idéaliser le matériau en le considérant comme continu (homogène) et donc en moyennant ses propriétés à une certaine échelle fonction de la microstructure [63-64].

De nombreuses approches micromécaniques ont été développées pour prédire les propriétés mécaniques des matériaux composites et leur dépendance aux propriétés de leurs constituants et à leurs microstructures (Figure 1.28). Dans la plupart des cas, ces approches se réduisent uniquement au calcul du module d'élasticité en supposant une liaison parfaite fibre/matrice et un arrangement régulier des fibres continues ou parallèles [62].

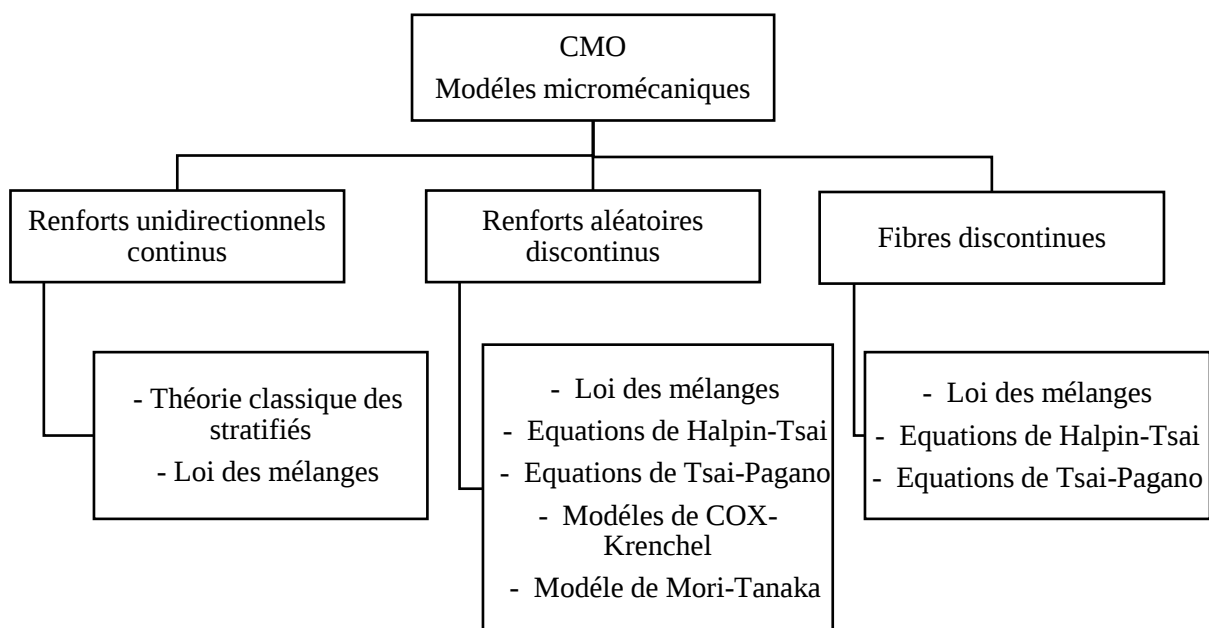


Figure 1. 28: Classification des modèles micromécaniques des composites

3.1. Prédiction du module d'élasticité des composites : lois des mélanges

3.1.1. Lois classiques

Les propriétés mécaniques d'élasticité d'un composite dépendent essentiellement des propriétés intrinsèques des constituants, de l'architecture du renfort, de l'interface fibre/matrice et du taux de

fibres. Il existe dans la littérature plusieurs approches théoriques permettant de déterminer le module d'élasticité du composite avec des précisions variables [62-64-65-66].

L'ensemble des modèles prennent en compte la composition volumique du mélange ainsi que les modules d'élasticité des éléments de renfort et de matrice. Ces modèles sont construits sur la base de la loi des mélanges définie par l'Equation (1.1), appliquée dans le cas des plis unidirectionnels UD.

$$E_L = V_f E_f + V_m E_m \quad (1.1)$$

Dans cette loi, E_L représente le module d'élasticité longitudinal du composite, E_m et E_f correspondent respectivement aux modules d'élasticité de la matrice et de la fibre et $V_m (= 1 - V_f)$ en négligeant la porosité) et V_f représentent respectivement les taux volumiques de la matrice et de la fibre.

Cette loi considère que les déformations entre le renfort et la matrice sont identiques. Compte tenu de l'architecture des plis UD, la rigidité dans la direction des fibres est la plus simple à prédire (Figure 1.29).

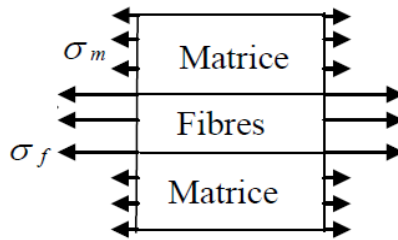


Figure 1. 29: Schéma simplifié d'une traction longitudinale

Le module dans la direction transversale E_T est défini par l'Equation (1.2).

$$E_T = \frac{E_f E_m}{(1 - V_f)E_f + V_f E_m} \quad (1.2)$$

Comme le montre la Figure 1.30, plus généralement, pour une valeur de V_f donnée, les valeurs de E_L et E_T définies par les Equations (1.1) et (1.2) donnent un encadrement des valeurs possibles du module du composite lorsque l'on change la forme (fibres, particules...) ou l'architecture (tissus, mat...) du renfort.

Ces lois ne tiennent compte, ni de la discontinuité du renfort, ni de l'orientation des fibres, ni de la véritable nature de l'interface fibre-matrice. Certains auteurs comme COX [62] et KRENCHER [65] proposent des lois des mélanges modifiées et améliorées. Ces lois prennent en compte le facteur de forme des fibres, le facteur d'orientation des fibres dans le renfort et le transfert de contrainte entre le renfort et la matrice.

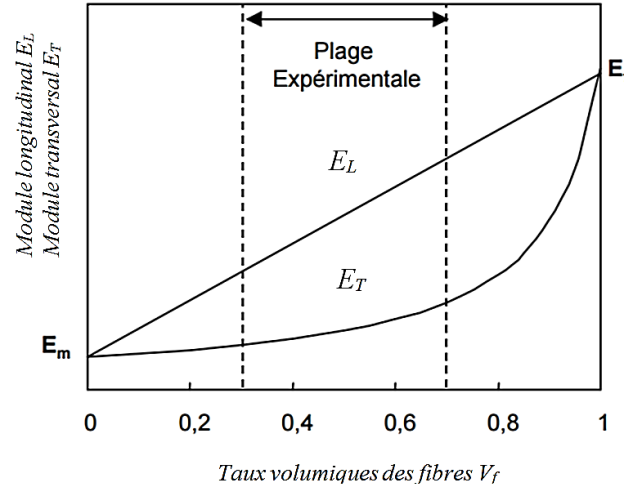


Figure 1. 30: Lois des mélanges pour les modules d'élasticité longitudinal et transversal

3.1.2. Modèles de COX et KRENCHEL

Cox [62] a proposé un nouveau modèle défini par l'Equation (1.3) en tenant compte de la contribution du renfort dans la loi des mélanges et du transfert de contrainte entre les fibres et la matrice. Le transfert de contrainte est défini via le ratio G_m/E_f entre le module de cisaillement de la matrice et le module de la fibre (Equation 1.5).

$$E_c = \eta_l V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (1.3)$$

Le terme η_l dans l'Equation (1.3), appelé facteur d'efficacité de longueur des fibres ou facteur de distribution des longueurs des fibres, correspond à la contribution du renfort. Ce facteur est compris entre 0 et 1 et défini par l'Equation (1.4) en fonction du «Shear-lag parameter β » défini par Cox.

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh(\beta)}{\beta} \quad (1.4)$$

Le Shear-lag parameter β est défini par l'Equation (1.5) en fonction du diamètre de la fibre D_f , de longueur moyenne des fibres L_f , du module de cisaillement de la matrice G_m et d'une constante K . Cette constante peut prendre différentes valeurs selon l'arrangement hexagonal ou carré des fibres dans le composite [66] (exemple : pour un arrangement hexagonal ; $K = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \sim 0.907$).

$$\beta = \frac{2L_f}{D_f} \sqrt{\frac{G_m}{E_f \ln \frac{k}{V_f}}} \quad (1.5)$$

Une amélioration du modèle de Cox a été proposée par Krenchel dans [65]. Il a incorporé un facteur de distribution d'orientation des fibres permettant de suivre l'influence de la désorientation des fibres, par rapport à une direction donnée, sur le module élastique. Le modèle de Krenchel est défini par l'Equation (1.6) :

$$E_c = \eta_l \eta_o V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (1.6)$$

$$\eta_o = \sum a_{(i)} \cos^4 \theta_{(i)} \quad (1.7)$$

Le facteur de distribution d'orientation des fibres η_o peut être déterminé selon l'Equation (1.7) où a_i représente la proportion de fibres faisant un angle θ_i avec la direction dans laquelle le module est calculé.

Ce facteur peut être estimé en se basant sur la méthode décrite par Krenchel dans [65]. Les valeurs de η_o dépendent essentiellement de l'architecture du renfort (Tableau 1.4) et varient entre 0 et 1.

η_o	Architecture du renfort
1	Unidirectionnel
0,5	Renfort biaxial (tissés [0°,90°])
0,375	Non-tissé aléatoire 2D
0,25	Renfort biaxial (tissés (± [45°]))
0,2	Non-tissé aléatoires 3D

Tableau 1. 3: Valeurs du facteur d'orientation des fibres en fonction de l'architecture du renfort [65-67-68]

3.1.2.1. Influence des paramètres de forme des fibres : facteur de distribution des diamètres

Summerscales [69] et Virk [70] ont récemment introduit un nouveau paramètre, η_d , dans la loi des mélanges modifiée par COX et KRENCHEL (Equation 1.8). Ce facteur est appelé facteur de distribution des diamètres des fibres. Il est généralement déterminé dans le cas des composites renforcés de fibres naturelles [69-70-71-72]. Le facteur η_d reflète le fait que le module de traction diminue quasi-linéairement avec l'augmentation du diamètre de la fibre. Les valeurs de ce facteur varient entre 0 et 1.

$$E_c = \eta_d \eta_l \eta_o V_f E_f + V_m E_m \quad (1.8)$$

Ce facteur n'a pas été formellement défini [69]. Virk et al [70] ont montré qu'il peut s'agir d'une fonction complexe de la structure fibreuse et que ce facteur peut être corrélé à la fonction de densité de probabilité du diamètre des fibres. Ils ont ensuite proposé une correction de la section transversale non circulaire des fibres en introduisant le facteur k (fibre area correction factor FACF)

dans la loi des mélanges modifiée (Equation 1.9). Ce facteur permettra de résoudre l'écart entre la vraie section transversale de la fibre non circulaire et la surface de la section transversale apparente, calculée par mesure du diamètre apparent.

$$E_c = \kappa \eta_d \eta_l \eta_o V_f E_f + V_m E_m \quad (1.9)$$

Le facteur k est fixé à l'unité pour les fibres à section circulaire (Circular Cross-sectional Area : CSA). Il tient compte de la différence entre la vraie CSA de la fibre à section transversale irrégulière et la CSA apparente basée sur la mesure du diamètre par microscope optique [73]. Cela se fait généralement en mesurant le diamètre et en calculant ensuite la section transversale en supposant que les fibres ont une forme circulaire. L'inclusion du FACF pour tenir compte de la section transversale non circulaire des fibres naturelles a donné lieu à des prédictions améliorées à la fois du module d'élasticité et de la résistance des composites renforcés de fibres naturelles [72-73].

3.1.2.2. Influence de la Porosité

Il est possible de prendre en compte la porosité du composite en ajoutant un terme V_o (Equation 1.10) définissant le taux volumique de porosité dans le composite. Ce terme va avoir une influence sur la part de matrice à prendre en compte dans la loi classique (avec $V_m + V_o = 1 - V_f$) [74-75].

$$E_c = V_f E_f + (1 - V_f - V_o) E_m \quad (1.10)$$

Il existe différents types de porosité [76]. Dans plusieurs travaux de recherche, il apparaît que l'effet de la porosité de type « bulle sphérique » est bien retranscrit par l'utilisation d'un terme $(1 - V_o)^n$ implémenté dans la loi classique (Equation 1.11).

$$E_c = [V_f E_f + (1 - V_f - V_o) E_m] (1 - V_o)^n \quad (1.11)$$

L'exposant n exprime l'effet de la porosité sur la présence ou non de zones de concentration de contraintes. Un $n=0$ indique que la porosité n'implique pas la présence de zones de concentration de contrainte. Dans la plupart des études sur les composites à fibres synthétiques, le n est pris égal à 1 [76].

3.2. Comportement mécanique des composites à renforts aléatoires : les mats

Les composites à renforts aléatoires sont les composites renforcés de mats de fibres orientées aléatoirement et dont la longueur varie de 50 à 120mm. Un pli de mat est considéré comme un empilement constitué d'un nombre infini de plis UD pouvant prendre toutes les directions possibles [77]. Cette analogie ne peut être faite que si les fibres sont longues par rapport à la longueur critique (longueur nécessaire pour transférer les charges entre la matrice et les fibres sans déchaussement de celles-ci) [76]. Le module d'élasticité E_c de ce type de composite est donné par l'équation de Tsai et Pagano [71] (Equation 1.12).

$$E_c = 3/8 E_L + 5/8 E_T \quad (1.12)$$

E_L correspond au module longitudinal défini dans la loi des mélanges classique et E_T représente le module déterminé par Halpin et Tsai (Equation 1.13) dans le sens transversal aux fibres d'un composite unidirectionnel qui aurait la même fraction volumique de fibre.

$$E_c = E_m \left(\frac{1 + \eta \xi V_f}{1 - \eta V_f} \right) \quad (1.13)$$

$$\xi = 2 \left(\frac{L}{D} \right) + 40 V_f^{10}, \quad \eta = \left(\frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \xi} \right)$$

Le terme ξ est un coefficient expérimental qui prend en compte le rapport L/D (longueur/diamètre) du renfort et le rapport des modules fibre/matrice. Il est pris en compte dans le calcul de η [76]. La difficulté d'utilisation de l'équation de Halpin-Tsai réside dans la détermination des valeurs appropriées de ξ . Les valeurs de ce facteur ne peuvent être déterminées que par comparaison avec une solution analytique ou par ajustement avec des courbes expérimentales [78].

3.3. Exemple de comparaison des différents modèles

La Figure 1.31 présente une comparaison entre les résultats des différents modèles de comportement d'un composite aléatoire DCFP (Directed Carbon Fibre Preforming) étudié dans le cadre des travaux de thèse de Kirupanantham Giridharan (2013) de l'Université de Nottingham [78]. Les résultats sont calculés pour des $V_f=30\%$. Pour le modèle de Halpin-Tsai les résultats sont obtenus pour $\xi=2L/D$.

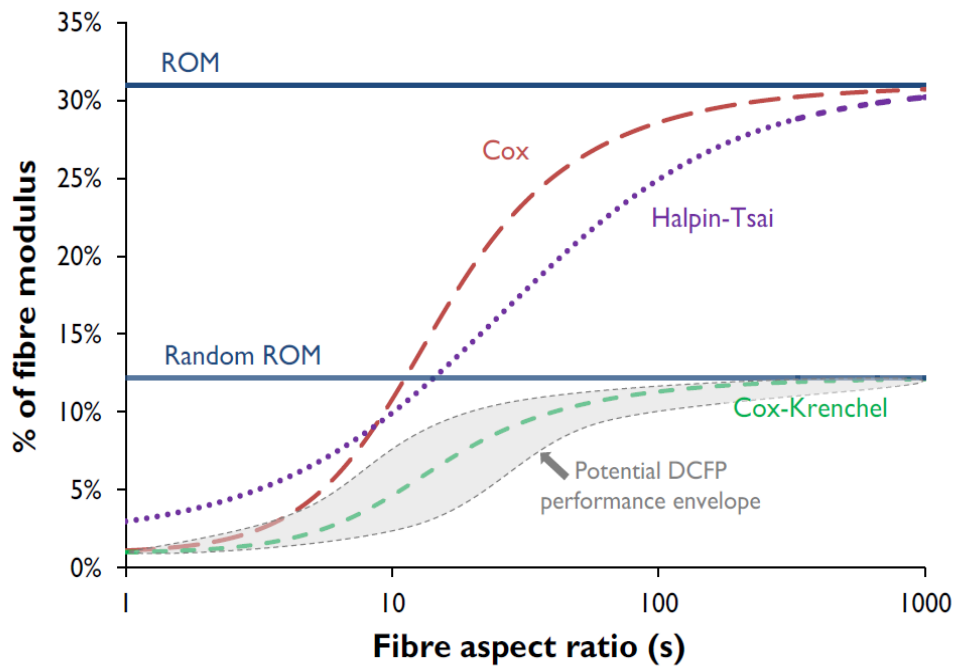


Figure 1. 31: Comparaison des modèles analytiques couramment utilisés pour la prédiction du module d'élasticité des composites [78]

En effet, la règle des mélanges classique (ROM) pour un composite à fibres continues est une limite supérieure pour toutes les performances estimées. Les représentations des modèles de Cox et Cox-Krenchel présentent des estimations plus faibles puisqu'ils tiennent en compte les aspects longueur et orientation des fibres. Il a été conclu que pour le DCFP, des résultats similaires pourraient également être obtenus en utilisant l'équation Halpin-Tsai pour de faibles valeurs de ξ .

4. Conclusion

Dans le contexte d'usage croissant des composites à fibre de carbone et matrice polymérique, il est essentiel de démontrer qu'ils peuvent être recyclés et que la filière qui en dépendrait soit viable, aussi bien du point de vue économique qu'environnemental. En choisissant d'une part de recycler les composites par vapo-thermolyse, qui permet de récupérer des fibres de très bonne qualité, et d'autre part un procédé de remise en forme permettant d'obtenir un semi-produit facilement utilisable, le rapport prix/performances mécaniques de la fibre recyclée devrait être inférieur à celui de la fibre de carbone neuve et proche de la fibre de verre.

À la suite de cette étude bibliographique et parmi les différents procédés de valorisation des fibres de carbone recyclées en non-tissés qui ont été présentés, le cardage/aiguilletage sera adopté dans le développement de nouveaux semi-produits pour répondre aux objectifs de la thèse. Ces matériaux seront produits en se basant sur un plan d'expériences détaillé et présenté dans le chapitre suivant.

Le Chapitre 2 présente les matériaux (fibres, renfort, matrice), les processus de mise œuvre ainsi que les différentes méthodes et techniques de caractérisation structurale et mécanique adoptées pour la caractérisation des propriétés des composites.

Chapitre 2

Matériaux et techniques de caractérisation

Sommaire

1. Matériaux	53
1.1. Renforts.....	53
1.1.1. Constituants.....	53
1.1.2. Mise en forme des non-tissés.....	55
1.2. Matrice.....	62
2. Mise en œuvre des composites	63
2.1. Détermination des séquences d'empilement renfort/matrice.....	63
2.2. Mise en œuvre par thermocompression.....	64
3. Techniques de caractérisation	65
3.1. Méthodes de caractérisation des propriétés structurales.....	65
3.1.1. Méthodes de caractérisation des propriétés structurales des non-tissés.....	65
3.1.2. Méthodes de caractérisation des propriétés structurales des composites.....	66
3.2. Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques.....	67
3.2.1. Caractérisation des fibres de carbone en traction sur monofilament.....	67
3.2.2. Caractérisation des composites en traction uniaxiale.....	68
3.2.3. Caractérisation des composites en flexion 3-points.....	69
3.3. Plan de découpe des plaques.....	70
4. Conclusion	71

Introduction

La notion de variabilité des sources de fibres de carbone issues du recyclage par vapo-thermolyse constitue le thème d'intérêt de cette étude. L'objectif consiste à évaluer l'impact de cette variabilité sur les propriétés mécaniques du matériau composite constitué par ces fibres associées à une matrice thermoplastique.

En attendant la disponibilité des fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse, une première partie s'est focalisée sur le comportement des composites renforcés par des non-tissés cardés en fibres de carbone vierges (Chapitre 3). La dernière partie a été consacrée au comportement des composites renforcés par des non-tissés cardés en fibres de carbone recyclées (Chapitre 4).

Ce chapitre présente les différents matériaux utilisés dans cette étude, les procédés de mise en forme des non-tissés et de mise en œuvre des composites ainsi que les différentes méthodes de caractérisation structurale et mécanique. Par la suite et au début de chaque chapitre, une introduction mentionnera les matériaux utilisés pour chaque étude.

1. Matériaux

1.1. Renforts

Il a été démontré dans le chapitre précédent que la réutilisation des fibres de carbone recyclées dépend du procédé de recyclage, de la longueur des fibres et de l'architecture des renforts récupérés. À la sortie du réacteur de vapo-thermolyse, les fibres se présentent sous forme de bourre de fibres ou de renforts textiles (ex. Tissus) dont les longueurs dépendent essentiellement de la mise aux dimensions des pièces à recycler. Le choix s'est porté sur la remise en forme des fibres recyclées en renforts non-tissés comme première architecture permettant d'étudier l'influence de la variabilité des sources.

1.1.1. Constituants

1.1.1.1. *Fibres de carbone vierges (FCv)*

Afin d'être représentatif des fibres de carbone recyclées, le choix s'est porté sur trois types de fibre de carbone vierge : T300, T700 (Toray) et IM7 (Hexcel). Ces fibres ont été approvisionnées chez le fournisseur français APPLY.CARBON. Elles correspondent toutefois à trois générations de fibres utilisées dans l'aéronautique et qu'on retrouvera typiquement dans les déchets. La fibre T300 est utilisée dans les familles A320 et A330, la T700 dans la famille A380 et l'IM7 dans l'appareil A350. Les trois grades de fibres ont été choisis en fonction de leurs propriétés mécaniques. En effet, la T300 et la T700 sont des fibres haute résistance et la fibre IM7 est caractérisée, à la fois, par sa haute résistance et son module intermédiaire. L'ensemble des caractéristiques des fibres sont regroupées dans le Tableau 2.1.

Fibres	T300	T700	IM7
Masse volumique (g/cm ³)	1,76	1,8	1,78
Diamètre (μm)	7	7	7
Longueur (mm)	50 & 80 & 110	50& 80& 110	50& 80 & 110
Résistance à la rupture (MPa)	3530	4900	5654
Module en traction (GPa)	230	230	276
Allongement à rupture (%)	1,5	2,0	1,9

Tableau 2. 1: Propriétés physiques et mécaniques des fibres de carbone

Afin de caractériser la forme, la géométrie et l'état de surface des fibres, des observations sous un Microscope Electronique à Balayage (MEB) ont été effectuées. D'après la Figure 2.1, les fibres T700 et IM7 possèdent une surface relativement lisse, alors que les fibres T300 présentent des stries parallèles à l'axe des fibres. Cette forme peut être attribuée à la contraction différentielle des fibres de carbone durant l'étape de refroidissement lors du procédé de fabrication, et ceci conduit à un flambement de la peau de surface [79-80]. Les fibres sont de plus enrobées par une fine couche d'ensimage permettant de les protéger durant les ultérieures étapes de mise en forme d'une part et d'améliorer l'adhésion fibre-matrice d'autre part. La Figure 2.2 montre une section parfaitement circulaire pour les trois fibres.

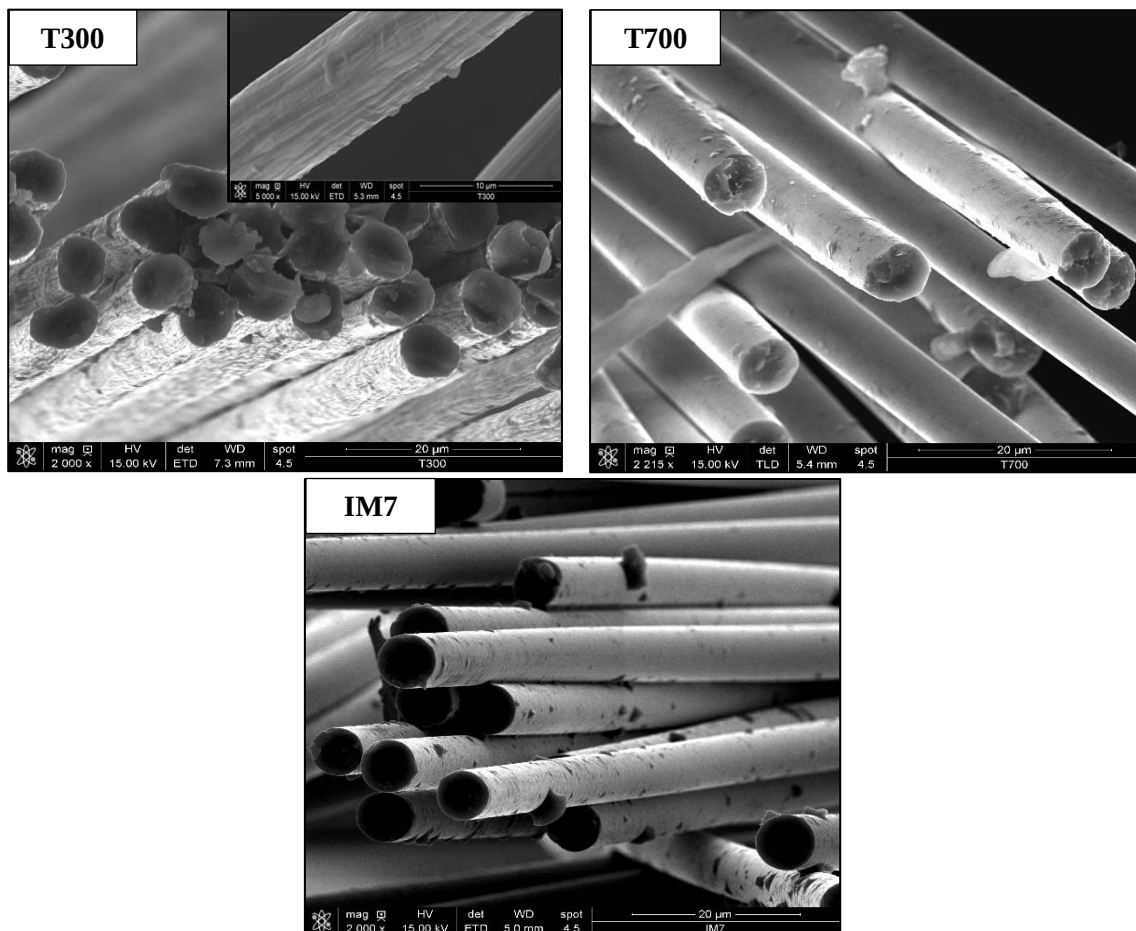


Figure 2. 1: Observations MEB pour la mise en évidence de la morphologie des fibres de carbone :
Etat de surface

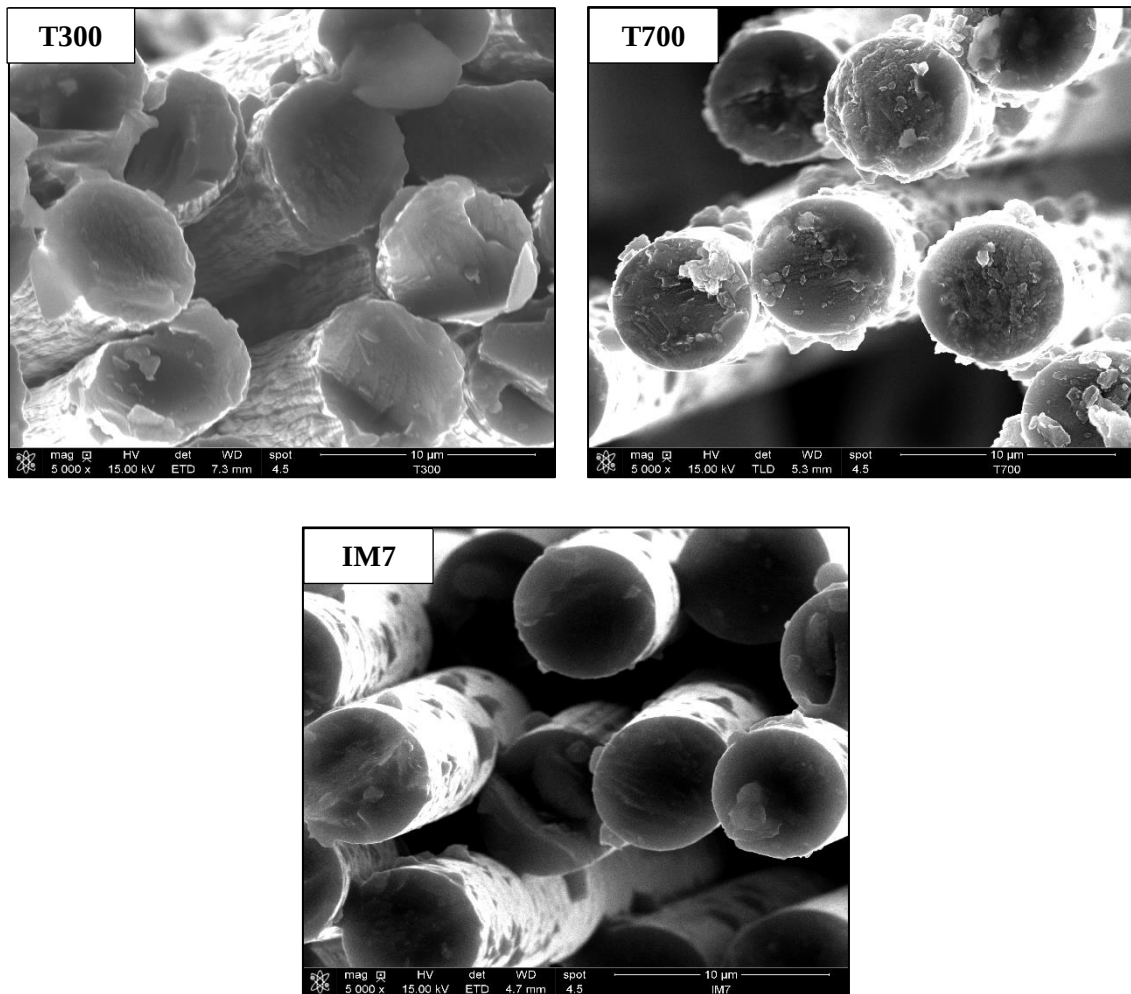


Figure 2. 2: Observations MEB pour la mise en évidence de la morphologie des fibres de carbone :
Section

1.1.1.2. Fibres de carbone recyclées (FCr)

Dans la deuxième partie de la thèse, des fibres T700, recyclées et vierges, ont été utilisées. La longueur de ces fibres varie de 60 à 80mm. Ces fibres ont été caractérisées et la comparaison de leurs propriétés sera présentée et détaillée dans le Chapitre 4.

1.1.2. Mise en forme des non-tissés

Deux types de non-tissés ont été fabriqués dans le cadre de cette thèse : des non-tissés 100% fibres de carbone (NT-100%FC) et des non-tissés comelés (NT-FC/Fibres thermoplastiques) de masses surfaciques moyennes respectives de 200g/m² et de 530g/m² (Tableau 2.2). Ces grammages ont été choisis en fonction du taux de fibres souhaité dans le composite final ainsi que des moyens de mise œuvre. Les dix non-tissés (NT-100%FCv) ont été fabriqués en se basant sur un plan d'expériences adapté aux objectifs de l'étude.

Type	100% FC		Comelés	
Fibres	FCv (vierges)	FCr (recyclées)	FCv	FCr
Nombre de Renforts	10 Non-tissés (Plan d'expériences)	1 Non-tissé	1 Non-tissé	1 Non-tissé
Masse surfacique	200 g/m ²		530 g/m ²	

Tableau 2. 2: Les différents non-tissés étudiés

1.1.2.1. Plan d'expériences : NT-100% FC

Pour choisir un plan d'expériences adapté à l'étude, les objectifs suivants ont été d'abord fixés :

- utiliser ce plan comme donnée d'entrée pour la fabrication des renforts non-tissés.
- fixer un nombre minimal d'essai permettant d'évaluer à la fois l'influence de la variabilité des sources de fibres de carbone et de la longueur de fibres sur les propriétés mécaniques des matériaux composites.
- étudier l'influence des différents paramètres sur les propriétés mécaniques du composite.
- valider les propriétés par comparaison des résultats aux modèles développés ou utilisés.

Il a été retenu de travailler avec un plan de mélange [81-82-83]. Ce type de plan est représenté par un triangle équilatéral pour un mélange de trois composants (Figure 2.3). Les facteurs d'étude de ce plan sont les proportions des trois fibres présentées dans le (§1.1.1.1) et les longueurs de ces fibres dans chaque mélange. Il s'agit, en effet, d'un plan double mélanges. Toutefois, ces constituants ne sont pas indépendants les uns des autres, et la somme des proportions d'un mélange de fibres et de longueurs est toujours égale à 1.

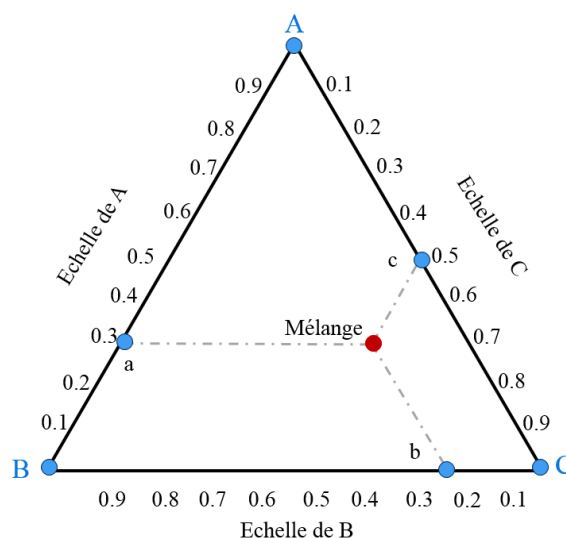


Figure 2. 3: Représentation des mélanges à trois constituants sur un triangle équilatéral

Le plan choisi est un plan de mélanges centré augmenté (10 expériences différentes) dont les proportions des mélanges sont résumées dans le Tableau 2.3. Il est représenté par un triangle équilatéral pour un mélange de trois composants. Les sommets du triangle représentent les types de fibres et les côtés et les centres représentent les mélanges binaires. Comme le montre la Figure 2.4, chaque point de mélange de fibres (triangle type de fibres) correspond à un point de mélange de longueurs de fibres (triangle longueur), d'où l'appellation 'double mélanges'. A titre d'exemple, le mélange 7 du triangle type de fibres correspond à un mélange de 33% de chaque fibre. D'après le triangle de longueurs dans le mélange 7 chaque fibre sera découpée à deux longueurs différentes, 50mm (50%) et 80mm (50%).

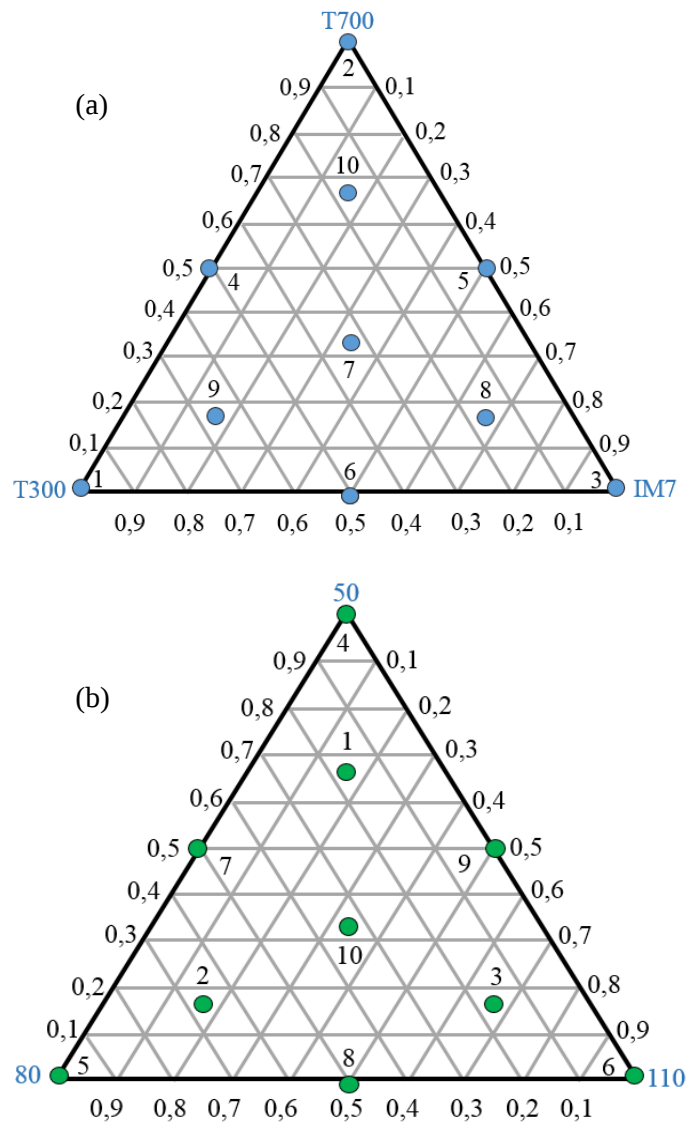


Figure 2. 4: Représentation graphique du plan double mélanges : (a) Mélange de fibres, (b) Mélange de longueurs

N°	Fibres			Longueur fibres (mm)		
	T300	T700	IM7	50	80	110
1	1	0	0	0,1665	0,667	0,1665
2	0	1	0	0,1665	0,165	0,667
3	0	0	1	0,667	0,1665	0,1665
4	0,5	0,5	0	1	0	0
5	0	0,5	0,5	0	1	0
6	0,5	0	0,5	0	0	1
7	0,333	0,333	0,333	0,5	0,5	0
8	0,1665	0,667	0,1665	0	0,5	0,5
9	0,1665	0,165	0,667	0,5	0	0,5
10	0,667	0,1665	0,1665	0,333	0,333	0,333

Tableau 2.1: Plan double mélanges : longueurs et types de fibres

En se basant sur ce plan, dix différents non-tissés ont été mis en œuvre afin de mieux comprendre l'influence de la variabilité des propriétés des fibres sur les propriétés mécaniques du matériau composite final.

1.1.2.2. Etapes de mise en forme des non-tissés

Les différents non-tissés de l'étude ont été mis en œuvre, au sein du centre de recherche textile allemand STFI (Saxon Textile Research Institute), par voie sèche (cardage) et consolidés par aiguilletage. La ligne de cardage dont dispose STFI est une nouvelle ligne dédiée spécialement à la fabrication des non-tissés cardés aiguilletés en fibres de carbone (Figure 2.5). Cette ligne assure les quatre étapes de fabrication d'un non-tissé cardé-aiguilleté : l'ouvraison et le mélange, le cardage, le nappage ainsi que la consolidation par aiguilletage (voir chapitre 1).

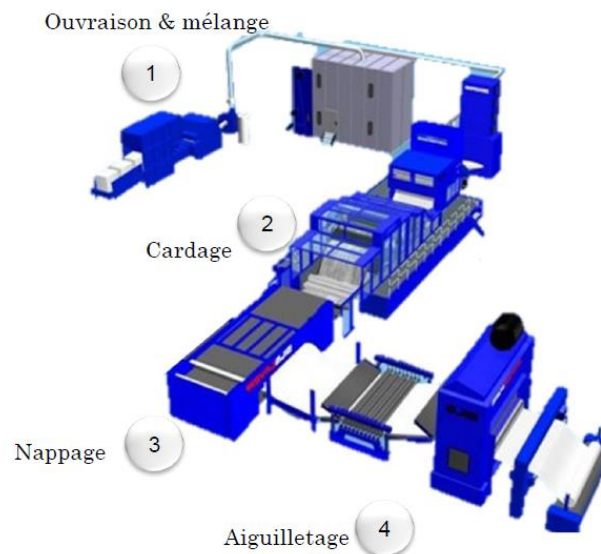


Figure 2. 5: Ligne de cardage Autefa (STFI)

Ce procédé commence par une étape d'ouvraison permettant de séparer les multifilaments de carbone et de les mélanger avec tout type de fibres (ex. Fibres thermoplastiques pour les comelés). Cette machine permet éventuellement de détiiser et de déchiqueter tout type de renfort en fibres de carbone issu du recyclage. Les Figures 2.6 et 2.7 montrent respectivement la machine d'ouvraison et l'état des fibres à l'entrée et à la sortie de cette machine. Cette machine est équipée de plusieurs rouleaux, garnis de dents, permettant le démêlage des fibres. La forme triangulaire de ces dents permet d'éviter l'endommagement des fibres lors de l'ouvraison.

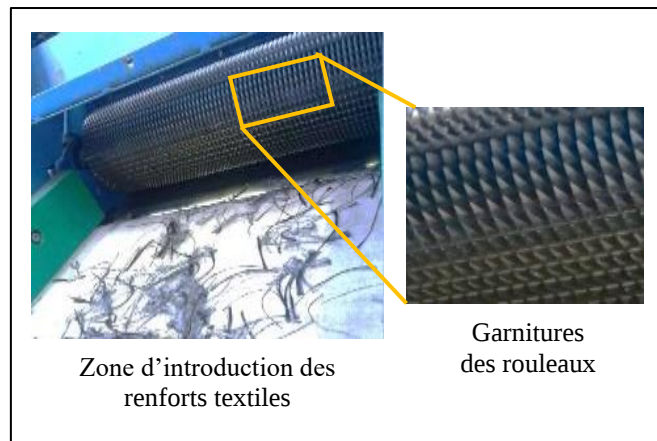


Figure 2. 6: Machine d'ouvraison et de mélange

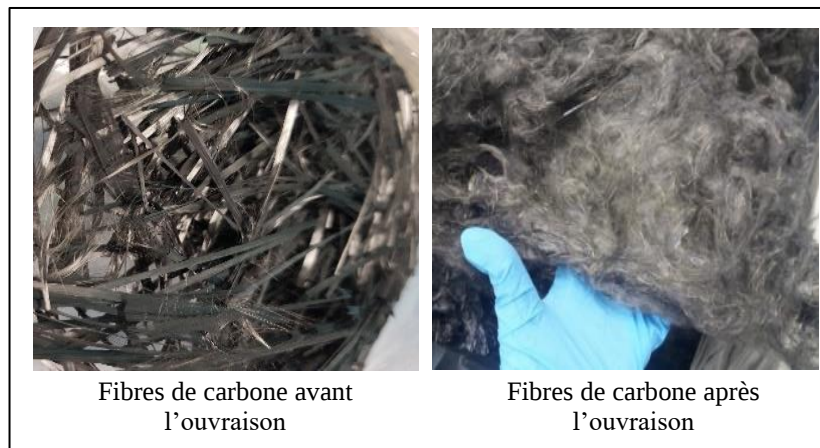


Figure 2. 7: Fibres de carbone avant et après ouvraison

Par la suite, les fibres sont transportées, via des systèmes aérodynamiques, stockées dans les zones d'alimentation de la carde et présentées à la carde sous forme d'une nappe de 870g/m². Les propriétés de cette nappe appelée nappe entrante, le débit d'alimentation de la carde ainsi que les différents paramètres des machines dépendent essentiellement du grammage final du non-tissé souhaité (200g/m² et 530g/m²).

L'étape de cardage consiste à individualiser, paralléliser et homogénéiser les fibres afin de former un voile non-tissé. L'originalité de cette carde par rapport à une carde conventionnelle réside dans sa capacité à préserver les propriétés des fibres de carbone (Voir Chapitre 1). Néanmoins, les écartements entre les rouleaux travailleurs de la carde et le grand tambour ont fait l'objet de

plusieurs études afin d'éviter au maximum l'endommagement de la fibre durant la production (Figure 2.8).

Le grammage du voile non-tissé sortant de la carde varie généralement de 25 à 60g/m². Il est donc nécessaire de passer par une seconde étape permettant d'augmenter ce grammage afin de s'approcher du grammage souhaité du non-tissé. Il s'agit de l'étape de nappage qui consiste à superposer plusieurs nappes, du voile issu de la carde (Figure 2.9), afin d'atteindre le grammage approprié.

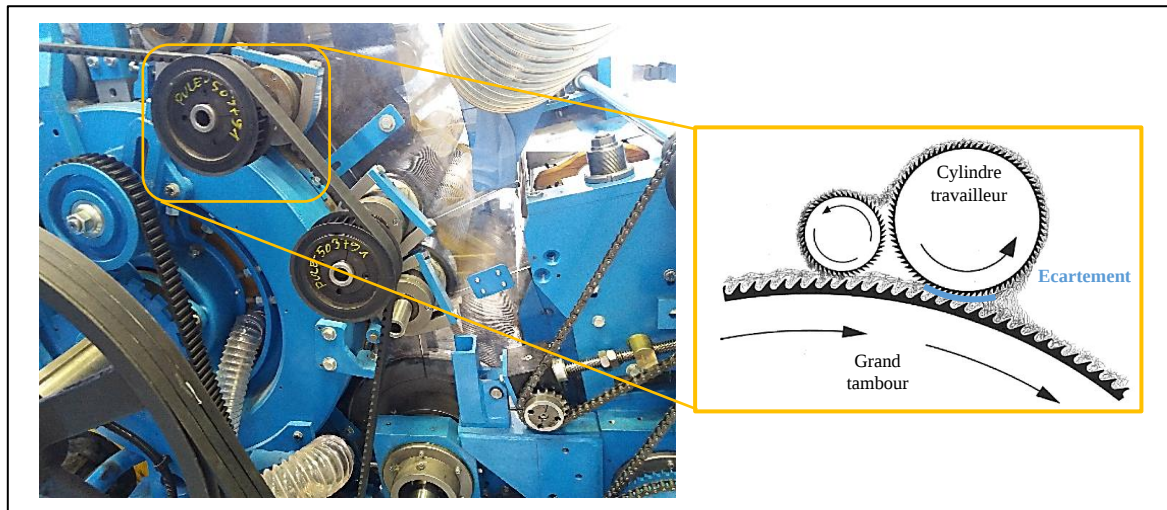


Figure 2. 8: Disposition des différents rouleaux de la carde

La direction de sortie du voile nappé est perpendiculaire à la direction de sortie de la carde. Cet aspect est important à évoquer, lorsque les propriétés mécaniques des non-tissés et par conséquent celles des composites sont évaluées en fonction de la direction de sortie du non-tissé. Le nappage s'effectue, généralement, dans le sens travers afin de varier la largeur du non-tissé et d'homogénéiser la distribution des fibres.

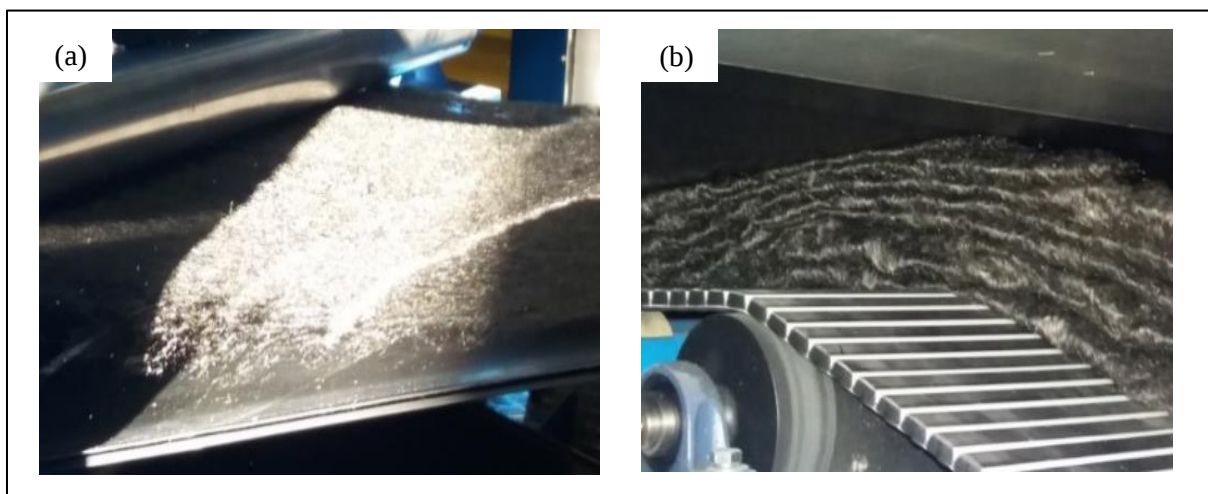


Figure 2. 9: Opération de nappage : (a) Voile issu de la carde, (b) Nappes de voiles superposés

A la suite du nappage, les nappes sont compactées entre deux cylindres à l'entrée de la machine de consolidation par aiguilletage. Dans cette étape, les nappes sont liées entre elles à l'aide d'aiguilles métalliques à encoches ou « barbes ». Ces aiguilles pénètrent dans les nappes et orientent plusieurs fibres dans la direction de l'épaisseur. L'aiguilletage se fait généralement sur les deux faces des nappes.

Dans cette étude, avec cette ligne adaptée aux fibres de carbone les nappes ont été pré-aiguilletées (aiguilletées sur une seule face) afin d'éviter l'endommagement des fibres lors des pénétrations excessives des aiguilles. Quant aux aiguilles, elles ont été choisies en fonction des propriétés des fibres telle que la finesse. La Figure 2.10 montre les aiguilles type (15*17*42*3,5") qui ont été utilisées pour consolider les matériaux étudiés. Le parcours des aiguilles de la face supérieure des nappes superposées jusqu'à la face inférieure est caractérisé par un paramètre appelé : paramètre de pénétration des aiguilles. Ce paramètre a été fixé à 14mm et dépend de l'état des aiguilles ainsi que les propriétés des fibres et du non-tissé final. La connaissance de ce paramètre est essentielle pour garantir une densité d'aiguilletage uniforme et d'une " parfaite " uniformité du non-tissé. La densité d'aiguilletage a été fixée à 60 (punch/cm²). Le non tissé est ensuite enroulé en sortie de ligne (Figure 2.11).

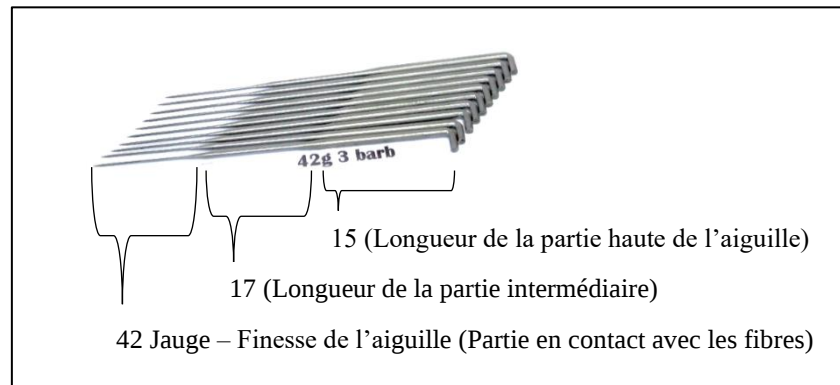


Figure 2. 10: Aiguille type 15*17*42*3,5"

Il est important de noter que la direction de sortie de la carte ne correspond pas à la direction de sortie du rouleau non tissé, mais forme un angle de 90°. En effet, pour un non-tissé cardé-aiguilleté, il est important d'évoquer la notion de direction (Figure 2.11): le sens MD (Machine Direction) représente la direction de mise en œuvre du matériau, alors que le sens CD (Cross Direction) est orthogonal au sens MD. Il faut noter aussi que les différents non-tissés fabriqués dans le cadre de cette thèse et ayant la même masse surfacique, ont été mis en forme avec les mêmes paramètres de production.

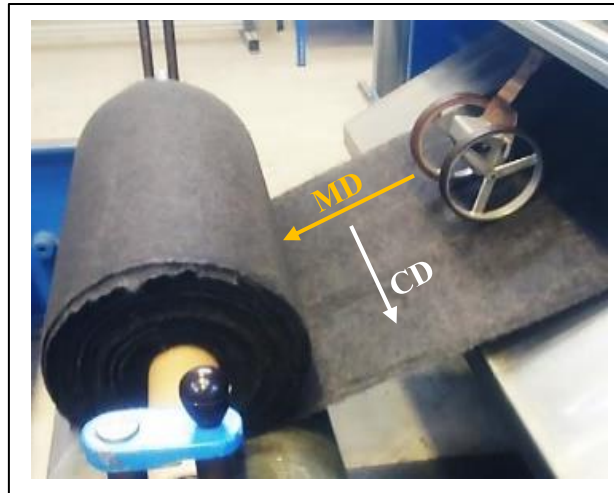


Figure 2. 11: Non-tissé (100%FC) à la sortie de la ligne de production

1.2. Matrice

La matrice thermoplastique de polyamide 6 (PA6) a été retenue pour être associée aux renforts non-tissés. Le PA6 a été choisi pour ses bonnes propriétés mécaniques et son coût adapté à un contexte d'utilisation ultérieure dans le secteur automobile. Deux types de polyamide 6 ont été utilisés dans cette thèse. Le premier est sous forme de films plastiques fournis par RICHMOND AEROVAC. Le second est sous forme de fibres coupées fournies par EMS-GRILTECH. Leurs caractéristiques physiques et mécaniques, données par les fournisseurs, sont résumées dans les Tableaux 2.4 et 2.5.

Le PA6 présente de bonnes propriétés mécaniques et thermiques (jusqu'à sa température de fusion entre 218°C et 225°C). Il a la particularité d'absorber l'humidité contenue dans l'air ambiant (9,5% de reprise hydrique à 23°C et 50% d'humidité relative) [84]. L'eau absorbée peut alors provoquer un gonflement, une chute de la température de transition vitreuse et une plastification de la résine, entraînant ainsi une perte des propriétés mécaniques. Afin d'éviter ces problèmes, avant d'entamer la fabrication des composites, les films de polyamide ainsi que les non-tissés comelés ont été étuvés à 90°C pendant 24h.

Polyamide 6	Film
Masse volumique (g/cm ³)	1,14
Epaisseur (μm)	75
Densité surfacique (g/m ²)	85,5
Température de fusion (°C)	218-225
Température de transition vitreuse (°C)	50-80
Taux de cristallinité X _c (%)	23
Résistance à la rupture (MPa)	76
Module en traction (GPa)	3,2
Allongement à rupture (%)	4,5

Tableau 2. 3: Caractéristiques du film PA6

Polyamide 6	Fibre
Masse volumique (g/cm ³)	1,14
Frisure/ Crimp (spires/cm)	6,5
Diamètre (µm)	21
Longueur (mm)	60
Température de fusion (°C)	218-225
Température de transition vitreuse (°C)	50-80
Résistance à la rupture (cN/Tex)	4,6
Allongement à rupture (%)	80

Tableau 2. 4: Caractéristiques des fibres PA6

2. Mise en œuvre des composites

2.1. Détermination des séquences d'empilement renfort/matrice

La mise en œuvre des composites a été réalisée par thermocompression d'un empilement de couches de renforts en 100% fibres de carbone alternées avec des films PA6 ou d'un empilement de couches de renforts comelés. Le nombre de plis du renfort dépend du taux volumique de fibres et de l'épaisseur visée de la plaque composite. Ce nombre a été calculé de sorte à obtenir un taux volumique de fibres de 28% pour les deux types de renforts. Afin d'obtenir le taux volumique souhaité, le nombre de couches de renfort et de matrice ont été déterminés en fonction des masses volumiques de la matrice et du renfort ainsi que l'épaisseur des plaques à réaliser (Equation 2.1).

$$V_f = \frac{n_f M_f}{\rho_f e} \quad (2.1)$$

Avec :

- V_f : Taux volumique de fibres
- e : Epaisseur de la plaque consolidée (=2mm)
- n_f : Nombre de plis
- M_f : Masse surfacique du non-tissé
- ρ_f : Densité de fibres

Afin de fixer l'épaisseur finale des pièces composites à 2mm, des cales d'écartement en aluminium ont été utilisées. Le fait de fixer cette épaisseur permet également de contrôler le taux de fibres et le taux de porosité dans le matériau. La Figure 2.12 montre un exemple de séquence d'empilement du renfort en 100%FC/films de PA6 ainsi que du renfort comelé. Le nombre de couches a été calculé pour un taux de fibres de 28% dans les deux cas. La découpe, l'empilement et la superposition des plis de non-tissés ont été effectués tout en respectant les sens MD et CD.

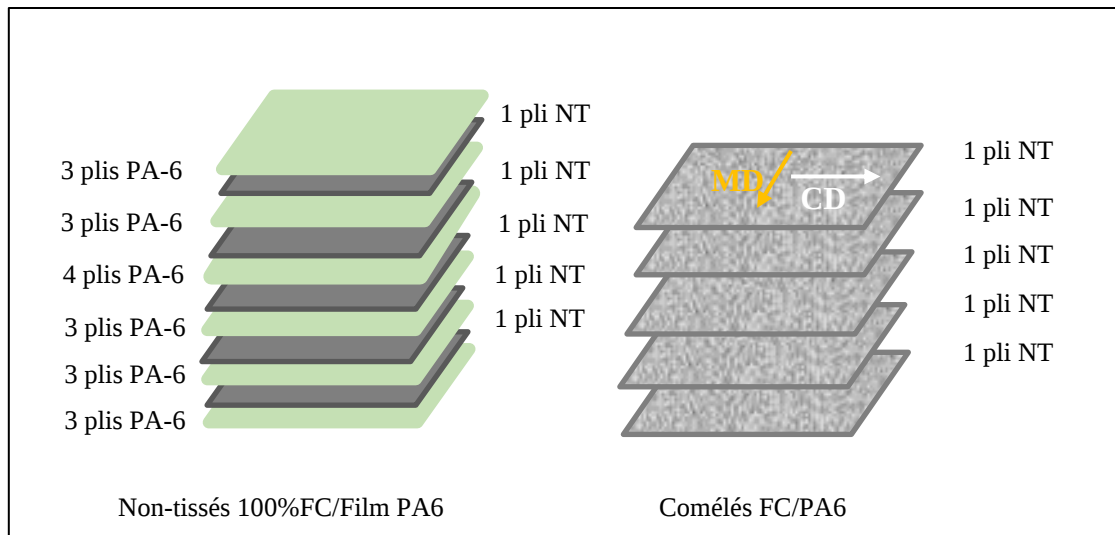


Figure 2. 12: Séquence d'empilement des matériaux

2.2. Mise en œuvre par thermocompression

Une fois préparés, les empilements ont été ensuite consolidés par thermocompression, sur le pilote EDyCO (Elaboration Dynamique de Composites Organiques) de la plateforme MIMAUSA de l'Institut Clément Ader à l'IMT Mines d'Albi-Carmaux. Cette presse est destinée à la fabrication de matériaux composites à matrice organique. Le chauffage est effectué par un moule chauffé par induction haute fréquence grâce à la technologie 3iTech® développée par Roctool (Figure 2.13). Cette technologie permet d'introduire des rampes de chauffage très rapides pouvant atteindre des vitesses de l'ordre de 50°C/min. La presse est dotée d'une capacité de 1000kN et permet de consolider des plaques de dimensions maximales de 400x400mm².

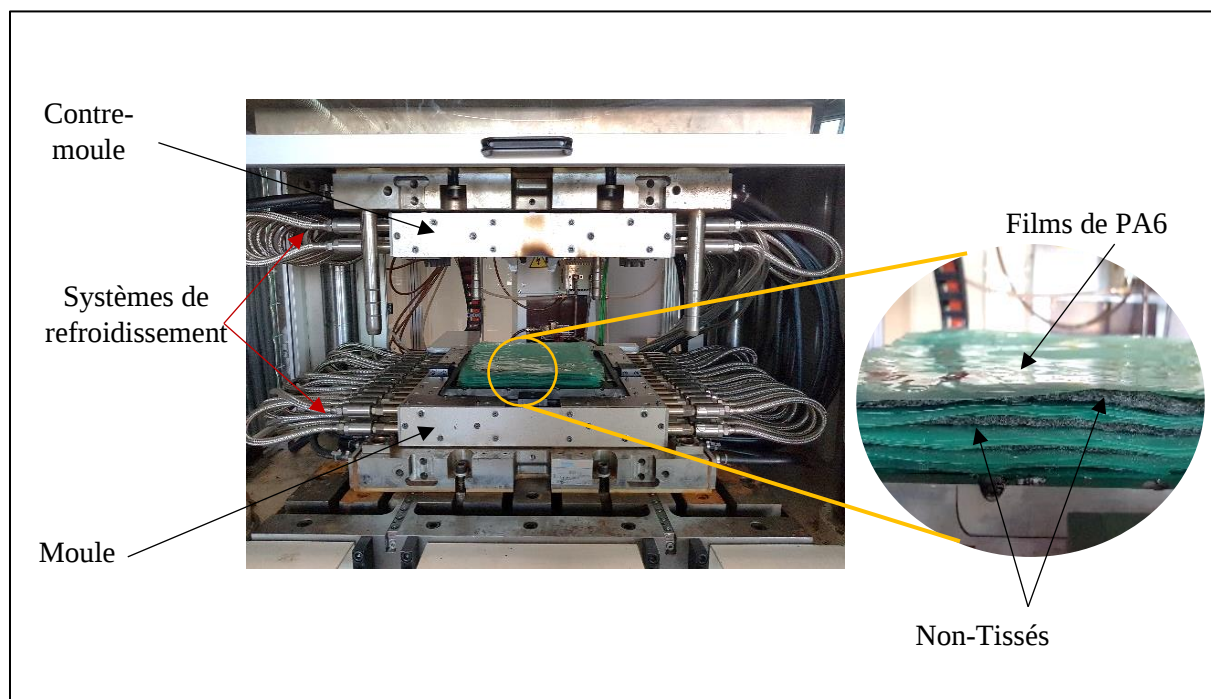


Figure 2. 13: Moule EDyCO et exemple d'empilement

Le cycle de thermocompression des plaques dépend de plusieurs paramètres dont, la pression, la température et le temps. Il a été déterminé après plusieurs essais préliminaires. La Figure 2.14 montre les différents paramètres du cycle utilisé lors de la mise en œuvre des composites. Ce cycle commence par une montée en température à 50°C/min jusqu'à la température maximale $T=250^{\circ}\text{C}$ (supérieure à la température de fusion T_f (PA6)). Le palier correspond au temps de maintien à cette température. Le refroidissement se fait par diminution de la température de 20°C/min jusqu'à une température inférieure à la température de transition vitreuse T_g (PA6).

La pression a été appliquée progressivement afin de favoriser l'imprégnation des fibres par la résine. Afin d'obtenir une épaisseur égale pour toutes les plaques (2mm), la fermeture finale du moule est faite sur des cales d'épaisseur. La pression maximale appliquée (15bars), correspond à la pression appliquée sur les cales d'écartement et non pas sur le matériau. La pression est relâchée lorsque la température atteint une valeur inférieure à la température de transition vitreuse du PA6. Ceci permet de minimiser les mouvements de la phase amorphe de la matrice et de garantir une planéité parfaite de la plaque.

Pour chaque matériau de l'étude, deux plaques composites de dimensions ($300 \times 300 \times 2 \text{ mm}^3$) ont été fabriquées, dans les mêmes conditions et avec les mêmes paramètres. Ces plaques seront découpées ensuite tout en respectant les sens MD et CD.

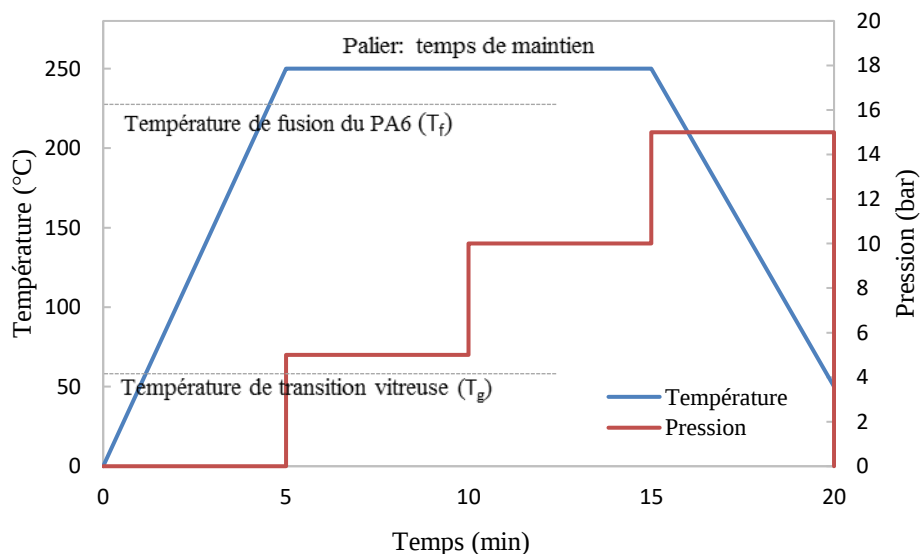


Figure 2. 14: Cycle de mise en œuvre par thermocompression

3. Techniques de caractérisation

3.1. Méthodes de caractérisation des propriétés structurales

3.1.1. Méthodes de caractérisation des propriétés structurales des non-tissés

3.1.1.1. Détermination de la masse surfacique

La masse surfacique est l'une des caractéristiques structurales des non-tissés. Sa détermination permet d'avoir une idée de l'homogénéité et de l'uniformité des non-tissés. Elle peut être

déterminée selon la norme ISO 9073-1 [85]. Cinq échantillons sous forme de carrés de dimensions (100x100mm²) ont été prélevés dans plusieurs zones des rouleaux non-tissés, tout en évitant les bords. La moyenne, l'écart-type ainsi que le coefficient de variation de la masse des échantillons ont été déterminés.

3.1.1.2. Caractérisation de la microstructure des non-tissés

La microstructure des non-tissés a été étudiée par microscopie (à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage MEB) afin d'observer l'organisation et la distribution des fibres au sein du renfort. La distribution de l'orientation des fibres dans les non-tissés est l'un des paramètres qui influence significativement les propriétés structurales et mécaniques des non-tissés ainsi que les composites qui leurs sont associés. Afin d'étudier cette distribution, une méthode d'analyse d'images-2D a été développée (Voir Chapitre 1 et Chapitre 3). Les images correspondent aux observations sous MEB des non-tissés (vue de dessus : surface). Dix clichés MEB par non-tissé ont été alors analysés et leur distribution moyenne a été ensuite représentée.

3.1.2. Méthodes de caractérisation des propriétés structurales des composites

Le taux volumique de fibres et le taux de porosité constituent des données déterminantes pour les propriétés mécaniques du matériau composite.

3.1.2.1. Mesure de la densité et du taux volumique de fibres

La densité des matériaux composites a été déterminée par la méthode de la double pesée hydrostatique selon la norme NF EN ISO 1183-1 [86]. Cette méthode permet de contrôler la masse de l'éprouvette par pesée dans l'air et son volume dans de l'eau distillée par le principe d'Archimède. La densité du matériau (ρ_c en g/cm³) est donc déterminée par l'équation (2.2).

$$\rho_c = \rho_{eau} \frac{M_{air}}{P} \quad (2.2)$$

Avec :

- ρ_{eau} : Masse volumique de l'eau.
- M_{air} : Masse apparente de l'échantillon dans l'air.
- P : Poussée d'Archimède.

La détermination du taux massique de fibres s'effectue à l'aide d'une pesée avant et après séparation du renfort fibreux du composite par calcination ou par dégradation par attaque acide. La calcination consiste à chauffer l'échantillon sous air à haute température selon la norme ASTM D2734 [87], pour provoquer la combustion et la vaporisation de la matrice. Cette méthode n'est pas applicable dans le cas des composites renforcés de fibres de carbone. En effet les températures atteintes lors de la combustion de la matrice provoquent l'oxydation de la fibre de carbone [88].

La dégradation par attaque acide se fait selon la norme NF EN 2564 [90]. Cette méthode a été appliquée aux matériaux de l'étude. Elle consiste à mesurer la différence de masse par pesée avant et après dissolution de la résine par attaque d'acide sulfurique jusqu'à l'obtention d'une masse

constante M_f . Les taux massique et volumique de fibres sont alors calculés selon les équations (2.4), (2.5).

$$W_f(\%) = \frac{M_f}{M} \quad (2.4)$$

$$V_f(\%) = \frac{W_f}{\rho_f} \rho_c \quad (2.5)$$

Avec :

- W_f : Taux massique de fibres.
- V_f : Taux volumique de fibres.
- M_f : Masse des fibres.
- M : Masse de l'éprouvette.
- ρ_c : Densité du matériau.
- ρ_f : Densité de la fibre.
- ρ_r : Densité de la résine (dépend du taux de cristallinité du PA6).

3.1.2.2. Détermination du taux volumique de porosité

En pratique les composites contiennent une quantité de vide non négligeable (appelée porosité). Il est donc nécessaire de considérer la teneur des vides. La porosité d'un matériau composite peut affecter de manière significative certaines de ses propriétés mécaniques. Le taux volumique de porosité a été déterminé à partir des données précédentes, par l'équation (2.7) [89-90].

$$V_0(\%) = 100 - \left[W_f \frac{\rho_c}{\rho_f} + (100 - W_f) \frac{\rho_c}{\rho_r} \right] \quad (2.7)$$

3.2. Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques

La connaissance des caractéristiques mécaniques du matériau composite ainsi que celles de ses constituants facilite la prédiction correcte de son comportement à long terme. Il est donc nécessaire de déterminer les propriétés de ses constituants (fibres de carbone) et d'évaluer son comportement mécanique sous différentes sollicitations. Dans la présente étude le choix s'est porté sur la caractérisation des matériaux composites en traction uniaxiale et en flexion 3-points.

3.2.1. Caractérisation des fibres de carbone en traction sur monofilament

Afin de caractériser les fibres de carbone recyclées, des essais de traction sur éprouvette monofilament ont été réalisés selon la norme NF ISO 11566 :1997 [91]. La Figure 2.15 montre le montage correspondant à ce type d'essai. Comme il est difficile de manipuler les monofilaments de carbone, ils sont collés sur un support en papier, présentant un évidement central dont la longueur correspond à la longueur de référence de l'éprouvette (25mm), à l'aide d'une colle LOCTITE. Avant d'entamer l'essai, le support en papier est découpé au milieu de ces côtés. Les essais de traction ont été conduits sur la machine d'essais de traction INSTRON 5942, équipée d'un capteur

de force de 5N. La vitesse d'essai a été fixée à 0,1mm/min. Cet essai permet de déterminer la résistance et le module des fibres de carbone. Le module d'élasticité des fibres a été déterminé selon une méthode bien détaillée et décrite par la norme d'essai. Les essais ont été réalisés, au début, sur des monofilaments vierges avec ensimage puis sur des fibres de carbone recyclées (Annexe I et Chapitre 4).

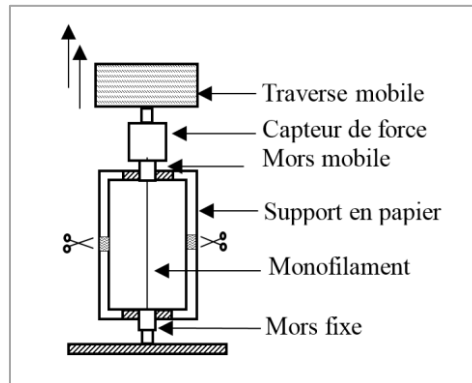


Figure 2. 15: Montage d'essai de traction sur éprouvette monofilament

3.2.2. Caractérisation des composites en traction uniaxiale

En se référant aux normes ASTM D3039 [92] et ISO 527 [93], des éprouvettes à talons ont été utilisées (Figure 2.16). Les talons ont été fabriqués à partir de composites pré-imprégnés en fibres de verre/époxyde. Ces talons permettent d'éviter le glissement et l'endommagement des éprouvettes entre les mors de la machine d'essai. Le collage des talons sur les extrémités des éprouvettes a été réalisé selon la norme ISO 527-5 [94], en utilisant une résine thermodurcissable de type époxyde. Dix éprouvettes de dimensions $250 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$, ont été découpées et testées dans les directions de sollicitation des matériaux (cinq éprouvettes dans le sens MD et cinq autres dans le sens CD). Les essais de traction ont été réalisés sur la machine d'essais de traction INSTRON 5800-R, équipée d'une cellule d'effort de 30kN et dotée d'une précision de 0,5%. La vitesse de déplacement de la traverse a été fixée à 1mm/min. La déformation de l'éprouvette a été mesurée par l'intermédiaire d'un extensomètre pour des petites déformations. L'extensomètre est caractérisé par une longueur initiale (Jauge) de 12,5mm.

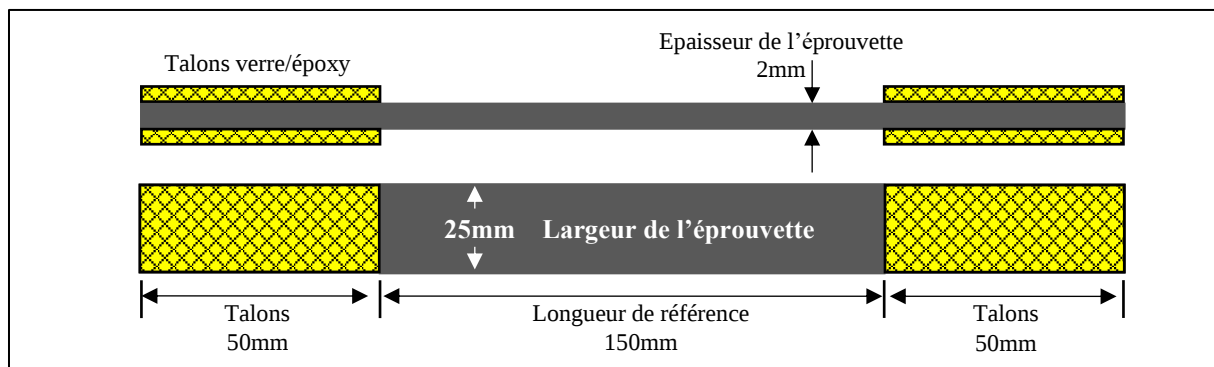


Figure 2. 16: Eprouvette plate à talons (ISO 527-5)

Ces essais permettent de tracer les courbes de comportement du matériau composite (Contrainte-Déformation) et de déterminer ainsi sa résistance à la rupture et son module d'élasticité. La résistance est déterminée par le rapport entre la force enregistrée par le capteur et la section de l'éprouvette. Le module d'élasticité en traction E_c (MPa) est déterminé selon l'Equation (2.8), dans la zone élastique de la courbe contrainte-déformation.

$$E_c = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (2.8)$$

Avec :

- σ_2 (MPa) : Contrainte à la déformation $\varepsilon_2 = 0,0025$
- σ_1 (MPa) : Contrainte à la déformation $\varepsilon_1 = 0,0005$.

3.2.3. Caractérisation des composites en flexion 3-points

Cet essai est défini par la norme ASTM D 790 [95] et consiste à appliquer un effort de flexion simple sur une éprouvette parallélépipédique. L'essai a été réalisé sur la même machine de traction INSTRON 5800-R, équipée d'un dispositif d'essai de flexion 3-points. L'effort est appliqué au moyen d'une panne centrale fixe. Quant à l'éprouvette, elle s'appuie sur deux autres pannes cylindriques comme le montre la Figure 2.17. La longueur L et la largeur b de l'éprouvette, la distance entre les appuis et les diamètres de la panne centrale et des appuis sont définis en fonction de l'épaisseur h de l'éprouvette. La distance minimale entre les appuis est de 64mm, la largeur de l'éprouvette $B=10\text{mm}$ ($\pm 0,5\text{mm}$) et la hauteur $h=2\text{mm}$. Les diamètres des appuis inférieurs et de l'appui supérieur sont respectivement de 8mm et de 10mm. La vitesse de chargement recommandée est égale à 1mm/min pour une épaisseur de 2mm. La force appliquée et la déformation de l'éprouvette sont mesurées simultanément au cours de l'essai.

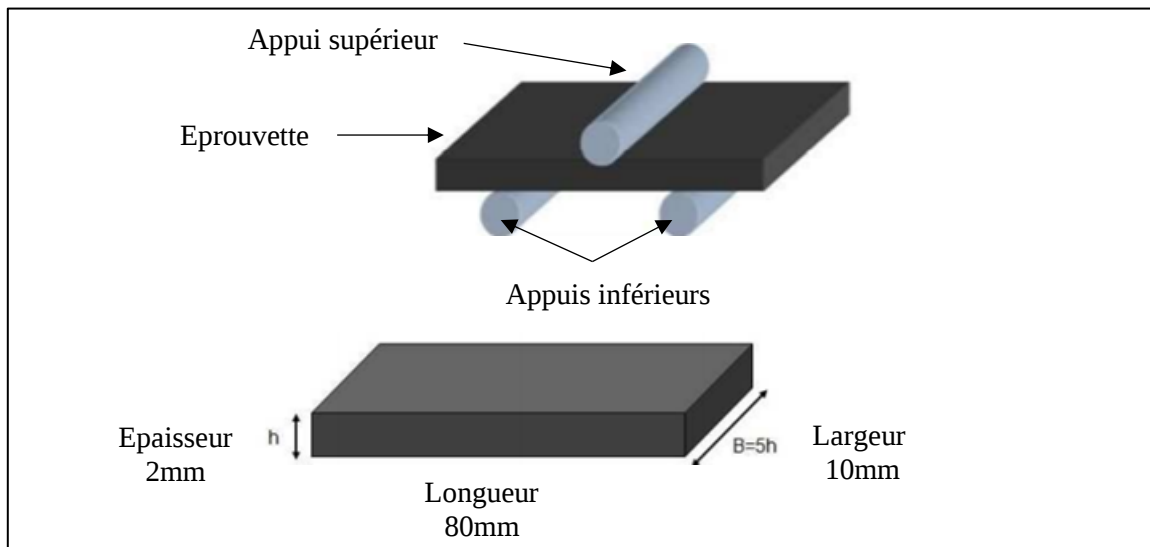


Figure 2. 17: Schéma illustratif d'un essai de flexion 3-points et dimensions de l'éprouvette

La contrainte de flexion (en MPa) est calculée au moyen de l'Equation (2.9).

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2Bh^2} \quad (2.9)$$

Avec :

- F : Charge appliquée par la panne (N)
- L : Distance entre les deux appuis (mm)
- B : Largeur de l'éprouvette (mm)
- h : Hauteur (épaisseur) de l'éprouvette (mm)

La déformation est calculée en fonction de la flèche, s , sous charge en millimètre. La flèche correspond à la distance parcourue par la panne. Elle est mesurée à partir de son contact avec la surface supérieure de l'éprouvette (Equation 2.10).

$$\varepsilon_f = \frac{6hs}{L^2} \quad (2.10)$$

Avec :

- s : Flèche (mm)
- L : Distance entre les deux appuis (mm)

Le module d'élasticité en flexion (Equation 2.11), E_{fl} , est obtenu à partir de la courbe contrainte-déformation ou σ_{f1} et σ_{f2} sont les contraintes mesurées respectivement aux déformations $\varepsilon_{f2} = 0,0025$ et $\varepsilon_{f1} = 0,0005$.

$$E_{fl} = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (2.11)$$

Le module d'élasticité tangent est déterminé à partir de la tangente à l'origine de la courbe charge-flèche, en utilisant l'Equation 2.12.

$$E = \frac{L^3}{4Bh^3} * \frac{F}{s} \quad (2.12)$$

Avec :

- E : Module d'élasticité (N/mm²)
- F : Charge pour un point choisi sur la tangente à l'origine (N)
- s : Flèche obtenue sous la charge F (mm)

3.3. Plan de découpe des plaques

Les éprouvettes des essais de caractérisation des propriétés structurales et mécaniques cités ci-dessus, ont été prélevées comme indiqué sur la Figure 2.18. Les dimensions des plaques consolidées sont calculées en fonction des dimensions et du nombre d'éprouvettes pour chaque type d'essais [300x300x2mm³]. Les éprouvettes ont été prélevées tout en respectant les deux sens MD et CD.

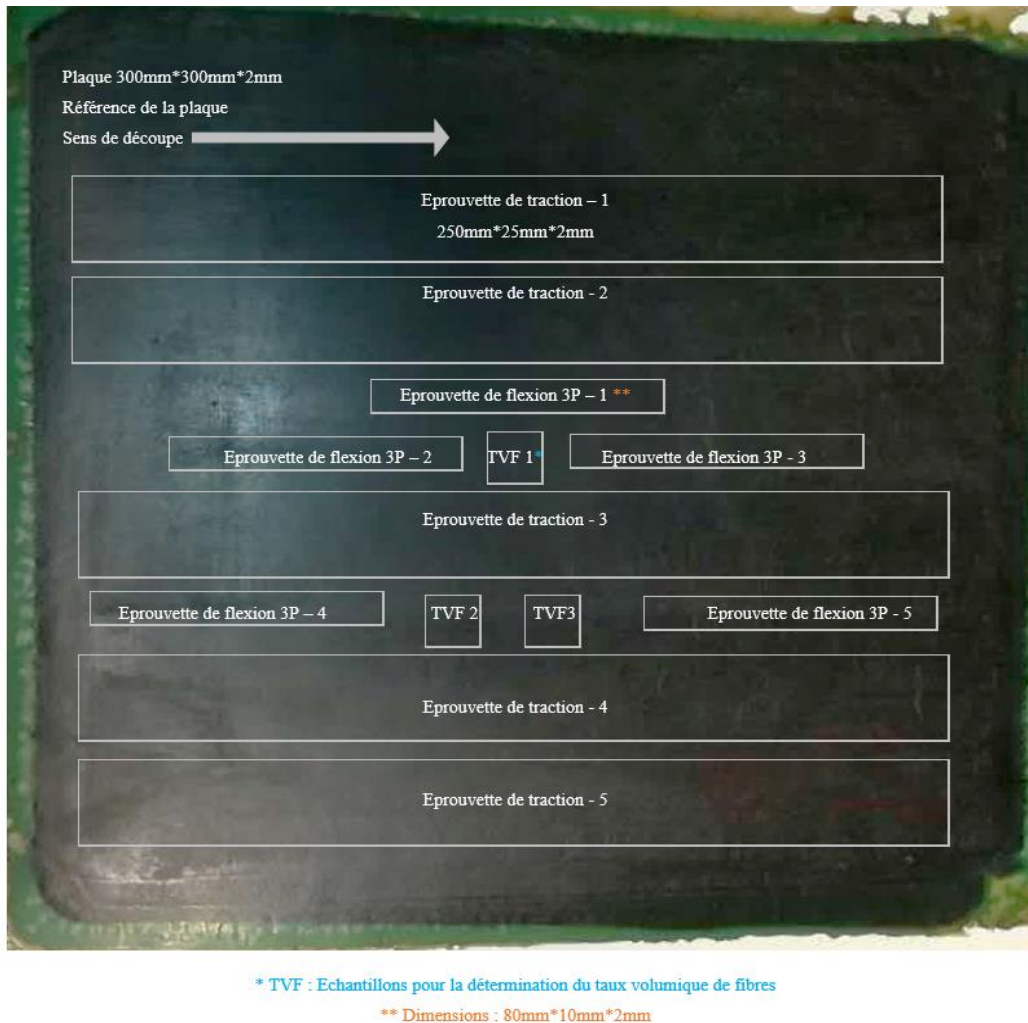


Figure 2. 18: Plan de découpe des plaques selon les sens MD et CD

4. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation des différents matériaux utilisés dans cette étude. Les constituants ainsi que les procédés de mise en forme des non-tissés et des composites à matrice thermoplastiques PA6 ont été présentés dans la première partie. Les différentes méthodes et techniques de caractérisation structurale et mécanique des composites et de ses constituants ont été présentées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Mise à part la mise en forme des non-tissés réalisés au sein du laboratoire allemand, les étapes de mise en œuvre et de caractérisation ont été réalisées au sein du centre ICA et sa plateforme MIMAUSA de l'IMT Mines d'Albi-Carmaux. L'analyse des résultats des caractérisations des composites renforcés de non-tissés en fibres de carbone vierges, réalisés selon le plan d'expériences défini dans ce chapitre, fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Etude de l'influence de la variabilité des propriétés des fibres de carbone sur les propriétés des composites à renforts non-tissés

Sommaire

1. Caractérisation structurale des matériaux.....	75
1.1. Caractérisation des non-tissés	75
1.1.1.Détermination de la masse surfacique.....	75
1.1.2.Etude de la microstructure des non-tissés	76
1.1.3.Etude de la distribution de l'orientation des fibres dans les non-tissés ...	78
1.2. Caractérisation structurale des plaques composites	80
2. Comportement mécanique des composites à renforts non-tissés	81
2.1. Comportement en traction des composites à renforts non-tissés.....	81
2.1.1.Analyse des résultats.....	81
2.1.2.Propriétés mécaniques en traction.....	84
2.2. Comportement en flexion 3-points des composites à renforts non-tissés	87
2.2.1.Analyse des résultats.....	87
2.2.2.Propriétés mécaniques en flexion 3-points.....	90
3. Influence de la variation des propriétés des fibres : analyses statistiques.....	92
3.1. Analyse en composantes principales (ACP)	92
3.1.1.Méthodologie.....	92
3.1.2.Résultats	93
3.2. Régression linéaire multiple	95
3.2.1.Méthodologie.....	95
3.2.2.Résultats de régression.....	96
4. Détermination du module d'élasticité des composites à renforts non-tissés par analogie avec la théorie des stratifiés.....	100
4.1. Démarche	101
4.1.1.Détermination des séquences d'empilement.....	101

4.1.2.Détermination des propriétés élastiques des plis	102
4.1.3.Détermination de la matrice de rigidité.....	102
4.2. Comparaison des résultats.....	103
5. Conclusion	104

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la variabilité des sources de fibres de carbone sur les propriétés mécaniques des composites à renforts non-tissés. Dix matériaux composites différents ont été mis en œuvre, par film stacking et thermocompression, à partir des non-tissés fabriqués en se basant sur le plan d'expériences présenté dans le chapitre précédent.

La première partie de ce chapitre s'intéresse à la caractérisation structurale des différents matériaux. La deuxième partie concerne l'étude du comportement et des propriétés mécaniques des composites sous deux types de sollicitation : traction et flexion 3-points. Afin de mieux comprendre l'influence des paramètres d'entrée du plan d'expériences sur les propriétés mécaniques des composites, une analyse statistique a été réalisée sur les résultats de caractérisation en traction.

Par la suite, une attention particulière a été portée à l'étude de l'influence de l'architecture du renfort non-tissé sur les propriétés des composites. Il s'agit de comparer le module d'élasticité expérimental à celui déterminé par analogie avec la théorie classique des stratifiés. Les résultats seront ainsi résumés dans la quatrième et dernière partie de ce chapitre.

1. Caractérisation structurale des matériaux

1.1. Caractérisation des non-tissés

1.1.1. Détermination de la masse surfacique

La masse surfacique est l'une des caractéristiques structurales des non-tissés à prendre en compte lors de la détermination du nombre de plis nécessaires pour atteindre un taux volumique de fibres précis dans le composite. Les résultats de détermination de la masse surfacique des dix non-tissés, NT-1 à NT-10 (Tableau 3.1), sont résumés dans la Figure 3.1.

Malgré une mise en forme avec les mêmes paramètres de production, la masse surfacique des dix non-tissés varie de 194g/m² à 221g/m². La distribution moyenne de la masse surfacique est proche de la valeur 200g/m² avec une tolérance de $\pm 10\%$ définie par STFI. C'est la valeur théorique qui a été fixée, au début de l'étude, et utilisée pour le paramétrage de la ligne de cardage.

Les valeurs des coefficients de variations (CV) sont proches de 5%. Les non-tissés présentant un CV inférieur à 5 % sont uniformes et homogènes. Néanmoins, les valeurs du CV supérieures à 5% mettent en évidence une répartition non uniforme des fibres dans les non-tissés. En effet, cette répartition semble être uniforme à l'échelle macroscopique, même si l'épaisseur et la masse surfacique du non-tissé ne sont pas constantes localement. Cette variabilité est due au procédé de cardage-aiguilletage.

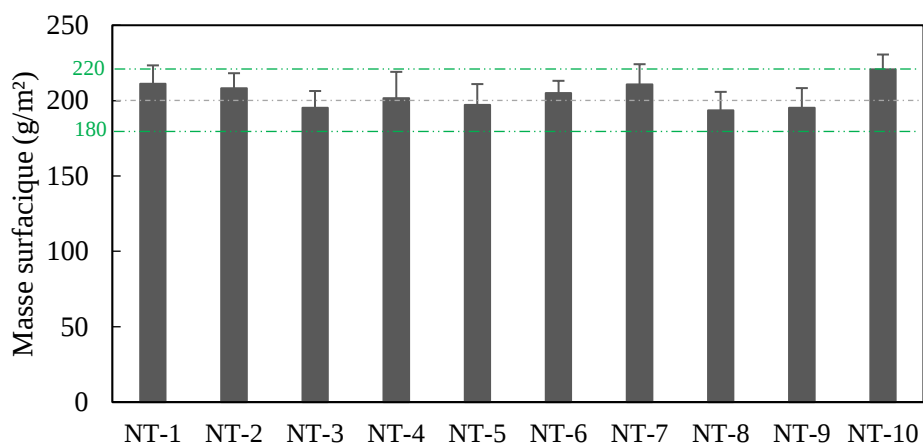


Figure 3. 1: Histogramme de comparaison des masses surfaciques des non-tissés étudiés
(Erreur : $\pm$ Ecart-type)

Non-tissés	Masse surfacique (g/m ²)	CV(%)
NT-1	211 $\pm$ 12	5,76
NT-2	208 $\pm$ 10	4,78
NT-3	195 $\pm$ 11	5,71
NT-4	202 $\pm$ 17	8,61
NT-5	197 $\pm$ 14	6,97
NT-6	205 $\pm$ 8	3,94
NT-7	211 $\pm$ 13	6,38
NT-8	194 $\pm$ 12	6,32
NT-9	195 $\pm$ 13	6,67
NT-10	221 $\pm$ 10	4,44

Tableau 3. 1: Résultats de détermination de la masse surfacique

1.1.2. Etude de la microstructure des non-tissés

La microstructure des non-tissés a été étudiée par microscopie (à l'aide d'un microscope Electronique à Balayage) afin d'observer l'organisation et la distribution des fibres au sein du renfort. La Figure 3.2 présente un exemple d'observations MEB de la surface et dans l'épaisseur du non-tissé. Les observations correspondent au non-tissé NT-4 (fabriqué selon les proportions de la quatrième ligne du plan d'expériences : 50/50- T300/T700- 100% longueur 50mm).

Les Figures 3.2-A1 et 3.2-A2 correspondent aux observations de la surface du non-tissé. Les fibres présentent de légères courbures et certaines sont orientées dans l'épaisseur. En effet, ces fibres ont été entraînées par les aiguilles lors la consolidation du non-tissé par aiguilletage. Les traces des aiguilles sont visibles à l'œil nu et forment des stries à la surface des non-tissés. Les vues de coupe, présentées dans les Figures 3.2-B et 3.2-C, montrent des faisceaux de fibres dans la troisième dimension. Cependant, celles-ci restent minoritaires par rapport à celles dans le plan.

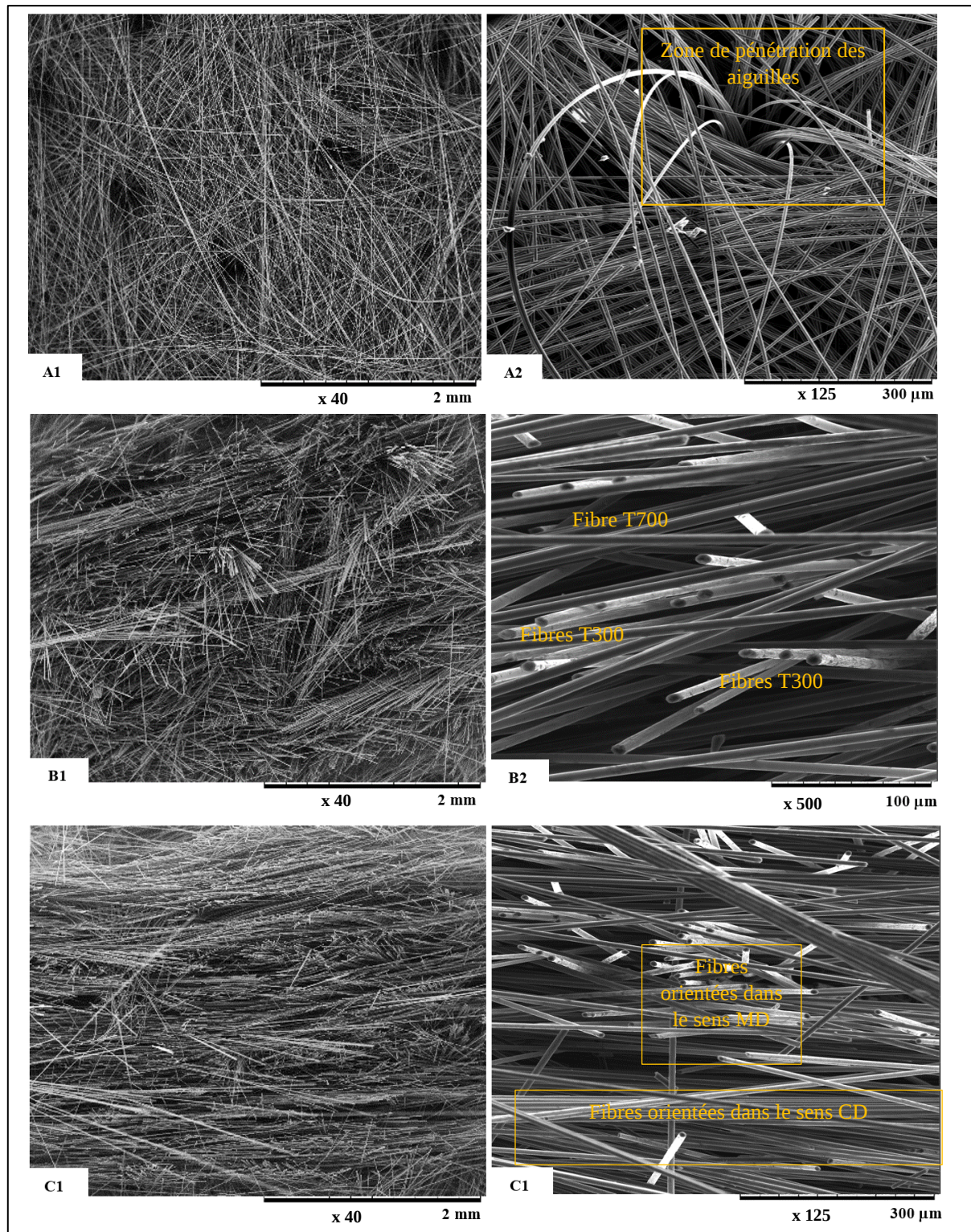


Figure 3. 2: Observations MEB de la microstructure des non-tissés (Exemple NT-4) : (A) Vue de dessus (Surface), (B) Vue de coupe selon la direction CD et (C) Vue de coupe selon la direction MD

Ces observations montrent aussi des fibres très individualisées et bien mélangées. En outre, une orientation préférentielle des fibres selon le sens CD peut être observée. En effet, l'observation des coupes selon le sens CD montre plus des fibres découpées et sortantes tandis que la coupe selon le sens MD présente plus des fibres alignées et orientées dans la direction inverse (CD).

Les dix différents non-tissés ont été observés au MEB en utilisant la même méthode (observations de surface et dans l'épaisseur). Les observations montrent des structures quasi-identiques. Cependant, il n'est pas possible de conclure sur l'existence d'une orientation majoritaire des fibres à cette échelle, celle-ci sera identifiée par une étude de la distribution de l'orientation des fibres dans les non-tissés. Cette distribution permettra de décrire le non-tissé comme étant un matériau isotrope, quasi-isotrope ou anisotrope. La caractérisation des non-tissés en traction permet d'avoir une idée sur l'isotropie en déterminant le rapport entre les propriétés dans le sens CD et MD. Toutefois, dans la présente étude, une méthode indirecte, de traitement d'images, a été appliquée sur les observations MEB des non-tissés en vue de déterminer la distribution de l'orientation des fibres.

1.1.3. Etude de la distribution de l'orientation des fibres dans les non-tissés

La **D**istribution de l'**O**rientation des **F**ibres dans les non-tissés (**DOF**) est l'un des paramètres qui influence significativement les propriétés structurales et mécaniques des non-tissés. Il existe différentes méthodes permettant d'étudier l'orientation des fibres dans un renfort fibreux, essentiellement basées sur l'analyse d'image 2D ou 3D.

Afin d'étudier cette distribution, une méthode d'analyse d'image-2D a été développée basée sur les observations MEB des non-tissés. Il s'agit de prendre plusieurs clichés sous MEB (vue de dessus : Figure 3.3-A) et de les traiter en utilisant une méthode basée sur la transformée de fourrier (Voir Chapitre 1). Cette fonction permet de déterminer la fréquence des fibres orientées selon un angle précis. Dix clichés MEB (à un grossissement x40) par non-tissé ont été alors analysés et leur DOF moyenne a été ensuite représentée (Figure 3.3-B).

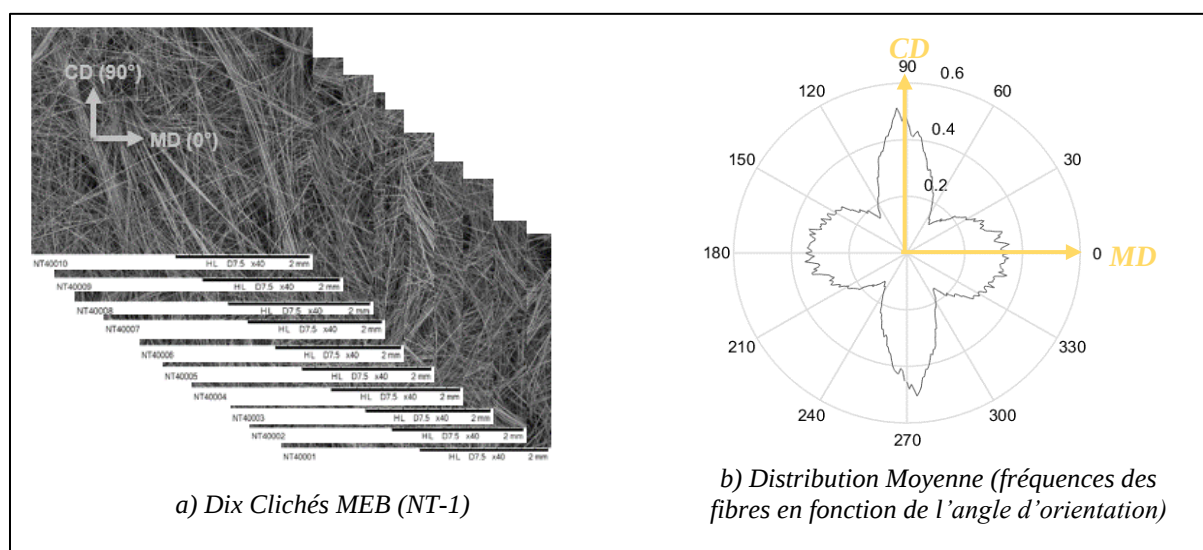


Figure 3. 3: Distribution de l'orientation des fibres (Exemple Non-tissé : NT-1)

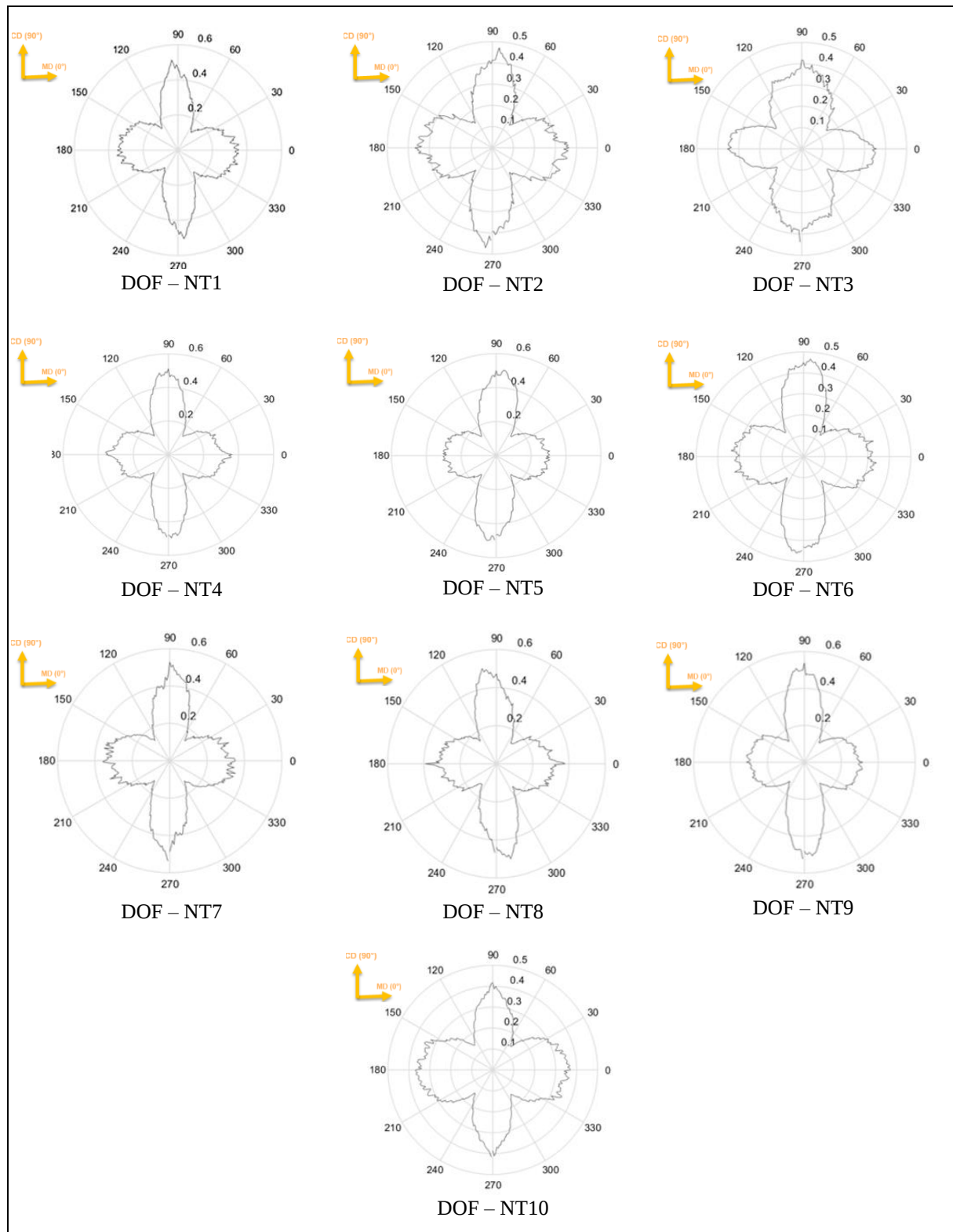


Figure 3. 4: Résultats de l'étude de la distribution de l'orientation des fibres dans les non-tissés NT1-NT10

Les mêmes étapes ont été suivies afin de déterminer la DOF moyenne des non-tissés étudiés (de 1 à 10) et les résultats sont résumés dans la Figure 3.4. Les dix graphes de la DOF présentent les mêmes allures et mettent en évidence une fréquence de fibres plus importante dans le sens CD que dans le sens MD. Par ailleurs, il est clair que les non-tissés présentent une orientation préférentielle des fibres selon la direction CD. En effet, dans le cas d'un non-tissé cardé, nappé et aiguilleté, l'orientation majoritaire des fibres est perpendiculaire au sens des rouleaux. Ceci est dû au nappage dans le sens 90° ou travers qui change l'orientation des fibres initialement parallèle au sens du voile sortant de la carte [96-97-98].

Bien que les DOF des non-tissés étudiés paraissent similaires sauf le NT3 et le NT10, il est difficile de trouver une corrélation spécifique et évidente avec le type et la longueur des fibres. Les résultats de ces analyses donnent une information indirecte sur les propriétés des composites. En effet, les propriétés mécaniques des composites sont sensibles à l'architecture du renfort et par conséquent à l'orientation des fibres au sein du renfort. Il serait donc intéressant d'étudier, par la suite, les propriétés mécaniques des composites renforcés par ces non-tissés dans les deux sens MD et CD.

1.2. Caractérisation structurale des plaques composites

Afin d'étudier les propriétés mécaniques des composites dans les deux directions des non-tissés, deux plaques pour chaque composite ont été mises en œuvre avec un même cycle de thermocompression. A l'issue de la thermocompression, l'épaisseur, le taux de fibres (VF), le taux de résine (VR) ainsi que le taux de porosité (VP) ont été déterminés selon les méthodes présentées dans le Chapitre 2. Les résultats sont représentés dans les histogrammes des Figures 3.5 et 3.6 (Annexe II, Tableau II.1). Ces histogrammes représentent la répartition du taux de chaque constituant dans l'épaisseur des plaques.

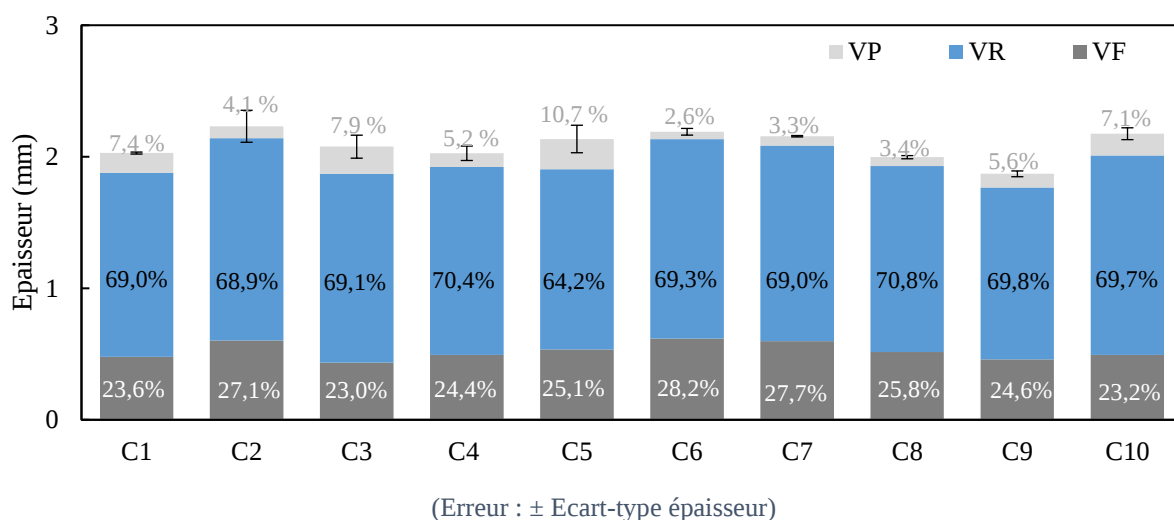


Figure 3. 5: Pourcentages des constituants des composites dans l'épaisseur des plaques à caractériser dans le sens CD.

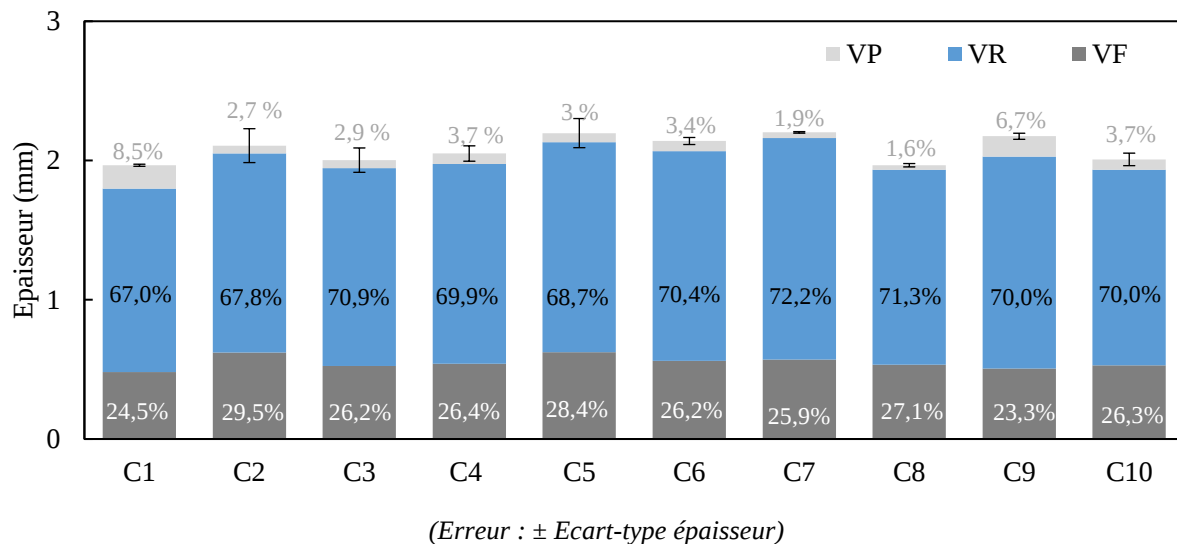


Figure 3. 6: Pourcentages des constituants des composites dans l'épaisseur des plaques à caractériser dans le sens MD.

Il est important de noter que le taux volumique de fibres varie globalement de 23% à 29% pour un taux théorique recherché de 28%. En outre, les taux de porosité sont assez élevés et varient de 1,6% à 10,7%. Ces variations sont dues essentiellement aux hétérogénéités des non-tissés. En effet, les non-tissés fabriqués sont susceptibles de présenter une dispersion, non seulement en termes de masse surfacique et de taux de fibres mais aussi en termes de distribution des fibres [99]. Il n'y a toutefois pas de corrélation directe entre la dispersion des masses surfaciques des non-tissés (Figure 3.1) et celle des porosités ou taux de fibres dans les plaques composites.

2. Comportement mécanique des composites à renforts non-tissés

Les matériaux composites ont été caractérisés sous deux sollicitations différentes : traction uniaxiale et flexion 3-points. Le comportement mécanique a été étudié dans les deux directions CD et MD des renforts non-tissés.

2.1. Comportement en traction des composites à renforts non-tissés

2.1.1. Analyse des résultats

Les courbes de comportement en traction uniaxiale des dix composites étudiés sont résumées dans la Figure 3.7.

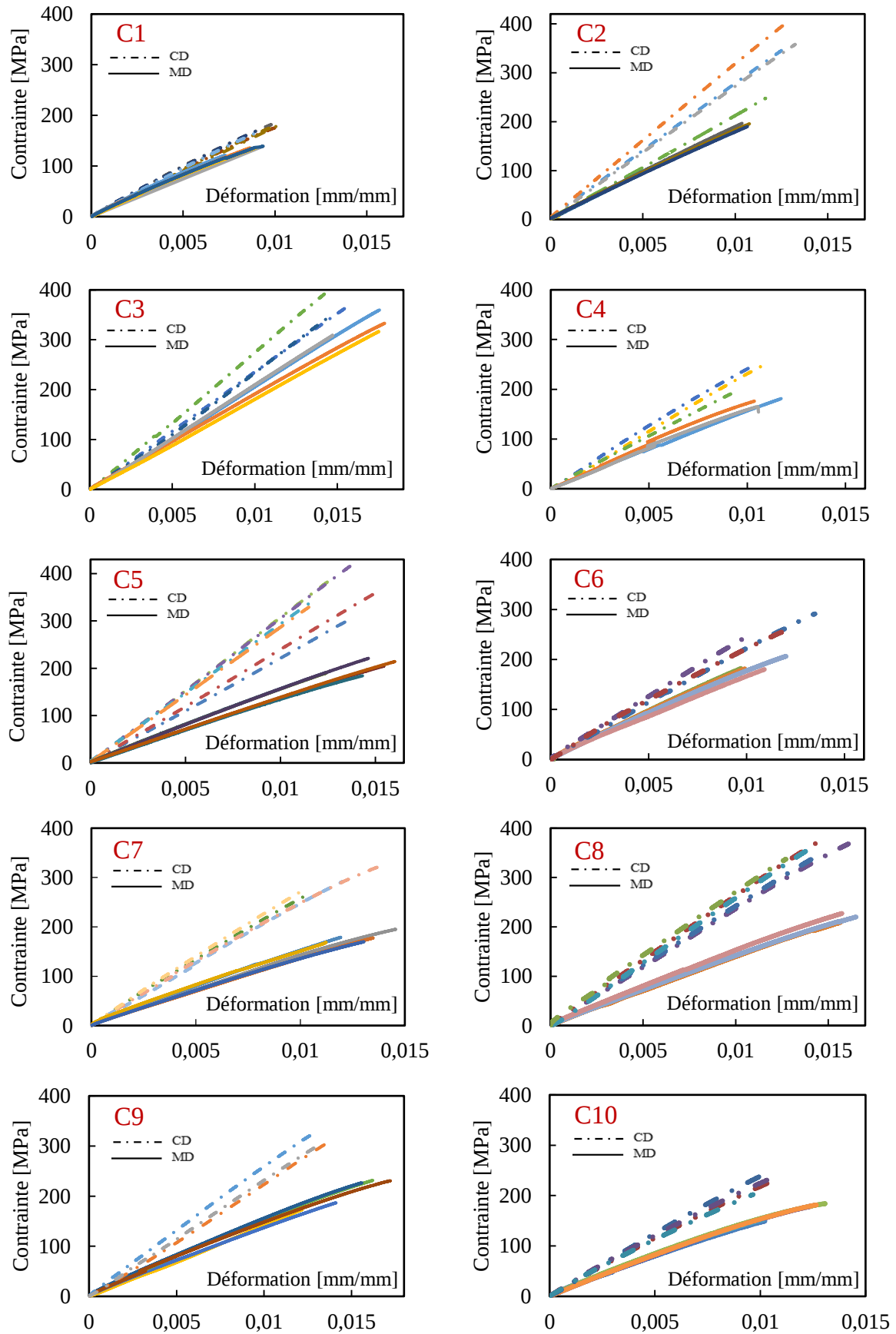


Figure 3. 7: Courbes de contrainte-déformation des composites C1 à C10

L'évolution de la contrainte en fonction de la déformation est similaire pour les dix matériaux étudiés. La réponse des composites est globalement linéaire élastique et marquée par une rupture fragile. Cependant, les courbes contrainte-déformation montrent une différence entre le comportement des éprouvettes testées dans le sens CD et celles testées dans le sens MD. Les contraintes à rupture dans le sens CD sont plus élevées. Il est important de noter aussi une plus forte dispersion des résultats dans le sens CD pour un même composite (cas des composites C2, C3, C5, C8 et C9). Cette dispersion peut être attribuée à l'inhomogénéité due aux taux de porosités élevés et à la distribution de l'orientation des fibres dans ces composites.

Afin de mieux comprendre les différences de comportement de ces matériaux, la localisation de la rupture dans la longueur de l'éprouvette et les faciès de rupture ont été étudiés. La Figure 3.8 montre des exemples d'éprouvettes rompues dans différentes zones de la longueur utile. La rupture de la plupart des éprouvettes se localise dans la zone utile. Par ailleurs, la concentration des contraintes dans les zones proches des mors et des talons est susceptible de provoquer la rupture dans ces zones (les éprouvettes rompues dans les zones proches des mors ont été exclues de l'étude). Pour une sollicitation dans la direction CD ou MD, la surface de rupture est nette et quasi-perpendiculaire à la direction de sollicitation. Ces observations permettent de justifier le comportement à rupture type fragile des composites étudiés. En outre, les faciès de rupture, dans l'épaisseur de la section des éprouvettes, ont été observés sous MEB.

La Figure 3.9 présente les faciès de rupture du composite C3. Les observations à fort grossissement montrent des fibres bien imprégnées par la résine. Ceci permet de mettre en évidence une bonne adhésion entre les fibres et la matrice. Les clichés pris dans le sens MD mettent en évidence une légère plasticité de la matrice. Celle-ci pourrait avoir donc une influence sur les propriétés des composites dans ce sens. Dans le sens CD, il est clair que le comportement est lié à la rupture des fibres. Cependant, malgré un rapport d'aspect (Longueur/Diamètre) élevé ($>>10^3$), les faciès étudiés montrent quelques traces de déchaussement des fibres.

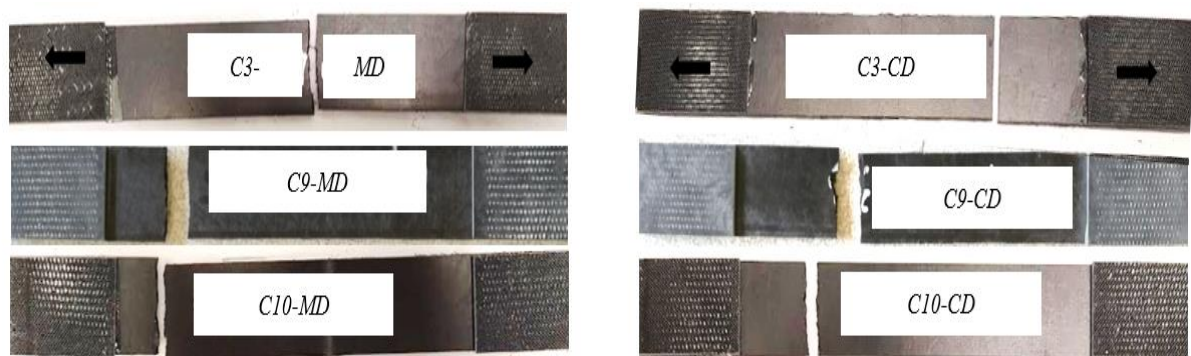


Figure 3. 8: Exemple d'éprouvettes après rupture en traction

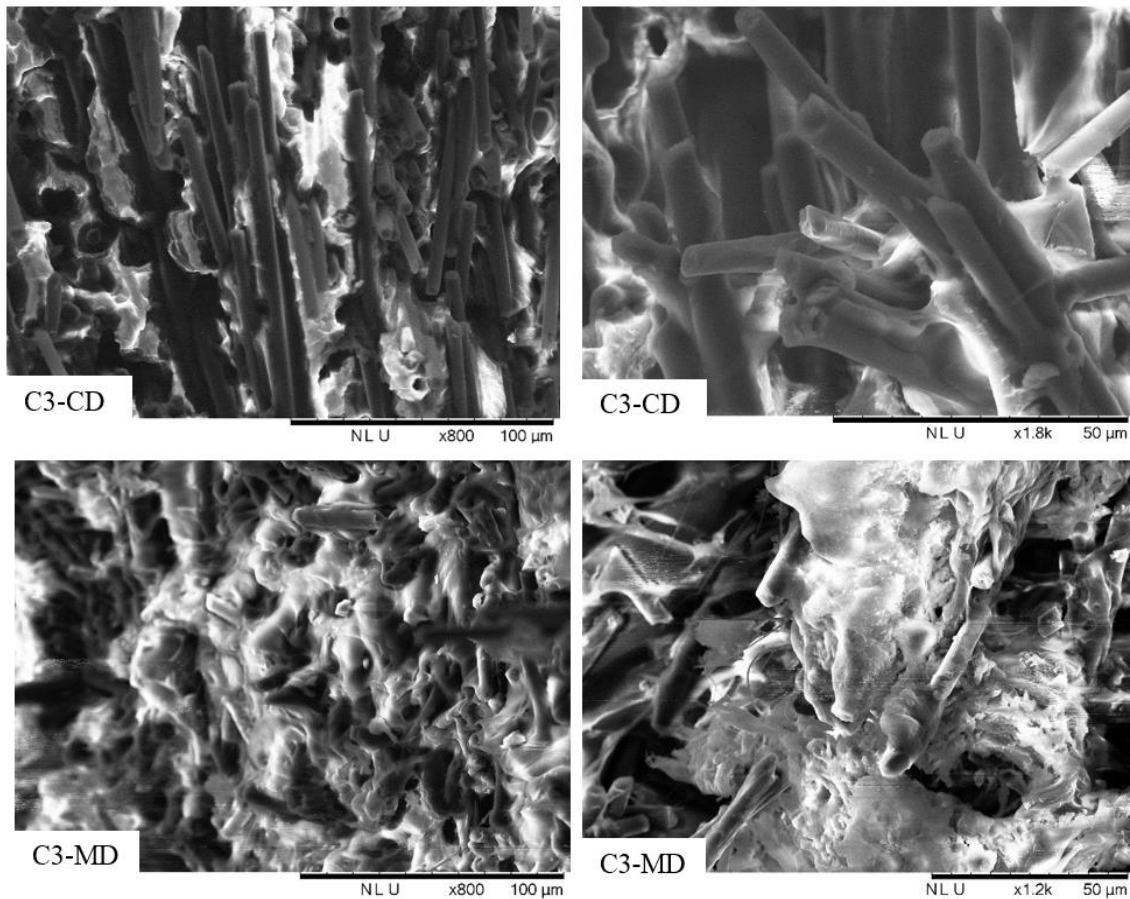


Figure 3. 9: Observations MEB des faciès de rupture sens CD et MD du composite C3

2.1.2. Propriétés mécaniques en traction

Les essais de caractérisation mécanique en traction uniaxiale ont permis de déterminer les propriétés mécaniques élastiques des matériaux et les contraintes à la rupture. Afin de s'affranchir de l'influence du taux de fibres, ces propriétés (déterminées à partir des courbes contrainte-déformation de la Figure 3.7) ont été normalisées à un $V_f = 28\%$ selon les équations suivantes :

$$E(\text{MPa}) = E_{\text{exp}}(\text{MPa}) (0,28/VF)$$

$$\sigma(\text{MPa}) = \sigma_{\text{exp}}(\text{MPa}) (0,28/VF)$$

Avec :

- E_{exp} : Modules déterminés à partir des courbes contrainte-déformation (Figure 3.7).
- σ_{exp} : Contraintes déterminées à partir des courbes contrainte-déformation (Figure 3.7).
- VF : Taux de fibres déterminés expérimentalement (Figure 3.5 et 3.6).

2.1.2.1. Propriétés des composites en fonction des directions de sollicitation (MD/CD)

Les valeurs du module d'élasticité, de contrainte à la rupture et de déformation sont résumées dans le Tableau A.2 de l'Annexe II. Les histogrammes des Figures 3.10, 3.11 et 3.12 résument les résultats des essais. Ces résultats montrent que les modules moyens varient de 22000MPa à 33000MPa dans le sens CD et de 15000MPa à 27000MPa dans le sens MD. Quant aux résistances à la rupture, elles varient de 200MPa à 500MPa dans le sens CD et de 150MPa à 430MPa dans le sens MD.

L'analyse de ces propriétés en fonction de la direction de sollicitation montre une anisotropie. En effet, les dix composites présentent des propriétés mécaniques plus élevées dans le sens CD. Cette anisotropie a été observée précédemment à l'échelle des non-tissés lors de la détermination de la distribution de l'orientation des fibres. Par ailleurs, ces résultats prouvent une conservation de cette distribution même après la thermocompression. Il sera donc intéressant de faire intervenir la distribution des fibres déterminée à l'échelle microscopique dans la prédiction des propriétés de ces composites (voir paragraphe 4).

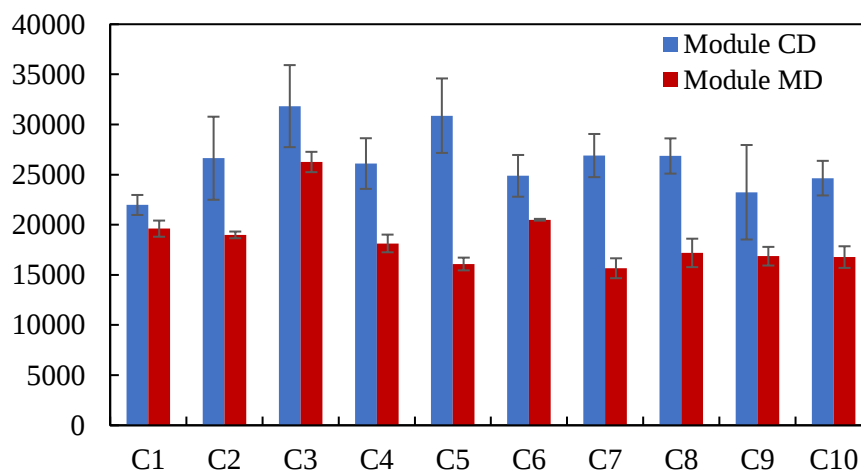


Figure 3. 10: Histogramme de comparaison des modules (MPa) des composites de 1 à 10

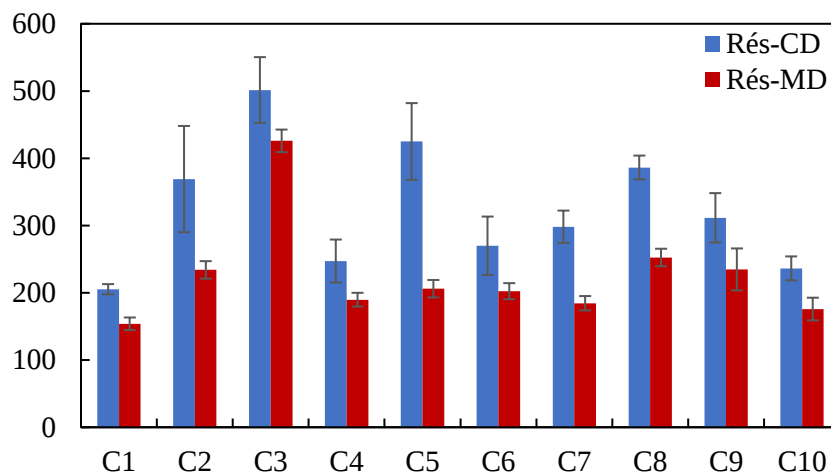


Figure 3. 11: Histogramme de comparaison des résistances (MPa) des composites de 1 à 10

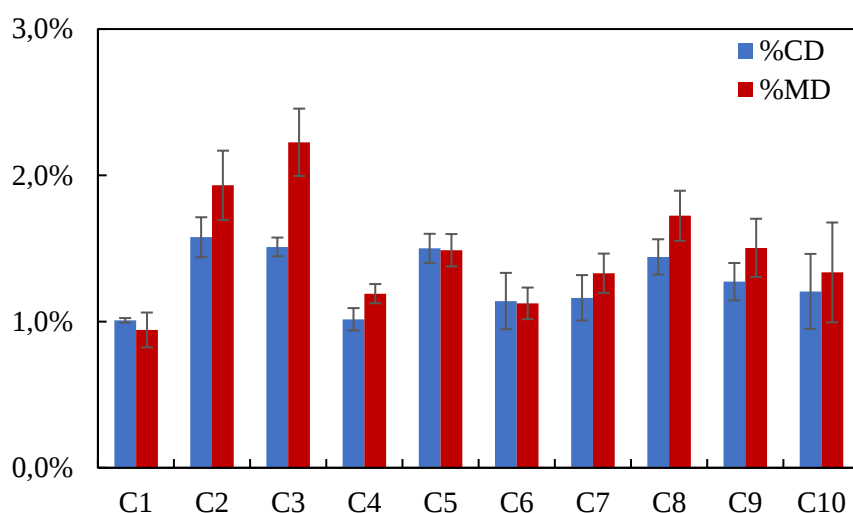


Figure 3. 12: Histogramme de comparaison des déformations des composites de 1 à 10

2.1.2.2. Influence du mélange de fibres et de longueurs

En se référant au Tableau 3.2, le plan d'expériences peut être divisé en 3 groupes. Le premier groupe correspond aux composites C1, C2 et C3. Ces composites sont renforcés de non-tissés en 100% de chaque type de fibre et un mélange de longueurs. Grâce aux meilleures propriétés mécaniques de la fibre IM7 (Tableau 2.1), le C3 présente le module et la résistance à la rupture les plus élevés dans les deux directions CD et MD.

	Fibres			Longueur fibres (mm)		
	T300	T700	IM7	50	80	110
C1	1	0	0	0,1665	0,667	0,1665
C2	0	1	0	0,1665	0,165	0,667
C3	0	0	1	0,667	0,1665	0,1665
C4	0,5	0,5	0	1	0	0
C5	0	0,5	0,5	0	1	0
C6	0,5	0	0,5	0	0	1
C7	0,333	0,333	0,333	0,5	0,5	0
C8	0,1665	0,667	0,1665	0	0,5	0,5
C9	0,1665	0,165	0,667	0,5	0	0,5
C10	0,667	0,1665	0,1665	0,333	0,333	0,333

Tableau 3. 2: Plan double mélanges : longueurs et types de fibres

Le second groupe correspond aux composites C4, C5 et C6. Dans ce cas, les composites sont renforcés par des non-tissés en 100% de chaque longueur et un mélange 50/50 de fibres. Le module est quasi le même dans le sens MD. En revanche dans le sens CD les meilleures

propriétés sont obtenues pour le C5. La longueur des fibres de 80 mm et la présence de la fibre IM7 dans les mélanges augmentent le module ainsi que la résistance dans ce sens.

Le troisième groupe correspond au reste du plan d'expériences (C7, C8, C9 et C10). Il s'agit d'un mélange à la fois de types et de longueurs de fibres. Dans ce cas, les propriétés élastiques des composites sont très proches dans une même direction de sollicitation. Le mélange des longueurs et du type de fibres stabilise le module d'élasticité à une valeur moyenne de l'ordre de 28000MPa dans le sens CD et de 18000MPa dans le sens MD. Ces valeurs sont proches des propriétés du composite C2 renforcé de fibres haute résistance T700.

Cependant, les propriétés à la rupture dépendent toujours des propriétés des fibres. En effet, la résistance à la rupture est plus importante, dans les deux sens CD et MD, pour les composites C8 et C9. Ces composites renferment le pourcentage le plus élevé de fibres ayant les résistances les plus élevées (T700 et IM7). En revanche, malgré un taux très important en fibre IM7, les propriétés du C9 restent moins élevées que celles du C8 dans les deux sens. Ceci peut être lié à l'influence des longueurs des fibres principalement de 50mm et 110mm. Il est clair que l'absence d'un pourcentage élevé d'une longueur moyenne des fibres de 80mm contribue à de moins bonnes propriétés mécaniques.

Globalement, une influence négative de la présence majoritaire (proportions $\geq 50\%$) de la fibre T300 peut être observée sur les performances. En effet, l'augmentation des proportions de cette fibre (ayant de faibles propriétés mécaniques par rapport aux fibres T700 et IM7) dans un mélange provoque la chute des propriétés mécaniques. Ceci peut clairement être observé pour les composites C1, C4, C6 et C10, constitués majoritairement de fibres T300.

Par ailleurs, les matériaux les moins performants mécaniquement présentent des déformations en rupture plus faibles, proches de 1% tandis que tous les autres composites ont des déformations en rupture plus proches de 1,5%.

2.2. Comportement en flexion 3-points des composites à renforts non-tissés

2.2.1. Analyse des résultats

Les courbes de comportement en flexion 3-points des dix composites étudiés sont résumées dans la Figure 3.13. Les courbes représentent l'évolution de la contrainte de flexion en fonction de la déformation de flexion. Ces deux propriétés ont été calculées à partir des courbes charge en fonction de la flèche (Voir Chapitre 2). L'évolution de la contrainte en fonction de la déformation est similaire pour les dix matériaux étudiés. Les composites sollicités en flexion 3-points présentent un comportement linéaire élastique au début du chargement suivi d'une chute progressive de rigidité accompagnée, en même temps d'une augmentation de la déformation. Cette chute s'accroît jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

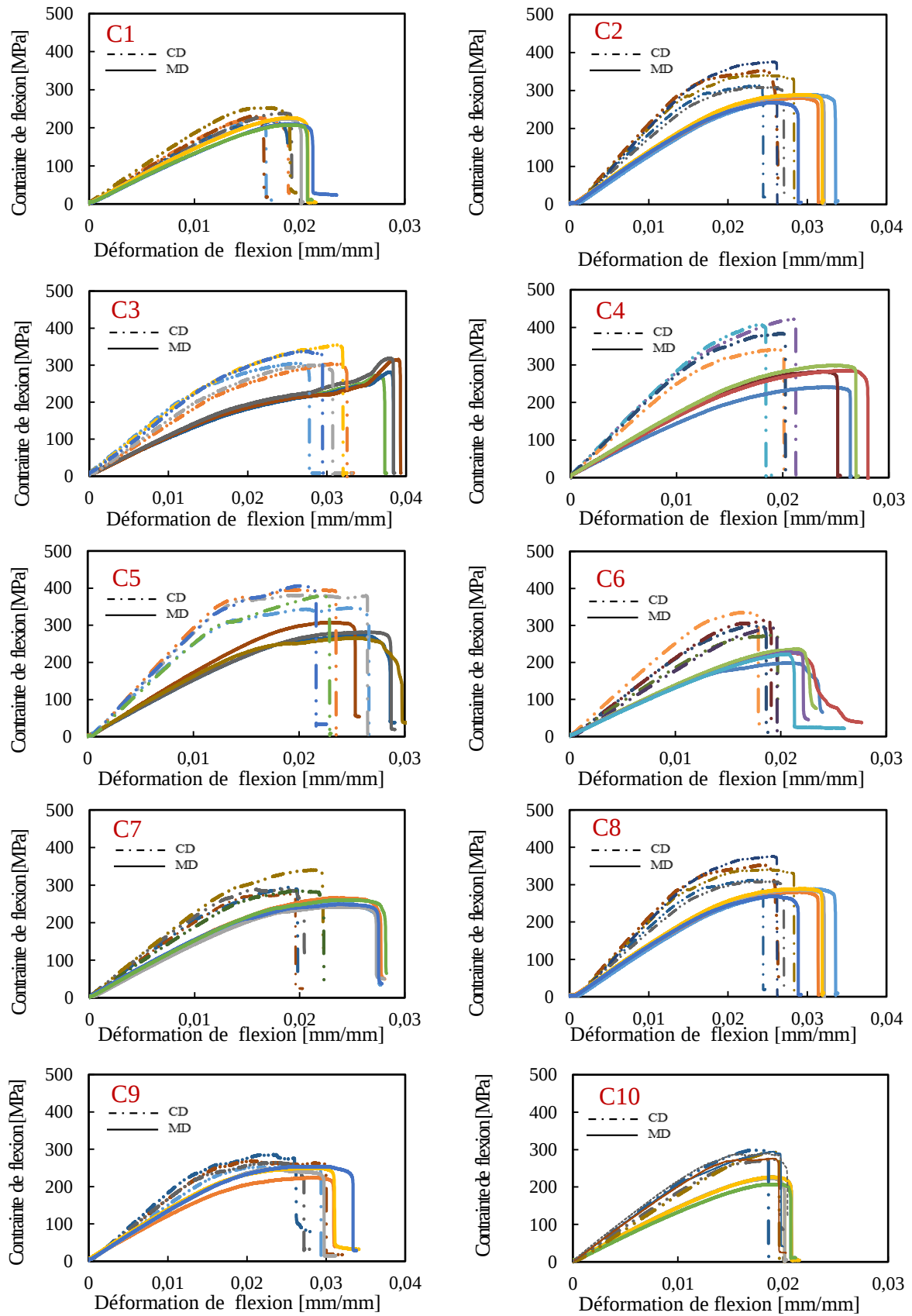


Figure 3.13: Courbes de contrainte-déformation de flexion des composites C1 à C10

Pour la plupart des composites, la rupture est brutale et le comportement est fragile dans les deux directions de sollicitation CD et MD. Cependant, les composites C3, C5 et C9 présentent un comportement différent des autres. Ce comportement est marqué par une variation de la contrainte de flexion avant la rupture. Par ailleurs, la face supérieure a été filmée au cours de l'essai. La vidéo a permis de montrer que cette variation de contrainte est synchronisée avec l'apparition de plis de compression sur la face supérieure de l'éprouvette (Figure 3.14).

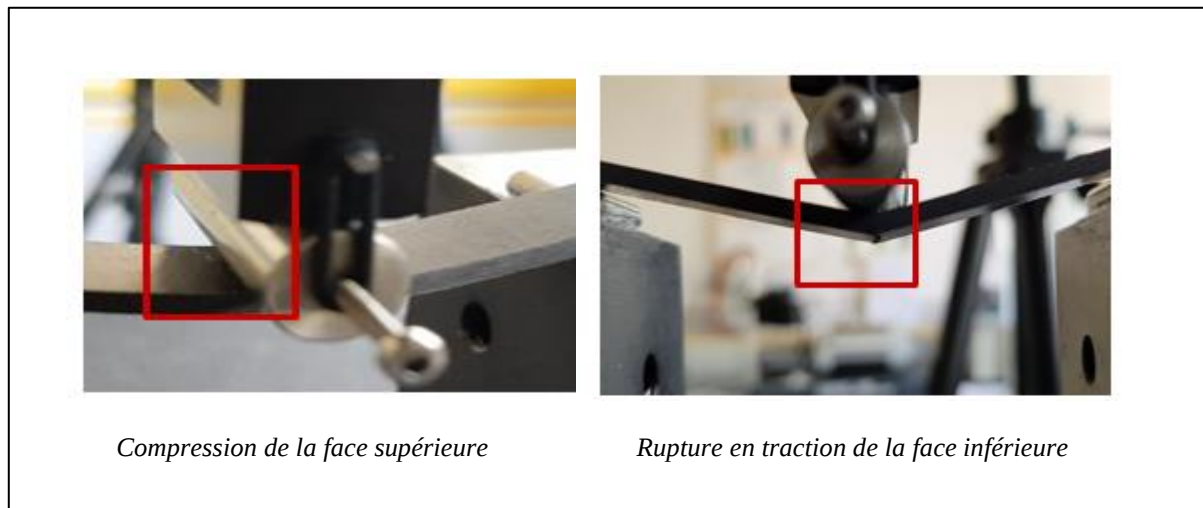


Figure 3. 14: Observation des faces supérieure et inférieure au cours d'un essai de flexion

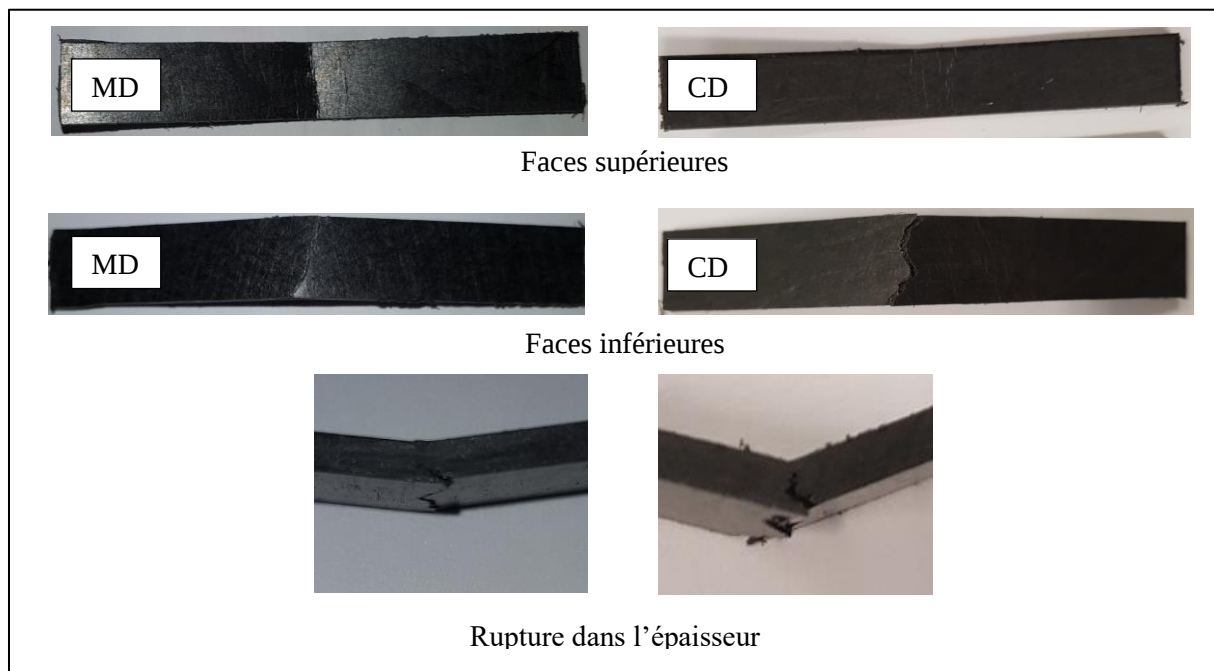


Figure 3. 15: Eprouvettes de flexion rompues

Il est important de noter qu'en raison de la complexité de la combinaison des contraintes locales appliquées sur la face supérieure des échantillons et de la petite taille des éprouvettes de flexion, les courbes de comportement montrent une dispersion des résultats plus importante que celle observée en traction. Toutefois, la rupture en traction des plis inférieurs est le mode de rupture dominant pour les différents matériaux dans les deux directions de sollicitation (Figure 3.14).

La Figure 3.15 montre les faces supérieures et inférieures ainsi que l'épaisseur des éprouvettes de flexion après rupture dans les sens CD et MD. Le sens MD est caractérisé par une rupture en traction sur la moitié de l'épaisseur. En revanche le sens CD présente une rupture sur la quasi-totalité de l'épaisseur. La différence entre ces deux modes de rupture est due à l'anisotropie des renforts non-tissés.

2.2.2. Propriétés mécaniques en flexion 3-points

Les propriétés des composites en flexion ont été aussi normalisées à un $V_f=28\%$ afin de s'affranchir de l'influence du taux de fibres et de pouvoir comparer les résultats. Les valeurs des modules, des contraintes et des déformations de flexion sont résumées dans le Tableau A.3 de l'Annexe II.

Les Figures 3.16, 3.17 et 3.18 montrent que les modules varient de 19000MPa à 29000MPa dans le sens CD et de 15000MPa à 20000MPa dans le sens MD. Comparés aux résultats des essais de traction les modules de flexion sont légèrement moins importants dans les deux directions de sollicitation. Tandis que les contraintes sont plus élevées par rapport aux contraintes à la rupture en traction. Celles-ci varient de 270MPa à 520MPa dans le sens CD et de 220MPa à 375MPa dans le sens MD. Les déformations de flexion valent 1,5 fois les déformations à la rupture en traction.

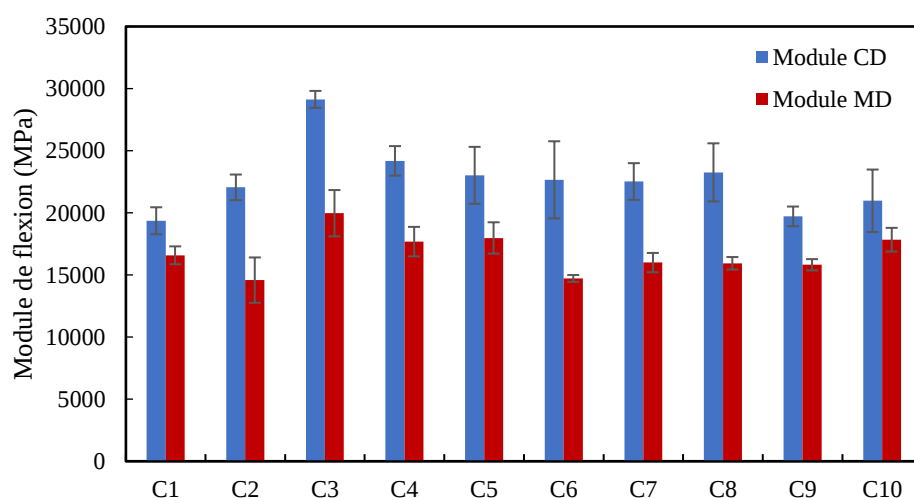


Figure 3. 16: Histogramme de comparaison des modules de flexion des composites C1 à C10

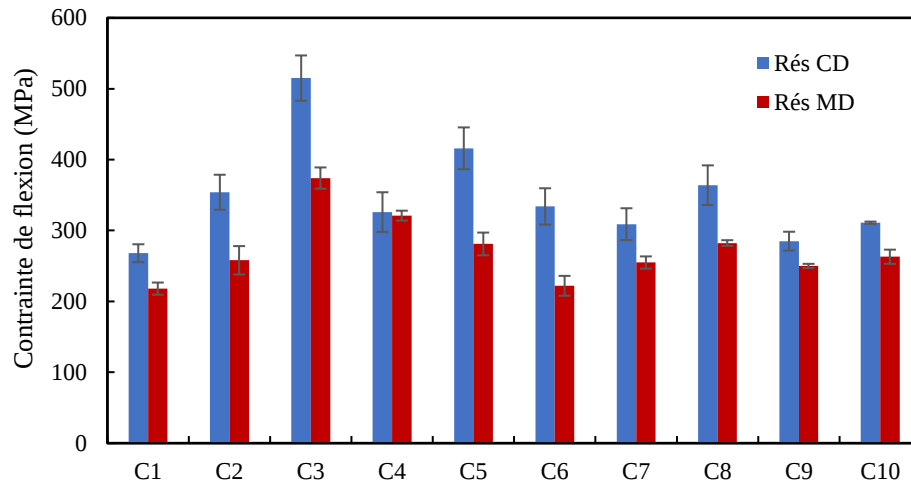


Figure 3. 17: Histogramme de comparaison des contraintes de flexion des composites C1 à C10

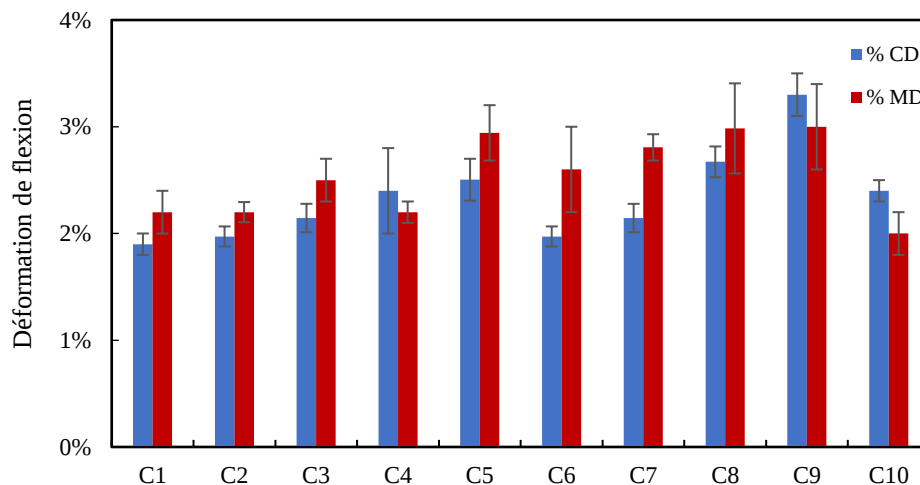


Figure 3. 18: Histogramme de comparaison des déformations de flexion des composites C1 à C10

Ces différences de propriétés s'expliquent par le fait que les zones caractérisées en flexion et en traction ne sont pas les mêmes. Le module d'élasticité déterminé en traction représente la rigidité moyenne de l'ensemble de la zone utile de l'éprouvette de longueur 150mm. Alors qu'en flexion cette même rigidité est mesurée seulement entre les points d'appuis et le point d'application de la force, soit sur une longueur utile de 64mm. En outre, si le comportement du composite n'est pas homogène dans l'ensemble de l'éprouvette et varie localement, les propriétés caractérisées seront alors dépendantes de la zone pour laquelle ces propriétés sont identifiées.

Afin de mieux comprendre l'influence des mélanges des fibres (de propriétés différentes) sur les propriétés des composites, une analyse du plan d'expériences en composantes principale et par régression linéaire multiple a été faite. Il est important de noter que cette analyse ne prendra en compte que les résultats de caractérisation des composites en traction.

3. Influence de la variation des propriétés des fibres : analyses statistiques

Afin de quantifier l'effet des facteurs du plan d'expériences (type et longueur de fibres) sur les propriétés mécaniques des composites, deux analyses statistiques ont été réalisées sur les résultats des essais de traction : une Analyse en Composantes Principales (ACP) et une Analyse par régression multilinéaire.

La Figure 3.19 résume la démarche globale des analyses et présente les différents paramètres d'entrée ainsi que les propriétés des composites de sortie. L'analyse a été réalisée sur toutes les éprouvettes testées en traction afin d'intégrer la dispersion des résultats.

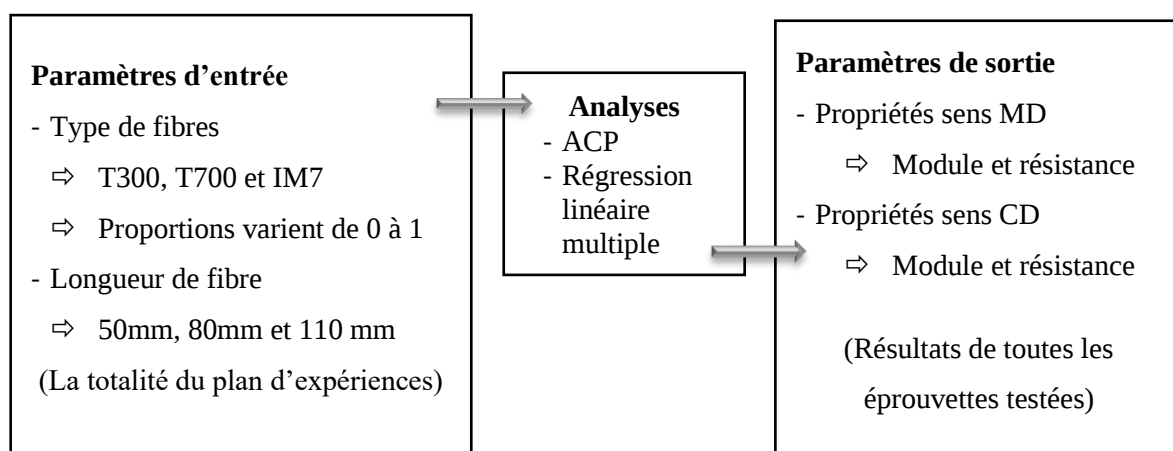


Figure 3. 19: Schéma global des paramètres d'entrée et de sortie des analyses

3.1. Analyse en composantes principales (ACP)

3.1.1. Méthodologie

L'ACP est une méthode d'analyse de données particulièrement efficace pour synthétiser une masse importante d'informations et en faire ressortir l'essentiel. C'est une analyse factorielle, en ce sens qu'elle produit des facteurs qui sont des combinaisons linéaires des variables initiales, hiérarchisées et indépendantes les unes des autres [100-101].

Il faut souligner que les termes « Composantes principales » ou « Axes factoriels », désignent exactement la même chose. Il s'agit dans la présente étude des propriétés mécaniques des composites dans les sens CD et MD. La détermination des composantes principales ou le choix des axes de projection repose sur le pourcentage d'informations apporté par cet axe. Les axes ayant les pourcentages de représentation des résultats les plus élevés sont les axes les plus représentatifs dans l'étude. L'interprétation des résultats de l'ACP peut être menée en analysant les corrélations entre les variables et les facteurs, et en observant le positionnement précis de chacun par rapport aux axes.

3.1.2. Résultats

Dans cette étude, les analyses ont été effectuées en utilisant un logiciel appelé «TANAGRA» [102]. L'analyse commence par la détermination des composantes principales. La Figure 3.20 présente le nombre de composantes ainsi que le pourcentage cumulé de la variance. La Figure 3.21 montre la projection des variables de l'étude sur les axes 1 et 2, choisis en fonction de leur pourcentage de représentation des résultats. Toutes les variables sont limitées par un cercle factoriel de rayon unité. Ce cercle de corrélation sert à obtenir une vue synthétique du positionnement des variables par rapport aux axes. Par ailleurs, plus ces variables sont proches du cercle mieux elles sont représentées. Ce cercle permet une visualisation immédiate des attractions et des oppositions entre les variables.

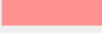
Axis	Eigen value	% explained	Histogram	% cumulated
1	5,905722	31,08%		31,08%
2	4,149895	21,84%		52,92%
3	3,201150	16,85%		69,77%
4	3,107641	16,36%		86,13%
5	1,117242	5,88%		92,01%
6	0,774047	4,07%		96,08%
7	0,446498	2,35%		98,43%
8	0,134417	0,71%		99,14%
9	0,078103	0,41%		99,55%
10	0,060029	0,32%		99,87%
11	0,013969	0,07%		99,94%
12	0,011287	0,06%		100,00%

Figure 3. 20: Diagramme de détermination des composantes principales

3.1.2.1. Influence des variables sur les propriétés dans le sens CD

Les paramètres d'entrée en termes de type et de longueur de fibres ont une influence sur les propriétés finales du matériau. Selon la Figure 3.21, on constate que les fibres de type IM7 et T700 de longueur 80 mm ainsi que la longueur 80mm sont les variables les plus proches du module et de la résistance à la rupture dans le sens CD. Cela signifie que l'augmentation des proportions de T700-80 et/ou d'IM7-80 améliore ces propriétés. Par opposition, la fibre T300 est la plus éloignée, l'augmentation donc de ses proportions provoque la chute des propriétés dans ce sens. La longueur 110 est orthogonale aux propriétés. Par conséquent, elle n'a aucune influence sur les propriétés des composites dans ce sens.

3.1.2.1. Influence des variables sur les propriétés dans le sens MD

La résistance dans le sens MD est influencée par les mêmes paramètres que le module et la résistance dans le sens CD. Cependant, le module MD est influencé par la présence des fibres IM7 et T300 de longueur 110mm et de la fibre IM7 de longueur 50mm.

En conclusion, cette analyse a permis de confirmer les conclusions déjà établies sur les résultats expérimentaux dans le paragraphe (2.1.2). Il y a un optimum de propriété dans la direction CD. Les propriétés mécaniques des composites dans cette direction sont influencées par la présence des fibres T700 et IM7 ainsi que la longueur 80mm. Par ailleurs, l'analyse en composantes principales a permis d'avoir une vue globale de l'influence des paramètres d'entrée du plan d'expériences (types et longueurs de fibres) sur les propriétés mécaniques des composites. Pour comprendre au mieux et pouvoir pondérer l'effet de ces paramètres, une étude du plan d'expériences par régression linéaire multiple a été proposée.

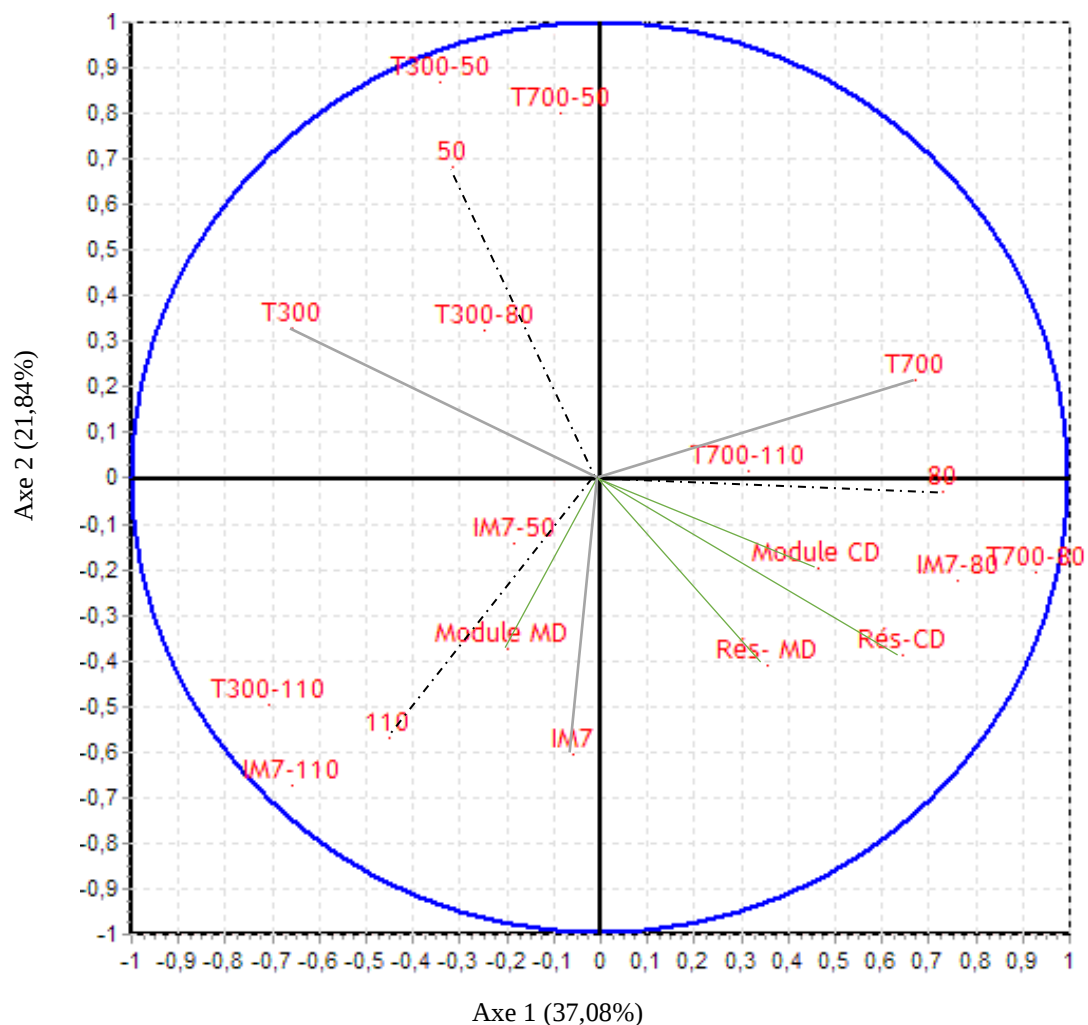


Figure 3. 21: Analyse en composantes principales des différents paramètres et projection sur le cercle factoriel de corrélation

3.2. Régression linéaire multiple

Les modules d'élasticité et les résistances à la rupture en traction des matériaux composites étudiés ont été modélisés par régressions linéaires multiples. Le type de fibres ainsi que la longueur sont les deux facteurs de l'étude. Quelle que soit la réponse étudiée (module d'élasticité CD et MD et résistance à la rupture CD et MD), une régression linéaire simultanée en fonction de ces facteurs paraît compliquée. Afin de simplifier l'étude, la régression suit deux étapes : une étape mettant en évidence l'influence du type des fibres et une deuxième étape mettant en évidence l'influence des longueurs.

Généralement, le module d'élasticité et la résistance à la rupture des matériaux composites sont exprimés en fonction de la contribution des fibres corrigée par un facteur de forme « η » et de la contribution de la matrice (Loi des mélanges Equation 3.0). Dans cette étude une unique matrice a été utilisée pour la fabrication de la totalité des matériaux avec un taux volumique fixe.

$$E_c = \eta V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (3.0)$$

3.2.1. Méthodologie

Cette méthode repose sur la loi des mélanges modifiée par la prise en compte d'un facteur de forme tenant en compte de l'orientation des fibres et de la longueur. En se basant sur les résultats du plan d'expériences, la première régression a été réalisée sur les réponses X correspondantes à la contribution des fibres en fonction du type des fibres (X prendra les valeurs des modules CD et MD et des résistances CD et MD). La contribution des fibres peut être déduite par la suppression de la contribution de la matrice des résultats expérimentaux (Equation 3.1).

L'équation (3.2) correspond au modèle de régression en fonction des coefficients des fibres dans le plan d'expériences (F_1 : T300, F_2 : T700, F_3 : IM7). C'est l'expression de la propriété X (module ou résistance) en fonction de la composition de chaque composite.

$$X_{\text{Cont-fibre-exp}} = X_{\text{expérimentale}} - X_{\text{Contribution matrice}} \quad (3.1)$$

$$X_{\text{Cont-fibres-Reg}} = \sum_{i=1}^3 (\text{coeff de régression} * F_i) \quad (3.2)$$

$$R_{\text{longueur}} = (X_{\text{Cont-fibre-exp}}) / (X_{\text{Cont-fibres-Reg}}) \quad (3.3)$$

$$\text{Coeff}_{\text{longueur}} = \sum_{i=1}^3 (\text{coeff de régression} (R_{\text{longueur}}) * L_i) \quad (3.4)$$

Le rapport, R_{longueur} , entre les valeurs expérimentales et prédites est supposé correspondre à la contribution des longueurs des fibres (Equation 3.3). Le $\text{Coeff}_{\text{longueur}}$ a été calculé ensuite

par une régression linéaire sur le $R_{longueur}$ en fonction des proportions des longueurs des fibres dans le plan d'expériences, (L_1 (50mm), L_2 (80mm) et L_3 (110mm) selon l'Equation 3.4.

La réponse prédite est enfin exprimée en fonction de la contribution des fibres (en fonction des facteurs type et longueur) et de la contribution de matrice (Equation 3.5).

$$X_{Reg} = (Coeff_{longueur} * X_{Cont-fibres-Reg}) + X_{Contribution\ matrice} \quad (3.5)$$

On retrouve ici la forme bien connue de l'Equation 3.0.

La significativité des coefficients de régression a été analysée en fonction de la probabilité : p_value . Cette dernière permet de tester statistiquement la nullité des coefficients, c'est-à-dire l'hypothèse qu'un facteur ne produit aucun effet sur la réponse.

Afin de juger la pertinence des résultats des prédictions, deux cas peuvent être observés :

- 1^{er} Cas ($p_value < 5\%$) : le facteur est jugé significatif et le coefficient est statistiquement différent de zéro.
- 2nd Cas ($p_value > 5\%$) : le facteur est jugé non-significatif et le coefficient est statistiquement nul.

3.2.2. Résultats de régression

3.2.2.1. Régression linéaire multiple sur le module

Les résultats de la régression linéaire multiple sont résumés dans les Tableaux 3.3 et 3.4 pour le module CD et les Tableaux 3.5 et 3.6 pour le module MD. Ces résultats permettent de calculer le module obtenu par régression selon l'Equation (3.5) et de le comparer au module obtenu expérimentalement. La comparaison est représentée dans les Figures 3.20 et 3.21 par la moyenne sur le nombre d'éprouvettes testées pour chaque composite.

Facteur	Coeff (MPa)	Erreur-type	Probabilité	Seuil inf de confiance	Seuil sup de confiance
T300	19676	1058	5,49E-21	17535	21816
T700	25462	937	5,96E-27	23567	27358
IM7	28630	1130	7,80E-26	26344	30915

Tableau 3. 3: Tableau des significativités de l'influence du facteur type sur le module CD

Facteur	Coefficients	Erreur-type	Probabilité	Seuil inf de confiance	Seuil sup de confiance
50	1,030	0,042	3,45E-25	0,945	1,116
80	1,053	0,034	4,07E-29	0,985	1,122
110	0,922	0,035	1,15E-26	0,853	0,992

Tableau 3. 4: Tableau des significativités de l'influence du facteur longueur sur le module CD

<i>Facteur</i>	<i>Coeff (MPa)</i>	<i>Erreur-type</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Seuil inf de confiance</i>	<i>Seuil sup de confiance</i>
T300	16076	580	2,76E-27	14904	17248
T700	15407	513	1,46E-28	14368	16445
IM7	17457	619	1,47E-27	16206	18709

Tableau 3. 5: Tableau des significativités de l'influence du facteur type sur le module MD

<i>Facteur</i>	<i>Coefficients</i>	<i>Erreur-type</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Seuil inf de confiance</i>	<i>Seuil sup de confiance</i>
50	0,952	0,038	8,90E-26	0,876	1,029
80	0,984	0,030	6,75E-30	0,923	1,045
110	1,053	0,031	1,06E-30	0,991	1,116

Tableau 3. 6: Tableau des significativités de l'influence du facteur longueur sur le module MD

En se basant sur les valeurs p_value (colonne probabilité des Tableaux 3.3 à 3.6), les différents coefficients associés aux facteurs de l'étude sont jugés significatifs. Les résultats de régression dans le sens CD montrent une influence, très importante de la présence des fibres T700 et IM7 dans les mélanges. Celle-ci est traduite par des coefficients très élevés par rapport à la T300. En outre, la régression linéaire sur les valeurs de $R_{longueur}$ par rapport aux longueurs des fibres permet de mettre en évidence l'influence de la longueur 80mm sur le module dans le sens CD. Cette influence est traduite par un coefficient supérieur à 1. Par conséquent, la correction du modèle de régression par le coefficient attribué à la longueur a permis une bonne représentation des résultats expérimentaux par le modèle (Figure 3.22).

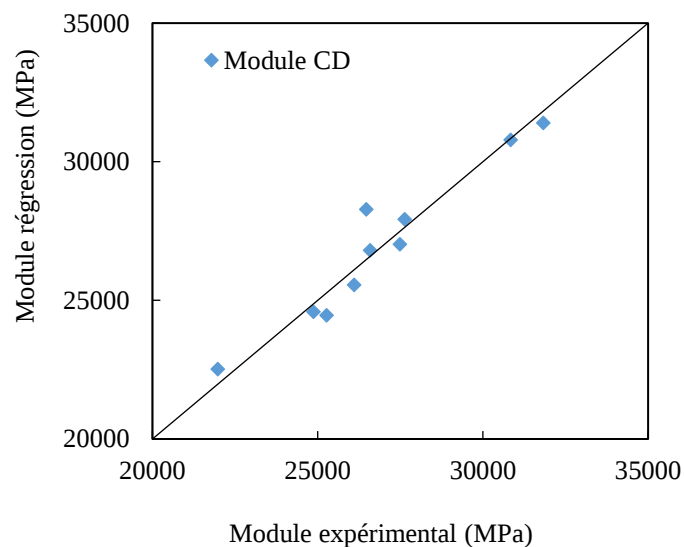


Figure 3. 22: Comparaison du module CD obtenu par régression au module expérimental

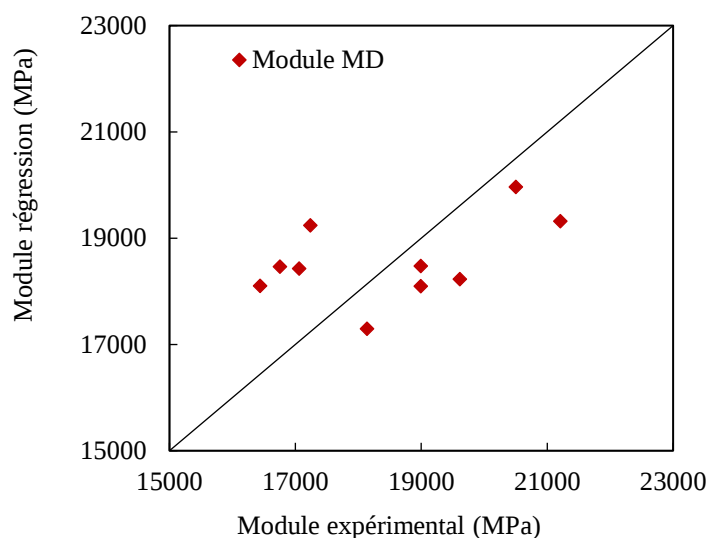


Figure 3. 23: Comparaison du module MD obtenu par régression au module expérimental

Les résultats de régression dans le sens MD montrent des coefficients de régression en fonction du type des fibres très proches. Les contributions des fibres ont les mêmes influences sur le module MD. D'après le Tableau 3.6, la longueur 110 mm a une influence plus importante par rapport aux autres longueurs sur le module MD.

Pour des coefficients et un modèle jugés significatifs, les résultats obtenus par régression sur le module MD sont surestimés pour quatre composites et sous-estimés pour le reste par rapport au module expérimental (Figure 3.23). Le module MD dépend ainsi des propriétés des fibres et des longueurs. Par ailleurs, il pourrait être influencé par les propriétés de la matrice et l'architecture du renfort.

3.2.2.2. Régression linéaire multiple sur la résistance à la rupture

Les résultats de la régression linéaire multiple sont résumés dans les Tableaux 3.7 et 3.8 pour la résistance CD et les Tableaux 3.9 et 3.10 pour la résistance MD. Ces résultats permettent de calculer la résistance obtenue par régression selon l'Equation (3.5) et de la comparer aux résultats expérimentaux. La comparaison est représentée dans les Figures 3.24 et 3.25. En se basant sur les résultats des p_value , les différents coefficients associés aux facteurs de l'étude sont jugés significatifs.

Facteur	Coeff (MPa)	Erreur-type	Probabilité	Seuil inf de confiance	Seuil sup de confiance
T300	88	22	2,10E-04	45	132
T700	320	19	2,31E-19	281	358
IM7	398	23	7,67E-20	351	445

Tableau 3. 7: Tableau des significativités de l'influence du facteur type sur la résistance CD

Facteur	Coefficients	Erreur-type	Probabilité	Seuil inf de confiance	Seuil sup de confiance
50	0,886	0,092	8,27E-12	0,70	1,07
80	1,272	0,074	8,54E-20	1,12	1,42
110	0,883	0,075	2,47E-14	0,73	1,04

Tableau 3. 8: Tableau des significativités de l'influence du facteur longueur sur la résistance CD

Facteur	Coeff (MPa)	Erreur-type	Probabilité	Seuil inf de confiance	Seuil sup de confiance
T300	72	10	7,22E-09	52	92
T700	174	9	3,87E-22	156	191
IM7	230	10	1,45E-23	208	251

Tableau 3. 9: Tableau des significativités de l'influence du facteur type sur la résistance MD

Facteur	Coefficients	Erreur-type	Probabilité	Seuil inf de confiance	Seuil sup de confiance
50	1,016	0,068	1,19E-17	0,877	1,154
80	0,994	0,055	1,27E-20	0,883	1,105
110	1,019	0,056	1,05E-20	0,906	1,131

Tableau 3. 10: Tableau des significativités de l'influence du facteur longueur sur la résistance MD

Les résultats de régression dans les sens CD et MD montrent une forte influence de la présence des fibres T700 et IM7 dans les mélanges. Celle-ci est marquée par des coefficients quatre fois plus importants dans le sens CD et trois fois plus importants dans le sens MD, que ceux de la T300. En outre, la régression linéaire sur les valeurs de $R_{longueur}$ par rapport aux longueurs des fibres permet de mettre en évidence un coefficient très élevé (=1,28) associé à la longueur 80mm pour une régression sur la résistance CD. Par conséquent, la correction du modèle de régression par le coefficient attribué à cette longueur a permis une bonne représentation des résultats expérimentaux par le modèle (Figure 3.24). Les coefficients attribués à la longueur dans le sens MD sont très proches de 1. Ceci marque un effet neutre de la longueur sur la résistance dans ce sens. La Figure 3.25 montre une bonne représentation des résultats expérimentaux par le modèle dans le sens MD.

Les résultats de la régression linéaire multiple, sur les modules et les résistances, sont en accord avec les résultats obtenus par l'ACP et avec les observations de la partie 2 de ce chapitre. Il est important de noter que les propriétés des fibres ont une forte influence sur le module CD et les résistances CD et MD. En revanche, le module MD est insensible aux propriétés mécaniques des fibres et à la longueur. Par ailleurs, il pourrait être influencé par les propriétés de la matrice ainsi que l'architecture du renfort.

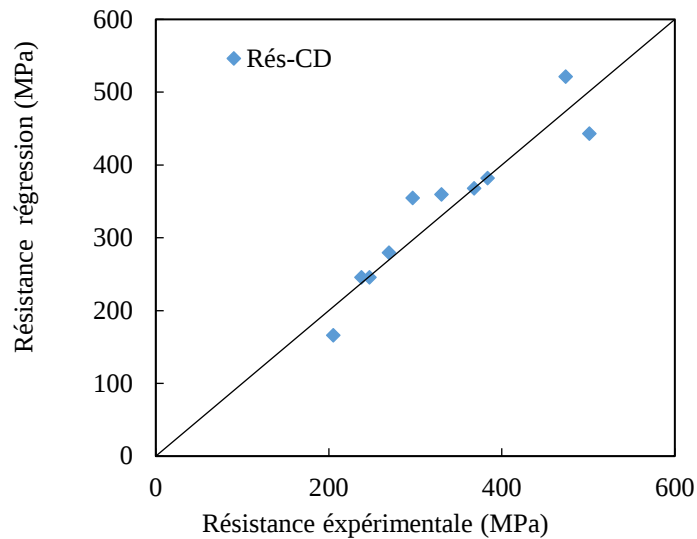


Figure 3. 24: Comparaison de la résistance CD obtenue par régression à la résistance expérimentale

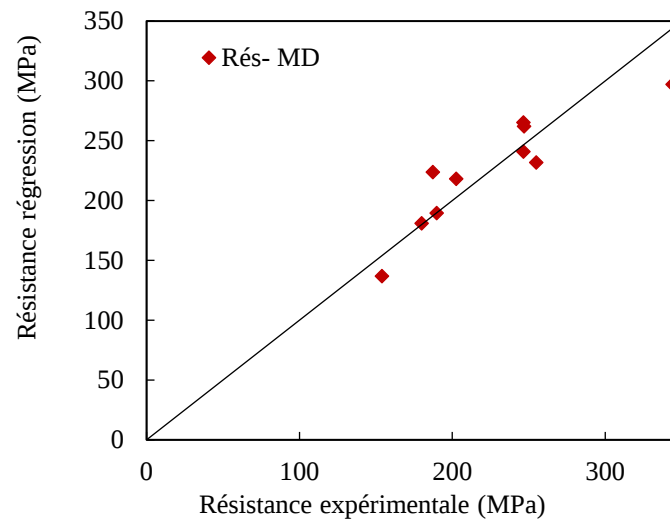


Figure 3. 25: Comparaison de la résistance MD obtenue par régression à la résistance expérimentale

Dans cette partie, l'analyse du plan d'expériences fait indirectement intervenir l'influence de la distribution de l'orientation des fibres dans les non-tissés sur les propriétés mécaniques des composites. Une étude permettant de lier l'échelle mésoscopique (non-tissé) à l'échelle macroscopique (composite), par analogie avec la théorie classique des stratifiés, fera donc l'objet de la prochaine et dernière partie de ce chapitre.

4. Détermination du module d'élasticité des composites à renforts non-tissés par analogie avec la théorie des stratifiés

Les renforts non tissés sont, généralement, considérés comme des matériaux isotropes constitués de fibres orientées de manière aléatoire. Cependant, les propriétés élastiques des

composites associés à ce type de renfort, peuvent être prédites en utilisant le modèle de Tsai et Pagano [103]. Afin de prendre en compte l'anisotropie des non tissés et par conséquent celle des composites dans cette étude, les propriétés élastiques ont été prédites en utilisant la théorie classique des stratifiés (Classical Laminate Theory CLT) [104]. La méthode utilisée est détaillée dans [104-105] en utilisant la théorie de stratification 2D pour évaluer l'influence des propriétés des fibres et de la distribution de l'orientation sur les propriétés élastiques des composites.

Les composites étudiés seront assimilés à des stratifiés, constitués par un empilement de couches unidirectionnelles liées ensemble. Afin de simplifier cette prédiction trois hypothèses ont été formulées :

- comportement élastique linéaire de chaque pli.
- chaque pli correspond à un matériau orthotrope.
- l'analyse est réduite à un problème 2D (épaisseur faible).

4.1. Démarche

4.1.1. Détermination des séquences d'empilement

Dans la première étape, les DOF des non-tissés, telles que déterminées précédemment (Paragraphe 1.1.3), ont été prises en compte pour la détermination de la séquence d'empilement dans le stratifié équivalent. La Figure 3.26 présente un exemple de discrétisation de l'empilement avec un pas de 30° . Les angles d'orientation (θ_k) considérés dans cette étude sont compris entre (-90°) et (90°) avec un pas de (10°) .

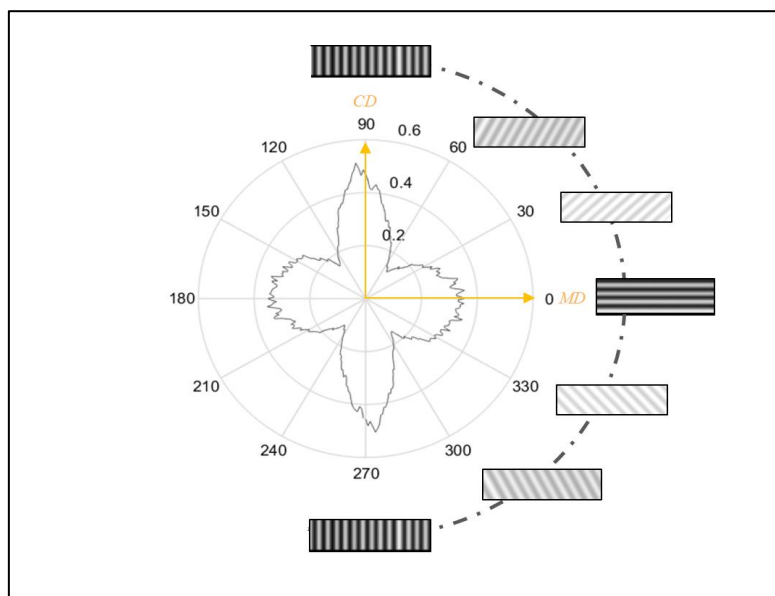


Figure 3. 26: Séquence d'empilement

4.1.2. Détermination des propriétés élastiques des plis

Dans une seconde étape, afin de déterminer les propriétés du stratifié, il est nécessaire d'exprimer les propriétés des plis UD équivalents. Les propriétés élastiques de chaque pli (E_L , E_T , ν_{LT} , ν_{TL} et G_{LT}) ont été calculées, en utilisant la loi des mélanges présentée dans [104-106], en fonction des propriétés des fibres et de la matrice pour une fraction volumique totale de fibres $V_{ftot}=28\%$ et dans une hypothèse sans porosité (Exemple : Equation 3.6 pour le module longitudinal E_L). Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.11.

$$E_{UD} = (V_{fT300} E_{fT300} + V_{fT700} E_{fT700} + V_{fIM7} E_{fIM7}) V_{ftot} + (1 - V_{ftot}) E_m \quad (3.6)$$

Composite	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
$E_L(\text{MPa})$	66704	66704	79584	66704	73144	73144	70929	68849	75198	68849
$E_T(\text{MPa})$	4421	4421	4424	4421	4423	4423	4422	4421	4423	4421
ν_{LT}	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
ν_{TL}	0,019	0,019	0,016	0,019	0,017	0,017	0,017	0,018	0,016	0,018
$G_{LT}(\text{MPa})$	1700	1700	1702	1700	1701	1701	1701	1700	1701	1700

Tableau 3. 11: Propriétés élastiques des plis UD des composites C1 à C10

4.1.3. Détermination de la matrice de rigidité

La troisième étape consiste à déterminer la matrice de rigidité du stratifié A_{ij} (Equation 3.7) en fonction de la matrice de rigidité réduite $\overline{C}_{ij}$ correspondante au pli k orienté selon l'angle θ_k , du taux de fibres $V_f(\theta_k)$ dans les plis orientés selon l'angle θ_k et de l'épaisseur h du stratifié. Le comportement élastique de chaque pli est décrit par les constantes élastiques qui lui sont propres. La fraction volumique de fibres, $V_f(\theta_k)$ de chaque pli correspond à la fréquence des fibres orientées selon θ_k déterminée à partir de la DOF dans les non-tissés ($V_f(\theta_k) = DOF(\theta_k)$).

$$\frac{1}{h} A_{ij} = \sum_k [\overline{C}_{ij}]_{\theta_k} V_f(\theta_k) \quad (3.7)$$

Les modules apparents du stratifié (E_{MD} , E_{CD}), dans les sens CD et MD, peuvent être obtenus par inversion de l'Equation 3.7 et déduits à partir de l'Equation 3.8.

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{MD}^0 \\ \varepsilon_{CD}^0 \\ \gamma_6^0 \end{pmatrix} = h [A_{ij}]^{-1} \begin{pmatrix} \sigma_{MD}^0 \\ \sigma_{CD}^0 \\ \sigma_6^0 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_{MD}} & \frac{-\nu_{12}}{E_{CD}} & 0 \\ \frac{-\nu_{12}}{E_{MD}} & \frac{1}{E_{CD}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{MD}^0 \\ \sigma_{CD}^0 \\ \sigma_6^0 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Avec :

$\sigma_{MD}^0, \sigma_{CD}^0, \sigma_6^0$: Contraintes exprimées dans les axes principaux du stratifié (MD, CD)

$\varepsilon_{MD}^0, \varepsilon_{CD}^0, \gamma_6^0$: Déformations exprimées dans les axes principaux du stratifié (MD, CD)

4.2. Comparaison des résultats

Les résultats de la détermination des modules d'élasticité apparents par la CLT sont résumés dans le Tableau A.4 de l'Annexe II et sont présentés sous forme d'histogramme dans les Figures 3.27 et 3.28. Les modules d'élasticité en traction dans le sens CD prédits par la CLT sont très proches des modules expérimentaux. L'écart moyen entre les résultats (en valeur absolue) est de l'ordre de 11,3%. En revanche, dans le sens MD, les résultats des prédictions sont légèrement supérieurs aux modules expérimentaux des composites sauf le C3. L'écart moyen entre les résultats est deux fois plus important que celui dans le sens CD et estimé à 20%. La diminution du pas de discrétisation de 10° à 5° augmente les modules prédits dans les deux directions.

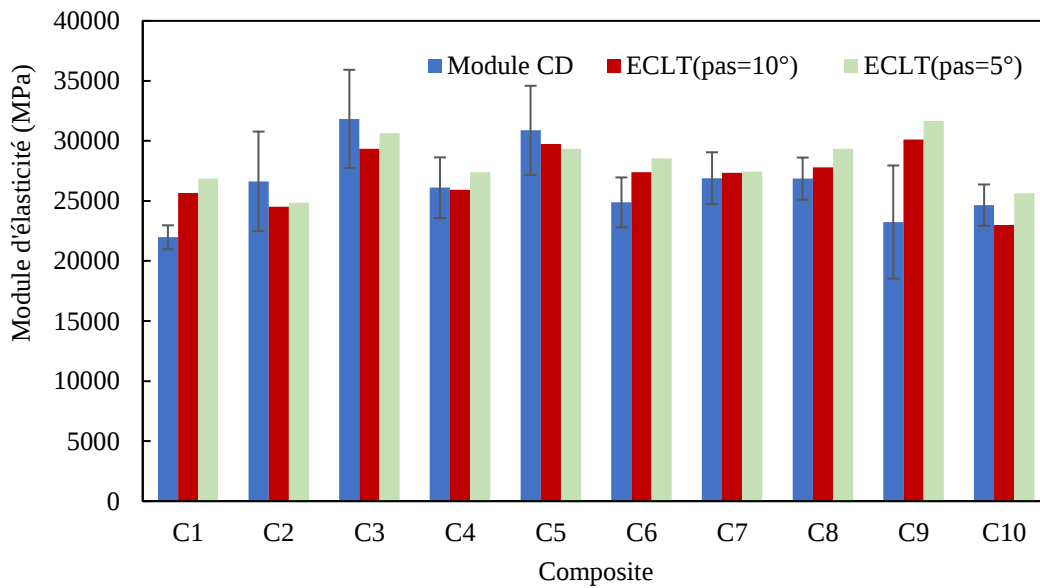


Figure 3. 27: Comparaison des résultats de la CLT au module expérimental CD

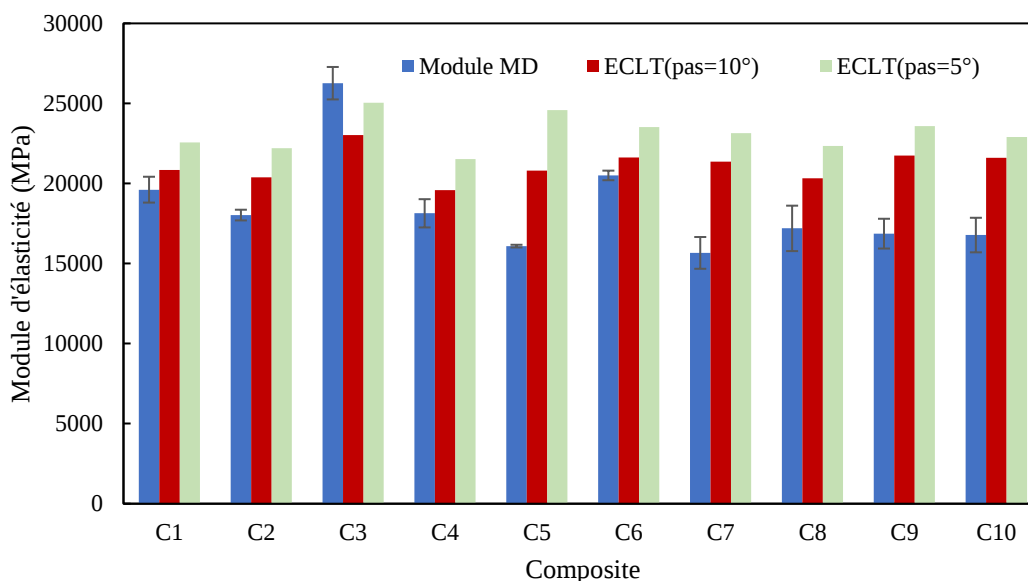


Figure 3. 28: Comparaison des résultats de la CLT au module expérimental MD

Les écarts entre les modules expérimentaux et les modules prédits peuvent être expliqués par le fait que la distribution réelle des fibres dans le renfort s'écarte de l'empilement idéal considéré par le modèle. De plus, la distribution de l'orientation des fibres pourrait changer sous l'action de la pression au cours du procédé de mise en forme des composites. Néanmoins, ces résultats confirment l'influence de l'anisotropie des non-tissés sur les propriétés d'élasticité en traction des composites. L'association de la Théorie classique des stratifiés et de la distribution de l'orientation des fibres (DOF) a permis de comprendre l'influence de l'architecture du renfort et des propriétés des fibres sur les propriétés des composites.

5. Conclusion

La variabilité des propriétés des fibres à la sortie du réacteur du recyclage est un paramètre critique pour le développement de nouveau semi-produits et des composites de seconde génération. Ce paramètre devrait donc être maîtrisé. Pour ce faire, un plan d'expériences a été mis en place pour élaborer des non-tissés 100% fibre de carbone. Ces non-tissés ont été utilisés comme renforts de dix différents composites qui ont été caractérisés par la suite en traction et en flexion 3-points.

Les résultats des essais de traction et de flexion ainsi que les observations microstructurales associées ont permis de décrire le comportement et les mécanismes d'endommagement des matériaux étudiés. Par ailleurs, une anisotropie a été observée à l'échelle des composites. Celle-ci est directement liée à l'anisotropie de la structure du non-tissé qui est fortement influencée par le procédé de mise en forme (cardage/nappage) et le moyen de consolidation (aiguilletage).

L'orientation des fibres joue un rôle très important dans la détermination des propriétés mécaniques des composites.

L'analyse statistique du plan d'expériences a permis de déterminer l'influence du mélange de différents grades de fibres de carbone coupées en différentes longueurs sur les propriétés mécaniques des composites. Le module d'élasticité et la résistance à la rupture en traction des composites sont influencés à la fois par les propriétés physiques et mécaniques des fibres et par la distribution de l'orientation. Un optimum de propriétés a été observé pour une longueur de fibres de 80mm et pour une contribution des fibres ayant des propriétés mécaniques élevées. Ces analyses permettent donc de conclure que le mélange de différents grades de fibres améliore les propriétés des composites et que la longueur de découpe des pièces composites avant la vapo-thermolyse devrait conduire à l'obtention des fibres dont la longueur moyenne est de 80mm.

Dans la dernière partie de ce chapitre, les modules d'élasticité des composites ont été prédits par la théorie classique des stratifiés. La distribution de l'orientation des fibres dans les non-tissés, déterminée par traitement d'images a été prise en compte dans la définition des séquences d'empilement. De bons accords ont été observés entre les modules expérimentaux et les modules prédits permettant de mettre en évidence l'influence de l'architecture du renfort sur les propriétés des composites.

En se basant sur les résultats de cette étude, des non-tissés en fibres de carbone recyclées ont été mis en œuvre et associés à deux formes de PA6 afin d'obtenir des composites 2.0. L'étude des propriétés de ces derniers fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Effet du recyclage et de la mise en forme des fibres de carbone sur les propriétés mécaniques des composites

2.0

Sommaire

1. Caractérisation des fibres de carbone recyclées	109
1.1. Traitement thermique des fibres de carbone	109
1.1.1. Analyses thermogravimétriques.....	109
1.1.2. Observations MEB des fibres avant et après traitement thermique	112
1.2. Caractérisation mécanique des fibres de carbone recyclées en traction sur monofilament.....	113
2. Caractérisation structurale des composites à renforts non-tissés	114
2.1. Caractérisation structurale des non-tissés	115
2.1.1. Evaluation de l'homogénéité des non-tissés.....	115
2.1.2. Etude de la microstructure des non-tissés	116
2.2. Caractérisation structurale des plaques composites	118
3. Comportement mécanique des composites	119
3.1. Comportement mécanique en traction uniaxiale	119
3.1.1. Analyse des résultats.....	119
3.1.2. Comparaison des propriétés mécaniques en traction des composites	123
3.2. Comportement mécanique flexion 3-points.....	126
3.2.1. Analyse des résultats.....	126
3.2.2. Propriétés mécaniques en flexion 3-points des composites.....	129
4. Mise en évidence de l'influence de l'orientation des fibres dans le renfort sur les propriétés des composites.....	131
5. Conclusion	133

Introduction

Les résultats du chapitre 3 ont permis de mettre en évidence l'influence de la variabilité des propriétés des fibres et de l'architecture du renfort sur les propriétés mécaniques des composites en FCv. Les propriétés mécaniques optimales ont été observées pour des composites renforcés de fibres T700 et d'IM7 et pour une longueur de fibres de 80mm. De plus, le mélange de trois fibres de propriétés différentes a contribué à la stabilité des propriétés mécaniques des composites. Celles-ci sont très proches des propriétés du composite renforcé de fibres haute résistance T700.

Ainsi, la suite du travail se focalisera sur les performances mécaniques des composites 2.0 renforcés de fibres T700 vierges et recyclées dont la longueur varie de 60 à 80mm, fournies par l'entreprise Alpha Recyclage Composites. Ces fibres ont été transformées en deux types de renforts non-tissés : en 100% FC et comelés 38%FC/62%PA6. La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation du traitement thermique des fibres suivie de la caractérisation des fibres recyclées (FCr). La seconde partie porte sur la caractérisation structurale des non-tissés et des composites. Enfin, l'étude de l'influence des propriétés des fibres recyclées ainsi que la méthode de mise en forme sur les propriétés mécaniques des composites fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

1. Caractérisation des fibres de carbone recyclées

1.1. Traitement thermique des fibres de carbone

1.1.1. Analyses thermogravimétriques

Avant d'entamer le traitement thermique, plusieurs analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les supports non-tissés à base de fibres de carbone vierges. Afin de mettre en évidence la présence de l'ensimage et d'estimer sa quantité en pourcentage massique, ces fibres ont été analysées sous air et sous atmosphère inerte (Azote). Ces analyses ont été réalisées au sein du laboratoire RAPSODEE de l'IMT Mines d'Albi-Carmaux, à l'aide de la machine ATG couplée DSC au nom commercial LABSYS de SETARAM. Selon les cycles présentés dans le Tableau 4.1.

Fibres T700 vierges	1	2	3
	1 blanc + 1 analyse	1 blanc + 1 analyse	1 blanc + 1 analyse
Masse	21,37mg	13,02mg	17,93mg
Atmosphère	N2	N2	Air
Montée	2°C/min	5°C/min	5°C/min
Température max	750°C	380°C + palier 120min	380°C + palier 120min

Tableau 4. 1: Tableau récapitulatif des analyses thermogravimétriques

Le débit d'air ou d'azote a été fixé à 3L/h et les courbes ATG ont été enregistrées, dans un premier temps entre 20°C et 750°C puis entre 20°C et 380°C en appliquant des rampes de chauffe respectivement de 2°C/min et 5°C/min. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de fibres dont la masse initiale varie entre 13mg à 21mg.

Afin de déterminer la température de dégradation et le pourcentage de l'ensimage, la première analyse a été réalisée sous Azote en mode dynamique de 25 à 750°C à raison de 2°C.min⁻¹ (Tableau 4.1, colonne 1). Le thermogramme de cette analyse, présenté dans la Figure 4.1, montre une perte de masse moyenne de l'ordre de 1% entre 180°C et 410°C et une vitesse de perte maximale entre 300°C et 380°C.

Par ailleurs deux autres essais ont été effectués sous atmosphère inerte (Azote) (Figure 4.2) et sous Air (Figure 4.3) en appliquant un cycle comportant une rampe de chauffe de 5°C.min⁻¹ suivi d'un palier isotherme à 380°C d'une durée de 2 heures. Le thermogramme de la mesure sous azote présente une première perte de masse légère de 0,1% observée dans l'intervalle de température entre 33°C et 180°C. Cette perte pourrait être attribuée à l'élimination de l'humidité au sein de l'échantillon. Par ailleurs, le taux de perte de masse total varie de 1% à 1,17%. À la fin du cycle, la perte de masse est stable et quasi nulle mettant en évidence la dégradation totale de l'ensimage après 130 min de cycle (70 minutes de montée en température et 60 minutes à 380°C). Le thermogramme de l'analyse sous air montre une légère prise de masse au début du cycle. Celle-ci pourrait être attribuée à plusieurs facteurs tels que la diminution de la densité de l'air avec l'augmentation de la température et les effets de convection [107]. Le taux de perte de masse, dans ce cas est de l'ordre de 0,8%.

Ces analyses permettent de montrer qu'un traitement des fibres, à une température maximale de 380°C pendant 60 minutes élimine totalement l'ensimage présent à la surface des fibres (compte tenu du volume de l'étuve utilisée pour un traitement sous Air et de la quantité de fibres à traiter).

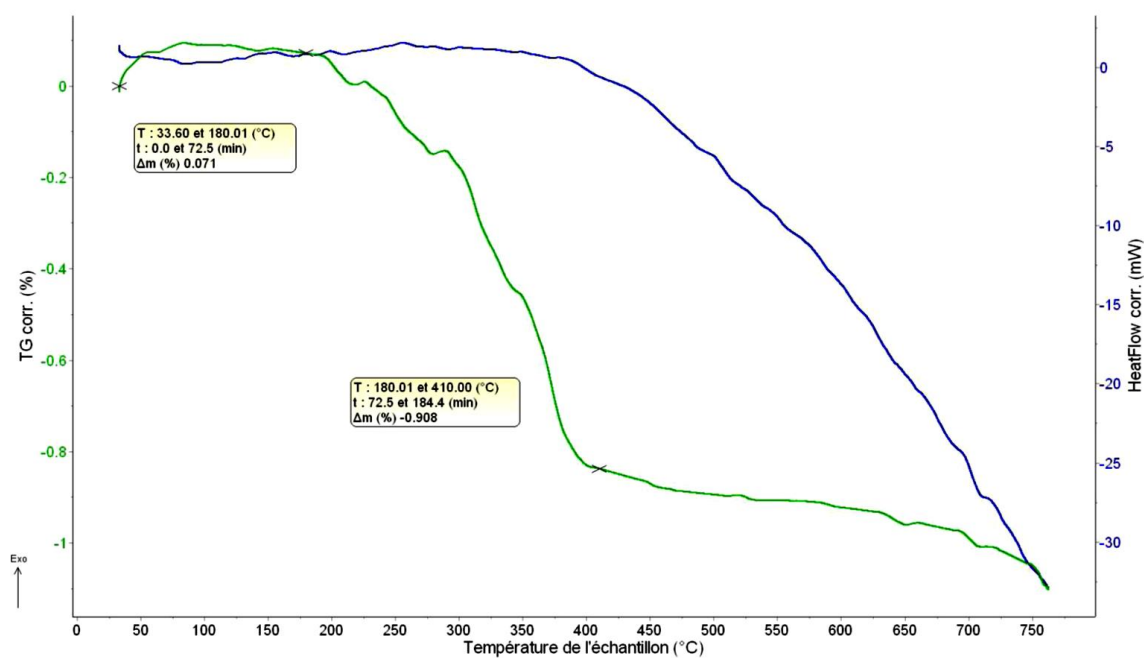


Figure 4. 1: ATG sous Azote des fibres T700 ensimées : rampe de 25 à 750°C

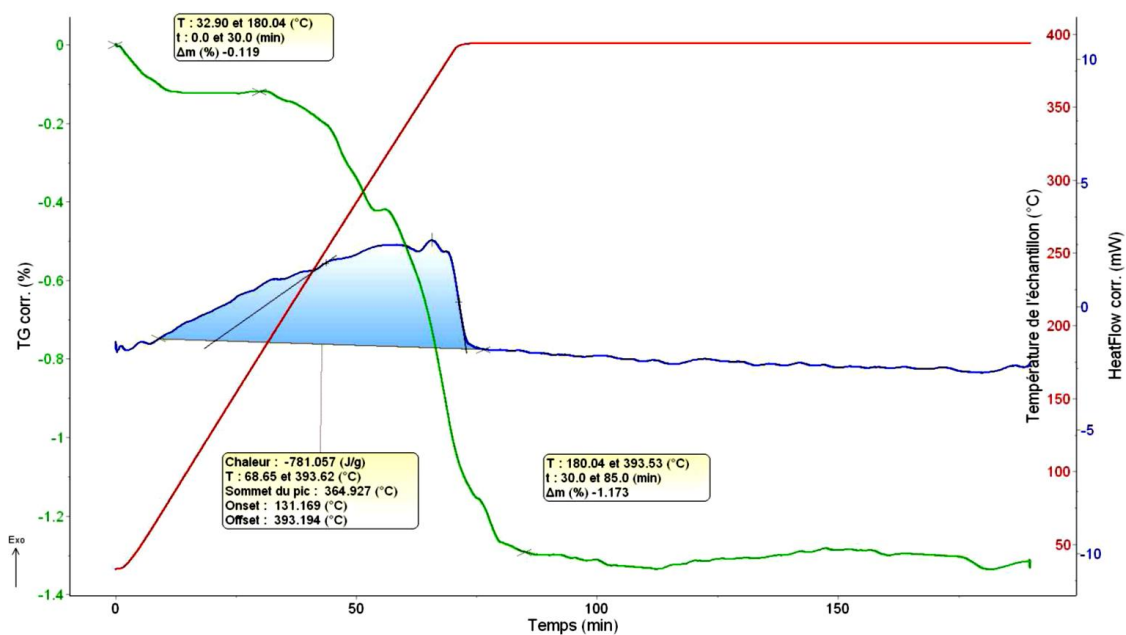


Figure 4. 2: ATG Sous Azote des fibres ensimées (Perte de masse totale de 1,17%)

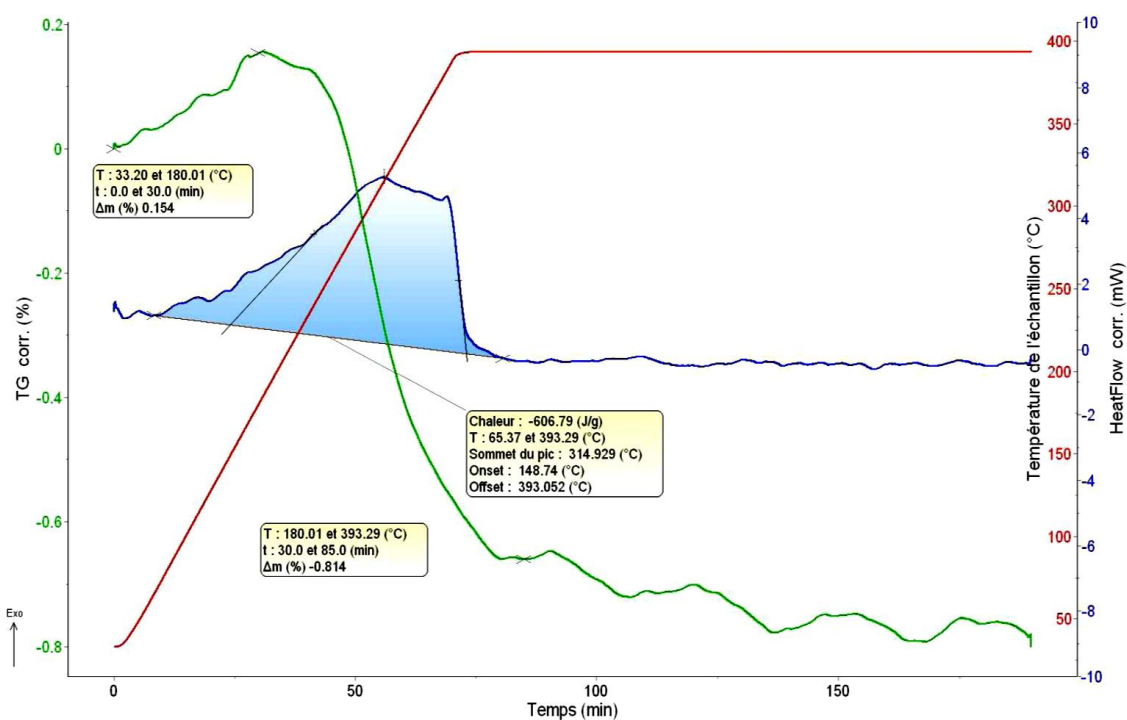


Figure 4. 3: ATG Sous Air des fibres ensimées (Perte de masse totale de 0,8 %)

1.1.2. Observations MEB des fibres avant et après traitement thermique

La Figure 4.4 montre le cycle programmé pour le traitement des fibres (en bleu) en superposition avec les courbes thermiques enregistrées respectivement par le thermocouple T_Etuve installé dans l'étuve (en rouge) et les deux thermocouples TC1 et TC2 en sein du lot des fibres (en pointillés). Le décalage est dû au volume très important de l'étuve (4m³). A l'issue de ce traitement, les fibres ont été observées sous MEB et comparées aux fibres vierges (Figure 4.5). Les fibres traitées, présentent des surfaces particulièrement propres et dépourvues d'ensimage.

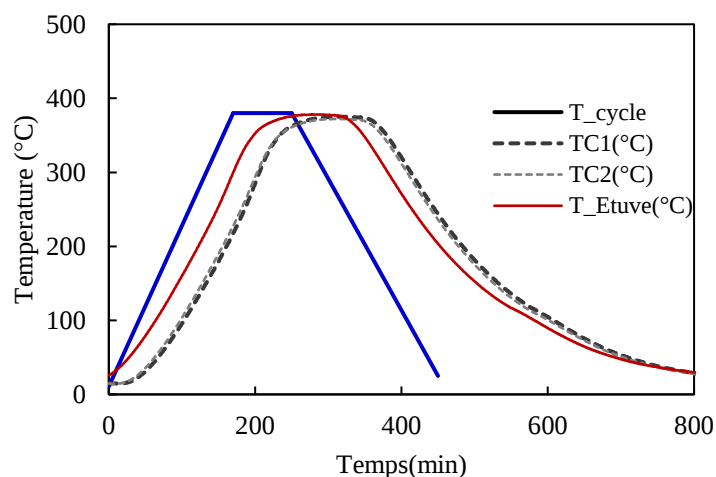


Figure 4. 4: Cycle de désensimage des fibres de carbone

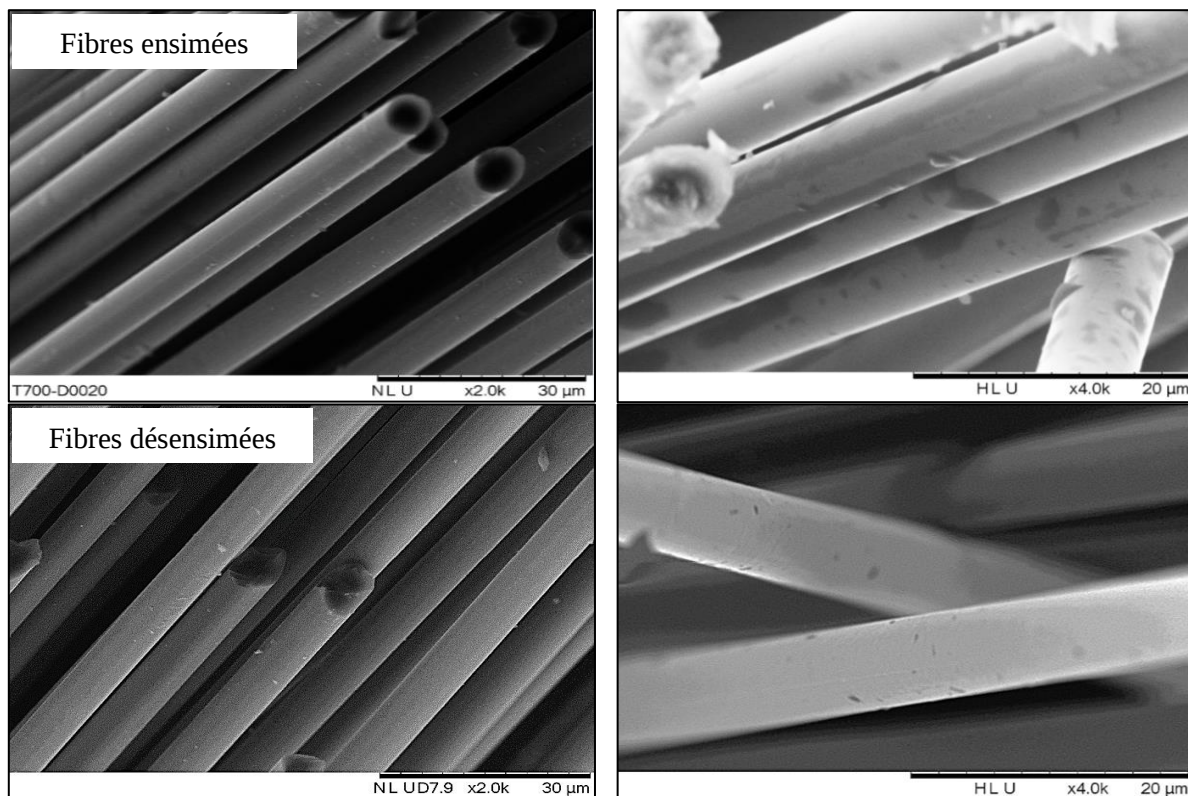


Figure 4. 5: Observations MEB des fibres avant et après traitement thermique

Par ailleurs, ces observations ainsi que les résultats des analyses thermogravimétriques permettent de confirmer que le traitement des fibres selon ce cycle thermique permet un désensimage total sans dégradation des fibres. Il est donc intéressant de caractériser ces fibres mécaniquement afin de s'assurer de la conservation des propriétés mécaniques après ce traitement.

1.2. Caractérisation mécanique des fibres de carbone recyclées en traction sur monofilament

Les essais de traction menés sur les fibres visent à déterminer les caractéristiques mécaniques moyennes après le traitement thermique. Il s'agit d'essais sur des monofilaments de fibres, selon la méthode de traction présentée précédemment dans le Chapitre 2. Les courbes de contrainte-déformation des fibres sont présentées sur la Figure 4.6. Le comportement des fibres est élastique linéaire marqué par une rupture fragile.

Le module d'élasticité a été déterminé selon la méthode décrite par la norme ISO 11566 en faisant varier la longueur des fibres testées de 15mm jusqu'à 30mm. Les modules sont calculés entre 0,1% et 0,6% de déformation (limites de déformation pour le calcul du module des fibres dont la déformation à la rupture $\epsilon_r \geq 1,2\%$).

Les propriétés mécaniques des fibres sont résumées dans le Tableau 4.2 et comparées aux valeurs données par le fournisseur et celles des fibres vierges [108]. Les résultats des essais sur les fibres vierges montrent un écart important par rapport aux données du fournisseur. Des écarts similaires ont été observés dans [108-29-109-111] et peuvent être attribués à la méthode de caractérisation et de détermination des propriétés. En effet, ces propriétés sont le plus souvent déduites à partir d'essais de traction sur des mèches imprégnées de résine et dont la fraction volumique est parfaitement contrôlée.

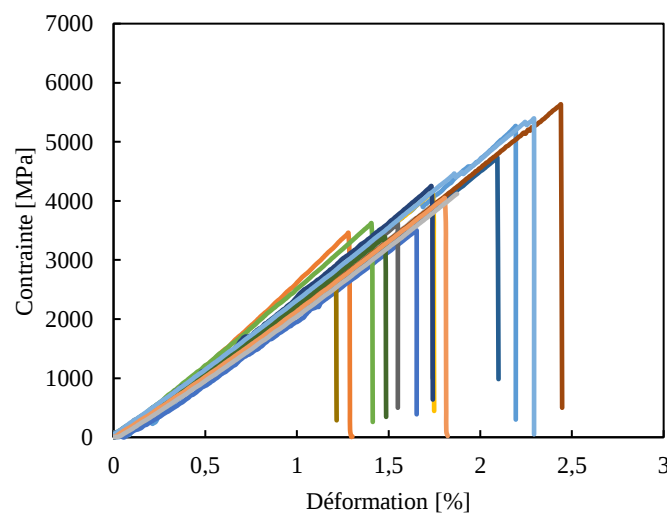


Figure 4. 6: Courbes de contrainte-déformation des fibres de carbone recyclées

	E (GPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)
Fibres vierges*	230*	4900*	2,1*
Fibres vierges	223 ± 36	4520 ± 485	1,98 ± 0,33
Fibres traitées	219 ± 17	4268 ± 608	1,81 ± 0,25

* Fiche technique du fabricant [108]

Tableau 4. 2: Propriétés mécaniques des fibres vierges et recyclées

Il est important de noter que le module d'élasticité des fibres n'a pas été affecté par le traitement thermique. Il est légèrement inférieur (environ 5%) au module d'élasticité des fibres non-traitées. En revanche, la résistance à la rupture présente un écart de 13% par rapport à celle des fibres vierges avec une dispersion plus élevée. La présence de l'ensimage sur les fibres vierges diminue la sensibilité des fibres aux défauts de surface et réduit la dispersion des valeurs en rupture. Rappelons que l'ensimage a pour rôle de préserver les fibres des agressions mécaniques qu'elles pourraient subir durant le procédé de transformation en renforts textiles ou lors de la mise en œuvre des composites.

En conclusion, les propriétés des fibres traitées sont très proches des propriétés des fibres issues du recyclage par vapo-thermolyse [38]. Toutefois, les écarts, observés dans cette étude, sont inférieurs aux écarts observés sur les propriétés des fibres de carbone recyclées, par solvolysse ou par pyrolyse, à partir de matériaux composites [29-109-110]. Ces écarts ont été estimés entre 15% et 25% pour la résistance à la rupture. En outre, le module d'élasticité n'a pas été affecté par le recyclage.

2. Caractérisation structurale des composites à renforts non-tissés

Les fibres de carbone vierges et recyclées, présentées précédemment, ont été transformées en quatre non-tissés différents, au sein du centre de recherche textile STFI (Tableau 4.3).

Non-tissés	Composition	Masse surfacique de référence	Tolérance
FCv-200	100% Fibres de carbone vierges	200	± 10%
FCr-200	100% Fibres de carbone recyclées	(g/m ²)	
FCv-530	38%* FCv / 62% PA6	530	
FCr-530	38%* FCr / 62% PA6	(g/m ²)	

* Fraction massique des fibres de carbone dans le non-tissé

Tableau 4. 3: Compositions et masses surfaciques théoriques des non-tissés étudiés

Les deux non-tissés FCv-200 et FCr-200 ont été mis en forme avec les mêmes paramètres de production des non-tissés que ceux utilisés précédemment (Plan d'expériences). La fraction massique des fibres de carbone dans les non-tissés comelés, FCv-530 et FCr-530 (Figure 4.7), a été fixée à 38%. Ce pourcentage a été déterminé de façon à obtenir dans le composite final le même taux volumique de fibres que ceux élaborés à partir de plis de non-tissés en 100% fibres de carbone.

Ceci permettra de comparer les propriétés des composites mis en œuvre par film stacking (empilement de film + thermocompression) et par thermocompression directe des non-tissés comelés.



Figure 4. 7: Photos des non-tissés en 100% FC (FCr-200) et comélé (FCr-530)

2.1. Caractérisation structurale des non-tissés

2.1.1. Evaluation de l'homogénéité des non-tissés

L'évaluation de l'homogénéité des non-tissés se base sur la vérification de la masse surfacique. Les résultats de détermination de la masse surfacique des non-tissés fabriqués sont résumés dans le Tableau 4.4 et présentés dans la Figure 4.8. Contrairement aux non-tissés FCv-200 et FCv-530, dont les masses surfaciques sont très proches de la valeur de référence, les masses surfaciques des non-tissés FCr-200 et FCr-530 sont faibles par rapport aux grammages objectifs théoriques. Ceci peut être attribué à un important taux de casses et de pertes de fibres durant le cardage et l'aiguilletage. En effet, les fibres traitées sont moins protégées contre les sollicitations qu'elles peuvent subir durant la fabrication des non-tissés en particulier lors de l'opération de cardage. En

outre, STFI a constaté qu'une partie des fibres cassées pouvaient être aspirées par les systèmes de nettoyage protégeant tous les éléments de la ligne de cardage [112].

Non-tissés	Masse surfacique mesurée (g/m ²)	Ecart-type	CV(%)
FCv-200	224	15	6,7
FCr-200	190	20	10,5
FCv-530	548	35	6,4
FCr-530	432	31	7,18

Tableau 4. 4: Tableau de comparaison des masses surfaciques des non-tissés

La tolérance de $\pm 10\%$ correspond au coefficient de variation du grammage et donne une idée sur l'uniformité et la régularité de la masse surfacique dans le non-tissé. Cette tolérance, définie par STFI pour les différents non-tissés développés dans cette thèse, est adoptée aussi par ELG Ltd, premier fournisseur de non-tissés en fibres de carbone recyclées [10]. Les valeurs des coefficients de variations dans le cas des non-tissés FCr-200 et FCr-530 sont légèrement plus élevées par rapport aux autres supports et mettent en évidence une répartition 'moins uniforme' des fibres dans les non-tissés. Ceci a une influence sur les propriétés structurales et mécaniques des composites.

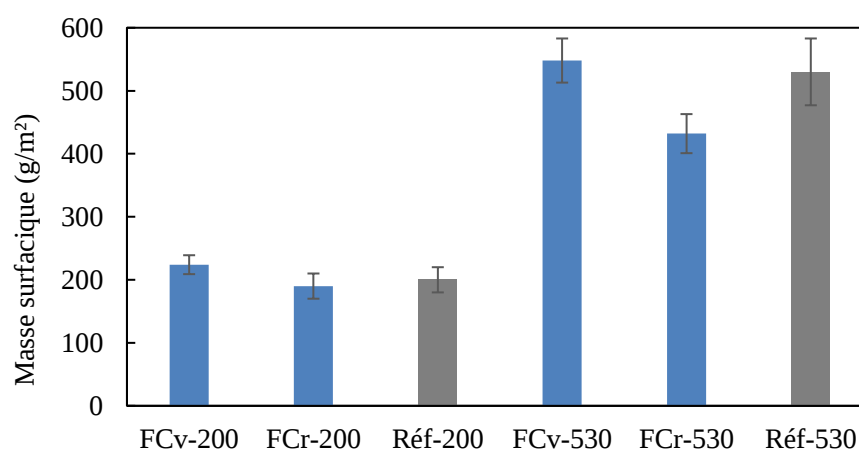


Figure 4. 8: Histogramme de comparaison des masses surfaciques des non-tissés

2.1.2. Etude de la microstructure des non-tissés

La microstructure des non-tissés a été étudiée par microscopie. La Figure 4.9 présente les observations MEB (vue de surface et vue en coupe selon la direction CD) des non-tissés de l'étude. Dans le cas des non-tissés FCv-200 et FCr-200 les observations en surface sont semblables à celles observées précédemment (NT1-10 étudiés dans le Chapitre 3). Les fibres présentent de légères courbures et sont orientées aléatoirement. Toutefois, les observations du FCv-200 en coupe selon le sens CD montrent une orientation préférentielle des fibres, dans ce sens, marquée par des fibres découpées et sortantes. En revanche, dans le cas des FCr-200, l'observation en coupe montre autant de fibres alignées et sortantes indiquant le sens CD que des fibres alignées dans le sens MD. Par ailleurs, il est également important de noter que ces observations montrent des faisceaux de fibres dans la troisième dimension qui restent minoritaires par rapport à celles dans le plan.

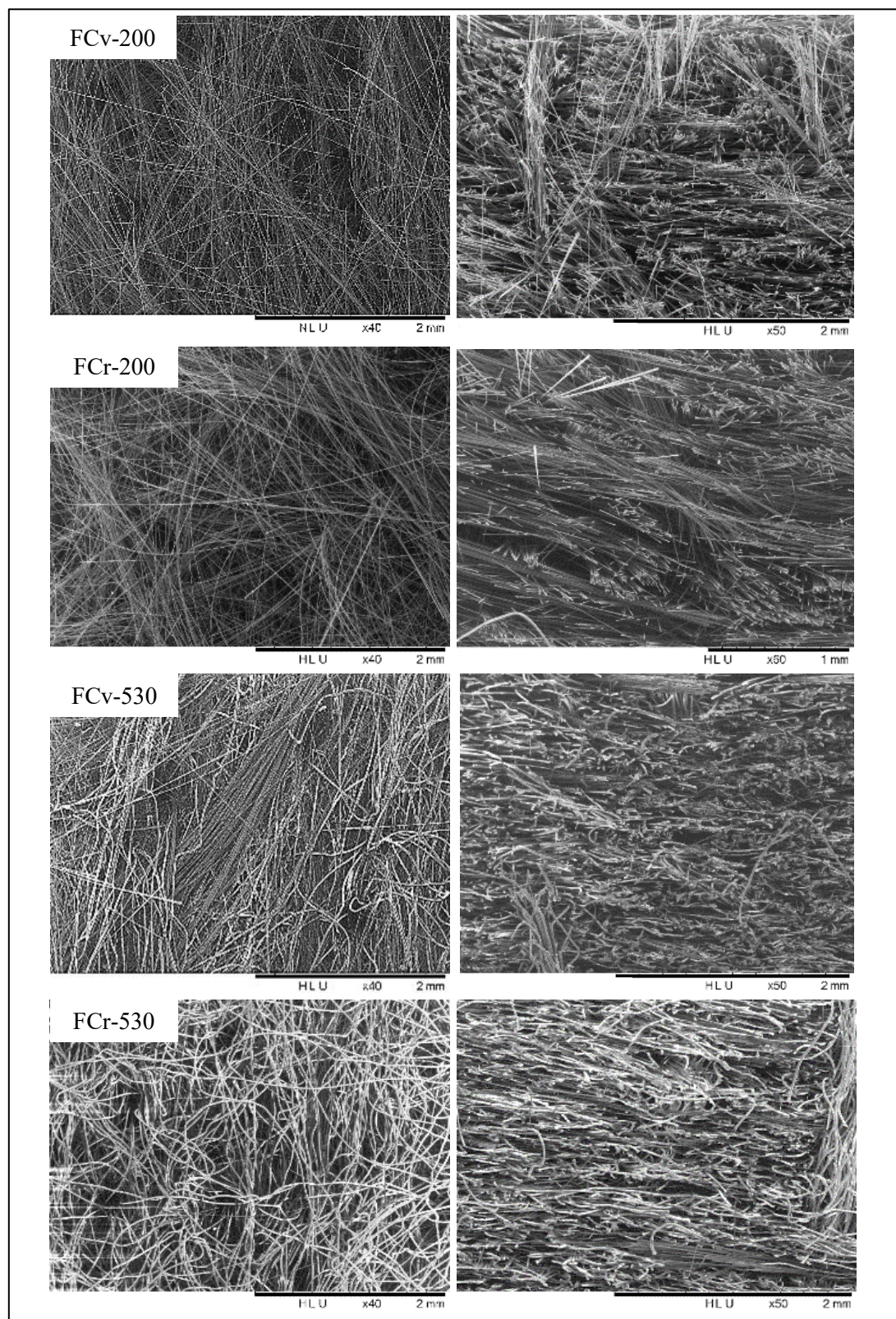


Figure 4. 9: Observations MEB des non-tissés : Vue de dessus (à gauche), Vue en coupe selon la direction CD (à droite)

Dans le cas des non-tissés FCv-530 et FCr-530, les fibres PA6 sont les plus observées en surface et en coupe, compte tenu de leur diamètre, trois fois plus important que celui de la FC, et de leur pourcentage massique dans les non-tissés. Les observations en coupe montrent que le FCv-530 présente le même aspect que celui du FCv-200. En revanche, l'observation en coupe du FCr-530 est semblable à celle du FCr-200 mettant en évidence une orientation aléatoire des fibres de polyamide.

Ces observations ont été complétées par une étude de la distribution de l'orientation des fibres suivant les mêmes étapes de la méthode décrite dans le Chapitre 3. Les résultats de cette étude seront présentés dans le paragraphe 4 de ce Chapitre.

2.2. Caractérisation structurale des plaques composites

Quatre matériaux composites ont été fabriqués en utilisant les différents non-tissés présentés précédemment. Les FCv-200 et FCr-200 ont été associés à des films de PA6. Le nombre de plis a été calculé en vue d'obtenir un taux volumique de fibres de 28% dans des plaques de 2 mm d'épaisseur. En outre, pour les composites renforcés de FCv-530 et de FCr-530, la thermocompression se fait directement sur un empilement de 5 plis. En effet, le grammage a été fixé avant la mise en forme des non-tissés en vue d'avoir le même taux de fibres, pour un même nombre de plis de renfort et pour une même épaisseur de plaque finale, que pour les matériaux obtenus par film stacking.

Les Figures 4.10 et 4.11 présentent les résultats de détermination des taux de fibres (V_f), de résine (V_r) et de porosité (V_p) ainsi que leur répartition dans l'épaisseur des plaques (Tableau B.1 de l'Annexe III). L'erreur présentée sur les histogrammes correspond à l'écart-type sur la valeur moyenne de l'épaisseur des éprouvettes prélevées dans les plaques.

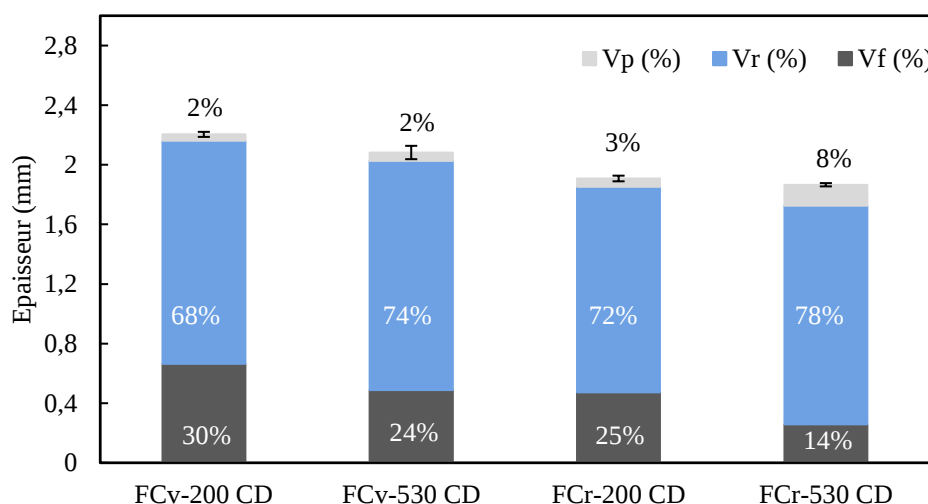


Figure 4. 10: Pourcentages des constituants des composites dans l'épaisseur des plaques à caractériser dans le sens CD

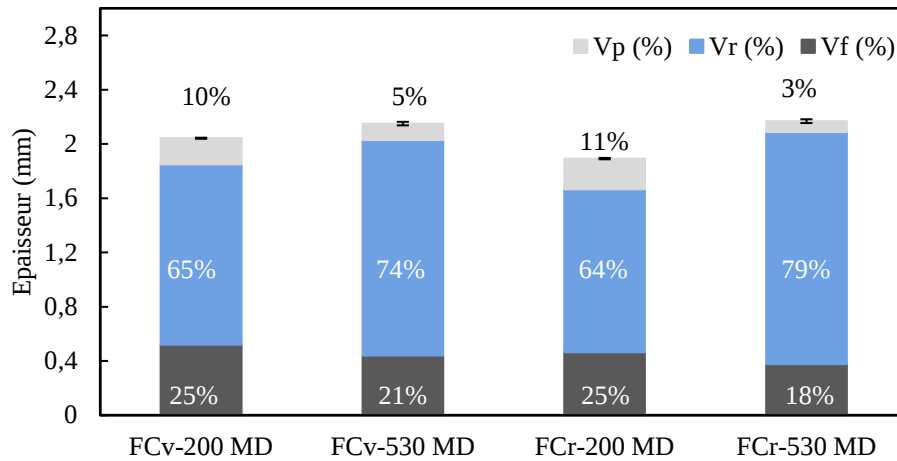


Figure 4. 11: Pourcentages des constituants des composites dans l'épaisseur des plaques à caractériser dans le sens MD

Les taux de fibres dans les composites renforcés de FCv-200 et de FCr-200 varient de 25 à 30% et sont proches du taux théorique fixé à 28%. Ces variations sont dues essentiellement aux hétérogénéités des non-tissés. En revanche, les composites renforcés de FCv-530 et de FCr-530 présentent des Vf très différents. Si le FCv-530 présente un Vf légèrement plus faible que celui visé (21 à 24% par rapport à 28% visé), le FCr-530 avec des valeurs entre 14% et 18% montre une chute significative du taux de renforcement. Afin de vérifier ce taux, deux échantillons du FCv-530 et du FCr-530 ont été traités thermiquement dans un four jusqu'à la dégradation de la matrice en suivant un cycle déterminé après plusieurs analyses thermogravimétriques. Après traitement, les deux échantillons ont été pesés afin de déterminer le taux massique de fibres de carbone. Dans le cas du FCv-530, le taux massique de fibres est de l'ordre de 35%. Ce taux est proche du taux théorique envisagé (38%). En revanche dans le cas du FCr-530, le taux est de l'ordre de 27%. Ce faible taux peut être attribué à la perte des fibres de carbone recyclées lors de la mise en forme, due essentiellement à un important taux de casse de fibres. En effet, l'introduction des fibres thermoplastiques PA6 lors de la mise en œuvre des non-tissés nécessite l'augmentation des cadences de la ligne de cardage. Ceci pourrait entraîner la dégradation des fibres de carbone. Ces résultats expliquent donc les faibles taux de fibres obtenus dans les plaques des composites renforcés de FCr-530.

3. Comportement mécanique des composites

Le comportement mécanique des composites a été étudié en traction uniaxiale et en flexion 3-points dans les deux directions du renfort CD et MD.

3.1. Comportement mécanique en traction uniaxiale

3.1.1. Analyse des résultats

Les courbes de comportement en traction sont présentées dans la Figure 4.12. Le comportement des quatre matériaux est globalement linéaire élastique, suivi d'une rupture fragile, dans les deux

directions de sollicitation. Toutefois, dans le sens MD, ces courbes montrent une légère perte de linéarité accompagnée par une augmentation de la déformation avant la rupture.

Les courbes contrainte-déformation des composites renforcés de FCv-200 et FCv-530 font apparaître une différence entre le comportement des éprouvettes testées dans le sens CD et celles testées dans le sens MD. En effet, les contraintes à rupture dans le sens CD sont plus élevées pour des déformations à rupture moindre que celles du sens MD. Ceci a été observé précédemment sur les résultats du plan d'expériences présentés dans le Chapitre 3 et peut être attribué essentiellement à l'anisotropie du renfort non-tissé due au procédé de mise en forme par nappage dans le sens travers qui privilégie une orientation des fibres dans le sens CD. Cependant, cette différence disparaît dans le cas des composites renforcés de FCr-200 et de FCr-530 (fibres recyclées). Le comportement est similaire dans les deux directions de sollicitation laissant penser à un renfort plus isotrope. Ceci a déjà été observé lors de la caractérisation de la microstructure des non-tissés sous MEB. Les déformations en rupture sont plus élevées pour les composites élaborés à partir des non-tissés comelés (vierges ou recyclés) qu'avec des composites élaborés par film stacking.

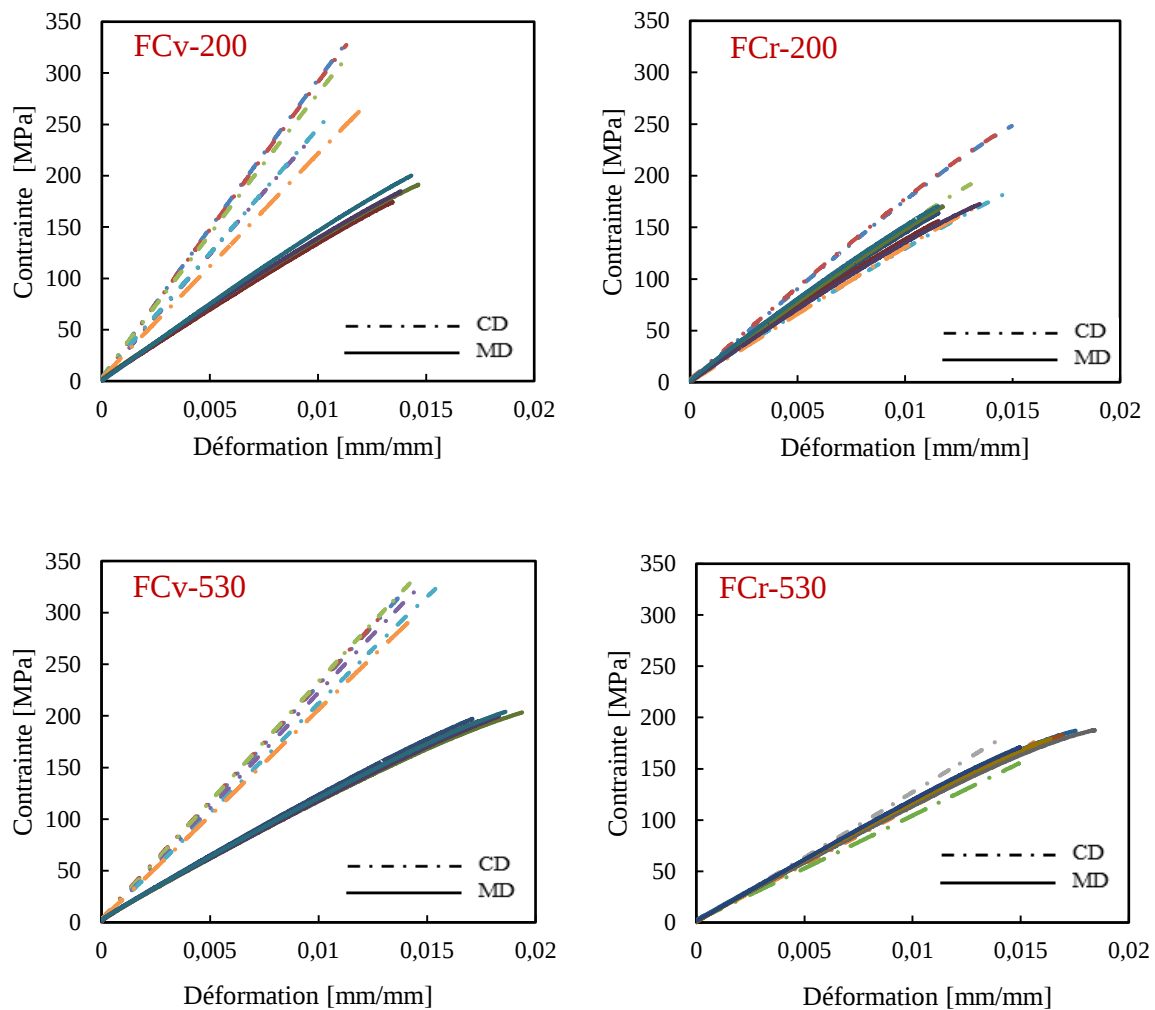


Figure 4. 12: Courbes de contrainte-déformation des composites étudiés

Afin d'analyser et de mieux comprendre les différences entre ces composites, la localisation de la rupture dans la longueur de l'éprouvette et l'observation des faciès de rupture sous MEB ont été étudiées. La Figure 4.13 montre une rupture nette et perpendiculaire aux deux directions de sollicitation. Les faciès de rupture des composites renforcés de FCr, présentés dans la Figure 4.14, confirment un endommagement par rupture des fibres dans le sens CD avec apparition de décohésion fibre-matrice dans le sens MD. Les faciès de rupture des FCv-530 montrent un endommagement, marqué par une rupture des fibres dans le sens CD, accompagné d'une légère plasticité de la matrice et des décohésions fibre-matrice dans le sens MD. Toutes ces observations montrent une bonne adhésion fibre-matrice dans le cas des fibres de carbone vierges. Cependant, celle-ci semble moins importante dans le cas des fibres de carbone recyclées.

Les résultats confirment que l'endommagement de ces matériaux dépend essentiellement de la distribution des fibres dans le renfort ainsi que de la qualité de l'interface fibre-matrice.

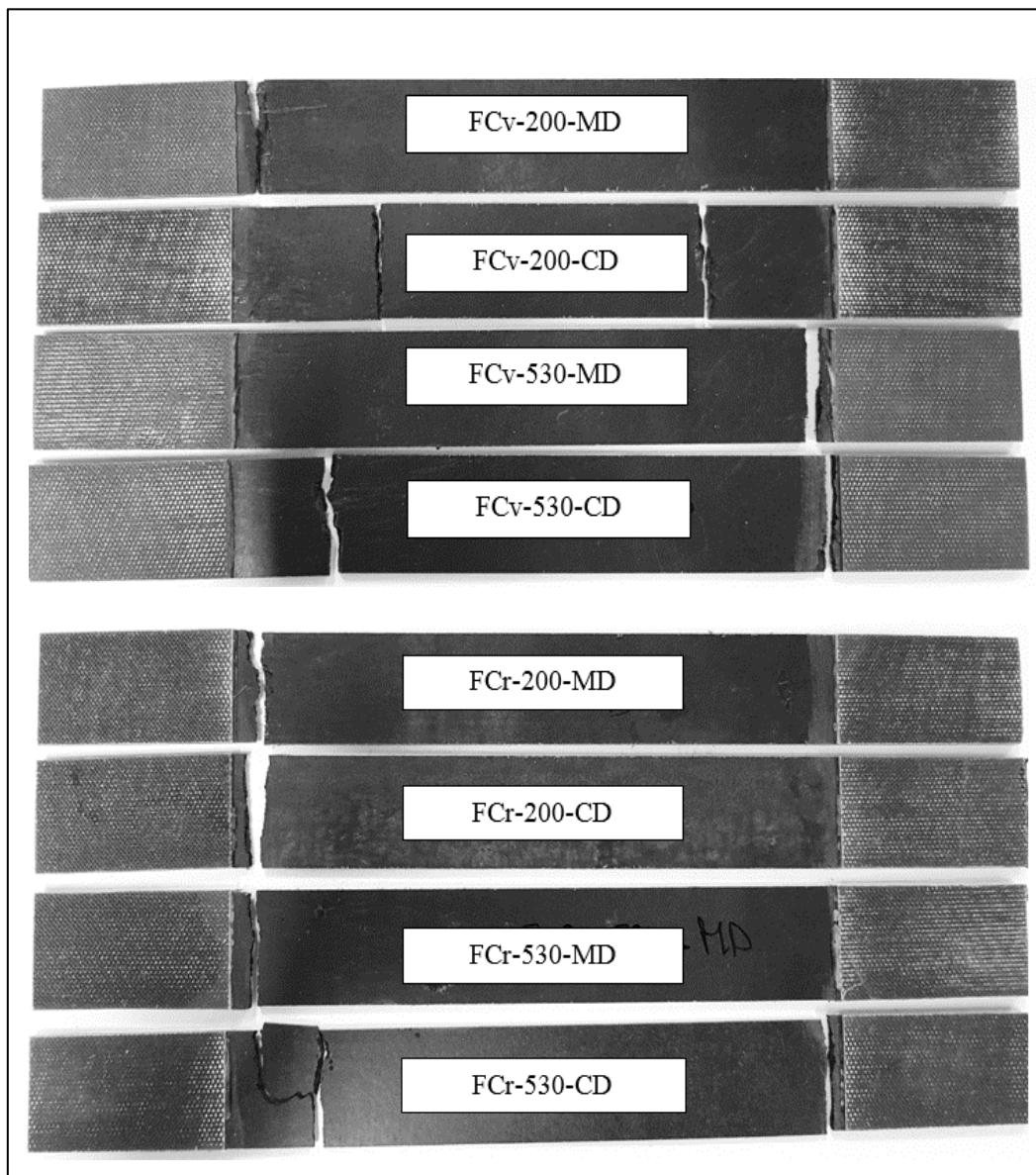


Figure 4. 13: Zones de rupture des éprouvettes de traction

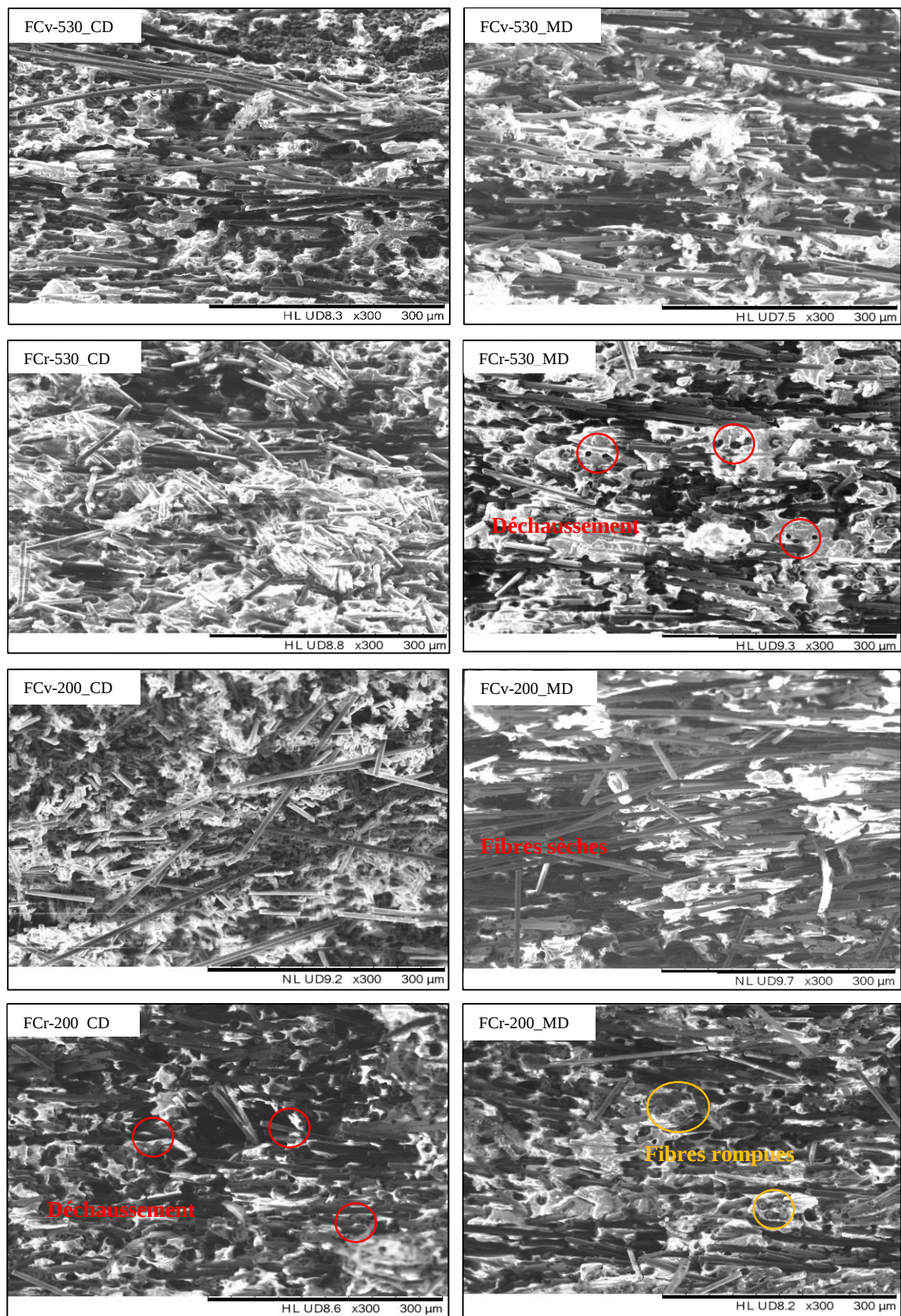


Figure 4. 14: Observations MEB des faciès de rupture des composites dans les directions CD et MD

3.1.2. Comparaison des propriétés mécaniques en traction des composites

Afin de s'affranchir de l'influence de la variation du taux de fibres (Figure 4.10 et Figure 4.11) et de pouvoir comparer facilement les propriétés des composites, les modules d'élasticité et les résistances à la rupture ont été normalisés à $V_f = 28\%$ (Tableau 4.5). Ces propriétés sont influencées essentiellement par deux paramètres : l'architecture du renfort (comélé ou 100% fibres de carbone) et l'état des fibres (vierges ou recyclées).

Composite	Sens	Module normalisé (MPa)	Résistance à la rupture normalisée (MPa)	Déformation (%)
FCv-200	CD	24288 ± 2874	301 ± 51	$1,25 \pm 0,002$
FCv-530	CD	26476 ± 1282	393 ± 18	$1,40 \pm 0,001$
FCr-200	CD	17586 ± 2486	227 ± 39	$1,38 \pm 0,001$
FCr-530	CD	22859 ± 1564	340 ± 21	$1,48 \pm 0,001$
FCv-200	MD	15678 ± 489	202 ± 11	$1,40 \pm 0,000$
FCv-530	MD	16884 ± 542	276 ± 08	$1,81 \pm 0,001$
FCr-200	MD	17577 ± 891	195 ± 14	$1,20 \pm 0,000$
FCr-530	MD	18878 ± 487	290 ± 11	$1,76 \pm 0,001$

Tableau 4. 5: Récapitulatif des propriétés des composites en traction

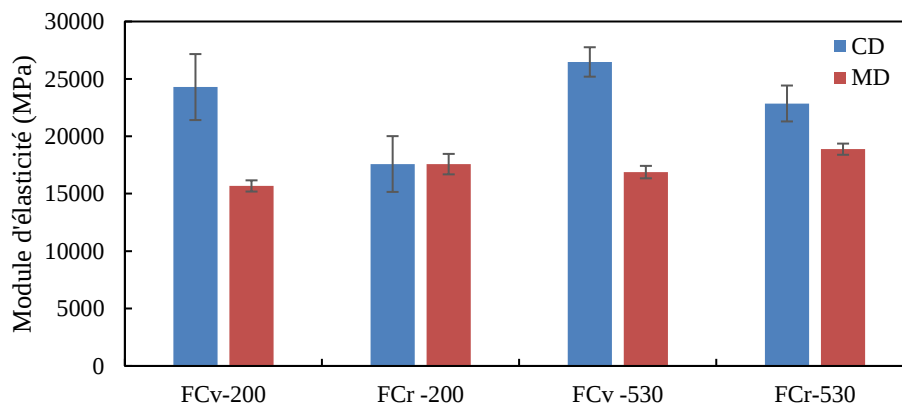


Figure 4. 15: Histogramme de comparaison des modules (MPa)

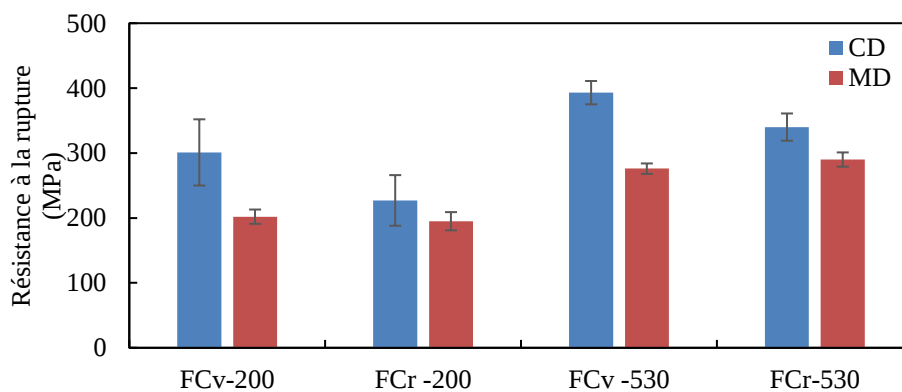


Figure 4. 16: Histogramme de comparaison des résistances à la rupture (MPa)

3.1.2.1. *Influence de l'architecture du renfort*

D'après les Figures 4.15 et 4.16, les composites renforcés de FCv-530 et FCr-530 présentent des modules élevés dans le sens CD et des modules comparables dans le sens MD aux composites FCv-200 et FCr-200. Quant aux résistances à la rupture, elles sont plus importantes dans les deux sens CD et MD dans le cas des composites renforcés de FCv/r-530. Ceci permet de confirmer que la présence des fibres PA6 dans le renfort améliore la distribution des fibres de carbone et par conséquent leur imprégnation par celles-ci durant la thermocompression.

Les propriétés mécaniques des composites sont différentes en fonction de la direction de sollicitation. Cette anisotropie, observée également sur les courbes de comportement des composites, peut être étudiée grâce à un **Ratio** décrivant le rapport des propriétés mécaniques (X : module d'élasticité ou contrainte à la rupture) entre les directions CD et MD.

$$\text{Ratio} = X_{CD} / X_{MD}$$

Les résultats de détermination de ce Ratio sont quasi-similaires pour le module et la résistance (Tableau 4.6). Il est important de noter que les composites renforcés de FCv possèdent des ratios très élevés. Tandis que, dans le cas des composites renforcés de FCr les résultats sont très proches de 1. Ceci permet d'avoir une idée non seulement sur l'orientation des fibres dans les composites mais aussi sur la longueur des fibres. En effet, les propriétés d'un non-tissé sont généralement proches dans les deux directions, dans le cas des renforts isotropes. Ces renforts sont le plus souvent mis en forme à partir de fibres courtes de longueur moyenne 30mm [113]. Dans notre cas, l'isotropie peut être due à une chute de la longueur des FCr durant le cardage et l'aiguilletage. Cependant, il est difficile de déterminer la longueur des fibres dans les non-tissés après l'aiguilletage.

Ratio CD/MD	Module	Résistance
FCv-200	1,55	1,49
FCr-200	1,00	1,16
FCv-530	1,57	1,42
FCr-530	1,21	1,17

Tableau 4. 6: *Ratio de propriétés CD/MD*

Pour conclure, le ratio CD/MD est un bon indicateur indirect de l'orientation des fibres dans les composites. Pour un ratio nettement supérieur à 1, les fibres sont majoritairement orientées dans la direction CD. Ceci conduit à des propriétés mécaniques élevées dans cette direction et plus faibles dans la direction inverse. Ces résultats ont été aussi observés dans [113] sur des composites renforcés de non-tissés, cardés et aiguilletés, en fibres de carbone recyclées par pyrolyse. Il a été démontré que ce ratio augmente aussi avec l'augmentation de la masse surfacique du non-tissé.

Actuellement les efforts s'orientent vers le développement de méthodes de vérification de ce ratio sur le voile sortant de la carde et sur le non-tissé final après aiguilletage. Ceci permettra d'optimiser les propriétés du renfort et par conséquent celles des composites. Ces méthodes reposent

essentiellement sur l'utilisation d'une caméra permettant la détermination de la distribution de l'orientation des fibres au cours de la mise en forme des non-tissés [112-114].

3.1.2.2. Influence des fibres de carbone recyclées

Les Figures 4.15 et 4.16 montrent que les propriétés d'élasticité et en rupture des composites renforcés de FCr-200 et FCr-530 sont proches dans le sens MD et inférieures dans le sens CD à celles des composites renforcés de FCv-200 et FCv-530. Dans la littérature, il y a peu de travaux portant sur la caractérisation mécanique des composites thermoplastiques renforcés de non-tissé, cardé-aiguilleté en fibres de carbone longues (longueur supérieure à 60mm). La plupart des travaux portent sur la caractérisation des composites renforcés de mat de FCr de 6-10mm de longueur, fabriqués par voie humide [115-116-99-118]. Cependant, les propriétés mécaniques en traction des composites renforcés de FCr développés dans cette thèse peuvent être comparées à celles d'un composite renforcé par des non-tissés, en fibres de carbone recyclées par pyrolyse, commercialisés par ELG Ltd. Les principales caractéristiques fournies par le fabricant sont résumées dans le Tableau 4.7 [10].

	Résistance fibres	Longueur fibres	Renfort	Taux volumique de fibres
Carbiso*	4-5GPa	40-90mm	100% FCr ¹	30%
Carbiso**			40% FCr ¹ /60% PA6	30%

1 Fibres de carbone recyclées par pyrolyse / * Voie liquide (matrice thermodurcissable) / ** Thermocompression

Tableau 4. 7: Caractéristiques des matériaux développés par ELG [10]

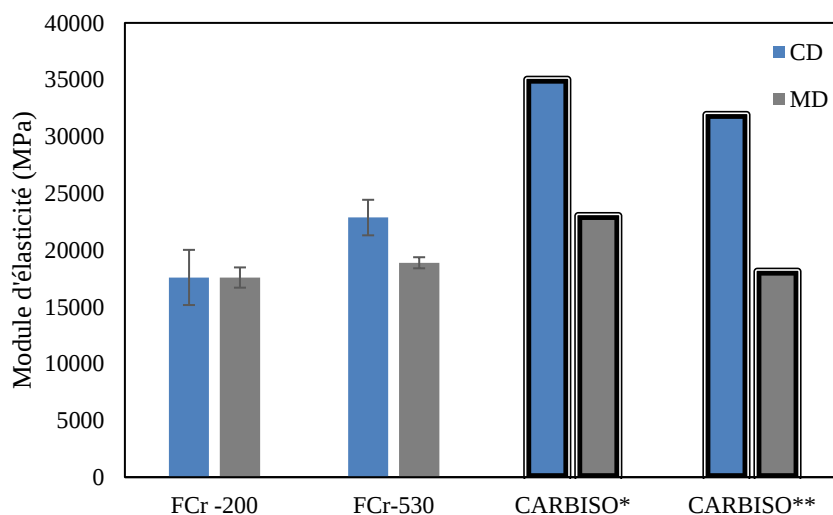


Figure 4. 17: Histogramme de comparaison des modules (MPa)

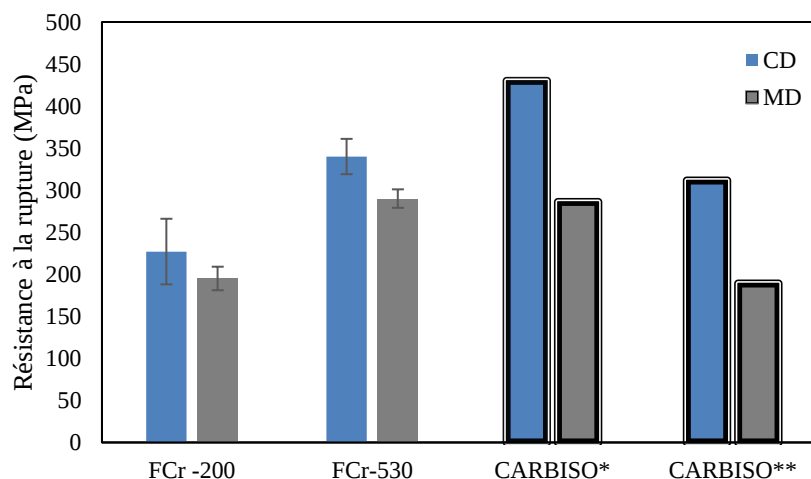


Figure 4. 18: Histogramme de comparaison des résistances à la rupture (MPa)

Les Figures 4.17 et 4.18 montrent que les propriétés des composites renforcés de FCr-200 sont faibles par rapport à celles du CARBISO* (matrice thermodurcissable) compte tenu du taux de fibres, de la nature de la matrice et du procédé de mise en œuvre des composites. En revanche, les propriétés des composites renforcés de FCr-530 sont très proches en termes de module et meilleures en termes de résistance par rapport au CARBISO** (matrice PA6). Ces comparaisons mettent en évidence les performances mécaniques des renforts et par conséquent des composites développés dans le cadre de cette thèse.

3.2. Comportement mécanique flexion 3-points

3.2.1. Analyse des résultats

Les courbes de comportement en flexion 3-points des quatre composites étudiés sont résumées dans la Figure 4.18. Ces courbes représentent l'évolution de la contrainte de flexion en fonction de la déformation de flexion et montrent un comportement globalement élasto-plastique à rupture fragile et identique à celui des matériaux étudiés dans le Chapitre 3. En effet, le comportement linéaire élastique au début du chargement est suivi d'une chute progressive du module accompagnée d'une augmentation de la déformation. Cette chute s'accroît jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Il est important de noter qu'en raison de la complexité de la combinaison des contraintes locales appliquées sur la face supérieure des échantillons et de la petite taille des éprouvettes de flexion, les courbes de comportement montrent une dispersion des résultats plus importante que celle observée en traction.

L'anisotropie observée précédemment sur les résultats de caractérisation en traction est retrouvée ici, non seulement pour les composites renforcés de FCr-200, mais aussi pour le composite FCr-530. En revanche, dans le cas du composite renforcé de FCr-530 les courbes de comportement dans les sens CD et MD se superposent dans toute la partie élastique et présentent des propriétés à la rupture plus importantes dans le sens MD que dans le sens CD.

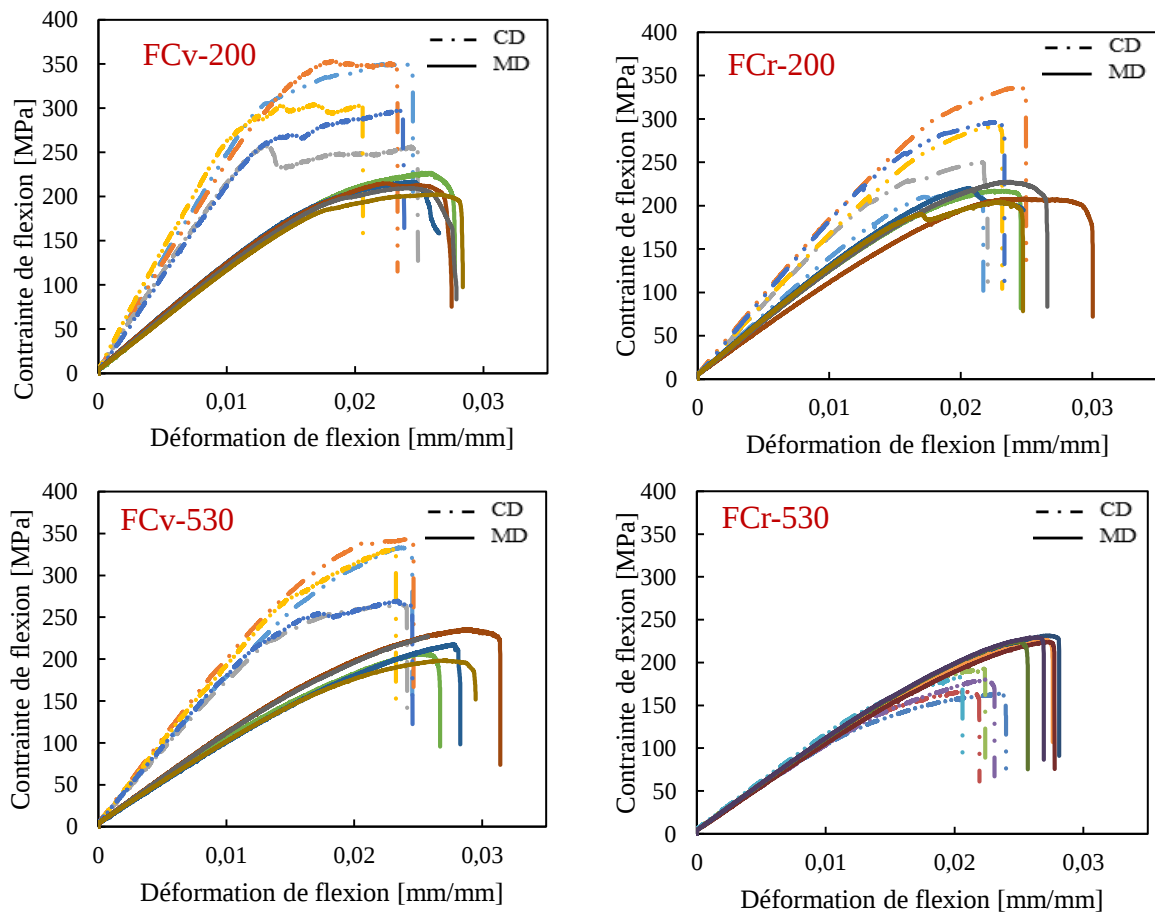


Figure 4. 19: Courbes de contrainte de flexion–déformation de flexion

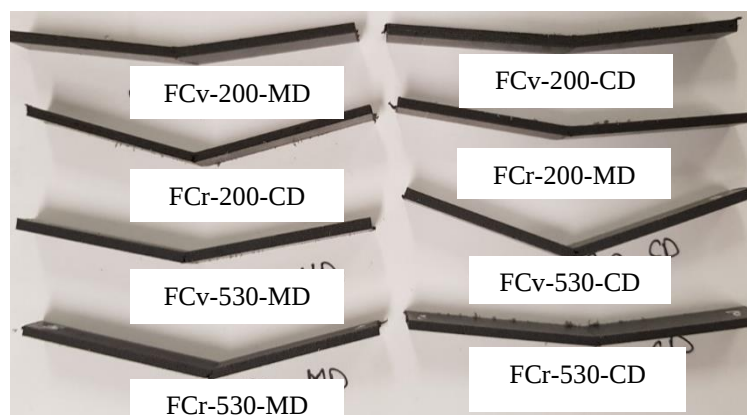


Figure 4. 20: Rupture des éprouvettes de flexion

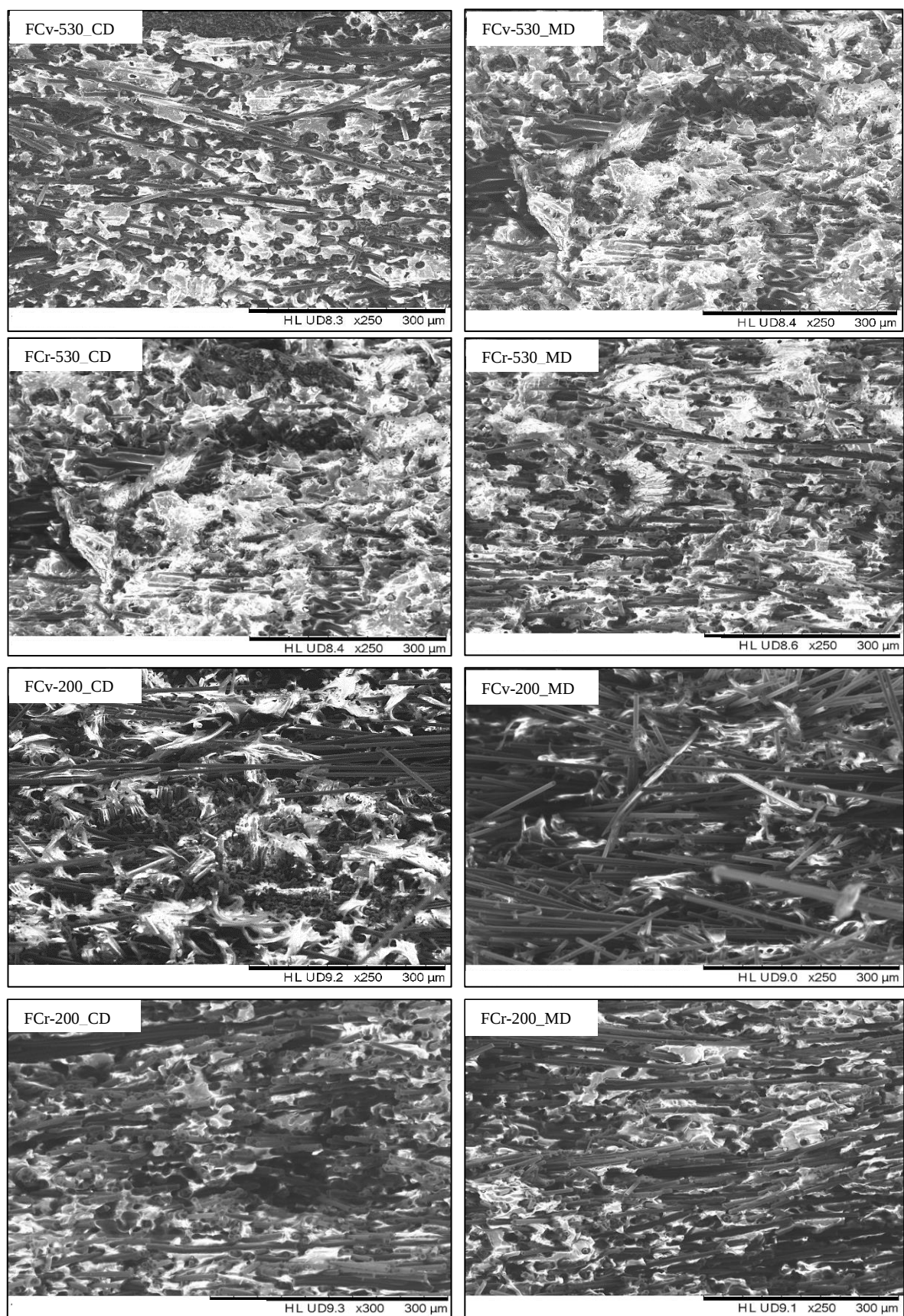


Figure 4. 21: Observations MEB des faciès de rupture des composites en flexion dans les directions CD et MD

La rupture en traction des plis inférieurs est le mode de rupture dominant pour les différents matériaux (Figure 4.20). Par ailleurs, pour la plupart des composites la rupture est brusque et le comportement est fragile dans les deux directions de sollicitation CD et MD. Cependant, les composites renforcés de FCv présentent un comportement différent des autres. Ce comportement, marqué par une variation de la contrainte de flexion avant la rupture, a été observé précédemment. Il a été démontré qu'il est dû à une compression générée sur la face supérieure de l'éprouvette dans la zone de contact avec l'appui supérieur. Toutefois, les faciès de rupture de ces composites présentés dans la Figure 4.21 confirment un endommagement marqué par la rupture des fibres dans le sens CD et la décohésion fibre/matrice dans le sens MD.

3.2.2. Propriétés mécaniques en flexion 3-points des composites

Les propriétés des composites en flexion ont été aussi normalisées à un $V_f=28\%$ afin de s'affranchir de l'influence du taux de fibres et de pouvoir comparer les résultats. Les valeurs des modules et des contraintes de flexion sont résumées dans le Tableau 4.8.

Composite	Sens	Module (MPa)	Contrainte (MPa)
FCv-200	CD	21069 ± 1358	290 ± 37
FCv-530	CD	21888 ± 1367	367 ± 45
FCr-200	CD	19227 ± 1178	324 ± 38
FCr-530	CD	20589 ± 711	350 ± 25
FCv-200	MD	12973 ± 342	235 ± 10
FCv-530	MD	14115 ± 793	305 ± 23
FCr-200	MD	19726 ± 358	245 ± 14
FCr-530	MD	16958 ± 419	365 ± 05

Tableau 4. 8: Propriétés des composites en flexion normalisées à $V_f=28\%$

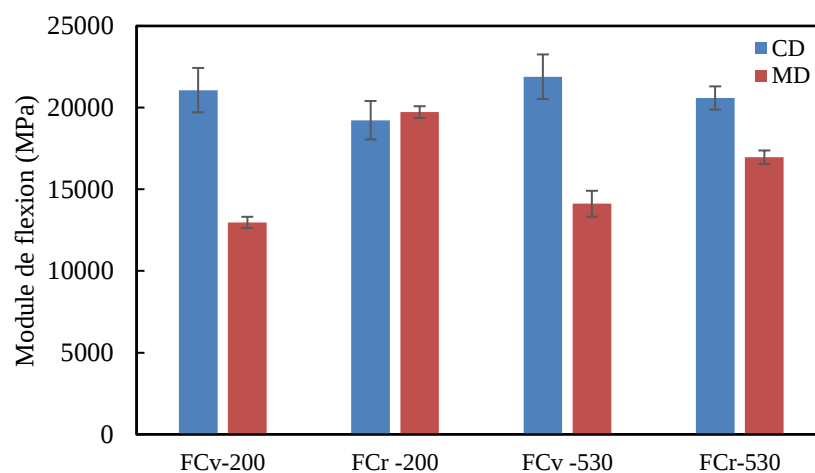


Figure 4. 22: Histogramme de comparaison des modules de flexion (MPa)

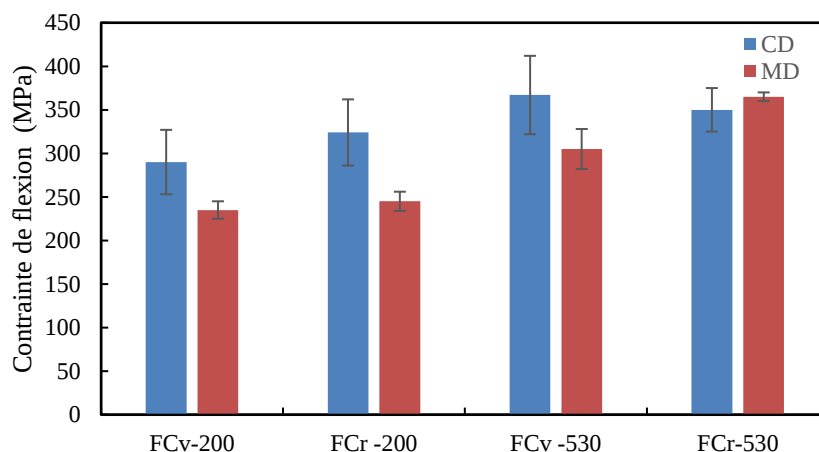


Figure 4. 23: Histogramme de comparaison des contraintes de flexion (MPa)

3.2.2.1. Influence de la méthode de mise en œuvre des non-tissés

D'après les Figures 4.22 et 4.23, les quatre composites étudiés présentent des modules comparables et proches d'une valeur de 21000MPa dans le sens CD. Cependant, les modules dans le sens MD sont plus faibles pour tous les composites sauf pour le composite renforcé de FCr-200. Ces résultats soulignent l'influence de l'anisotropie du renfort sur les propriétés élastiques des composites. Toutefois, il est clair que le module d'élasticité en flexion est insensible au type du renfort (simple ou comélé).

Par ailleurs, les contraintes de flexion sont plus importantes, dans les deux directions CD et MD, dans le cas des composites renforcés par des non-tissés comelés. Ceci permet de confirmer que la présence des fibres PA6 dans le renfort améliore l'imprégnation des fibres de carbone par celles-ci durant la thermocompression et par conséquent les propriétés à rupture des composites en flexion 3-points.

3.2.2.2. Influence des propriétés des fibres recyclées

Les propriétés élastiques des composites renforcés de FCr sont proches dans le sens CD et plus importantes dans le sens MD que celles des composites renforcés de FCv. Toutefois, les contraintes de flexion sont proches dans les deux directions CD et MD. Ces résultats permettent de confirmer que le traitement des fibres de carbone améliore les modules d'élasticité des composites dans le sens MD et les contraintes de flexion dans les deux directions de sollicitation. La mise en œuvre des fibres traitées (cardage, etc) conduit à des composites plus isotropes. Les résultats de caractérisation des composites en traction et en flexion 3-points mettent en évidence les performances mécaniques des composites et le potentiel des non-tissés en fibres de carbone recyclées et des non-tissés comelés.

4. Mise en évidence de l'influence de l'orientation des fibres dans le renfort sur les propriétés des composites

Cette partie a pour objectif de comparer les propriétés élastiques des composites caractérisés en traction avec celles prédites par la théorie classique des stratifiés. Les étapes suivies dans cette partie ont été présentées dans le Chapitre 3.

L'étude commence par la détermination des séquences d'empilement dans les stratifiés équivalents à partir de la distribution de l'orientation des fibres déterminée par une analyse des observations MEB des non-tissés (Figure 4.24). Il est important de noter que dans le cas des non-tissés comelés (FCv/r-530) la distribution déterminée correspond à celle des fibres de PA6. Par ailleurs, une hypothèse se rajoute à cette étude considérant que la distribution de l'orientation des fibres prise en compte pour le calcul des modules des composites à renforts non-tissés comelés correspond à celle des fibres de carbone.

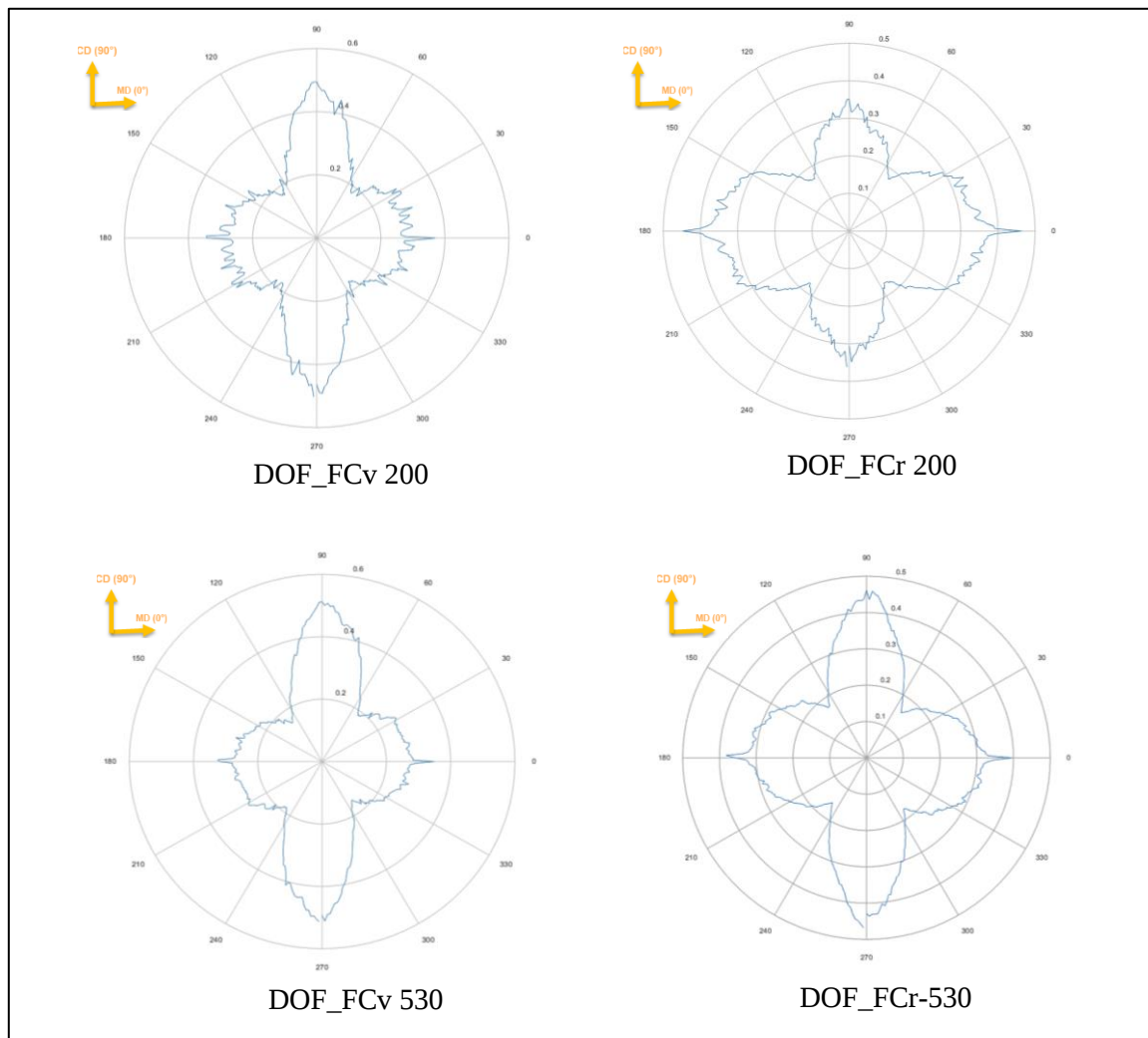


Figure 4. 24: Distribution de l'orientation des fibres dans les Non-tissés

Les propriétés élastiques de chaque pli ont été ensuite calculées, à partir de la loi des mélanges appliquée pour un unidirectionnel, en fonction des propriétés des fibres et de la matrice. Les valeurs des modules des fibres unitaires, déterminées à partir des essais de traction sur monofilament ont été utilisées comme valeurs d'entrée du modèle.

La Figure 4.25 présente une comparaison graphique entre les valeurs estimées par le modèle et les modules déterminés expérimentalement. Les modules d'élasticité en traction dans le sens CD prédits par la CLT sont très proches des modules expérimentaux. L'écart moyen entre les résultats (en valeur absolue), présenté dans le Tableau III.2 de l'Annexe III, varie de 5 à 8%, sauf dans le cas du composite renforcé de FCr-200 l'écart est de 17%. En revanche, dans le sens MD, les résultats de prédiction sont légèrement supérieurs aux modules expérimentaux. L'écart entre les résultats varie dans ce cas de 10 à 18% sauf dans le cas du composite renforcé de FCr-530 l'écart est de 5%.

Les prédictions surestimées des modules peuvent être expliquées par les hypothèses de simplification considérées dans cette étude telle que la répartition homogène et uniforme des fibres dans la matrice. En effet, la distribution réelle des fibres dans le renfort s'écarte de l'empilement idéal considéré par le modèle. De plus, la distribution de l'orientation des fibres pourrait changer sous l'action de la pression, au cours du procédé de mise en forme des composites. Les prédictions négligent aussi les propriétés d'interface fibre/matrice qui peuvent influencer essentiellement les propriétés des composites en fibres de carbone recyclées. Cependant, l'utilisation de la théorie classique des stratifiés permet d'estimer d'une manière raisonnable les propriétés élastiques des composites à renforts non-tissés tout en tenant compte de l'anisotropie.

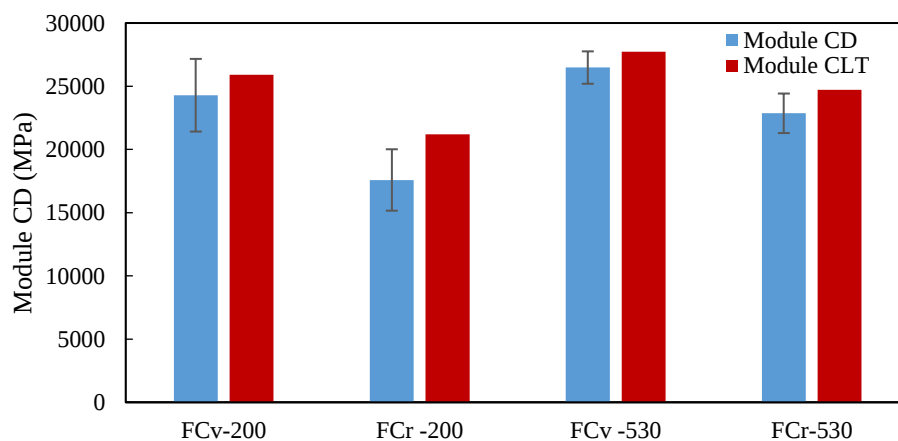


Figure 4. 25: Comparaison des résultats de la CLT au module CD expérimental

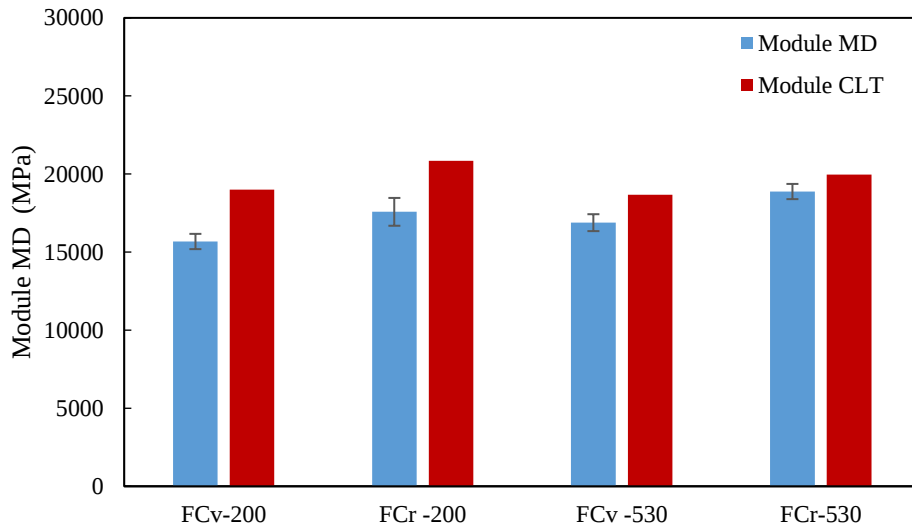


Figure 4. 26: Comparaison des résultats de la CLT au module MD expérimental

5. Conclusion

Ce chapitre s'est focalisé sur l'étude du comportement mécanique, en traction et en flexion 3-points, des composites renforcés de non-tissés en fibres de carbone recyclées et vierges. Les fibres recyclées ont été obtenues par un traitement thermique appliqué aux fibres de carbone vierges. La caractérisation en traction de ces fibres, a montré une conservation du module d'élasticité et une légère chute de la résistance à la rupture due à la disparition de la couche d'ensimage.

Deux types de non-tissés ont été développés à partir de ces fibres : le premier est un comélé de FC/PA6 et le second est un non-tissé en 100% FC. La caractérisation structurale de ces renforts a mis en évidence des hétérogénéités dues essentiellement à la perte des fibres de carbone recyclées durant la mise en forme des non-tissés.

La caractérisation mécanique des composites en traction a mis en évidence l'influence de l'architecture du renfort et des propriétés des fibres de carbone recyclées sur les propriétés des composites. Les résultats ont montré que les propriétés des composites à renforts comelés en fibres de carbone recyclées sont meilleures que celles des composites mis en œuvre par film stacking et en fibres vierges. La comparaison avec les propriétés d'un composite commercialisé par ELG a mis en évidence le potentiel des renforts et par conséquent des composites développés dans le cadre de cette thèse.

Les résultats de caractérisation des composites en flexion 3-points ont montré une insensibilité du module au type du renfort. De plus, la présence des fibres de carbone recyclées dans les renforts a permis d'améliorer les modules d'élasticité des composites dans le sens MD et les contraintes de flexion dans les sens MD et CD.

Enfin, la comparaison des propriétés élastiques des composites en traction aux résultats de la théorie classique des stratifiés a permis encore une fois de mettre en évidence l'effet de la distribution de l'orientation des fibres dans le renfort non-tissé sur les propriétés des composites.

Conclusion générale et perspectives

Dans le contexte d'usage croissant des composites à fibre de carbone et à matrice polymère, induisant une augmentation continue des quantités de déchets générés, il est essentiel de démontrer que ces matériaux peuvent être recyclés et que la filière qui en dépendrait serait viable, aussi bien du point de vue économique qu'environnemental. Cependant, les défis majeurs à l'issue de la récupération des fibres sont la remise en forme et la réintégration en matériaux de seconde génération. La particularité des fibres recyclées, provenant de diverses sources, réside dans la variabilité de leurs propriétés. Néanmoins, leur tri préalable par grade de fibres peut impacter la rentabilité économique. Les objectifs de cette thèse, s'inscrivant dans le cadre du projet VAPOCARB, consistent à évaluer l'intérêt du traitement des composites sans un tri préalable et de valider à une échelle représentative les conditions de mise en œuvre des fibres recyclées dans des composites thermoplastiques de seconde génération.

L'étude bibliographique décrite dans le premier chapitre a permis, dans un premier temps, d'avoir une idée sur les différents procédés de recyclage des matériaux composites renforcés de fibres de carbone et de mettre en évidence l'intérêt du recyclage par vapo-thermolyse. Les différentes techniques de valorisation des fibres de carbone recyclées, connues à ce jour, sous forme de renforts textiles et de matériaux composites actuellement sur le marché et en cours de développement ont été par la suite présentées. A la suite de cette étude, le choix s'est porté sur la valorisation des fibres de carbone recyclées en non-tissés par cardage/aiguilletage pour le développement des matériaux composites à étudier dans la thèse.

Dans le but d'étudier l'influence de la variabilité des sources de fibres de carbone sur les propriétés mécaniques des composites, dix renforts non-tissés différents en fibres de carbone vierges ont été mis en œuvre par cardage/aiguilletage. Ces renforts ont été fabriqués, selon un plan d'expériences appelé plan des mélanges, faisant varier à la fois le type et la longueur des fibres (Chapitre 2). La caractérisation structurale de ces renforts a mis en évidence l'importance de ce procédé de mise en forme et son influence sur la distribution des fibres. Celle-ci a été étudiée par une méthode d'analyse des observations MEB des renforts montrant des structures anisotropes quasi-similaires avec une orientation privilégiée des fibres dans le sens CD. Par ailleurs, les matériaux composites ont été élaborés à partir des non-tissés associés à une matrice thermoplastique polyamide 6 (PA6) par thermocompression. Les propriétés mécaniques de ces composites ont été étudiées en traction et en flexion 3-points. Une anisotropie des propriétés d'élasticité et des contraintes à la rupture entre les sens MD et CD a été observée. Celle-ci met en évidence l'influence de l'architecture du renfort et de la distribution de l'orientation des fibres sur

les propriétés mécaniques des composites. Ces observations ont été confirmées par la comparaison entre les modules d'élasticité en traction et les modules déterminés par la théorie classique des stratifiés, prenant en compte la distribution de l'orientation des fibres dans les non-tissés.

Les analyses statistiques portant sur les résultats des essais de traction, ont permis de mettre en évidence l'influence des paramètres du plan d'expériences étudiés sur les propriétés mécaniques des composites. Les résultats obtenus suggèrent que pour obtenir des propriétés mécaniques optimales et stables des composites, le renfort non-tissé doit être mis en forme avec au minimum un mélange de trois fibres de carbone, de différents grades, coupées à une longueur moyenne proche de 80mm. Ces observations permettent donc de conclure que la longueur de découpe des pièces composites avant la vapo-thermolyse devrait être supérieure ou égale à 80mm.

Dans la dernière partie de ce travail, les efforts ont été focalisés sur l'étude du comportement mécanique des composites renforcés de non-tissés en fibres de carbone recyclées. La caractérisation mécanique des fibres recyclées a montré une conservation du module d'élasticité et une légère chute de la résistance à la rupture due à la disparition de l'ensimage. Toutefois, ces propriétés restent très proches de celles des fibres issues du recyclage par vapo-thermolyse. Deux types de non-tissés ont été développés, par la suite, à partir des fibres vierges et des fibres recyclées : le premier est un comélé FC/PA6 et le second est un non-tissé en 100% FC. La caractérisation structurelle de ces renforts a mis en évidence des hétérogénéités dues essentiellement à une perte des fibres de carbone recyclées dégradées durant la mise en forme. La caractérisation mécanique des composites renforcés par ces non-tissés a permis de confirmer que la présence des fibres PA6 dans le renfort, améliore la distribution des fibres de carbone et par conséquent leur imprégnation par celles-ci durant la thermocompression. Les résultats de caractérisation des composites en flexion 3-points ont montré que la présence des fibres de carbone recyclées dans les renforts a permis d'améliorer les modules d'élasticité des composites dans le sens MD et les contraintes de flexion dans les sens CD et MD.

La comparaison des propriétés mécaniques des composites 2.0 à celles des composites renforcés par des non-tissés en fibres de carbone recyclées commercialisés par ELG a mis en évidence le potentiel des renforts en fibres de carbone recyclées développés dans le cadre de cette thèse. Par ailleurs, la remise en forme des fibres de carbone recyclées en non-tissés simples ou comelés avec des fibres thermoplastiques est faisable et prometteuse.

Toutefois, à l'heure actuelle, ces matériaux innovants suscitent l'attention du milieu de la recherche et des acteurs industriels. Des efforts ont été déployés dans le cadre de cette thématique pour rendre viable la recyclabilité des fibres de carbone. Même si cette thèse a traité certains aspects importants à savoir l'influence de la variabilité des sources des fibres sur les propriétés mécaniques des composites renforcés de non-tissés, elle offre de nombreuses perspectives :

- L'homogénéité des non-tissés est un paramètre clé des performances des non-tissés et des composites. L'étude a montré que la distribution des fibres de carbone dans les non-tissés n'était pas uniforme. Cet aspect dépend essentiellement du procédé de mise en forme qui n'est pas

encore optimisé. Il serait donc intéressant de contrôler certaines étapes du procédé de mise en forme des non-tissés à savoir les étapes de cardage et de l'aiguilletage.

- Le taux de fibres des composites renforcés de non-tissés n'excède pas une valeur moyenne de 30%. Ce taux est contraint par la distribution des fibres dans les non-tissés. Pour y remédier, plusieurs solutions peuvent être envisagées à savoir le remplacement du nappage dans le sens travers (cross) par un nappage dans le sens parallèle des fibres. Cette solution permettrait de conserver l'orientation des fibres dans le voile sortant de la carde. Par ailleurs, une deuxième solution consisterait à consolider le renfort non-tissé via une couture. Cette méthode dite, consolidation par piquage, utilise actuellement des fils de couture synthétiques. Dans l'optique d'élaborer des renforts non-tissés en fibres de carbone entièrement recyclées, il serait intéressant de remplacer le fil de couture synthétique par un filé en fibres de carbone recyclées.
- A travers l'étude de faciès de rupture des éprouvettes en traction des composites renforcés de fibres de carbone recyclées, des décohésions fibres-matrice et des déchaussements de fibres ont été observés. Cet aspect n'a cependant pas été abordé d'une manière approfondie dans le cadre de cette thèse. Il serait donc intéressant de mener une étude sur les propriétés interfaciales des fibres de carbone recyclées par le moyen d'essai de fragmentation des fibres et pourquoi pas à terme, envisager des méthodes d'amélioration des propriétés d'interfaces par fonctionnalisation des fibres.
- Enfin, les propriétés mécaniques de ces composites ont montré un excellent potentiel du renfort non-tissé en fibres de carbone recyclées face à ceux en fibres vierges et aux non-tissés actuellement commercialisés. Ces matériaux peuvent donc être utilisés comme des matériaux de faible coût pour de nombreuses applications non structurelles ayant comme cibles les marchés de l'automobile, pour des pièces de carrosserie, et du nautisme, pour les coques de bateau. Il serait donc intéressant de tester ces matériaux pour des applications concrètes.

Annexes

Annexe I

Caractérisation des fibres en traction sur monofilaments

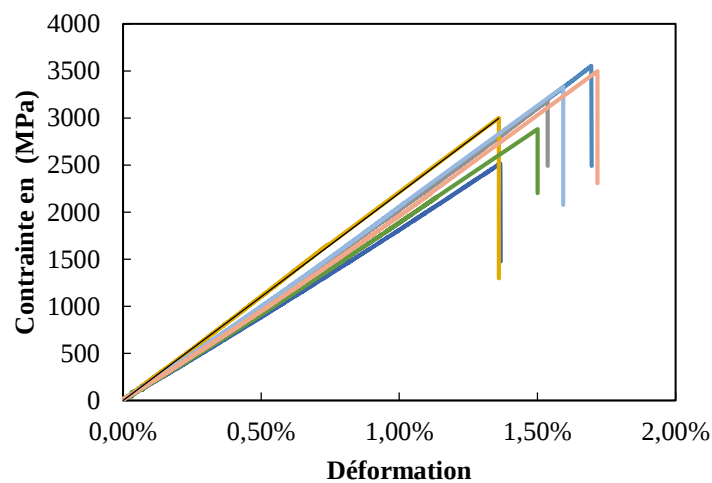


Figure I.1 : Courbes contrainte-déformation des fibres de carbone vierges

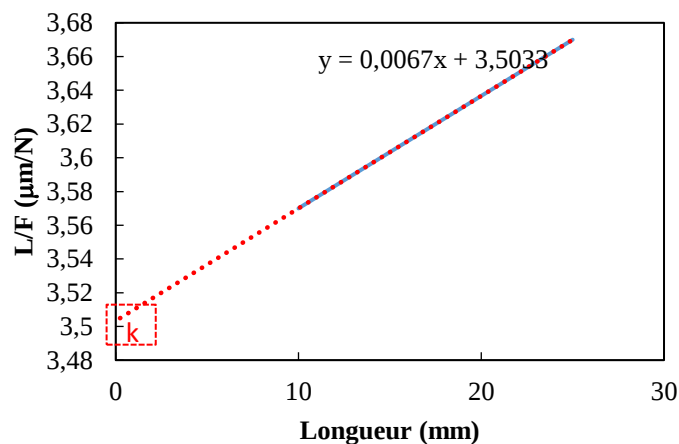


Figure I.2 : Détermination de la constante de complaisance permettant le calcul du module d'élasticité des fibres (ISO 11566)

$$E(GPa) = \frac{\frac{\Delta F}{A} \frac{L}{\Delta L}}{1 - k \frac{\Delta F}{\Delta L}} 10^{-3}$$

ΔF est la différence de force, en newtons, correspondant aux limites de déformation 0,1 et 0,6% (pour une déformation de fibre $\epsilon \geq 1,2$).

A est l'aire, en millimètres carrés, de la section transversale du filament.

L est la longueur de référence, en millimètres, de l'éprouvette.

ΔL est la variation de la longueur, en millimètres, correspondant aux limites de déformation 0,1 et 0,6% (pour une déformation de fibre $\epsilon \geq 1,2$).

K est la complaisance du système, en millimètres par newton, calculée conformément à la Figure I.2

Figure I.3 : Module d'élasticité des fibres de carbone (ISO 11566)

Annexe II

Résultats de caractérisation des composites C1-C10

Composite	Sens	Epaisseur (mm)	ρ (g/cm ³)	V_f (%)	V_r (%)	V_p (%)
C1	CD	$2,03 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,01$	$24 \pm 0,5$	$69 \pm 0,21$	$7 \pm 0,5$
C2	CD	$2,23 \pm 0,12$	$1,27 \pm 0,01$	$27 \pm 0,4$	$69 \pm 0,27$	$4 \pm 0,3$
C3	CD	$2,08 \pm 0,09$	$1,19 \pm 0,03$	$21 \pm 2,5$	$69 \pm 0,38$	$9 \pm 1,3$
C4	CD	$2,03 \pm 0,06$	$1,26 \pm 0,01$	$24 \pm 0,5$	$70 \pm 0,52$	$5 \pm 1,6$
C5	CD	$2,14 \pm 0,10$	$1,18 \pm 0,02$	$25 \pm 0,5$	$64 \pm 1,36$	$10 \pm 0,5$
C6	CD	$2,19 \pm 0,03$	$1,31 \pm 0,01$	$28 \pm 0,2$	$69 \pm 0,62$	$3 \pm 0,6$
C7	CD	$2,16 \pm 0,01$	$1,29 \pm 0,01$	$28 \pm 0,4$	$69 \pm 0,15$	$3 \pm 0,2$
C8	CD	$2,00 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,01$	$26 \pm 0,5$	$71 \pm 0,10$	$3 \pm 0,8$
C9	CD	$1,87 \pm 0,02$	$1,24 \pm 0,01$	$25 \pm 1,0$	$69 \pm 1,20$	$6 \pm 1,2$
C10	CD	$2,18 \pm 0,05$	$1,22 \pm 0,02$	$23 \pm 1,1$	$69 \pm 0,81$	$8 \pm 1,4$
C1	MD	$1,97 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,01$	$25 \pm 0,6$	$67 \pm 1,22$	$8 \pm 0,8$
C2	MD	$2,11 \pm 0,01$	$1,31 \pm 0,01$	$30 \pm 1,1$	$68 \pm 2,21$	$3 \pm 1,0$
C3	MD	$2,00 \pm 0,05$	$1,28 \pm 0,01$	$26 \pm 1,0$	$71 \pm 0,92$	$3 \pm 1,1$
C4	MD	$2,05 \pm 0,01$	$1,25 \pm 0,01$	$26 \pm 0,6$	$70 \pm 0,80$	$4 \pm 1,2$
C5	MD	$2,20 \pm 0,02$	$1,29 \pm 0,01$	$28 \pm 1,3$	$69 \pm 2,60$	$3 \pm 1,3$
C6	MD	$2,14 \pm 0,03$	$1,23 \pm 0,01$	$26 \pm 0,4$	$70 \pm 1,32$	$3 \pm 0,9$
C7	MD	$2,20 \pm 0,03$	$1,29 \pm 0,01$	$26 \pm 1,1$	$72 \pm 1,00$	$2 \pm 1,1$
C8	MD	$1,97 \pm 0,05$	$1,30 \pm 0,01$	$27 \pm 1,3$	$71 \pm 1,45$	$2 \pm 0,9$
C9	MD	$2,17 \pm 0,03$	$1,24 \pm 0,01$	$23 \pm 1,5$	$70 \pm 1,12$	$7 \pm 3,2$
C10	MD	$2,01 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,01$	$26 \pm 0,6$	$70 \pm 0,92$	$3 \pm 1,3$

Tableau II.1 : Résultats de détermination des propriétés *structurales* des composites

Composite	Sens	Module (MPa)	Contrainte (MPa)	Déformation (%)
C1	CD	21976 ± 998	205 ± 80	1,01 ± 0,0
C2	CD	26637 ± 4142	369 ± 79	1,58 ± 0,1
C3	CD	31833 ± 4093	501 ± 49	1,51 ± 0,1
C4	CD	26106 ± 2526	247 ± 32	1,02 ± 0,1
C5	CD	30880 ± 3714	425 ± 57	1,50 ± 0,0
C6	CD	24879 ± 2083	270 ± 43	1,14 ± 0,2
C7	CD	26903 ± 2152	298 ± 24	1,16 ± 0,2
C8	CD	26860 ± 1755	386 ± 18	1,44 ± 0,1
C9	CD	23244 ± 4712	311 ± 37	1,27 ± 0,1
C10	CD	24650 ± 1726	236 ± 18	1,21 ± 0,3
C1	MD	19613 ± 807	154 ± 09	0,94 ± 0,1
C2	MD	18992 ± 334	234 ± 13	1,93 ± 0,2
C3	MD	26262 ± 1014	426 ± 17	2,23 ± 0,2
C4	MD	18137 ± 882	190 ± 10	1,19 ± 0,1
C5	MD	16087 ± 636	206 ± 13	1,49 ± 0,1
C6	MD	20503 ± 87	202 ± 12	1,12 ± 0,1
C7	MD	15664 ± 992	184 ± 11	1,33 ± 0,1
C8	MD	17194 ± 1419	252 ± 13	1,72 ± 0,2
C9	MD	16866 ± 930	235 ± 31	1,50 ± 0,2
C10	MD	16778 ± 1070	176 ± 17	1,34 ± 0,3

Tableau II.2 : Résultats de détermination des propriétés des composites en traction

Composite	Sens	Module (MPa)	Contrainte (MPa)	Déformation (%)
C1	CD	19362 ± 1085	268 ± 31	0,94 ± 0,1
C2	CD	22054 ± 1030	354 ± 25	1,93 ± 0,1
C3	CD	29133 ± 681	515 ± 32	2,23 ± 0,1
C4	CD	24183 ± 1188	326 ± 28	1,19 ± 0,4
C5	CD	23017 ± 2293	416 ± 29	1,49 ± 0,2
C6	CD	22654 ± 3107	334 ± 26	1,12 ± 0,1
C7	CD	22521 ± 1478	309 ± 22	1,33 ± 0,1
C8	CD	23257 ± 1340	364 ± 28	1,72 ± 0,1
C9	CD	19714 ± 792	285 ± 13	1,50 ± 0,2
C10	CD	20972 ± 2512	311 ± 2	1,34 ± 0,1
C1	MD	16581 ± 719	218 ± 9	2,2 ± 0,2
C2	MD	14583 ± 1826	258 ± 20	2,2 ± 0,1
C3	MD	19969 ± 1865	374 ± 15	2,5 ± 0,2
C4	MD	17681 ± 1188	321 ± 7	2,2 ± 0,1
C5	MD	17977 ± 1262	281 ± 16	2,9 ± 0,3
C6	MD	14719 ± 273	222 ± 14	2,6 ± 0,4
C7	MD	15995 ± 776	255 ± 9	2,8 ± 0,1
C8	MD	15937 ± 502	282 ± 4	3,0 ± 0,4
C9	MD	15817 ± 455	250 ± 3	3,0 ± 0,4
C10	MD	17833 ± 956	263 ± 10	2,0 ± 0,2

Tableau II.3 : Résultats de détermination des propriétés *des composites* en flexion 3-points

Composite	Sens	$E_{\text{Normalisé}}$ (MPa)	E_{CLT} (MPa)	Ecart (CLT-EXP) (%)
C1	CD	21976 ± 998	25673	14,4
C2	CD	26637 ± 4142	24523	29,0
C3	CD	31833 ± 4093	29344	-8,5
C4	CD	26106 ± 2526	25921	-0,7
C5	CD	30880 ± 3714	29735	-16,7
C6	CD	24879 ± 2083	27389	9,2
C7	CD	26903 ± 2152	27338	1,6
C8	CD	26860 ± 1755	27792	3,4
C9	CD	23244 ± 4712	30113	22,8
C10	CD	24650 ± 1726	23007	-7,1
C1	MD	19613 ± 807	20847	6,3
C2	MD	18992 ± 334	20380	44,6
C3	MD	26262 ± 1014	23029	-12,3
C4	MD	18137 ± 882	19589	8,0
C5	MD	16087 ± 636	20810	6,9
C6	MD	20503 ± 87	21621	5,5
C7	MD	15664 ± 992	21365	36,4
C8	MD	17194 ± 1419	20317	18,2
C9	MD	16866 ± 930	21736	28,9
C10	MD	16778 ± 1070	21596	28,7

Tableau II.4 : Résultats de l'analogie Théorie classique des stratifiés (CLT)

Annexe III

Résultats de caractérisation des composites FCv/r-200, FCv/r-530

Composite	Sens	Epaisseur (mm)	ρ (g/cm ³)	V _f (%)	V _r (%)	V _p (%)
FCv-200	CD	2,20 ± 0,02	1,32 ± 0,01	30 ± 0,6	68 ± 0,6	2 ± 0,9
FCv-530	CD	2,08 ± 0,04	1,26 ± 0,01	23 ± 0,8	74 ± 2,0	3 ± 1,1
FCr-200	CD	1,91 ± 0,02	1,27 ± 0,02	25 ± 1,2	72 ± 1,1	3 ± 1,2
FCr-530	CD	1,87 ± 0,01	1,15 ± 0,01	14 ± 0,3	79 ± 0,6	8 ± 0,6
FCv-200	MD	2,04 ± 0,00	1,20 ± 0,01	25 ± 0,5	65 ± 0,6	9 ± 0,6
FCv-530	MD	2,15 ± 0,01	1,21 ± 0,01	20 ± 0,7	74 ± 0,7	6 ± 0,3
FCr-200	MD	1,89 ± 0,01	1,16 ± 0,02	25 ± 1,0	63 ± 1,0	12 ± 0,9
FCr-530	MD	2,17 ± 0,01	1,21 ± 0,00	17 ± 0,3	79 ± 0,2	4 ± 0,2

Tableau III.1 : Propriétés structurales des composites

Composite	Sens	E _{Normalisé} (MPa)	E _{CLT} (MPa)	Ecart (CLT-EXP) (%)
FCv-200	CD	24288 ± 2874	25908	6
FCv-530	CD	26476 ± 1282	27729	5
FCr-200	CD	17586 ± 2486	21189	17
FCr-530	CD	22859 ± 1564	24728	8
FCv-200	MD	15678 ± 489	19009	18
FCv-530	MD	16884 ± 542	18670	10
FCr-200	MD	17577 ± 891	20849	16
FCr-530	MD	18878 ± 487	19965	5

Tableau III.2. Tableaux de comparaison des modules MD et CD avec les résultats de la CLT

Bibliographie

- [1] M. HOLMES. Carbon fibre reinforced plastics market continues growth path (Part 1). November/December 2013 issue, *Reinforced Plastics magazin*, 2014.
- [2] S. DAS, D. WEST, J. WARREN et S. SCHEXNAYDER. Global Carbon Fiber Composites Supply chain Competitiveness Analysis, Technical Report, ORNL/SR-2016/100 | NREL/TP-6A50-66071, 2016.
- [3] BMW. <https://www.bmw.fr/fr/new-vehicles/bmw-i/bmw-i/concept.html> [Accès le 17 Février 2016].
- [4] T.TRISTAN. Recycling carbon fibre waste. Institut für Textiltechnik (ITA) der RWTH Aachen University, TCF Green Conference, Melbourne, 2014
- [5] M.BOULANGHIEN. Formulation de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse. Thèse de doctorat, École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés Toulouse, Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux, 2014.
- [6] S. YE. Valorisation de déchets à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012.
- [7] S. PIMENTA et S. PINHO. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste Management*, 31: 378–392, 2011.
- [8] S.J. PICKERING, Z. LIU, T.A. TURNER et K.H. WONG. Applications for carbon fibre recovered from composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 139:1, 2016
- [9] O. GÉRALDINE, L. DANDY et G. LEEKE. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in materials science*, Vol. 72, pp:61–99, 2015.
- [10] ELG Carbon Fibre Ltd. . Available: <http://www.elgcf.com/> [Accès le 05 OCTOBRE 2018]
- [11] F. MONFORT-WINDELS. Chronique technique - Partie 4 - Les composites renforcés de fibres de carbone . Available: <http://www.pluscomposites.eu/> . [Accès le 23 MAI 2016].
- [12] S.DAS, D. WEST, J. WARREN et S. SCHEXNAYDER. Global Carbon Fiber Composites Supply chain Competitiveness Analysis. Technical Report, ORNL/SR-2016/100 | NREL/TP-6A50-66071 , 2016.
- [13] The Statistics Portal. Leading carbon fiber manufacturers by production capacity in 2017. Available: <https://www.statista.com/statistics/380543/production-capacity-of-top-carbon-fiber-manufacturers/> [Accès le 17 Février 2016].

- [14] Sécurité dans l'utilisation des fibres minérales et synthétiques . Série : Sécurité, Hygiène et Médecine du travail, n° 64, Genève.
- [15] P. MORGAN. Carbon fibers and their composites. 2005, pp: 1153 .
- [16] A.R. BUNSELL et J. RENARD. Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials. *Technology & Engineering*, Textbook. 398 Pages, 2005. ISBN 9780750306898 2005
- [17] J. ZHANG. Different surface treatments of carbon fibers and their influence on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris, 2012.
- [18] G.DUPUPET. Fibres de carbone. *Techniques de l'ingenieur*, AM513, V1, 2008.
- [19] J.LUYCKX. Composites à fibres de carbone dans le génie civil. *Techniques de l'ingénieur*, AM5620,1990.
- [20] JEC. Composites. Un projet pour recycler les fibres de carbone en nouveaux matériaux composites. 30 septembre 2014. Available: <http://www.jecomposites.com/news/composites-news/un-projet-pour-recycler-les-fibres-de-carbone-en-nouveaux-materiaux-composites>.
- [21] D.WEIDMANN. Technologies textiles : de la fibre à l'article. Chapitre 4 : Fabrication des fils et filés. pp :17-34, 2009.
- [22] M. PRINÇAUD, H. ANDRIANKAJA, G. SONNEMANN et N. PERR. Viabilisation du recyclage de composites à renfort carbone et matrice thermodurcissable. Université de Bordeaux Arts et Metiers ParisTech, I2M, *21ème Congrès Français de Mécanique*, Bordeaux, 2013, <hal-01066684>
- [23] Fibre, ELG Carbon. Available: <http://www.elgcf.com/> [Accès le 05 Mai 2016].
- [24] D. KHAMES. La solvolysse pour recycler la fibre de carbone. Matériaux & Chimie, Composites, Recyclage, Janvier 2013, Available: <http://www.industrie-techno.com/la-solvolyse-pour-recycler-la-fibre-de-carbone.22743>
- [25] L. XIANG, R. Bai et J. MCKECHNIE. Environmental and financial performance of mechanical recycling of carbon fibre reinforced polymers and comparison with conventional disposal routes. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 127, pp: 451-460, 2016.
- [26] S. PIMENTA et S.T. PINHO. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications:Technology review and market outlook. The Composites Centre, Department of Aeronautics, Imperial College London, United Kingdom, 2011.
- [27] JEC-composites. Available: <http://www.jecomposites.com/news/composites>. [Accès le 23 Mai 2016].
- [28] P. KRAWCZAK. Recyclage des composites. Matériaux plastiques et composites, Département Technologie des Polymères et Composites Ingénierie Mécanique de l'École des Mines de Douai, 2011.
- [29] M.H. AKONDA, C.A. LAWRENCE et B.M. WEAGER. Recycled carbon fibre-reinforced polypropylene thermoplastic composites. *Composites : Part A*, Vol. 43, pp: 79–86, 2012.

- [30] M. SCHWANDER. Le recyclage des composites à matrices thermodurcissables. Expertise Et Innovation Technologique En Plasturgie, *Innov'Days*, Bellignat, Juin 2013.
- [31] Y.BUZARÉ. Recyclage des composites carbone. *Colloque International Aviation et Environnement*, février 2013.
- [32] G. OLIVEUX, E. LE GAL LA SALLE, J. BAILLEUL, P. HEARD, R.J. BALL, K. HALLAM et O. GHITA, Recyclage par solvolyse des matériaux composites thermodurcissables du transport de surface. *Matériaux 2010*, Nantes, France, 18/10/10 - 22/10/10.
- [33] Airbus. <http://www.latribune.fr/green-business/l-actualite/20110418trib000616370/airbus-se-met-au-recyclage-de-materiaux-composites.html>. [Accès le 17 Février 2016].
- [34] E.VILLALON. Recyclage des composites hautes performances Impact dans le cycle de vie aéronautique. Hexcel, Octobre 2013.
- [35] G. JIANG et S.J. PICKERING. Structure–property relationship of recycled carbon fibres revealed by pyrolysis recycling process. *Journal of Materials Science*, Vol. 51(4), pp: 1949-1958, 2016.
- [36] A.O. NUNES, L.R. VIANA, P.M. GUINEHEUC, V. MORIS, J. PAIVA, R. BARNA et Y. SOUDAIS. Life cycle assessment of a steam thermolysis process to recover carbon fibers from carbon fiber-reinforced polymer waste. *Int J Life Cycle Assess*, 2017.
- [37] A. NUNES. Composites renforcés à fibre de carbone: récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2015.
- [38] M. BOULANGHIEN, M. R'MILI, G. BERNHART, F. BERTHET, et Y. SOUDAIS. Mechanical Characterization of Carbon Fibres Recycled by Steam Thermolysis: A Statistical Approach, *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018, Article ID 8630232, 10 pages, 2018. doi.org/10.1155/2018/8630232
- [39] S. RUSSELL. Handbook of Nonwovens, 2006: Woodhead Publishing.
- [40] W. HAOWEN, L. HOOSEOK, N. WATARU, O. ISAMU et K. KAZUMAS. Systematic comparison between carding and paper-making method for producing discontinuous recycled carbon fiber reinforced thermoplastics. *20th International Conference on Composite Materials*, Denmark, 2015.
- [41] K.H. WONG , S.J. PICKERING et C.D. RUDD. Recycled carbon fibre reinforced polymer composite for electromagnetic interference shielding. *Composites: Part A*, Vol. 41, pp: 693–702, 2010.
- [42] Chapitre 89 - L'industrie textile. <http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo089.htm> [Accès le 6 Novembre 2015].
- [43] Recycling carbon fiber for structural applications. CompositesWorld, Available: <http://www.compositesworld.com/blog/post/recycling-carbon-fiber-for-structural-applications> . [Accès le 23 Mai 2016].
- [44] K. S. M. NAKAGAWA. CFRP Recycling Technology Using Depolymerization under Ordinary Pressure, *Hitachi Chemical Technical Report No.56*, 2014.

- [45] S. KUMAR. NONWOVEN WEB FORMATION: <https://www.slideshare.net/rajeshkumar572/nonwoven-web-formation-rajesh> [Accès le 23 Mai 2016].
- [46] Association of the Nonwoven Fabrics Industry. INDA NONWOVENS GLOSSARY 2002. <http://www.inda.org>. [Accès le 05 Mai 2016].
- [47] Meyer-machines. <http://www.meyer-machines.com> [Accès le 05 Mai 2016].
- [48] CH.SCHAERER. L'emploi des nappes non tissées. Les centrales nucléaires et leur sécurité , Genève, 1976. <http://doi.org/10.5169/seals-72960>
- [49] ISO. 9073-3. Textiles Test methods for nonwovens. Part 3: Determination of tensile strength and elongation, 1989.
- [50] A.KONOPKA, B.POURDEYHIMI et H. KIM. In-plane liquid distribution of nonwoven fabrics: part 1 — Experimental Observations. *International Nonwovens*, Vol. 12, pp: 29-33, 2003.
- [51] D.DAS, S M. ISHTIAQUE et S. YADAV. Evaluation of fibre orientation in fibrews. *Indian Journal of Fibre & Textile Research (IJFTR)* , Vol. 39(11), pp: 9-13, 2014.
- [52] M. TUNÁK. Estimation of Fiber System Orientation for Nonwoven and Nanofibrous Layers: Local Approach based on Image Analysis. *Textile Research Journal*, Vol. 89(19), 2013.
- [53] ShHS. YOUSFANI, RH. GONG et I. PORAT. Manufacturing of Fibreglass Nonwoven Webs Using a Paper Making Method and Study of Fibre Orientation in These Webs. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, Vol. 2(191), pp: 61-67, 2012.
- [54] M. MIAO et M. SHAN. Highly aligned flax/polypropylene nonwoven preforms for thermoplastic composites. CSIRO, *Materials Science and Engineering*, Australia, 2011.
- [55] K. WOOD. Carbon fiber reclamation: Going commercial . <https://www.compositesworld.com/articles/carbon-fiber-reclamation-going-commercial>
- [56] A. GILLET et O. MANTAUX. Interaction microstructure/propriétés dans un matériau composite à fibres de carbone recyclées. *21ème Congrès Français de Mécanique Bordeaux*, Bordeaux, 2013.
- [57] Schappe Techniques. http://www.schappe.com/fr/technique_Schappe. [Accès le 20 Avril 2016].
- [58] Procédés de fabrication de préformes en fibres de carbone. France/Bordeaux Brevet EP 1025295 -A1, 2000.
- [59] D. LESUEUR. Composites thermoplastiques hautes performances : des fibres de carbone craquées pour une efficacité élevée, Schappe Techniques. *InnovDays* , 2013.
- [60] KARBOREK. Method for the manufacturing of yarns from recycled carbon fibers. Brevet WO 2013050942 A1, 2013.
- [61] M. HENGSTERMANN, N. RAITHEL, A. ABDKADER, MMB. HASAN et C. CHERIF. Development of new hybrid yarn construction from recycled carbon fiber for high performance composites . Part 1: Basic processing of hybrid carbon fiber/polyamide 6 yarn spinning from virgin carbon fiber staple fibers. *Textile Research Journal*, 2015.

- [62] H. COX. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, Vol. 3, pp: 72, 1952.
- [63] C. BINETRUY. Estimation des propriétés mécaniques des polymères renforcés - Approches multi-échelles pour matériaux hétérogènes. *Techniques de l'ingénieur*, Vol. 1, AM5310, 2014.
- [64] Y. PERROT. Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, Sciences pour l'Ingénierie, 2006.
- [65] H. KRENCHER. Fibre reinforcement: Theoretical and practical investigations of the elasticity and strength of fibre-reinforced materials. Copenhagen: Akademisk Forlag, 1964.
- [66] R.D.S.G. CAMPILHO. Natural Fiber Composites. CRC Press- Taylor and Francis Group, 2015.
- [67] J. ROSENTHAL. A Model for Determining Fiber Reinforcement Efficiencies and Fiber Orientation in Polymer Composites. *Polymer Composites*, Vol. 13 (6), pp: 462-466, 1992.
- [68] S. K. GARKHAIL, R. W. H. HEIJENRATH et T. PEIJS. Mechanical Properties of Natural-Fibre-Mat- Reinforced thermoplastics based on Flax Fibres and Polypropylene. *Applied Composite Materials*, Vol. 7(5-6), pp: 351-372, 2000.
- [69] J.SUMMERSCALES, W.HALL et AS.VIRK. A fibre diameter distribution factor (FDDF) for natural fibre composites. *Journal of Materials Science*, Vol. 46 (117), pp: 5876-5880, 2011.
- [70] AS.VIRK, J.SUMMERSCALES et W.HALL. Modulus and strength prediction for natural fibre composites. *Materials Science and Technology*, Vol. 28 (17), pp: 864-871, 2012.
- [71] F. ESPINACH, F. JULIAN, M. ALCALA, J. TRESSERRAS et P. MUTJE. High Stiffness Performance Alpha-Grass Pulp Fiber Reinforced Thermoplastic Starch-Based Fully Biodegradable Composites. *BioResources*, Vol. 9 (1), pp: 738-755, 2013.
- [72] N.G. ANDRE, Z.A. MOHD et ISHAK. Predicting the Tensile Modulus of Randomly Oriented Nonwoven Kenaf/Epoxy Composite. *Procedia Chemistry*, Vol. 19, pp: 419-425, 2016.
- [73] J.SUMMERSCALES, A.VIRK et W.HALL. A review of bast fibres and their composites: Part 3 – Modelling. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 44, pp: 132-139, 2013.
- [74] B.MADSEN, A.THYGESEN et H.LILHOLTA. Plant fibre composites – porosity and stiffness. *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp: 1057-1069, 2009.
- [75] B.MADSEN et H.LILHOLTA. Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites - an evaluation of the influence of porosity. *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp: 1265-1272, 2003.
- [76] B.MASSETEAU, A.ROY, F.MICHAUD et M.IRLE. Solutions composites bio-sourcés pour l'aviation légère : Modélisation du module d'élasticité en traction. AMAC. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Poitiers, France.
- [77] D. GAY, Matériaux composites, Lavoisier, 2005.

- [78] K.GIRIDHARAN. Characterisation of discontinuous carbon fibre preforms for automotive applications. PhD thesis, University of Nottingham, 2013.
- [79] K.C.HO, H.QIAN et A.BISMARCK. Carbon Fiber: Surface Properties . Imperial College London, London, UK, 15 SEP 2011, Published 2012 by John Wiley & Sons, Inc
- [80] G. JIANG, S.J. PICKERING, E. LESTER, P. BLOOD et N. WARRIOR. Recycling carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical propanol. *Proceedings of the 16th international conference on composite materials (ICCM-16)*, 8–13 July 2007, Kyoto, Japan.
- [81] J.GOUPY. Plans d'expériences. *Techniques de l'Ingénieur*, 10 sept. 1997
- [82] J. Cornell. Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data. 2011
- [83] D. P. LAMBRAKIS. Experiments with Mixtures: A Generalization of the Simplex-Lattice Design. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, Vol. 30(1), pp: 123-136, 1968. Published by: Wiley
- [84] D. APPERT. Les Polyamides de nombreux atouts autorisant un large spectre d'usages. http://www.innovdaysplasturgie.com/Innovdays/Illustrations/Documents/InnovDays/2014/20141120_polyamides/Article_Presse-20nov14-POLYAMIDES.pdf.
- [85] ISO 9073-1: Textiles -Test methods for nonwovens - Part 1: Determination of mass per unit area, 1989.
- [86] NF EN ISO 1183-1 : Plastiques-Méthodes de détermination de la masse volumique des plastiques non alvéolaires — Partie 1 : Méthode par immersion, méthode du pycnomètre en milieu liquide et méthode par titrage, 19 Janvier 2013
- [87] ASTM D 2734: Standard methods for void content of reinforced plastics. Annual book of ASTM standards, 8(2). American Society for Testing and Materials; 1997.
- [88] J.LITTLE, X.YUAN et M.JONES. Characterisation of voids in fibre reinforced composite material. *NDT & E International*, Vol.46, pp: 122-127, March 2012.
- [89] J.MEROTTE, A.LE DUIGOU, A.BOURMAUD, K.BEHLOULI et C.BALEY. Influence du taux de porosité sur les propriétés d'un composite non tissé lin/PP. *Matériaux & Techniques*, pp:104, 405, 2016
- [90] NF EN 2564 : Série aérospatiale - Stratifiés de fibres de carbone - Détermination de la teneur en fibres en résine et du taux de porosité. Novembre 1998.
- [91] NF ISO 11566 : Fibres de carbone - Détermination des propriétés en traction sur éprouvette monofilament, 1997.
- [92] ASTM D3039: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials, 2014
- [93] ISO 527 : Plastiques-Détermination des propriétés en traction—Partie 1 : Principes généraux

- [94] ISO 527 : Plastiques-Détermination des propriétés en traction - Partie 5 : conditions d'essai pour les composites plastiques renforcés de fibres unidirectionnelles.
- [95] ASTM D 790 – 03: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.
- [96] N. MARTIN, P. DAVIES et C. BAILEY. Evaluation of the potential of three non-woven flax fiber reinforcements: Spunlaced, needlepunched and paper process mats. *Industrial Crops and Products*, Vol. 83, pp: 194-205, 2016.
- [97] M. TAUSIF, A. PLIAKAS, T. O'HAIRE, P. GOSWAMI et S. J. RUSSELL. Mechanical Properties of Nonwoven Reinforced Thermoplastic Polyurethane Composites. *Materials*, Vol. 10, pp: 618, 2017.
- [98] A. DAS, V. K. KOTHARI, A. KUMAR et M. S. MEHTA. Study on Anisotropic Creep Behavior of Nonwoven Geotextiles. *Fibers and Polymers*, Vol. 6-4, pp: 313-317, 2005
- [99] D.U. SHAH et P.J. SCHUBEL. On recycled carbon fibre composites manufactured through a liquid composite molding process. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 35 (7), pp: 533-540, 2016.
- [100] J. LEVER, M. KRZYWINSKI et N. ALTMAN. Principal component analysis. *Nature Methods*. Vol. 14, pp: 641–642, 2017.
- [101] H. ABDI et L.J. WILLIAMS. Principal component analysis. *WIREs Comp Stat*, Vol. 2, pp: 433–459, 2010. (2010, John Wiley & Sons, Inc)
- [102] R. RAKOTOMALALA. TANAGRA: un logiciel gratuit pour l'enseignement et la recherche. Actes de EGC'2005, Vol. 2, pp: 697-702, 2005.
- [103] N.G. ANDRE, A. DODY et I.ZA. MOHD. Elastic anisotropy of kenaf fibre and micromechanical modeling of nonwoven kenaf fibre/epoxy composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*; Vol. 35(19), pp: 1424-1433, 2016.
- [104] H. ALTENBACH, J. KISSING and WOLFGANG. Mechanics of Composite Structural Elements. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004
- [105] M. FAHIMI. Processing-structure-property relationship in needle-punched nonwoven natural fiber mat composites. 2013. DOI: 10.13140/RG.2.2.25975.21924
- [106] P. MORGAN. Carbon fibers and their composites. CRC Press Taylor & Francis Group, 2005
- [107] L. STIEVANO et J.P.HABAS. La technique TG/ATG/DSC et le couplage avec la spectrométrie de masse. http://www.fed-chimiebalard.cnrs.fr/IMG/pdf/Abstract_ISTIEVANO_2.pdf
- [108] Apply carbon (Torayca), <https://www.toray.com/> [Accès le 22 septembre 2018]

-
- [109] S. PIMENTA et S.T. PINHO: The effect of recycling on the mechanical response of carbon fibres and their composites. *Composites Structures*, Vol. 94, pp: 3669–3684, 2012.
- [110] S.ANDJELIC. Recycling thermoset composite waste from the aerospace industry. Thesis, Université du Québec à Montréal, 2014.
- [111] T. LANGSTON. The Tensile Behavior of High-Strength Carbon Fibers. *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 22(04), pp: 841–844, 2016.
- [112] Saxon Textile Research Institute e.V. (STFI) , <http://www.stfi.de/en/stfi/home.html>, [Accès le 22 septembre 2018].
- [113] J. WÖLLINGA, M. SCHMIEGA, F. MANISA et K. DRECHSLERB. Nonwovens from recycled carbon fibres – comparison of processing technologies». *Procedia CIRP-ccmpm*, Vol. 66, pp: 271 – 276, 2017.
- [114] Lenzing-instruments,<https://lenzing-instruments.com/en/products/nonwovens.testing/fiber.orientation/nos-200>, [Accès le 19/09/2018]
- [115] M.H. AKONDA, HM. EL-DESSOUKY, CA. LAWRENCE et BM. WEAGER. A novel non-crimped thermoplastic fabric prepreg from waste carbon and polyester fibres. *Journal of Composite Materials*, Vol. 48(7), pp: 843-851, 2014.
- [116] T. TURNER, SJ. PICKERING et NA. WARRIOR. Development of high value composite materials using recycled carbon fibre. In SAMPE'09. Baltimore, MD, USA, 2009
- [117] S. PIMENTA, S.T. PINHO et P. ROBINSON. Experimental study on the mechanical performance of recycled CFRP. In 17th International Conference on Composite Materials (ICCM-17), Edinburgh, 2009
- [118] J. WÖLLINGA, M. SCHMIEGA, F. MANISA et K. DRECHSLERB. Nonwovens from recycled carbon fibres – comparison of processing technologies. *Procedia CIRP*, Vol. 66, pp: 271 – 276, 2017.

Composites à fibres de carbone recyclées : variabilité des sources et optimisation des performances mécaniques

Le recyclage des matériaux composites renforcés de fibres de carbone suscite de plus en plus d'intérêt pour répondre aux exigences réglementaires et aux besoins industriels. Le défi majeur est de récupérer les fibres de carbone afin de les réintégrer dans des composites (2.0) de seconde génération. La particularité des fibres recyclées, provenant de diverses sources, réside dans la variabilité de leurs propriétés et d'un point de vue industriel et économique, le tri des composites par type/grade de fibres avant le recyclage semble onéreux. L'objectif de cette thèse est d'évaluer l'intérêt du traitement par vapo-thermolyse des composites usagés sans un tri préalable et de valider à une échelle représentative les conditions de remise en forme des fibres recyclées en renfort textile et de remise en œuvre des composites 2.0. L'étude s'est focalisée sur le développement et la caractérisation mécanique de nouveaux composites renforcés de non-tissés en fibres de carbone vierges. Les non-tissés ont été mis en forme par cardage en se basant sur un plan d'expériences type plan de mélanges prenant en compte trois grades de fibres de carbone coupées en trois longueurs différentes. Les résultats ont montré que le mélange de fibres de propriétés différentes et de longueurs permet de réduire la variabilité des propriétés des composites. Mais l'augmentation des proportions des fibres ayant de faibles propriétés mécaniques dans un mélange provoque une chute des performances. Ces résultats ont permis une meilleure compréhension de l'influence des propriétés des fibres et de l'architecture du renfort non-tissé sur les propriétés des composites. L'étude a été complétée par une comparaison des propriétés mécaniques de deux composites renforcés de non-tissés simples et comelés à base de fibres de carbone vierges et recyclées. Les résultats ont montré un excellent potentiel des renforts en fibres de carbone recyclées comparés aux renforts en fibres vierges et aux renforts en fibres recyclées actuellement commercialisés.

Mots clés : Recyclage, Vapo-thermolyse, Fibre de carbone vierge /recyclée, Renfort textile, Non-tissé, Composite thermoplastique, Composite 2.0

Recycled carbon fiber composites: variability of sources and optimization of mechanical performances

There is a great deal of interest with carbon fiber reinforced composite recycling in order to respond to regulatory requirements and industrial needs. The major challenge is to recover carbon fibers in order to reintegrate them into second-generation (2.0) composites. The particularity of recycled carbon fibers coming from different sources is the variability of their properties. From an industrial and economical point of view, composite sorting by fiber type/grade before recycling seems to be not profitable. This project aims to evaluate the interest of recycling composites by steam-thermolysis without preliminary sorting and to validate at a representative scale the implementation conditions of recycled fibers into textile reinforcements and 2.0 thermoplastic composites. The study focused on development and mechanical characterization of new virgin carbon fiber non-woven reinforced composites. A design of experiments was carried out by using a Mixture Design methodology considering three carbon fiber grades cut into three different lengths in order to produce non-woven reinforcement by carding. It has been shown that the mixture of fibers with different properties and lengths induces reducing variability of composite properties. But the increase in mixture proportion of fibers having low mechanical properties leads to a drop-in composite performance. This part allowed a better understanding of fiber properties and non-woven reinforcement architecture influence on composite properties. The study was completed by a comparison of mechanical properties of two simple and comingled recycled carbon fiber non-woven reinforced composites. The results showed an excellent potential of recycled carbon fiber non-woven reinforcement compared to virgin carbon fiber and commercialized recycled carbon fiber non-wovens.

Keywords: Recycling, Steam-thermolysis, Virgin/ Recycled carbon fiber, Textile reinforcement, Non-woven, Thermoplastic composite, 2.0 Composite